

Краткое содержание предыдущих серий

А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 2.

Вопросы:

Что такое полимер?

Что такое мономер?

Чем мономер отличается от мономерного звена?

Какие вы знаете названия полимеров?

Какие биологические полимеры вы знаете?

Какие химические формулы можете написать на доске?

Что такое молекулярная масса, какая она бывает?

Что такое полидисперсность в полимерах?

Какие агрегатные состояния бывают у полимеров?

Что такое идеальная цепочка?

Чему равен размер идеальной цепочки?

Что будет, если у звеньев появится исключенный объем?

Что будет, если появится притяжение?

Что такое хороший и плохой растворитель?

Что такое полуразбавленный раствор?

Что такое концентрация перекрывания?

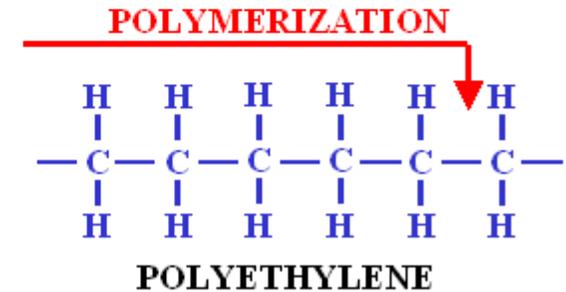
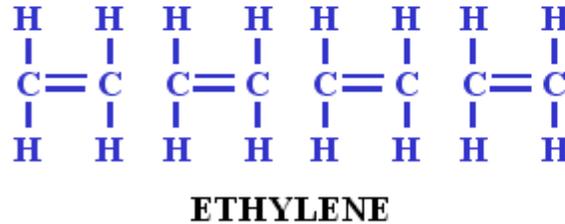
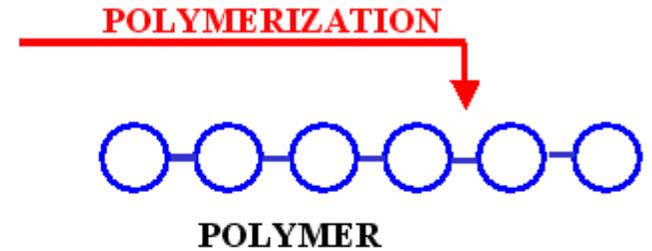
Когда наступает концентрированный режим?

Что происходит с конформациями по мере концентрирования раствора?

О чем говорит теорема Флори?

Что такое полимеры?

1. Прочно соединены.
2. $N \gg 1$.
3. Имеют гибкость.



Мономер – из чего можно сделать полимер.

Мономерное звено – часть полимера.

Конформация – конкретная реализация расположения звеньев в пространстве.

Большинство свойств полимеров универсальны и не зависят от модели или хим. структуры звена. Полимеры «бедны энтропией» и поэтому обладают «богатой физикой».

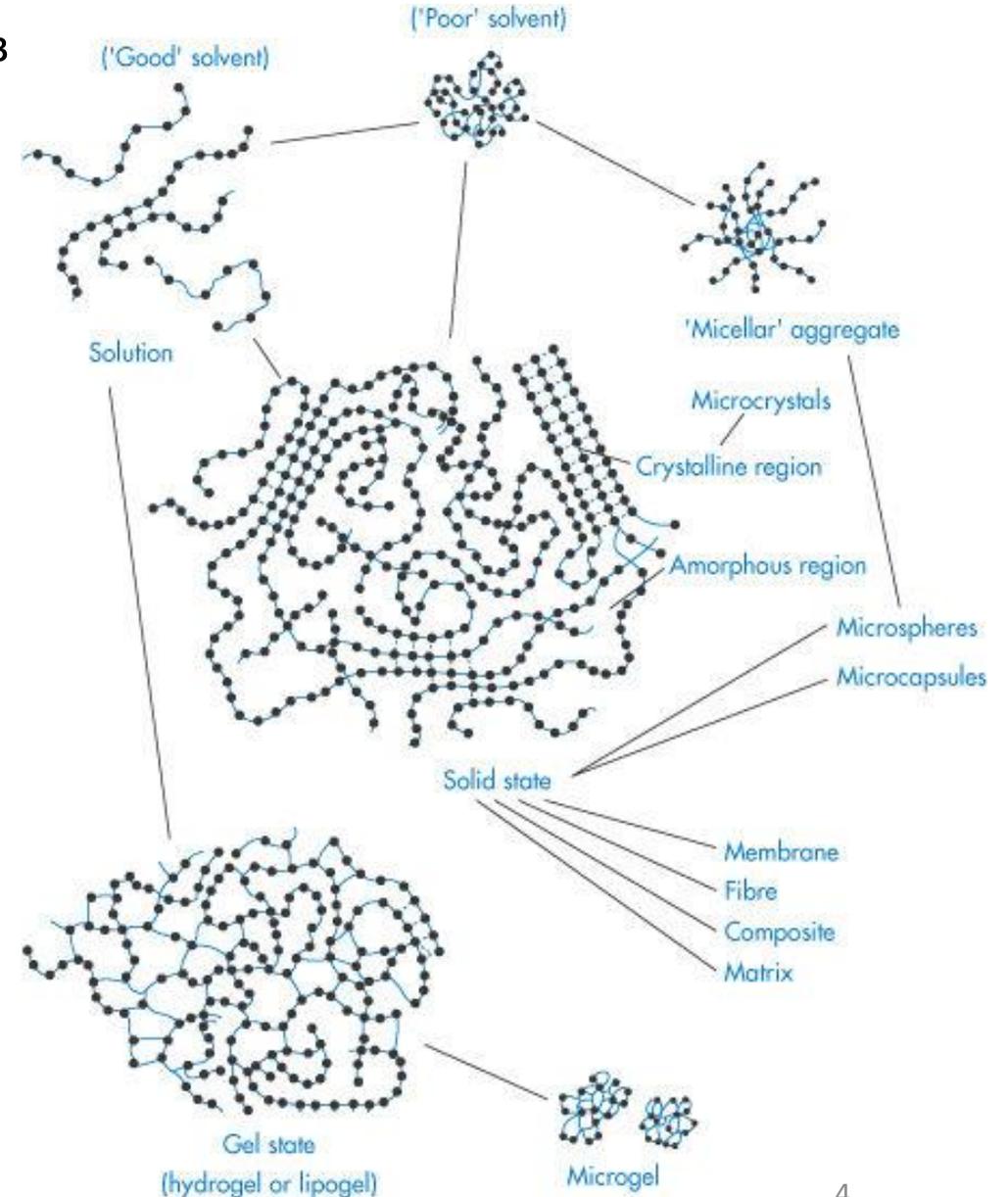
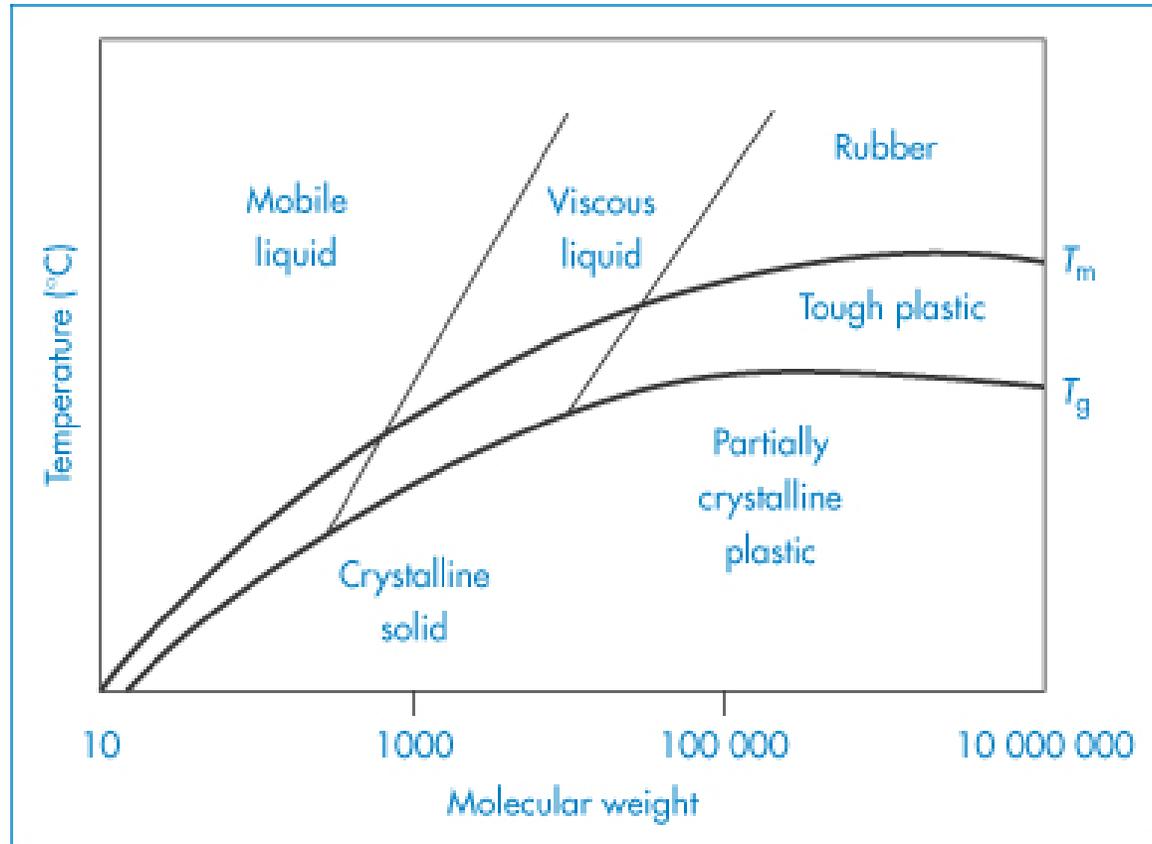
Основная модель – идеальная полимерная цепь.

Агрегатные состояния

По концентрации: разбавленный, полуразбавленный, расплав

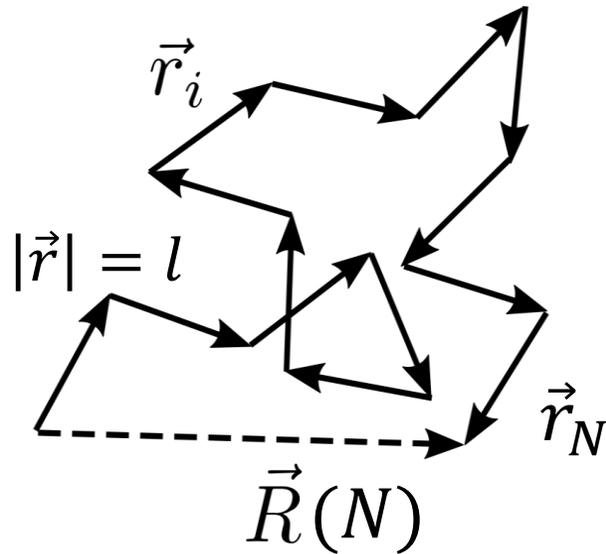
По подвижности: стекло, упругое, вязкоупругое, жидкость

По порядку: частично-кристаллическое, ЖК, аморфное

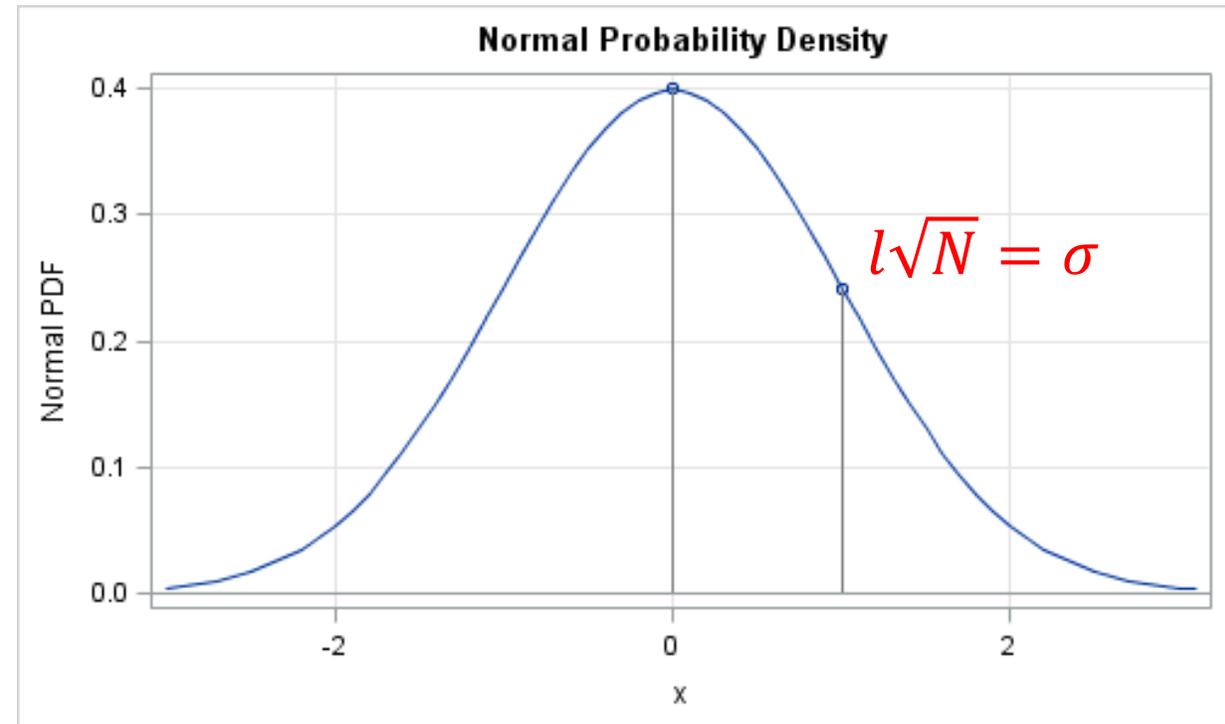


Что такое идеальная = гауссова цепь?

- Нет взаимодействия между отстоящими вдоль по цепи звеньями.
- Полная аналогия с траекторией Броуновской частицы.



$$\langle \vec{R} \rangle = 0$$
$$\langle R^2 \rangle = l^2 N \sim N$$



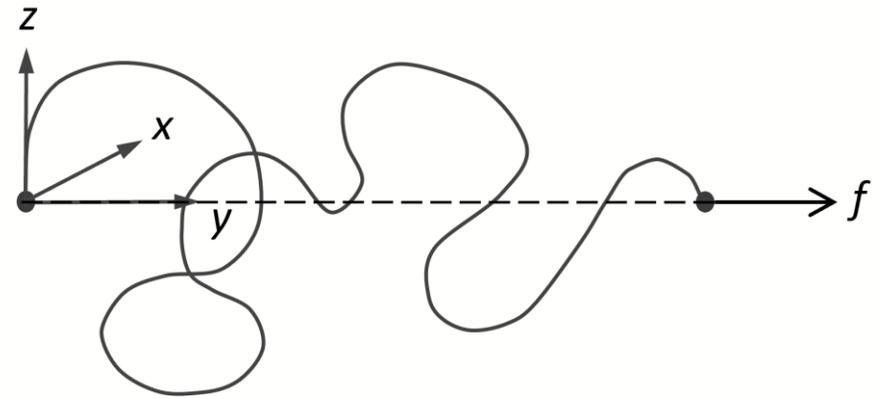
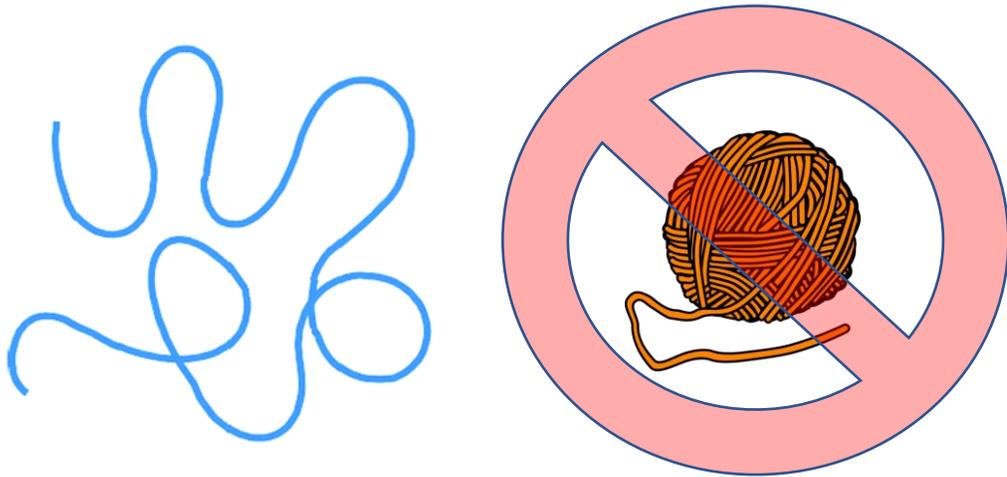
$$P(N, R) = \left(\frac{2\pi N l^2}{3} \right)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3R^2}{2N l^2} \right)$$

Энтропия, энергия, упругость.

Идеальная цепь не зависит от температуры и взаимодействий.

Все конформации равновероятны. Но «скомканных» намного больше, поэтому в среднем цепочка

«клубок» = $coil$



Плотность состояний:

$$P(N, R) = \left(\frac{2\pi R_0^2}{3}\right)^{-3/2} \exp\left[-\frac{3R^2}{2R_0^2}\right]$$

Свободная энергия:

$$F(N, R) = \text{const.} - kT \cdot \ln(\Omega) \approx \frac{3kTR^2}{2R_0^2}$$

Сила:

$$f = \frac{\partial F(N, R)}{\partial R} = -kT \frac{\partial \ln P(\Omega)}{\partial R} = -\frac{3kTR}{R_0^2}$$

Полимерные клубки очень чувствительны к внешним воздействиям. Упругость растет с ростом температуры.

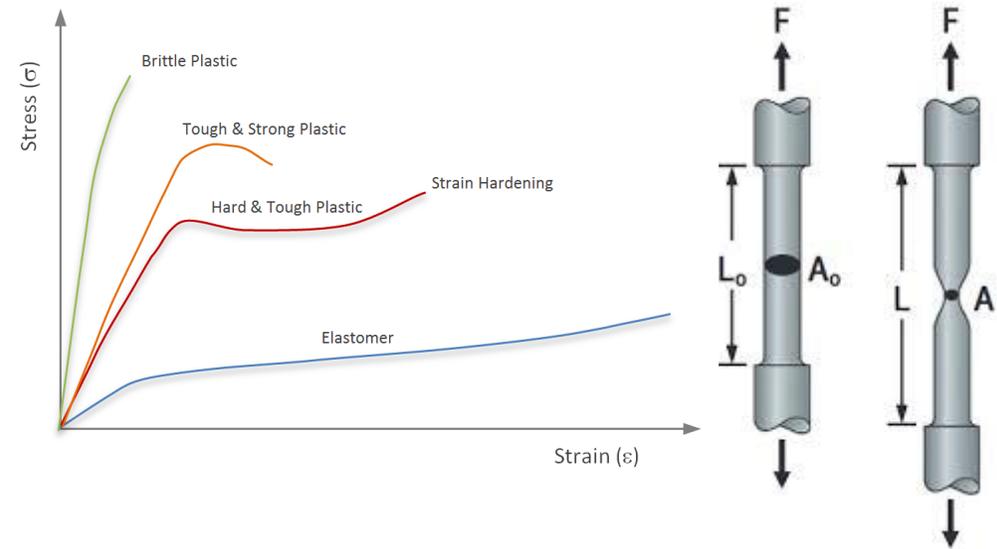
Резина, кривая напряжение-деформация

$$\sigma = -\frac{T}{V} \frac{\partial S}{\partial \lambda} = k_B T \nu \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

ν – число субцепей \approx число сшивок в единице объема

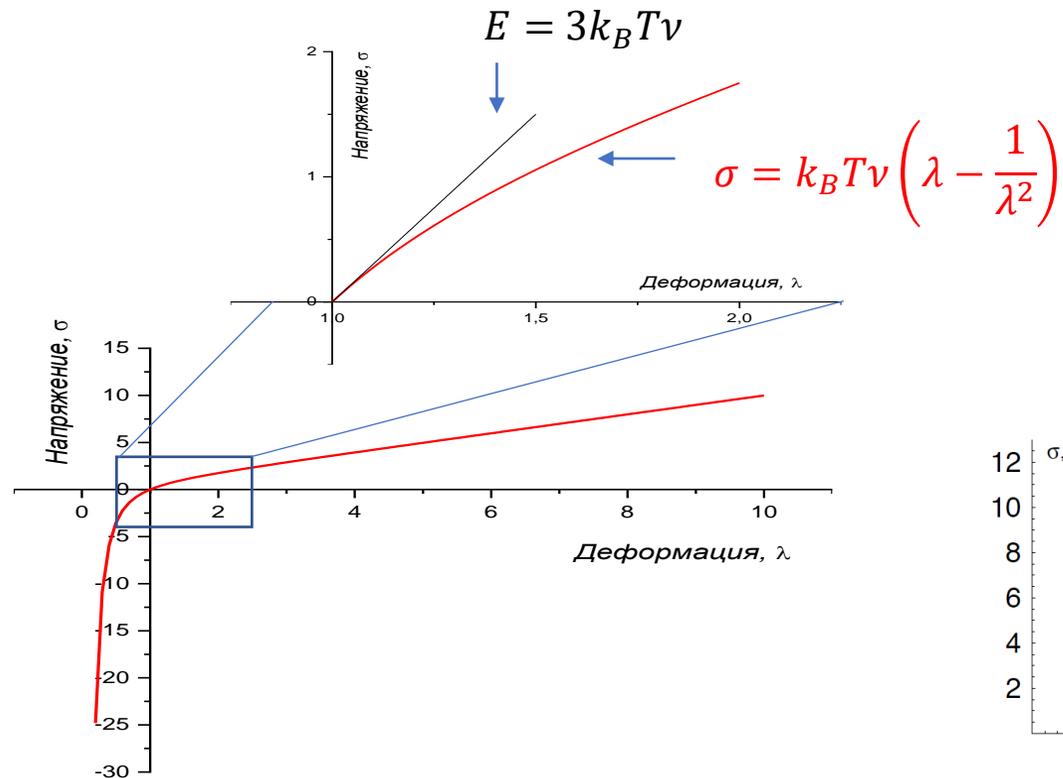
При малых одноосных деформациях:

$$\sigma = 3k_B T \nu \Delta x, \text{ модуль Юнга } E = 3k_B T \nu$$

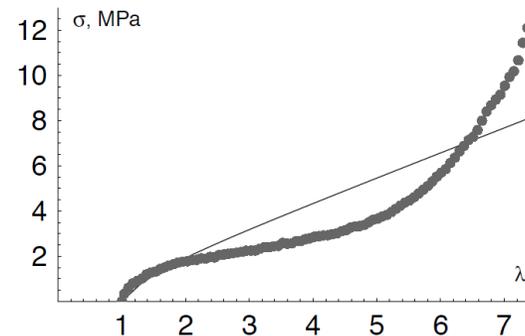


«True stress» σ_t - учитывает изменение сечения по мере деформации.
 «Engineering stress» σ_e - считая исходное сечение неизменным.

$$\sigma_t = \sigma_e(1 + \epsilon_e), \quad \epsilon_t = \ln(1 + \epsilon_e)$$



Сравнение теории и эксперимента



- Причины несоответствия:
- 1) Нелинейность при вытягивании
 - 2) Много коротких цепей
 - 3) Зацепления

Неидеальные одиночные цепочки

Достаточно небольшого взаимодействия, чтобы система макроскопически поменялась.

Притяжение: глобула

Globule



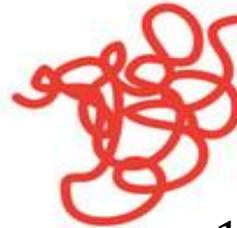
Размер: $R \sim N^{\frac{1}{3}}$

Коэфф. набухания: $\alpha \ll 1$

$T < \theta$ – коллапс.

Режим «плохого» растворителя.
Достаточно небольшого притяжения.

**Ideal Chain
(Gaussian)**



$R \sim N^{\frac{1}{2}}$

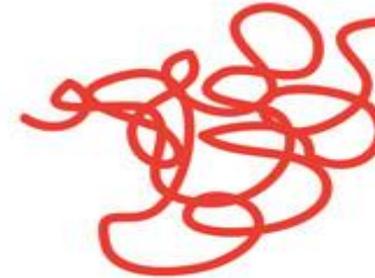
$\alpha \equiv 1$

$T = \theta$

“тета-точка”

Отталкивание: набухший клубок

**Swollen Chain
(SAW)**



$R \sim N^{\frac{3}{5}}$

$\alpha = N^{\frac{1}{10}} \gg 1$

$T > \theta$ – набухание.

Режим «хорошего» растворителя.
Достаточно исключенного объема.

На практике в θ -точке компенсируются притяжение и отталкивание, и полимер «кажется» гауссовым.

Переход клубок-глобула $F(\alpha) = U(\alpha) - TS(\alpha)$

Энергетический вклад:

$$U = V k_B T [\varphi^2 \mathbf{B} + \varphi^3 \mathbf{C} + \dots]$$

приближение вириального разложения,
учитывающее тройные столкновения

Энтропийный вклад:

$$-TS(\alpha) \sim k_B T \left(\alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2} \right)$$

Интерполяционная формула
Имеет минимум при $\alpha = 1$

$$\alpha^2 = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R_0^2 \rangle}$$

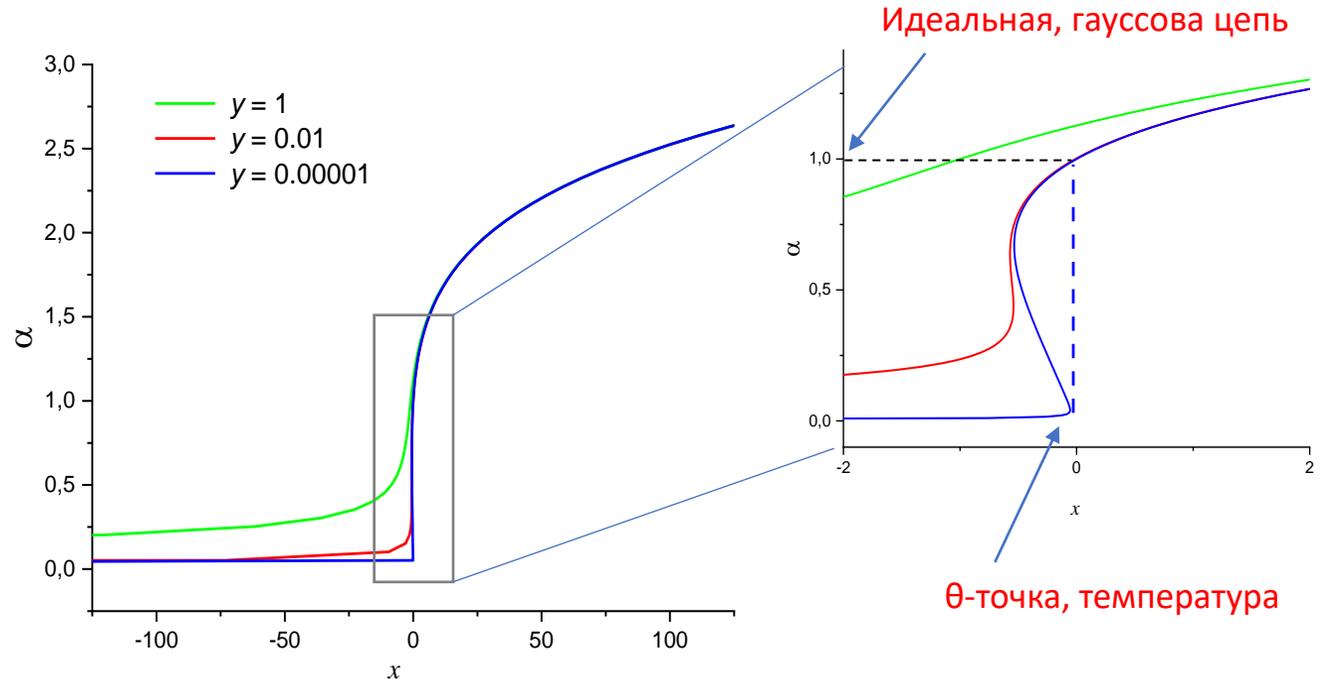
Минимум соответствует $\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0$

$$x \equiv K_1 \frac{\mathbf{B} N^{\frac{1}{2}}}{l^3} \quad y \equiv K_2 \frac{\mathbf{C}}{l^6}$$

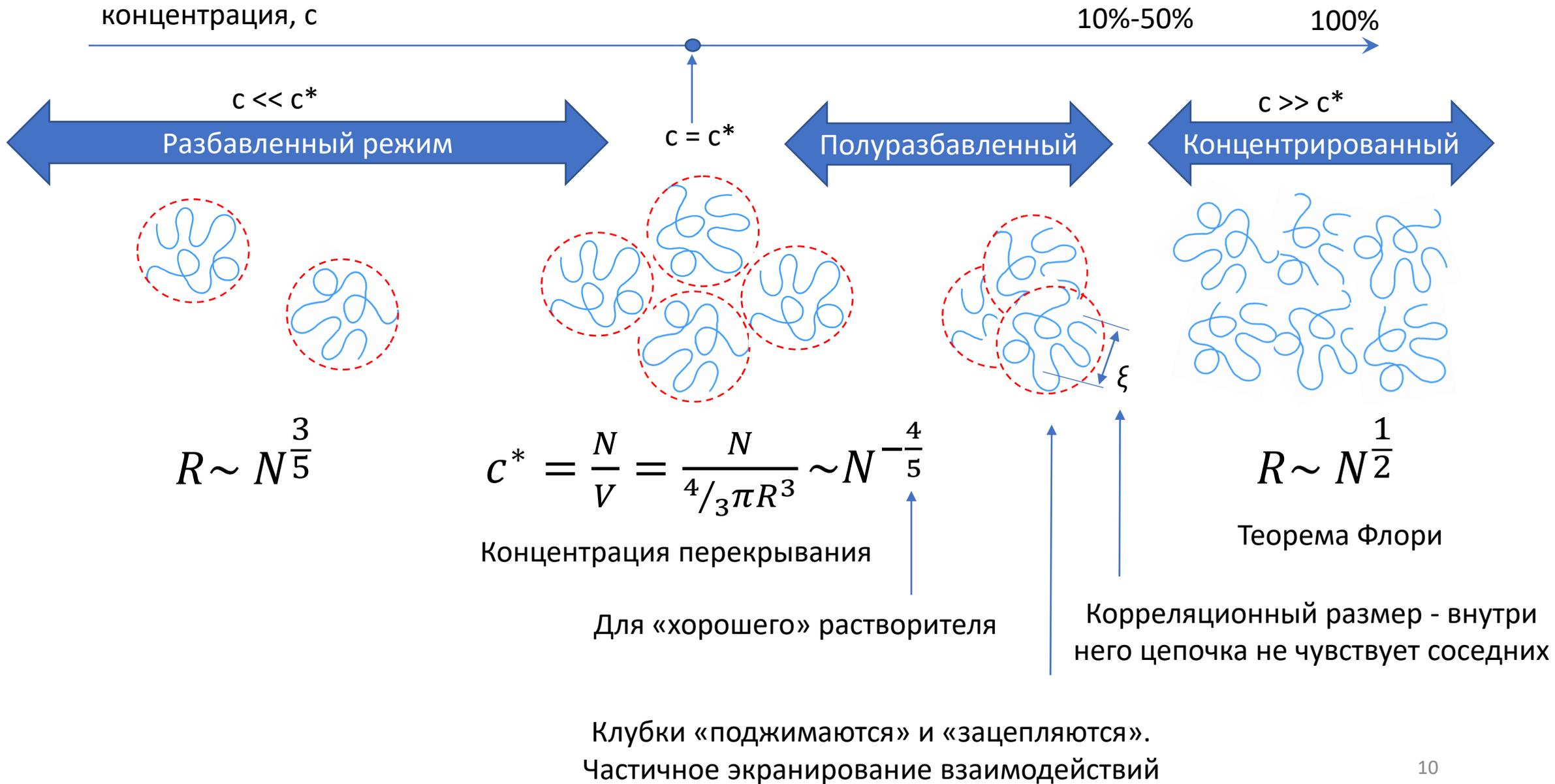
$$\alpha^5 - \alpha = x + y \alpha^{-3}$$

Особенности:

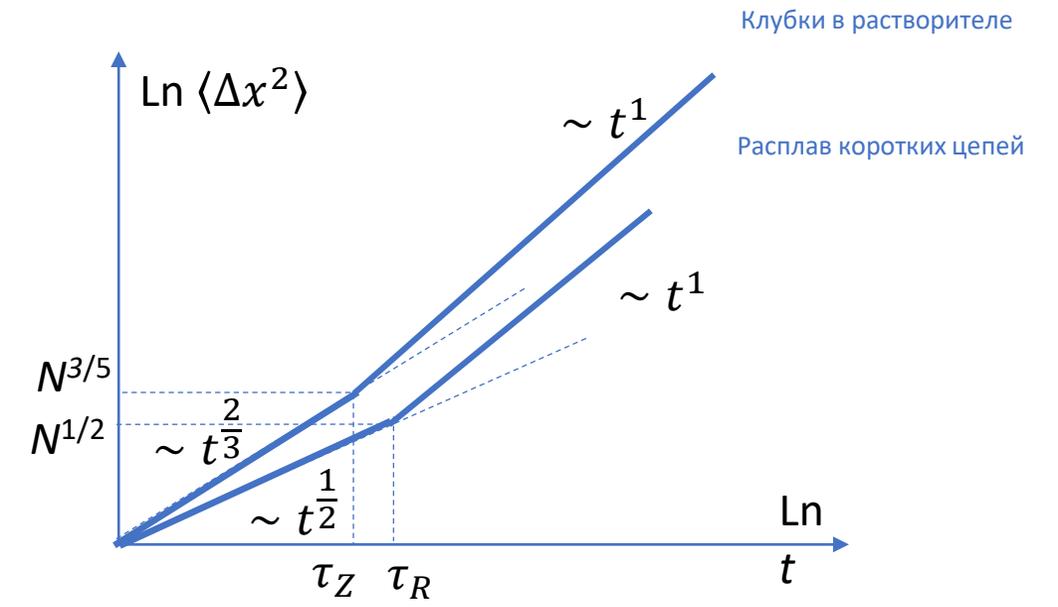
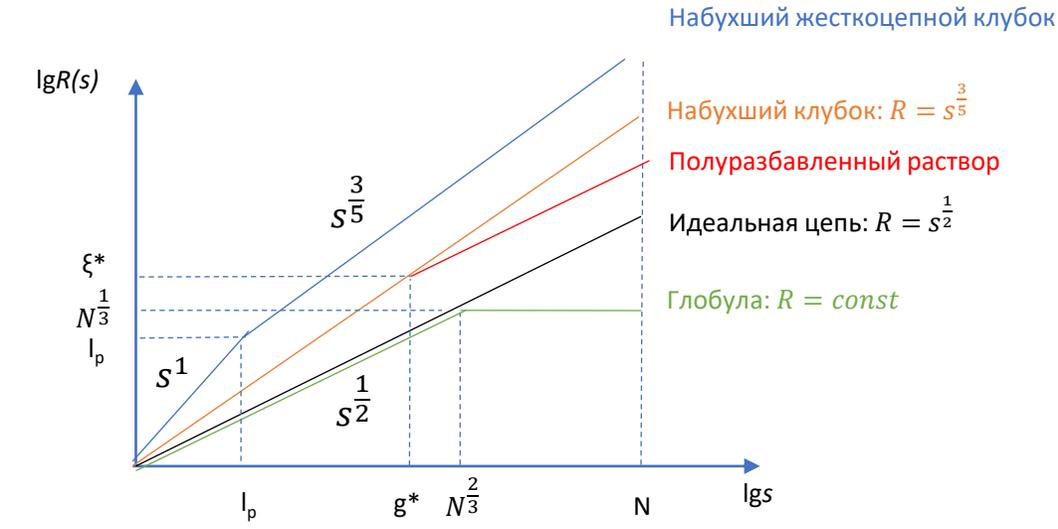
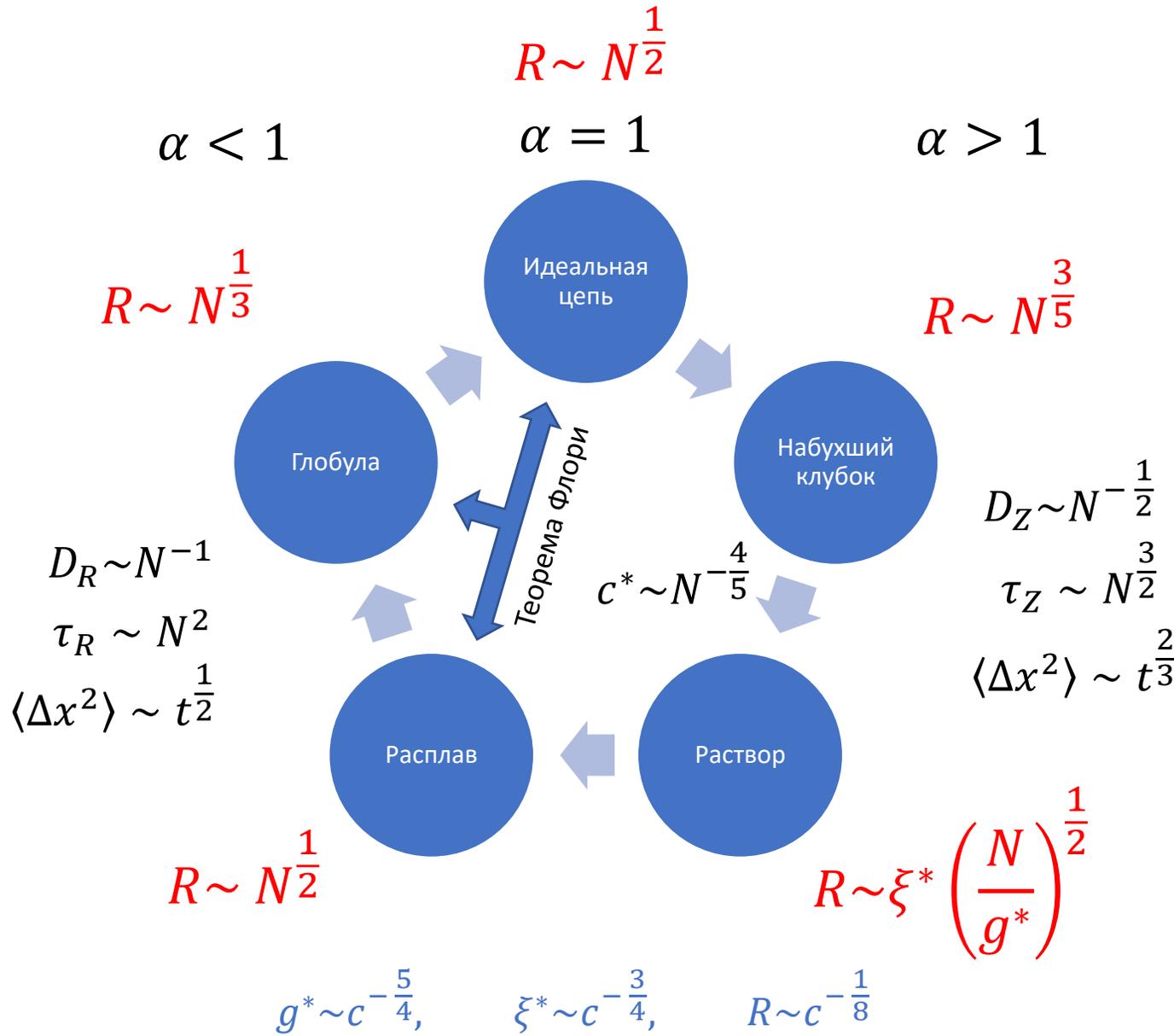
- Область перехода очень узкая
- Предколлапсовое набухание
- Несколько ниже $\mathbf{B}=0$
- Для жестких скачком



Системы из многих цепочек



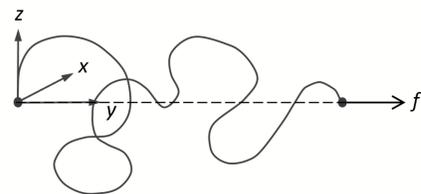
Все вместе



Динамика vs реология

$$S = k_B \ln W \quad W \sim P_N(R)$$

$$E = U - TS$$



$$F = K\Delta x = \frac{\partial E}{\partial R} = \frac{3k_B T}{Na^2} R$$

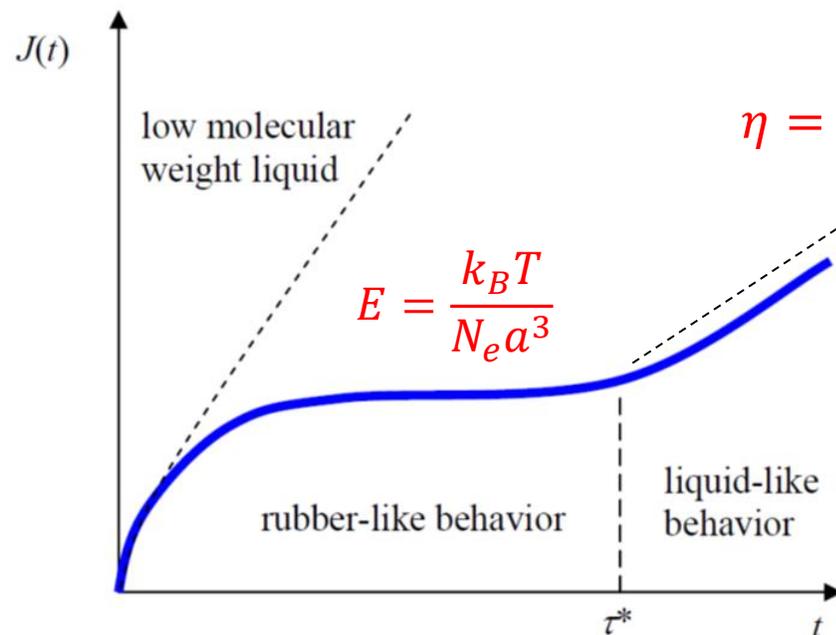
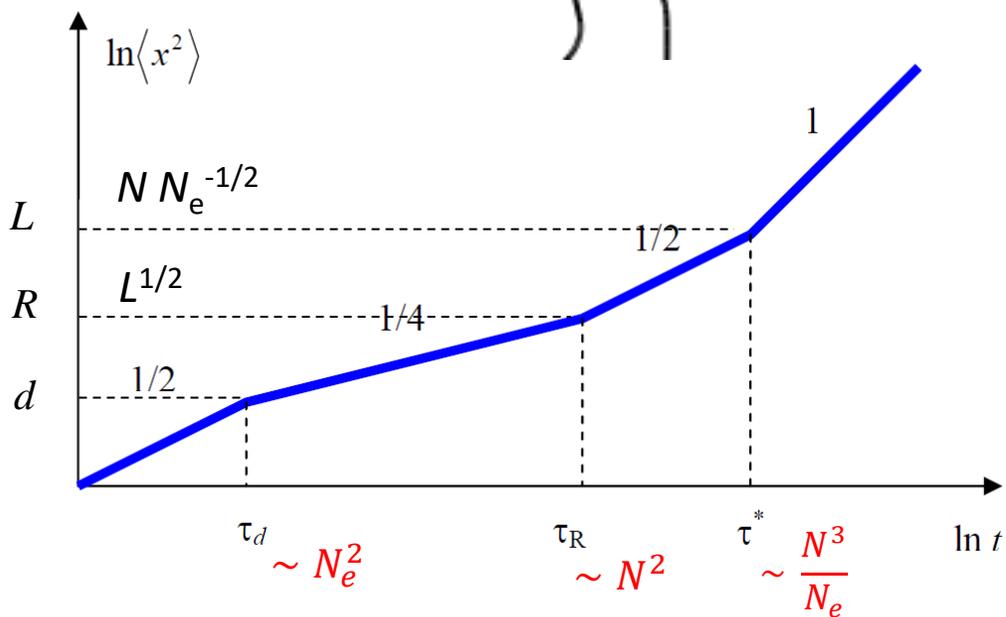
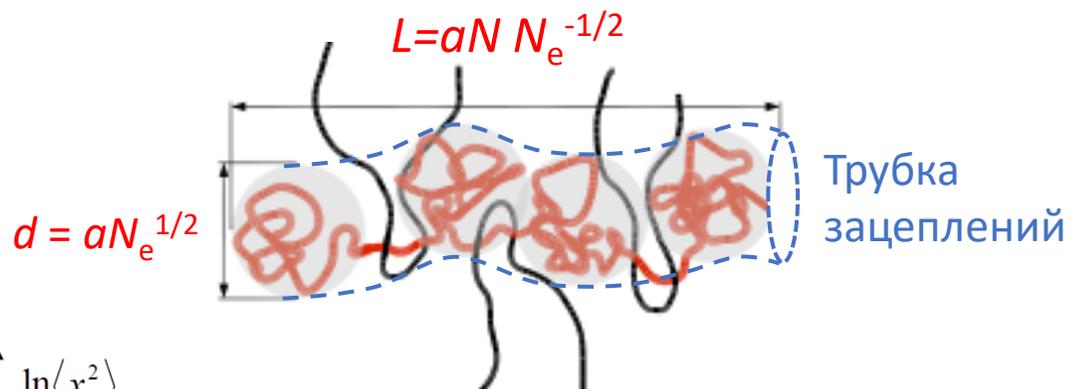
$$\sigma = k_B T \nu \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

$$\eta = \eta_0(1+2.5\varphi)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s c}$$

$$[\eta] = K N^\alpha$$

$$[\eta]_{\alpha > 1} \approx N^{\frac{4}{5}} \quad [\eta]_{\theta} \approx N^{\frac{1}{2}}$$



$$D = \frac{R^2}{\tau^*} \sim \frac{N_e}{N^2}$$

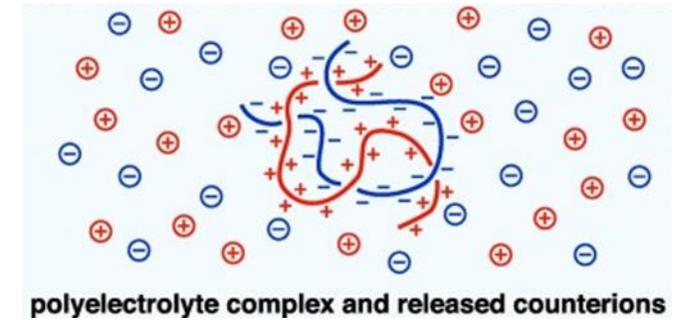
$$\eta = \tau^* E \sim \frac{N^3}{N_e^2}$$

Что уже прошли:

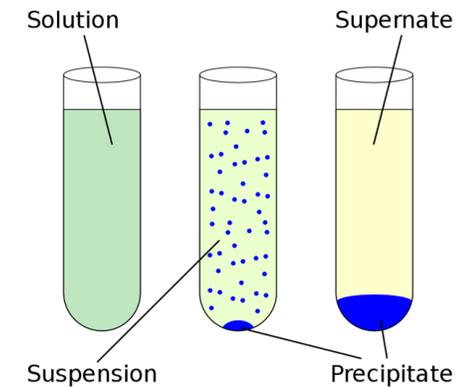
1. Идеальная полимерная цепь.
2. Энтропийная упругость и резины.
3. Цепь с исключенным объемом.
4. Полимерные растворы и расплавы.
5. Переход клубок-глобула.
6. Биополимеры.
7. Методы исследования полимеров.

Что будет дальше?

1. Полиэлектролиты.



1. Фазовое расслоение.



2. Кристаллизация и ЖК.

