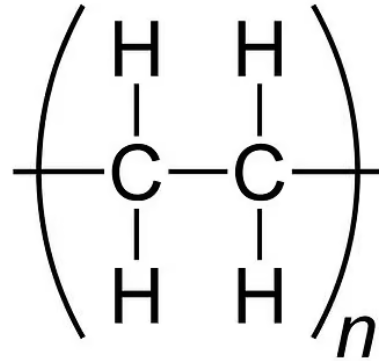


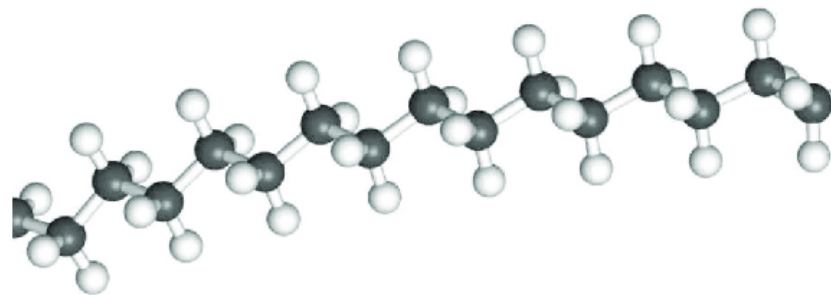
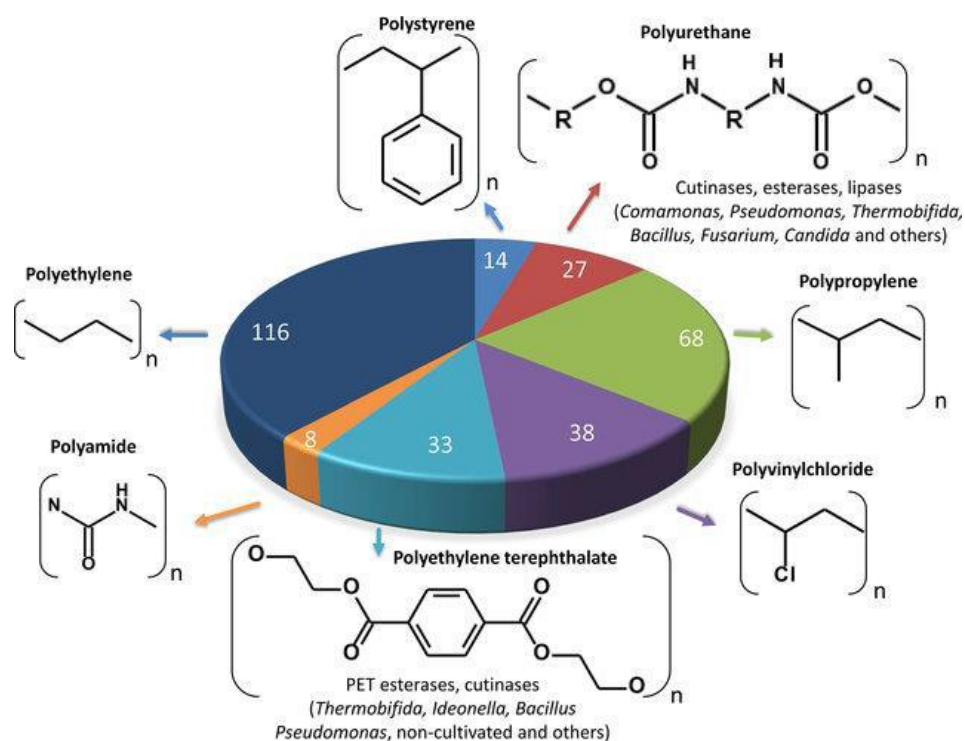
А.В.Чертович  
Введение в физику полимеров, лекция1.



Кто такие полимеры?

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

Структура мирового производства:



Структура потребления:



Мономер – вещество, из которого может получиться полимер.  
Мономерное звено – составная часть полимера.

Вообще говоря, полимером можно назвать не только молекулярные структуры.



Contents lists available at ScienceDirect

Physics Reports

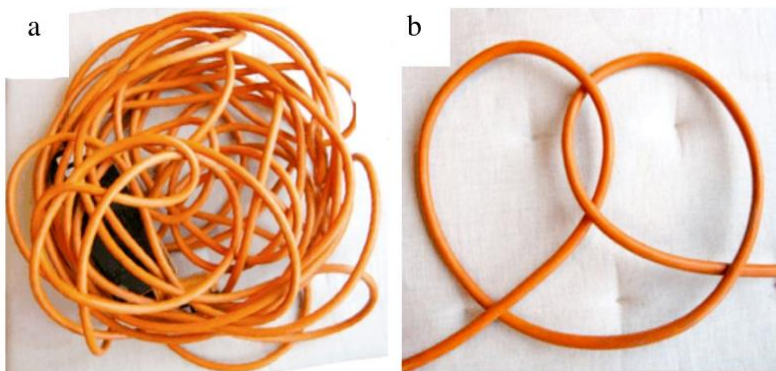
journal homepage: [www.elsevier.com/locate/physrep](http://www.elsevier.com/locate/physrep)

Physics Reports 504 (2011) 1–73

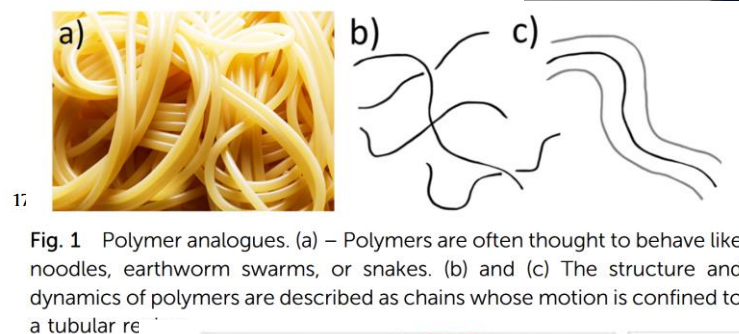


## Polymers with spatial or topological constraints: Theoretical and computational results

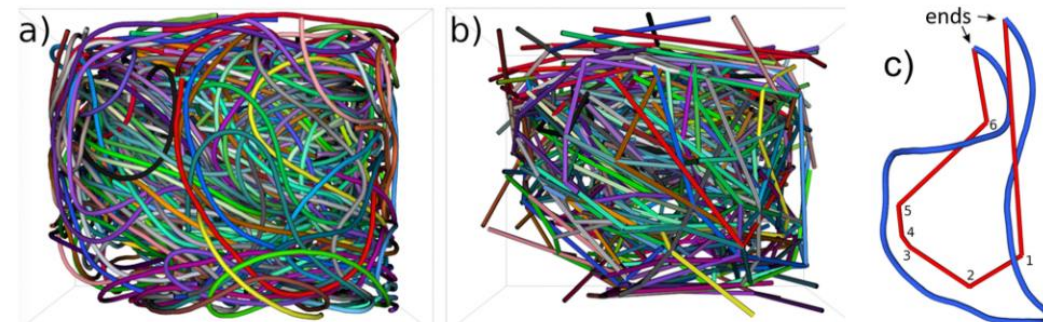
C. Micheletti et al. / Physics Reports 504 (2011) 1–73



**Fig. 18.** (a) A 10m extension lead taken from the cupboard where it was stored. When the cable ends are attached to the power socket and to the Hoover cable its entanglement is trapped in the form of a knot that can be of considerable complexity. The knot cannot be removed unless one of the cable ends is released and suitably passed through the tangle. By spreading out the cable in (a) so to simplify the geometry of the trapped knot, we recognize the  $4_1$  knot, see panel b. In our experience the knot complexity in the extension cord increases as it is repeatedly used and stored away (that is before our spouses force us to get up from the couch and engage the endless battle against the cable configuration entropy!).



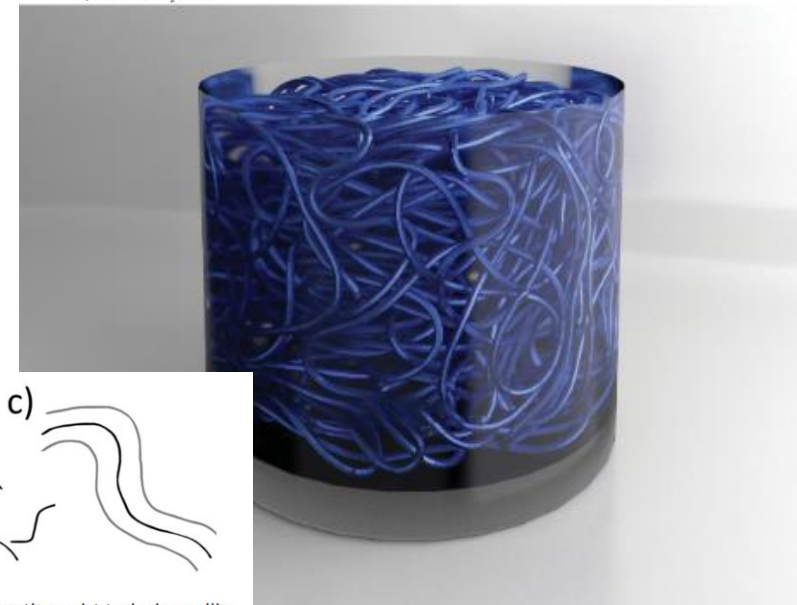
**Fig. 1** Polymer analogues. (a) – Polymers are often thought to behave like noodles, earthworm swarms, or snakes. (b) and (c) The structure and dynamics of polymers are described as chains whose motion is confined to a tubular re



**Fig. 2** Topological analysis. (a) An assembly of 130 linear bands of type A and (b) their primitive path (PP) reductions obtained by the Z1 algorithm. The label color is preserved between the original bands and the corresponding primitive paths. (c) An isolated band of this assembly (in blue) together with its associate PP (in red). The corners in the PP, labelled by numbers, are associated with entanglements. Note that the orientation of the band in panel (c) has been inverted due to space limitations (the ends of the band do not rest on the cap of the container, but on the cylindrical wall instead).

Soft Matter

rsc.li/soft-matter-journal



ISSN 1744-6848

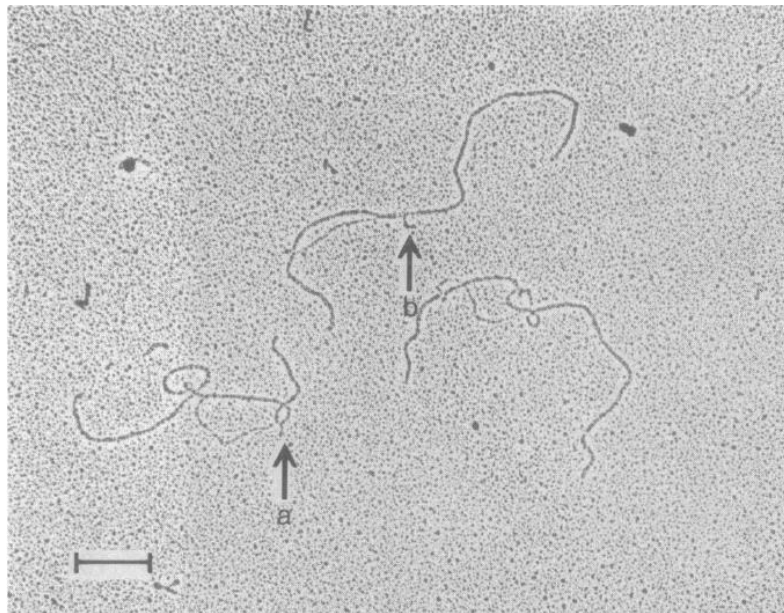
Volume 19  
Number 20  
28 May 2023  
Pages 3529–3758



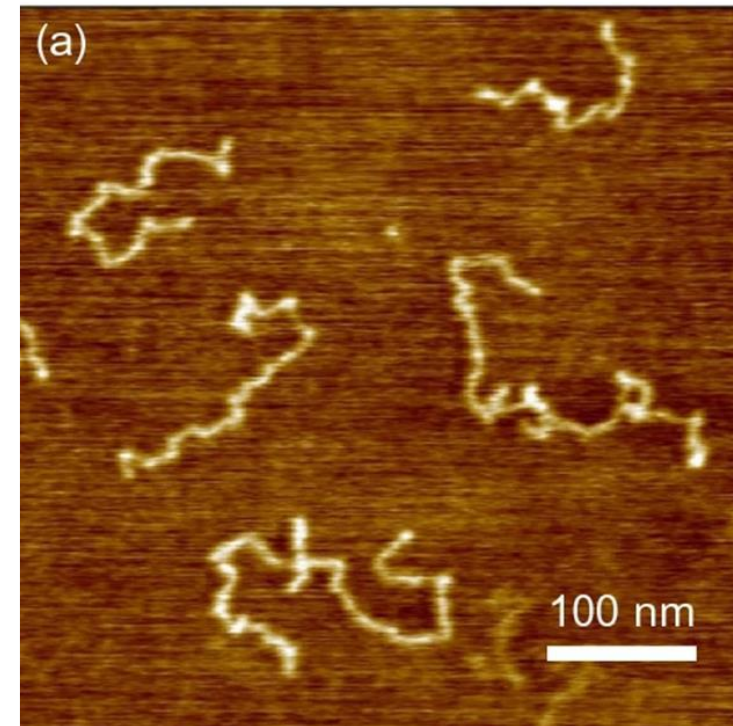
# Полимеры в микроскопе

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

# Клубок? Глобула? Конформация?

глобула



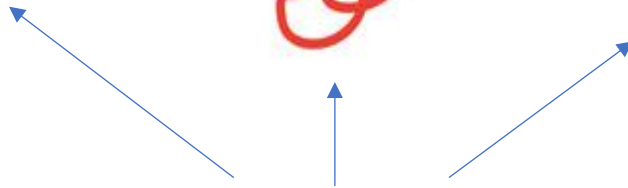
клубок



набухший клубок



конформации



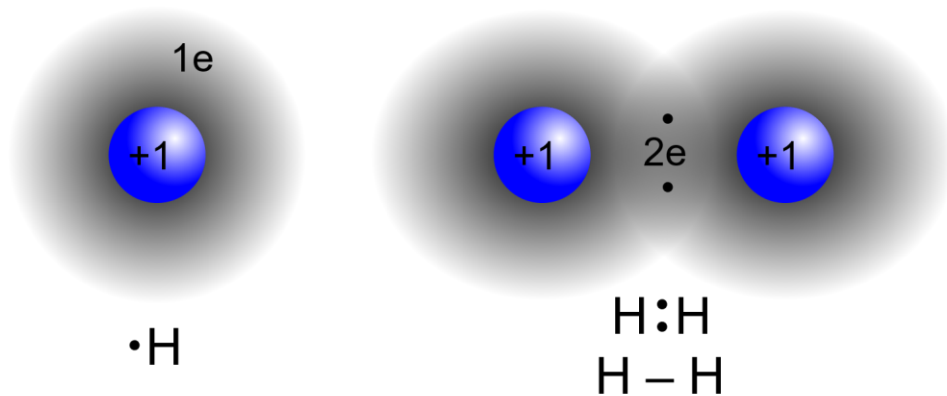
Похоже на глобулу?



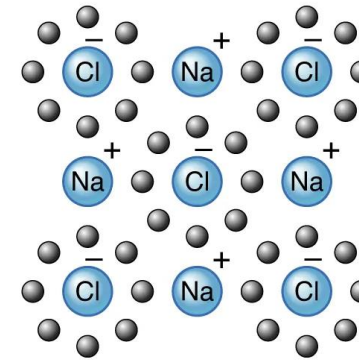
Похоже на клубок?

# Что такое ковалентная связь? Какова ее длина?

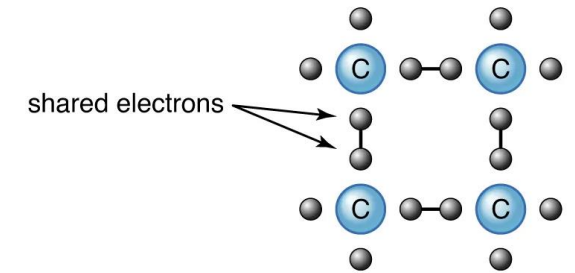
## Обобществление «валентных» электронов



## Виды молекулярных связей

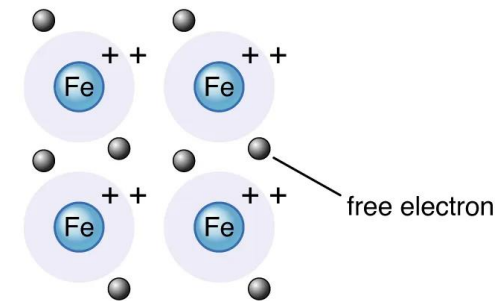
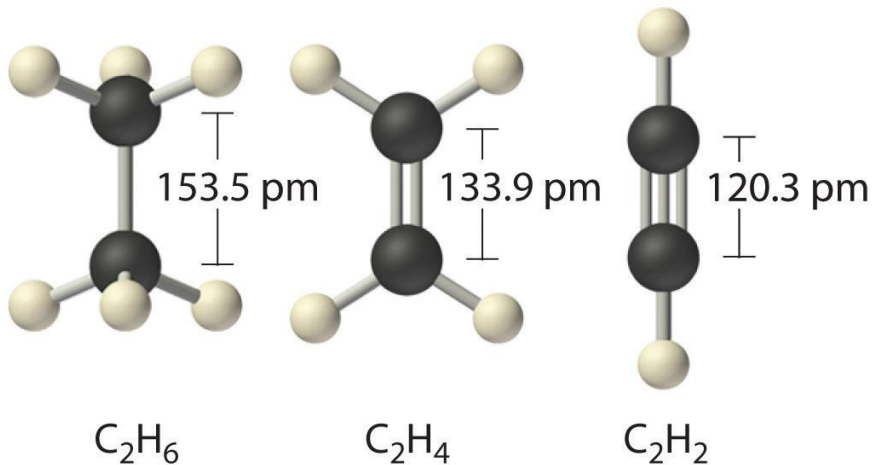


Ионная

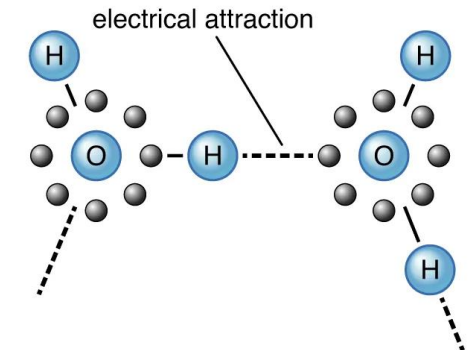


Ковалентная

## Характерные размеры:



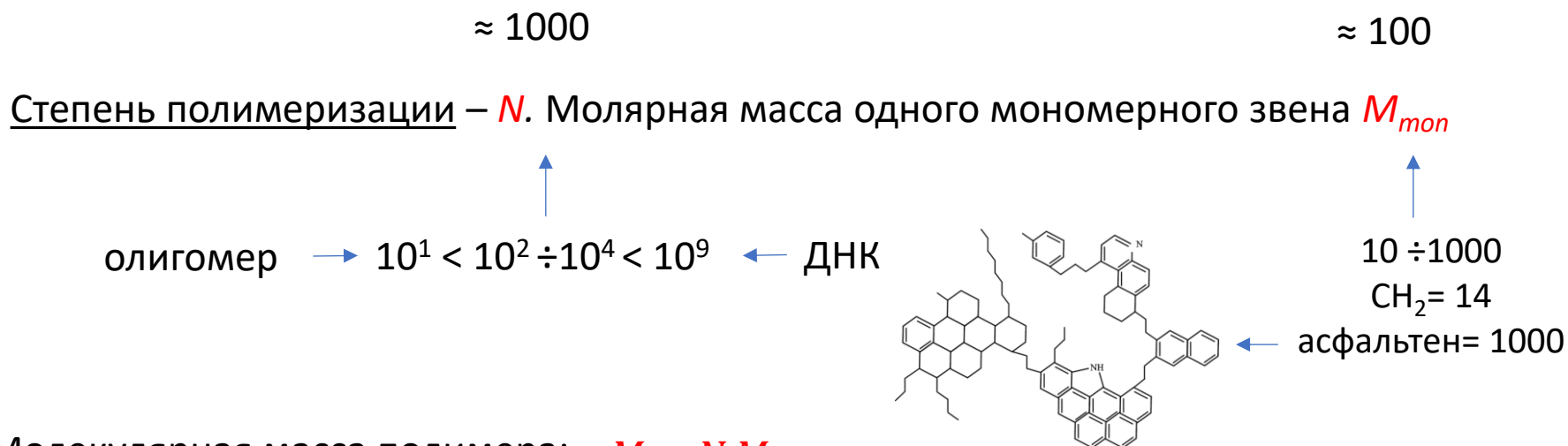
Металлическая



Водородная

# Основной параметр полимера – его длина $N$

Молекулярная масса = длина = размер? Нет!



Молекулярная масса полимера:  $M = N M_{mon}$

Абсолютная молекулярная масса обычно измеряется в «дальтонах» (Da) = а.е.м.

Относительная молекулярная масса – в расчете на моль (г./моль) =  $M / N_{Av}$

Молярная молекулярная масса  $M$  – основной параметр, характеризующий полимерную молекулу для химика.

Типичные значения – килограммы, СВМПЭ – тонны.

Для физика обычно достаточно количество мономерных звеньев  $N \sim$  «контурная длина»

При этом размер молекулы не равен контурной длине, потому что она изгибается!

Джон Дальтон

англ. John Dalton



|                |                                                          |
|----------------|----------------------------------------------------------|
| Дата рождения  | 6 сентября 1766 <sup>[1][2][...]</sup>                   |
| Место рождения | Иглсфилд, Камберленд, Англия                             |
| Дата смерти    | 27 июля 1844 <sup>[3][1][...]</sup> (77 лет)             |
| Место смерти   | Манчестер, Англия                                        |
| Страна         | <span><span></span></span> Великобритания <sup>[1]</sup> |
| Научная сфера  | химия, физика, метеорология                              |
| Место работы   | Оксфордский университет                                  |
| Ученики        | Джеймс Прескотт Джоуль                                   |



# Как оценить или измерить длину полимерной цепи?

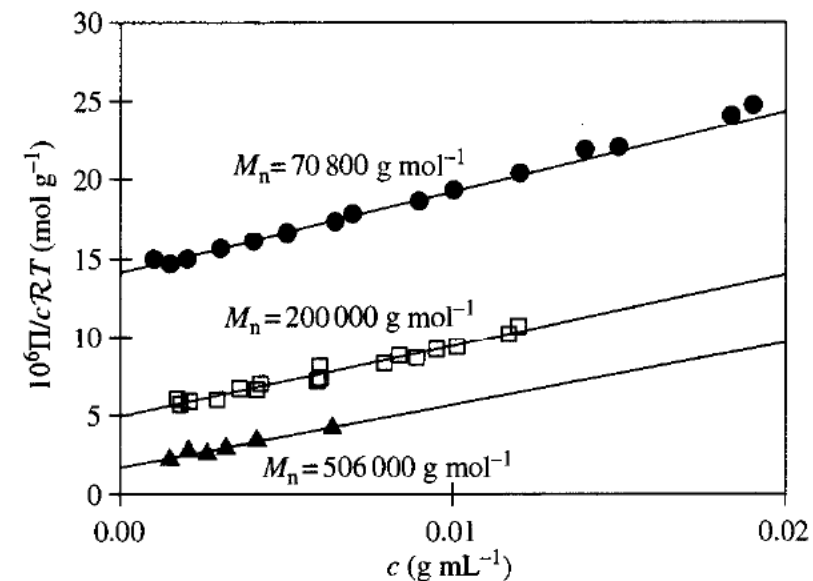
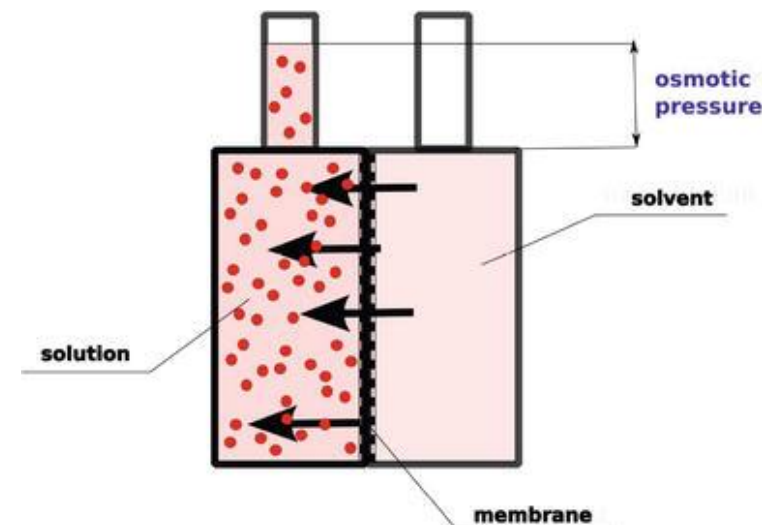
- По вязкости
- По осмотическому давлению
- С помощью гель-проникающего хроматографа
- Концентрация концевых групп (ИК или ЯМР)

**Осмотическое давление** (обозначается  $\pi$ ) — избыточное гидростатическое давление на раствор, отделённый от чистого растворителя полупроницаемой мембраной

Формула Вант-Гоффа для низкомолекулярных веществ:  $\pi = cRT$ , где  $c$  — концентрация отделенного вещества.

Для полимера:  $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n}$  - для разбавленных растворов

для не очень разбавленных нужно учитывать форму клубка и взаимодействия:  $\pi = c \frac{RT}{M_n} + \beta c^2 + \dots$



Пересечение с осью ординат молекулярная масса, угол наклона — второй вириальный коэффициент.



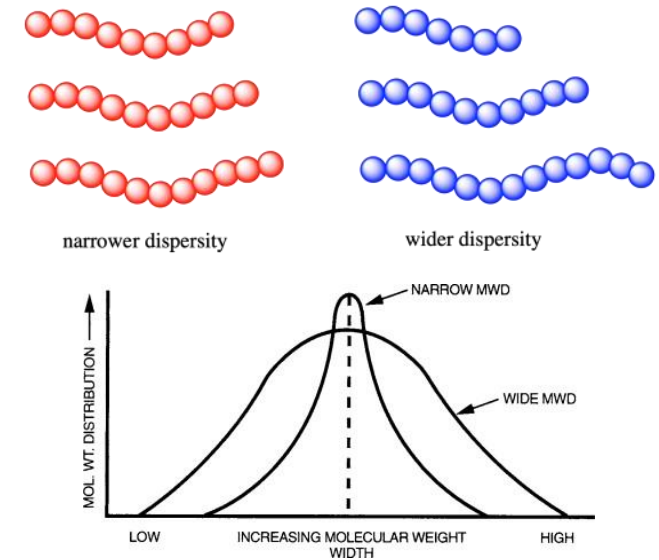
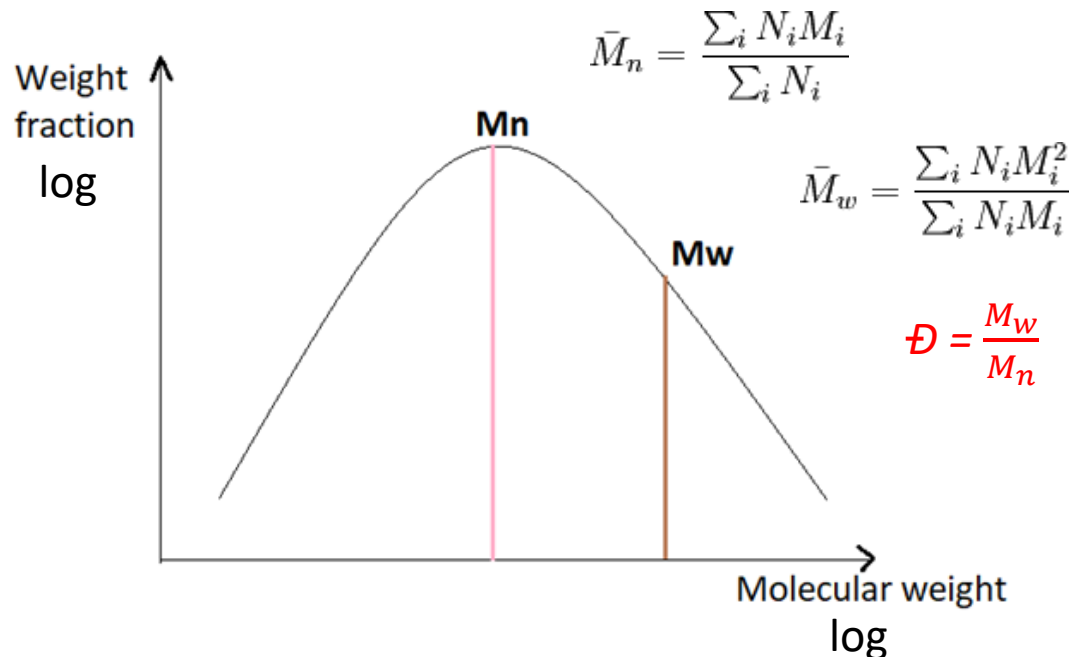
# Молекулярно-массовое распределение. Дисперсность.

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.

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



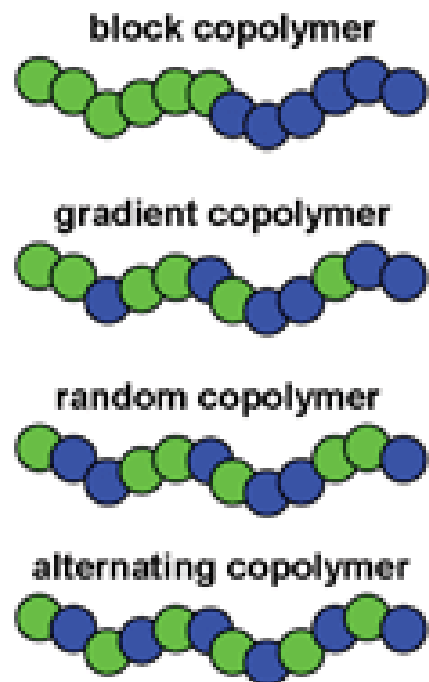
Характерные значения дисперсности:

$D = 1.0$  – биологические макромолекулы, идеальный монодисперсный полимер.  
 $\approx 1.1 - 1.4$  – контролируемая радикальная полимеризация.  
 $= 2.0$  поликонденсация.  
 $> 2.0$  радикальная полимеризация с побочными реакциями.

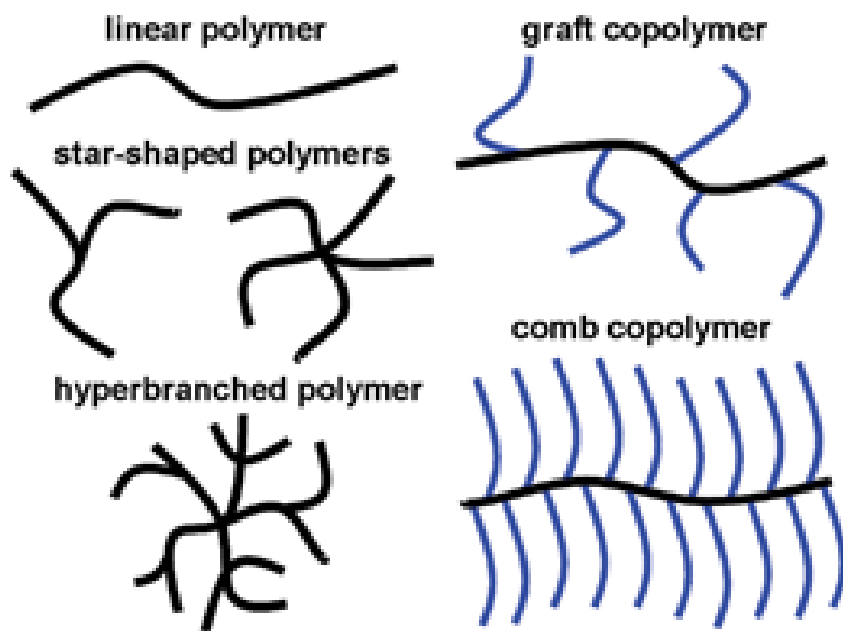
От дисперсности зависят все процессы самоупорядочения!

# Как еще можно охарактеризовать такие объекты?

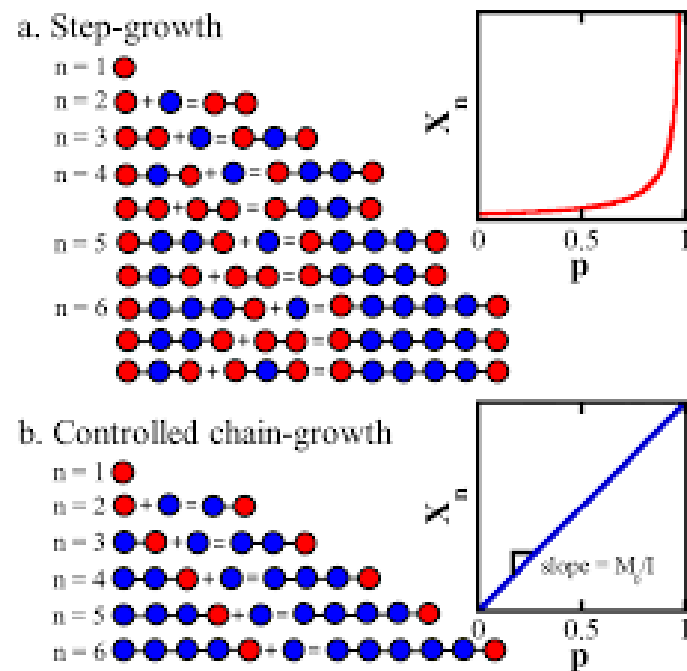
Классификация по архитектуре (топология, последовательность), по типу получения.



Меняется тип соединения  
фрагментов друг с другом



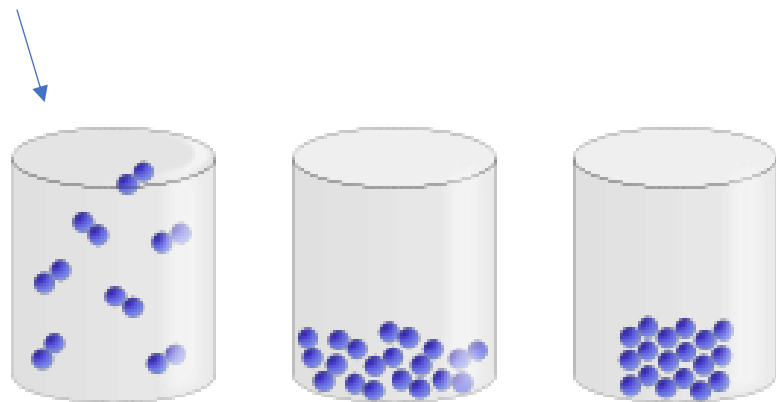
Меняется тип соединения  
фрагментов друг с другом



Меняется способ соединения  
фрагментов в цепь

Более привычные для физиков свойства:  
агрегатное состояние, концентрация, микроструктура.

Не существует, слишком  
большая молекулярная масса



Газ

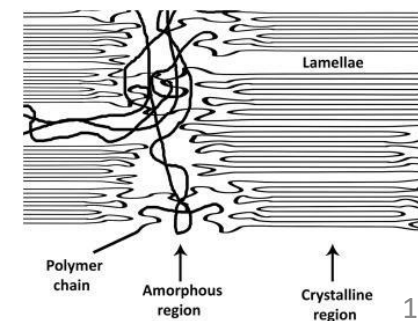
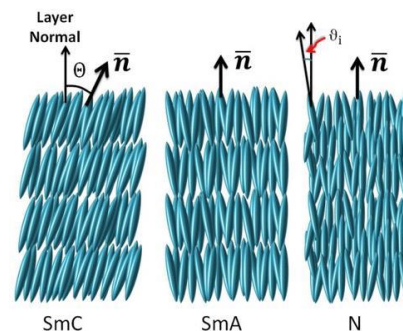
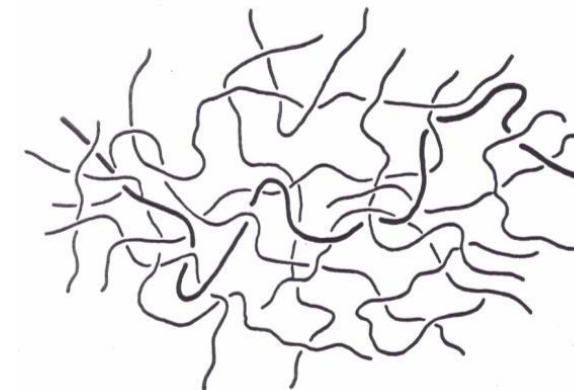
Жидкость

Твёрдое  
тело

Особое «вязкоупругое» состояние

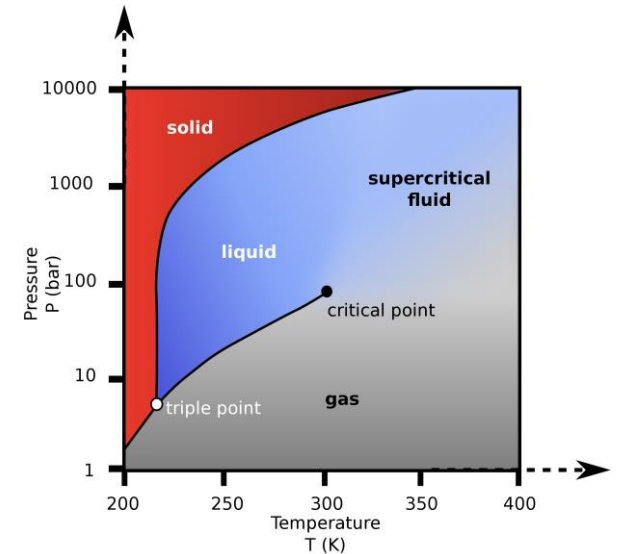
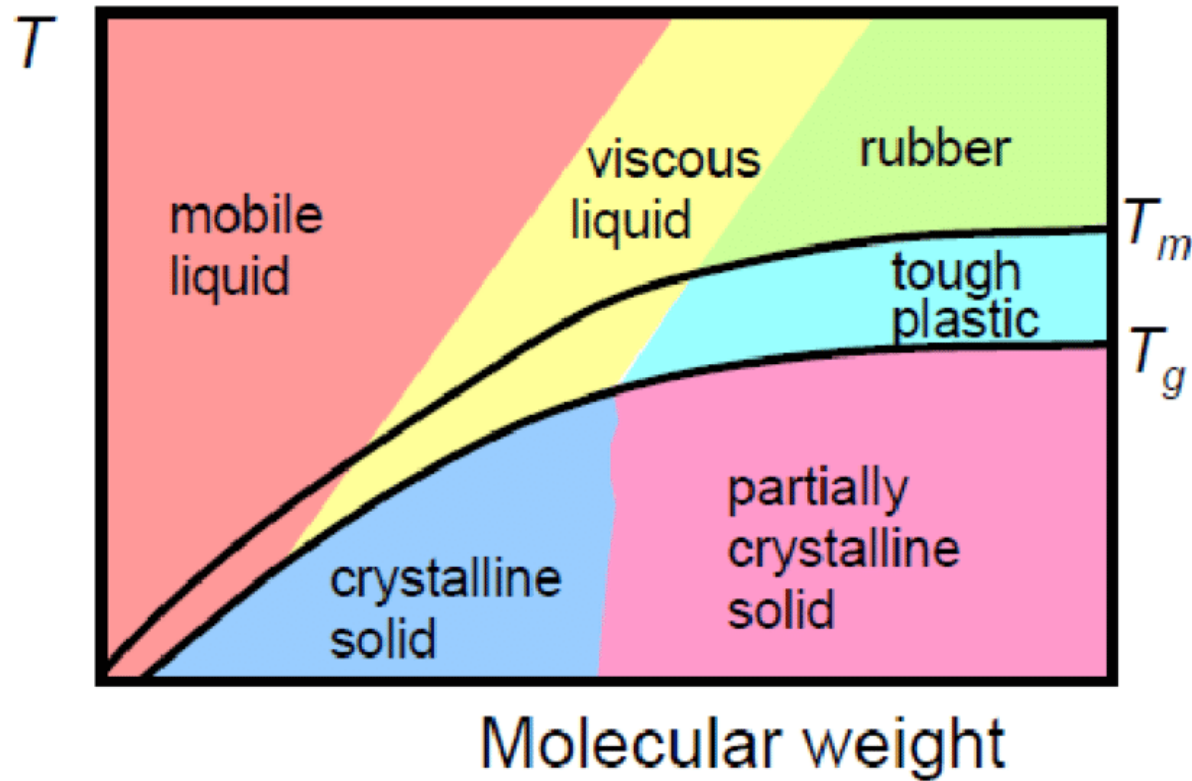
Аморфное – «стекло»

Кристаллическое – частичный  
кристалл или ЖК



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

## Новая переменная на фазовой диаграмме: длина полимера (молекулярный вес)



Классическая РТ-диаграмма

Начиная с некоторой молекулярной массы появляются новые свойства:

Газ конденсируется -> жидкость становится вязкой -> вязкоупругой -> упругой

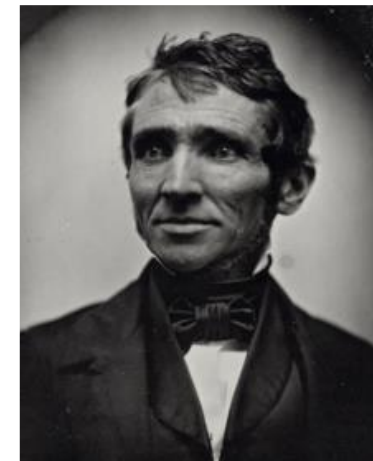
Кристалл -> частично кристаллическое вещество



# Исторический экскурс

## 1844: Чарльз Гудьер и вулканизация каучука

Проблема: изделия из натурального латекса были липкие и непрочные.  
После «сшивания» полимер превратился в **резину**, прочный и удобный материал, в южной америке началась «каучуковая лихорадка».

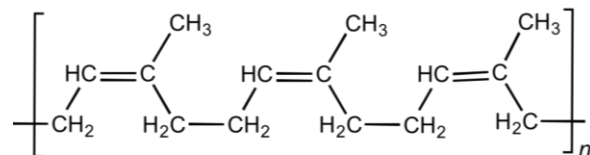


**Charles Goodyear**  
(1800 –1860)

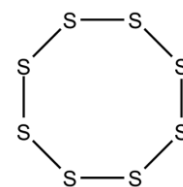


**United States Patent 2498(1844)**

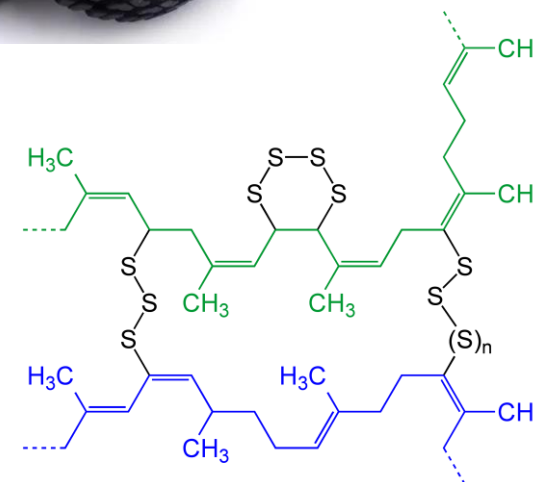
Не путать:  
*Resin* – смола  
*Rubber* – резина

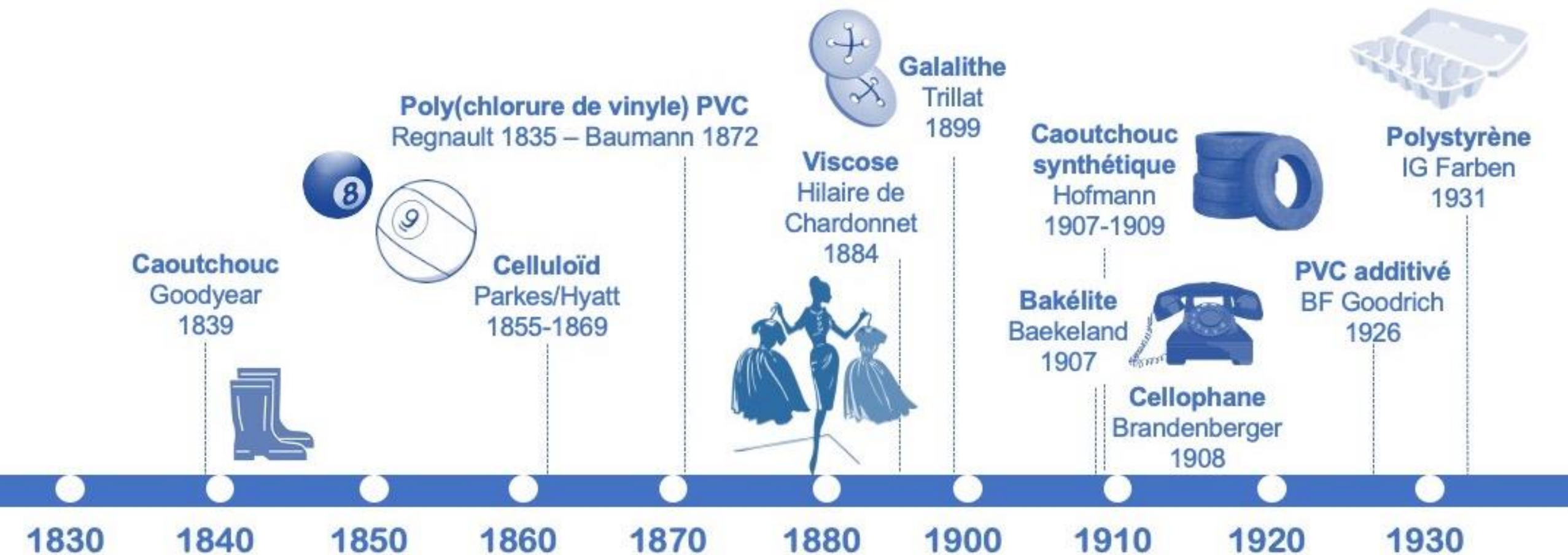


+



=





Первые 100 лет полимеры применялись без малейшего понимания строения молекул и сущности происходящих явлений.

# 1920: Герман Штаудингер и открытие макромолекул

Фактически науке о полимерах всего 100 лет!

В 1920-1922 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.

Признание факта существования очень длинных молекул далось с трудом. 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»*

Исторически полимеры были уделом химиков. Физиков в то время больше интересовала квантовая теория, радиоактивность и деление урана.



**Hermann Staudinger**  
**(1981 -1965)**

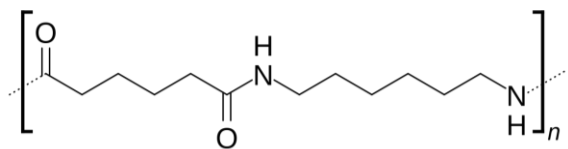
**Nobel Prize in Chemistry (1953)**

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.

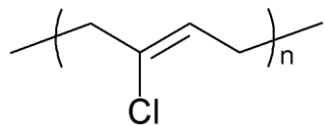


## 1930-е: Уоллес Карозерс, США



Нейлон 6,6 (1935)

Nylon = New York + London



Неопрен (1930)



Wallace Carothers (1896 -1937)

окончил жизнь самоубийством в расцвете карьеры в 40 лет



ARKEMA

■ - BASF

СИБУР



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..



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

В 1938 организовал первую в СССР лабораторию ВМС в ИОХ АН



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

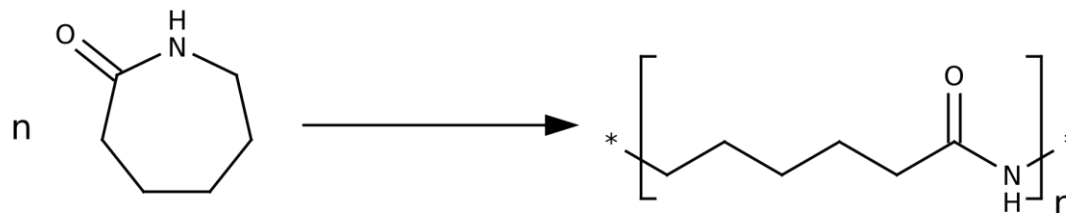
В 1955 создал кафедру ВМС на химическом факультете МГУ



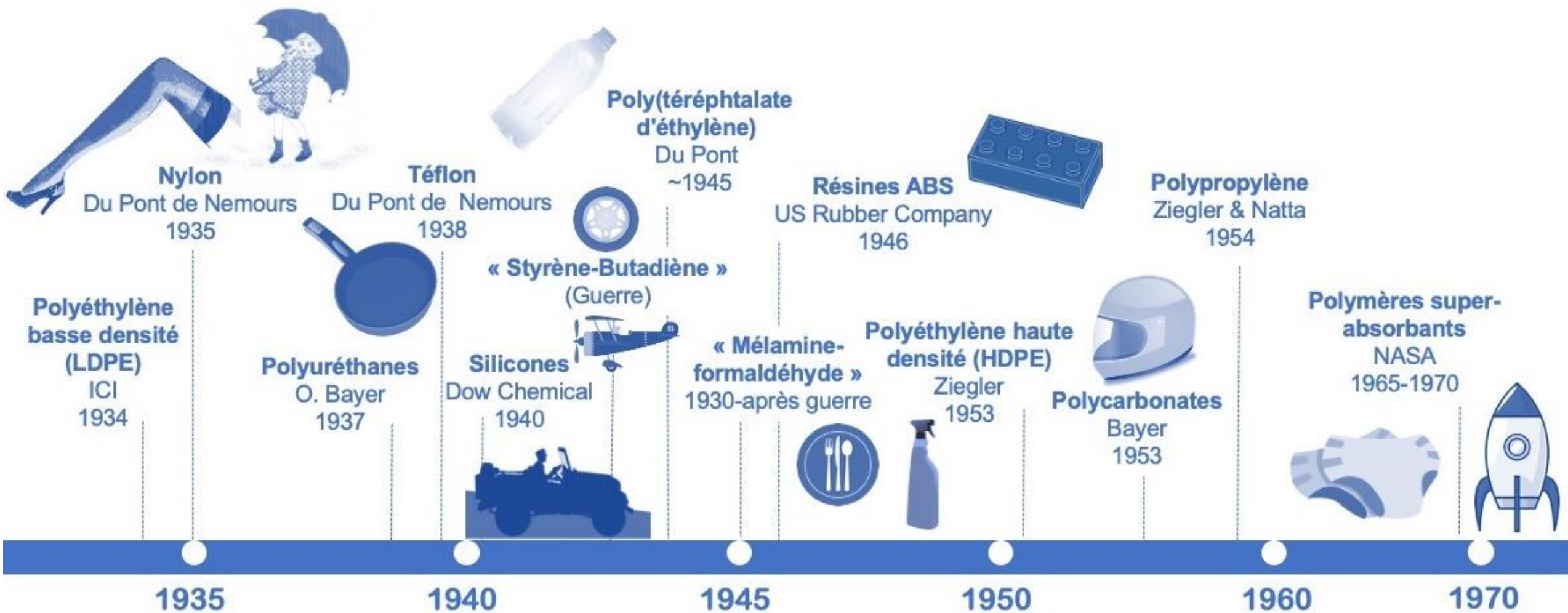
Александр Николаевич Несмеянов  
**(1899-1980)**

Ректор МГУ, Президент РАН, основатель ИНЭОС (1954)

Капрон вместо нейлона  
1942







# Пол Флори

## Основатель статистической физики полимеров

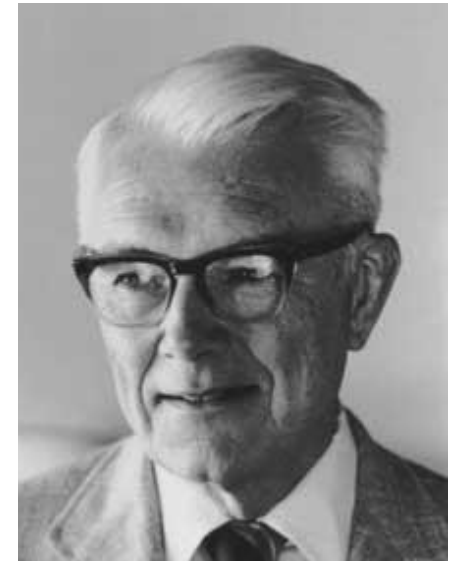
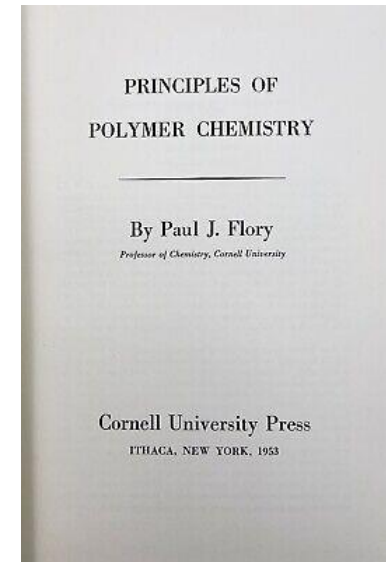
Автор первого учебника: Flory, Paul. (1953) *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca. N.Y.: Cornell University Press.

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.

Большая часть этого курса основана на его заделе.

Именем Флори названы: 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»

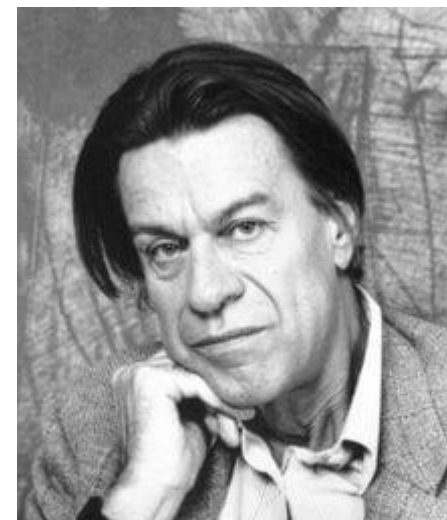
*Переведены на русский язык:*

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

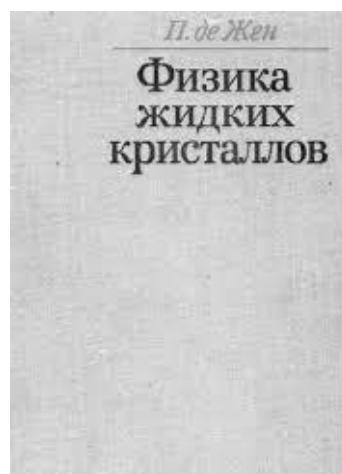
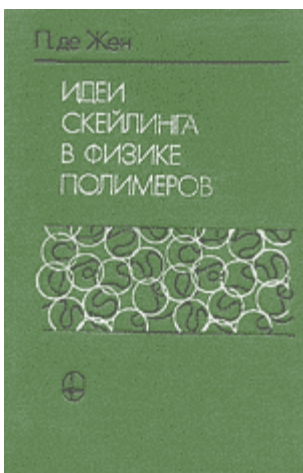
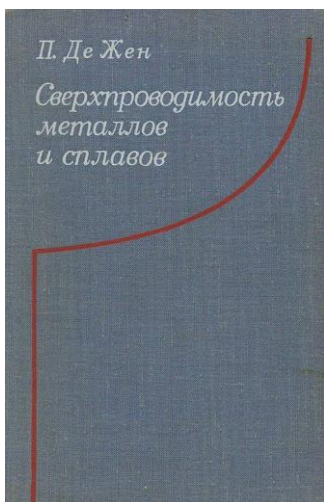
*де Жен П.-Ж. Физика жидких кристаллов. — М.: Мир, 1977.*

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

*де Жен П.-Ж. Хрупкие объекты. — М.: Мир, 2000.*



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



**Николай Сергеевич Ениколопов  
(1924-1993)**

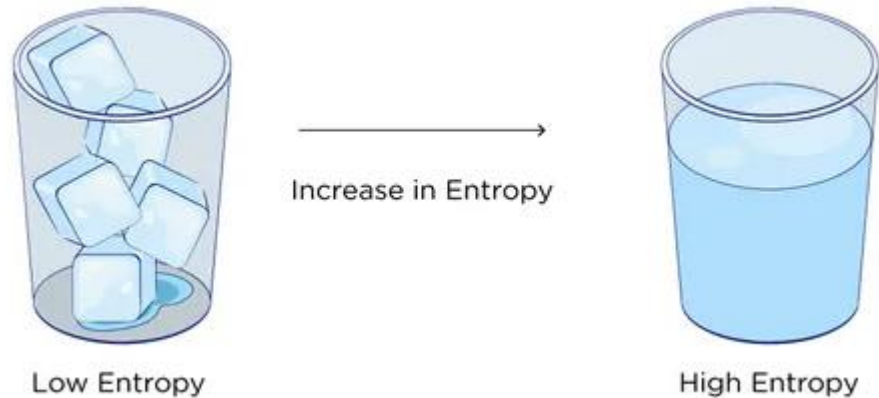
Ученик Семенова, основатель Института синтетических  
полимерных матреиалов (ИСПМ, Москва).  
Исследовал кинетику полимеризационных процессов,  
открыл реакцию передачи цепи с разрывом, технологии  
получения термопластов и композитов, предложил метод  
полимеризационного наполнения.



# Что нужно, чтобы построить статистическую физику макромолекул?

Начала термодинамики:

1. Законы сохранения.
2. Энтропия и свободная энергия.



Термодинамическое  
определение энтропии:

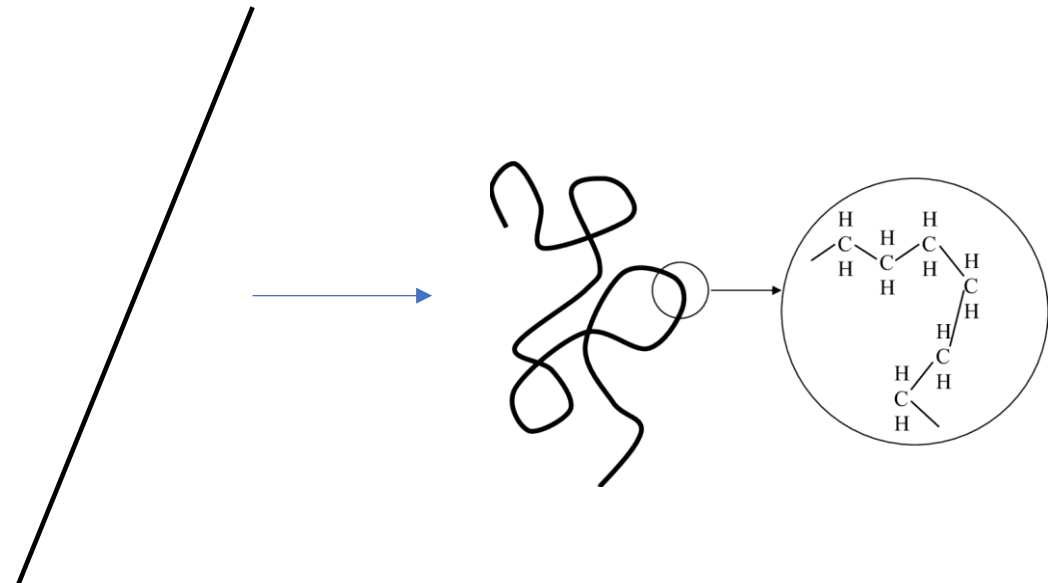
$$S = \int \frac{\delta Q}{T}$$

Статистическое  
определение энтропии:

$$S = k_B \ln \Omega$$

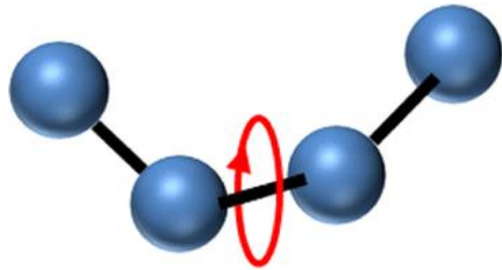
Полимерная специфика:

1. Цепочки длинные.
2. Цепочки гибкие.

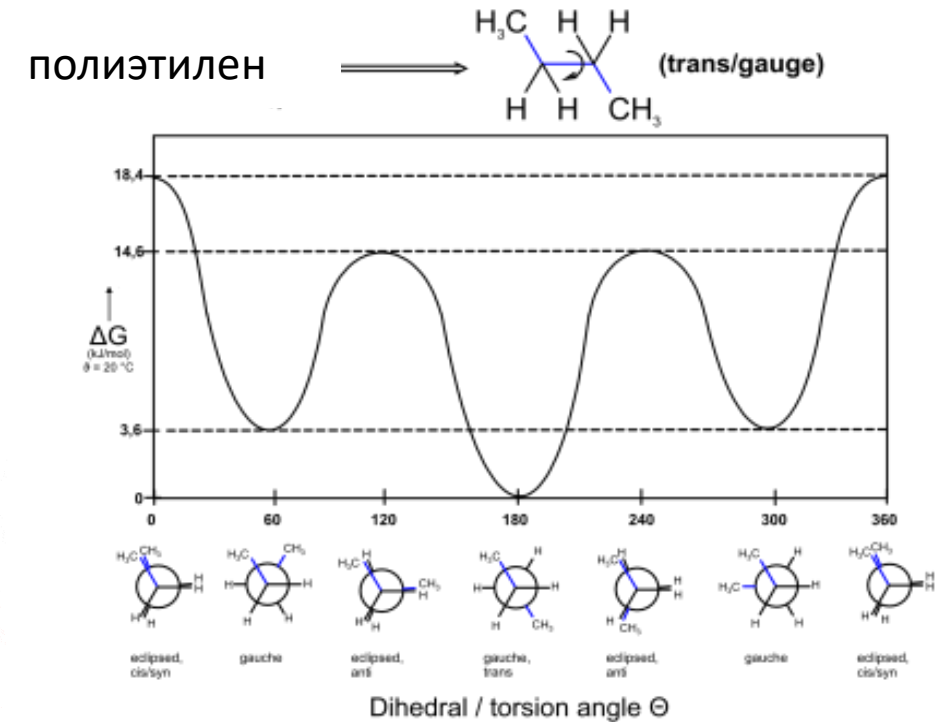
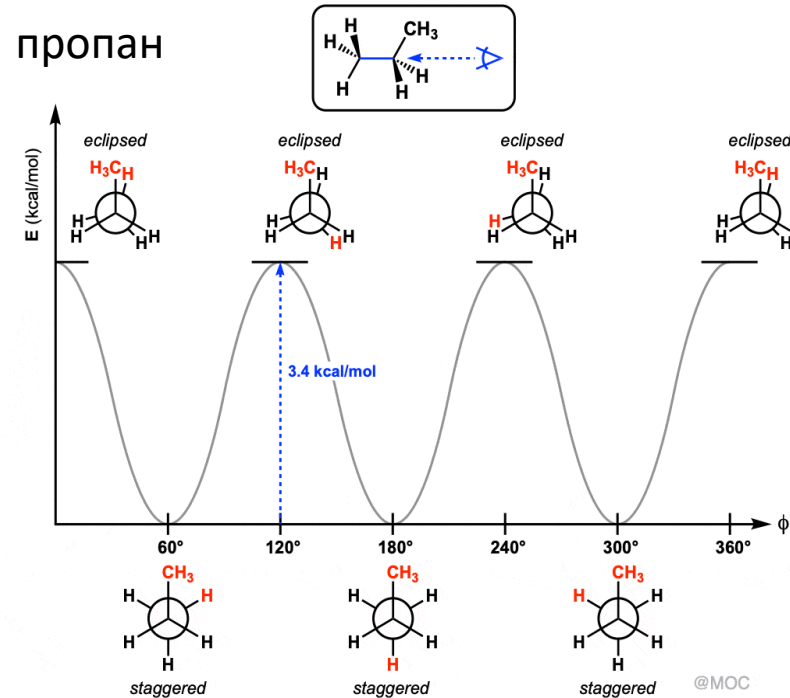


# Механизмы гибкости полимерной цепи

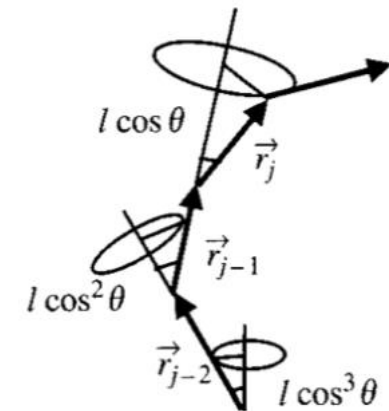
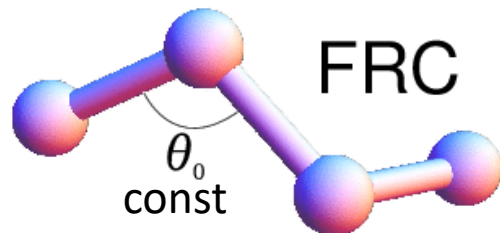
## 1. Поворотно-изомерный



Наиболее реалистичная модель.



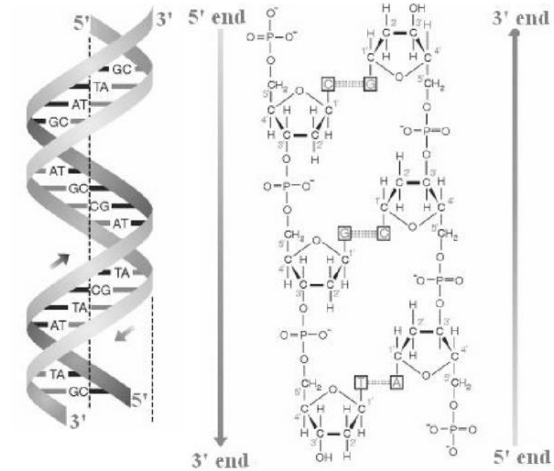
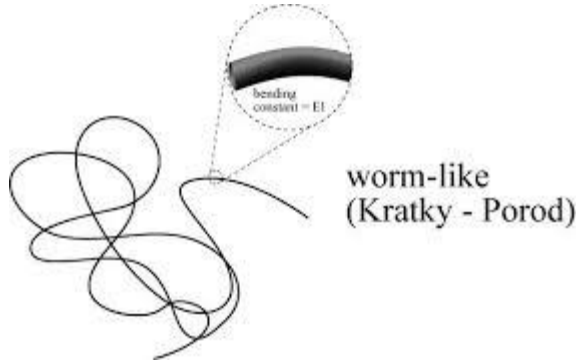
1.1. С фиксированным валентным углом – самая распространенная разновидность (Freely-Rotating Chain)



# Механизмы гибкости полимерной цепи

## 2. Персистентный (Persistent)

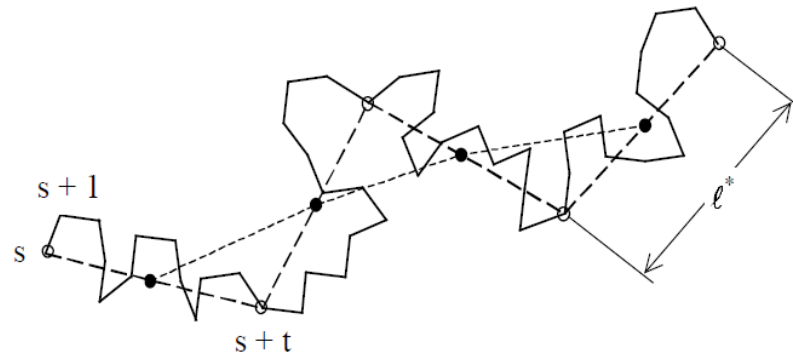
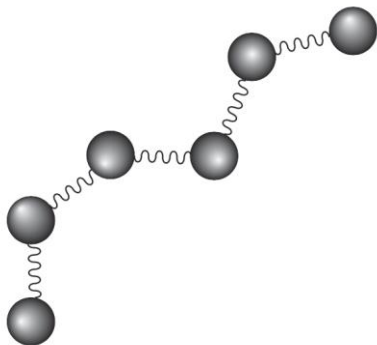
= червеобразный



Наиболее универсальный, работает в том числе для двойной спирали ДНК.

## 3. Свободно-сочлененный (Freely Jointed Chain)

= шарнирный



Наиболее простой, хорошо описывается теоретически.

## Сегмент Куна и персистентная длина

**Персистентная длина  $l_p$**  – расстояние вдоль по цепи, на котором цепочка «забывает» о первоначальном направлении.

$$\langle \cos \theta \rangle = e^{-\frac{s}{l_p}} \quad \text{или:} \quad l_p = a / |\ln \cos \gamma|$$

**Сегмент Куна  $l$**  – расстояние вдоль по цепи, на масштабе которого цепочка может считаться свободно-сочлененной.

$$l \equiv \frac{\langle R^2 \rangle}{Na} \quad \frac{l}{l_p} \approx 2$$

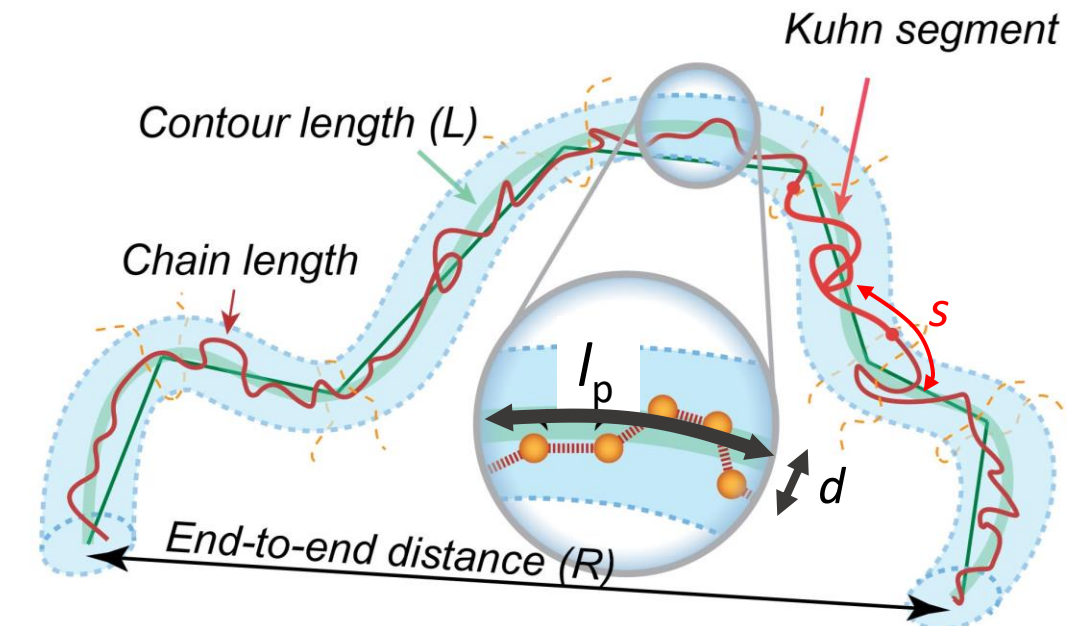
Персистентная длина – ясный физический смысл,  
сегмент Куна – удобное модельная характеристика.

## Гибкие и жесткие полимеры

**Гибкие полимеры:  $l \sim d$**

Полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид:

$$l \approx 1 \div 2 \text{ нм}, \quad \frac{l}{d} \approx 3 \div 5$$



$l_p$  = persistence length

$s$  = distance along the chain

Свойство мультипликативности:

$$\langle \cos \theta_{(s+s')} \rangle = \langle \cos \theta_{(s)} \rangle \langle \cos \theta_{(s')} \rangle$$

**Жесткие полимеры:  $l \gg d$**

Полиимиды, полисульфоны, ДНК (двойная спираль):

$$l \approx 20 \div 100 \text{ нм}, \quad \frac{l}{d} \approx 100 \div 500$$



# Идеальная полимерная цепь.

Рассмотрим только сам факт последовательного соединения звеньев друг с другом.

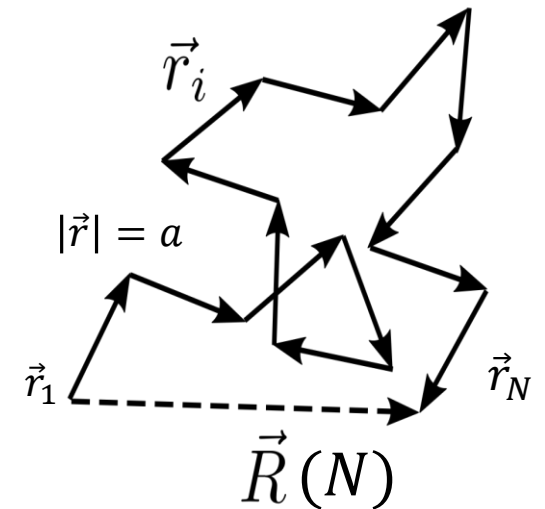
Аналог модели идеального газа: мономерные звенья не взаимодействуют друг с другом, не имеют исключенного объема, «шарнирный» механизм гибкости.

*Каков типичный размер  $R$  такой модельной цепи?*

Из соображений симметрии  $\langle R \rangle = 0$ , поэтому будем рассматривать  $\langle R^2 \rangle$

$$\langle R^2 \rangle = \left\langle \left( \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \vec{r}_i \vec{r}_j \rangle = \sum_{i=1, i=j}^N \langle \vec{r}_i^2 \rangle + 2 \sum_{1 \leq i < j \leq N} \sum_{i \neq j} \langle \vec{r}_i \vec{r}_j \rangle = Na^2$$

0



$R = a\sqrt{N}$  Характерный размер цепи гораздо меньше ее контурной длины!

## Важная аналогия с броуновским движением.

Случайные блуждания – стохастический процесс, описывающий траекторию из случайных шагов одинаковой длины на каком-либо пространстве.

Пример случайного блуждания – движение броуновских частиц.

### Центральная предельная теорема:

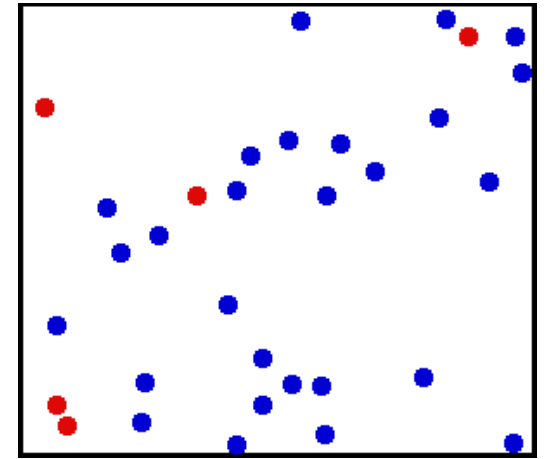
сумма независимых одинаково распределённых случайных величин имеет распределение, близкое к нормальному = распределение Гаусса.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$$

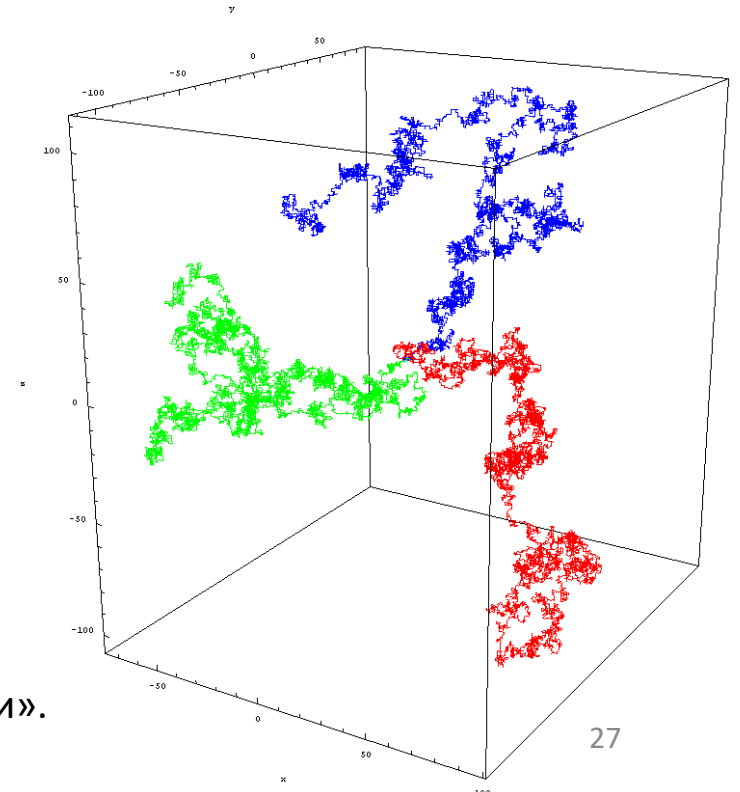
$\mu$  – математическое ожидание  
 $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение  
 $\sigma^2$  – дисперсия

траектория случайного блуждания = конформация идеальной цепи

Поэтому конформации в модели идеальной полимерной цепи часто называют «гауссовыми».



Random walk – случайное блуждание



# Свойства гауссовых конформаций

траектория случайного блуждания = конформация идеальной цепи

Может ли цепочка «вытянуться в струнку»?  
Да, но вероятность очень мала.

Все конформации имеют одинаковую энергию и равновероятны.

Вероятность цепочки длиной  $N$  иметь расстояние между концами  $R$ :

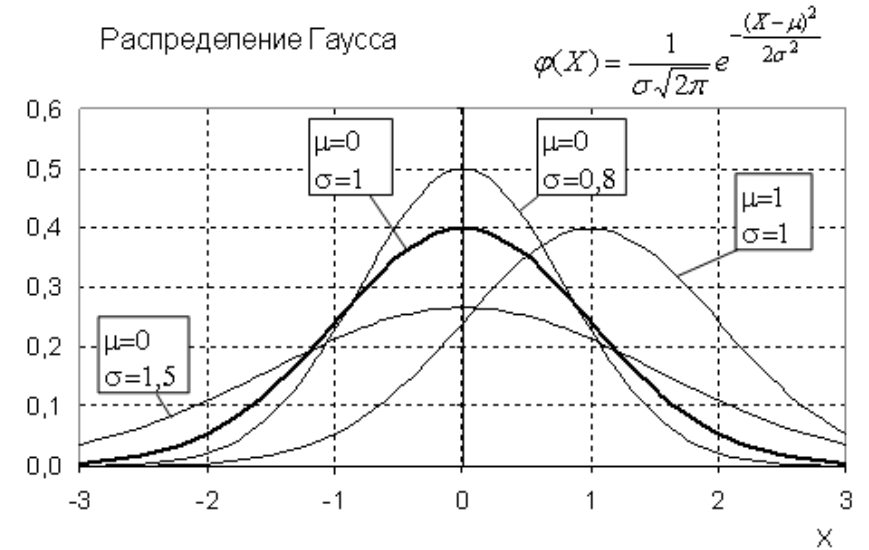
$$P_N(R) = \left( \frac{2\pi N a^2}{3} \right)^{-\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{3R^2}{2Na^2} \right)$$

3D

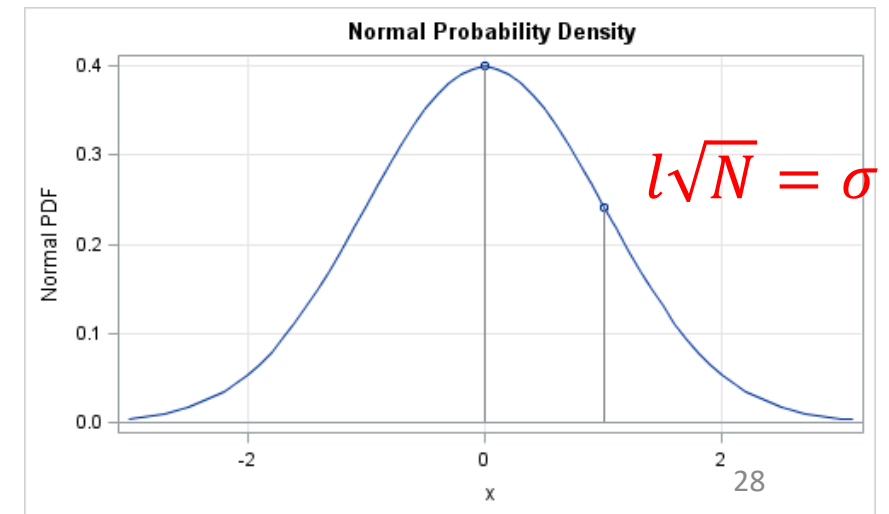
$\sigma^2$

В модель-независимом виде:

$$P_N(R) = \left( \frac{2\pi \langle R^2 \rangle}{3} \right)^{-\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{3R^2}{2\langle R^2 \rangle} \right)$$



Единичный эксперимент – распределение Бернулли.  
 $n$  экспериментов - Биноминальное распределение.  
 $n \rightarrow \infty$  – Нормальное (Гауссово) распределение



# Энтропия, свободная энергия, энтропийная упругость

Gay-Lussac combined  
Boyle ideal  
Charles Avogadro

$$\frac{P}{T} \frac{V}{N} = k_B$$

Принцип Больцмана:

$$S = k_B \ln W$$

энтропия

число микросостояний

При равновесии система всегда  
максимизирует количество микросостояний.

Свободная энергия:

$$F = U - TS$$

изохорно-изотермический потенциал  
энергия Гельмгольца

энергия взаимодействий = 0 для идеальной цепи

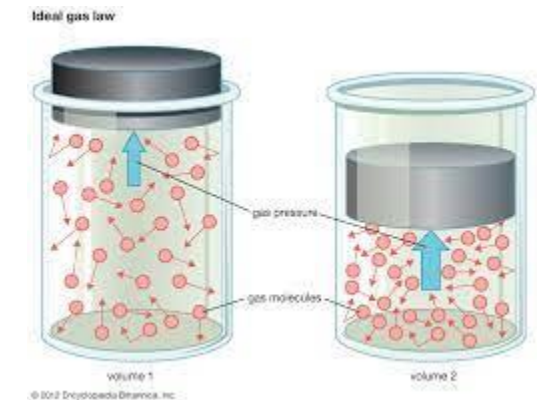
При равновесии свободная энергия минимальна.

Идеальный газ – аналог идеальной цепи в мире низкомолекулярных веществ

Для идеального газа:  $PV = Nk_B T$ ,

энтропийная упругость газа под поршнем:  $f = \frac{P \Delta V}{\Delta x} = \frac{k_B T \Delta \ln V^N}{\Delta x}$

Энтропийная упругость растет с ростом температуры.



# Упругость одиночной полимерной цепи

Число микросостояний идеального полимерного клубка определяется распределением Гаусса:  $W \sim P_N(R)$ , поэтому:

$$S_N(R) = S = -k_B \frac{3R^2}{2Na^2} + \text{const}$$

Свободная энергия идеальной цепи:  $F = k_B T \frac{3R^2}{2Na^2}$

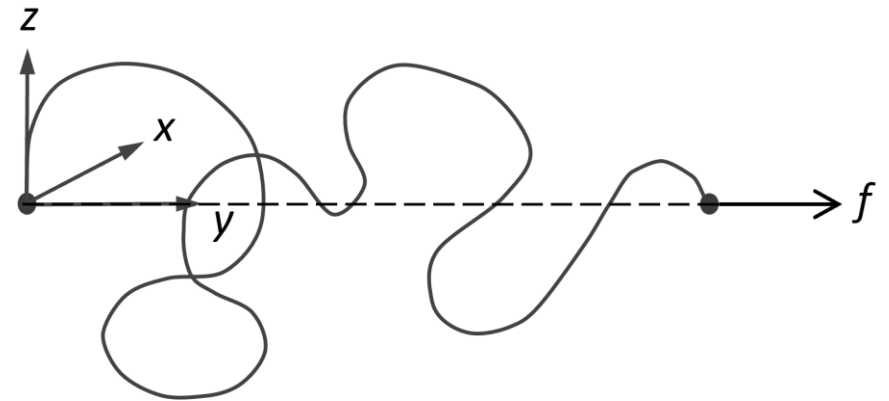
$$f = -T \frac{\partial S}{\partial R} = \frac{3k_B T}{Na^2} R$$

$\ll 1$  при  $N \gg 1$   
 $\sim T$

Коэффициент упругости

Полимерный аналог закона Гука  $f = E \Delta x$

Быстро растет по мере роста  $R$   
Падает по мере увеличения  $N$



Полимерные клубки очень чувствительны к внешним воздействиям.

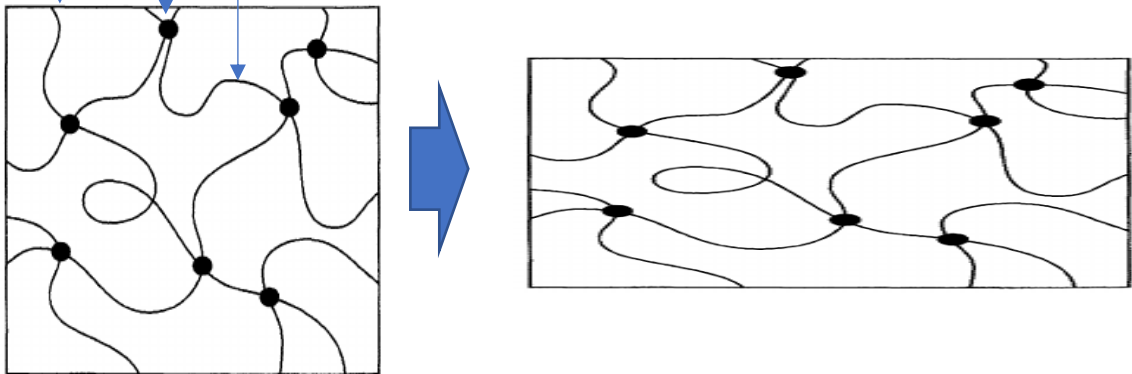


# Упругость полимерной сетки = резины

$V$  – общий объем образца

$\nu$  – число субцепей  $\approx$  число сшивок в единице объема

Субцепь из  $N$  звеньев



Образец деформировали вдоль осей  $x, y, z$  в  $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$  раз

Усреднили по всем субцепям и умножили на  $\nu V$ :

$$\Delta S = -\frac{k_B}{2} \nu V (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

Можно ли считать субцепи идеальными? Да!  
Об этом говорит Теорема Флори.

+ предположение афинности: все субцепи деформируются пропорционально всему образцу.

Изменение энтропии:

$$\begin{aligned} \Delta S &= -k_B \frac{3}{2Na^2} [(R_x^2 - R_{0x}^2) + (R_y^2 - R_{0y}^2) + (R_z^2 - R_{0z}^2)] \\ &= -k_B \frac{3}{2Na^2} [(\lambda_x^2 - 1)R_{0x}^2 + (\lambda_y^2 - 1)R_{0y}^2 + (\lambda_z^2 - 1)R_{0z}^2] \\ &= -\frac{3k_B \nu V}{2Na^2} [(\lambda_x^2 - 1)\langle R_{0x}^2 \rangle + (\lambda_y^2 - 1)\langle R_{0y}^2 \rangle + (\lambda_z^2 - 1)\langle R_{0z}^2 \rangle] \\ &= \frac{Na^2}{3} \end{aligned}$$

# Одноосная деформация

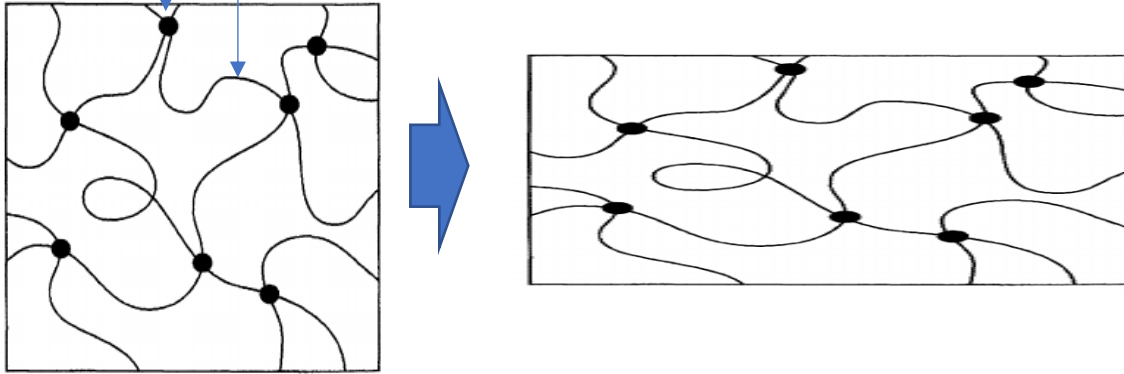
+ сохранение объема (коэф. Пуассона  $\varepsilon = 1.0$ )

$$\lambda_x = \lambda, \lambda_y = \lambda_z = 1/\sqrt{\lambda}$$

$V$  – общий объем образца

$\nu$  – число субцепей  $\approx$  число сшивок в единице объема

Субцепь из  $N$  звеньев



$$\Delta S = -\frac{k_B}{2} \nu V \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right)$$

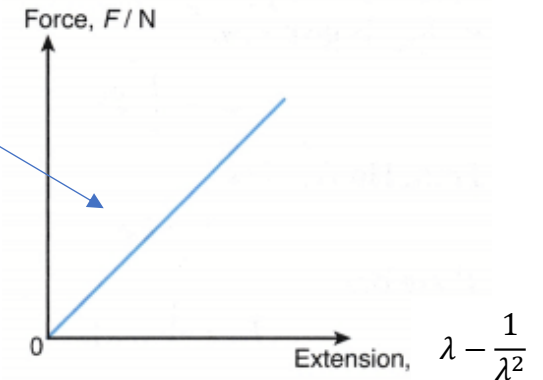
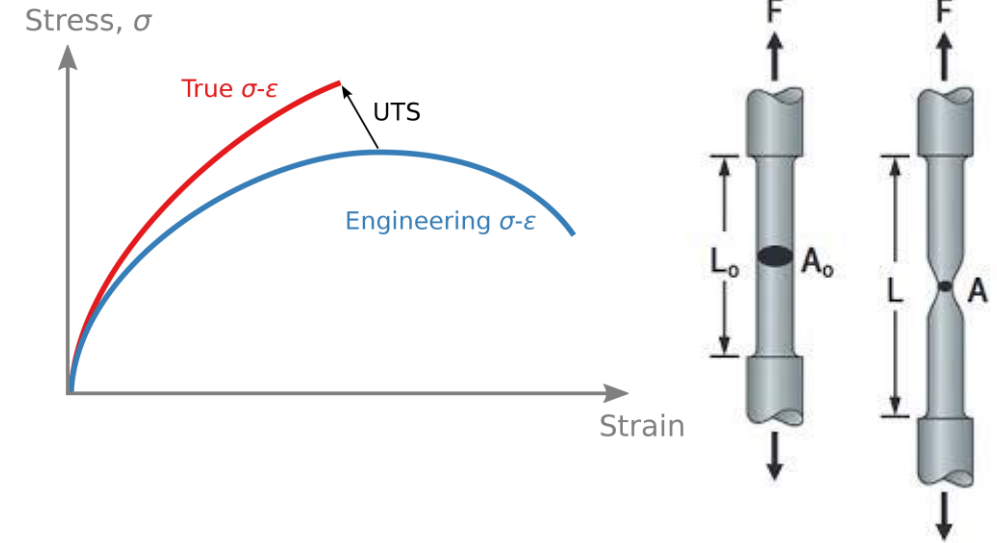
$$\sigma = -\frac{T}{V} \frac{\partial S}{\partial \lambda} = k_B T \nu \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

Аналог давления идеального газа и закона Гука, но с перенормировкой  $\lambda - \frac{1}{\lambda^2}$

Нелинейная упругость, зависит только от количества сшивок в сетке.

В отличие от классических твердых тел, упругость растет от температуры.

Высокоэластичность – самое «нетрадиционное» свойство полимерных материалов.



## Примеры опытов с упругостью резин



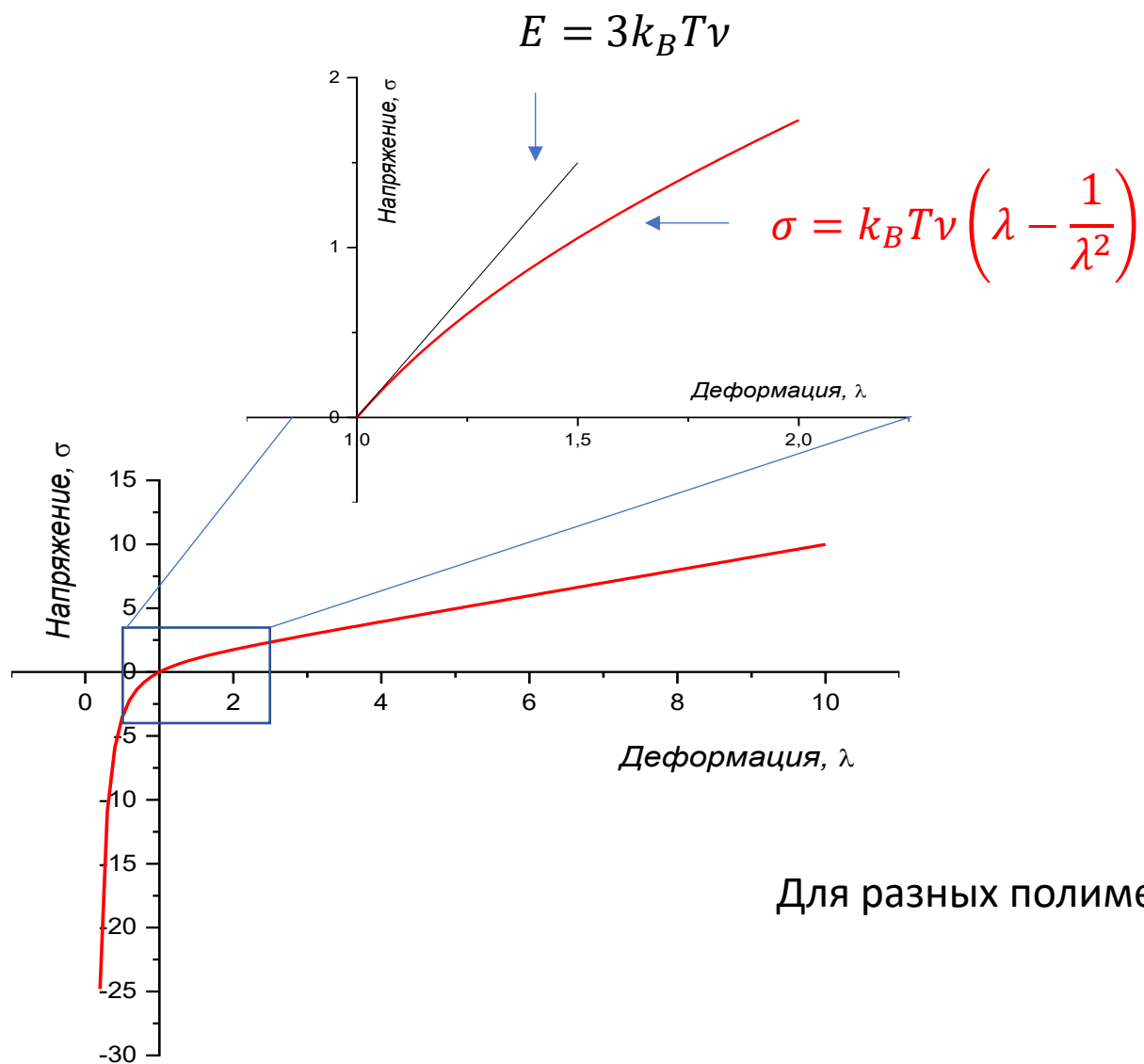
При нагревании стальной трос удлиняется, а резиновый – укорачивается.

Колесо с резиновыми спицами

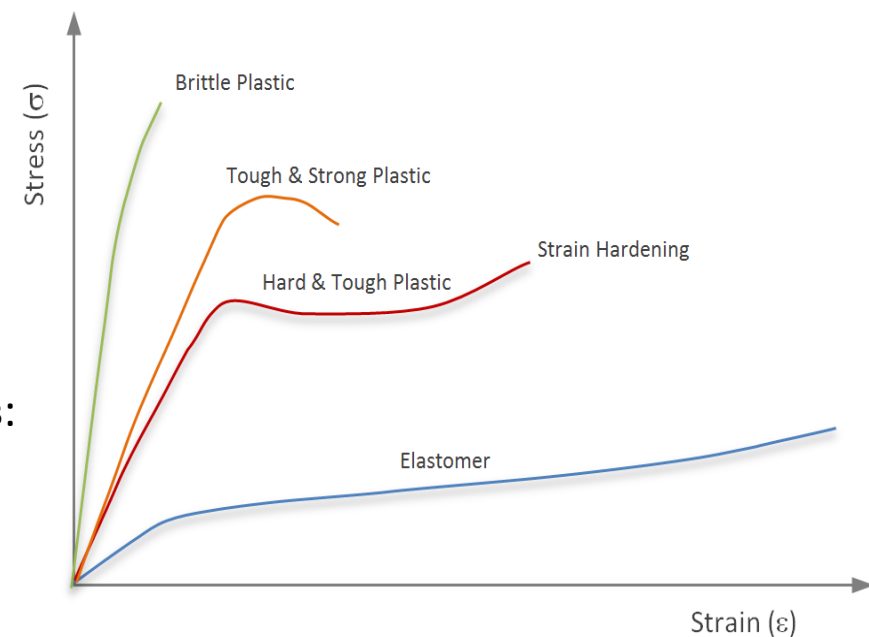


<https://www.youtube.com/watch?v=wjAWt0yUCyU>

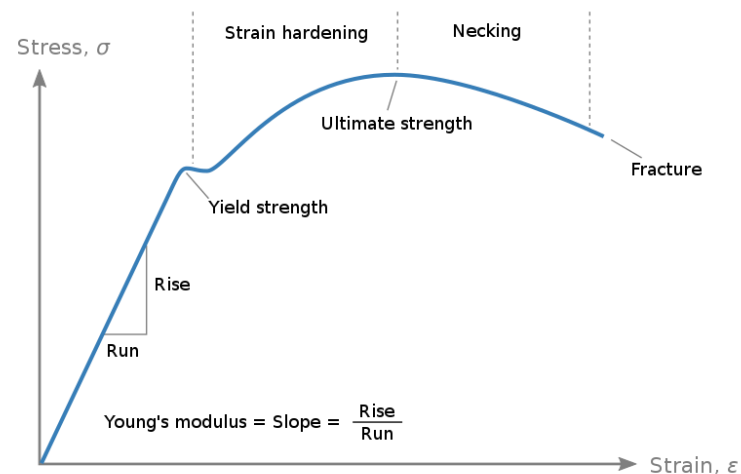
# Общий вид кривой напряжение деформация



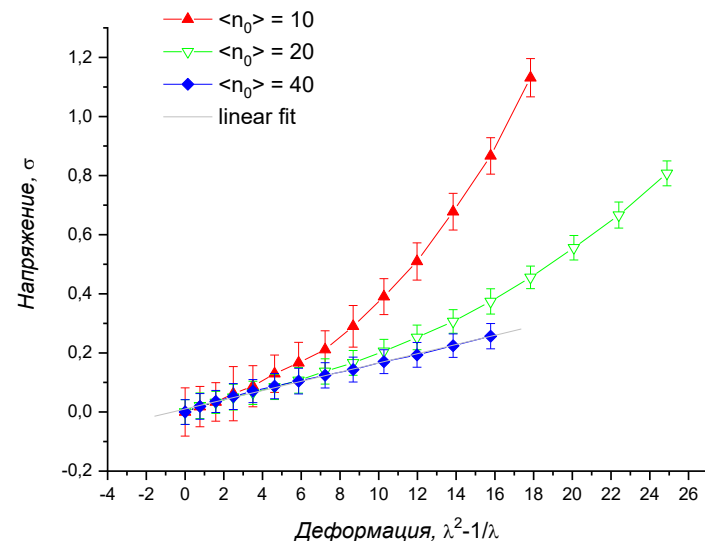
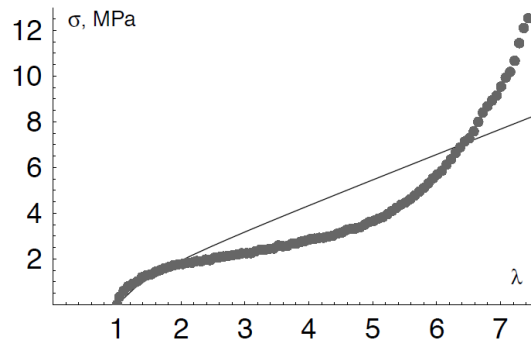
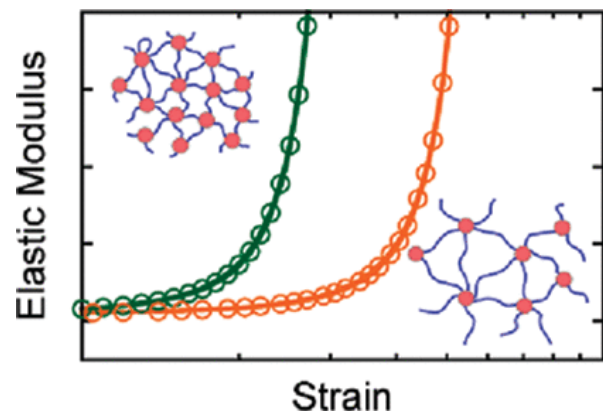
Для разных полимеров:



Классическая кривая для металлов:

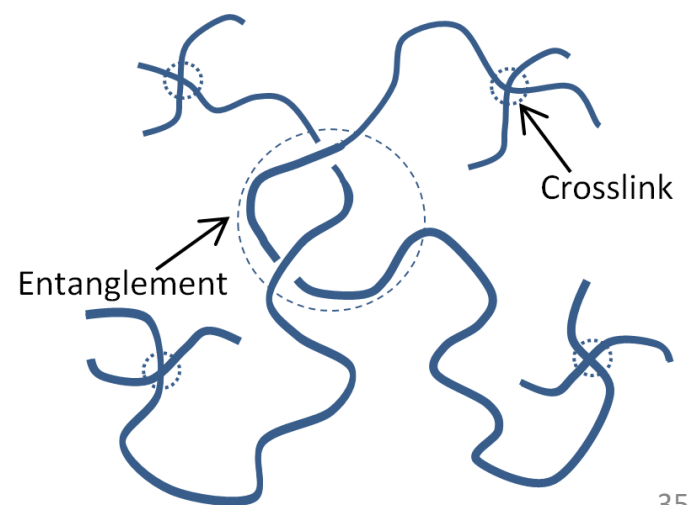
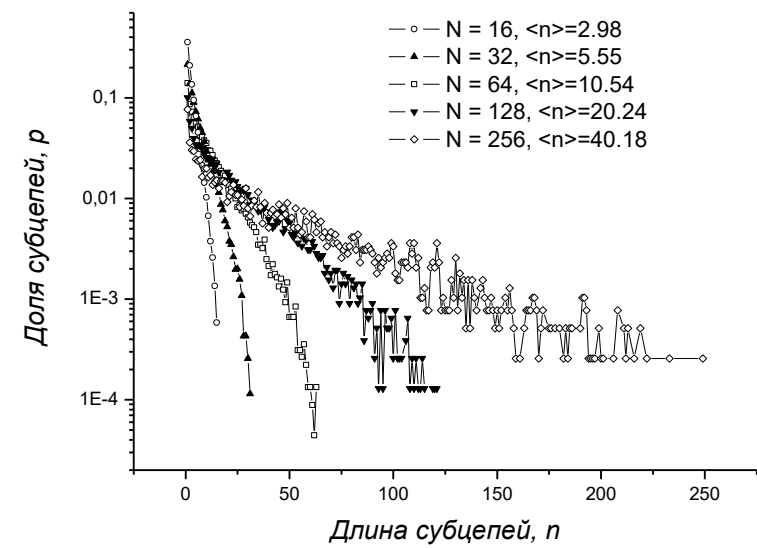
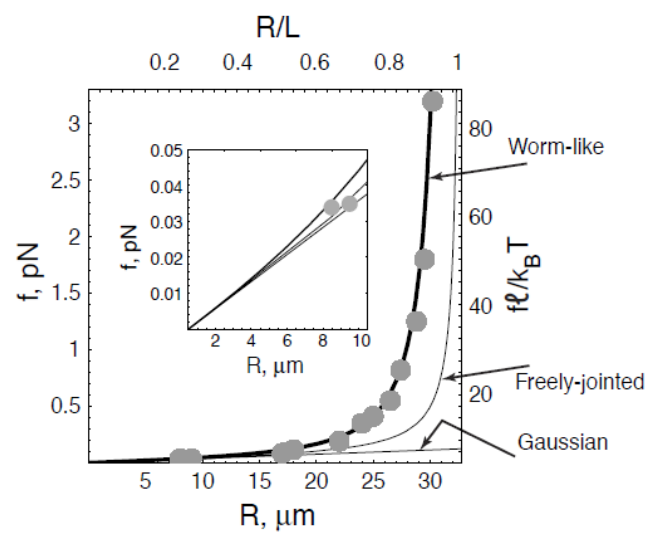


# Сравнение с экспериментальными данными



## Причины расхождения:

- 1) Сильное вытягивание
- 2) дисперсность по субцепям: много коротких цепей
- 3) Неучет зацеплений



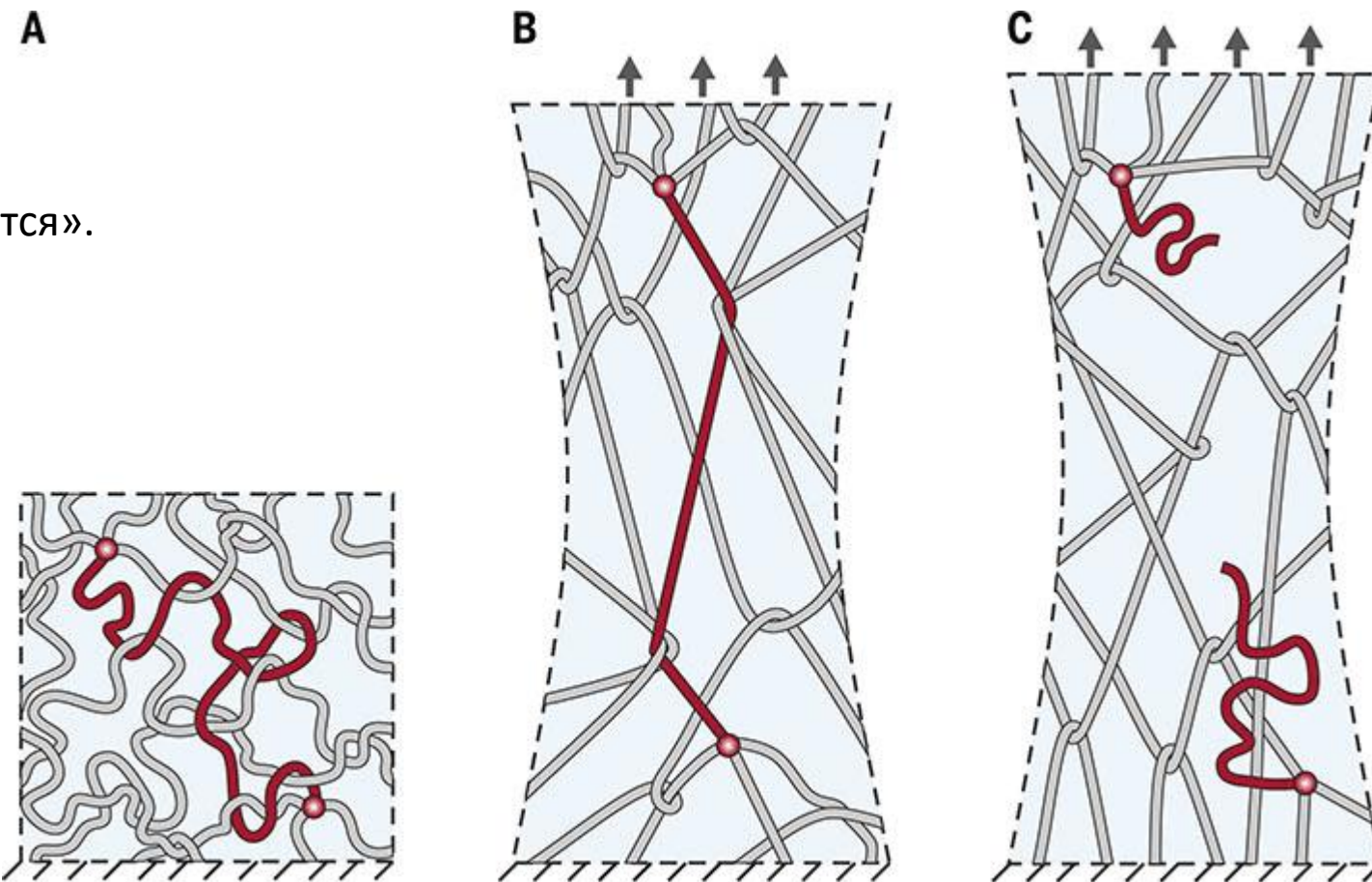
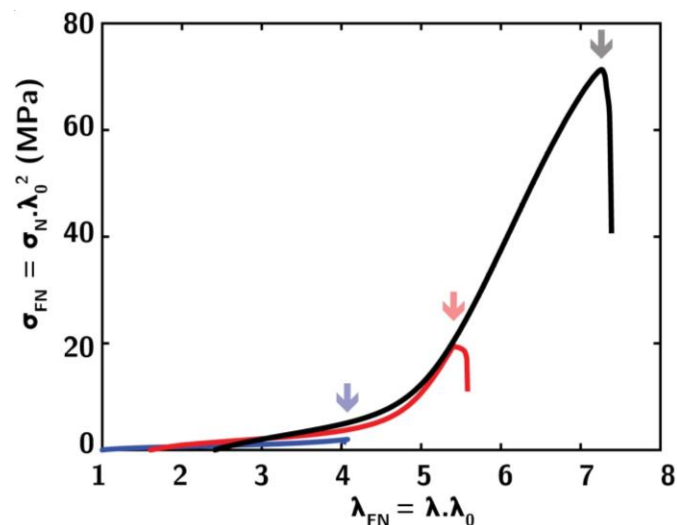


# Механизмы хрупкости полимерных сеток

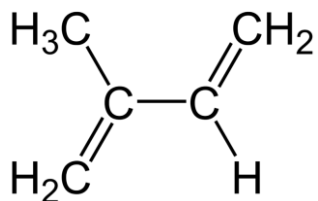
Почему происходит разрушение?

Сетка случайная, очень неравномерная.

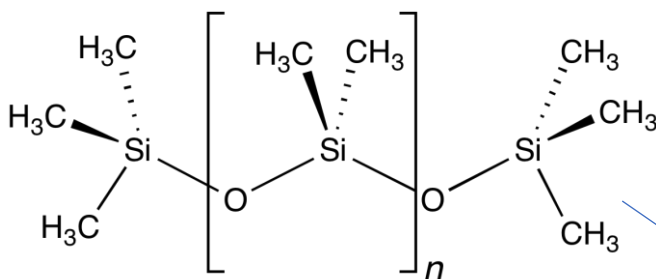
Отдельные субцепи натягиваются и «рвутся».



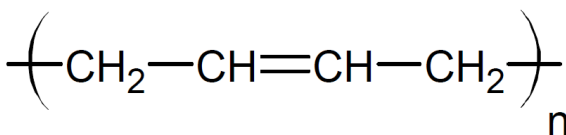
# Типичные значения модулей упругости резин



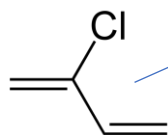
## 2-methyl-1,3-butadiene



## Polydimethylsiloxane (PDMS)



**polybutadiene**



## 2-chlorobuta-1,3-diene

| Material                       | Density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Young's Modulus<br>(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            |

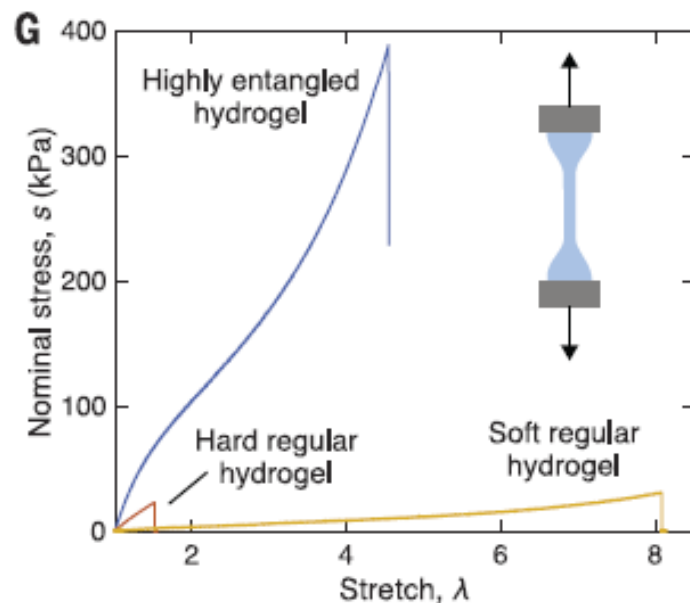
# Примеры актуальных научных работ

## 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

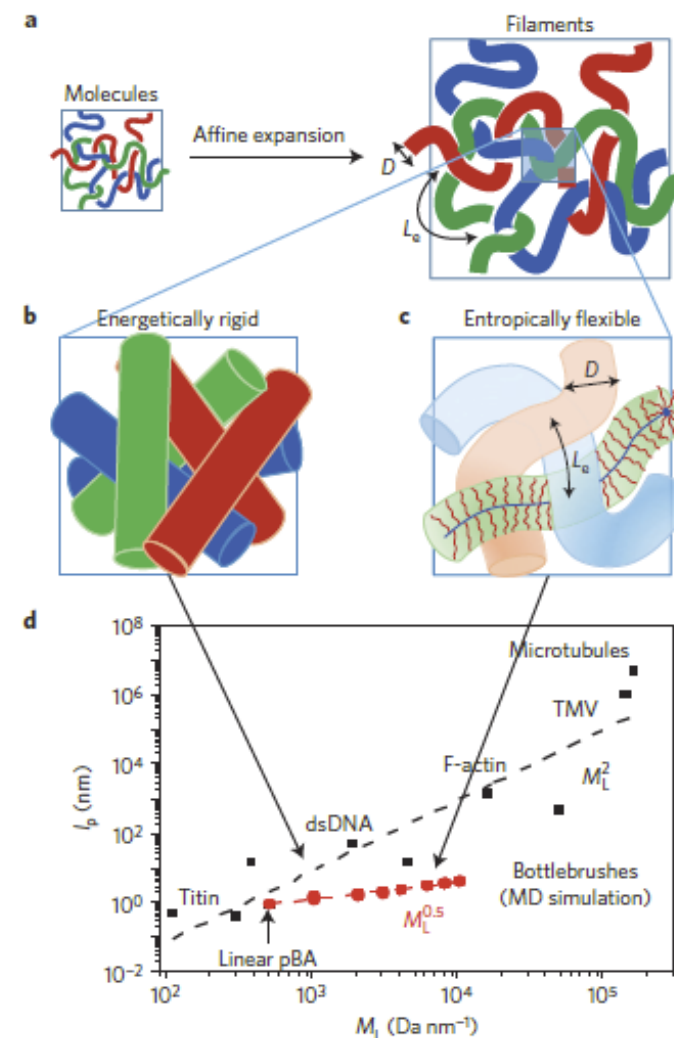
## Fracture, fatigue, and friction of polymers in which entanglements greatly outnumber cross-links



## nature materials

[Nature Materials](https://doi.org/10.1038/nmat4588) 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.

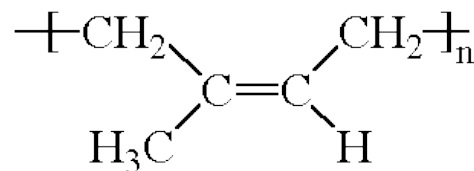
Найти количество звеньев между сшивками.

$$E = 4.0 \text{ МПа}$$

$$\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$$

$$T = 300 \text{ К}$$

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



Решение:

$$\text{Плотность сшивок } n = E / 3RT = 4 \times 10^6 \text{ Н/м}^2 / (3 \times 8.314 \text{ Нм/мол} \cdot \text{К} \times 300 \text{ К}) = 475 \text{ мол/м}^3$$

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

# Структура курса и литература

**Лекция 1.** История науки о полимерах. Модели полимерных молекул, механизмы гибкости, идеальная полимерная цепь. Распределение расстояния между концами цепи, свободная энергия и энтропийная упругость. Сшитые полимерные сетки, резины. Упругость при одноосной деформации резин, расхождение теории и эксперимента, разрушение сеток.

**Лекция 2.** Взаимодействия в полимерных системах. Вириальное разложение, характерные значения вириальных коэффициентов, потенциал Леннард-Джонса. Цепь с исключенным объемом. Переход клубок-глобула. Плохой и хороший растворители, термочувствительные полимеры, эффект сонерастворимости. Электростатические взаимодействия.

**Лекция 3.** Концентрационные режимы полимерных систем. Теорема Флори. Динамика и вязкость в полимерных системах. Модель Рауза и модель Зимма. Концепция зацеплений, размеры трубки зацеплений и теория рептаций. Кривая ползучести. Вязкоупругость.

**Лекция 4.** Фазовое расслоение. Энтропия смешения, свободная энергия в теории Флори-Хаггинса. Спинодальный и бинодальный распад, фазовая диаграмма, критическая точка. Расслоение в смесях блок-сополимеров, различные фазы и способы их определения. Образование мицелл, их морфология.

Литература:

- 1. А.Хохлов, А.Гросберг, Полимеры и биополимеры с точки зрения физики, Интеллект, 2014.**
- 2. M. Rubinstein, R.H. Colby, Polymer Physics, Oxford, 2003. ISBN: 9780198520597**
3. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул, М.: Наука, 1989.
4. М.Д. Франк-Каменецкий. Самая главная молекула, М.: Наука, 1988.
5. M. Doi, Introduction to Polymer Physics, Clarendon Press, 1996. ISBN: 9780198517894