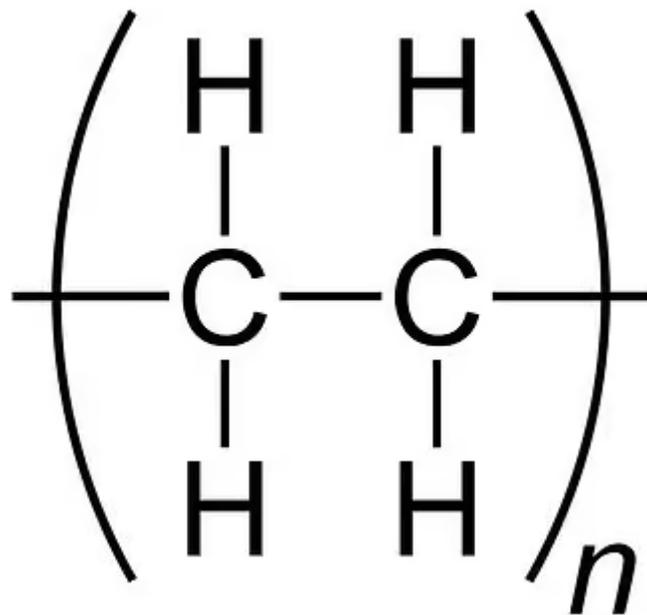


А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 1.

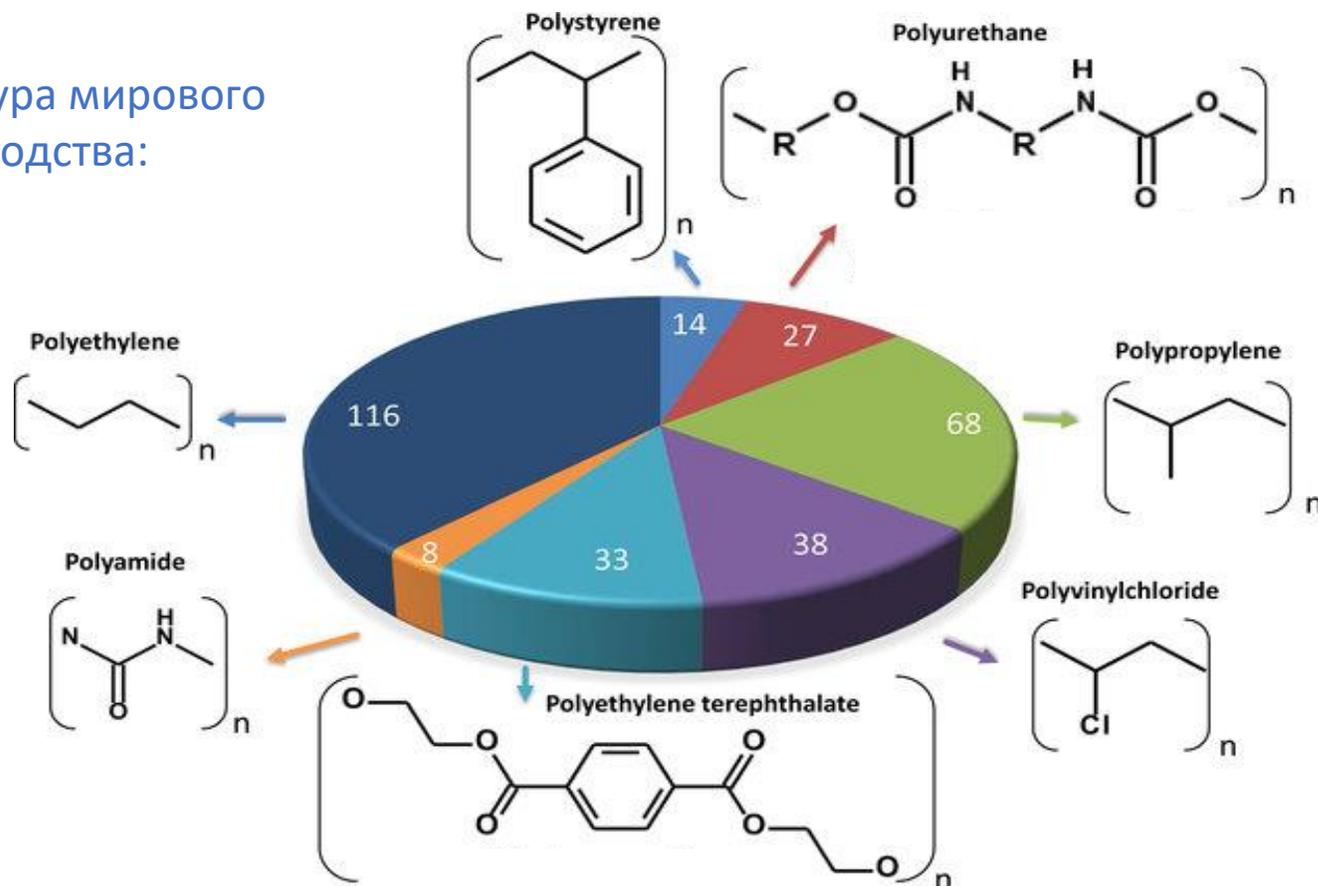


Что такое полимеры

# Что такое полимеры?

Полимеры – последовательно соединенные молекулярные структуры, состоящие из одинаковых повторяющихся фрагментов.

Структура мирового производства:



Структура потребления:

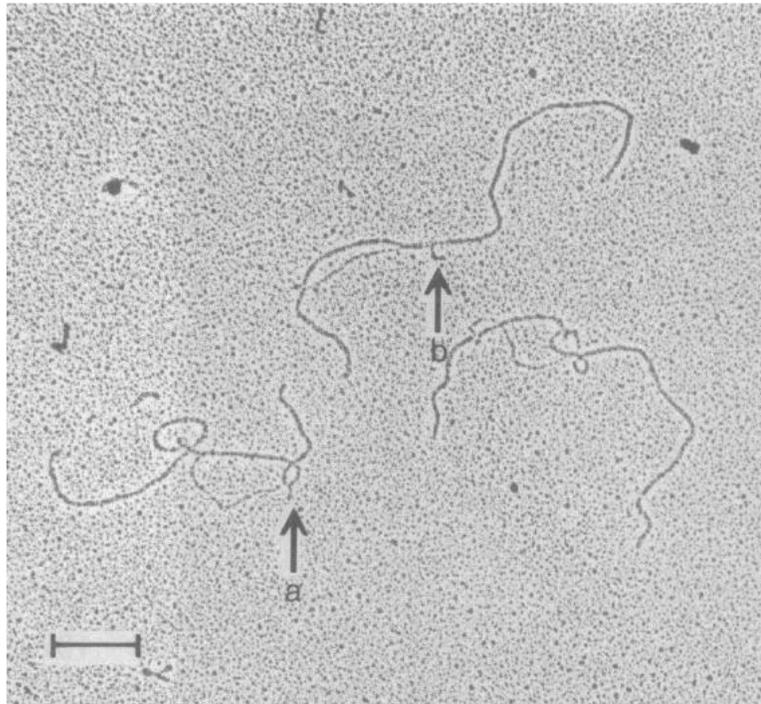


Мономер – из чего потом получится полимер.  
Мономерное звено – составная часть полимера.

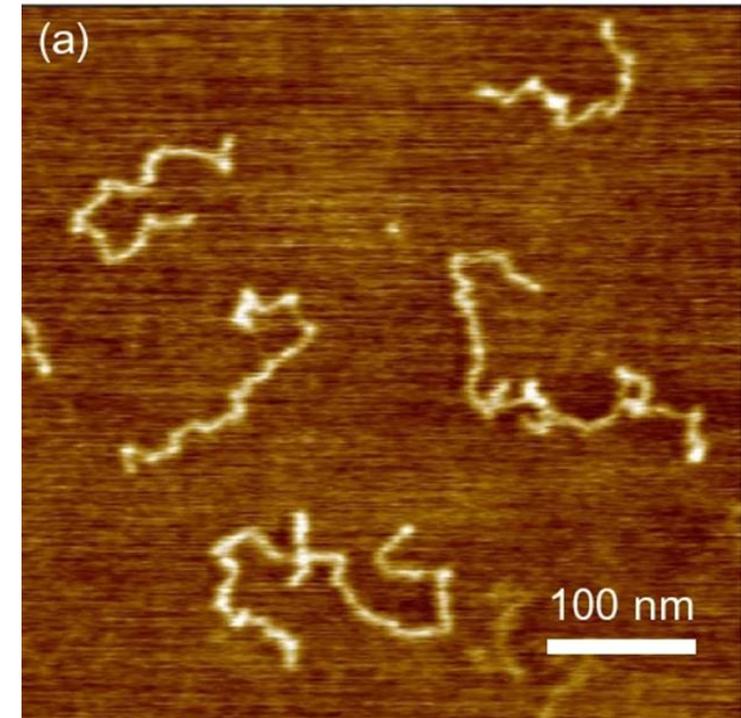
# Полимеры в микроскопе

Характерные размеры:

толщина сравнима с размером ковалентной связи, длина на несколько порядков больше



Proc. Natl. Acad. Sci. USA  
Vol. 76, No. 7, pp. 3299-3303, July 1979



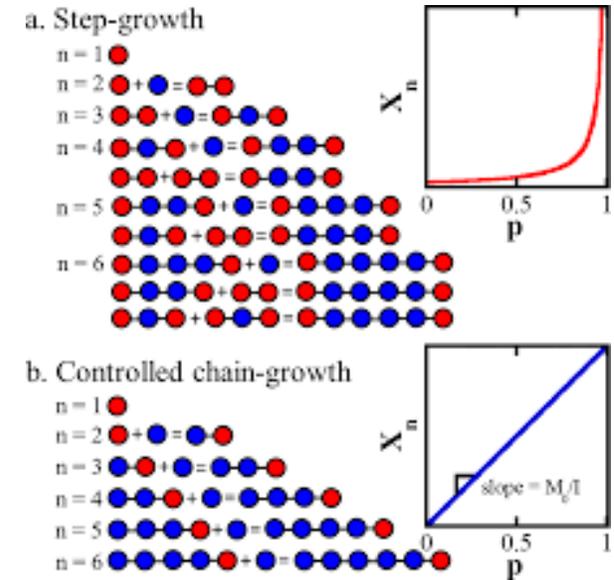
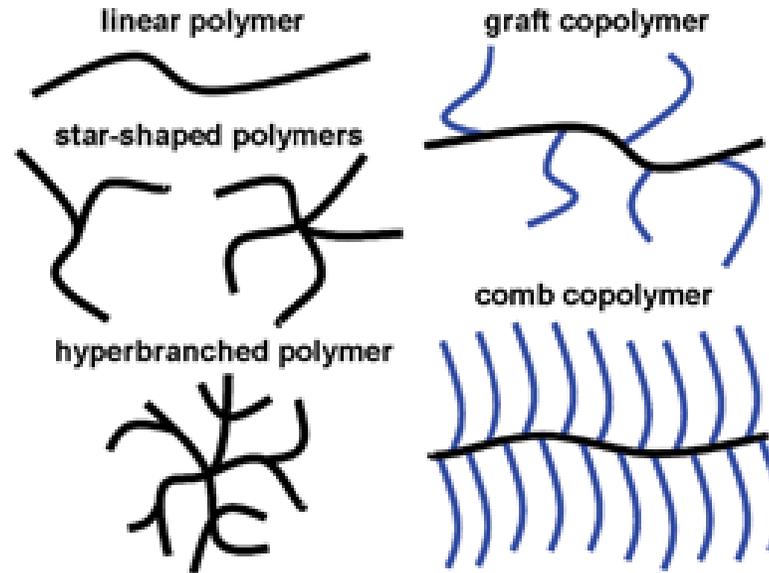
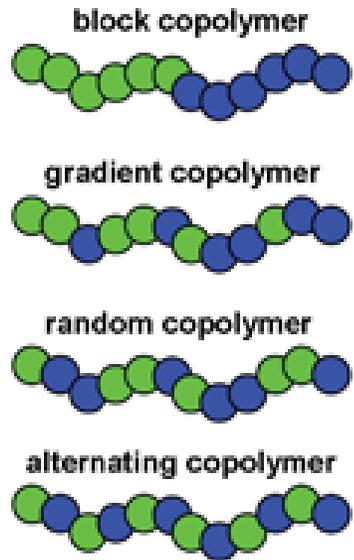
[Scientific Reports](#) **10**, 20914 (2020)

Конформация – взаимное расположение звеньев в пространстве

# Как охарактеризовать такие объекты?

О чем было на первой лекции:

Классификация по архитектуре (топология, последовательность), по типу получения.

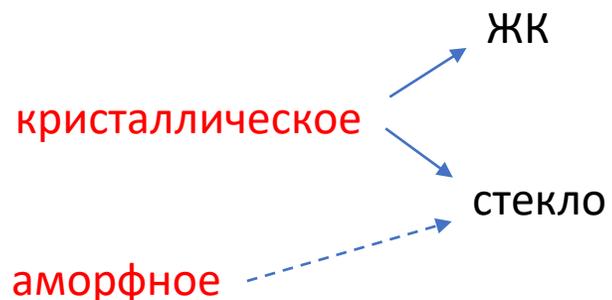


Меняется последовательность соединения звеньев разного типа

Меняется тип соединения фрагментов друг с другом

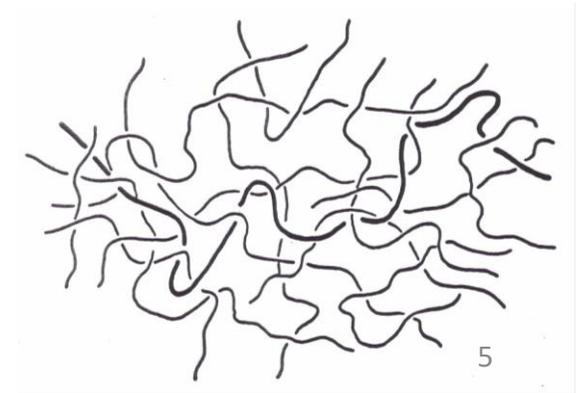
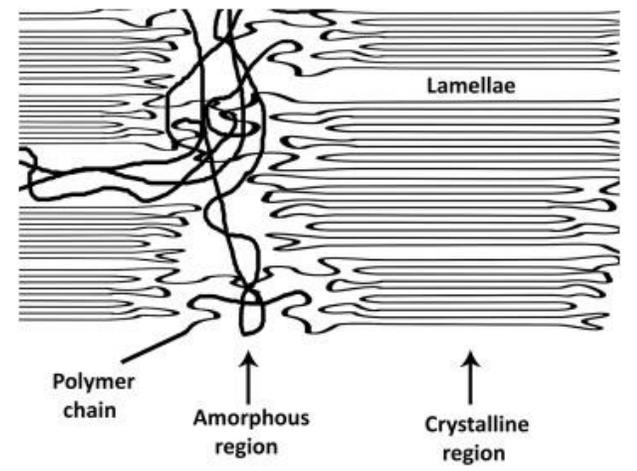
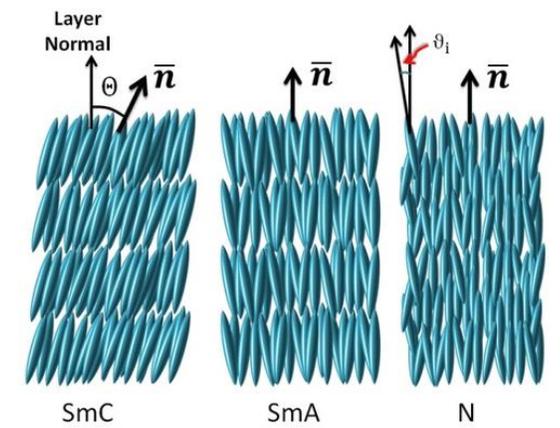
Меняется способ соединения фрагментов в цепь

Рассмотрим более привычные для физиков свойства:  
агрегатное состояние, концентрация, размер, структура.

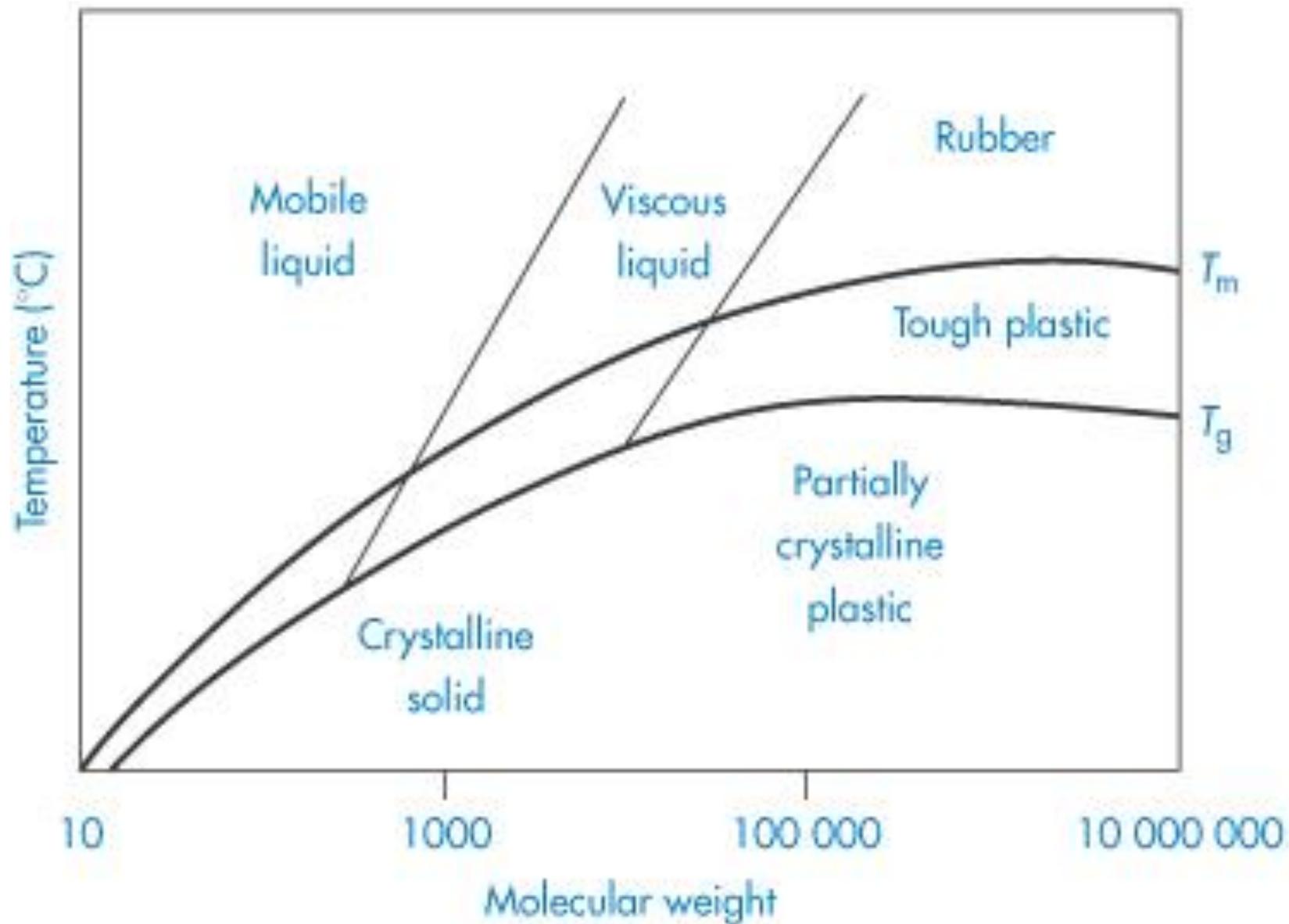


Не существует из-за большой молекулярной массы полимеров

- Газ не существует.
- Полимерная жидкость не совсем обычная.
- Идеальный кристалл недостижим.

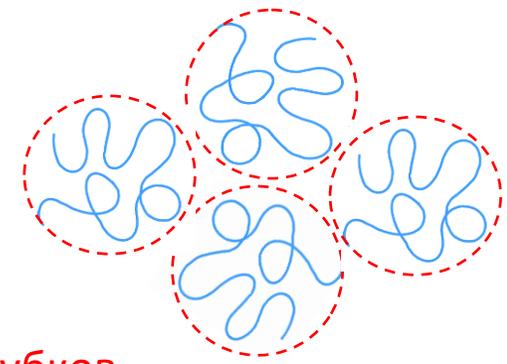


# Зависимость агрегатного состояния от длины цепочек

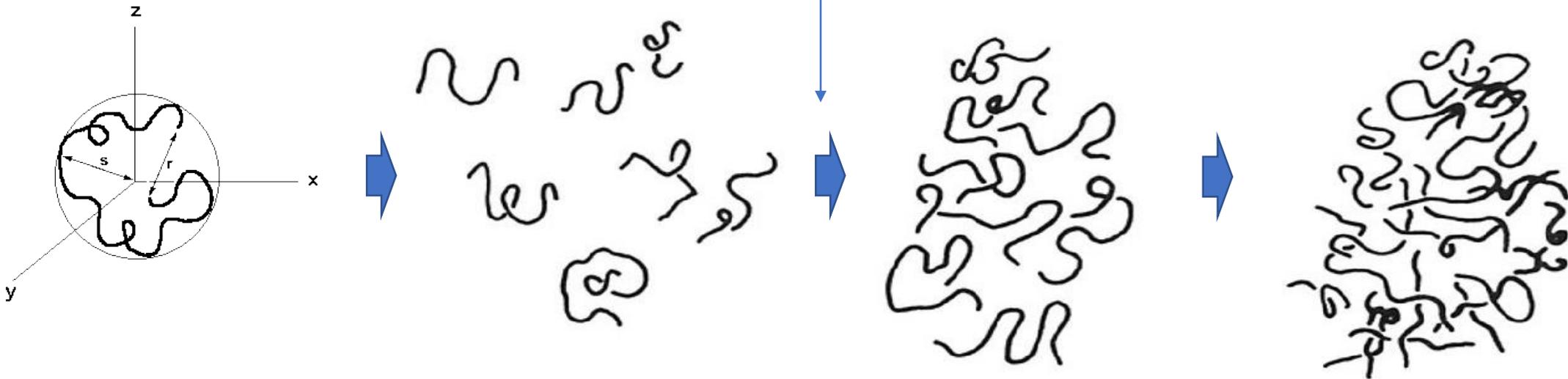


# Концентрационные режимы

$$c^* = \frac{N}{V} = \frac{N}{\frac{4}{3}\pi R^3}$$



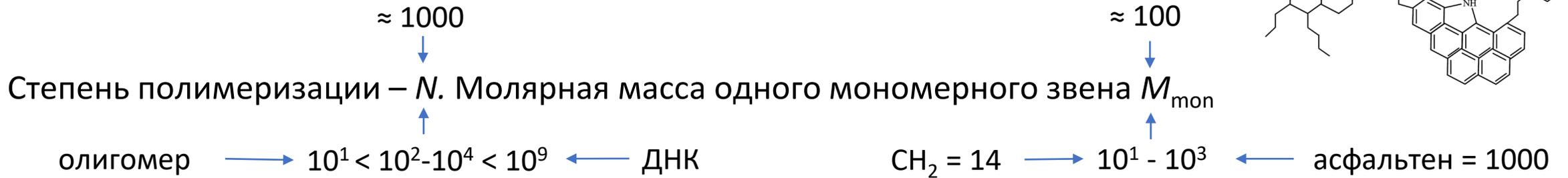
$c^*$  - концентрация перекрывания клубков



Одиночные макромолекулы = бесконечно разбавленный  $\rightarrow$  полуразбавленный  $\rightarrow$  концентрированный = расплав

NB: концентрация перекрывания должна сильно зависеть от размера макромолекулы (длины)

# Молекулярная масса = длина = линейный размер?



Молекулярная масса полимера:  $M = NM_{\text{mon}}$

Абсолютная молекулярная масса обычно измеряется в «дальтонах» = а.е.м.  $1 \text{ а. е. м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.} = 0,93 \text{ ГэВ}/c^2$

Относительная молекулярная масса – в расчете на моль  $\frac{M}{N_{Av}}$

Молярная молекулярная масса  $M$  – основной параметр, характеризующий полимерную молекулу (для химика). Типичные значения – килограммы, СВМПЭ – тонны. Для физика – количество мономерных хвоньев  $N$ .

Но: ни  $M$  ни  $N$  не имеют прямого отношения к его линейным размерам! Потому что цепь изгибается.

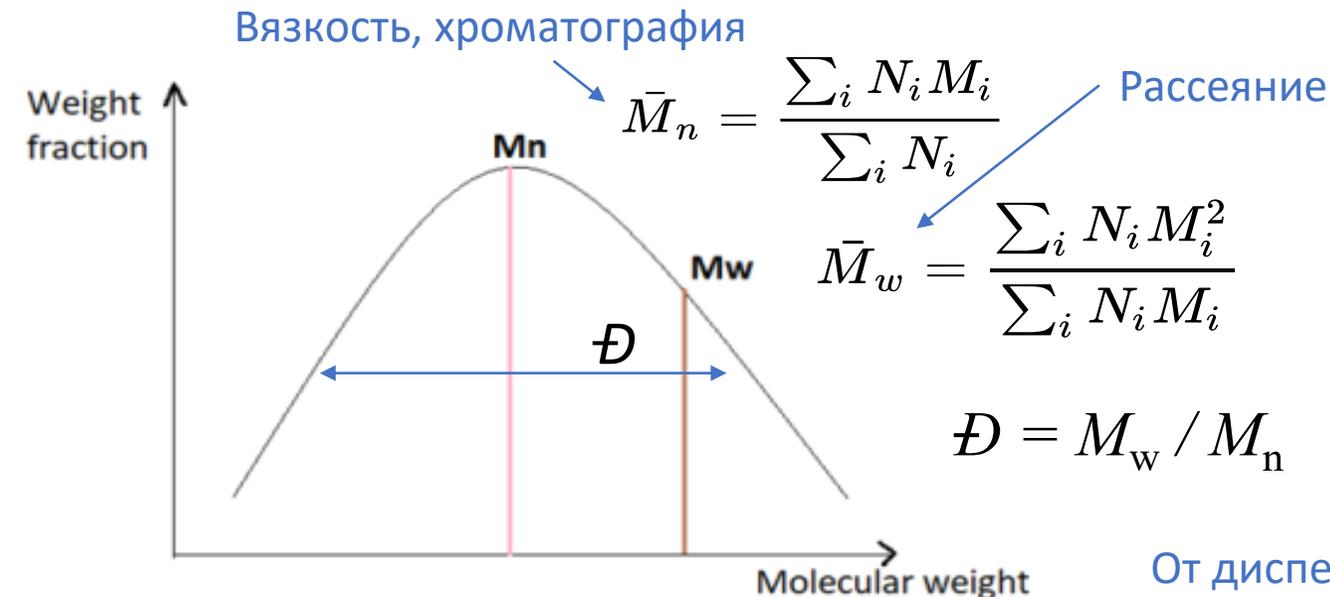
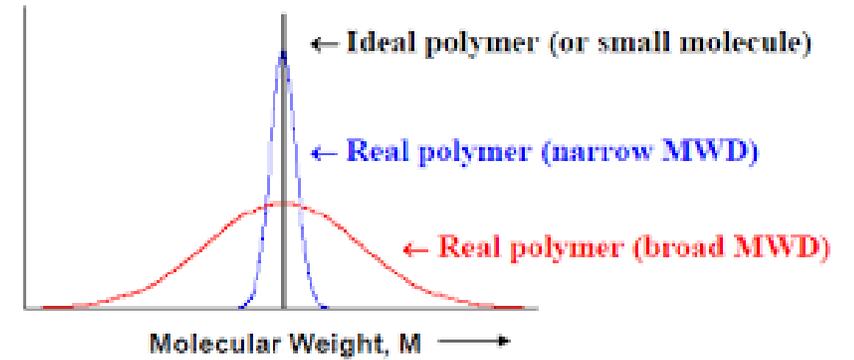
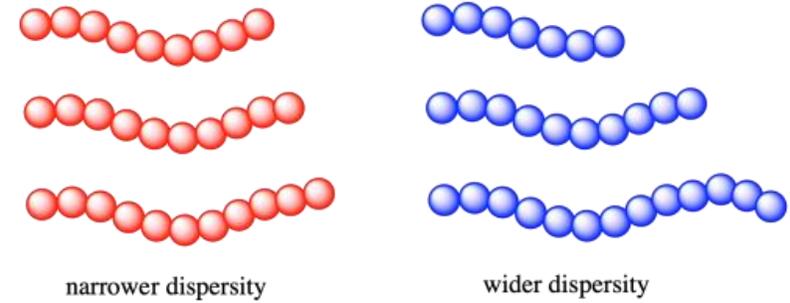
# Молекулярно-массовое распределение. Дисперсность.

В типичном полимерном материале не все молекулы одинаковой длины. Имеется молекулярно-массовое распределение.

$M_n$  - «среднечисленная» молекулярная масса – все цепи входят с одинаковым весом. Обычное среднее арифметическое.

$M_w$  - «средневесовая» молекулярная масса – цепи входят с весом своей длины. Приоритет более длинным цепям.

$\mathcal{D}$  – дисперсность – характеризует ширину распределения.  
= *PDI* – индекс полидисперсности, устар.



Характерные значения:

- $\mathcal{D} = 1.0$  – монодисперсный полимер.
- $\approx 1.1 - 1.4$  – контролируемая радикальная полимеризация.
- $= 2.0$  поликонденсация.
- $> 2.0$  радикальная полимеризация с побочными реакциями.

От дисперсности зависят все процессы самоупорядочения!  
Для природных полимеров (ДНК, белки) часто = 1.0 <sup>9</sup>

# Чарльз Гудьер и вулканизация каучука

Проблема: изделия из натурального латекса были липкие и непрочные.

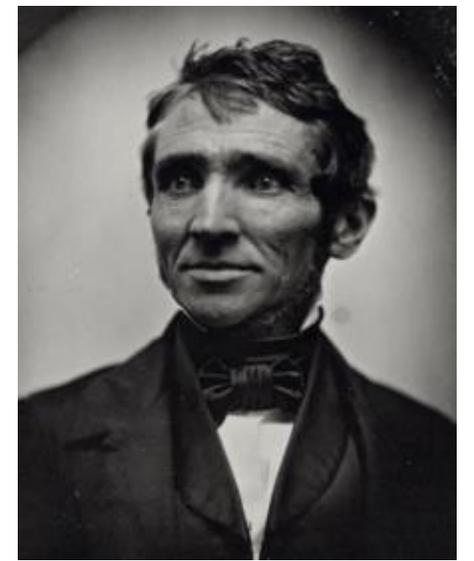
После сшивания полимер превратился в **резину**, началась каучуковая лихорадка.



*Resin – смола*

*Rubber – резина*

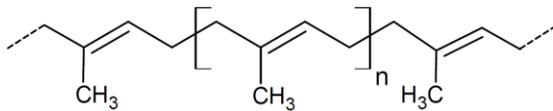
+



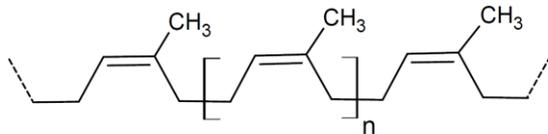
**Charles Goodyear (1800 – 1860)**

**United States Patent 2498 (1844)**

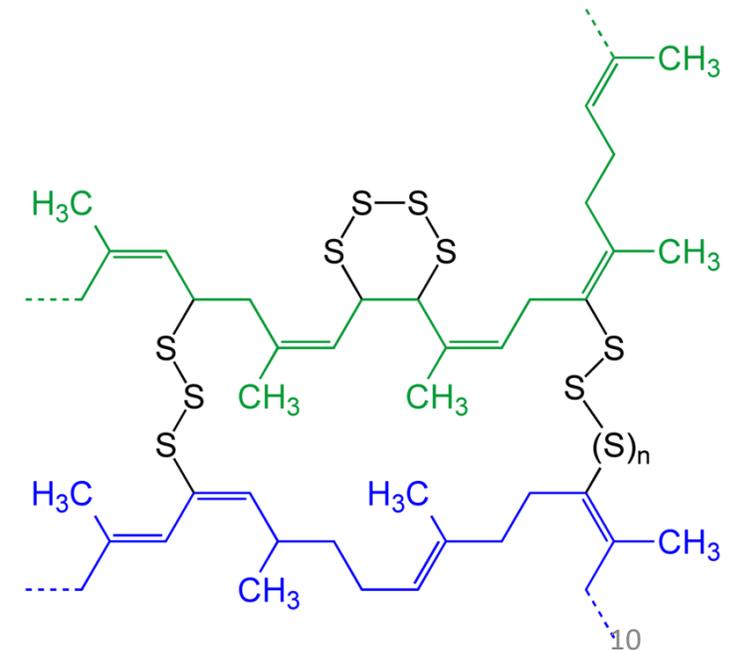
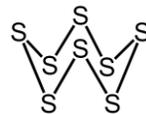
trans-1,4-Isoprene:

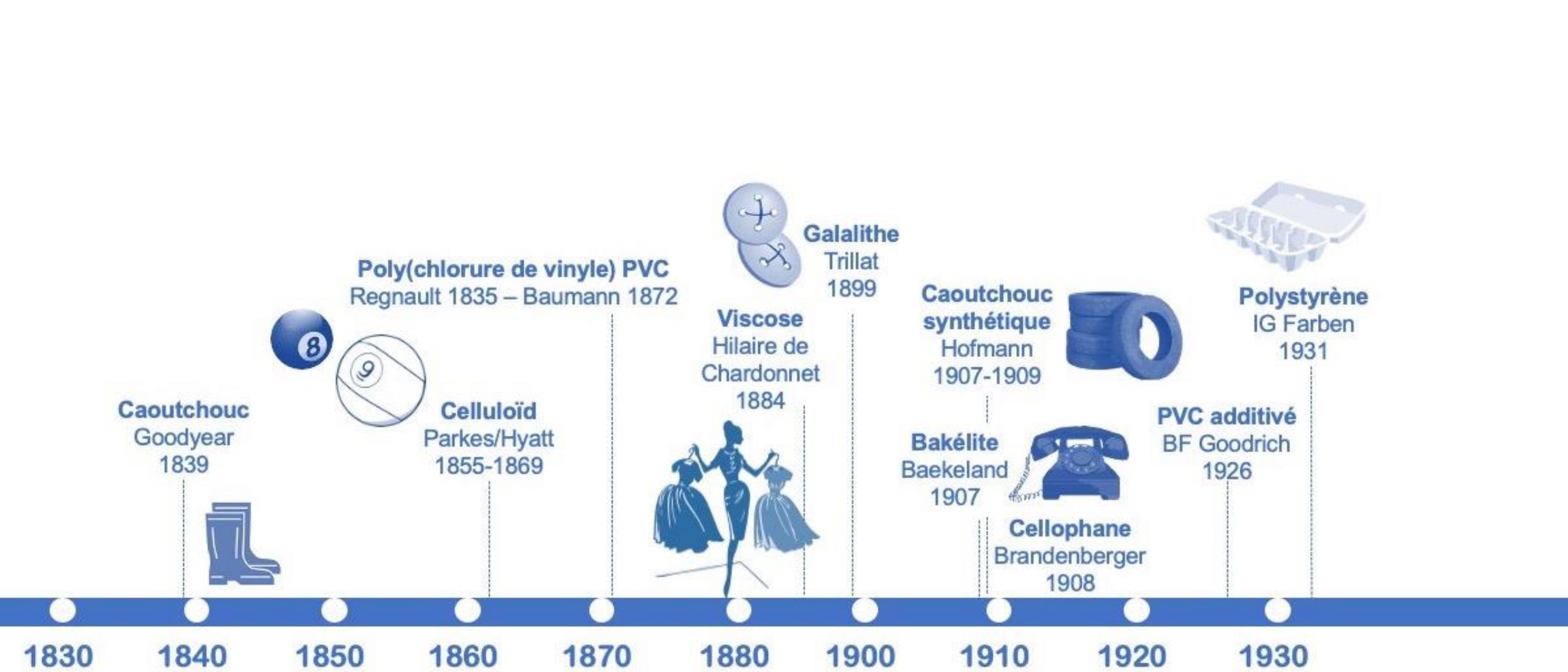


cis-1,4-Isoprene:



+





# Герман Штаудингер и открытие макромолекул

[1922](#) – год открытия полимеров. В 2022 году полимерам 100 лет!

В 2020-2022 годах Штаудингер:

- Доказал, что полимеры представляют очень большие молекул, атомы которых связаны между собой ковалентными связями.
- Ввёл в науку понятие [макромолекула](#).
- Выдвинул теорию цепного строения макромолекул, которую в дальнейшем дополнил понятиями разветвленной макромолекулы и трёхмерной полимерной сетки.
- Показал связь между [молекулярной массой](#) полимера и [вязкостью](#) его раствора, что позволило создать [вискозиметрический метод](#) определения молекулярной массы.



**Hermann Staudinger (1881 - 1965)**

[Nobel Prize in Chemistry \(1953\)](#)

Генрих Виланд, лауреат Нобелевской премии по химии 1927-го года, писал Штаудингеру: «Дорогой коллега, откажитесь от идеи больших молекул, органические молекулы с молекулярной массой больше 5000 не существуют. Очистите свои продукты и резины, и они начнут кристаллизоваться, показав тем самым свой малый молекулярный вес»

## 125. H. Staudinger: Über Polymerisation.

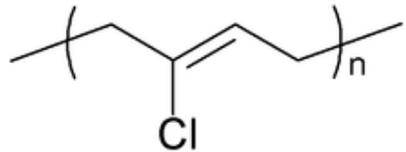
[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich.]

(Eingegangen am 13. März 1920.)

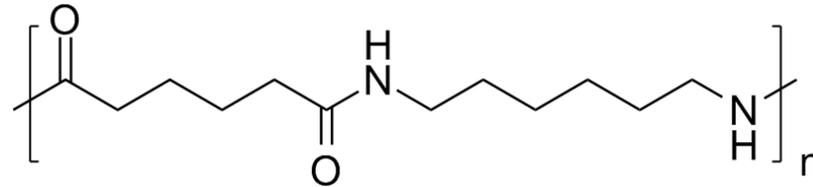
Vor einiger Zeit hat G. Schroeter<sup>1)</sup> interessante Ansichten über die Zusammensetzung von Polymerisationsprodukten, speziell über die Konstitution der polymeren Ketene veröffentlicht. Danach sollen diese Verbindungen Molekülverbindungen darstellen und sollen keine Cyclobutan-Derivate sein, wie früher angenommen wurde<sup>2)</sup>; denn diese polymeren Ketene unterscheiden sich nach den Schroeterschen Untersuchungen in wesentlichen Punkten von Cyclobutan-Derivaten, die durch Synthese aus Aceton-dicarbonester-Derivaten zugänglich sind.

# Уоллес Карозерс: нейлон и неопрен

С 1927 года перешел на работу в Дюпон, окончил жизнь самоубийством в расцвете карьеры в 40 лет.



Неопрен (1930)



Нейлон 6,6 (1935)

Nylon = New York + London



Wallace Hume Carothers (1896 - 1937)



С 1920-х годов открыло научное подразделение

Основана в 1802 году как предприятие по производству пороха, занималась химическим оружием, обогащением урана. Одновременно создатель наиболее высокотехнологичных полимерных материалов: **неопрен, нейлон, тефлон, кевлар, лайкра.**



А в это время в Советском союзе..



**Валентин Алексеевич Каргин  
(1907-1969)**

В 1955 создал кафедру ВМС на химическом факультете МГУ



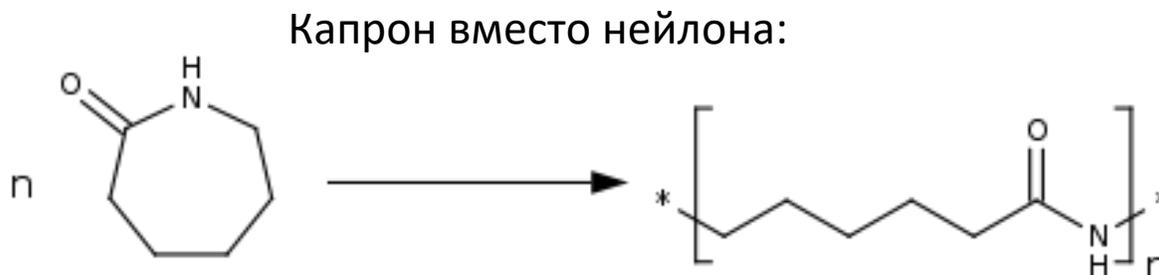
**Василий Владимирович Коршак  
(1908-1988)**

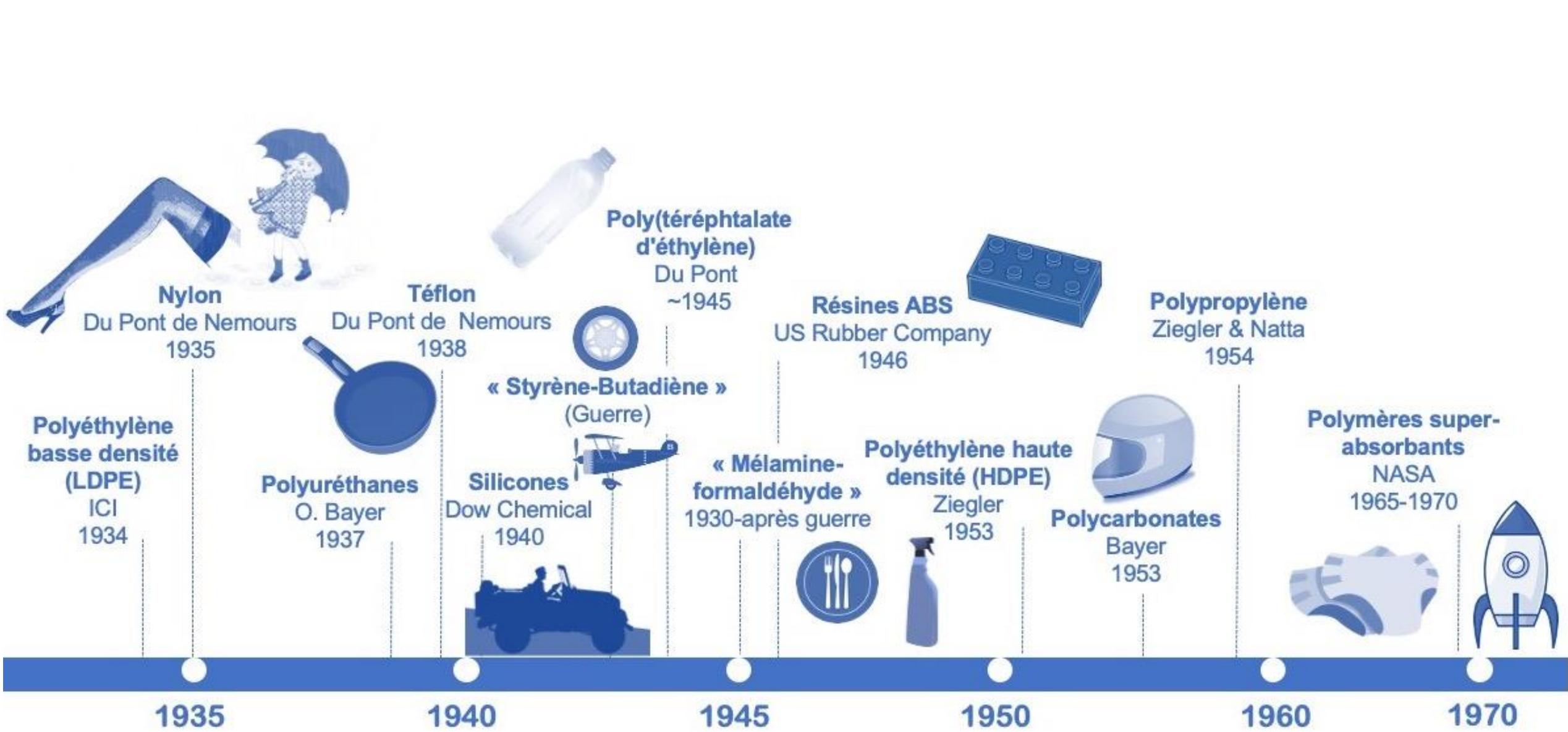
В 1938 организовал первую в СССР лабораторию ВМС в ИОХ АН



**Александр Николаевич Несмеянов  
(1899-1980)**

Ректор МГУ, Президент РАН,  
основатель ИНЭОС АН





# Пол Флори

Основатель статистической физики полимеров

Flory, Paul. (1953) *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, N.Y.: Cornell University Press.

Начал работать в компании Дюпон под руководством Карозерса. Вывел распределение по длинам молекул при поликонденсации.

Вывел распределение по длинам при полимеризации с передачей цепи. Теорию гелеобразования.

Набухания и упругости полимерных сеток.

Фазового расслоения в полимерах (теория Флори-Хаггинса).

Тета-температура, объемные взаимодействия и т.д.

[Flory convention](#)

[Flory–Fox equation](#)

[Flory–Huggins solution theory](#)

[Flory–Rehner equation](#)

[Flory–Schulz distribution](#)

[Flory-Stockmayer Theory](#)



**Paul John Flory (1910 - 1985)**

Нобелевская премия по химии (1974)

«за фундаментальные достижения в области теории и практики физической химии макромолекул»

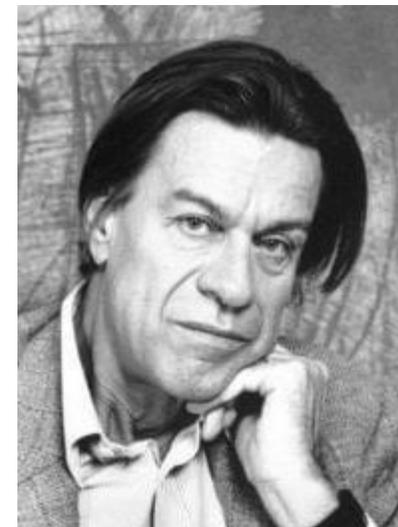
# Де Жен

Ученый энциклопедист, «Ньютон нашего времени»

де Жен П.-Ж. Сверхпроводимость металлов и сплавов. — М.: Мир, 1968.

де Жен П.-Ж. Физика жидких кристаллов. — М.: Мир, 1977.

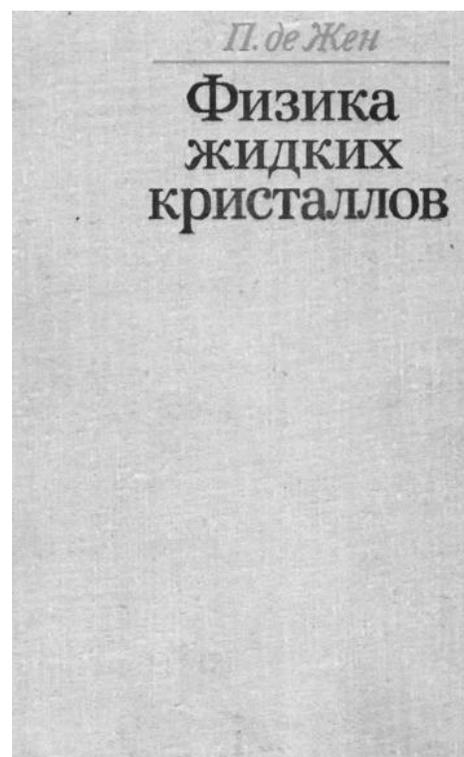
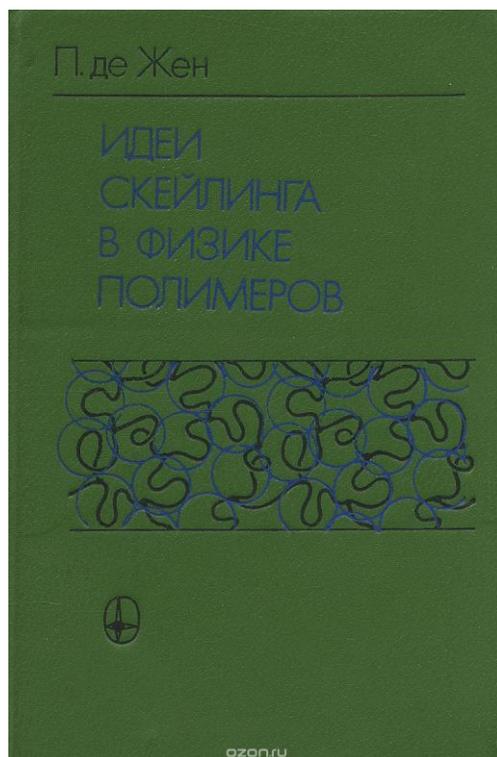
де Жен П.-Ж. Идеи скейлинга в физике полимеров. — М.: Мир, 1982.



**Pierre-Gilles de Gennes (1932 - 2007)**

1991 — Нобелевская премия по физике

*«За обнаружение того, что методы, развитые для изучения явлений упорядоченности в простых системах, могут быть обобщены на более сложные формы материи, в частности жидкие кристаллы и полимеры.»*



А в это время в Советском союзе..



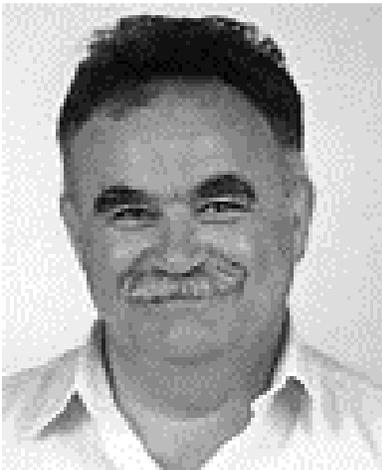
**Илья Михайлович Лифшиц  
(1917-1982)**

Ученик Ландау, родной брат Е.М.Лифшица.

Создатель современной электронной теории металлов, динамической теории твердого тела, квантовой диффузии, других областях физики конденсированного состояния.

С 1970-х годов начал активно работать в физике полимеров. Ввел понятие конформационной энтропии («энтропия Лифшица»), разработал теорию перехода клубок-глобула.

В 1989 году была создана лаборатория физики полимеров, в 1993 году создана кафедра физики полимеров и кристаллов.



**Игорь Яковлевич Ерухимович**



**Александр Юльевич Гросберг**



**Алексей Рэмович Хохлов**

# Структура курса и дополнительная литература

1. Общие сведения о полимерах, история науки о полимерах.
2. Молекулярно-массовое распределение, дисперсность.
3. Агрегатные состояния и концентрационные режимы.
4. Природные макромолекулы: ДНК и белки.
5. Модель идеальной полимерной цепи.
6. Гибкость, персистентная длина, куновский сегмент.
7. Упругость полимерных цепей и сеток.
8. Объемные взаимодействия и исключенный объем.
9. Переход клубок-глобула.
10. Полиэлектролиты.
11. Методы исследования полимеров:
  - Микроскопия
  - Рассеяние
  - Реология
  - Теория и моделирование

## Литература:

1. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул, М.: Наука, 1989.
2. М.Д. Франк-Каменецкий. Самая главная молекула, М.: Наука, 1988.
3. A. Grosberg, A. Khokhlov, *Giant Molecules*, Word Scientific, 2010. ISBN: 9789812839220
4. M. Rubinstein, R.H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford, 2003. ISBN: 9780198520597
5. M. Doi, *Introduction to Polymer Physics*, Clarendon Press, 1996. ISBN: 9780198517894

Контрольные вопросы по первой лекции:

Чем отличается мономер от мономерного звена?

Какого полимера производится больше всего? Для чего?

Каковы типичные размеры полимерных молекул?

Какие агрегатные состояния имеются у полимеров?

Что такое ММР и дисперсность?

Что такое резина и кто ее изобрел?

Кто и в каком году ввел понятие строения полимеров?

Кто основоположник физики полимеров в СССР?

О чем еще хорошо бы рассказать:

Внутри клубка – много свободного места

Конформационная энтропия

Фрактальность и самоподобие

Все это полимеры: СВМПЭ, кевлар, жидкость для гидроразрыва пласта, проводящие полимеры, OLED, современная фотовольтаика, ЖК, ткани, мембраны.

Биополимеры: белки, РНК, ДНК.