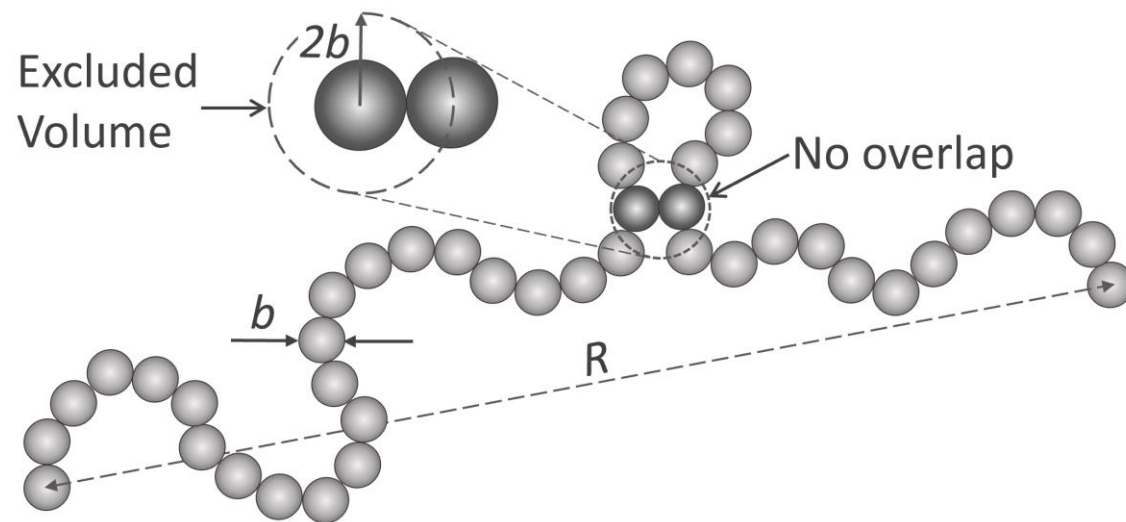


А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 1.



# Объемные взаимодействия

Контрольные вопросы по предыдущей лекции:

1. Какие бывают механизмы гибкости полимеров?
2. Что такое идеальная полимерная цепь? Каков ее размер?
3. Что такое сегмент Куна? Персистентная длина?
4. Какая вероятность цепочки длиной  $N$  иметь расстояние между концами  $R$ ?
5. Чему равна объемная доля внутри идеального клубка?
6. Что такое свободная энергия? Чему она равна для идеального клубка?
7. Чему равна упругость полимерной сетки при одноосном растяжении?

# Общий вид кривой напряжение деформация

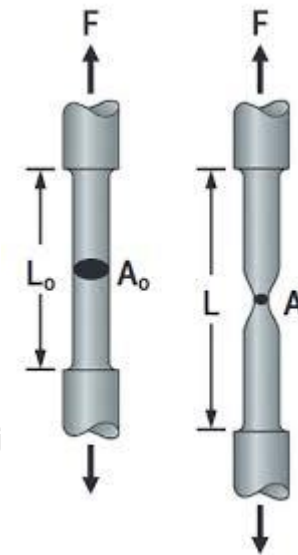
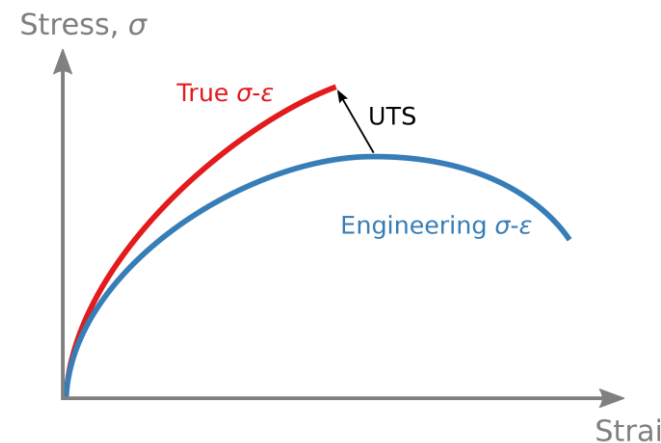
ВВ: следует различать истинное и условное напряжение/деформацию.

«True stress»  $\sigma_t$  - учитывает изменение сечения по мере деформации.

«Engineering stress»  $\sigma_e$  - считая исходное сечение неизменным.

Они связаны соотношением:  $\sigma_t = \sigma_e(1 + \varepsilon_e)$ ,  $\varepsilon_t = \ln(1 + \varepsilon_e)$

Обычно всегда используется “инженерные” напряжение и деформация, их проще считать и измерять.



Итак, разница энтропии  $\Delta S = -\frac{k_B}{2} \nu V (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$ , при одноосной деформации  $\Delta S = -\frac{k_B}{2} \nu V (\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3)$ .

$$\text{Сила } f = -T \frac{\Delta S}{\Delta a_x} = -\frac{T}{a_{0x}} \frac{\partial S}{\partial \lambda}$$

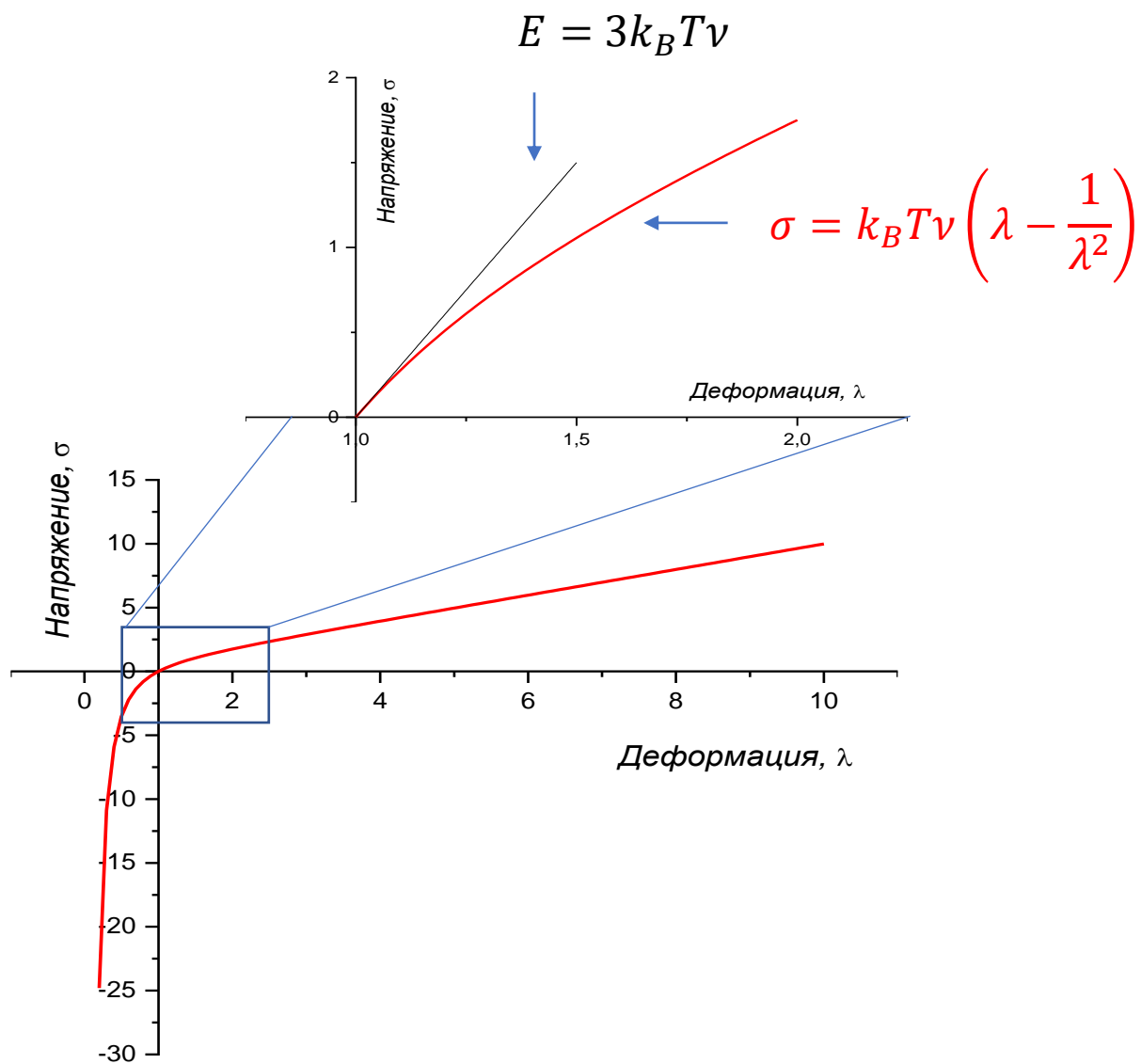
$$\text{Инженерное напряжение } \sigma = \frac{f}{a_{0y}a_{0z}} = -\frac{T}{a_{0x}a_{0y}a_{0z}} \frac{\partial S}{\partial \lambda} = -\frac{T}{V} \frac{\partial S}{\partial \lambda} = k_B T \nu \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

$$\text{При малых деформациях: } \lambda \approx 1, \lambda - 1 \approx 0, \Rightarrow \lambda - \frac{1}{\lambda^2} = (\lambda - 1) + \frac{(\lambda+1)(\lambda-1)}{\lambda^2} \approx 3(\lambda - 1)$$

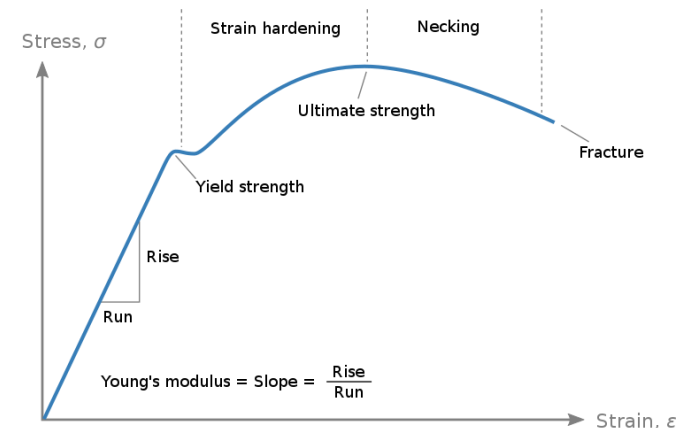
$\underbrace{\hspace{10em}}_{\Delta l/l_0}$

$$\sigma = 3k_B T \nu (\lambda - 1), \text{ модуль Юнга } E = 3k_B T \nu$$

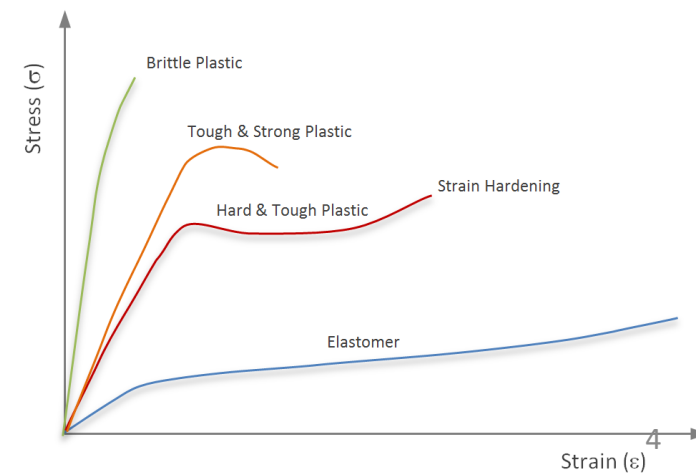
# Общий вид кривой напряжение деформация



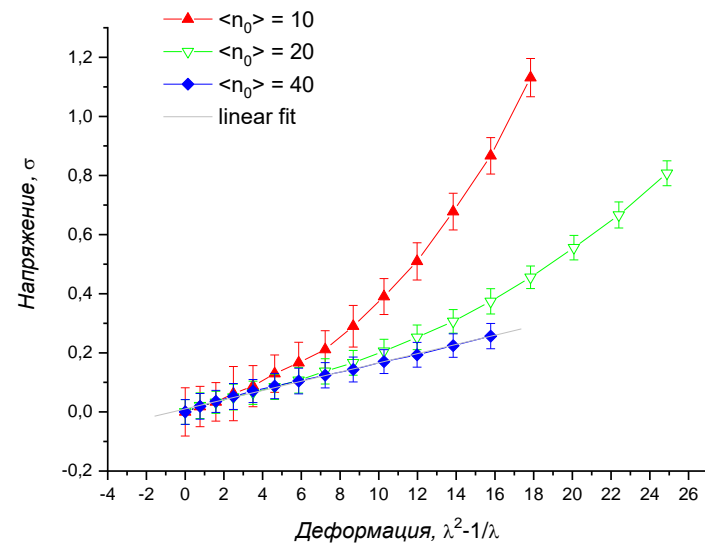
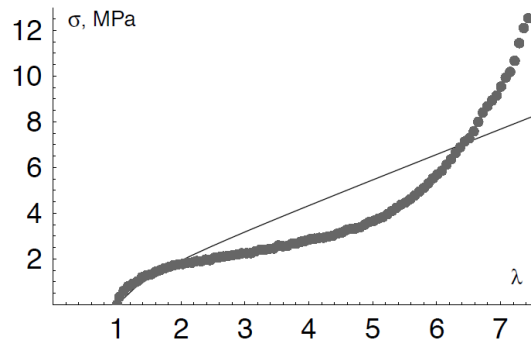
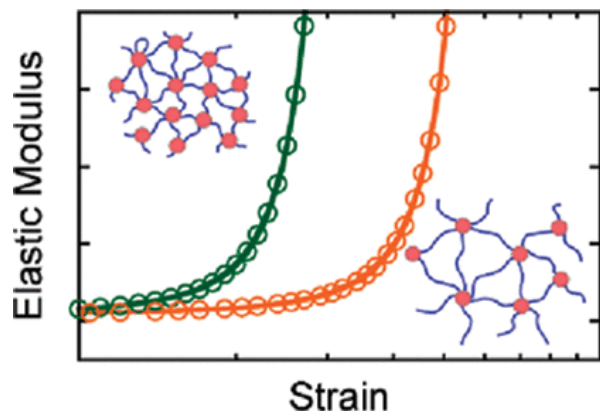
Классическая кривая для металлов:



Для разных полимеров:



# Сравнение с экспериментальными данными

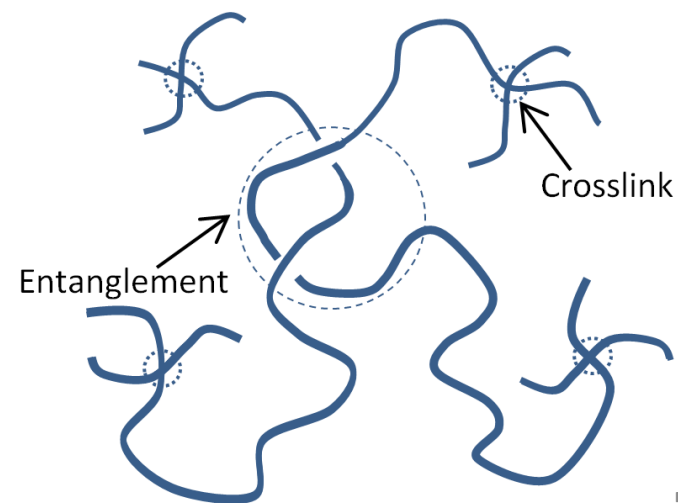
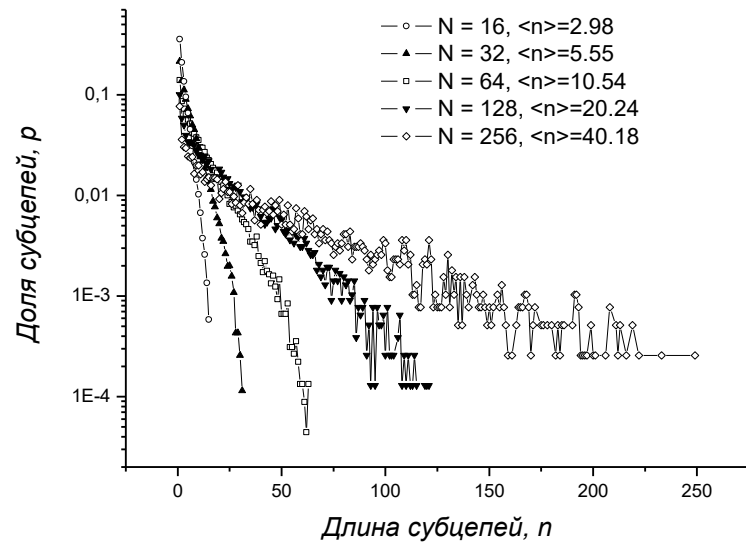
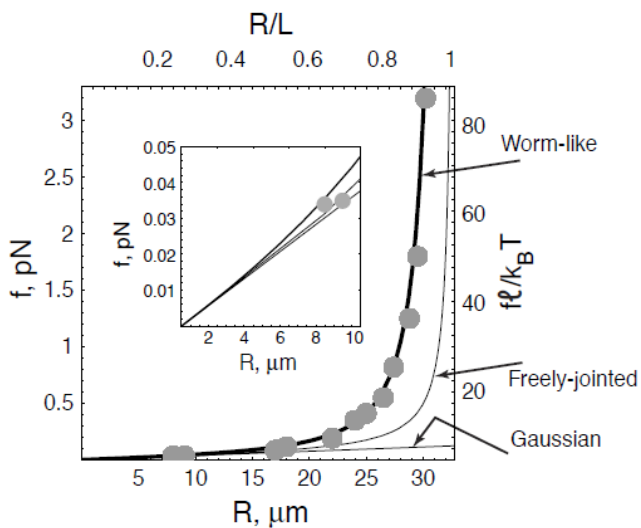


## Причины расхождения:

1) Сильное вытягивание

2) дисперсность по субцепям: много коротких цепей

3) Неучет зацеплений

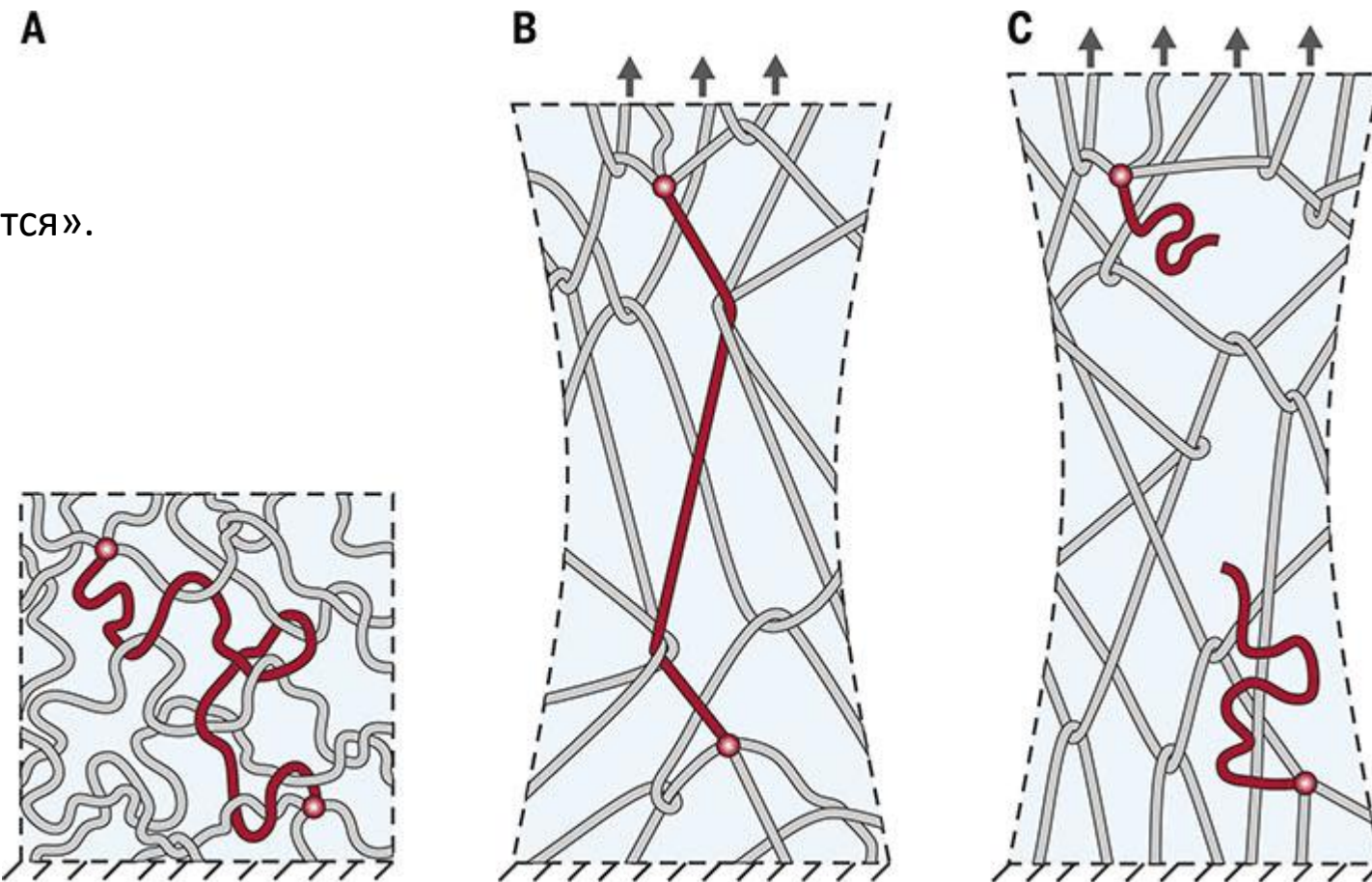
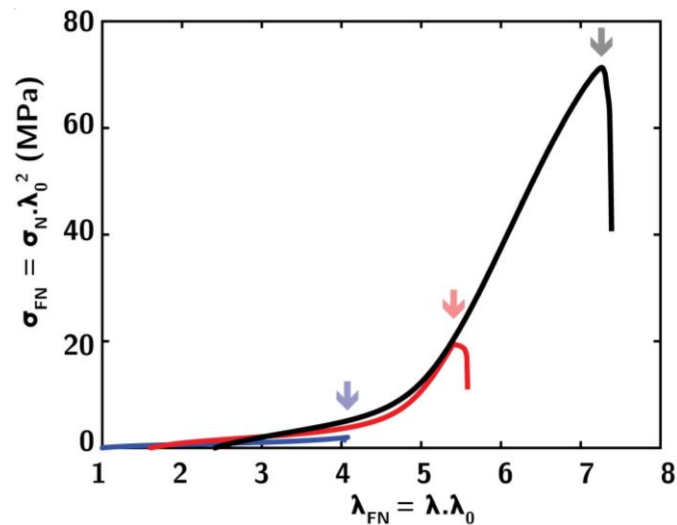


# Механизмы хрупкости полимерных сеток

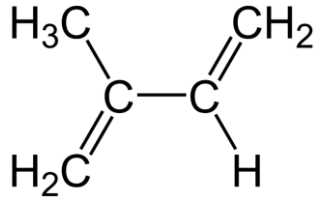
Почему происходит разрушение?

Сетка случайная, очень неравномерная.

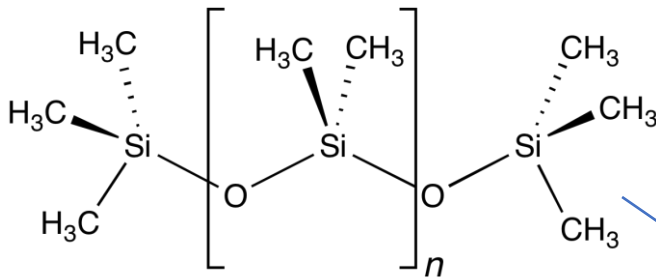
Отдельные субцепи натягиваются и «рвутся».



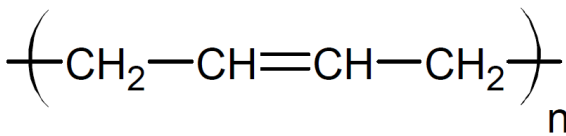
# Типичные значения модулей упругости резин



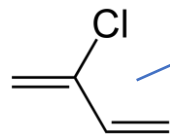
**2-methyl-1,3-butadiene**



**Polydimethylsiloxane (PDMS)**



**polybutadiene**



**2-chlorobuta-1,3-diene**

Material	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Young's Modulus (MPa)	Poisson's Ratio
Sole leather naturally tanned	0.900	300.00	0.20
Leatherboard	0.900	100.00	0.30
Cork	0.150	25.00	0.01
EVA	0.965	25.00	0.48
Double Density Polyurethane	0.920	8.00	0.30
Single Density Polyurethane	0.600	2.00	0.28
Polyurethane foam	0.028	0.60	0.26
Poly-isoprene & Natural rubber	0.920	2.00	0.49
Silicon elastomer	1.550	13.00	0.48
Poly-butadiene elastomer	1.140	5.00	0.49
Polychloroprene (neopren)	1.240	1.30	0.49
ABS	1.015	2000.00	0.40
PVC	1.400	3100.00	0.42
Wood	0.950	23000.00	0.37
Stainless Steel	7.800	200000.00	0.27

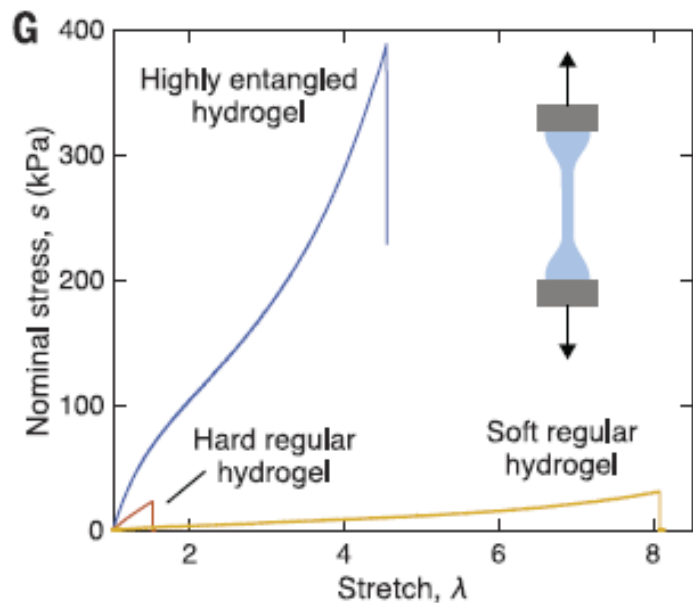
# Примеры актуальных научных работ

## Science

7 Oct 2021, Vol 374, Issue 6564, pp. 212-216 [DOI: 10.1126/science.abg6320](https://doi.org/10.1126/science.abg6320)

### POLYMER SCIENCE

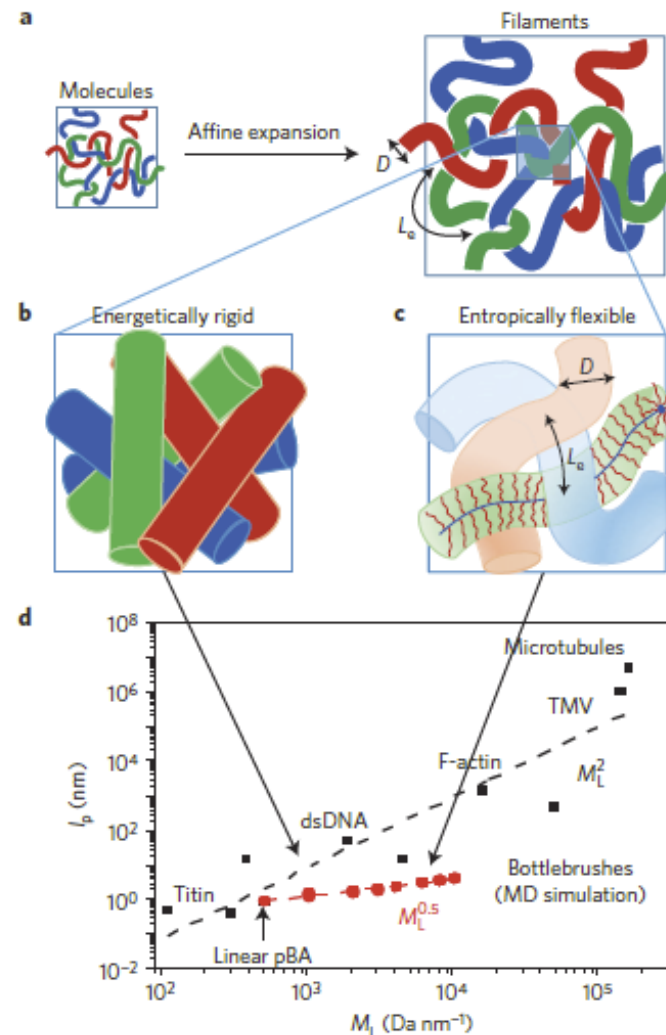
## Fracture, fatigue, and friction of polymers in which entanglements greatly outnumber cross-links



# nature materials

[Nature Materials](https://doi.org/10.1038/nmat4542) volume 15, pages 183–189 (2016)

## Solvent-free, supersoft and superelastic bottlebrush melts and networks





# Задача

Дано:

Модуль упругости каучуковой (изопреновой) резины при комнатной температуре 4.0 МПа.

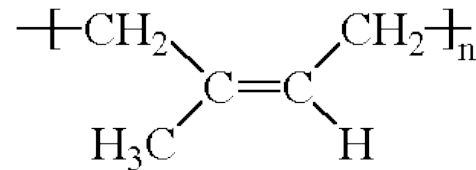
Найти количество звеньев между сшивками.

$$E = 4.0 \text{ Мпа}$$

$$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$T = 300 \text{ К}$$

$$M_0 = 5 \cdot 12 + 8 \cdot 1 = 68 \text{ а.е.м.}$$



Решение:

$$\text{Плотность сшивок } n = E / 3RT = 4 \times 10^6 \text{ N/m}^2 / (3 \times 8.314 \text{ Nm/mol-K} \times 300 \text{ К}) = 475 \text{ mol/m}^3$$

$$\text{Длина полимера между сшивками } N_c = \rho / nM_0 = 1000 \text{ kg/m}^3 / (475 \text{ mol/m}^3 \times 68 \text{ а.е.м.}) = 31 \text{ штук}$$

# Какие бывают взаимодействия в полимерных системах?

## Известные фундаментальные физические взаимодействия:

Вид взаимодействия	Текущее описание теорией	Относительная сила	Зависимость от расстояния	Радиус воздействия
<a href="#">Гравитация</a>	<a href="#">Общая теория относительности (ОТО)</a>	1	$\frac{1}{r^2}$	$\infty$
<a href="#">Слабое</a>	<a href="#">Теория электрослабого взаимодействия (ТЭВ)</a>	$10^{25}$	$\frac{1}{r} e^{-m_{W,Z} r}$	$10^{-18}$
<a href="#">Электромагнитное</a>	<a href="#">Квантовая электродинамика (КЭД)</a>	$10^{36}$	$\frac{1}{r^2}$	$\infty$
<a href="#">Сильное</a>	<a href="#">Квантовая хромодинамика (КХД)</a>	$10^{38}$	1	$10^{-15}$

Различные взаимодействия в полимерных системах все являются проявлением электромагнитного взаимодействия!

1. **Исключенный объем**
2. **Ван-дер-Ваальс**
3. **Электростатические взаимодействия**
4. **Гидрофобно-гидрофильные взаимодействия**
5. **Водородные и ионные связи**

## Johannes Diderik van der Waals (1837-1923)

Доказал, что агрегатные состояния газа и жидкости базируются на одном физическом принципе (Нобелевская премия 1910 года)

Уравнение состояния  
неидеального газа

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) (V_m - b) = RT,$$

Притяжение между молекулами

Исключенный объем

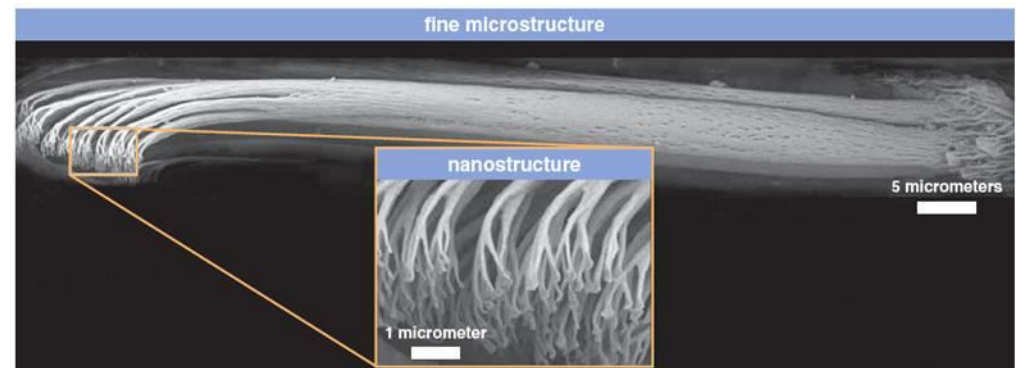
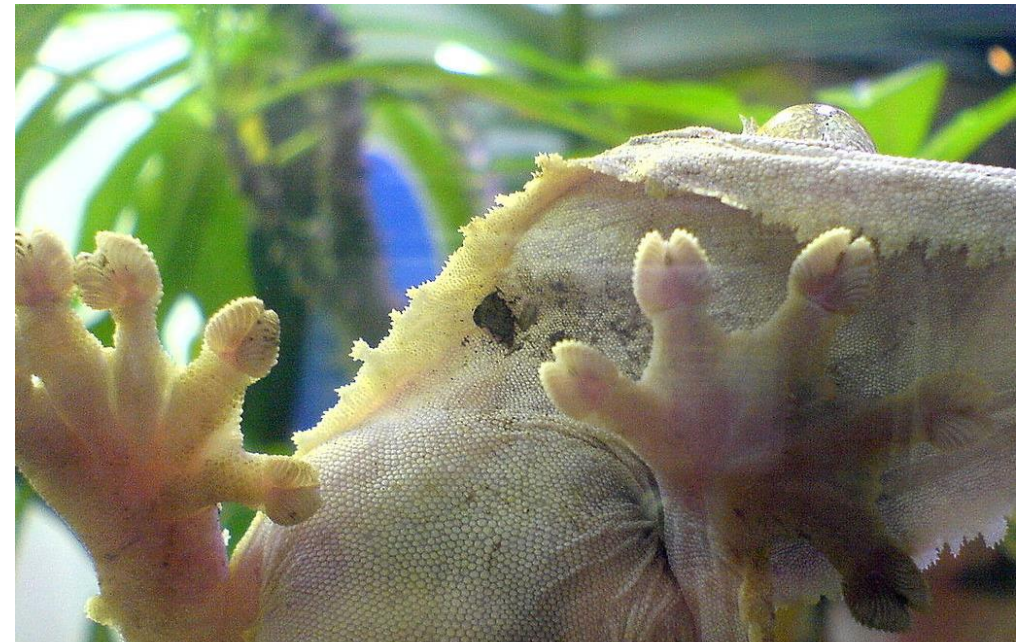
К «Ван-дер-Ваальсовым» силам как правило относят:

1. Отталкивание исключенного объема.
2. Электростатические взаимодействия.
3. Индукционные взаимодействия (между наведенными диполями).
4. Дисперсионные взаимодействия (Лондонские силы).

Основной вклад

Основные свойства взаимодействий Ван-дер Ваальса:

- Слабые (намного слабее чем ковалентные или ионные связи).
- Аддитивны (не насыщающиеся).
- Всенаправленны (нет выделенного направления).
- Короткодействующие (порядка размера молекулы).
- Не зависят от температуры.



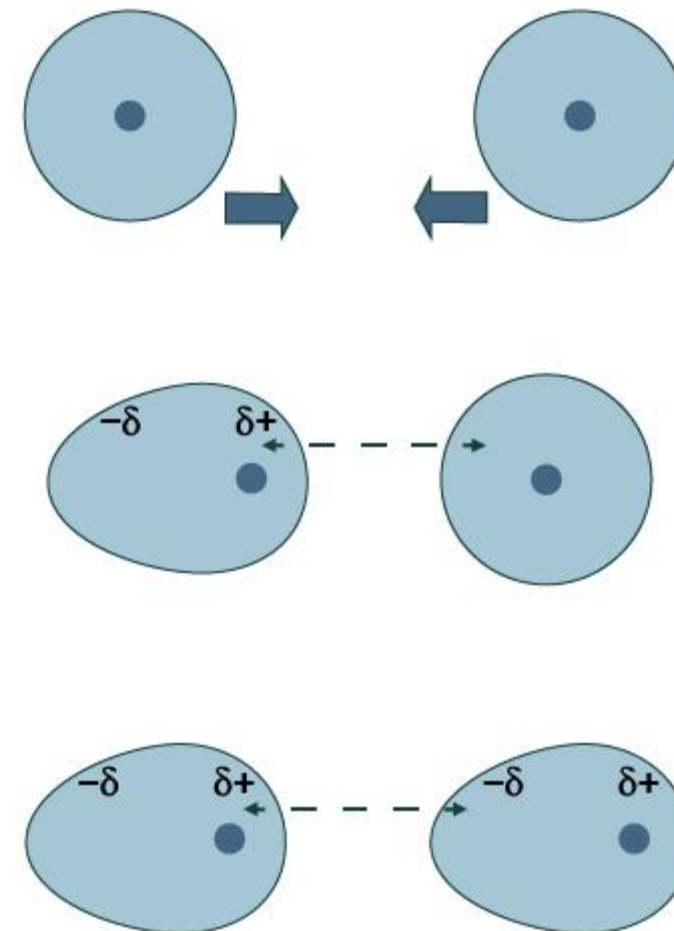
# Дисперсионные силы Лондона

Fritz London (1900-1954), в 1930 году объяснил притяжение между симметричными молекулами и атомами.

С помощью квантовой механики (стационарная теория возмущений второго порядка) вывел закономерность для двух взаимодействующих нейтральных атомов:  $F \sim 1/R^6$

- Вызваны флуктуациями электронной плотности и соответствующей «моментальным» отклонением электронной плотности в соседних атомах.
- Дисперсионные силы имеют квантовую природу, но относятся к классическим взаимодействиям.

$$E_{AB}^{\text{disp}} \approx -\frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \frac{\alpha'_A \alpha'_B}{R^6}$$



## THE GENERAL THEORY OF MOLECULAR FORCES.

BY F. LONDON (*Paris*).

*Received 31st July, 1936.*

Following Van der Waals, we have learnt to think of the molecules as centres of forces and to consider these so-called *Molecular Forces* as the common cause for various phenomena: The deviations of the gas equation from that of an ideal gas, which, as one knows, indicate the

Более удобный вид учета взаимодействия в полимерных системах:

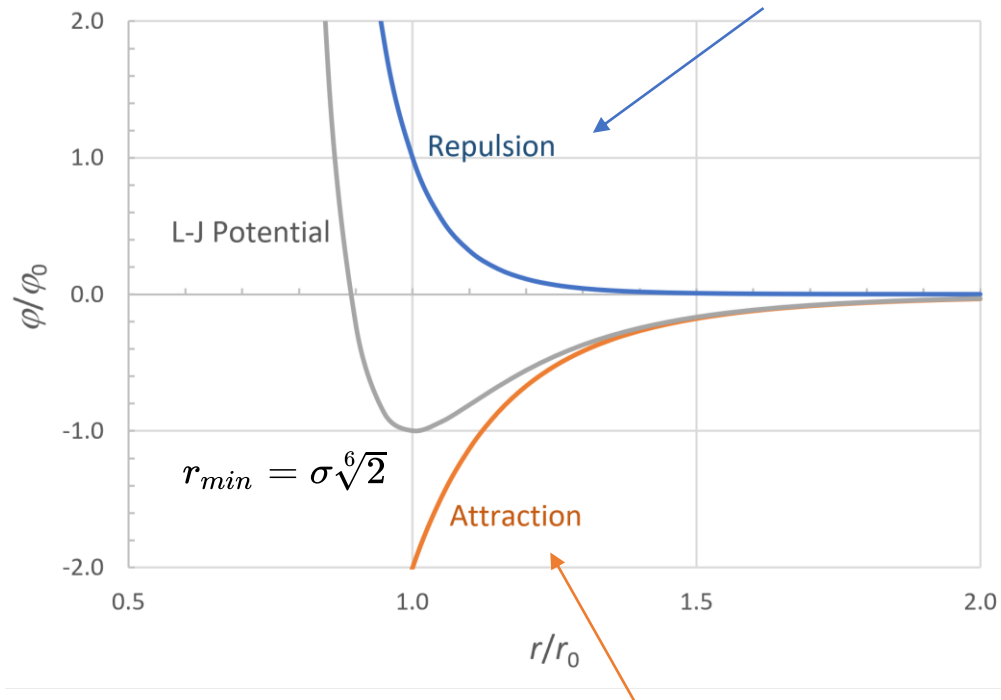
Потенциал Леннарда-Джонса  $U(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$

перекрытие электронных облаков молекулы

(обменное взаимодействие = исключенный объем)



Sir John Edward Lennard-Jones  
(1894 - 1954)



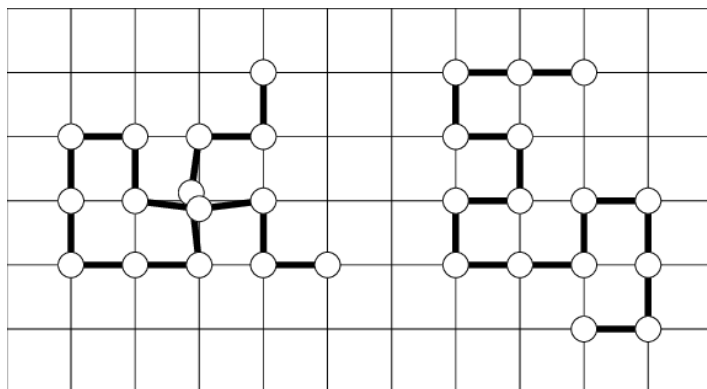
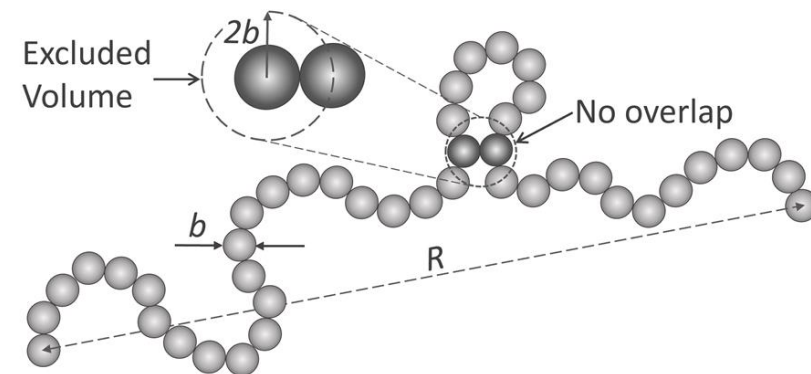
диполь-дипольное индуцированное взаимодействие  
(силы Ван-дер-Ваальса)

Такой простой вид потенциала позволяет описать всю фазовую диаграмму, включая кристаллы и сверхкритику.

# Проблема исключенного объема

Два мономерных звена не могут занимать один и тот же объем, однажды занятый объем «исключается» для других звеньев.

На первый взгляд, это лишь незначительное изменение конформации. Однако: полимерные клубки очень чувствительны к воздействиям, учет исключенного объема приводит к «набуханию» клубка



По аналогии со случайным блужданием проблема исключенного объема переходит в «блуждание без самопересечений» - **self-avoiding walk** (SAW)

Численный способ решить проблему «в лоб» - строить множество траекторий блуждания длиной  $N$ , и отбрасывать все у которых есть хотя бы одно пересечение. Таких траекторий будет намного меньше и в среднем они будут более развернутые.

Для характеристики изменений размера клубка введем «коэффициент набухания»  $\alpha$  – насколько наблюдаемый размер клубка  $R$  отличается от соответствующего

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

$\alpha < 1$

Globule



$\alpha \equiv 1$

Ideal Chain (Gaussian)

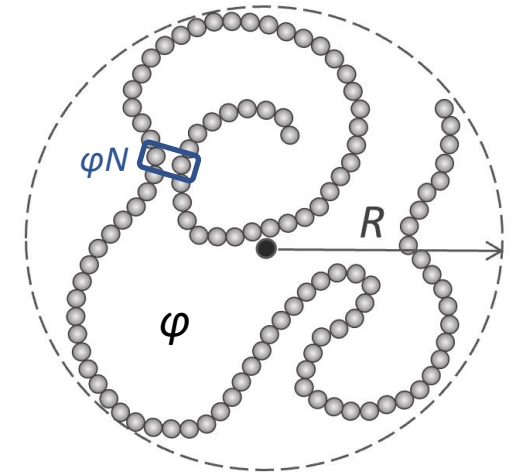


$\alpha > 1$

Swollen Chain (SAW)



# «Теория Флори» набухания полимерного клубка



Концентрация звеньев в идеальном клубке длиной  $N$ :  $\varphi \sim N^{-\frac{1}{2}}$

Число вероятных «парных» столкновений:  $N\varphi \sim N^{\frac{1}{2}}$

Рядом с каждой из  $N$  частиц другая частица находится с вероятностью  $\varphi$

Число «тройных» столкновений  $N\varphi^2 \sim 1$  – пренебрежимо мало, остальные еще реже.

Свободная энергия:  $F = U - TS$ , причем справедливо «вириальное разложение»  $U = V k_B T [\varphi^2 B + \varphi^3 C + \dots]$   
справедливо при  $\varphi \ll 1$

энергия взаимодействий  $\neq 0$  для цепи с исключенным объемом

$\approx 1kT$   
«Второй вириальный коэффициент»

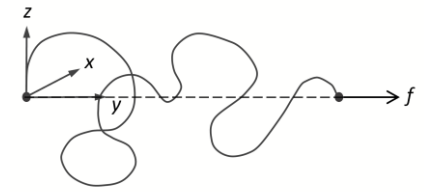
Обычно  $B$  растет с ростом температуры: притяжение ослабевает, играет роль только исключенный объем. При  $B = 0$  –  $\theta$ -точка ( $\theta$ -температура) – притяжение компенсируется отталкиванием, цепь становится идеальной.

$B = 0$  – идеальная цепь

$B > 0$  – набухание

$B < 0$  – коллапс

# «Теория Флори» набухания полимерного клубка



Свободная энергия:

$$F(\alpha) = U(\alpha) - TS(\alpha)$$

баланс упругости и набухания

В равновесии  $F = \min, \frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0$

Набухание за счет  
исключенного объема

Сопротивление набуханию за  
счет энтропийной упругости

$$F(\alpha) = \frac{k_B T B N^{\frac{1}{2}}}{l^3 \alpha^3} + \frac{3}{2} k_B T \alpha^2$$

$$U(\alpha) = V k_B T \varphi^2 B \approx \frac{k_B T B N^{\frac{1}{2}}}{l^3 \alpha^3}$$

$$S(\alpha) \approx -\frac{k_B 3R^2}{2Nl^2} = -\frac{3}{2} k_B \alpha^2$$

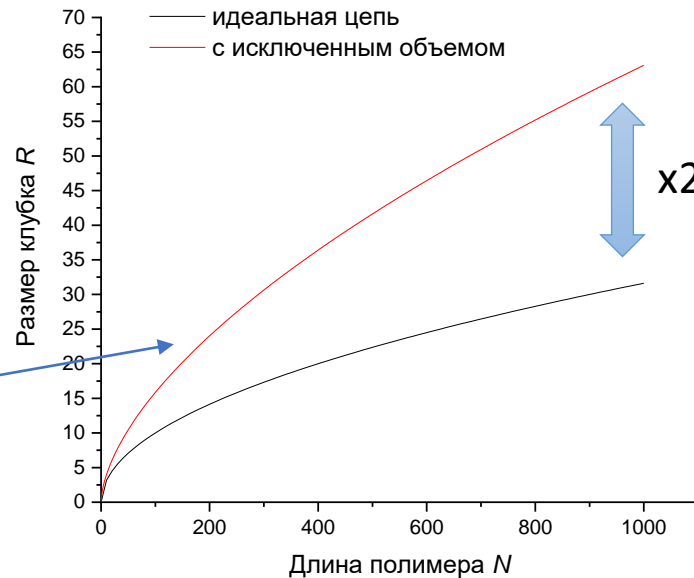
$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = -3 \frac{k_B T B N^{\frac{1}{2}}}{l^3 \alpha^4} + 3k_B T \alpha = 0$$

$$V \approx R^3 \quad \varphi \approx \frac{N}{R^3}$$

$$R \approx \alpha l N^{\frac{1}{2}}$$

$$\alpha_{eq} = \left( \frac{N^{\frac{1}{2}} B}{l^3} \right)^{\frac{1}{5}} \sim N^{\frac{1}{10}}$$

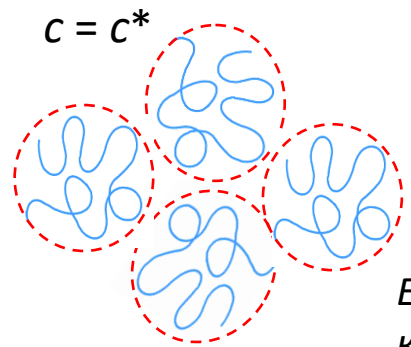
$$R \approx \alpha R_0 \sim N^{\frac{1}{10}} N^{\frac{1}{2}} \sim N^{\frac{3}{5}}$$



Коэф. набухания не константа, он  
зависит от длины цепи.



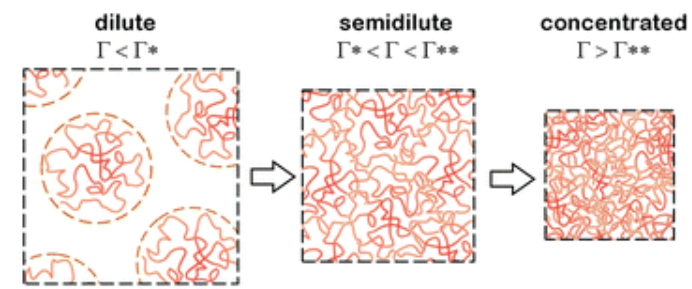
# Концентрированные полимерные растворы и теорема Флори



$$c^* \sim \frac{N}{R^3} \sim N^{-\frac{4}{5}}$$

Очень маленькие концентрации, почти  $1/N$

Если при набухании клубок увеличил размер вдвое, то концентрация перекрытия изменилась на порядок.

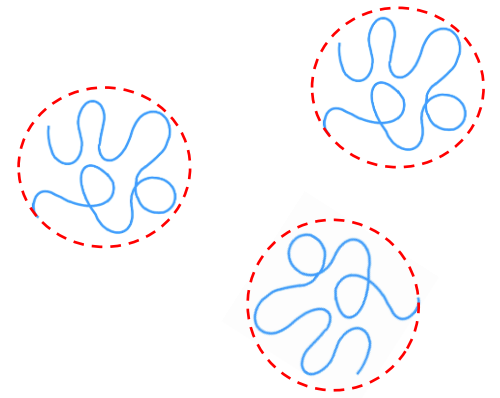


Что происходит при превышении концентрации  $c^*$ ? Цепи начинают мешать набухнуть друг-другу.

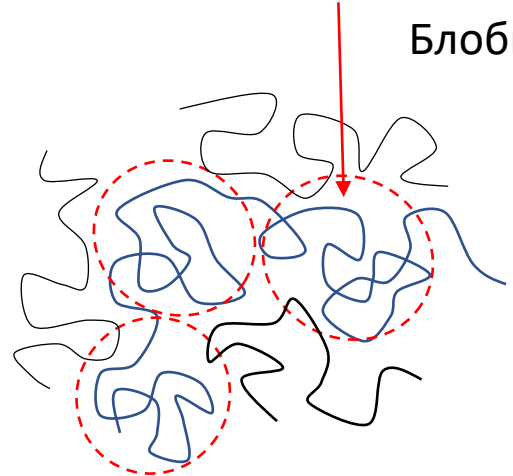
Но вначале это заметно только на больших масштабах, больших чем характерный «блоб».

«Блоб» - характерный участок цепи длиной  $g^*$  и размером  $\xi^*$

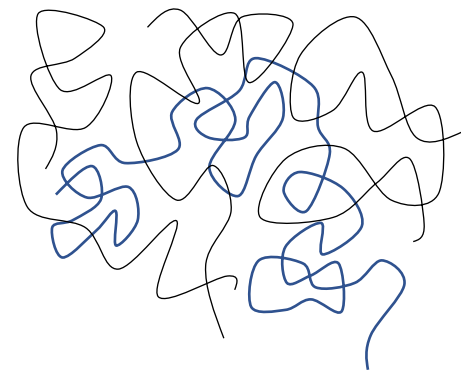
Блобы не чувствуют друг-друга, поэтому образуют гауссову цепь



$c^*$

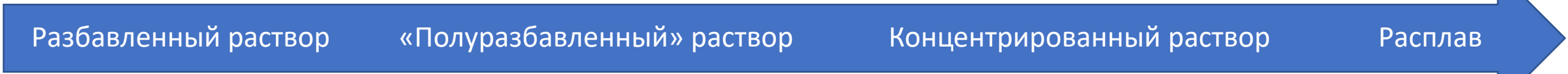


$c^{**}$



Теорема Флори:  
в расплаве все цепи  
становятся идеальными

100%



Разбавленный раствор

«Полуразбавленный» раствор

Концентрированный раствор

Расплав

## Контрольные вопросы

1. Чему равен модуль упругости резины при малых деформациях?
2. Какие причины вызывают отклонение реальных измерений от теоретической зависимости?
3. Какой вид имеет потенциал Леннард-Джонса?
4. Что такое коэффициент набухания?
5. Что такое вириальное разложение?
6. Какие значения может принимать второй вириальный коэффициент?
7. Чему равен размер набухшего полимерного клубка?
8. Чему равна концентрация перекрывания для набухших полимерных клубков?
9. Что такое «блб» в полуразбавленном растворе?
10. О чем говорит теорема Флори?

# На следующей лекции: переход клубок-глобула

Рассмотрим теперь случай притяжения:  $\mathbf{B} < 0$  ( $T < \theta$ ).

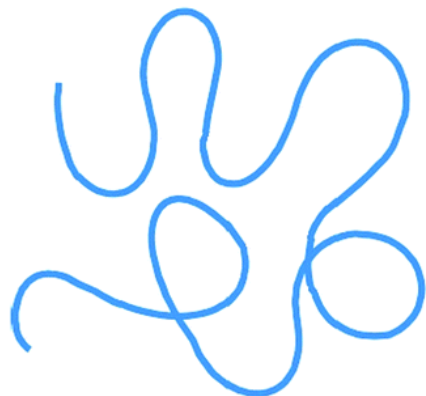
В этом случае надо рассматривать следующее приближение вириального разложения, обычно  $\mathbf{C} > 0$ .

$$F(\alpha) = U(\alpha) - TS(\alpha)$$

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

Энергетический вклад:

$$U(\alpha) \sim R^3 k_B T (\varphi^2 \mathbf{B} + \varphi^3 \mathbf{C}) \sim k_B T \left[ \frac{N^{\frac{1}{2}} \mathbf{B}}{l^3 \alpha^3} + \frac{\mathbf{C}}{l^6 \alpha^6} \right]$$



coil



globule

Энтропийный вклад:

