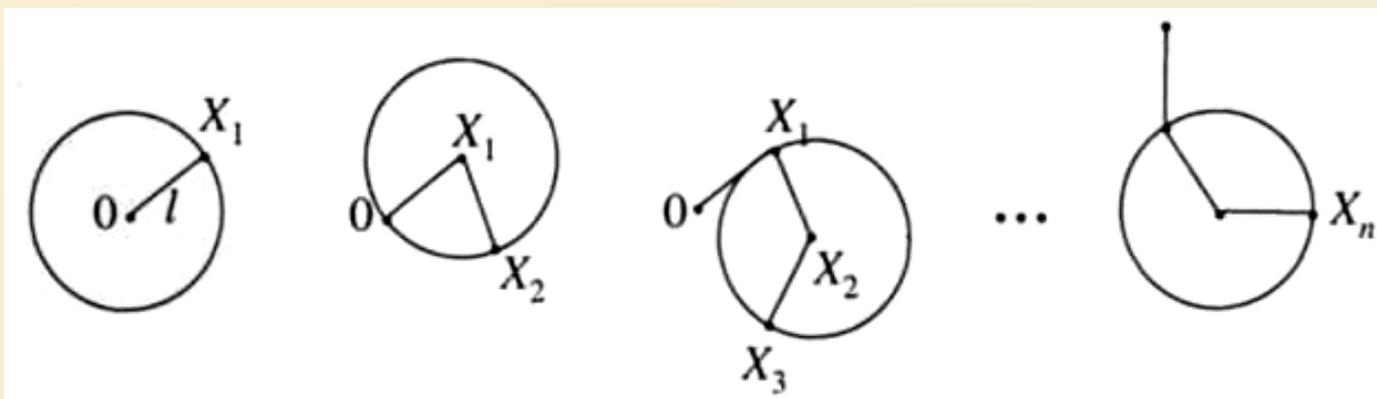


Тема 6. Пружність ланцюга. Пружність полімерних сіток

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

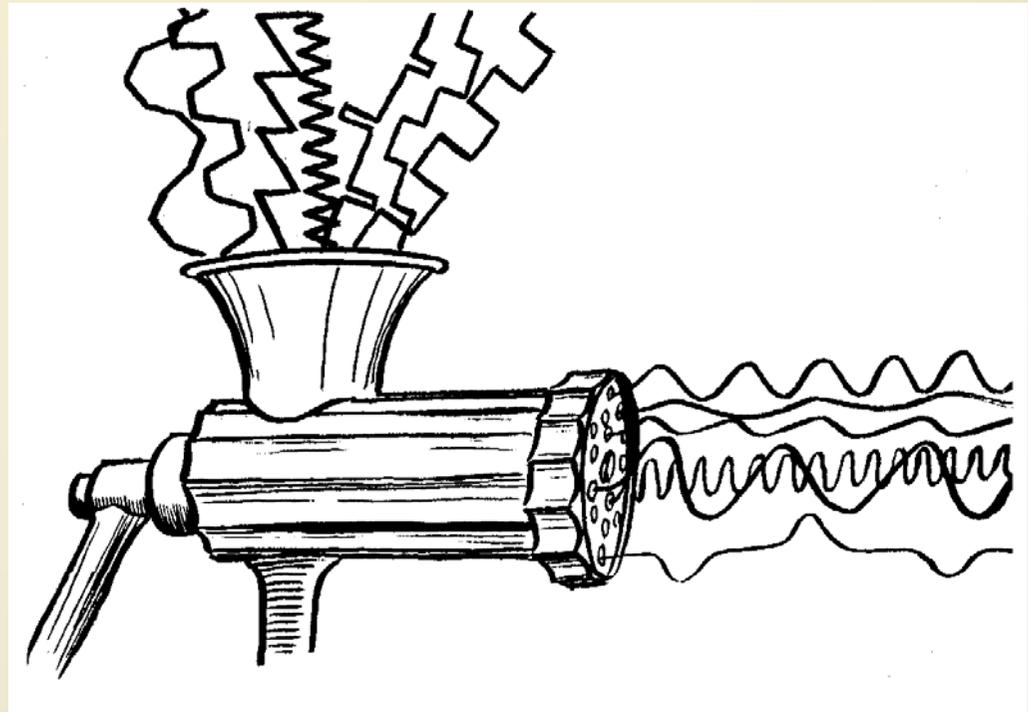
$$N = 1/P_X^n.$$

Центральная предельная теорема Чебышева (очень грубо):

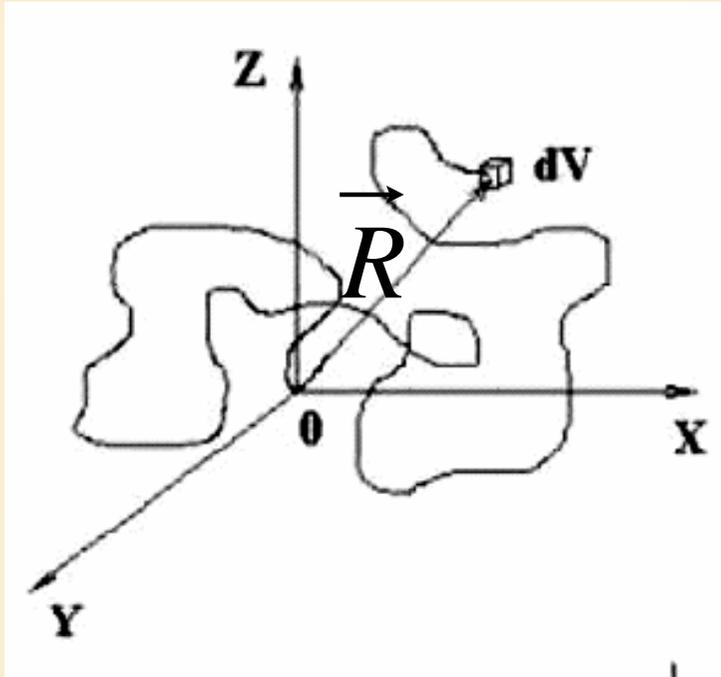
Если случайная величина подвержена воздействию бесконечного числа бесконечно малых случайных факторов, то она имеет нормальное распределение.

Иллюстрация центральной граничной теоремы

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



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



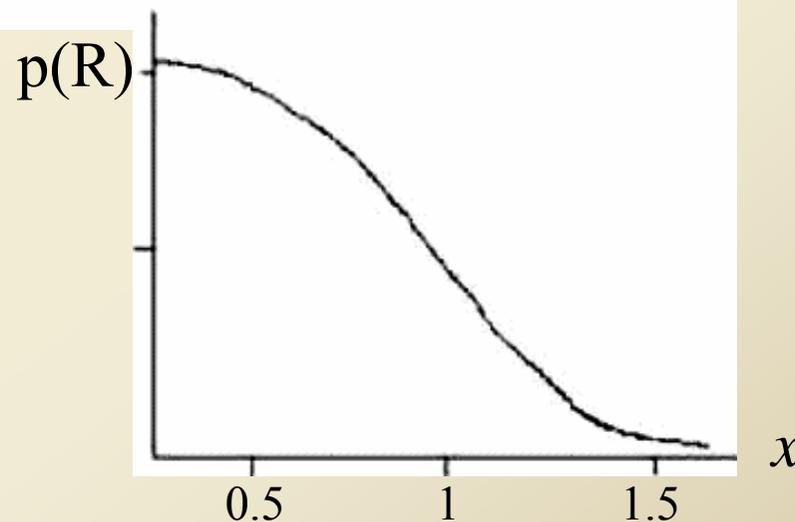
вероятность того, что конец цепи окажется в элементе объёма dV с координатами R_x, R_y, R_z

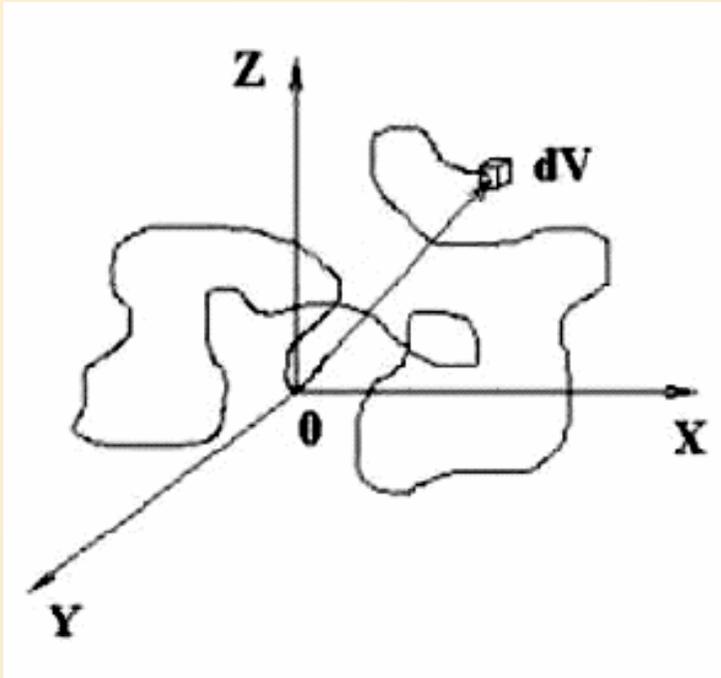
$$p(R_x, R_y, R_z) dR_x dR_y dR_z =$$

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

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

$$x = R / \langle R_0^2 \rangle^{1/2}$$





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

вероятность нахождения
конца цепи в точечном
объёме dV

А надо: вероятность нахождения конца цепи не в точечном объёме, а внутри шарового слоя толщиной dR и отстоящего от начала координат на расстояние R .

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

Киреев

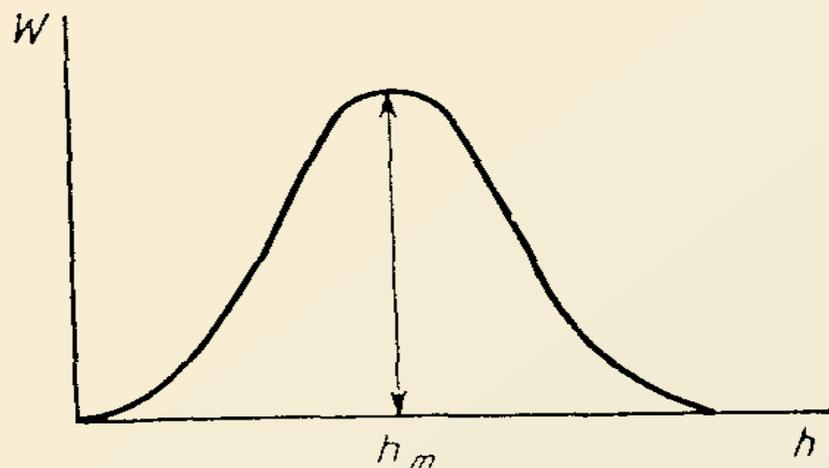


Рис. I-12. Кривая распределения макромолекул по величинам расстояния между концами цепи

Тагер

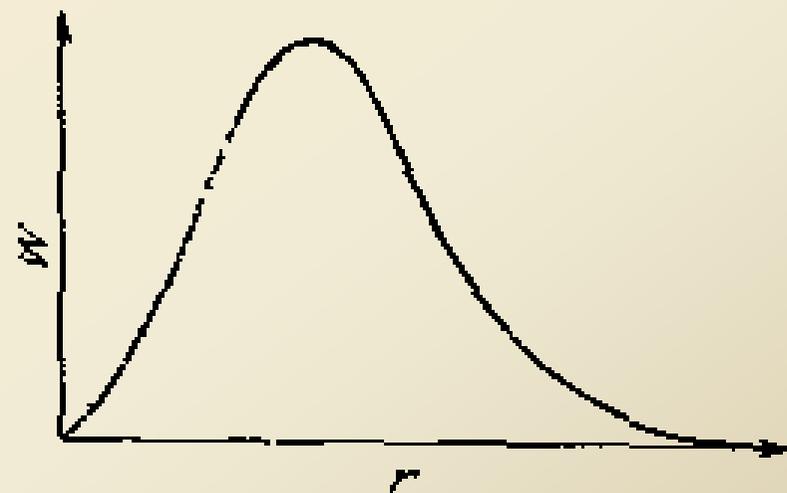


Рис 16. Кривая распределения молекул по расстояниям между их концами.

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



Максимум:

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

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

$$\sigma = F / A$$

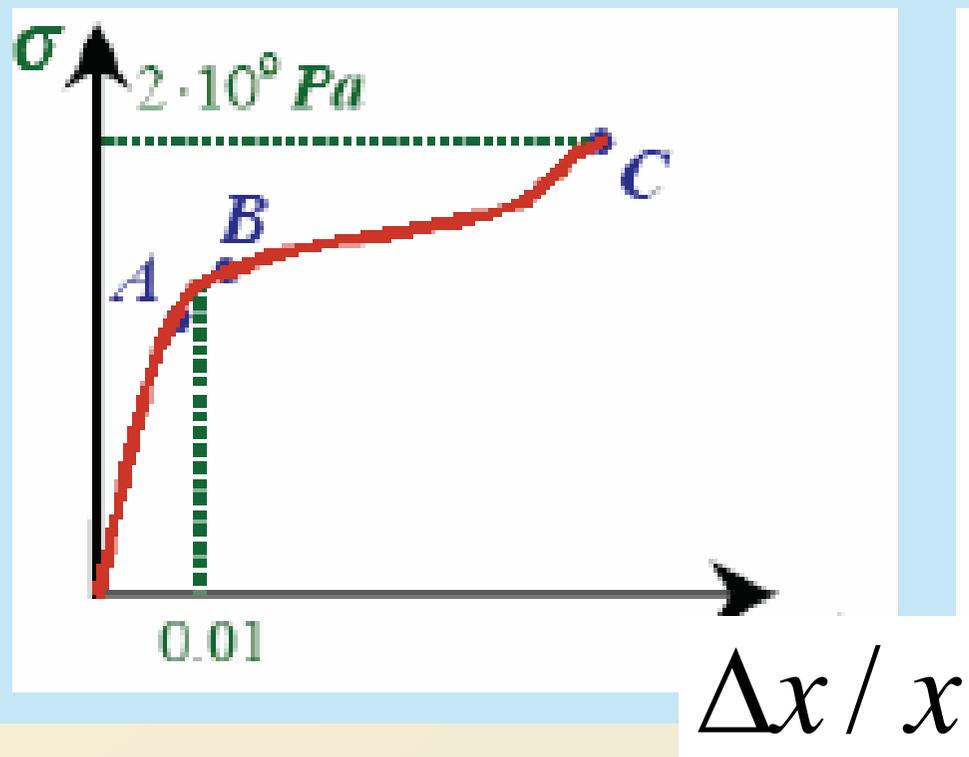
Закон Гука:

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

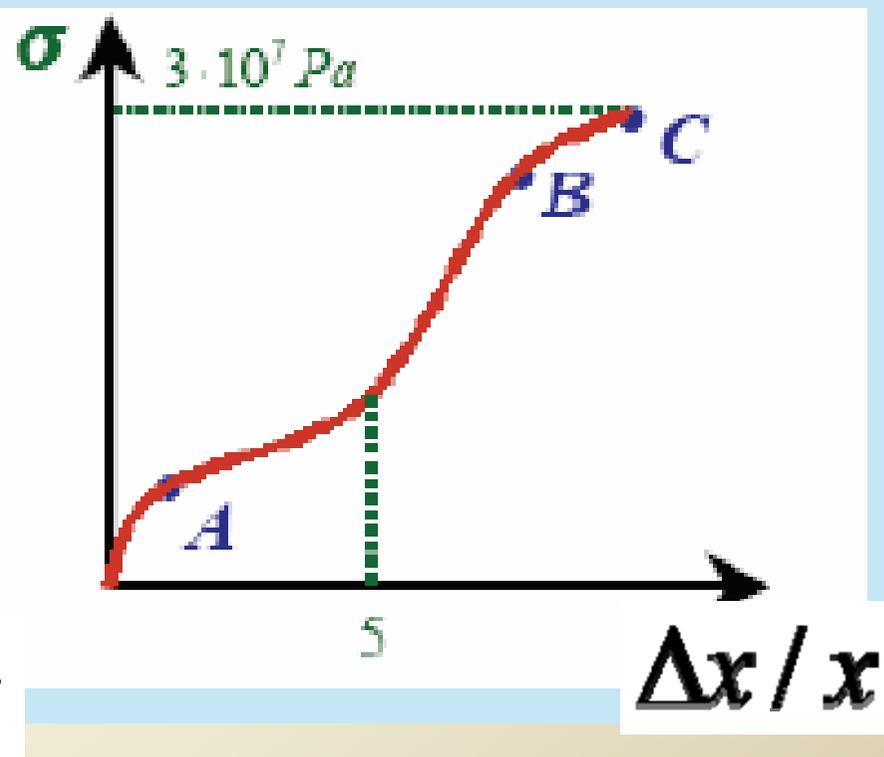
Модуль Юнга E, Па

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





$$R = R_0 + dx$$

$$dR = dx$$

В недеформированном идеальном клубке среднее значение $R = 0$. А в деформированном?

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

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

$$S = k \ln W$$

$$dS = k d \ln W$$

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

$$W \sim p(R)$$

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

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

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

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

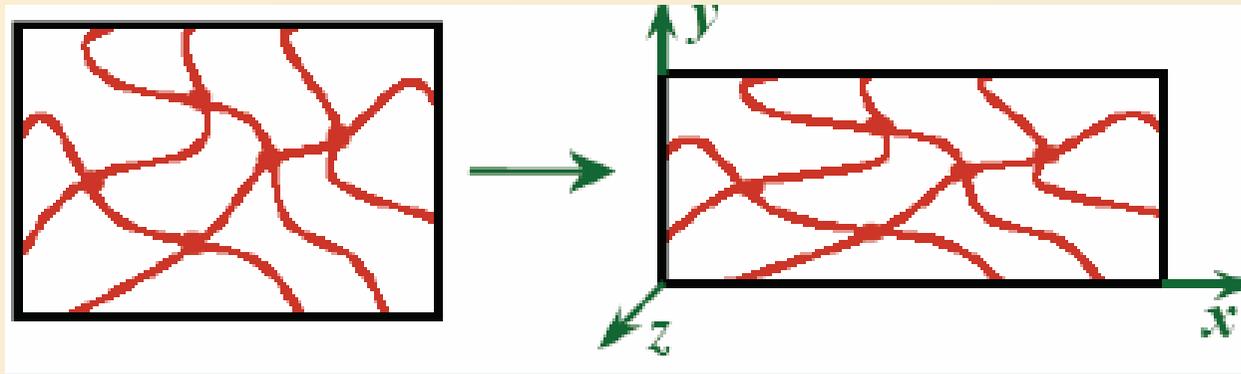
$$f = -T \cdot \left(\frac{dS}{dx} \right)_{V,T}$$

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

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

Как вы думаете, где находится граница применимости этой формулы в терминах отношения x / L ?

Упругость полимерной сетки



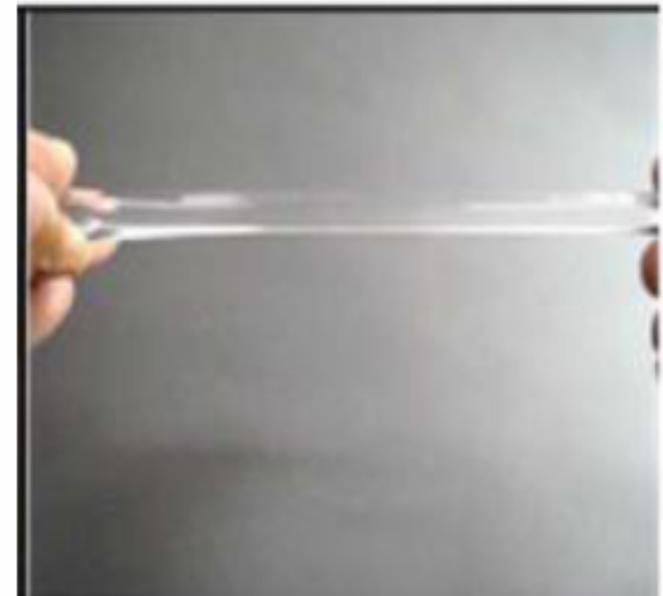
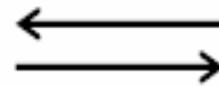
Субцепи

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

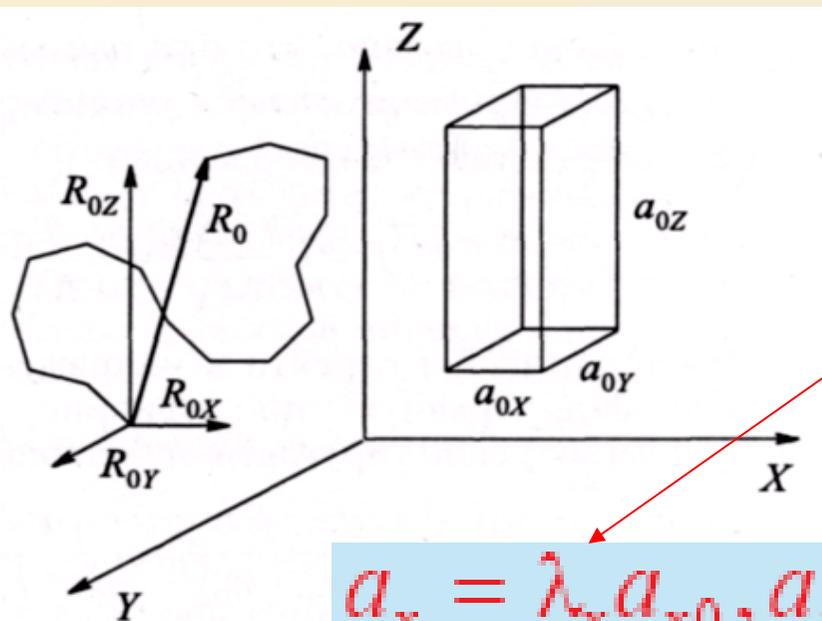
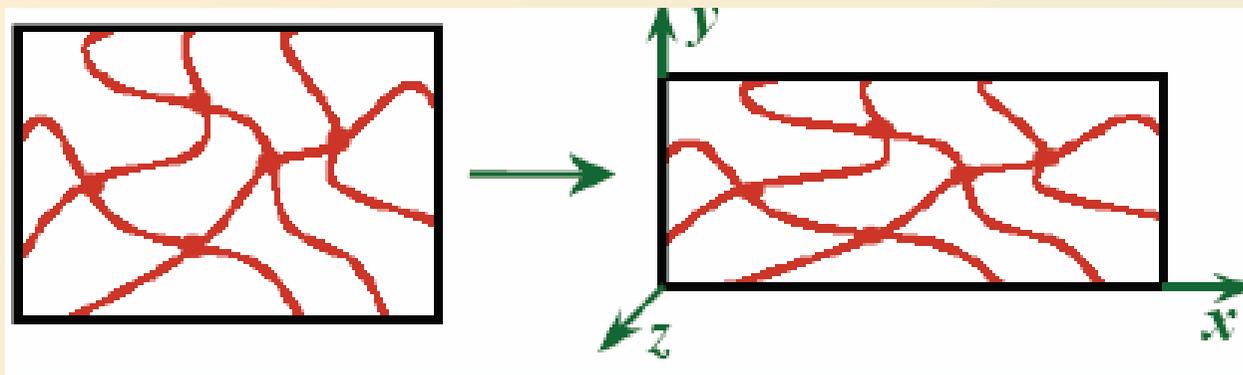
характер теплового движения цепей в плотном высокоэластическом полимере не может быть таким, как для идеальной макромолекулы — например, колебания и вращения атомных групп в пределах звена существенно изменяются в плотном состоянии по сравнению с отдельной полимерной цепью. Но свойства клубка как целого — 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.

All polymer networks (which are not in the glassy or partially crystalline states) exhibit the property of *high elasticity*, i.e. *the ability to undergo large reversible deformations at relatively small applied stress.*



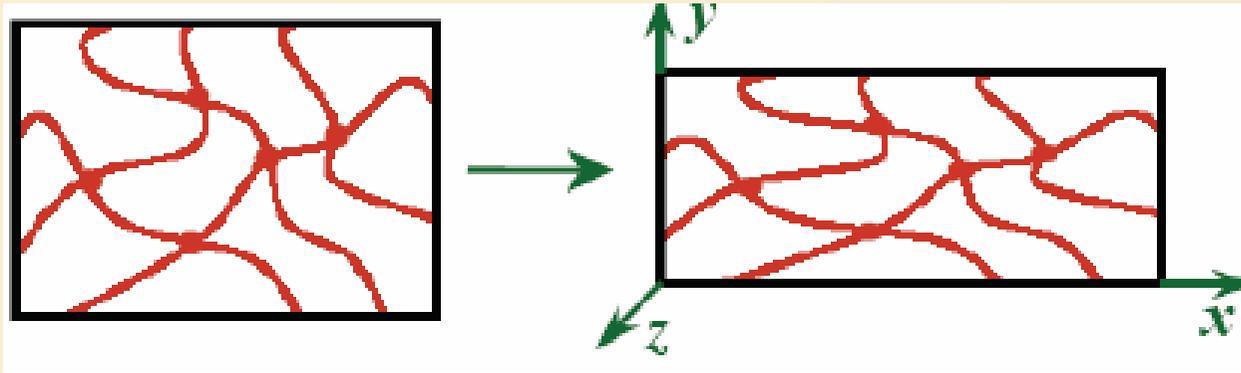
Упругость полимерной сетки



Коэффициенты вытяжки

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

$$\vec{R}_0^2 = \vec{R}_{0x}^2 + \vec{R}_{0y}^2 + \vec{R}_{0z}^2$$



Предположение *аффинности*

$$\begin{aligned} R_x &= R_{0x} \cdot \lambda_x, \\ R_y &= R_{0y} \cdot \lambda_y, \\ R_z &= R_{0z} \cdot \lambda_z \end{aligned}$$

от лат. *affinis*:
соприкасающийся,
близкий, смежный

$$S = \text{const}' - \frac{3}{2} k \frac{R^2}{R_0^2} \quad R_0^2 = n l^2 \quad \Longrightarrow \quad S = \text{const}' - \frac{3k}{2nl^2}$$

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

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

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

Нет n , нет l , нет L !!!!!

И что это значит?

И откуда этот вывод проистекает?

Одноосное растяжение/сжатие

$V = \text{const}$ – почему?

Различие между растяжением обычных твердых тел и высокоэластичных полимеров

Очевидно,

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

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

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

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

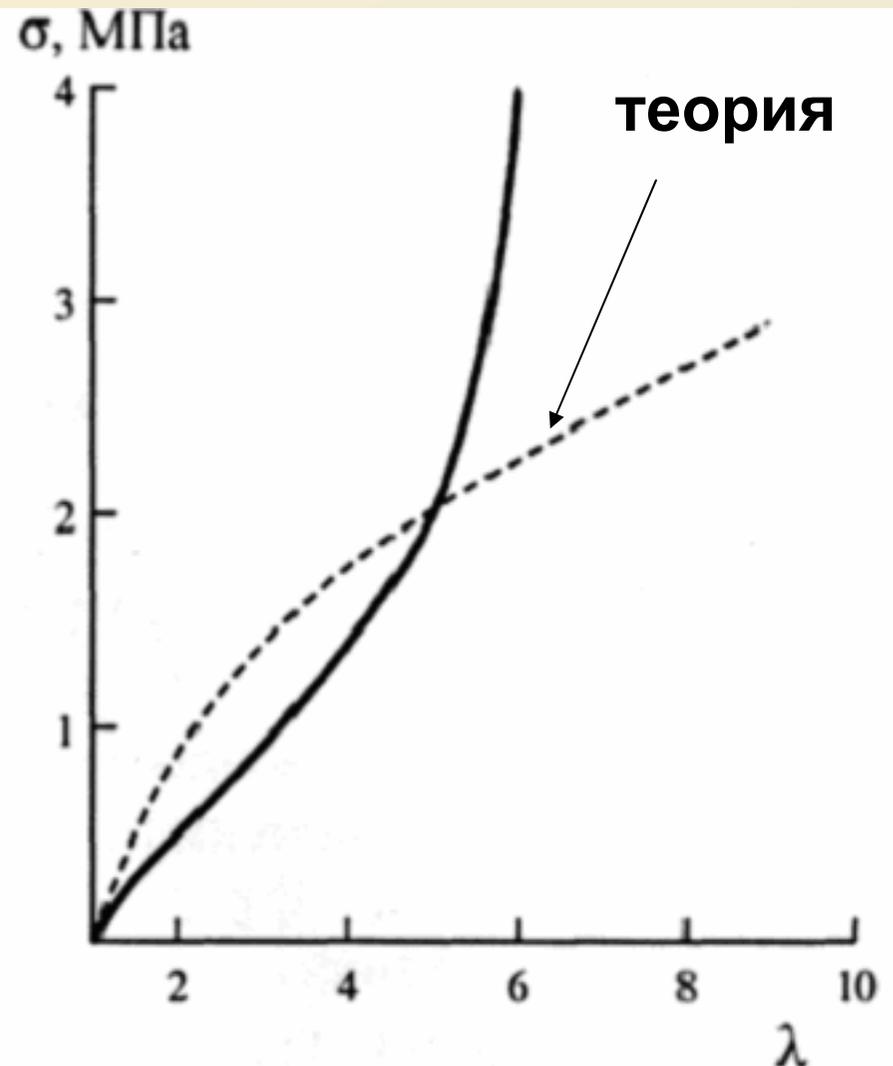
$$\Delta S = -k \nu V \frac{\lambda^2 + (2/\lambda) - 3}{2} \quad S'_\lambda = ?$$

$$\sigma = ?$$

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

«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





Алексей Ремович ХОХЛОВ
МГУ
h-index: 58
12002 ссылки



Александр Юльевич ГРОСБЕРГ
New York University
h-index: 48
3290 ссылок



Илья Михайлович Лифшиц
(1917–1982)

Создал мировую научную школу по физике твердого тела и физике полимеров (М. Я. Азбель, **М. И. Каганов**, В. М. Цукерник, А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов и другие).

Профессор, зав. каф. ХГУ г.
с 1944 по 1982 г.

1979 г. Март

Том 127, вып. 3

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

**ОБЪЕМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ
ПОЛИМЕРНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ**

И. М. Лифшиц, А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов

Cited in 496 documents (SCOPUS,
21 March 2017)

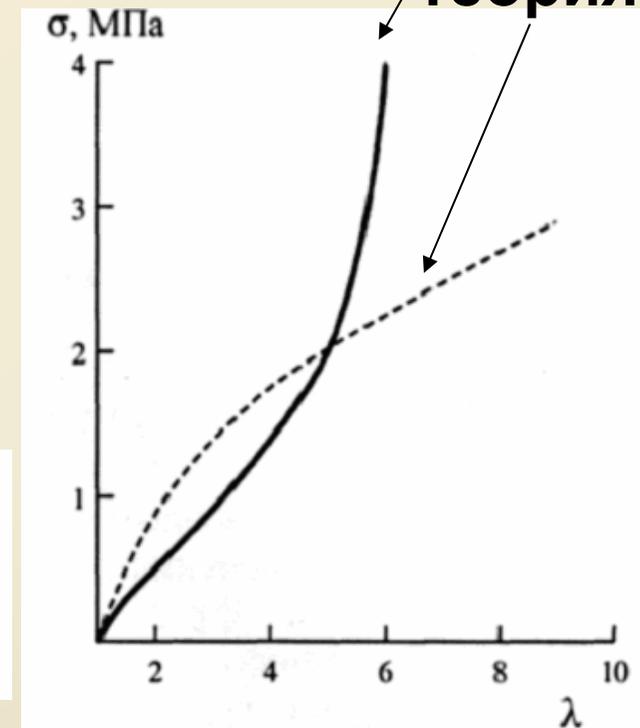
почему так?

Высокомолекулярные соединения, Том 29, Номер 7, 1987

УПРУГОСТЬ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ПРИ НАЛИЧИИ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО ПРЕПЯТСТВИЯ

Нечаев С. К., Хохлов А. Р.

Известно, что в сухих полимерных сетках отдельные субцепи (т. е. цепи между двумя соседними точками ветвления или сшивками), как правило, сильно перепутаны друг с другом. То обстоятельство, что реальные субцепи при этом нефантомны, т. е. не могут проходить друг сквозь друга без разрыва цепи, приводит к существенным ограничениям на возможные конформации цепей, которые называются топологическими ограничениями. Именно с наличием топологических ограничений связаны известные экспериментальные отклонения от классической теории высокоэластичности полимерных сеток, так называемые поправки Муни — Ривлина [1].



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

$$\lambda - \lambda^{-2} \quad \lambda \sim 1$$

$$\lambda - \lambda^{-2} = (\lambda - 1) + \left(1 - \frac{1}{\lambda}\right) \left(1 + \frac{1}{\lambda}\right) =$$

$$= (\lambda - 1) + \frac{\lambda - 1}{\lambda} \times \frac{\lambda + 1}{\lambda} \approx (\lambda - 1) + \frac{\lambda - 1}{\lambda} \times 2 \approx$$

$$\approx 3(\lambda - 1)$$

$$\sigma = -k \nu T (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \lambda - \lambda^{-2} \approx 3(\lambda - 1)$$

$$\sigma = -3k \nu T (\lambda - 1)$$

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

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

$$PV = nRT$$

$$E = 3kT\nu$$



$$P = kT \times \frac{N_A n}{V} = kT \times \frac{n'}{V}$$

Эффект Гуха-Джоуля

Нагревание полимера, находящегося под нагрузкой, ведет к уменьшению его длины



увеличение упругой возвращающей силы каучука при нагревании прямо указывает на доминирующую роль энтропии полимерных цепей при формировании этой силы.