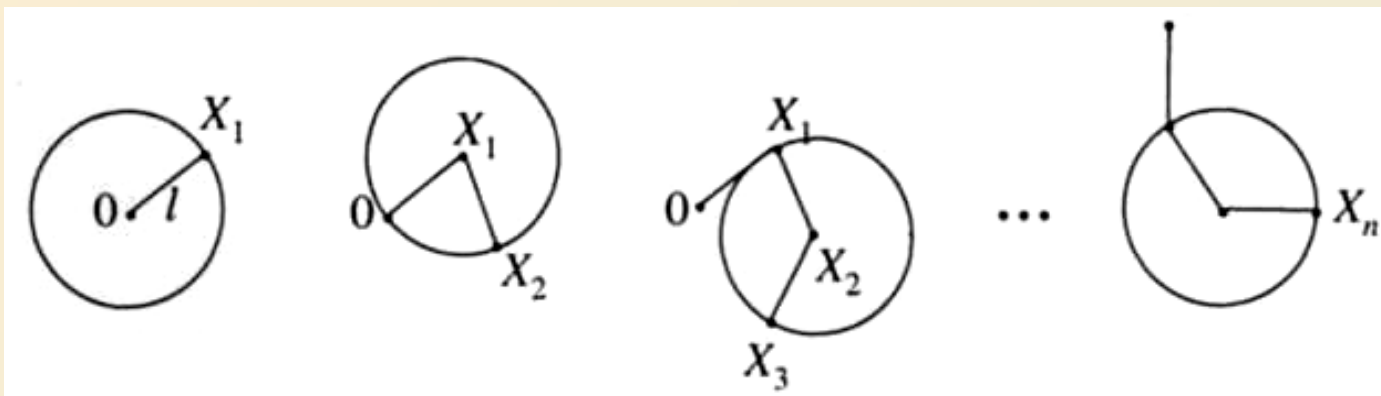


Тема 6. Пружність ланцюга. Пружність полімерних сіток

1. Розподіл макромолекул за розмірами.
2. Ентропійна пружність полімерного ланцюга.
3. Пружність полімерної сітки.

Число конформаций свободно сочлененной бестелесной цепи

Размер цепи – случайная величина!



$$P_{(X_1, X_2 \dots X_n)} = P_{X_1} P_{X_2} \dots P_{X_n}, \quad P_{(X_1, X_2 \dots X_n)} = P_X^n.$$

$$P_{(X_1, X_2 \dots X_n)} \ll 1,$$

Число конформаций

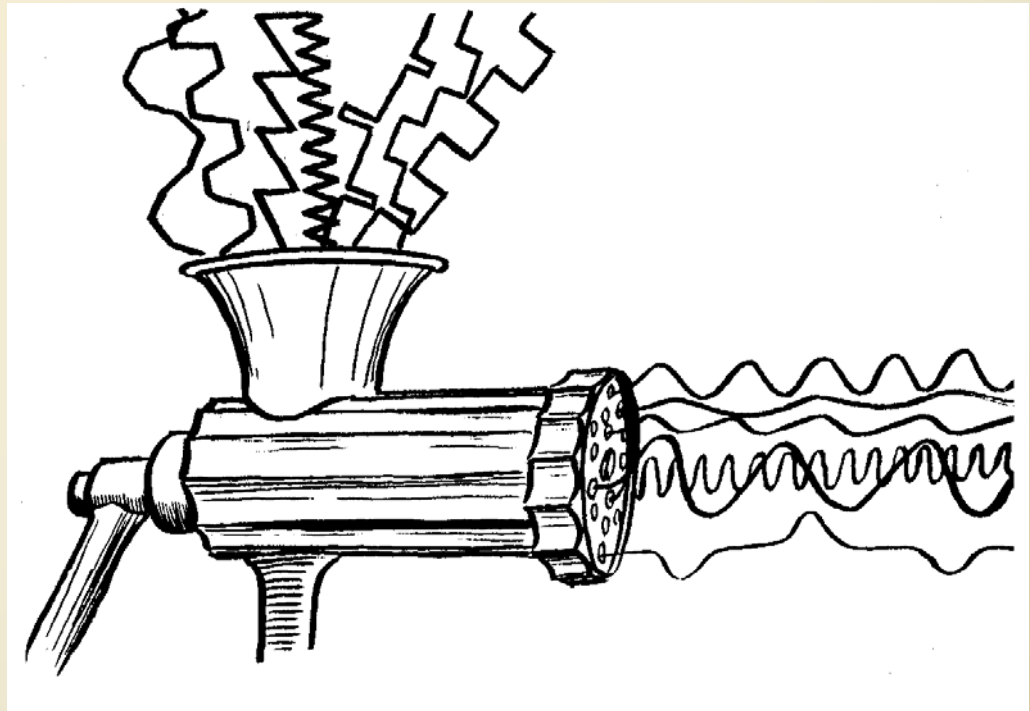
$$N = 1/P_X^n.$$

Центральная предельная теорема Чебышева (очень грубо):

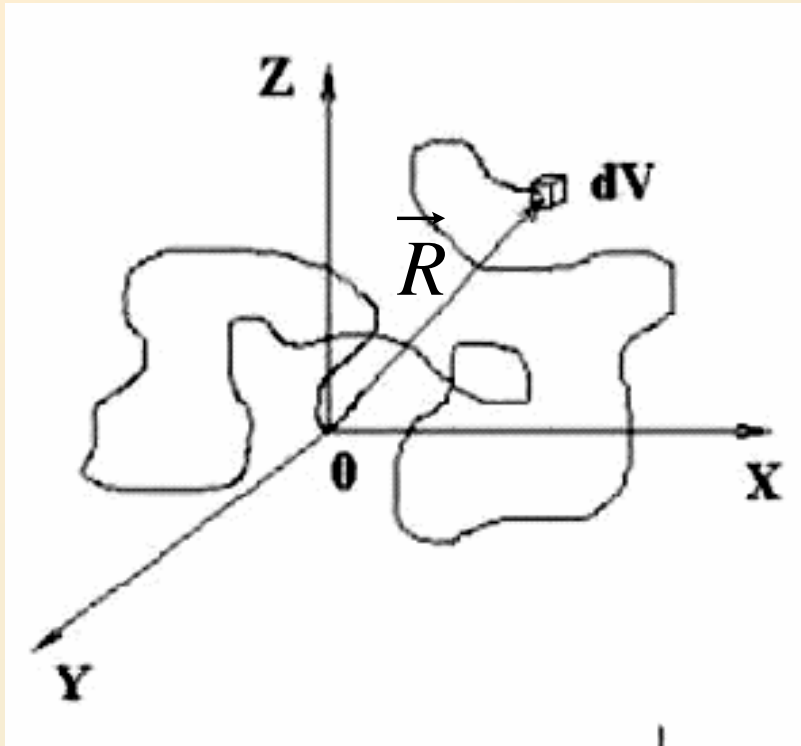
Если случайная величина подвержена воздействию бесконечного числа бесконечно малых случайных факторов, то она имеет нормальное распределение.

Иллюстрация центральной граничной теоремы

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



$$R^2 = R_x^2 + R_y^2 + R_z^2$$

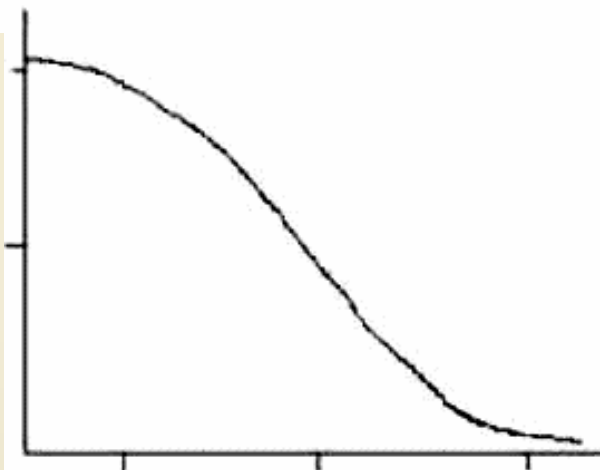


вероятность того, что конец цепи окажется в элементе объёма dV с координатами R_x, R_y, R_z

$$p(R_x, R_y, R_z) dR_x dR_y dR_z =$$

$$= A \cdot \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{R^2}{R_0^2}\right) dR_x dR_y dR_z$$

$$A = \left(\frac{3}{2\pi} \frac{1}{R_0^2}\right)^{3/2}$$



$$W(R) dV = A \cdot (4\pi R^2) \cdot \exp\left(-\frac{3 R^2}{2 R_0^2}\right) dR$$

Киреев

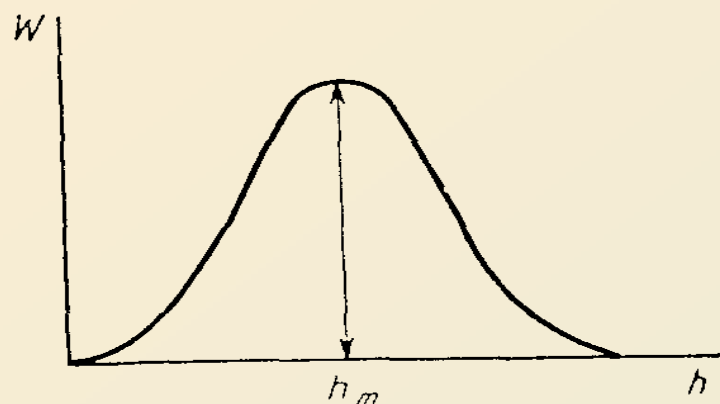


Рис. I-12. Кривая распределения макромолекул по величинам расстояния между концами цепи

Тагер

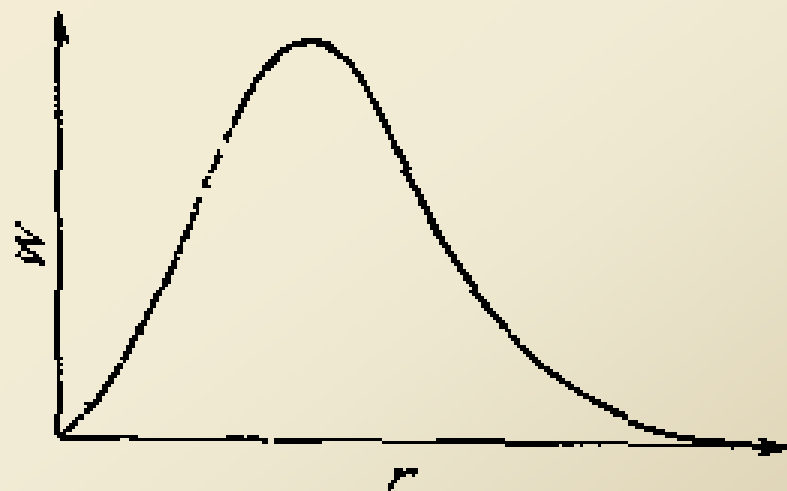
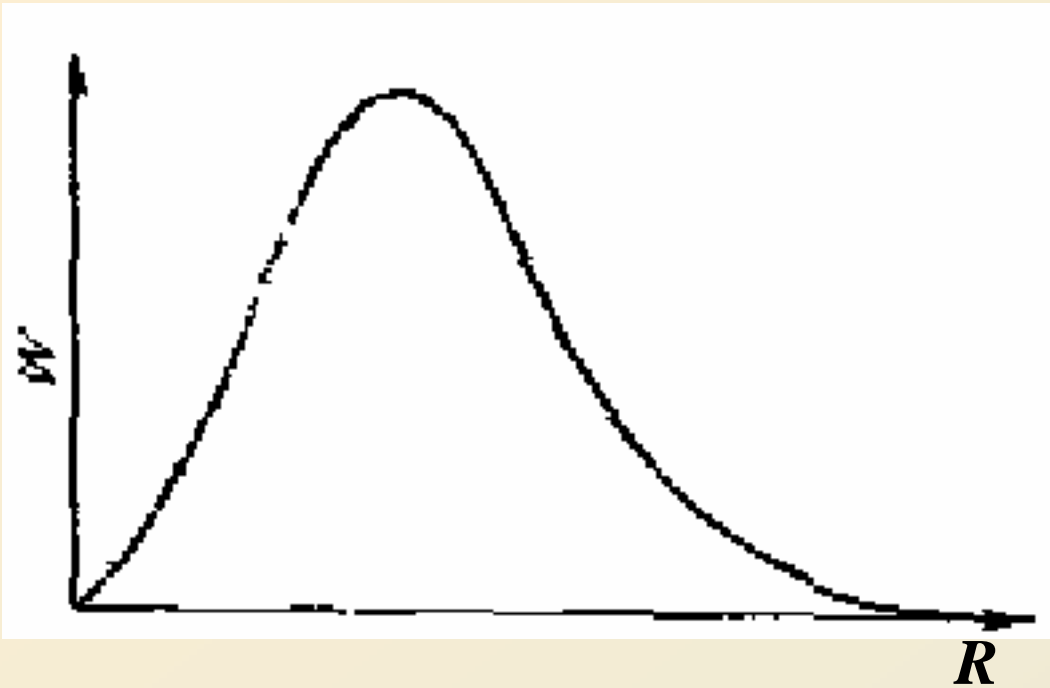


Рис 16. Кривая распределения молекул по расстояниям между их концами.

$$\overline{R^2} = \int_0^{\infty} A \cdot (4\pi R^2) \cdot \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{R^2}{R_0^2}\right) dR = Nl^2$$



Максимум:

$$\text{mod}(R) = \arg \frac{dW(R)}{dR} = 0$$

$$R^* = \frac{2}{3} Nl^2$$

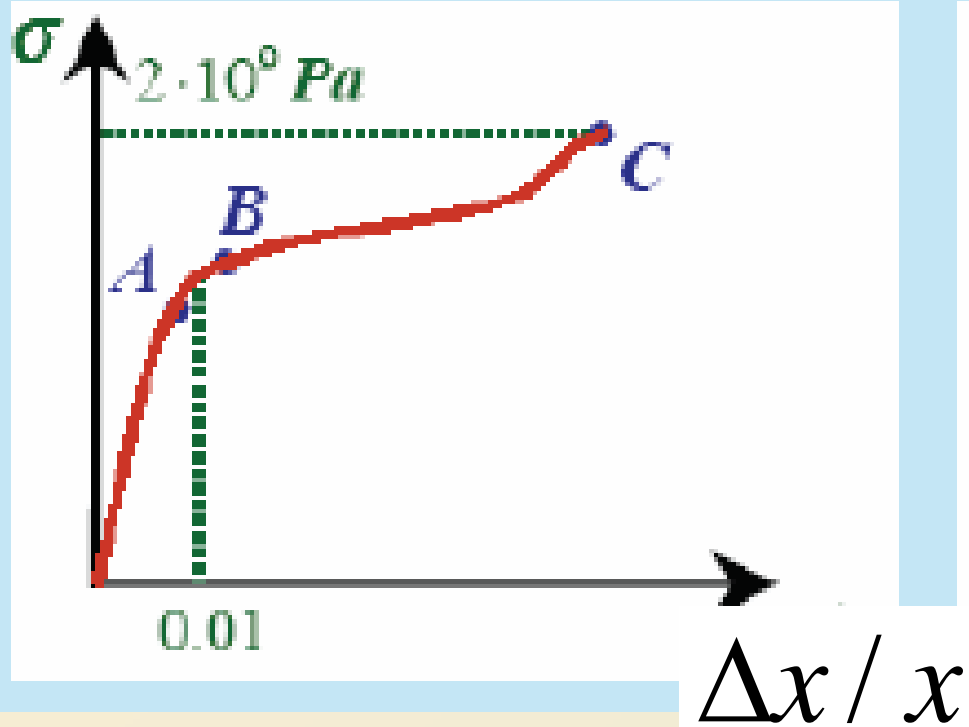
$$\sigma = F / A$$

Закон Гука:
$$\sigma = E \frac{\Delta x}{x}$$

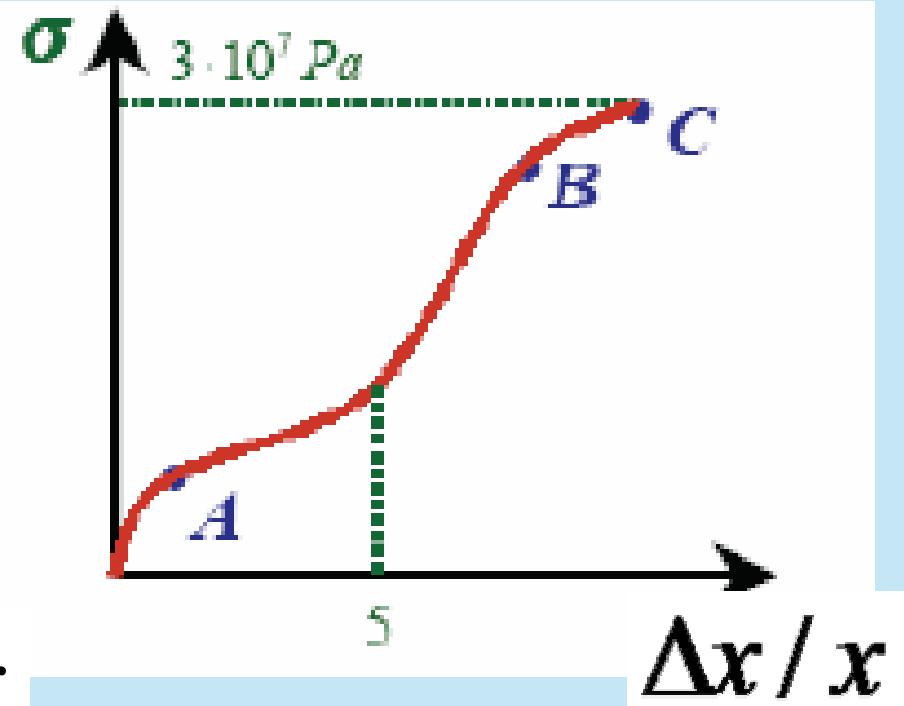
Е, Па

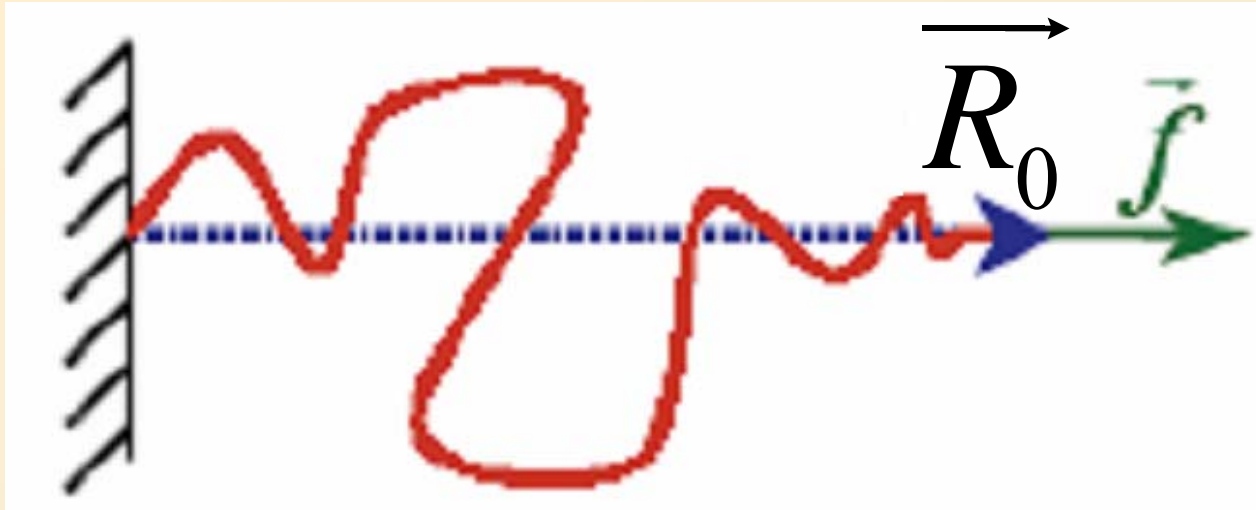
Сталь	Медь	Кварц	Каучук	Газ
$2 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$

для стали



для резины





$$R = R_0 + dx$$

$$dR = dx$$

$$dF = \delta A = f dx = dU - T dS$$

$$f = \left(\frac{dU}{dx} \right)_{V,T} - T \cdot \left(\frac{dS}{dx} \right)_{V,T}$$

$$S = k \ln W$$

$$dS = k d \ln W$$

$$dW = \text{const} \cdot \int_{R_0}^{R_0+dx} p(R) dx$$

$$W \sim p(R)$$

$$\ln W = \text{const} + \ln p(R)$$

$$p(R_x, R_y, R_z) = A \cdot \exp\left(-\frac{3 R^2}{2 R_0^2}\right)$$

$$\ln p(R) = \text{const}' - \frac{3}{2} \cdot \frac{R^2}{R_0^2}$$

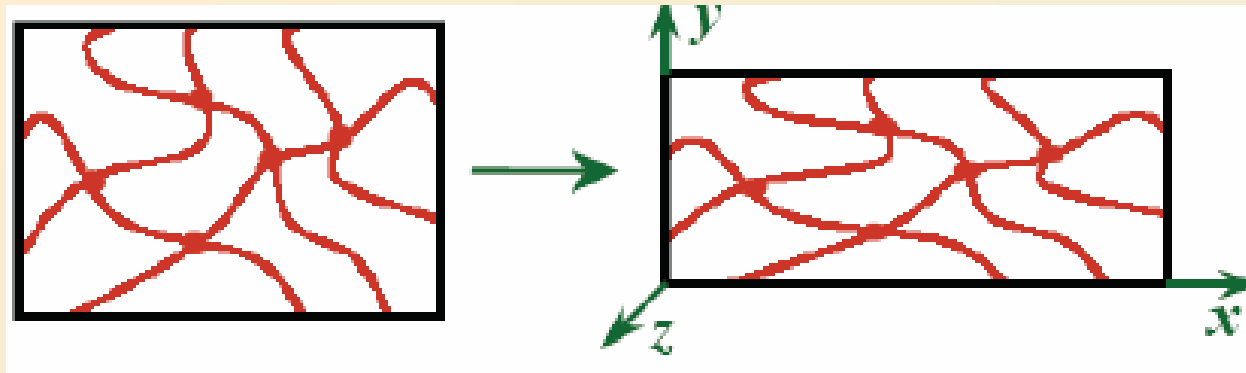
$$S = \text{const} + k \ln p(R) = \text{const}' - \frac{3}{2} k \cdot \frac{R^2}{R_0^2}$$

$$f = -T \cdot \left(\frac{dS}{dx} \right)_{V,T}$$

$$f = +3kT \frac{x}{R_0^2} = + \frac{3kT}{Ll} \cdot x$$

$$f = \frac{3kT}{Ll} \cdot x = \frac{3kT}{Nl^2} \cdot x$$

Упругость полимерной сетки



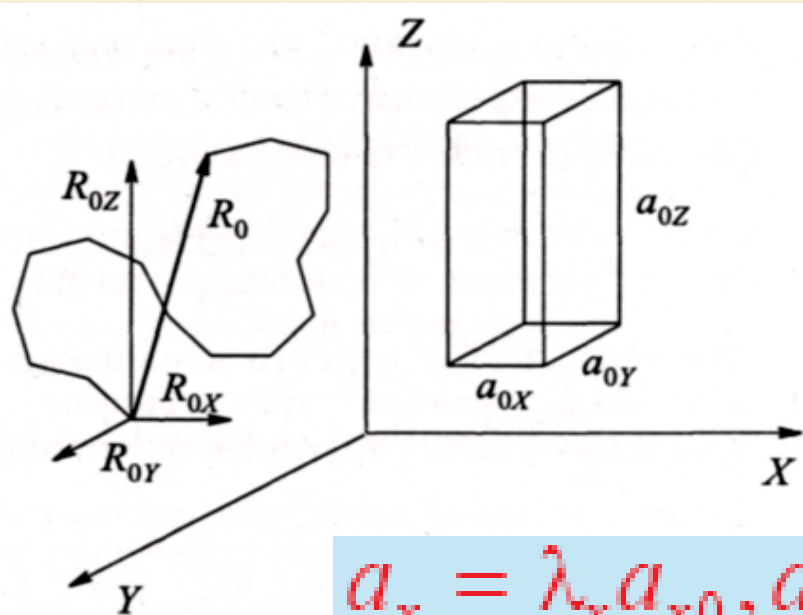
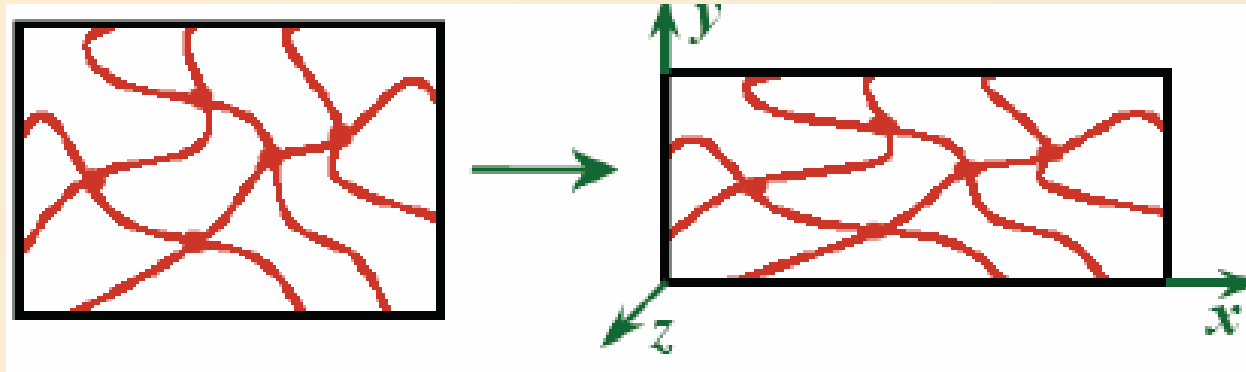
Субцепи

Теорема Флори (1949):
статистические свойства цепей
в полимерном
расплаве совпадают со
свойствами идеальных цепей

характер теплового движения цепей в плотном высокоэластическом полимере не может быть таким, как для идеальной макромолекулы — например, колебания и вращения атомных групп в пределах звена существенно изменяются в плотном состоянии по сравнению с отдельной полимерной цепью. Но свойства клубка как целого — его запутанность (т. е. пропорциональность размера клубка квадратному корню из длины макромолекулы), гауссово распределение и т. д. — эти и подобные крупномасштабные свойства характерны для субцепей плотного высокоэластического полимера так же, как и для идеальных цепей.

В однородном аморфном веществе все конформации выделенной цепи равновероятны (в том смысле, что они отвечают одной и той же энергии взаимодействия с другими цепями), поскольку окружение каждого звена в любом месте в среднем одинаково.

Упругость полимерной сетки



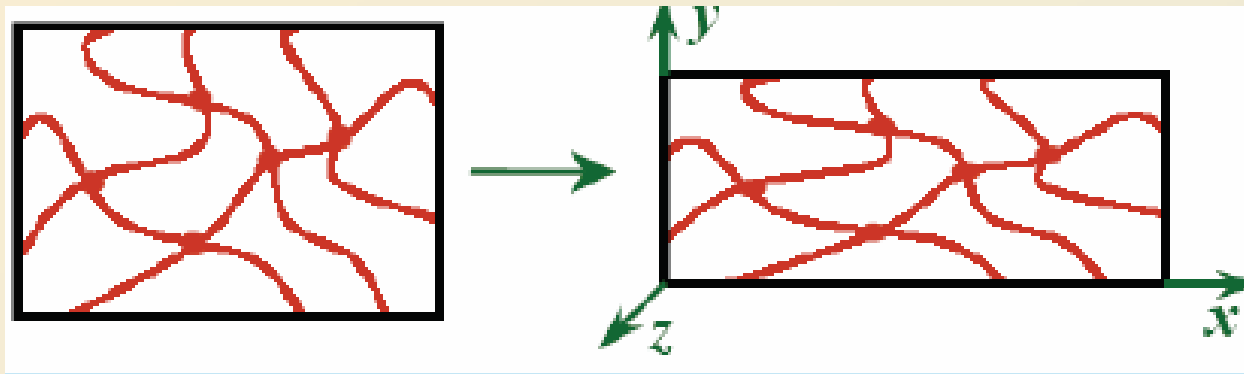
$$a_x = \lambda_x a_{x0}, a_y = \lambda_y a_{y0}, a_z = \lambda_z a_{z0}$$

Предположение *афинности*

$$R_x = R_{0x} \cdot \lambda_x,$$

$$R_y = R_{0y} \cdot \lambda_y,$$

$$R_z = R_{0z} \cdot \lambda_z$$



$$S = \text{const}' - \frac{3}{2} k \frac{R^2}{R_0^2}$$

Для субцепи

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(R) - S(R_0) = -\frac{3k}{2nl^2} [(R_x^2 - R_{0x}^2) + (R_y^2 - R_{0y}^2) + (R_z^2 - R_{0z}^2)] = \\ &= -\frac{3k}{2nl^2} [(\lambda_x^2 - 1)R_{0x}^2 + (\lambda_y^2 - 1)R_{0y}^2 + (\lambda_z^2 - 1)R_{0z}^2], \end{aligned}$$

Для полимерной сетки: 1) умножить на полное число субцепей в сетке νV

- 2) усреднить по всем возможным значениям R_0 ,
- 3) учесть, что в недеформированном образце

$$\langle R_{0x}^2 \rangle = \langle R_{0y}^2 \rangle = \langle R_{0z}^2 \rangle = ? \langle R_0^2 \rangle$$

$$\Delta S = -k \nu V \frac{\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_3^2 - 3}{2}$$

Одноосное растяжение/сжатие

$$V = \text{const}$$

Различие между растяжением обычных твердых тел и высокоэластичных полимеров

Очевидно,

$$\lambda_x = \lambda, \text{ то } \lambda_y = \lambda_z = \lambda^{-1/2}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= -k \nu V \frac{\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3}{2} = \\ &= -k \nu V \frac{\lambda^2 + (2/\lambda) - 3}{2} \end{aligned}$$

$$f = -\frac{T \Delta S}{\Delta a_x} = -\frac{T \Delta S}{\Delta \lambda a_{0x}} = -\frac{T}{a_{0x}} * S'_\lambda$$

$$\sigma = \frac{f}{a_{0y} a_{0z}} = -\frac{T S'_\lambda}{a_{0x} a_{0y} a_{0z}} = -\frac{T S'_\lambda}{V}$$

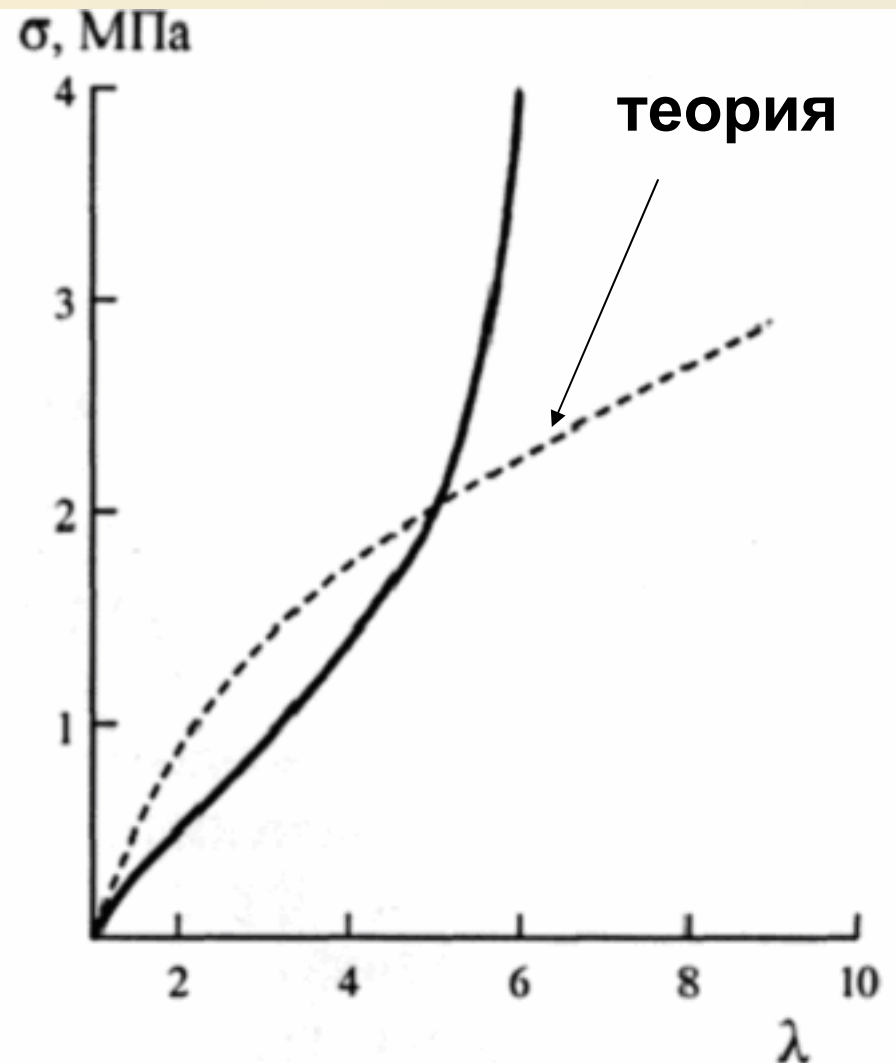
$$\Delta S = -k_v V \frac{\lambda^2 + (2/\lambda) - 3}{2} \quad S'_\lambda = ?$$

$$\sigma = ?$$

$$\sigma = -k \nu T (\lambda - \lambda^{-2})$$

«В физике аморфных твердых тел и жидкостей найдется не много других примеров, когда столь простые средства давали бы возможность понять столь многое»

А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов



$$\sigma = -k \nu T (\lambda - \lambda^{-2})$$

$$\lambda - \lambda^{-2} \quad \lambda \sim 1 \quad \lambda - \lambda^{-2} \approx 3(\lambda - 1)$$

$$\lambda = \frac{a_x}{a_{x0}}, \quad \lambda - 1 = \frac{a_x - a_{x0}}{a_{x0}} = \frac{\Delta a_x}{a_{x0}}$$

$$\sigma = E \frac{\Delta x}{x}$$

$$PV = nRT$$

$$E = 3kT\nu \quad \longleftrightarrow \quad P = kT \times \frac{n}{N_A V} = kT \times \frac{n'}{V}$$

Эффект Гуха-Джоуля