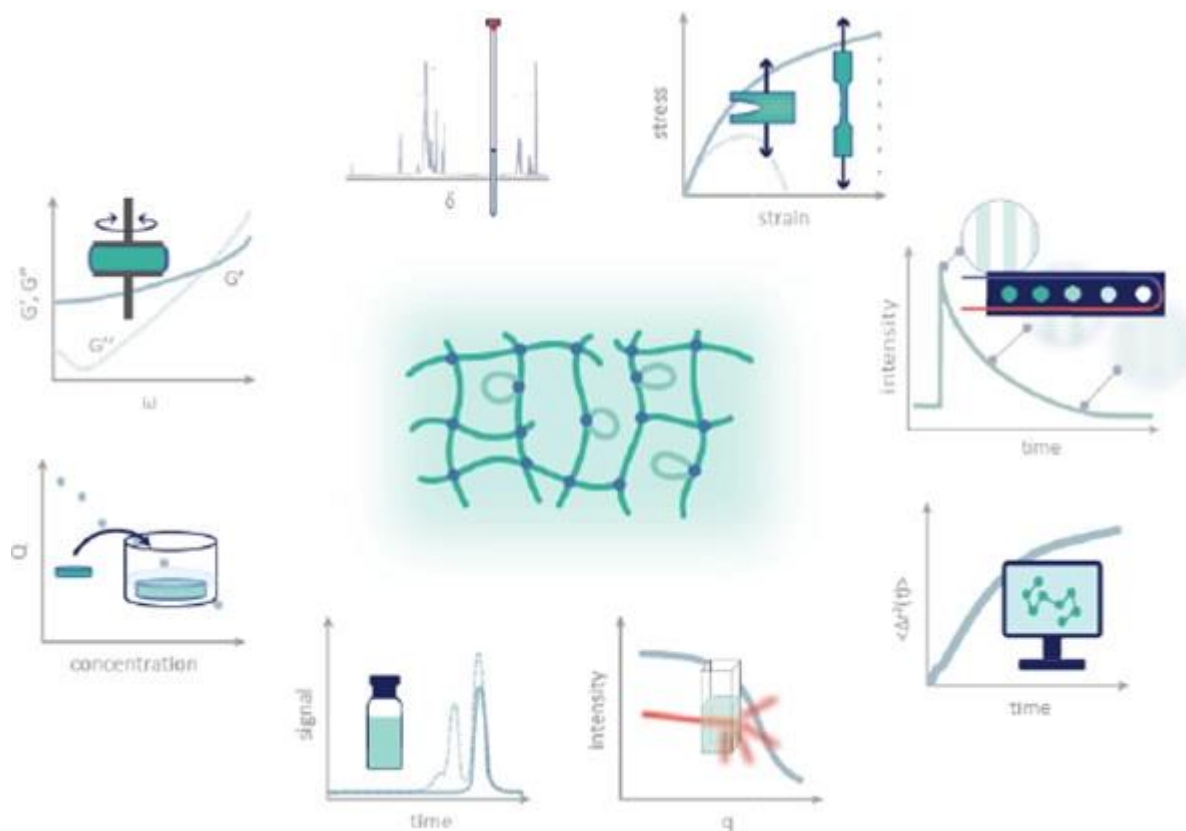


А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 1.



Методы исследования полимеров 3

Контрольные вопросы по предыдущей лекции:

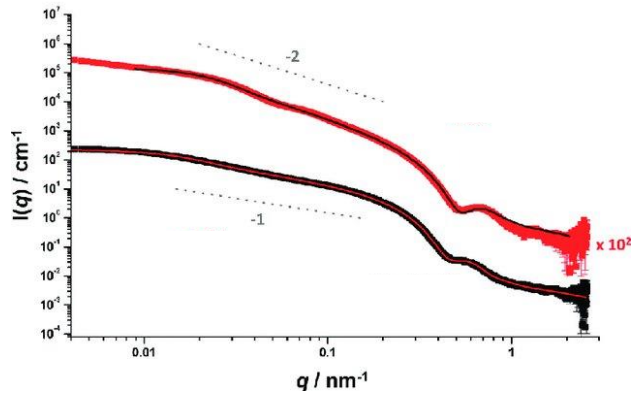
1) Дано: полимерный гель.

Требуется: охарактеризовать (состав, строение, свойства). Какими методами это следует сделать?

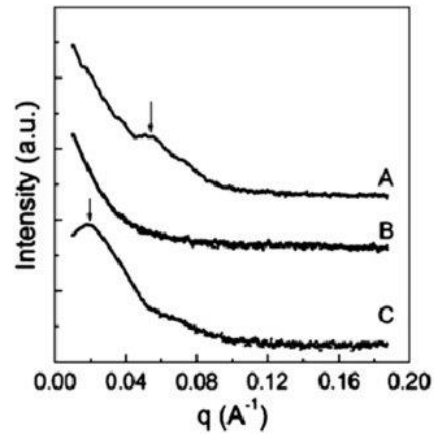
2) Дано: тонкое полимерное покрытие (пленка) на твердой подложке (кремний).

Требуется: охарактеризовать, понять строение поверхности.

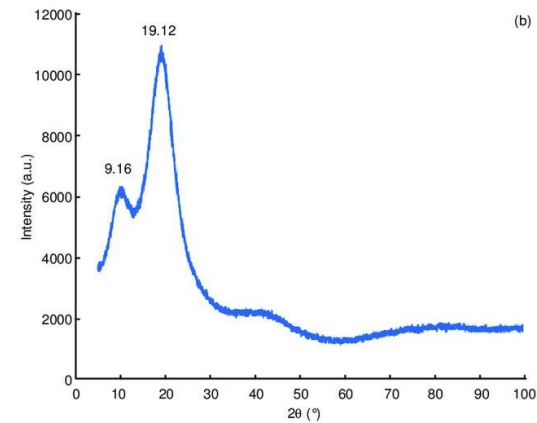
3) Дано: графики интенсивности рассеяния при разных условиях. Каким структурам они соответствуют?



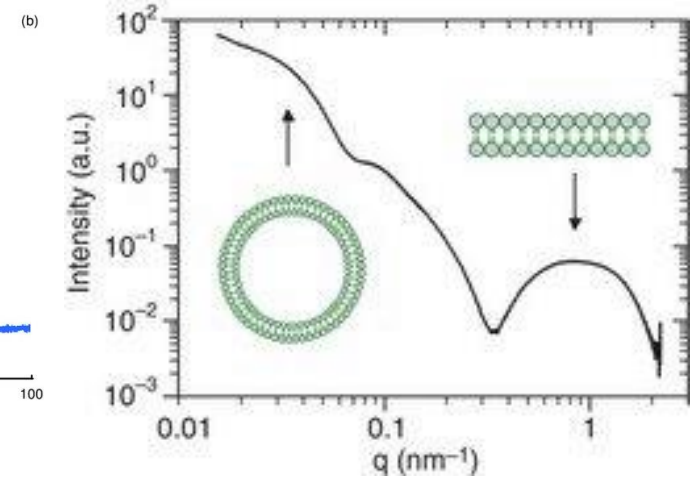
a



b



c



d

Обсуждение

1) Полимерный гель.

Измерить механику (расстояние между сшивками, равномерность сшивки), измерить УФ-спектры (характерные группы), посмотреть на криотэм, измерить SANS (степень гомогенности), высушить (коэф.набухания), потом ИК и элементный анализ (соотношение элементов).

Обсуждение

1) Полимерный гель.

Измерить механику (расстояние между сшивками, равномерность сшивки), измерить УФ-спектры (характерные группы), посмотреть на криотэм, измерить SANS (степень гомогенности), высушить (коэф.набухания), потом ИК и элементный анализ (соотношение элементов).

2) Тонкое полимерное покрытие (пленка) на твердой подложке (кремний).

Поверхность АСМ, скол в азоте в СЭМ, посмотреть на ориентацию цепей и их кристалличность, растворить и измерить ММР в гель-хроматографе (в каком растворителе?).

Обсуждение

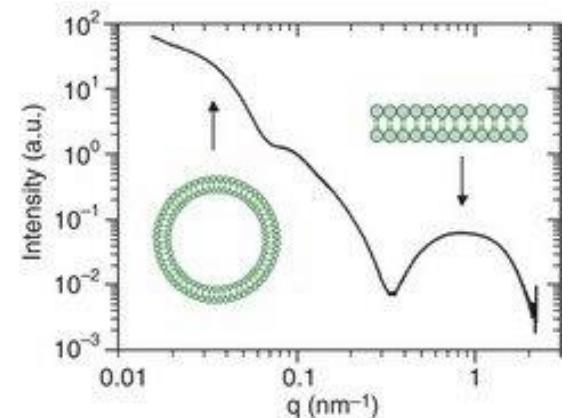
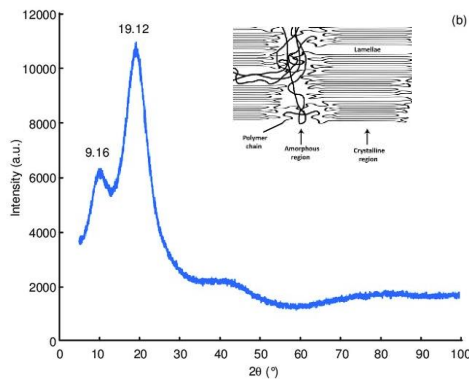
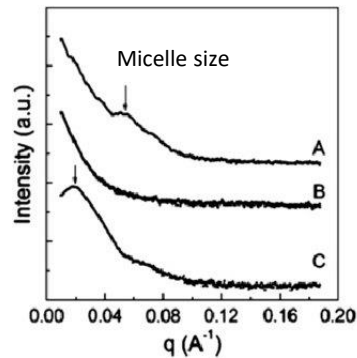
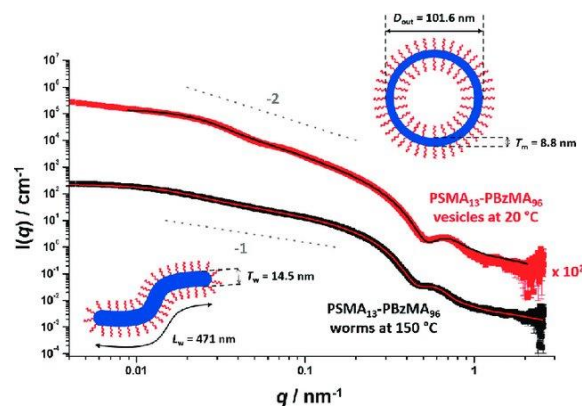
1) Полимерный гель.

Измерить механику (расстояние между сшивками, равномерность сшивки), измерить УФ-спектры (характерные группы), посмотреть на криотэм, измерить SANS (степень гомогенности), высушить (коэф.набухания), потом ИК и элементный анализ (соотношение элементов).

2) Тонкое полимерное покрытие (пленка) на твердой подложке (кремний).

Поверхность АСМ, скол в азоте в СЭМ, посмотреть на ориентацию цепей и их кристалличность, растворить и измерить ММР в гель-хроматографе (в каком растворителе?).

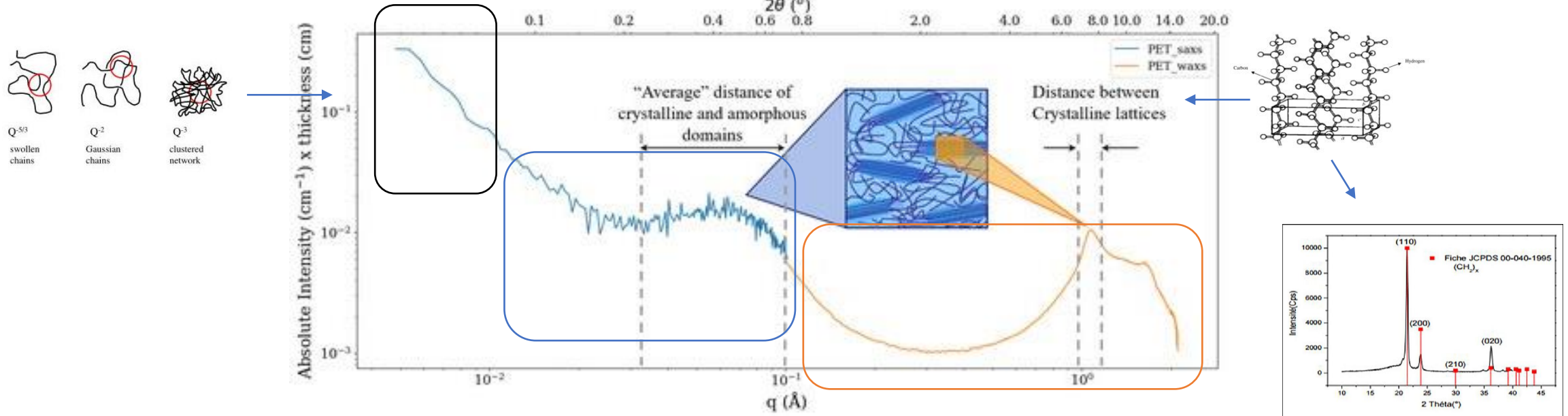
3) График интенсивности рассеяния при разных условиях.



Совмещение масштабов и единиц измерений в методах рассеяния

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2)$$

Углы θ – традиционные единицы для дифракции Брэгга



Вектор рассеяния q – для малоуглового рассеяния

Область SLS – static light scattering

Область SAXS – small angle X-ray scattering

Область WAXS – wide angle X-ray scattering



Общий размер и форма

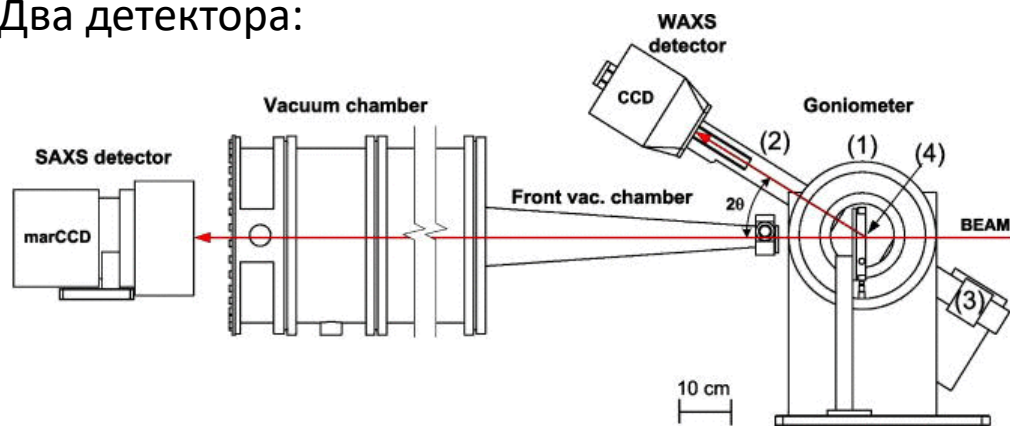
Внутренняя структура и размер неоднородностей

Структура кристаллитов

Техническая реализация

Важно снимать с одного и того же участка, в одних условиях.

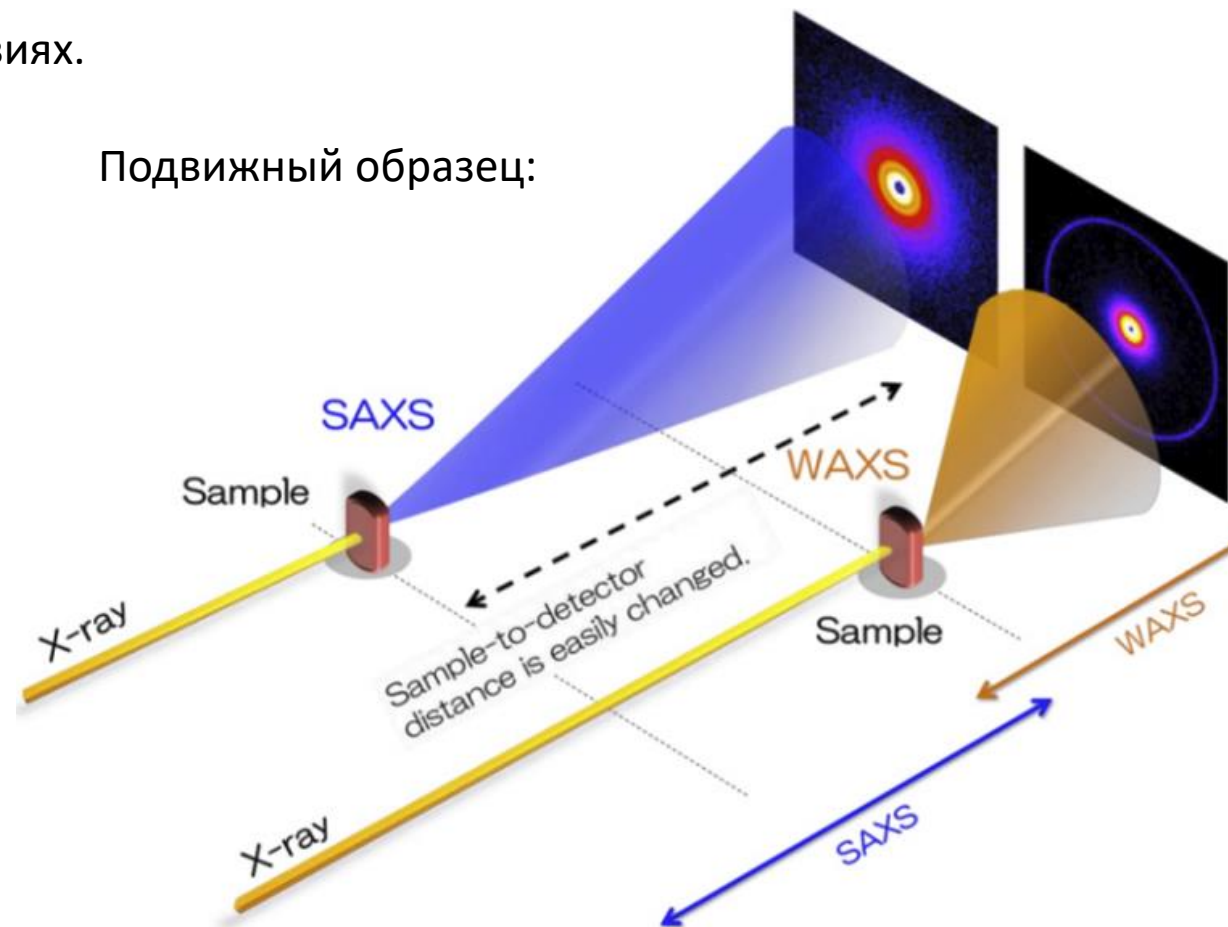
Два детектора:



Или синхротронный источник, или лабораторная установка

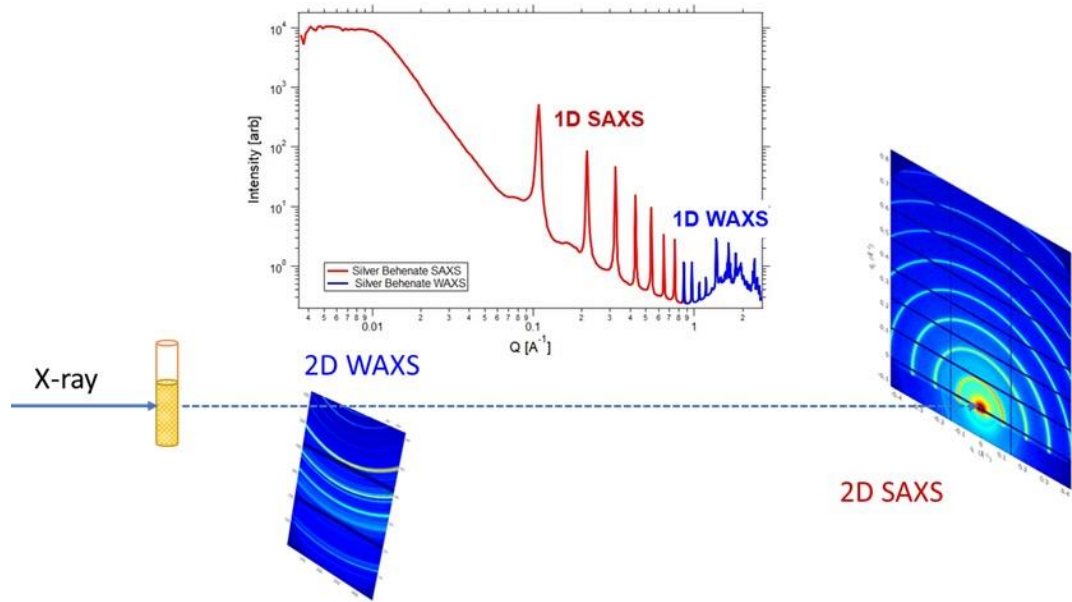


Подвижный образец:



2D SAXS, 2D WAXS, GISAXS

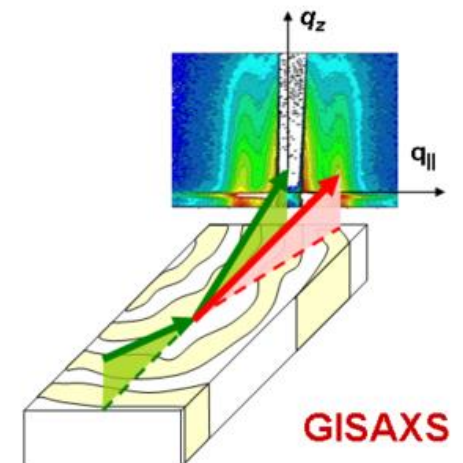
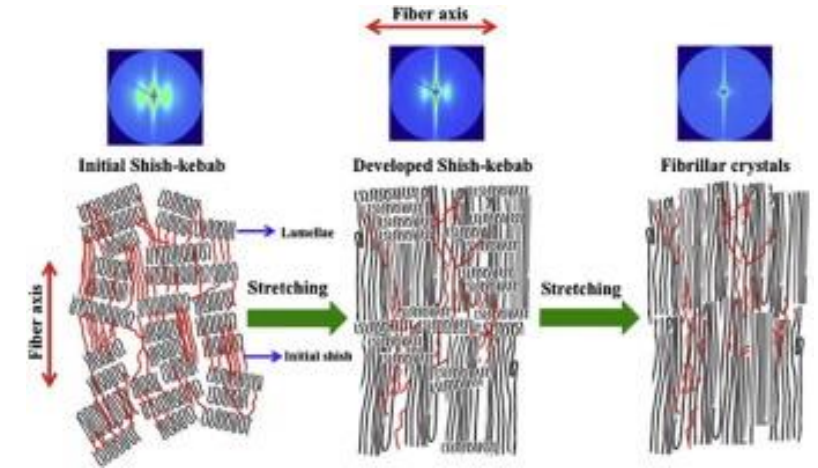
2D – развертка интенсивности вокруг образца, позволяет исследовать не изотропные, ориентированные образцы.



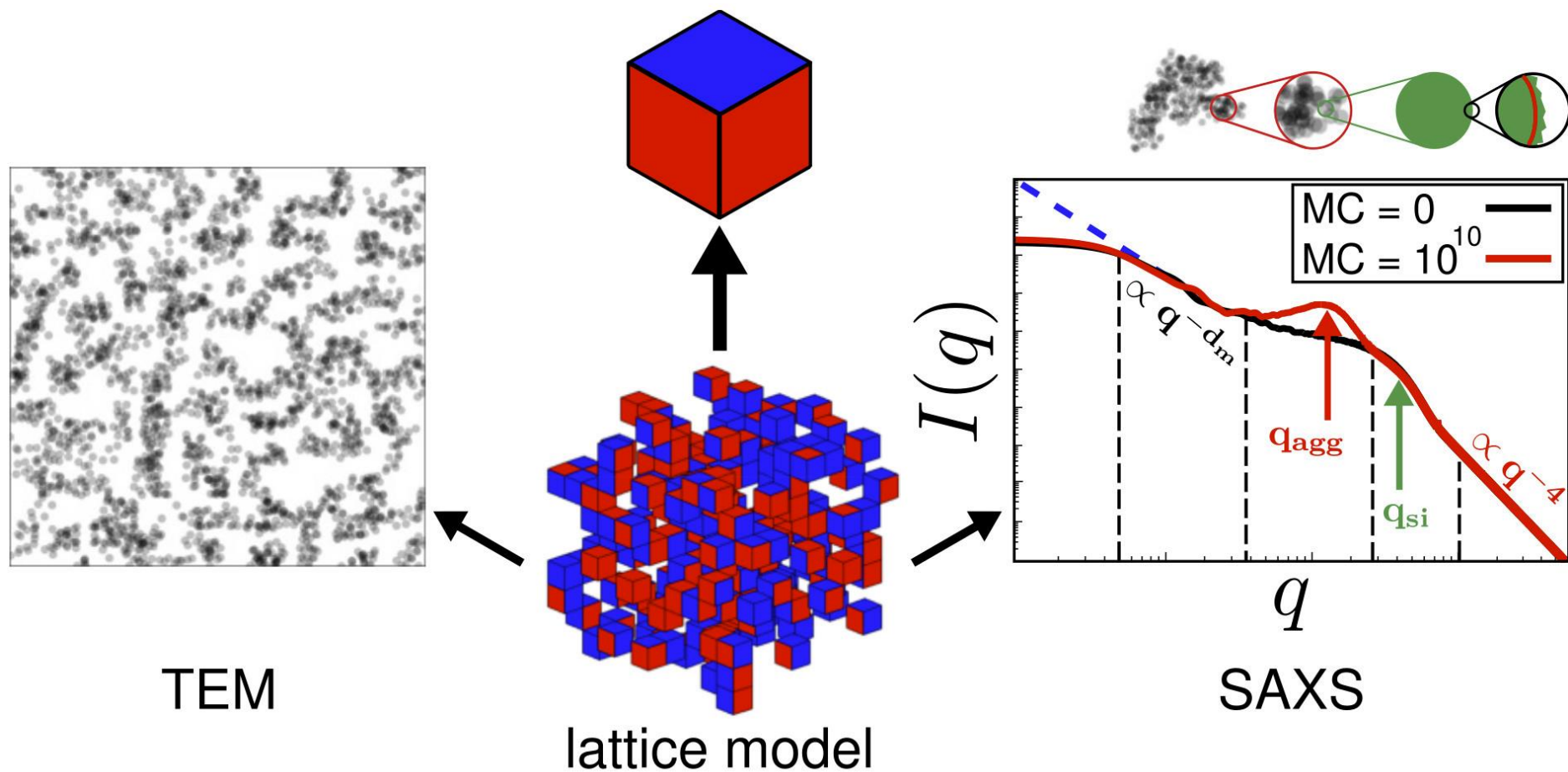
GISAXS – grazing-incidence small-angle X-ray scattering, скользящее падение на поверхность под малыми углами. Также могут быть нейтроны (GISANS).

Исследует отклонения от плоскости падения. Позволяет исследовать структуру поверхности тонких пленок, обычно на кремнии (silicon wafer).

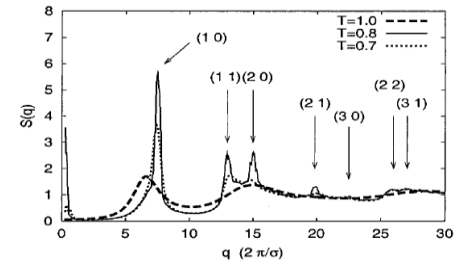
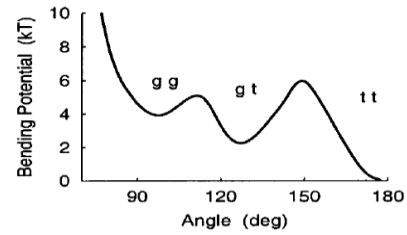
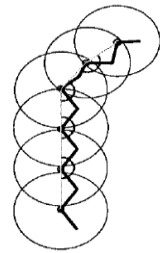
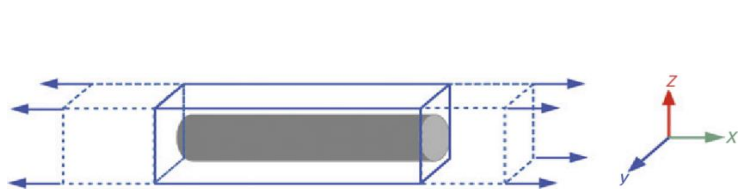
Исследование ориентации СВМПЭ-волокна



Примеры сопоставления различных методов

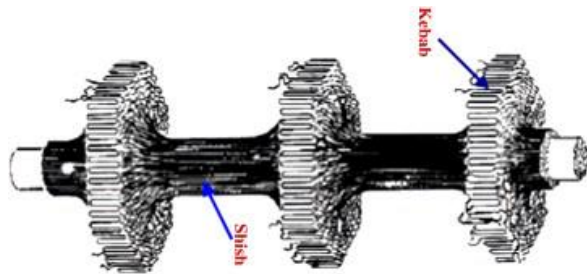


Получение волокна СВМПЭ, сравнение моделирования с экспериментами



Эксперимент:

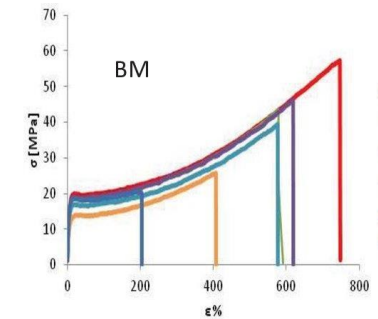
Общий вид



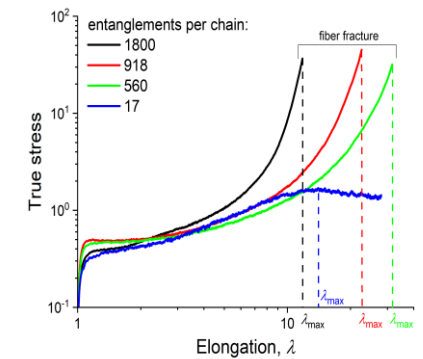
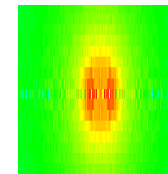
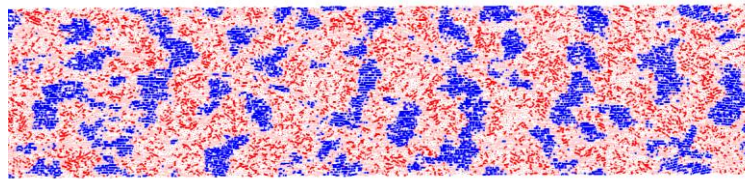
2DSAXS



Механика



Моделирование:



Теоретические методы исследования полимеров

1. **Традиционный подход статистической физики** – теоретической механики: определить Гамильтониан, записать свободную энергию, найти минимум.

Для сравнения с моделированием и экспериментами рассчитывается парная корреляционная функция $g(\mathbf{r})$, по сути это просто распределение плотности в пространстве. Пусть $g_n(\mathbf{r})$ – плотность цепочки на расстоянии r от звена n . Тогда для всей цепочки $g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N g_n(\mathbf{r})$, а $g(\mathbf{q}) = \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ – ее Фурье-образ, который можно посчитать аналитически и сравнить с данными рассеяния!

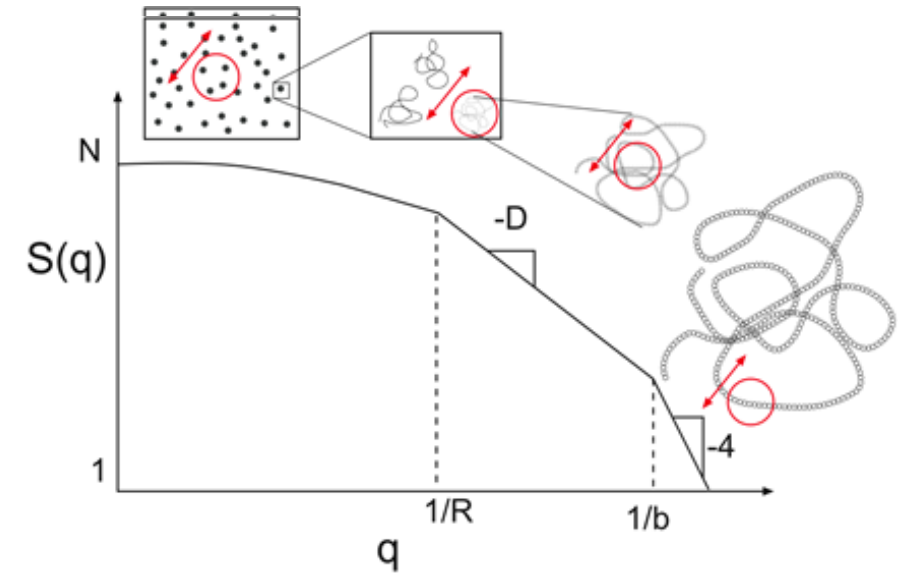
2. **Приближение среднего поля (MFA – mean field approximation)** – замена всех взаимодействий на влияние эффективного «поля», вместо задачи многих тел решается задача одного тела во внешнем поле. Игнорирование связывания звеньев в цепочки, рассмотрение «газа разорванных звеньев». Пример – рассмотрение эффектов исключенного объема и коллапса, где учитывались двойные и тройные столкновения исходя из средней плотности к клубке.

3. **Приближение случайных фаз (RFA – random phase approximation)** – методика расчета вероятных пространственных флуктуаций (корреляций) звеньев одного или разных типов $S(q)$, также соответствует интенсивности рассеяния на больших векторах ($qR_g \gg 1$). Позволяет рассматривать неоднородные системы в случае плавно меняющейся плотности. RFA позволяет строго ввести и обосновать понятие корреляционного размера ξ , в обратном пространстве. Можно показать, что $S(q) = \frac{S(0)}{1+q^2\xi^2}$. Позволяет определять характерные размеры неоднородностей, например при микрофазном расслоении, получить из рассеяния размер ячейки сетки.

Теоретические методы исследования полимеров

4. **Метод ренорм-группы (renormalization theory)** – позволяет учесть влияние локальных явлений (в том числе соединение соседних мономеров в цепь) на общее поведение, методика разработанная для теории критических явлений. Обосновывает наличие критических экспонент ν для клубков ($1/2$ для идеальной цепи и $3/5$ для набухшего клубка), а также позволяет доказать, что $g(q) \sim q^{-\frac{1}{\nu}}$. Именно это используется при анализе структурного фактора рассеяния. Также позволяет усреднять по последовательностям.

$$I(q) \sim q^{-\frac{1}{\nu}} = q^{-D}$$



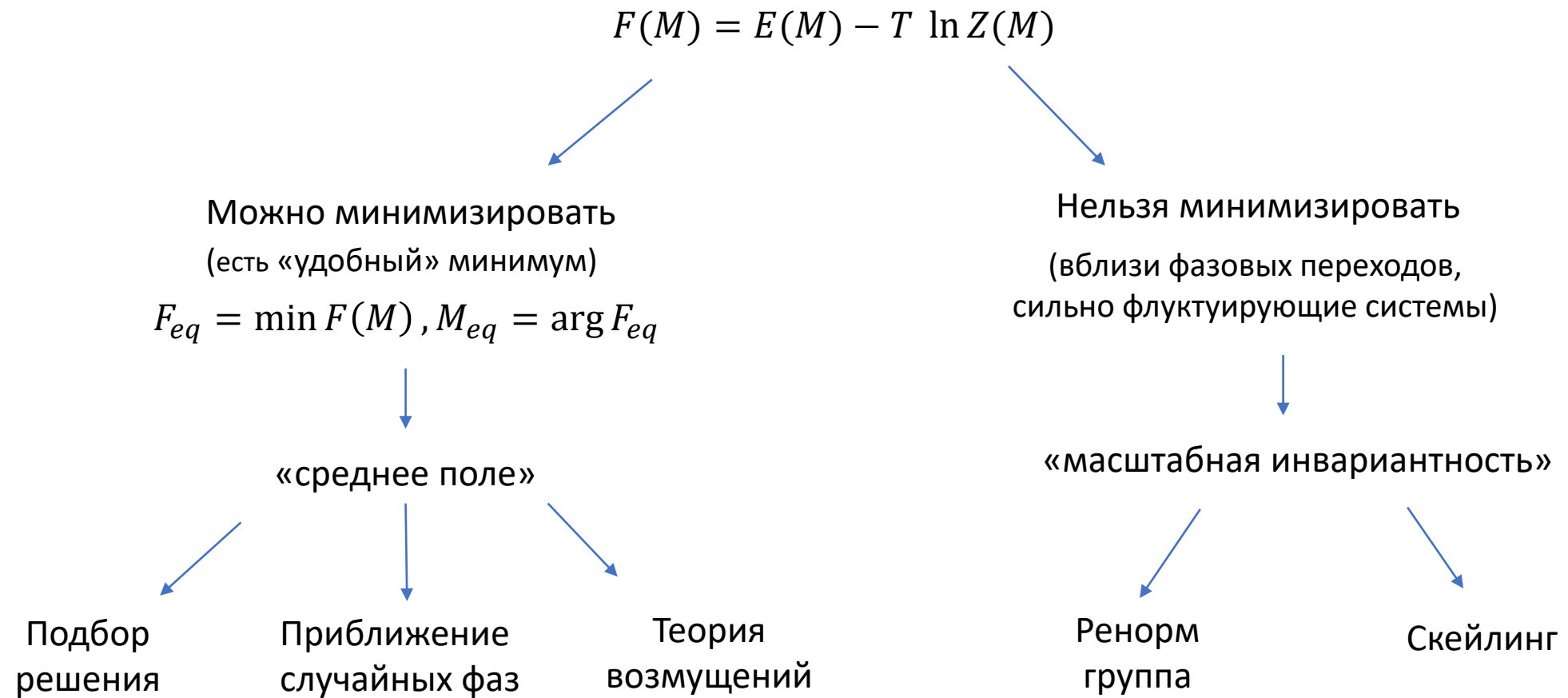
Пример расчета второго вириального коэффициента:

$$A_2 = \frac{\text{Diagram 1}}{\text{Diagram 2}} \cdot \frac{1}{V}$$

The diagram shows two circles connected by a wavy line (representing an interaction) in the numerator, and two separate circles in the denominator.

5. **Теория возмущений (+ диаграммная техника)** – техника исходно из квантовой механики, для упрощения очень громоздких математических записей. Оказалась удобной формой для решения задач в теории возмущений, когда есть какой-то малый параметр и известно решение в его отсутствие. Позволяет точно учитывать многочастичные взаимодействия, сложные топологии, узлы, внутрицепочечные связи и тд.

Теоретические методы исследования полимеров



На следующем занятии 19 мая: итоговая контрольная по всем темам.
А также список билетов на экзамен + консультация.

Кто напишет контрольную на «отлично» - может сдать экзамен 26 мая досрочно. Остальные – переписывают контрольную.