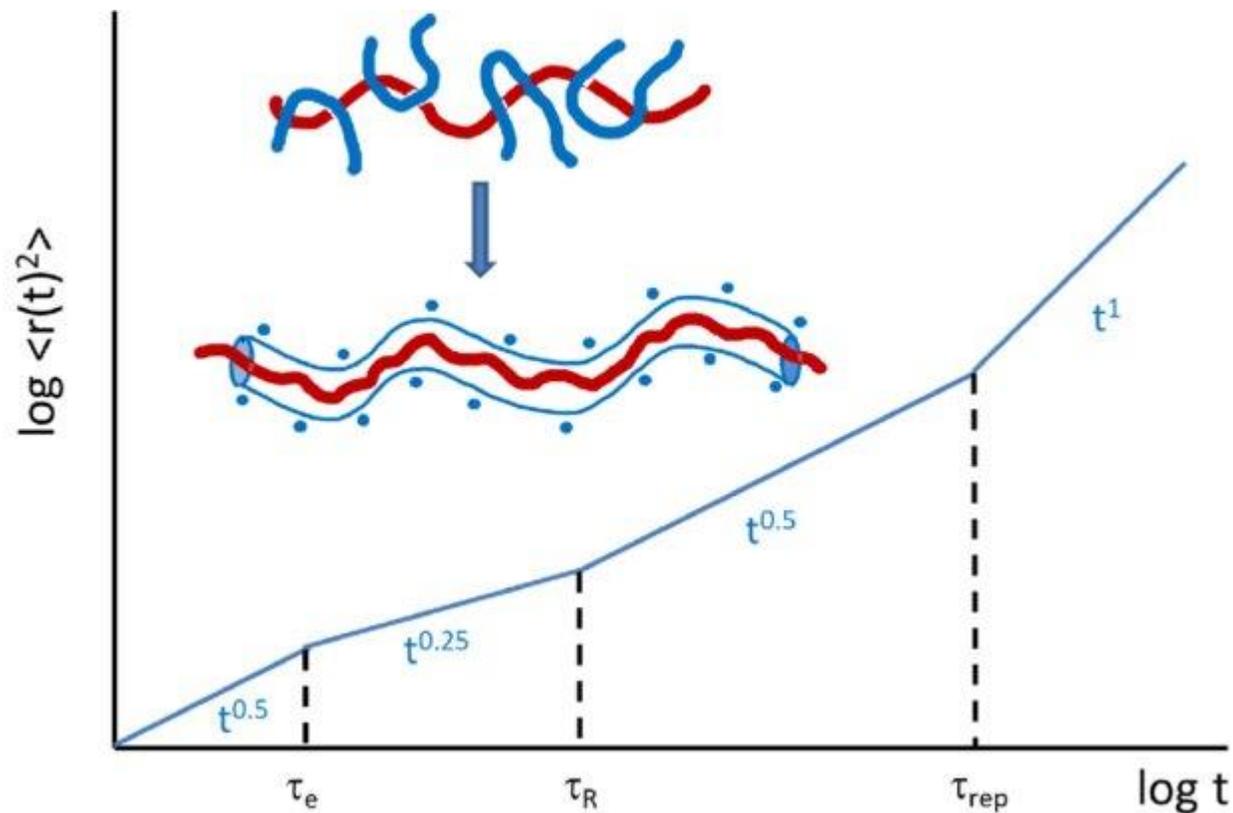


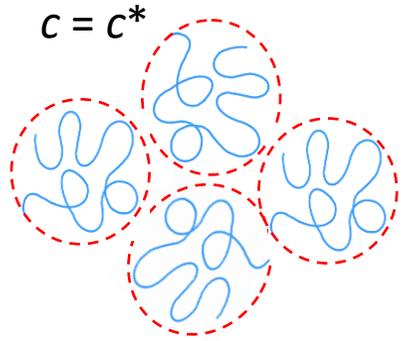
А.В.Чертович

Введение в физику полимеров.



Динамика полимерных систем

# Концентрированные полимерные растворы и теорема Флори

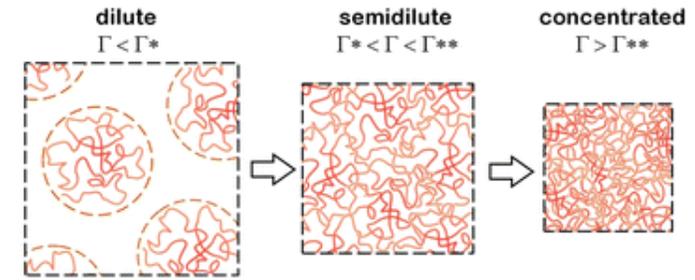


Для идеальной цепи:  $c^* \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$

Для цепи с исключенным объемом:  $c^* \sim \frac{N}{R^3} \sim N^{-\frac{4}{5}}$

Очень маленькие концентрации, почти  $1/N$

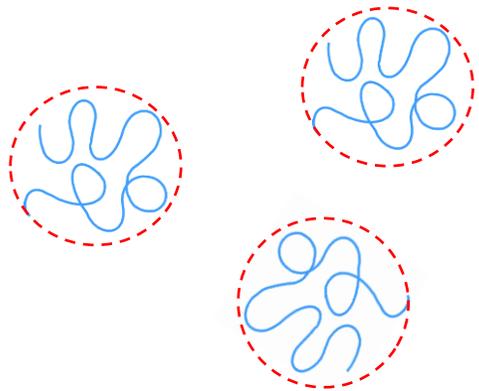
Если при набухании клубок увеличил размер вдвое, то концентрация перекрытия изменилась на порядок.



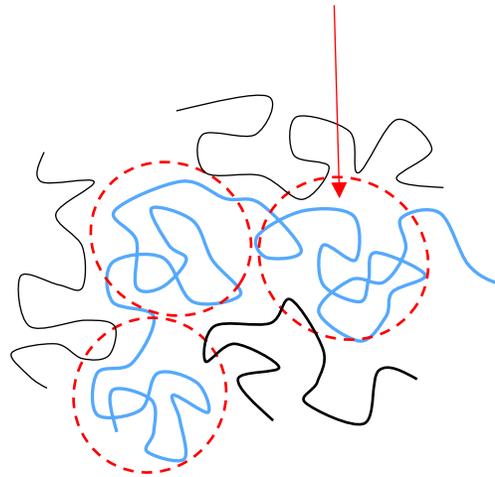
Что происходит при превышении концентрации  $c^*$ ? Цепи начинают мешать набухнуть друг-другу.

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

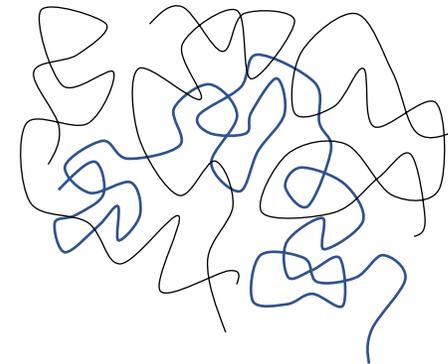
«Блб» - характерный участок цепи длиной  $g^*$  и размером  $\xi^*$



$c^*$



$c^{**}$



Теорема Флори:  
в расплаве все цепи  
становятся  
«идеальными»

100%

Разбавленный раствор

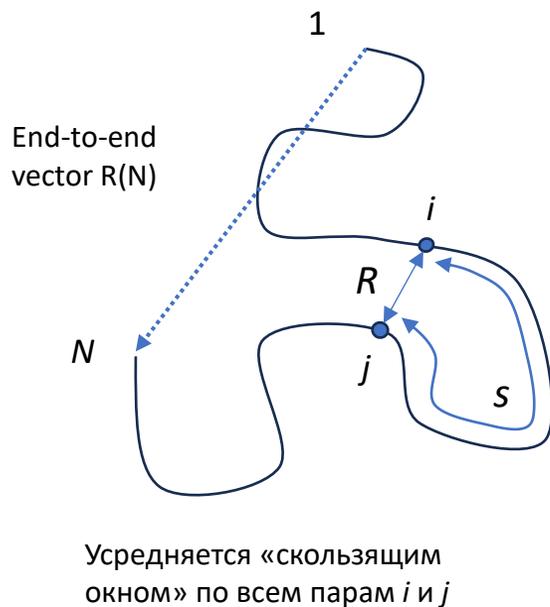
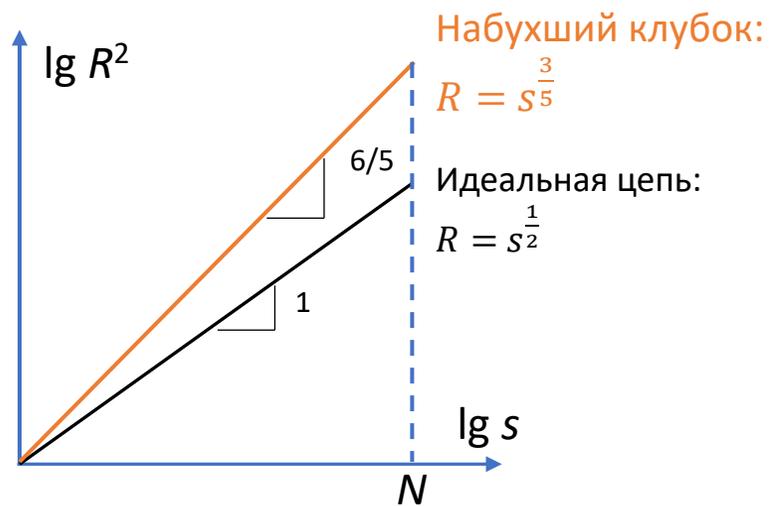
«Полуразбавленный» раствор

Концентрированный раствор

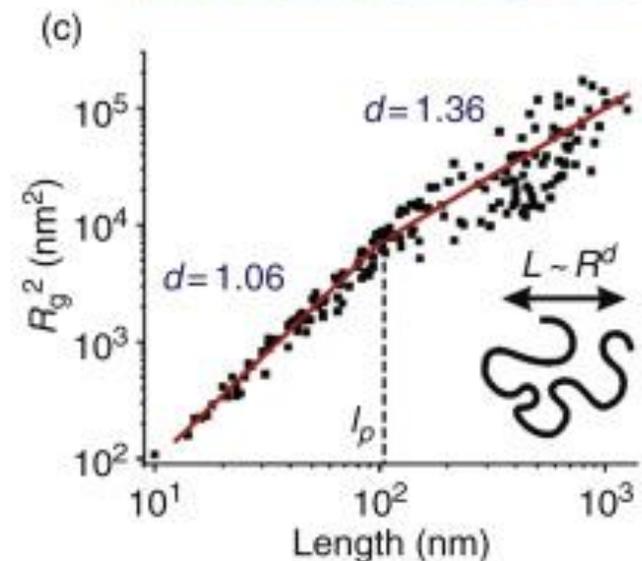
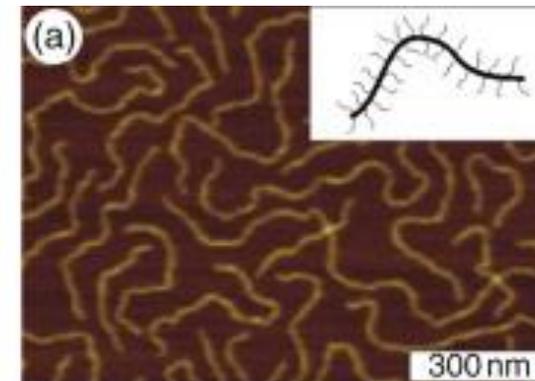
Расплав

# Важная характеристика конформации полимерной цепи:

график  $R(s)$  – зависимость пространственного расстояния от расстояния вдоль по цепи.



Пример:



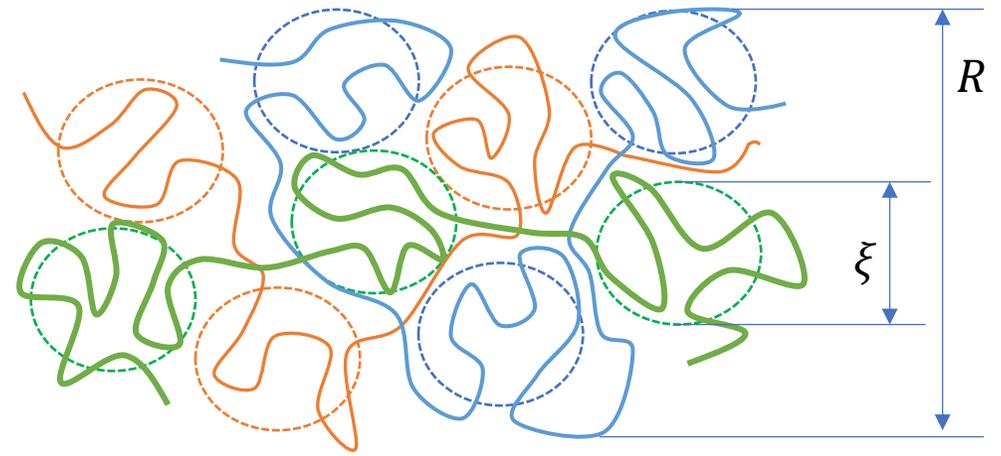
Как происходит переход от набухшего к «гауссовому» клубку?

Скачком? Угол наклона плавно меняется? Нет. На кривой возникает «излом», соответствующий концентрационному блобу.

# Концентрационный блок

Дано: раствор из цепей длиной  $N$ ,  
с общей концентрацией  $\varphi$ .

Найти: размер цепи  $R$ .



Обозначим  $\xi$  – размер блока из  $g$  мономерных звеньев,  $n$  – количество таких блоков на цепи:  $n = \frac{N}{g}$

- 1) Внутри блока цепь не чувствует других цепей, находится в режиме хорошего растворителя:  $\xi = g^{\frac{3}{5}}$
- 2) Снаружи блока все цепи перемешаны, работает теорема Флори:  $R = \xi n^{\frac{1}{2}}$
- 3) Эти блоки находятся в концентрации перекрывания, касаются друг друга:  $\varphi = \frac{g}{\xi^3}$

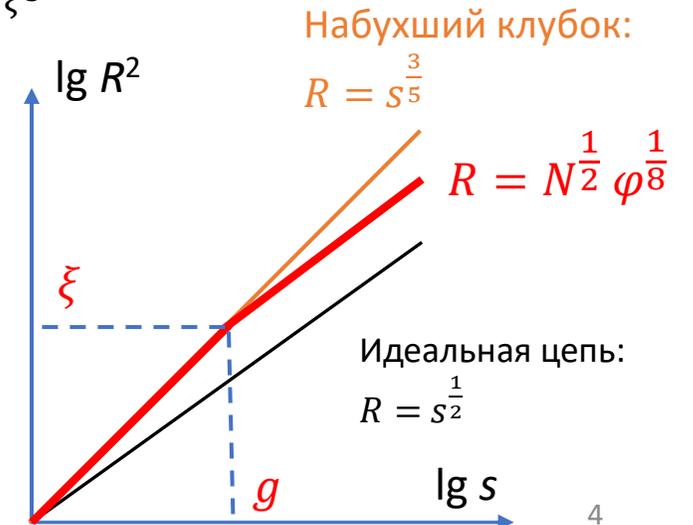
Выразим  $\xi$  через  $\varphi$ :  $g = \varphi \xi^3$ ,  $\xi = g^{\frac{3}{5}} = \varphi^{\frac{3}{5}} \xi^{\frac{9}{5}}$ ,  $\xi^{-\frac{4}{5}} = \varphi^{\frac{3}{5}}$ ,  $\Rightarrow \xi = \varphi^{-\frac{3}{4}}$

Выразим  $g$  через  $\varphi$ :  $g = \varphi \varphi^{-\frac{9}{4}}$ ,  $g = \varphi^{-\frac{5}{4}}$

$$R = \varphi^{-\frac{3}{4}} \left( \frac{N}{\varphi^{-\frac{5}{4}}} \right)^{\frac{1}{2}} = N^{\frac{1}{2}} \varphi^{-\frac{3}{4} + \frac{5}{8}}, \quad R = N^{\frac{1}{2}} \varphi^{\frac{1}{8}}$$

При  $\varphi \rightarrow 1.0$   $R = \sqrt{N}$

При  $\varphi \rightarrow N^{-\frac{4}{5}}$   $R = N^{\frac{3}{5}}$



# Диффузия маленькой коллоидной частицы

Эйнштейн 1905, Смолуховский 1906, Ланжевен 1908.

Теорема о равнораспределении (equipartition theorem):  
на каждую степень свободы приходится  $0.5kT$

$$\langle \Delta x^2(t) \rangle = 2Dt$$

Уравнение Ланжевена:

$$m\mathbf{a} = \mathbf{F}_{\text{friction}} + \mathbf{F}_{\text{random}}$$

Трение о растворитель

Случайная сила

$$m \frac{d^2}{dt^2} \bar{\mathbf{r}} = -\gamma \frac{d}{dt} \bar{\mathbf{r}} + B\xi$$

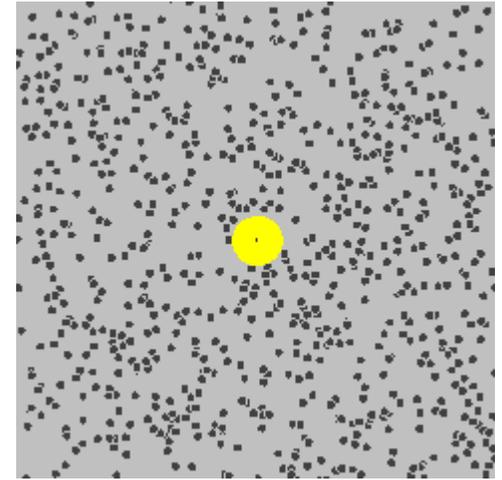
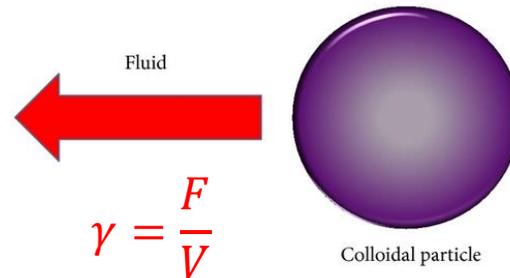
Коэф. трения

$$B = \sqrt{2\gamma k_B T}$$

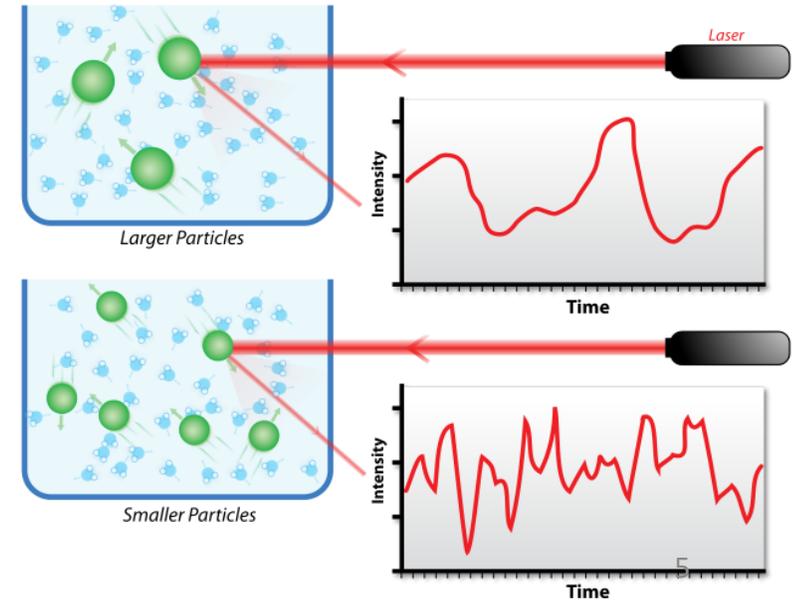
$$D = \frac{k_B T}{\gamma} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

Формула Стокса:

$$F = 6\pi\eta rV$$



Эксперименты по динамическому светорассеянию (DLS)



# Полимеры: модель Рауза (1953)

- Идеальная полимерная цепочка (нет никаких взаимодействий).
- Неподвижный растворитель.

$$m\mathbf{a} = \mathbf{F}_{\text{friction}} + \mathbf{F}_{\text{elastic}} + \mathbf{F}_{\text{random}}$$

Трение о растворитель

Случайная сила

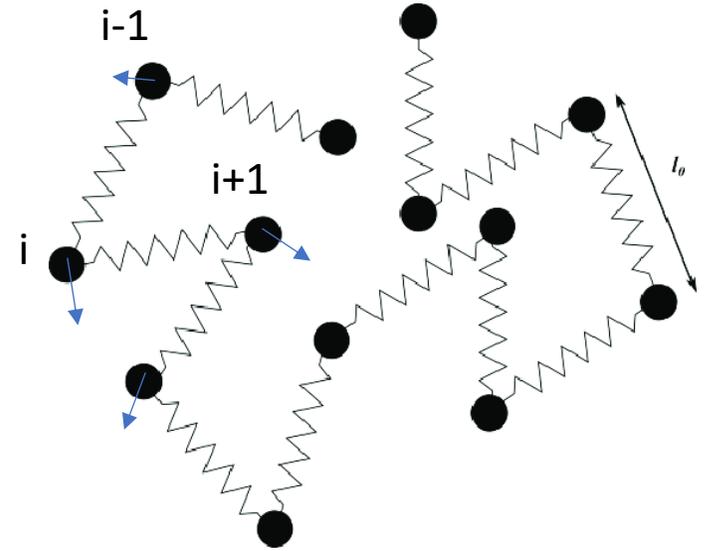
Соединение с соседними звеньями

$$m \frac{d^2}{dt^2} \bar{\mathbf{r}} = -\gamma \frac{d}{dt} \bar{\mathbf{r}} + \kappa [(\bar{\mathbf{r}}_{i+1} - \bar{\mathbf{r}}_i) + (\bar{\mathbf{r}}_{i-1} - \bar{\mathbf{r}}_i)] + B\xi$$

↑  
Масса и скорость малы

↑  
Упругость пружинки зависит от температуры

Далее решаем систему из  $3N$  уравнений, переходя в Фурье-пространство и выделяя нормальные моды с максимальным временем релаксации  $\tau^*$ .



$$D_R = \frac{k_B T}{N\gamma} \sim N^{-1}$$

Коэф. диффузии в  $N$  раз меньше чем одного мономера

$$\langle \Delta x^2 \rangle \sim t^{\frac{1}{2}}$$

Смещение одного звена очень заторможено

$$\tau_R = \frac{N^2 a^2 \gamma}{k_B T} \sim N^2$$

Время релаксации цепочки как целого быстро растёт с  $N$

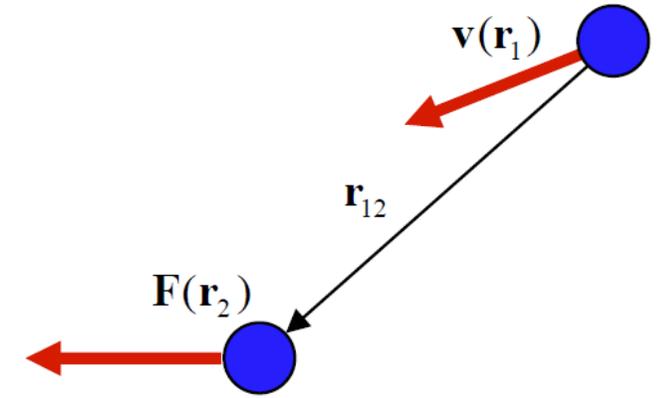
# Полимеры: модель Зимма (1956)

Дополнительно учитывает вовлечение растворителя.

Весь растворитель движется внутри клубка вместе с ним.

$$\gamma \frac{d}{dt} \bar{r}(n, t) = \int_1^N dm \tilde{H}(\bar{r}(n, t) - \bar{r}(m, t)) \left[ \frac{3k_B T}{a^2} \frac{\partial^2}{\partial m^2} \bar{r}(m, t) + B\xi(m, t) \right]$$

Гидродинамические взаимодействия задаются с помощью «тензора Озина»  $\mathbf{H}$  - связывает скорость частицы в координате  $\bar{r}(n, t)$  с силой в координате  $\bar{r}(m, t)$ .



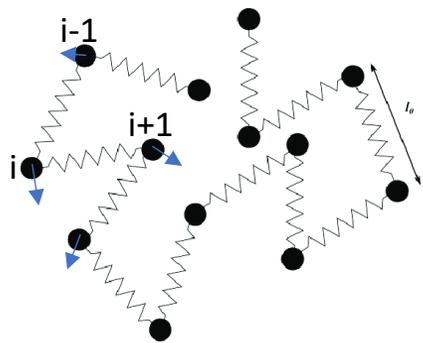
$$\langle \Delta x^2 \rangle \sim t^{\frac{2}{3}}$$

$$D_Z = \frac{k_B T}{\eta_0 a N^{1/2}} \sim N^{-\frac{1}{2}}$$

Коэф. диффузии такой же как у сплошного шара размером  $N^{1/2}$

$$\tau_Z = \frac{\eta_0}{k_B T} a^3 N^{3/2} \sim N^{\frac{3}{2}}$$

Время релаксации быстрее чем у модели Рауза



## Рауэ

Идеальная цепочка  
Неподвижный растворитель

$$D_R \sim N^{-1} \quad \tau_R \sim N^2$$

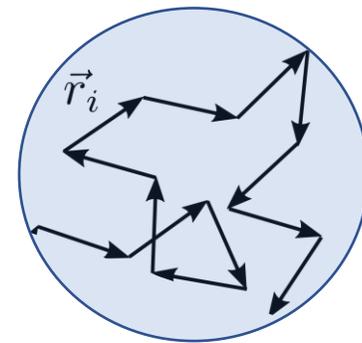
Модель хорошо подходит для расплавов и концентрированных растворов коротких цепочек

$$\langle \Delta x^2 \rangle \sim t^{\frac{1}{2}}$$

## Зимм

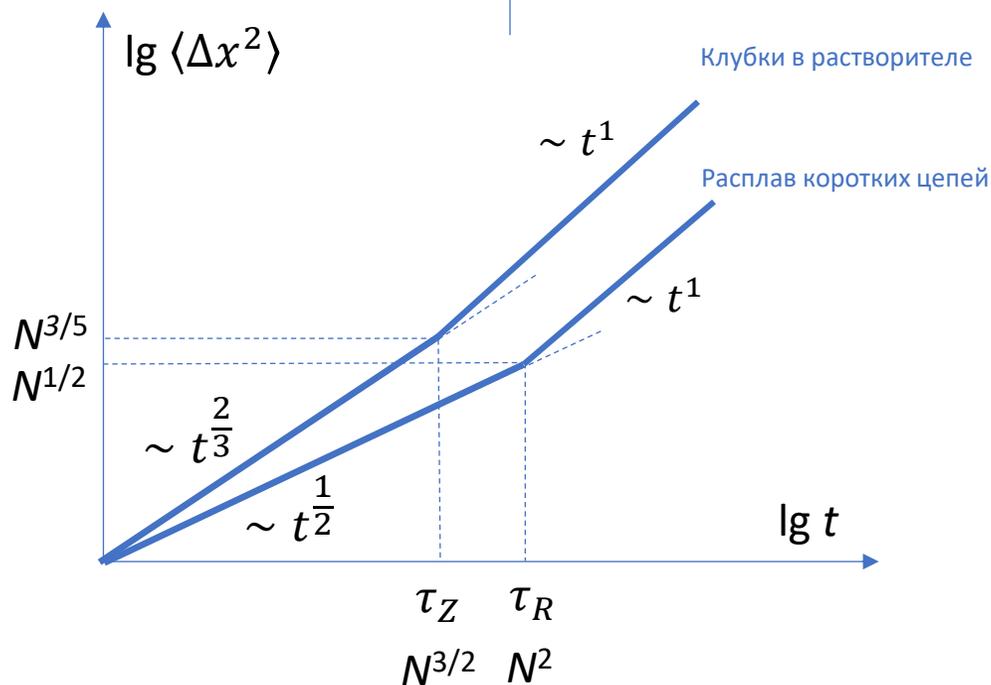
Набухший клубок, растворитель движется вместе с цепочкой

$$D_Z \sim N^{-\frac{1}{2}} \quad \tau_Z \sim N^{\frac{3}{2}}$$

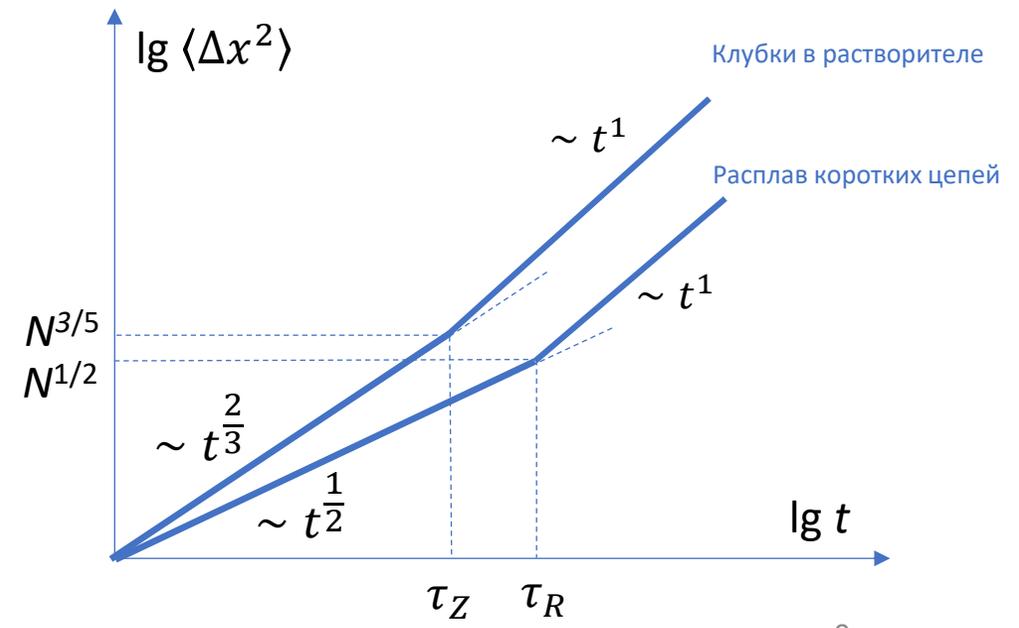
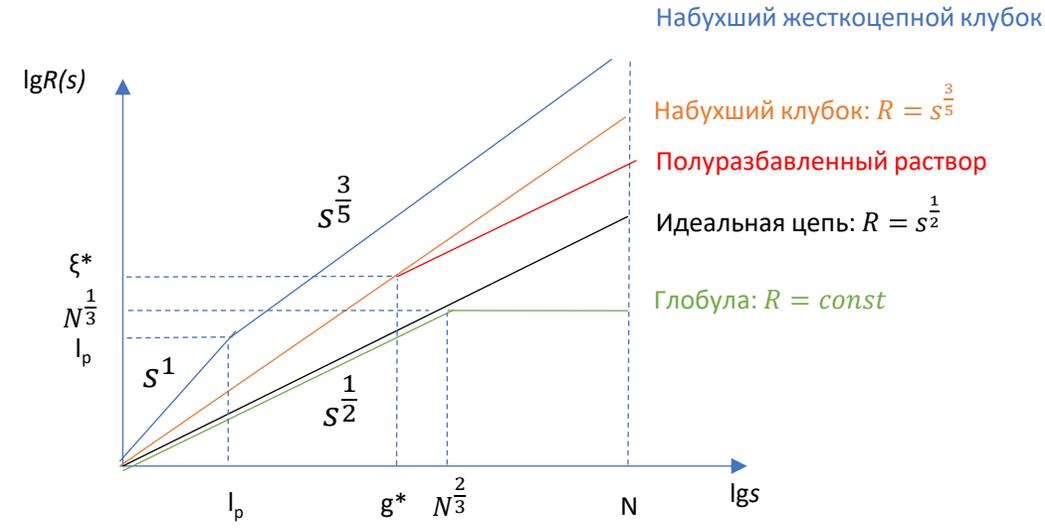
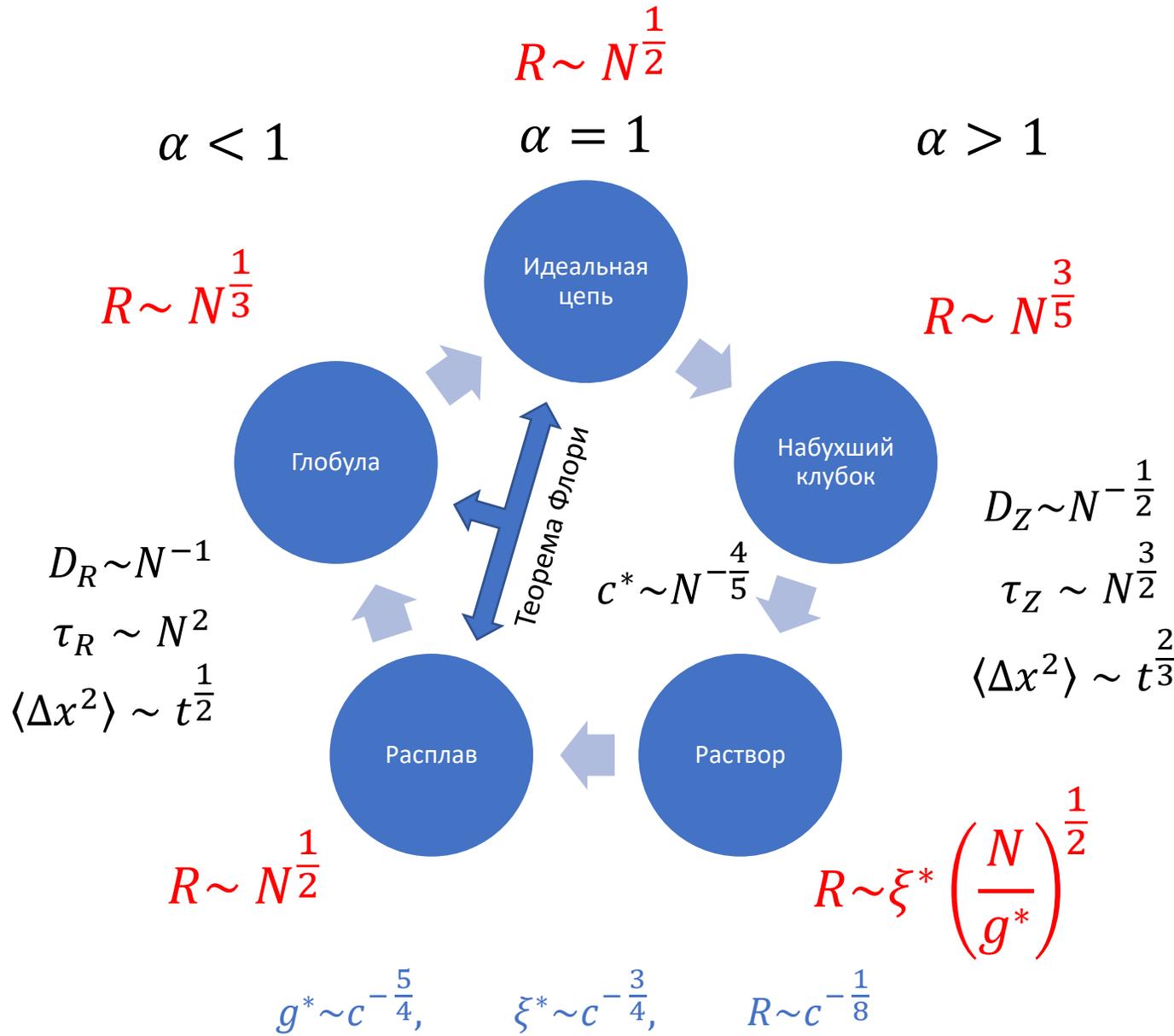


Модель хорошо подходит для разбавленных растворов в хорошем или  $\Theta$ -растворителе

$$\langle \Delta x^2 \rangle \sim t^{\frac{2}{3}}$$



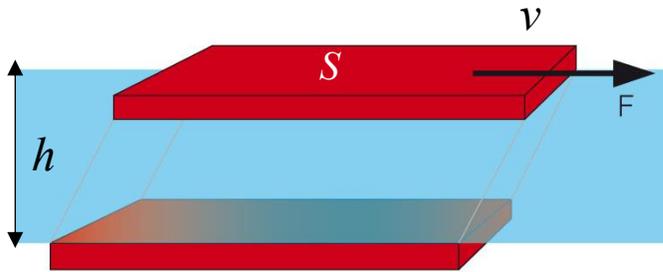
# Все вместе



# Вязкость

Термин из физической химии. Паскали или Пуазы.  
 Отвечаем на вопрос о сопротивлении при постоянном течении.

Стационарный поток:

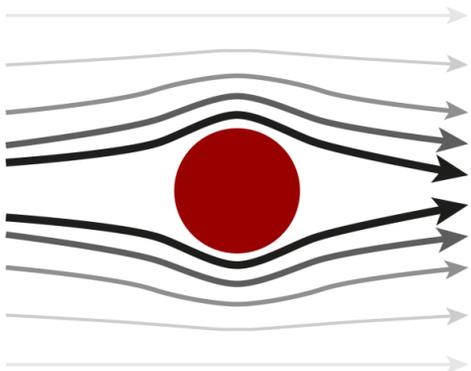


Закон Ньютона-Стокса

$$F \sim \frac{v \cdot S}{h}$$

Вязкость  $\eta$  –  
 коэф. пропорциональности

Вязкость суспензии/дисперсии: формула Эйнштейна



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

Вязкость чистого раствора

Объемная доля наполнителя



масло



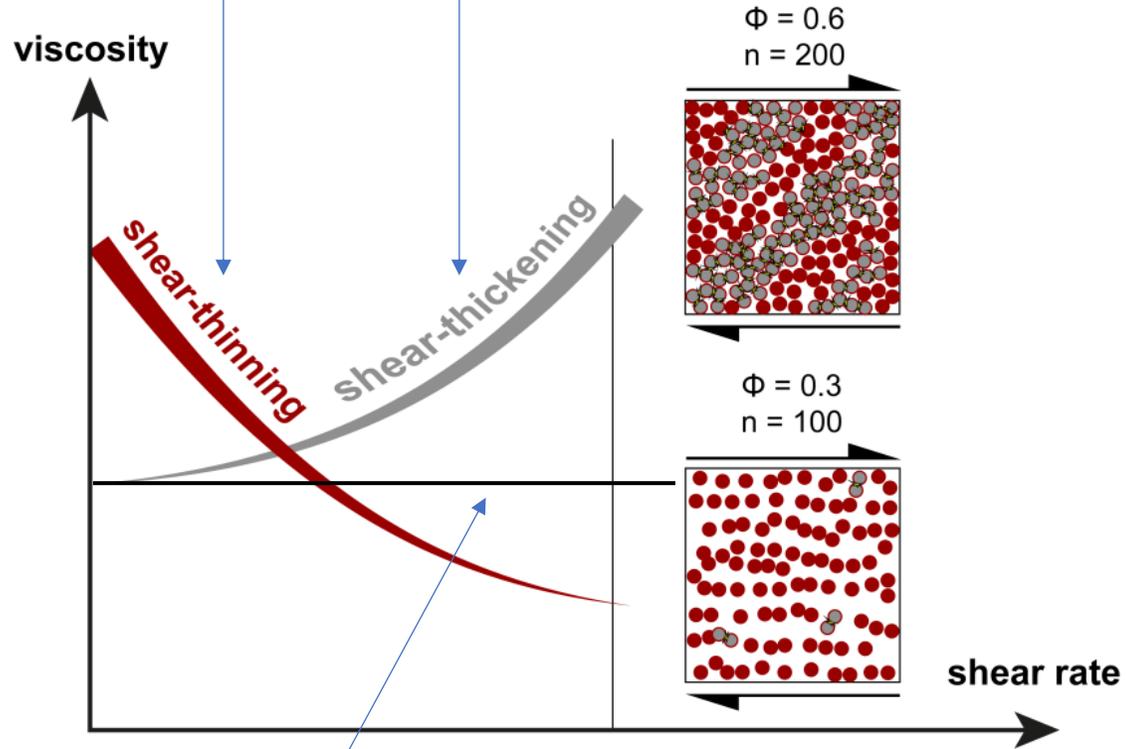
вода

Материал	Значение вязкости
Газ/воздух	0.01 mPas to 0.02 mPas / 0.018 mPas
Вода при 0 °C/100 °C	1.8 mPas/ 0.28 mPas
Молоко, кофе	2 mPas to 10 mPas
Оливковое масло	100 mPas
Моторное масло 10W-30, 100 °C	20 mPas
Полимеры	10 mPas to 1 MPas
Битум при 0 °C	1 MPas

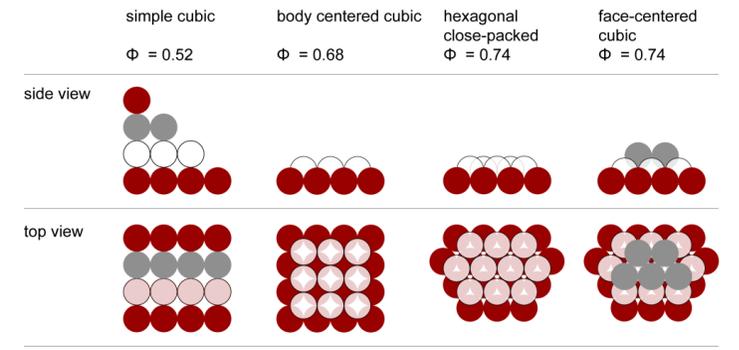
# Вязкость идеальных и неидеальных жидкостей

Псевдопластическая жидкость

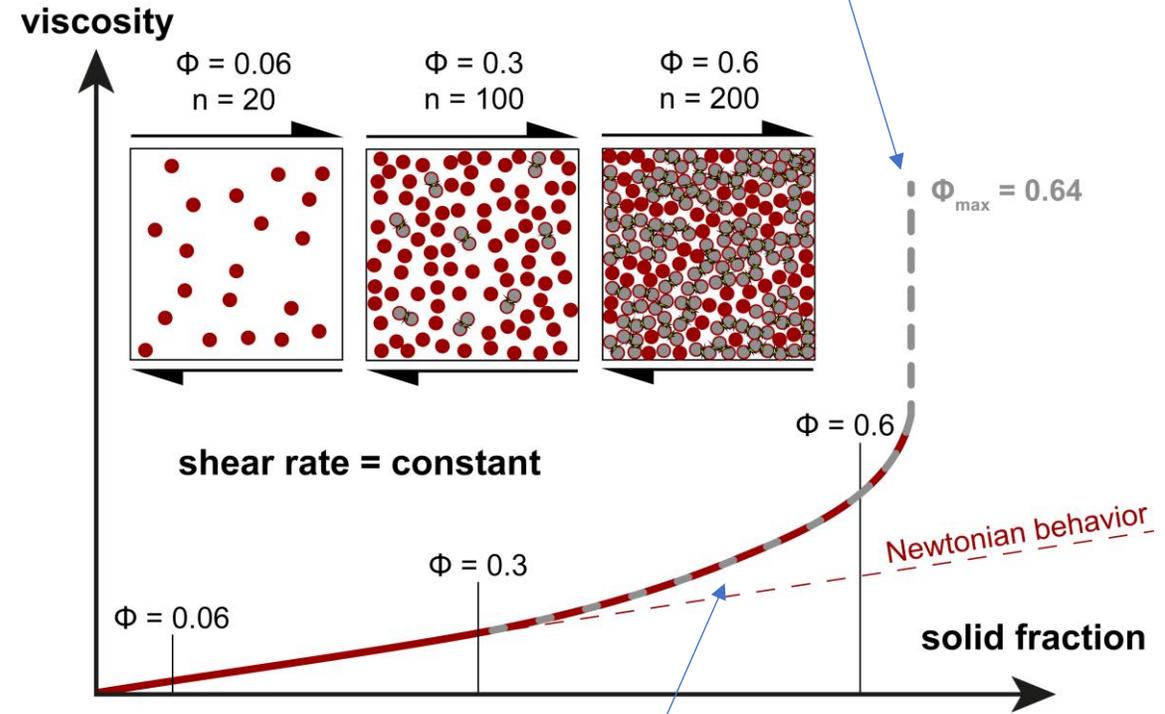
Дилатантная жидкость



Идеальная жидкость: вязкость не зависит от скорости сдвига и давления (подчиняются законам Пуазейля и Ньютона)



Максимальная плотность упаковки



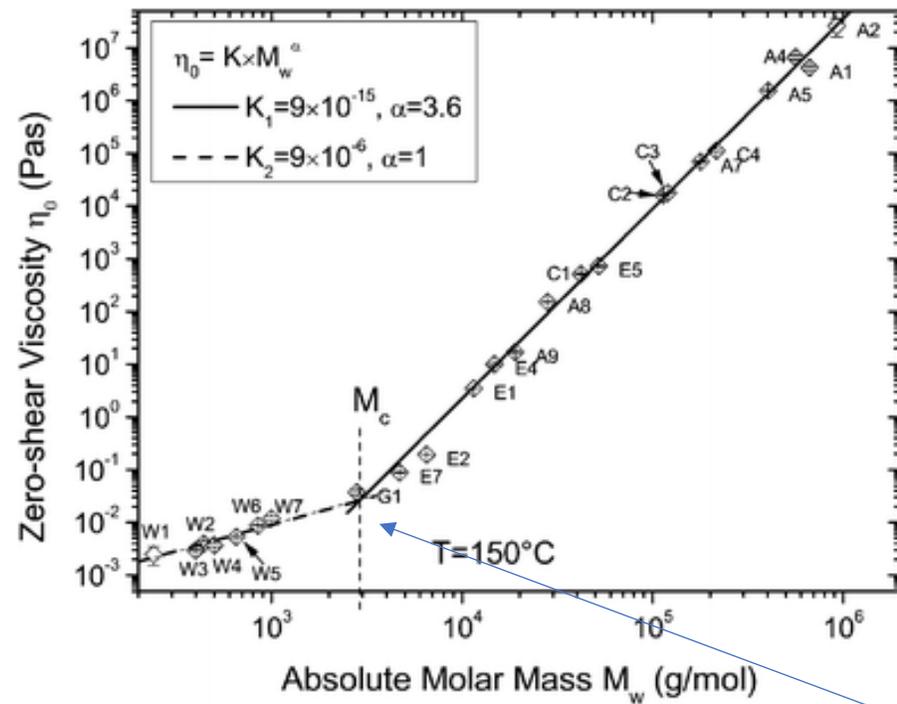
Вклад от столкновений между частицами





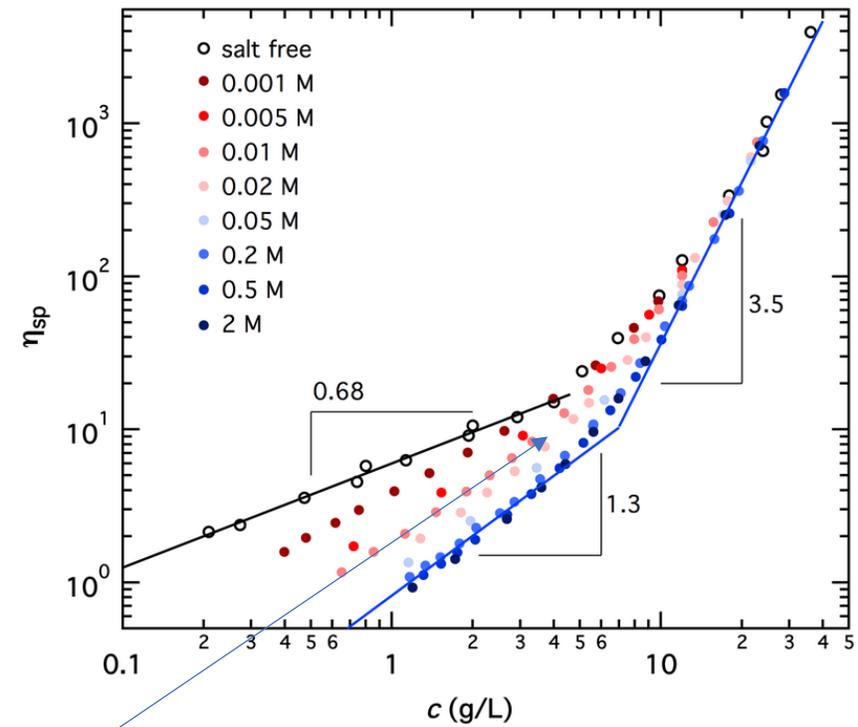
# Как все это выглядит в экспериментах?

## Зависимость от молекулярной массы



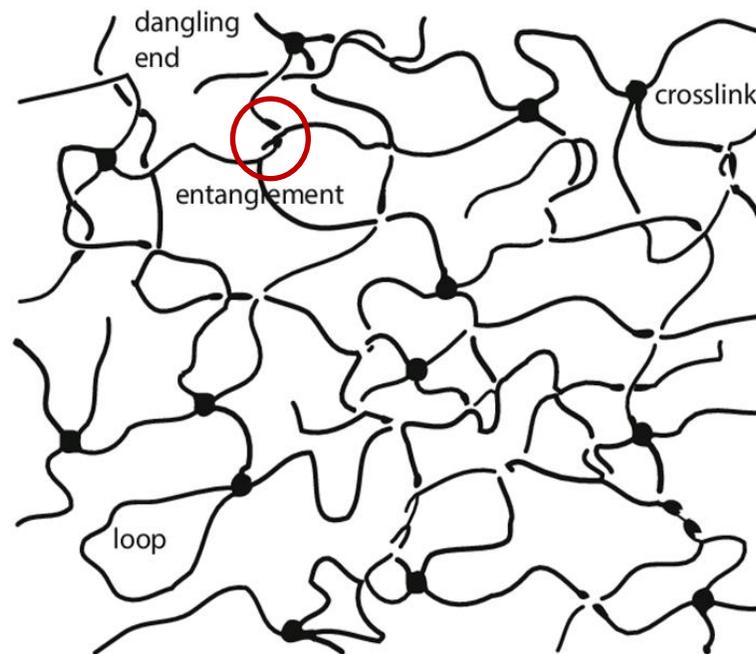
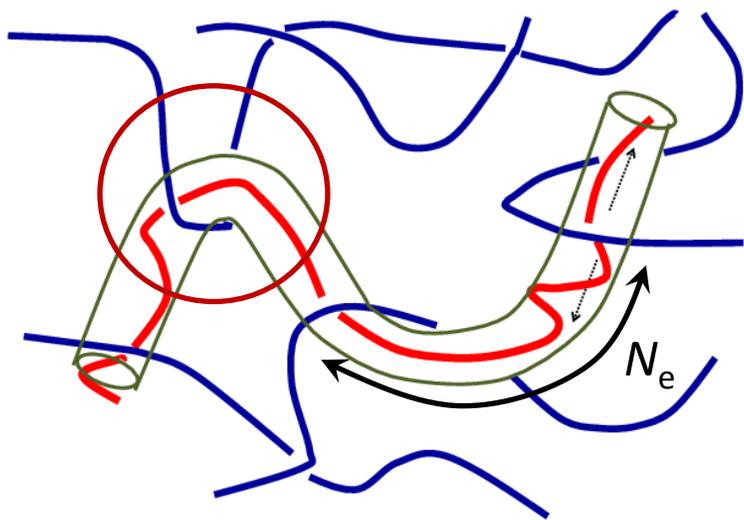
Что здесь происходит?

## Зависимость от концентрации



Что будет, если увеличить длину цепей и/или их концентрацию?  
Придется учитывать взаимодействия. В виде **зацеплений**.

Не зафиксированное во времени и пространстве топологическое ограничение на подвижность цепи, обусловленное нефантомностью цепей.

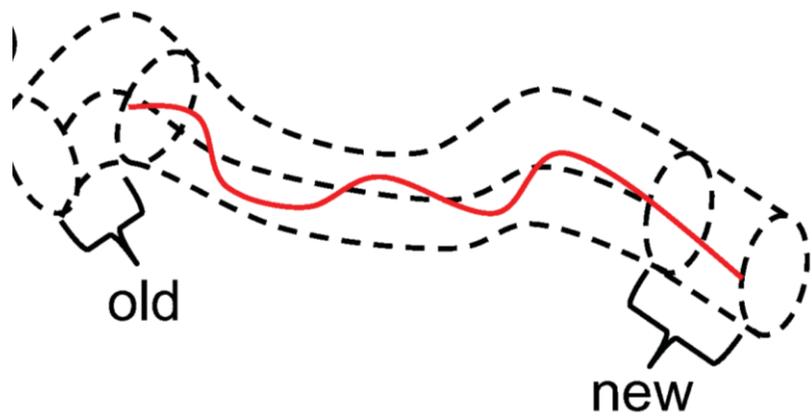


$N_e$  – длина зацеплений. Расстояние вдоль по цепи между соседними зацеплениями.  
Зависит от жесткости, концентрации, нет строгого определения в теории и эксперименте.  
Для расплава гибких цепей  $N_e \approx 20$

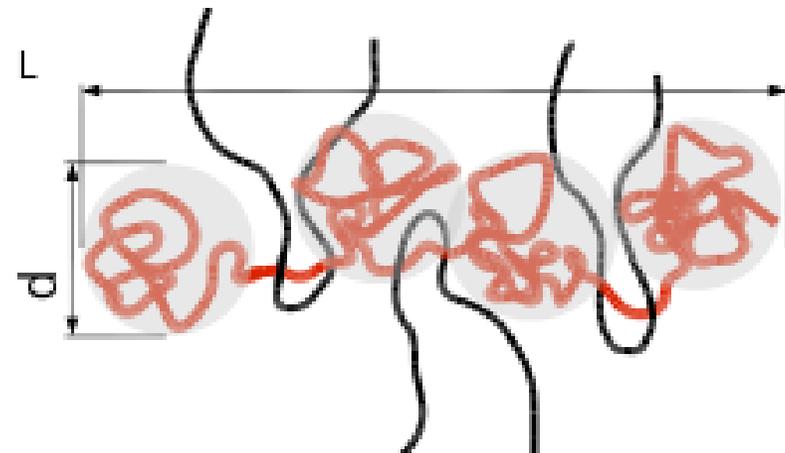
# Зацепления и теория рептации.

П.Ж. де Жен, М. Дои и С.Эдвардс, 1970-е.

Цепочка располагается в «трубке зацеплений» диаметром  $d$ , может двигаться поперек в пределах этой трубки и неограниченно вдоль нее. Это называется «рептации».



Работает модель Рауза



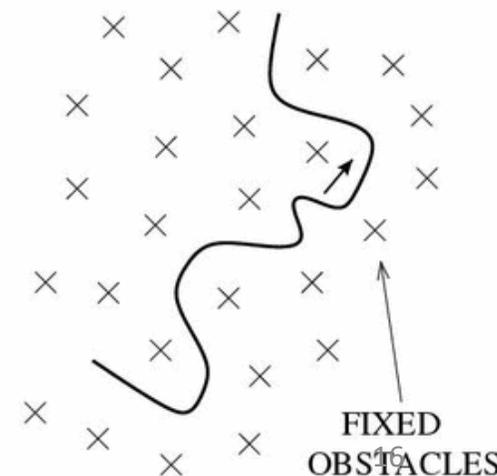
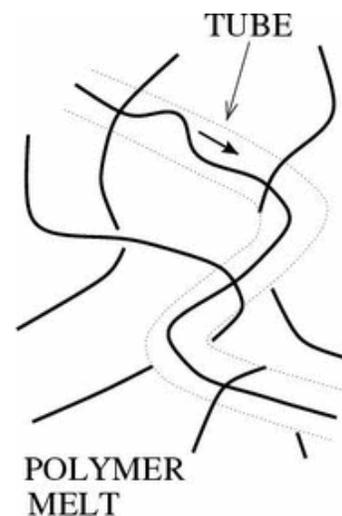
NB: Характерное время релаксации зацеплений соседними цепями меньше, чем время выползания цепи из трубки этих зацеплений.

Диаметр блага=трубки  $d = aN_e^{-1/2}$ , кол-во бловов  $N/N_e$

Длина трубки  $L=(N/N_e)d=aN N_e^{-1/2}$ , диффузия вдоль трубки  $L^2=\tau^*D_R$

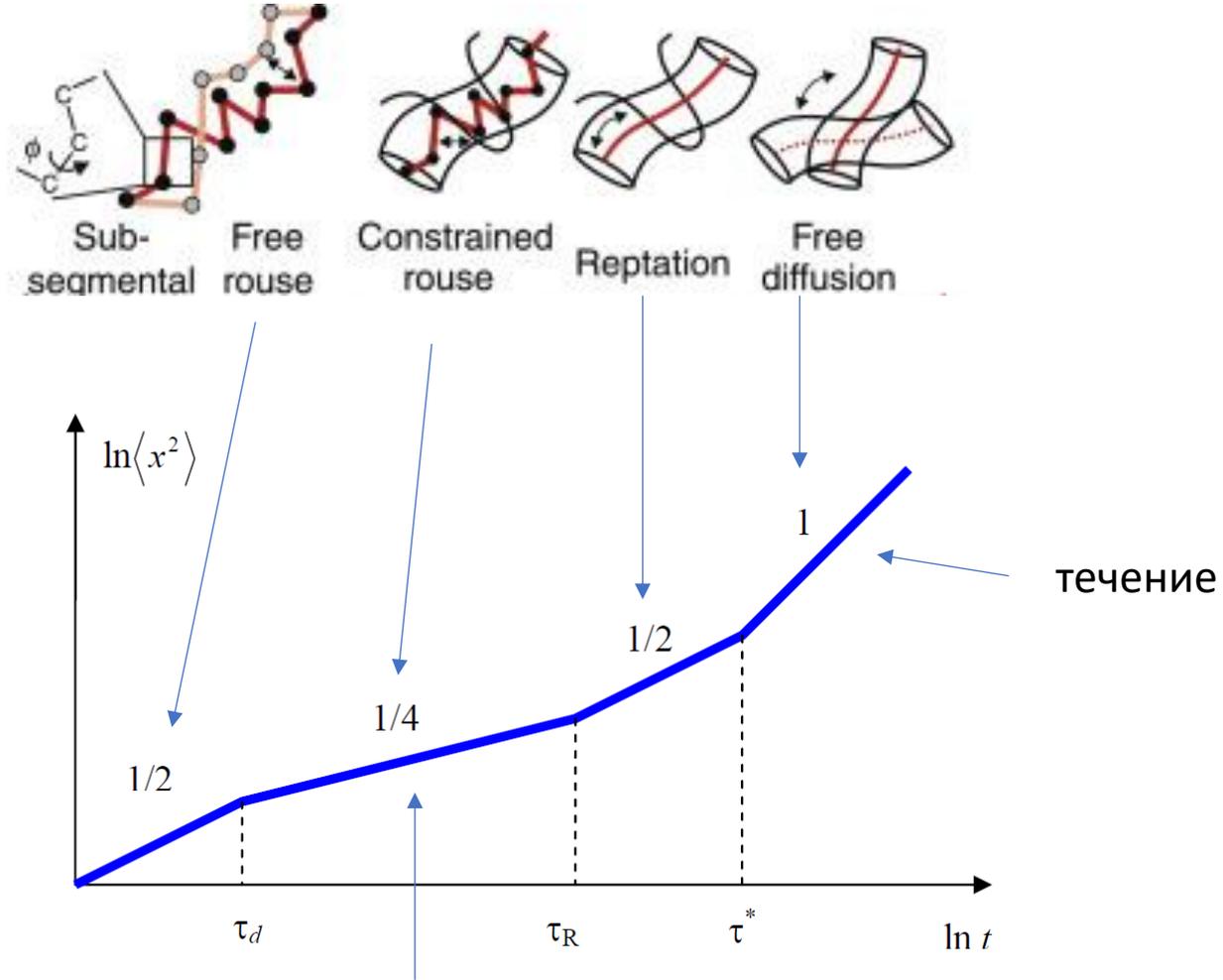
$$\tau^* = L^2 / D_R = a^2 N^2 N / N_e \sim \frac{N^3}{N_e}$$

Экспериментально наблюдается  $\eta \sim N^{3.4}$



# Полная картина: разное поведение на разных масштабах.

NB: в логарифмическом масштабе.



Модель Рауза вдоль траектории случайного блуждания трубки – самый медленный режим

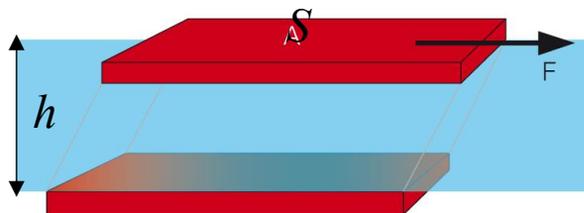
# Реакция на постоянную силу.

## Creep test

**Ползучесть** - медленная, происходящая с течением времени, деформация твёрдого тела под воздействием постоянной нагрузки

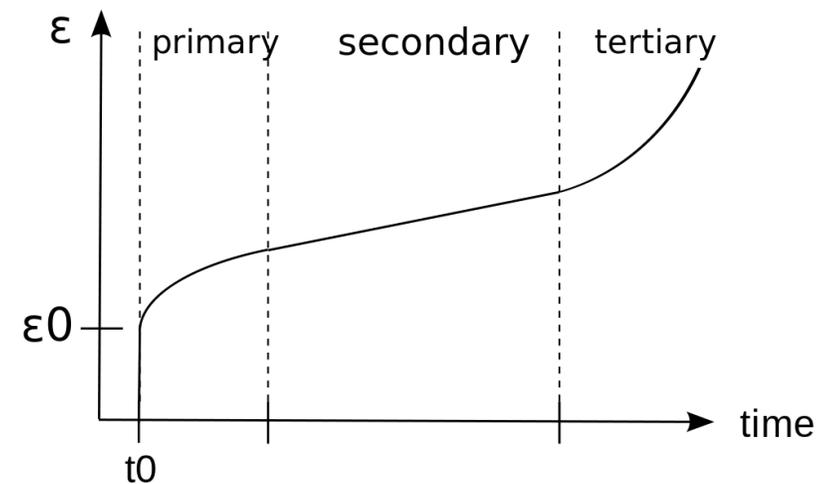
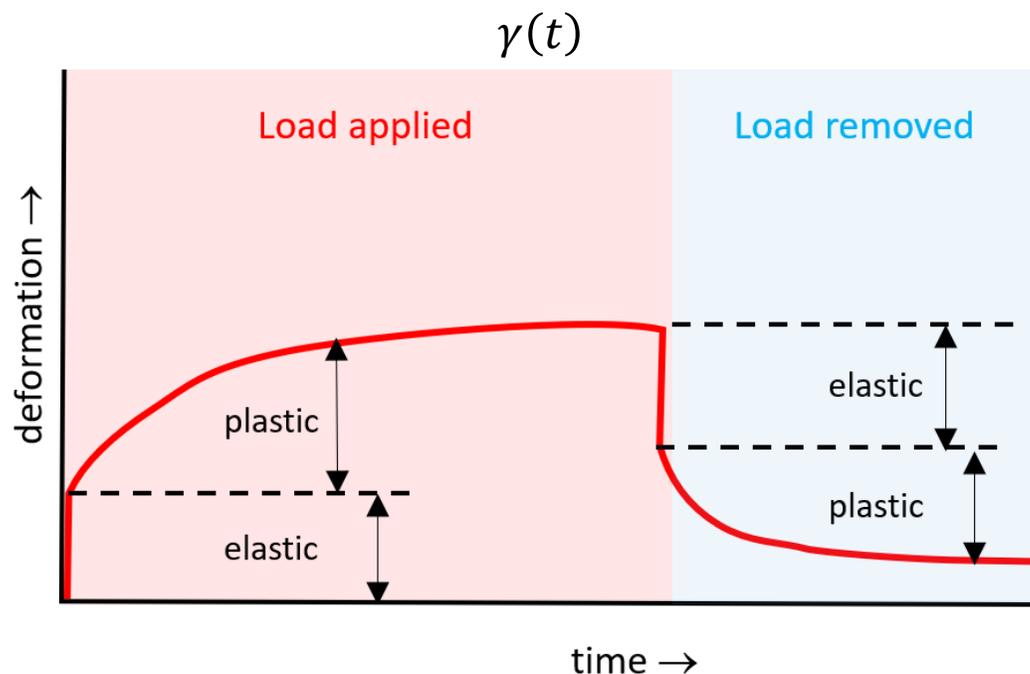
Справедлива как для аморфных, так и для кристаллических тел, при этом могут быть разные молекулярные механизмы податливости, основные:

- Диффузионный (в аморфных полимерах)=рептационный
- По межзеренным границам (в кристаллических полимерах)
- Перекристаллизация и т.д.



$$\gamma(t) = \sigma J(t)$$

↑  
функция податливости  
(ползучести)

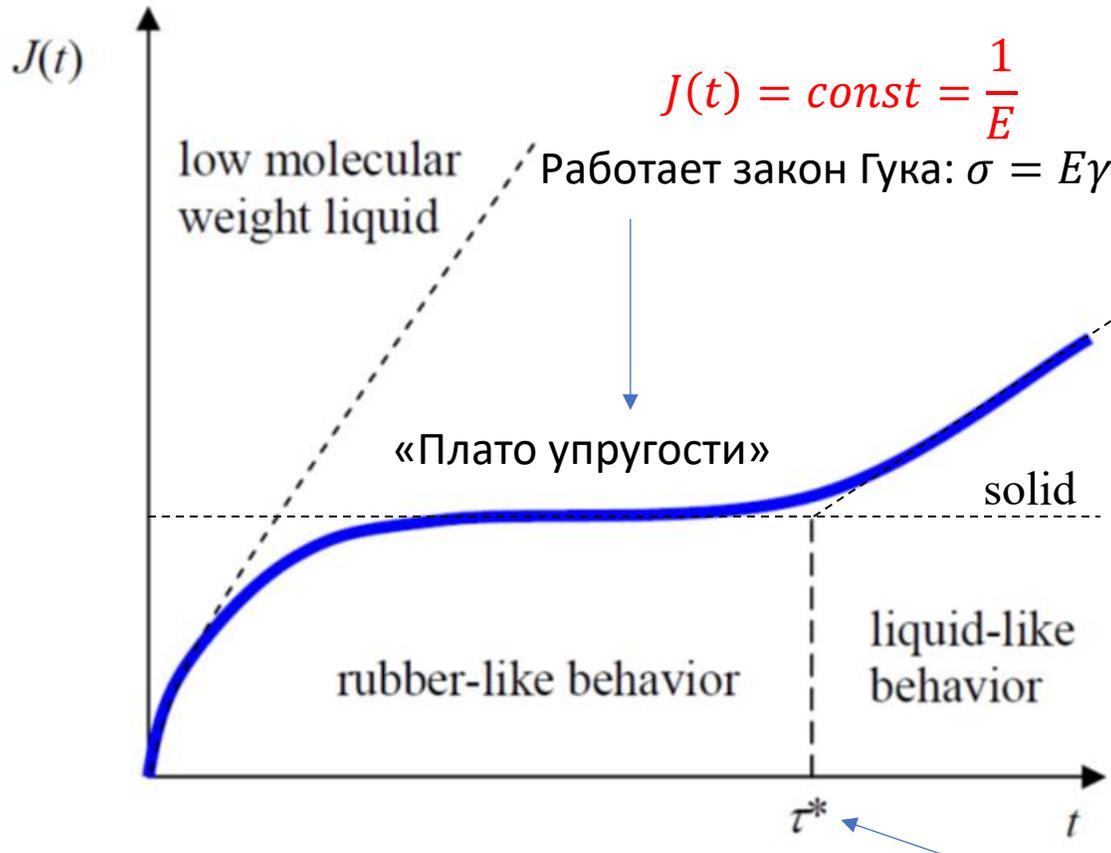


# Вязкоупругость: типичное поведение полимерной системы

Упругое тело на малых временах, вязкотекучее на больших. + "Handgum"

$$\gamma(t) = \sigma J(t)$$

↑  
функция податливости  
(ползучести)



Работает закон Ньютона-Стокса:  $\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt}$

$J(t) \sim J_1 t = \frac{t}{\eta}$

«Вязкое течение»

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

↑      ↑

$$\frac{N^3}{N_e} \quad \frac{k_B T}{N_e}$$

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

↑

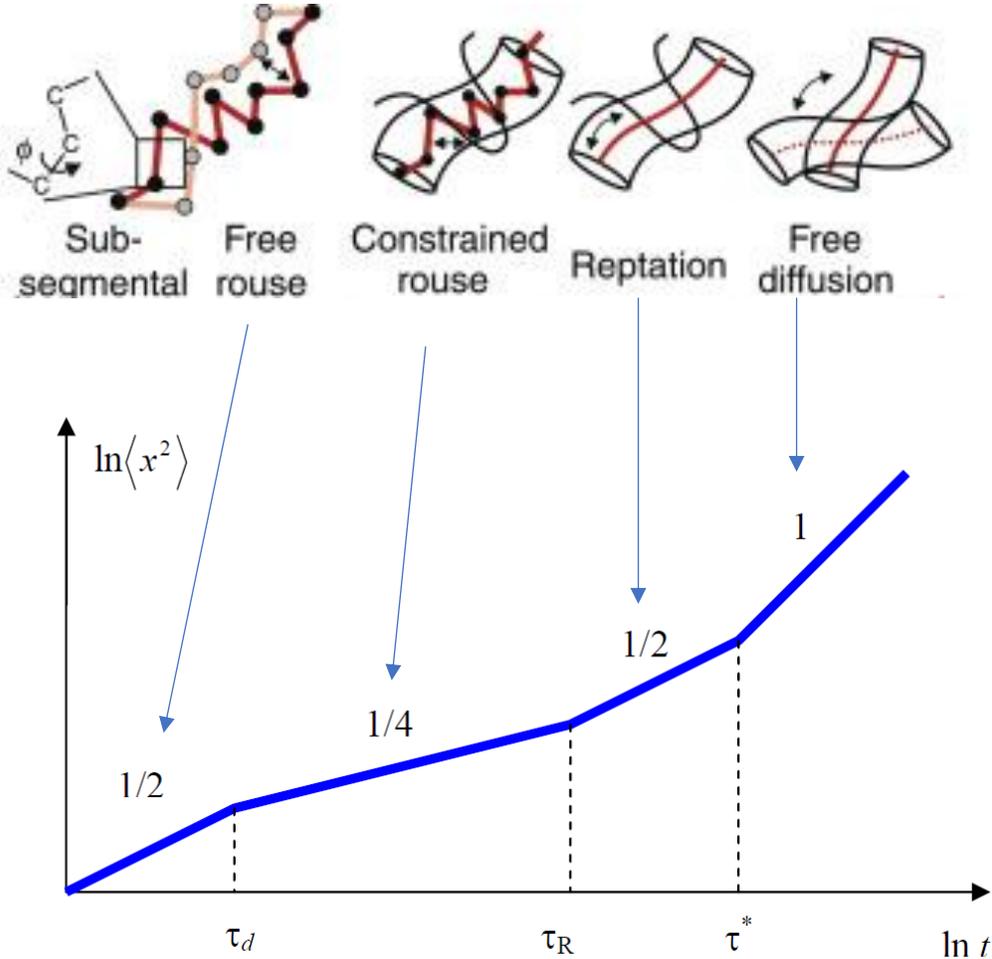
Диффузия цепи как целого

максимальное время релаксации = время рептации!

# Динамика переходит в механику: reptation vs. creep

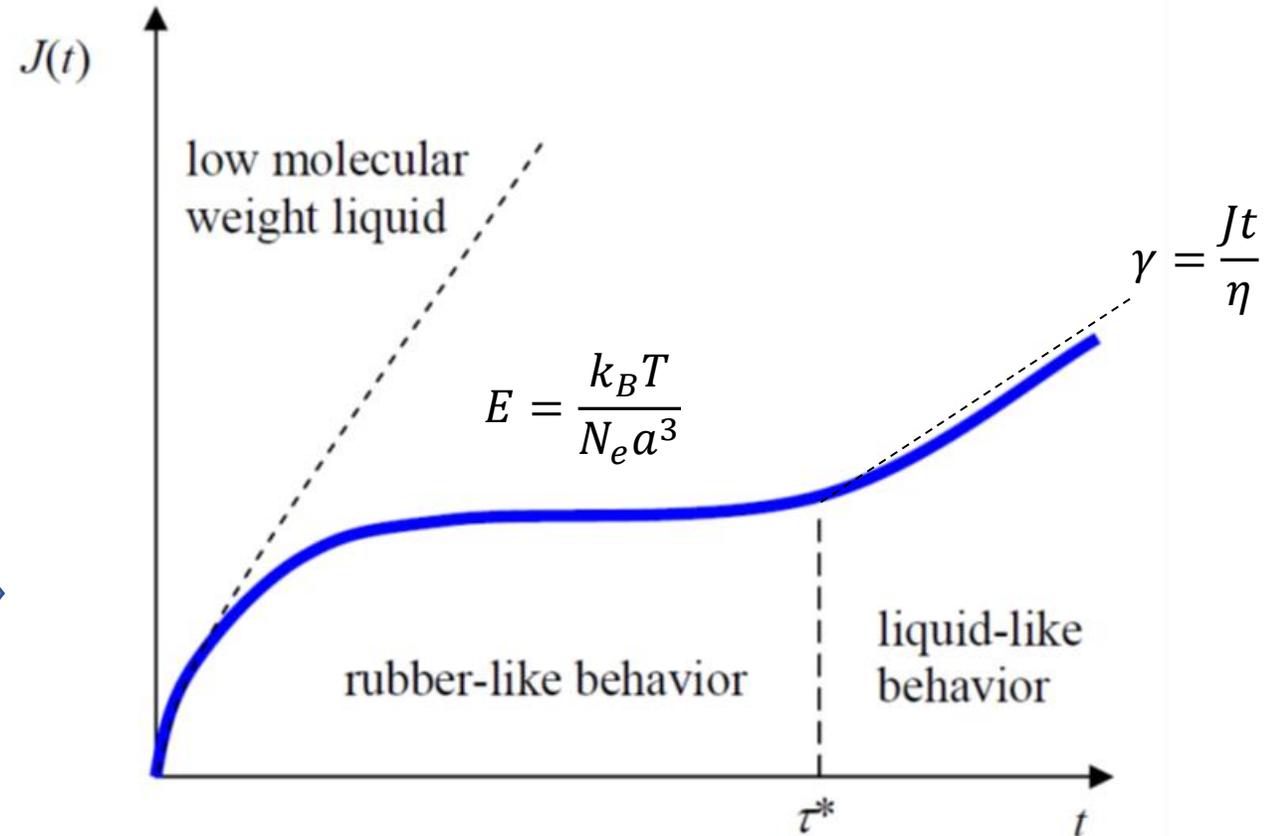
Среднеквадратичное отклонение

NB: в логарифмическом масштабе.



Смещение при постоянном напряжении

NB: в линейном масштабе.



# Вязкоупругость. Реология.

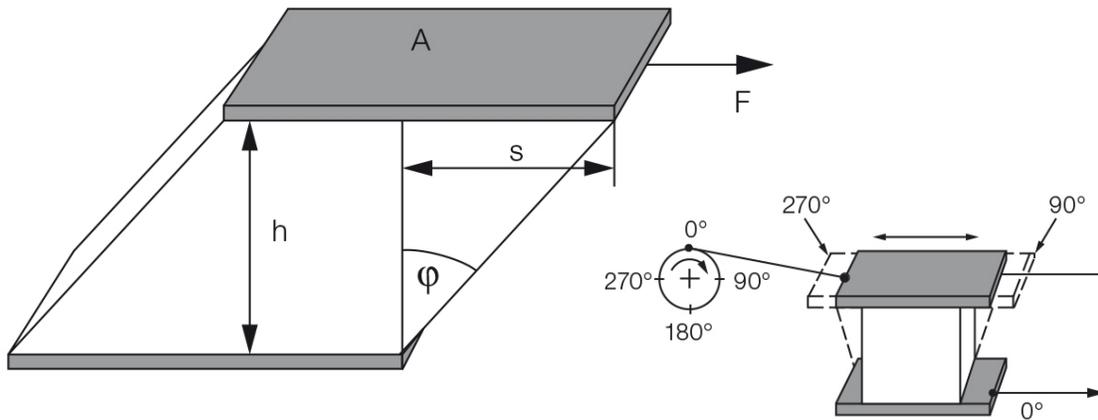
Термины из физики.

Отвечаем на вопрос **как** течет вещество.

Напряжение сдвига (shear stress):  $\tau = F / A$

Деформация сдвига (shear strain):  $\gamma = s / h$

Модуль сдвига (shear modulus):  $G = \tau / \gamma$



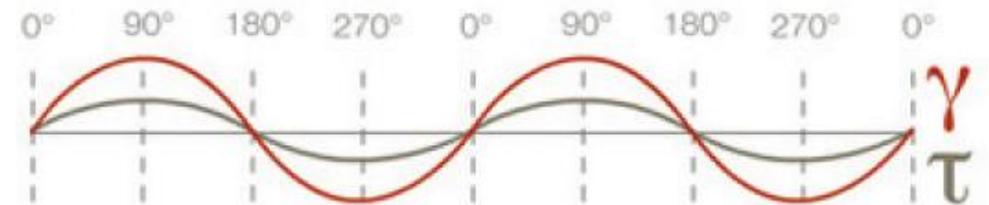
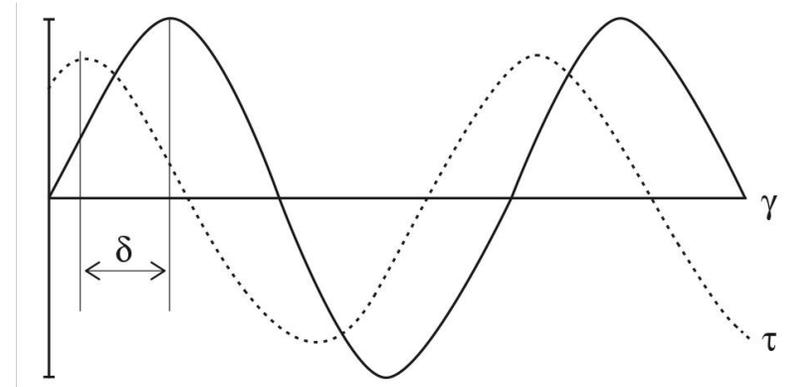
Динамический модуль:  $G^* = G' + iG''$

$G'$  модуль упругости (накоплений)

$G''$  модуль вязкости (потерь)

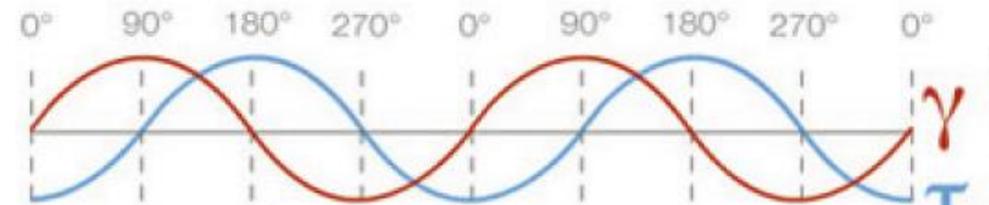
Фактор потерь:  $\tan \delta = G'' / G'$

(тангенс угла механических потерь)



Упругое тело

$G'' = 0, \tan \delta = 0.$



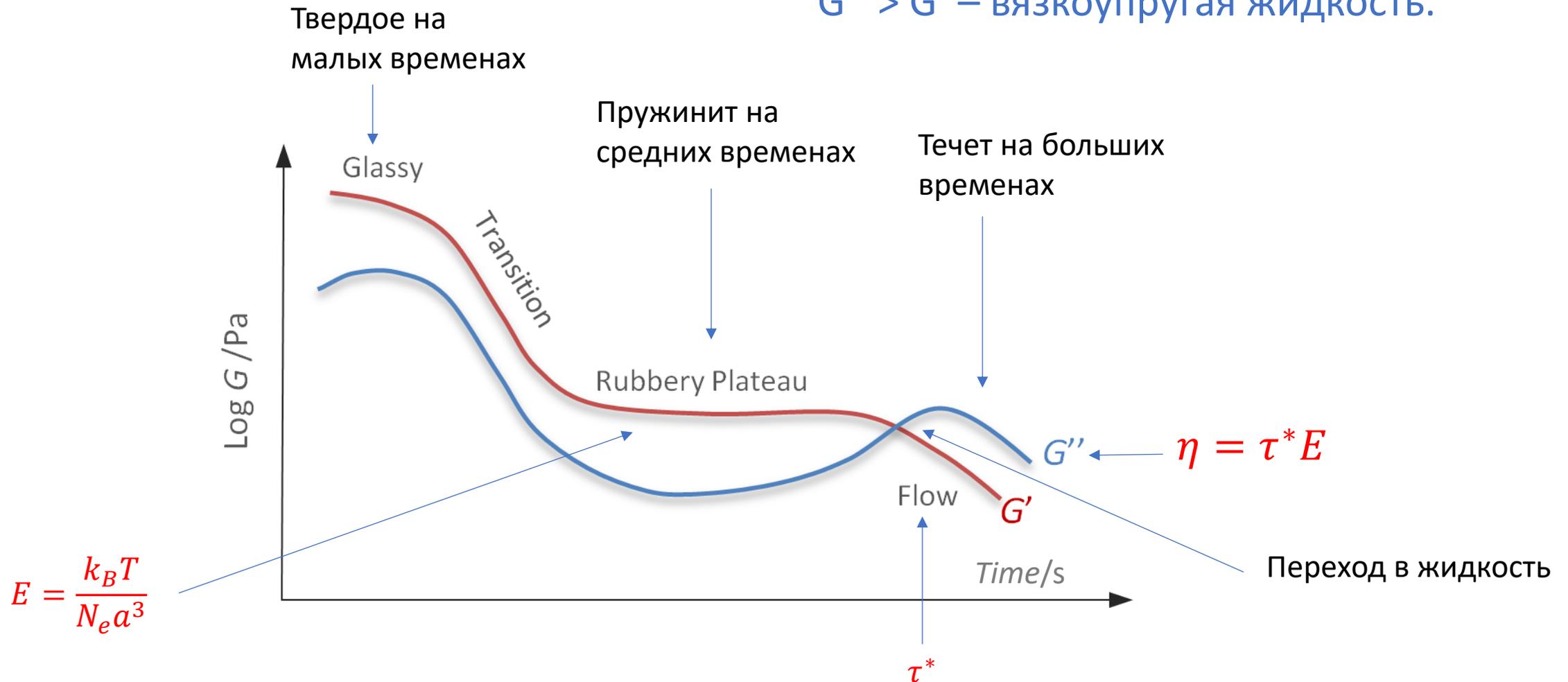
Жидкое тело

$G' = 0, \tan \delta = \infty.$

# Зависимость от скорости деформации.

$G' > G''$  – вязкоупругое твердое тело.

$G'' > G'$  – вязкоупругая жидкость.



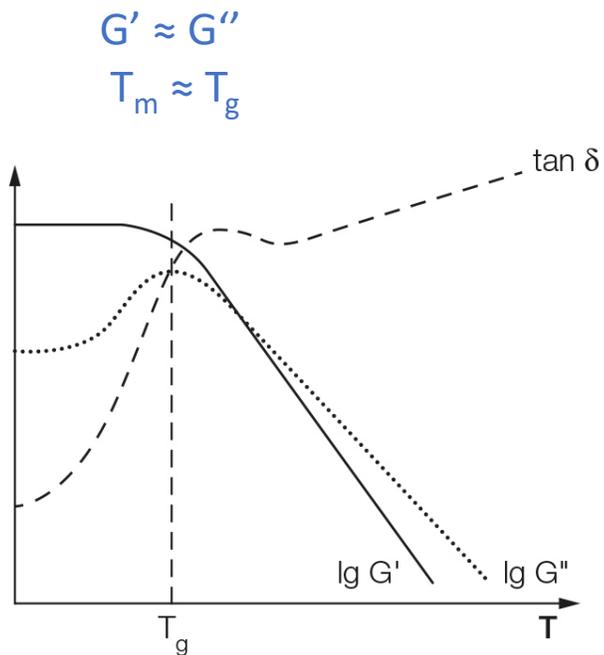
# Зависимость от температуры.

$G' > G''$  – вязкоупругое твердое тело.

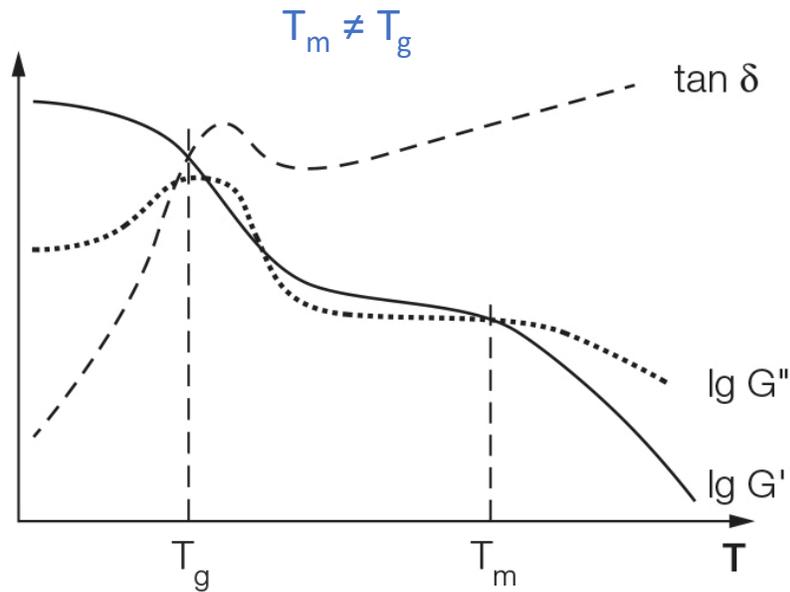
$G'' > G'$  – вязкоупругая жидкость.

$T_g$  – температура стеклования (glass)

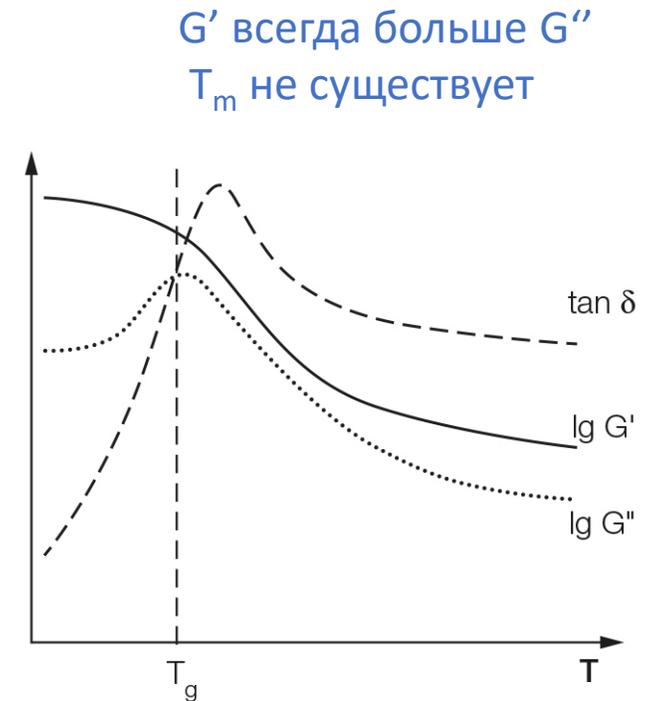
$T_m$  – температура размягчения (melting)



Аморфный короткий полимер

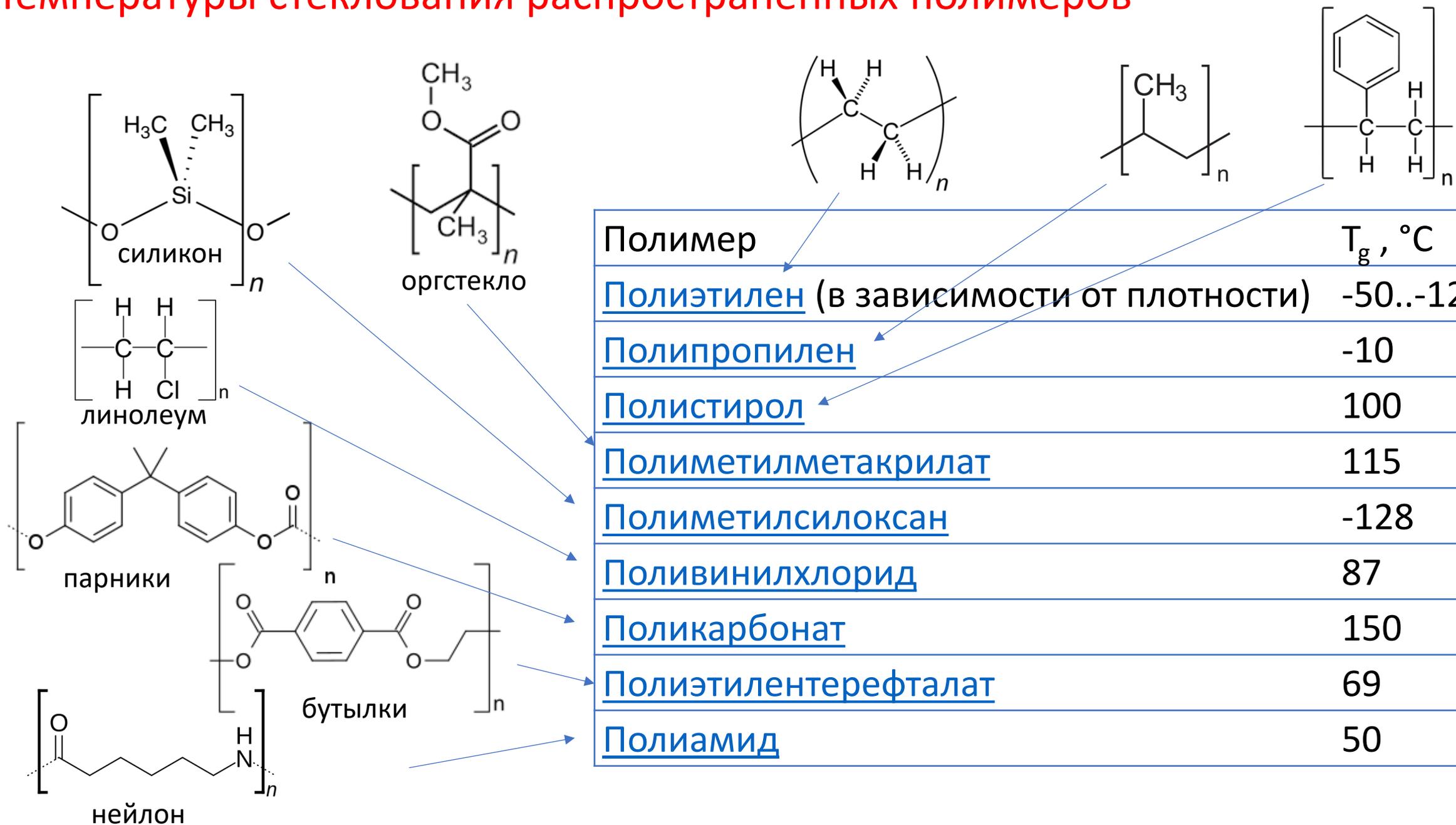


Очень длинный или частично кристаллический полимер



Сшитая система

# Температуры стеклования распространенных полимеров



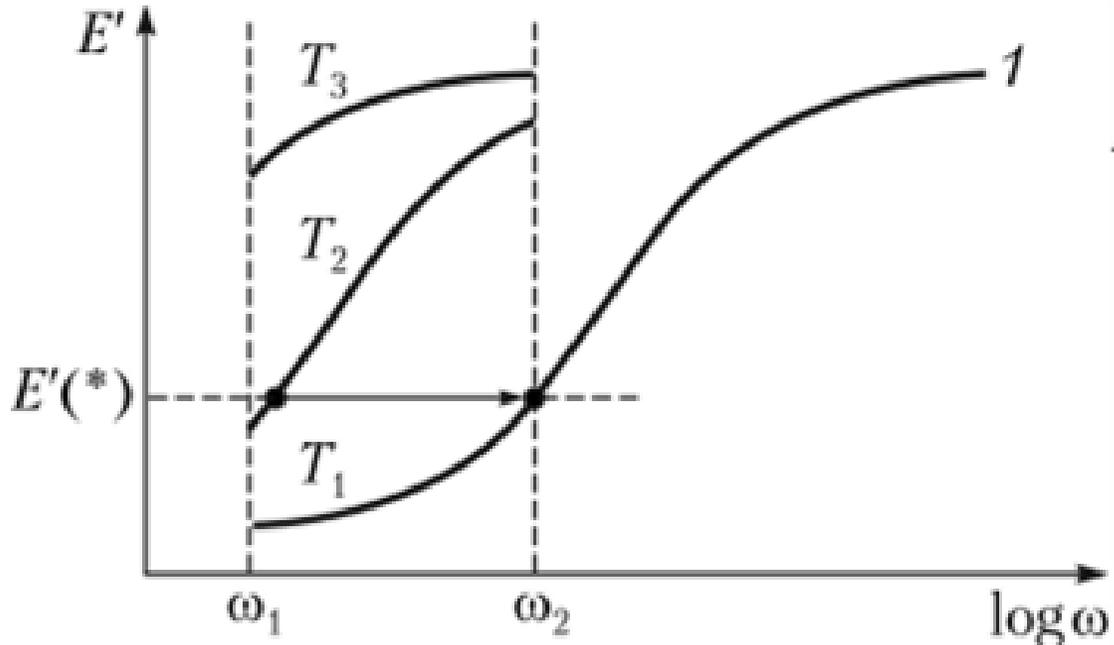
Полимер	$T_g, ^\circ\text{C}$
<u>Полиэтилен</u> (в зависимости от плотности)	-50..-120
<u>Полипропилен</u>	-10
<u>Полистирол</u>	100
<u>Полиметилметакрилат</u>	115
<u>Полиметилсилоксан</u>	-128
<u>Поливинилхлорид</u>	87
<u>Поликарбонат</u>	150
<u>Полиэтилентерефталат</u>	69
<u>Полиамид</u>	50

# Принцип температурно-временной суперпозиции

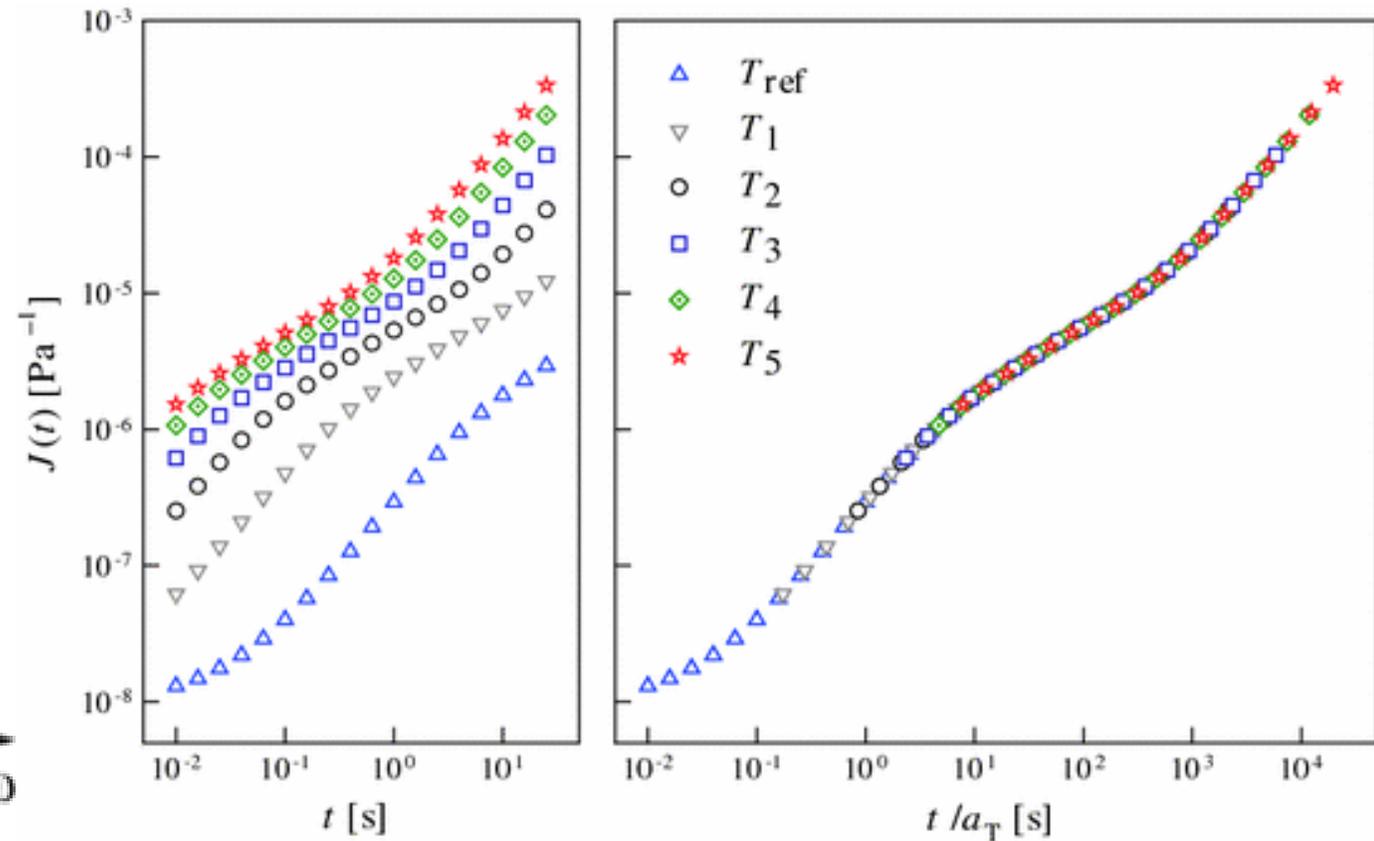
Time-temperature superposition

Условия применимости:

1. Малые линейные деформации (0.1%)
2. Гомогенные, изотропные, аморфные образцы

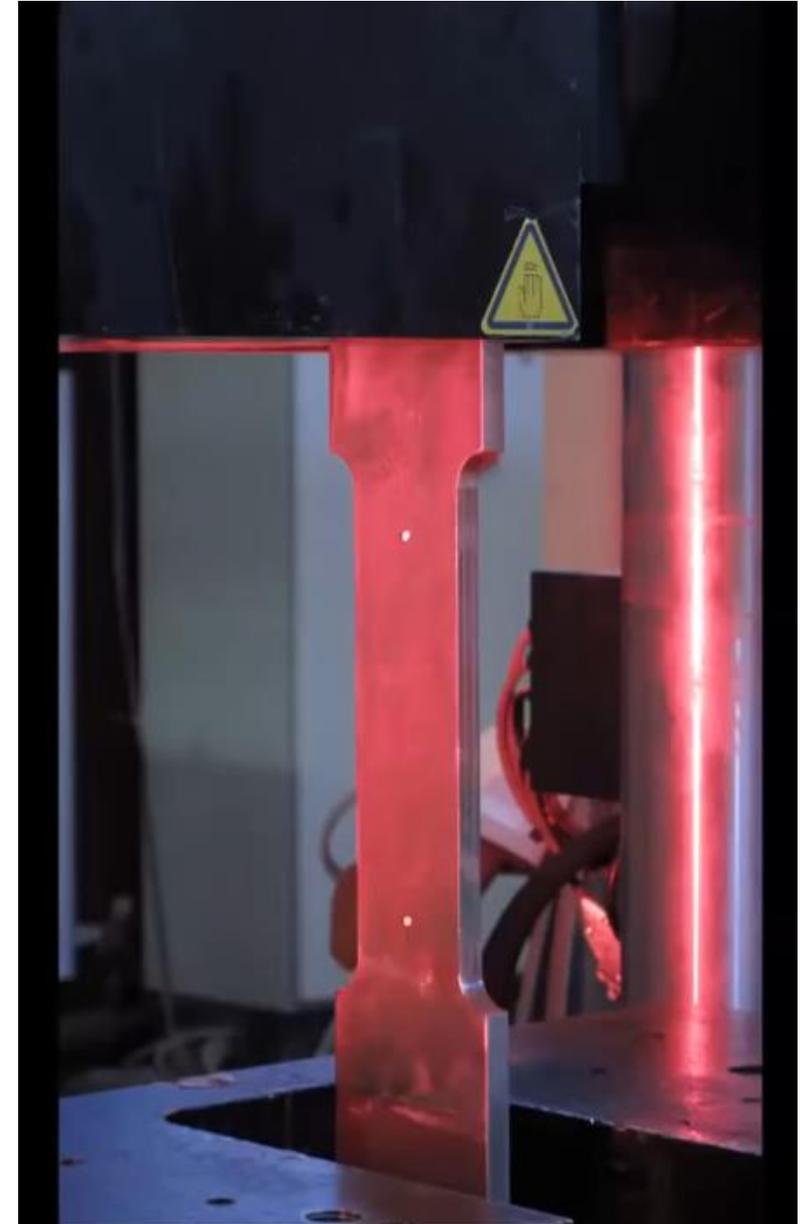
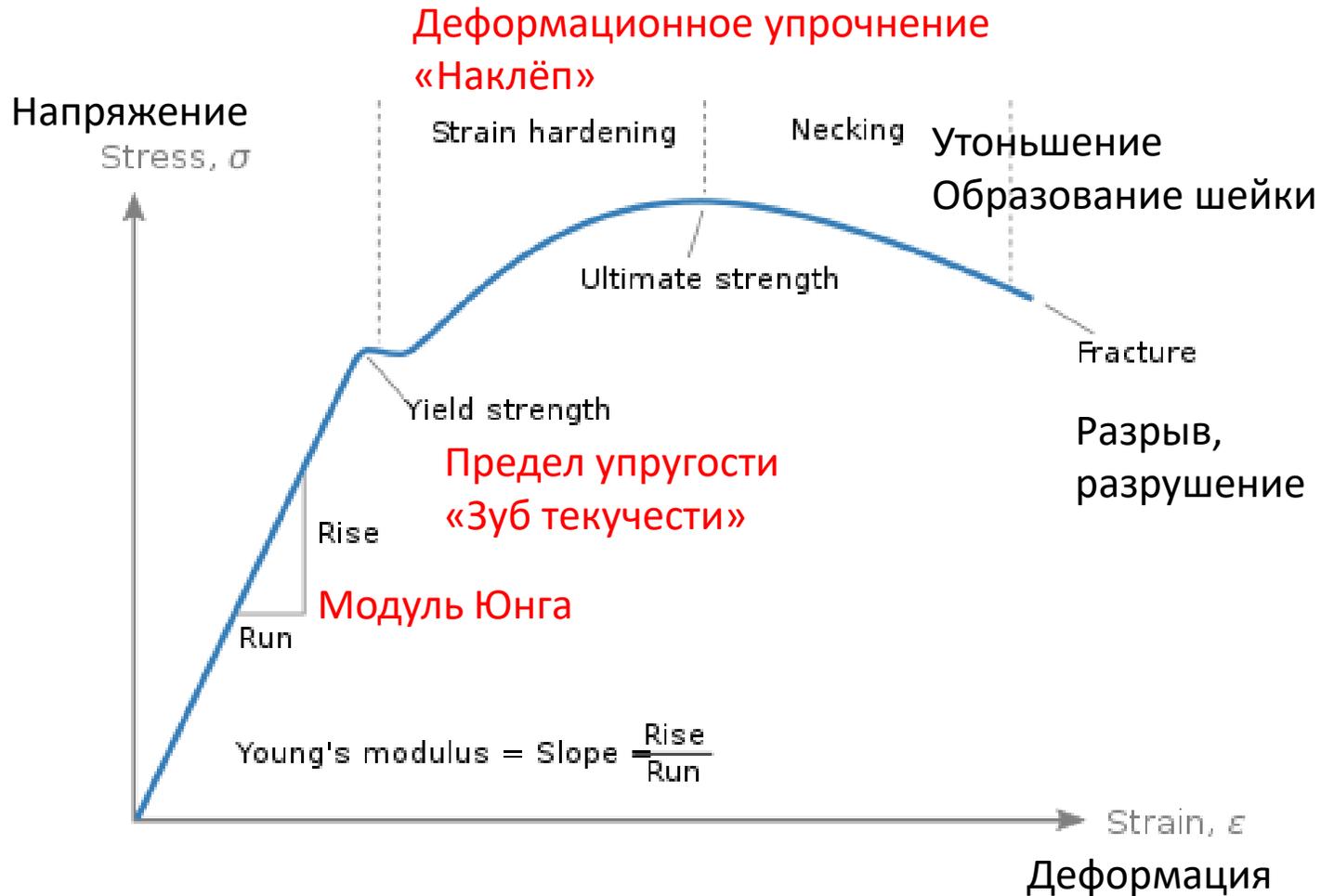


Расширение диапазона доступных времен за счет измерений при разных температурах:

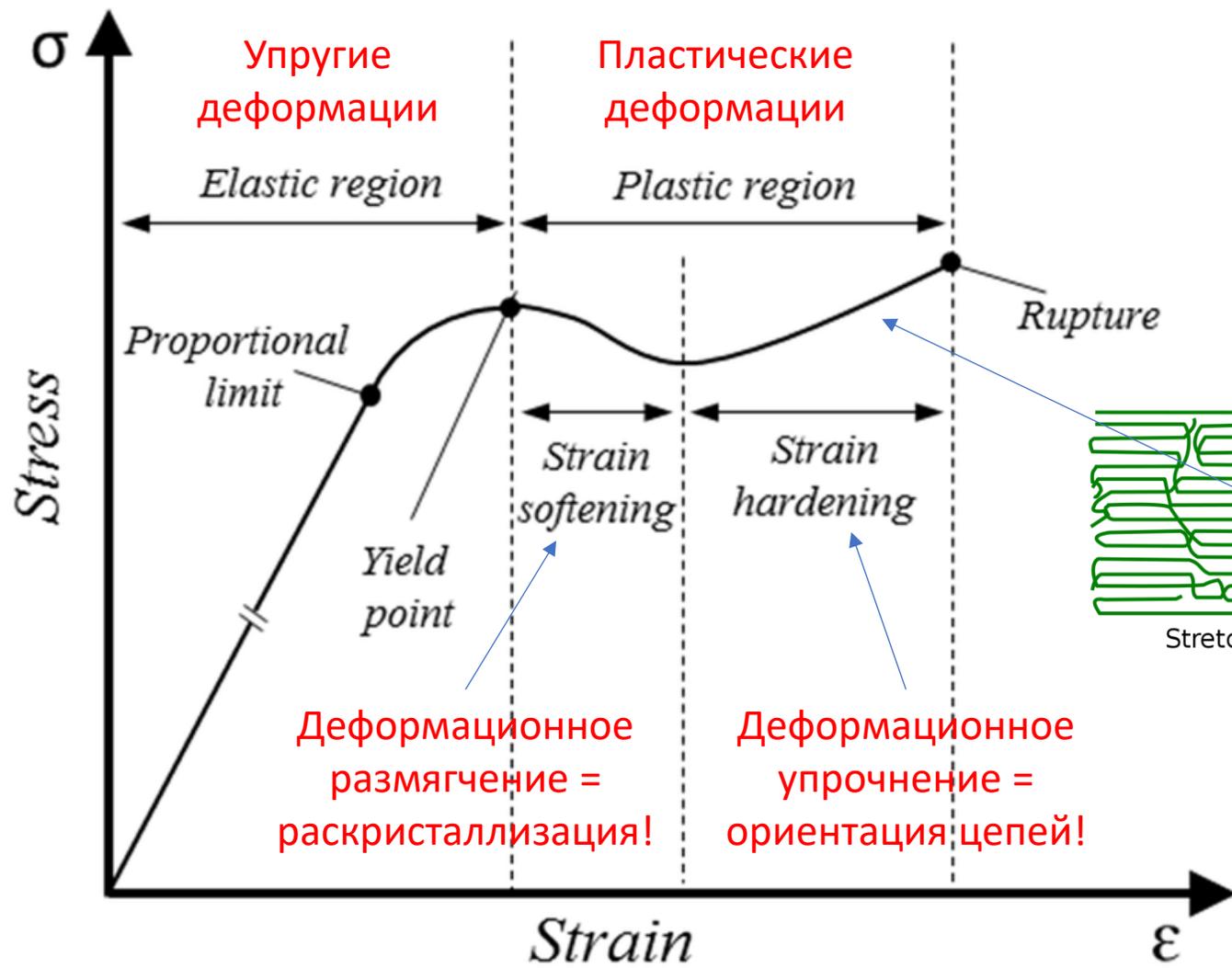


# Пластические деформации

Классическая кривая деформации имеет следующие режимы:

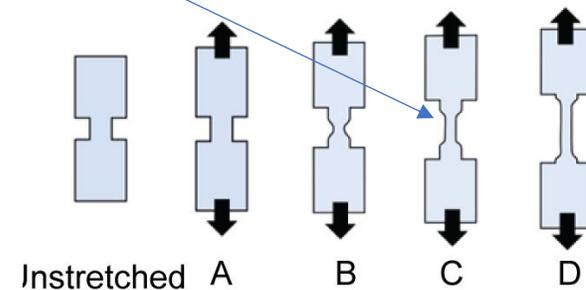
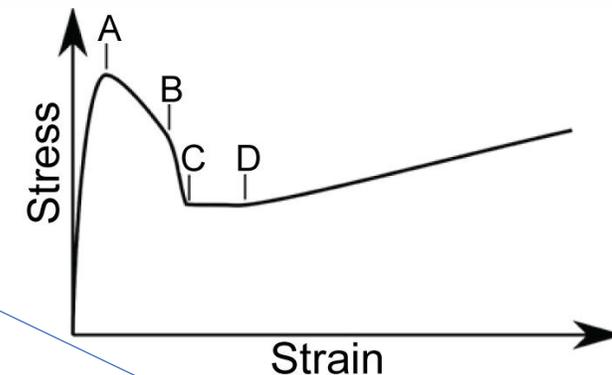
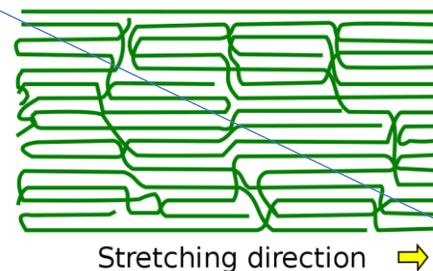
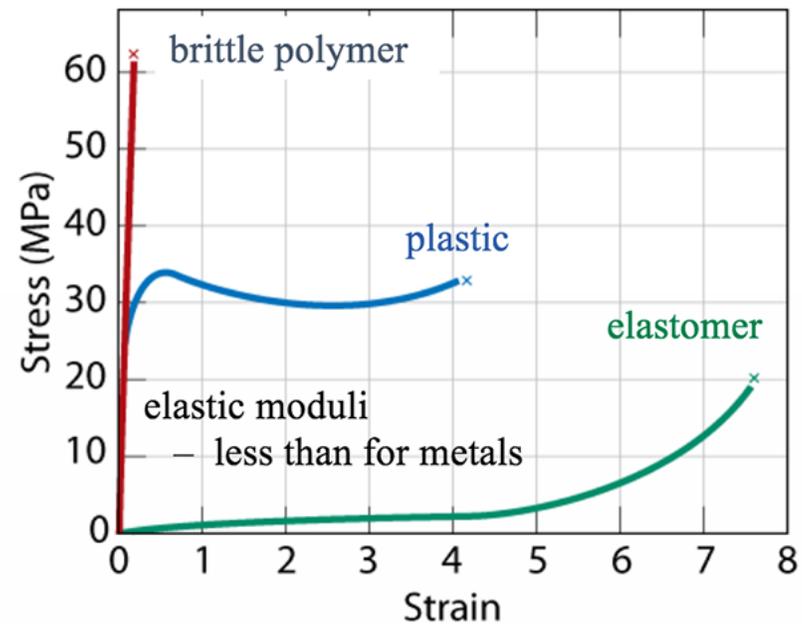


# Пластические деформации в полимерах

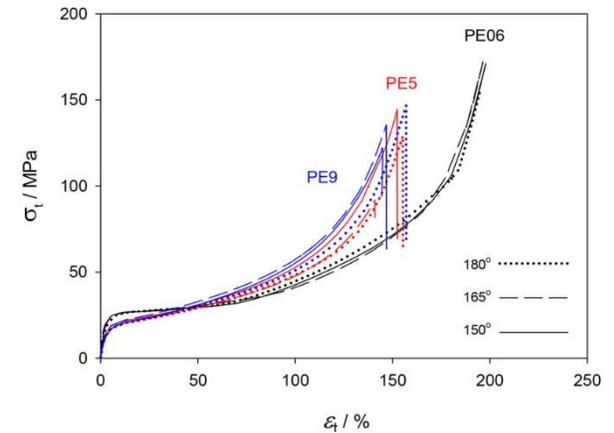
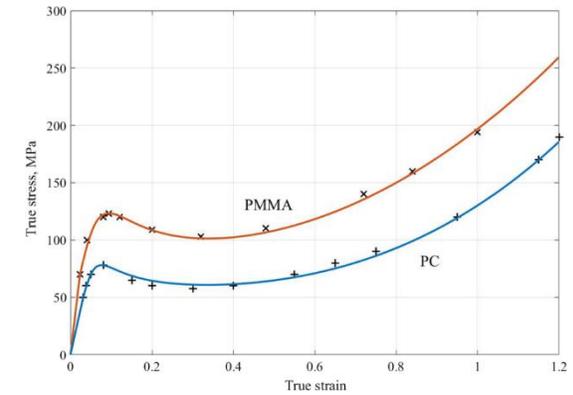
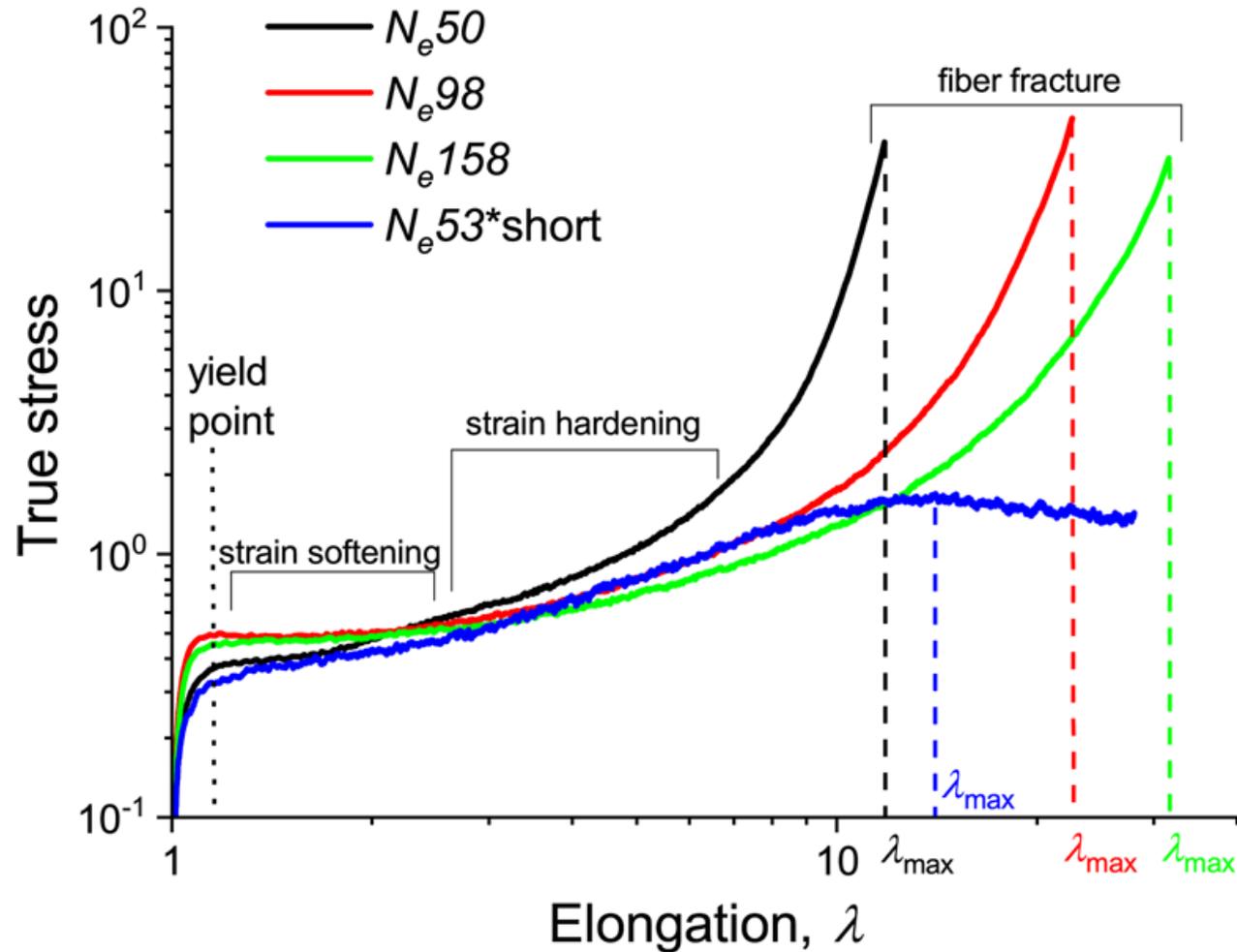


Деформационное размягчение = раскристаллизация!

Деформационное упрочнение = ориентация цепей!



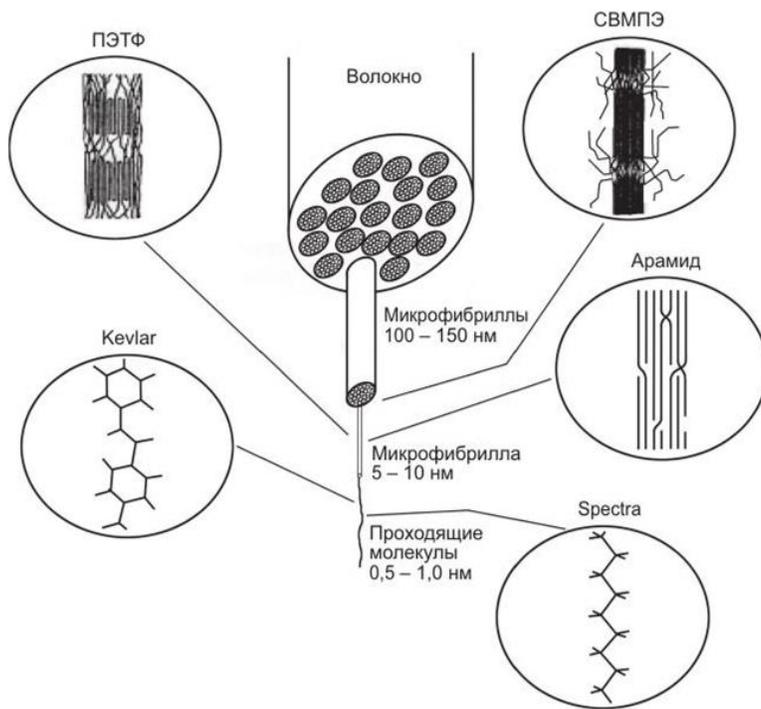
# Классическая кривая напряжение-деформация



Как зацепления влияют на деформации на микроскопическом уровне?

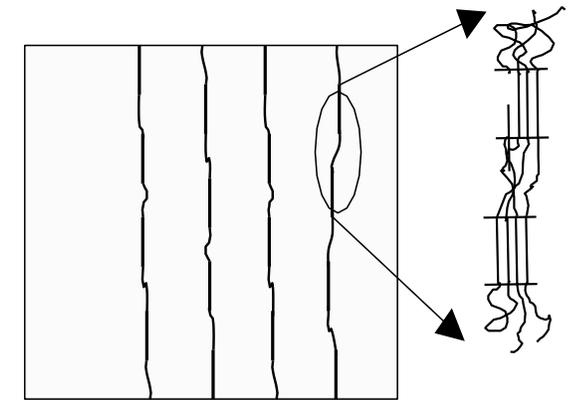
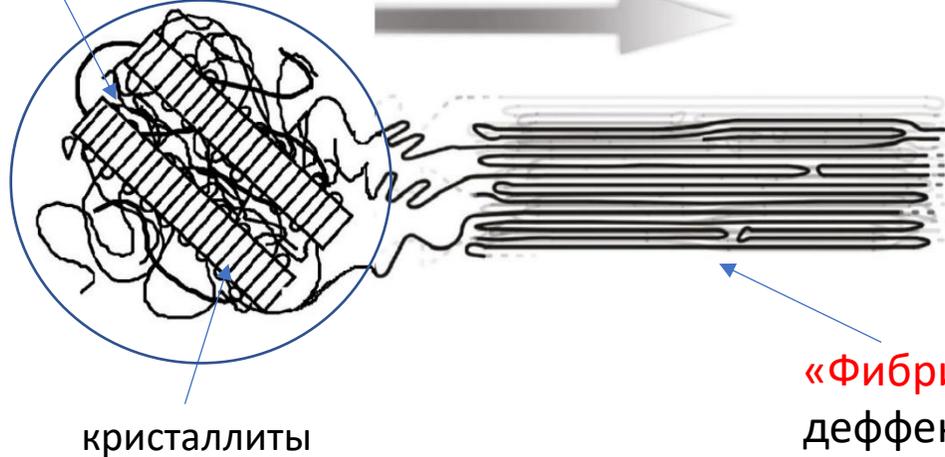
# Деформационно-индуцированная кристаллизация.

deformation induced crystallization



полукристаллический полимер

зацепления

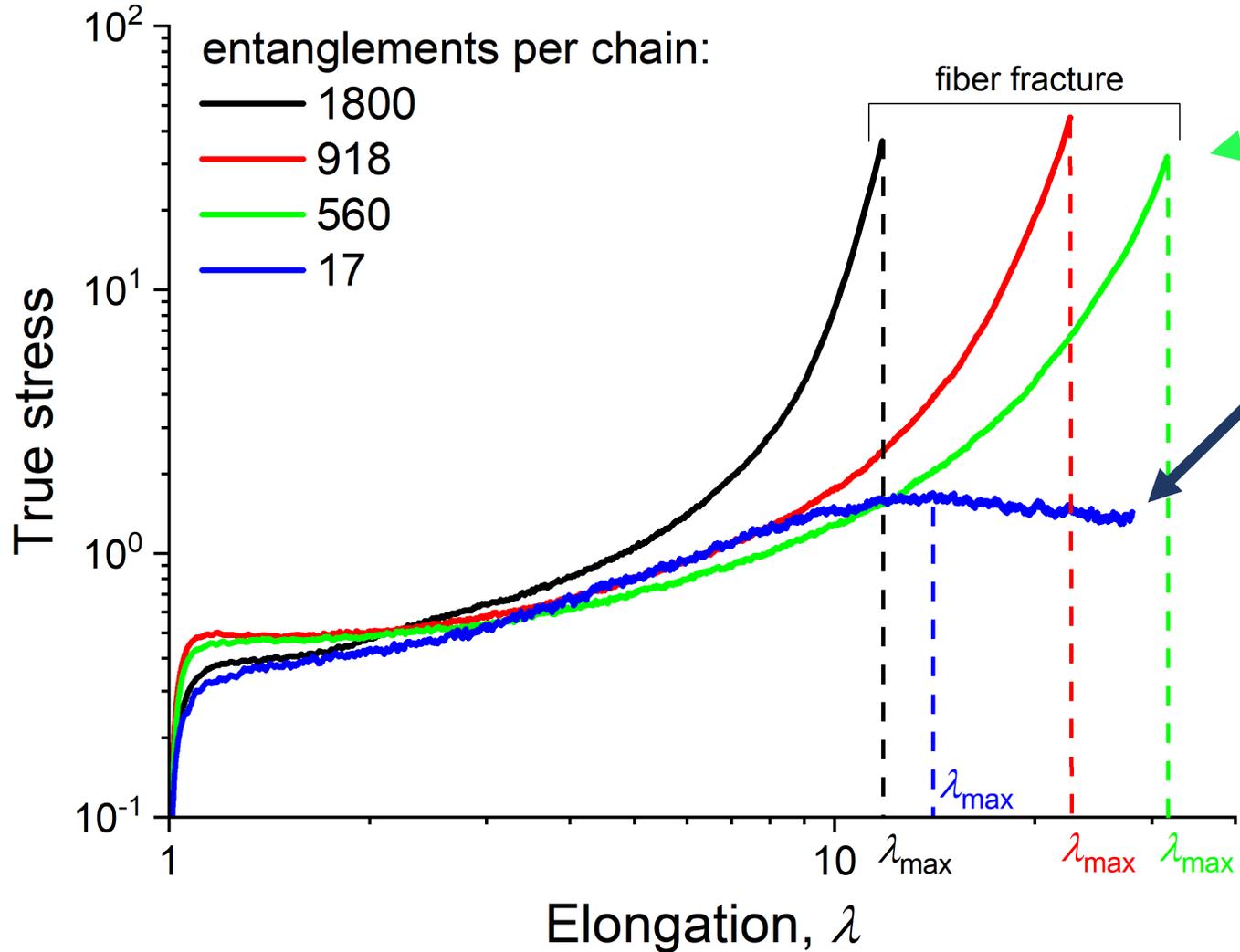


Любое полимерное волокно – ориентационно-упорядоченная система.

Преобразование случайно ориентированных «ламелл» в «фибриллы» вдоль оси деформации

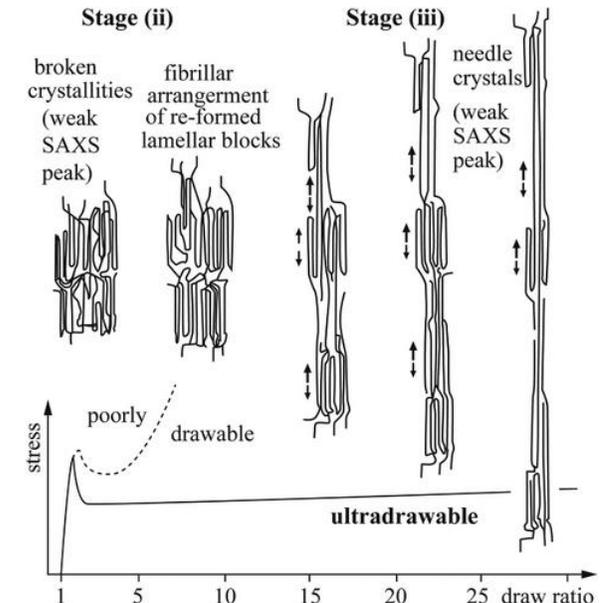
Чем выше степень вытяжки – тем выше ориентация, а значит и механические свойства волокна.

# Почему же разные кривые напряжение-деформация?

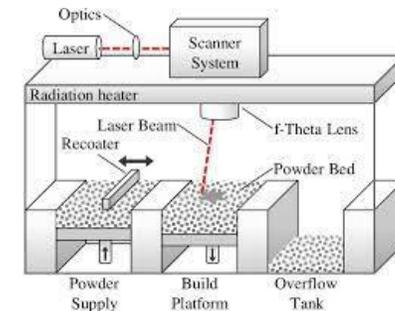


Самое ориентированное  
и прочное волокно

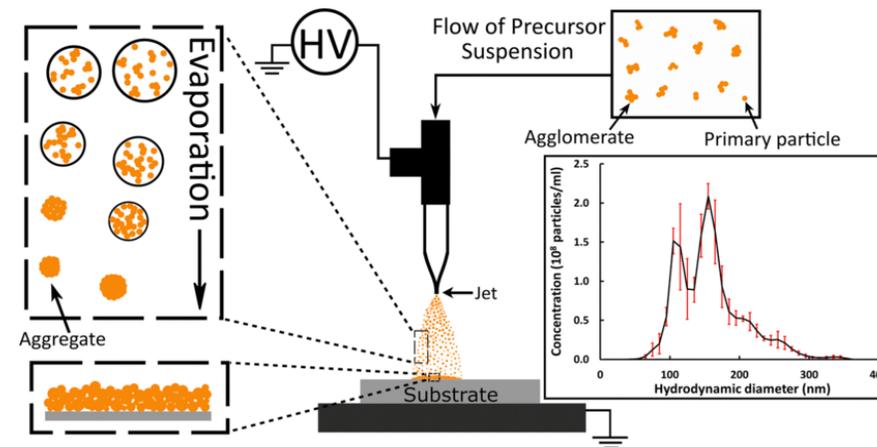
Слишком мало зацеплений,  
волокно не формируется



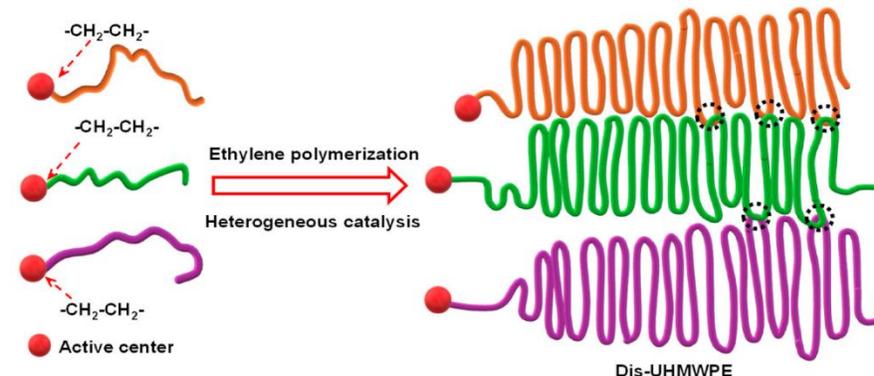
# 3D печать полимеров, SLS – selective laser sintering



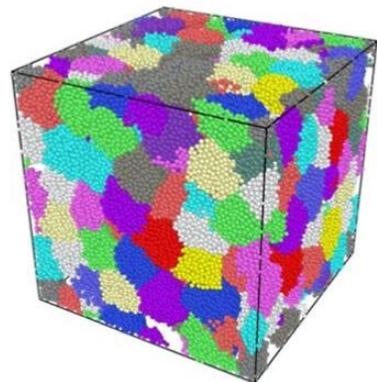
Как получить незацепленные частички полимера?



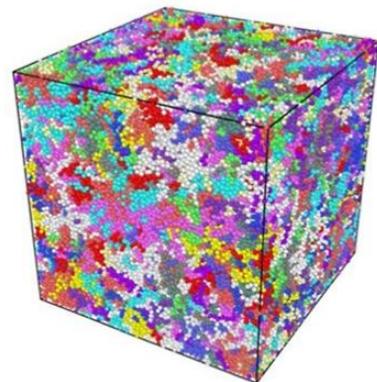
Незацепленные «одноцепочечные наночастички» (SCNP)



Малозацепленный «первичный порошок» (nascent powder)



Packing of fully disentangled chains



Highly interpenetrated polymers

При спекании зацепления начнут формироваться за счет эффекта «энтропийного взрыва» (chain explosion, de Gennes 1985)

