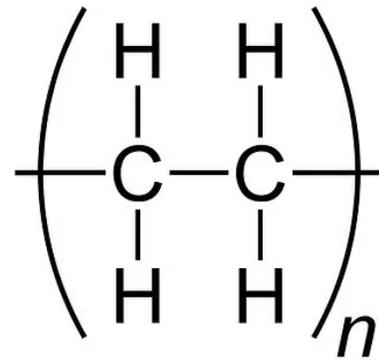


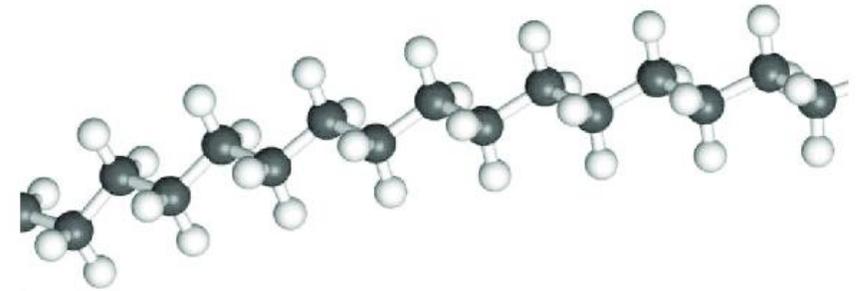
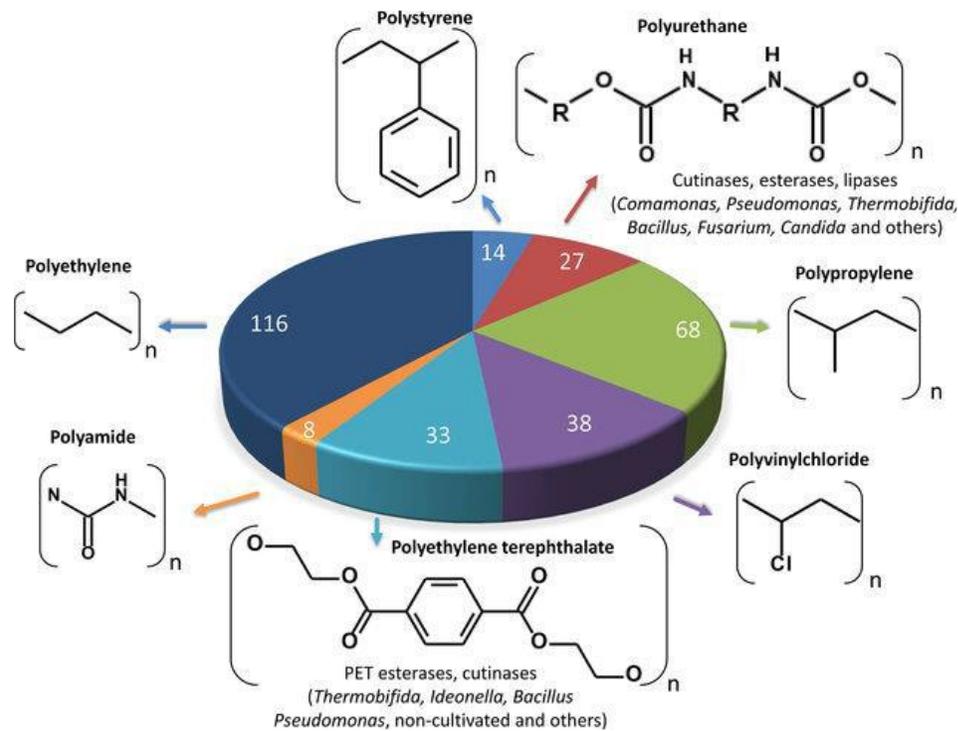
А.В.Чертович
Введение в физику полимеров, часть 1.



Кто такие полимеры?

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

Структура мирового производства:



Структура потребления:

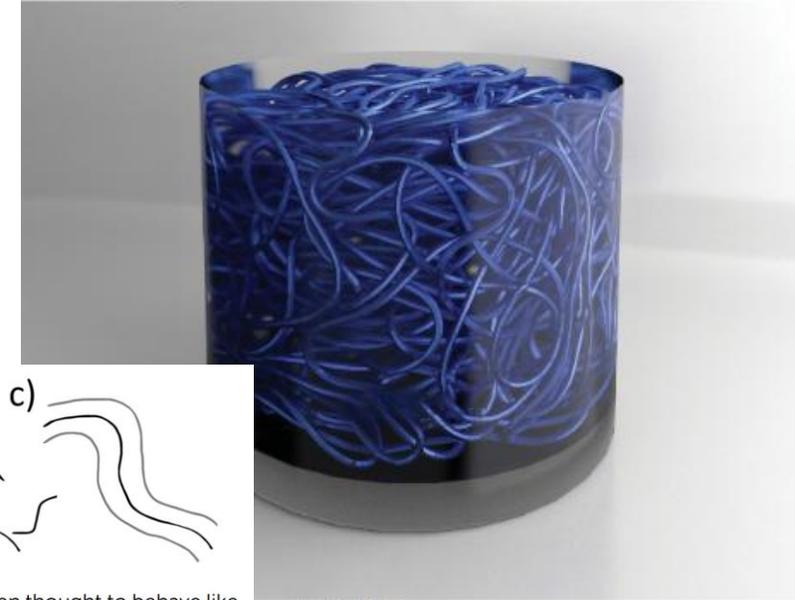


Мономер – вещество, из которого может получиться полимер.
Мономерное звено – составная часть полимера.

Вообще говоря, полимером можно назвать не только молекулярные структуры.

Soft Matter

rsc.li/soft-matter-journal



ISSN 1744-6848

Physics Reports 504 (2011) 1–73

Contents lists available at ScienceDirect

Physics Reports

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physrep



Polymers with spatial or topological constraints: Theoretical and computational results

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

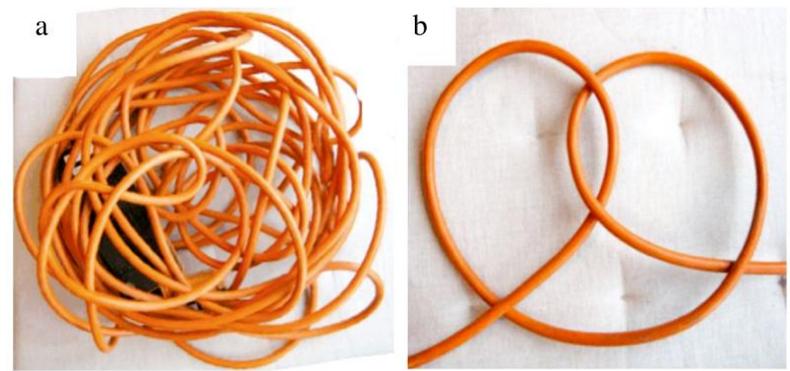
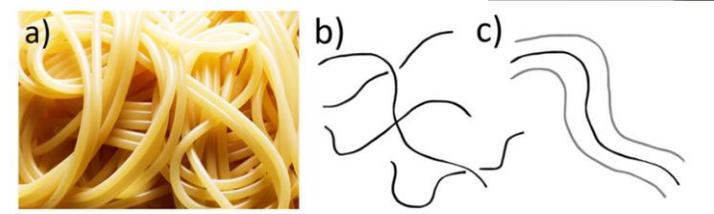


Fig. 18. (a) A 10m extension lead taken from the cupboard where it was stored. When the cable ends are attached to the power socket and to the Hoover cable its entanglement is trapped in the form of a knot that can be of considerable complexity. The knot cannot be removed unless one of the cable ends 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!).



17

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

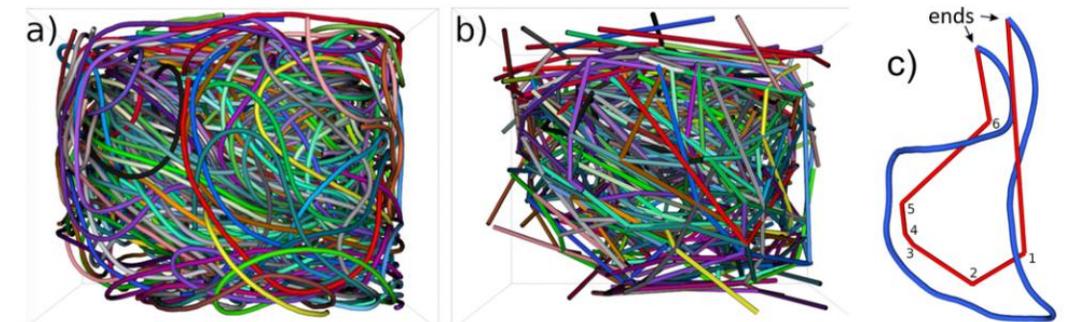
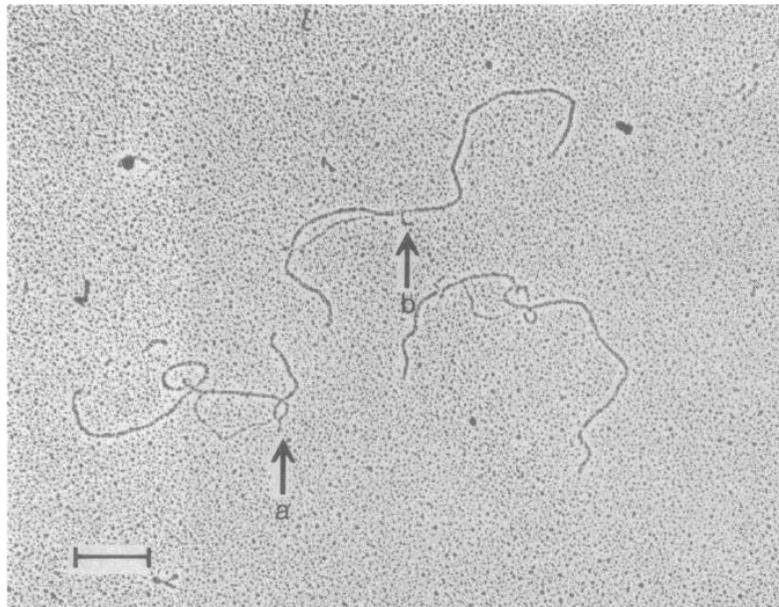


Fig. 2 Topological analysis. (a) An assembly of 130 linear bands of type A and (b) their primitive path (PP) reductions obtained by the Z1 algorithm. The label color is preserved between the original bands and the corresponding primitive paths. (c) An isolated band of this assembly (in blue) together 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).

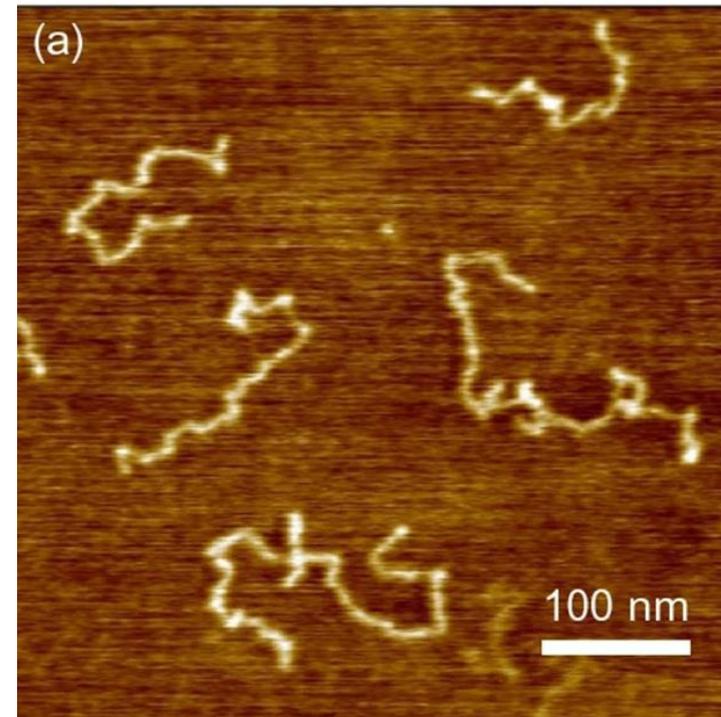
Полимеры в микроскопе

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

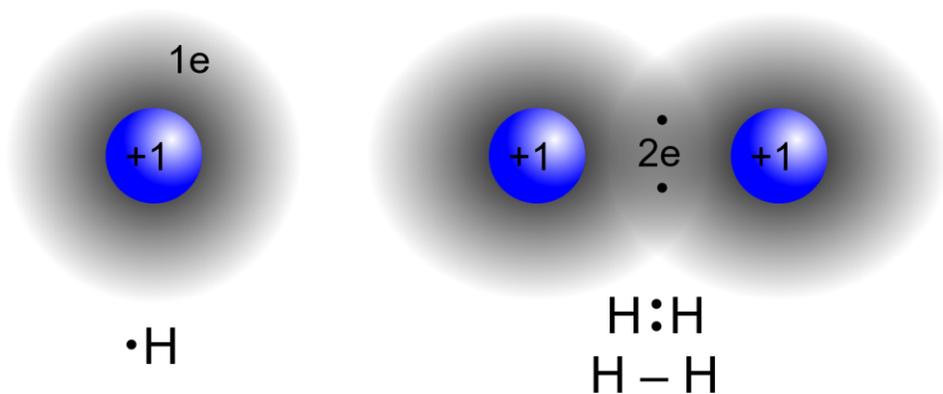


Scientific Reports 10, 20914 (2020)

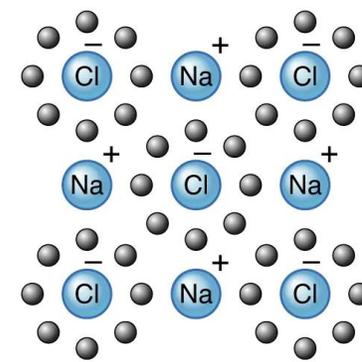
Конформация – взаимное расположение звеньев в пространстве

Что такое ковалентная связь? Какова ее длина?

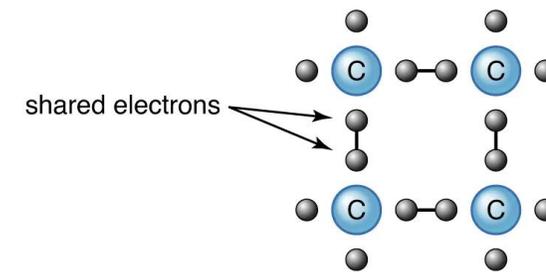
Обобществление «валентных» электронов



Виды молекулярных связей

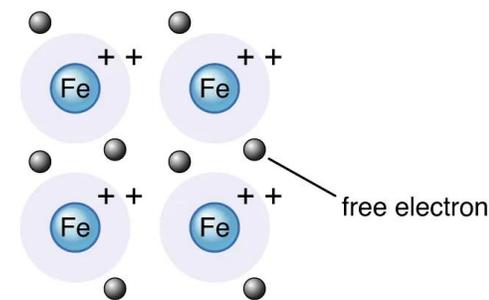
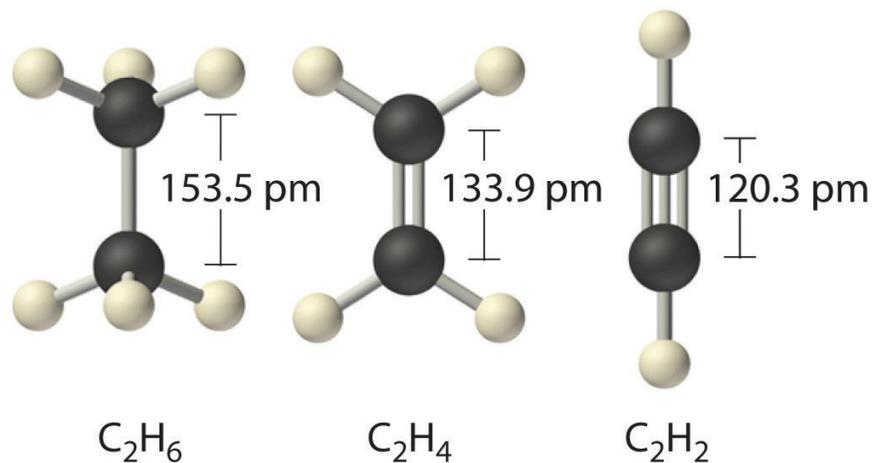


Ионная

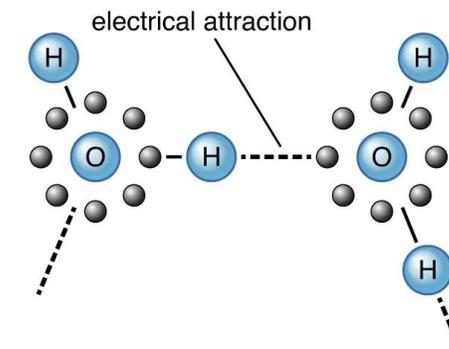


Ковалентная

Характерные размеры:



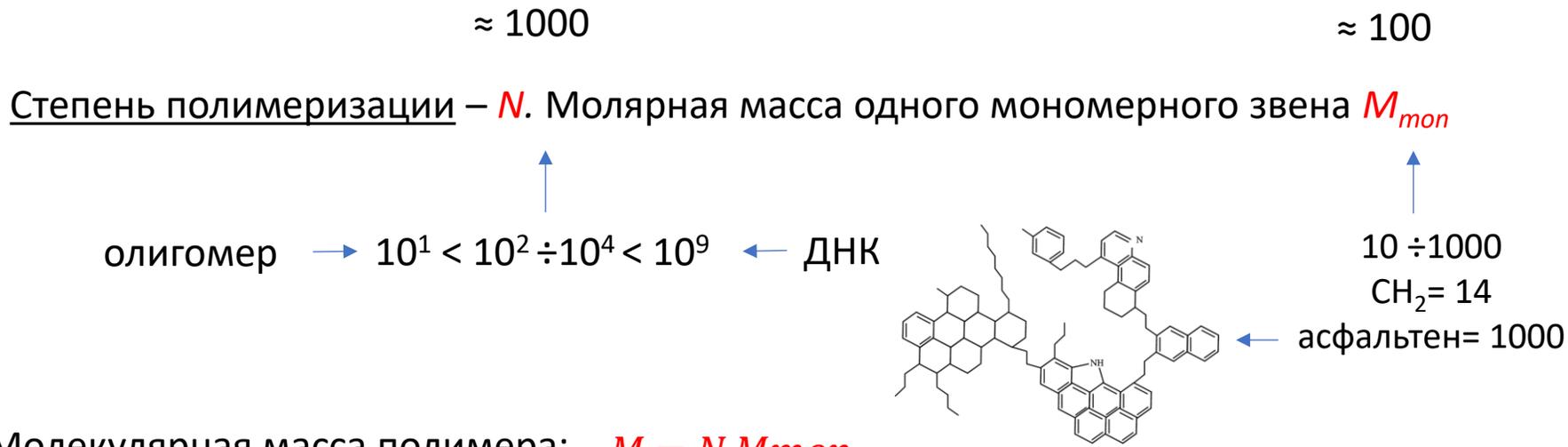
Металлическая



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 ^{[1][2][...]}
Место рождения	Иглсфилд, Камберленд, Англия
Дата смерти	27 июля 1844 ^{[3][1][...]} (77 лет)
Место смерти	Манчестер, Англия
Страна	 Великобритания ^[1]
Научная сфера	химия, физика, метеорология
Место работы	Оксфордский университет
Ученики	Джеймс Прескотт Джоуль

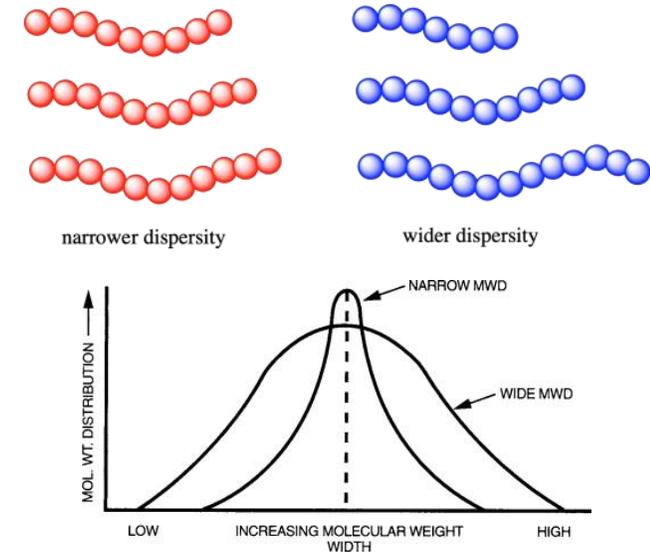
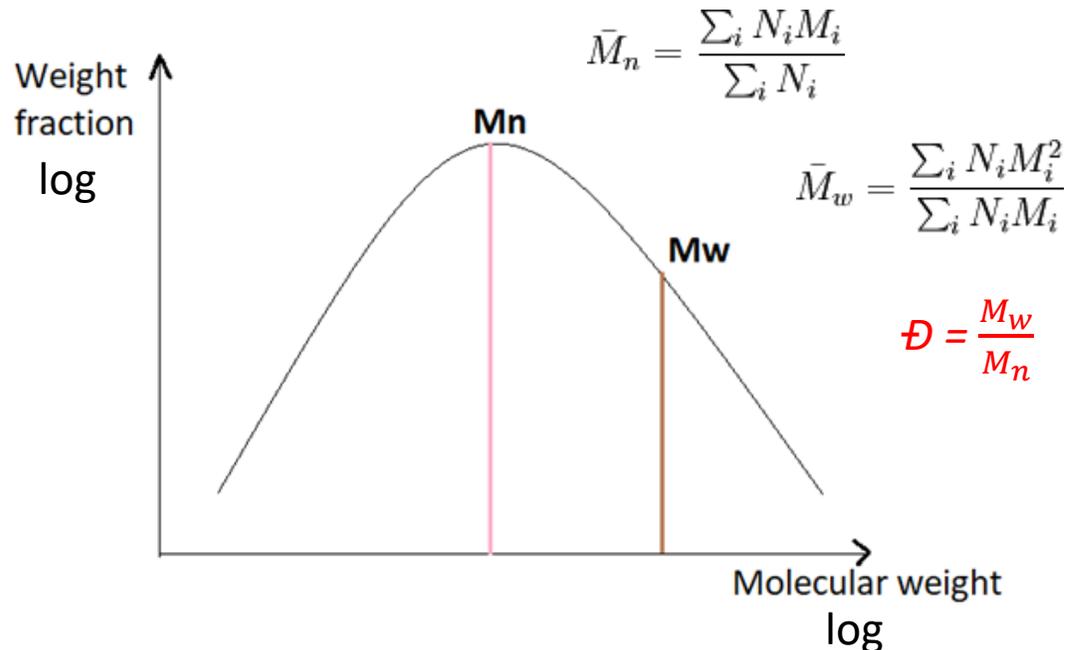
Молекулярно-массовое распределение. Дисперсность.

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.

D – дисперсность – характеризует ширину распределения.
= *PDI* – индекс полидисперсности, устар.



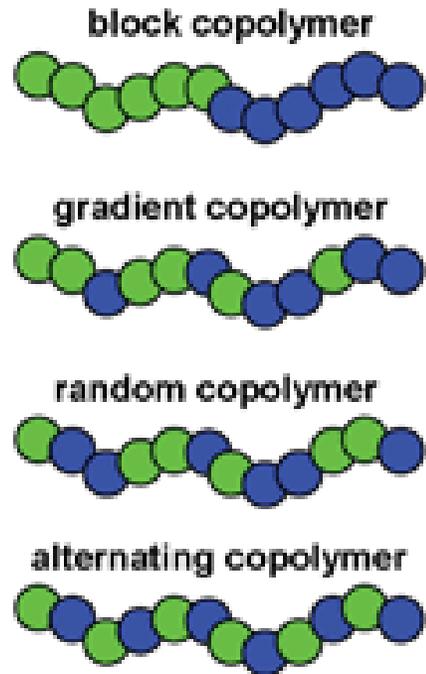
Характерные значения дисперсности:

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

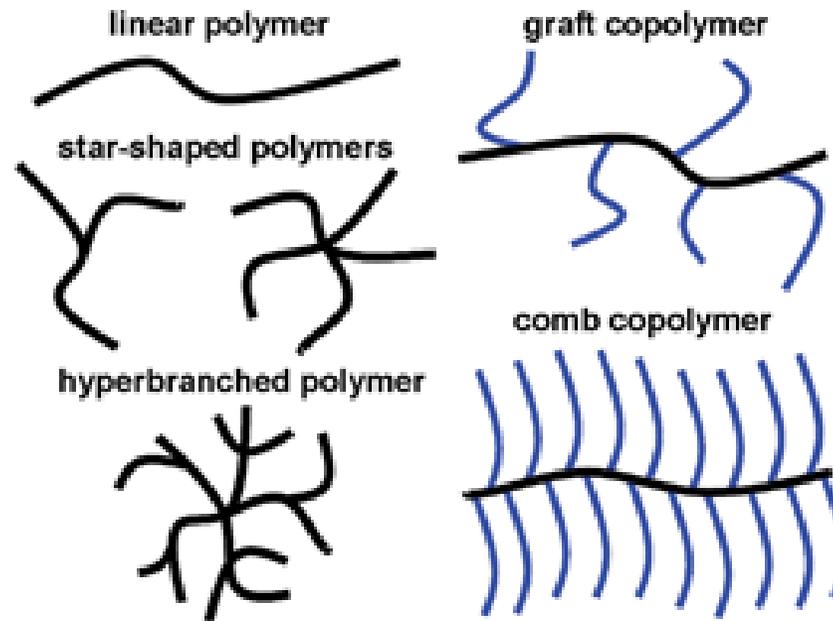
От дисперсности зависят все процессы самоупорядочения!

Как еще можно охарактеризовать такие объекты?

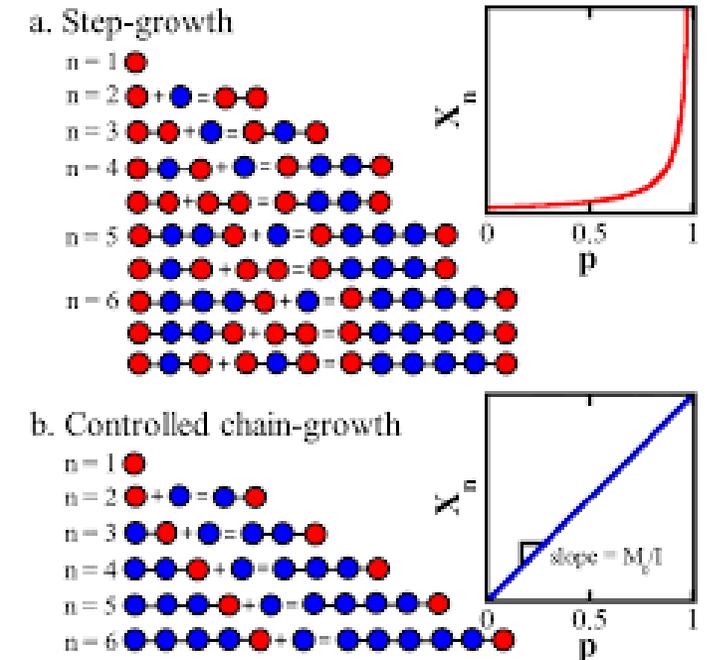
Классификация по архитектуре (топология, последовательность), по типу получения.



Меняется последовательность соединения фрагментов



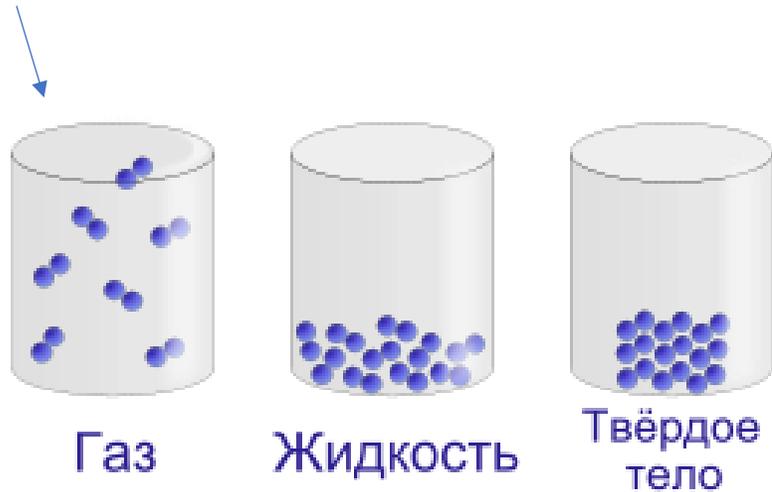
Меняется тип соединения фрагментов друг с другом



Меняется способ соединения фрагментов в цепь

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

Не существует, слишком
большая молекулярная масса

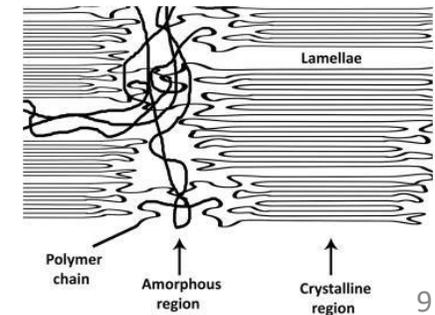
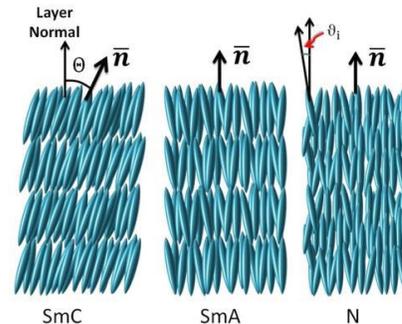
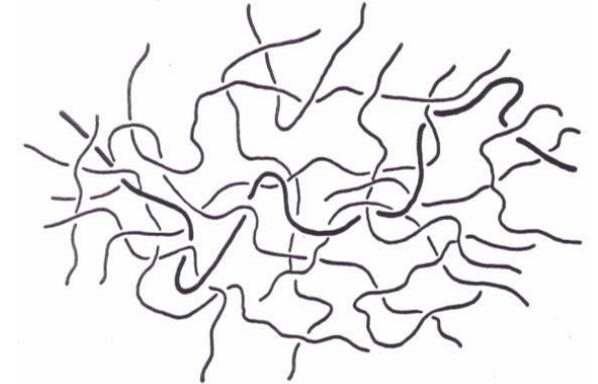


Особое «вязкоупругое» состояние

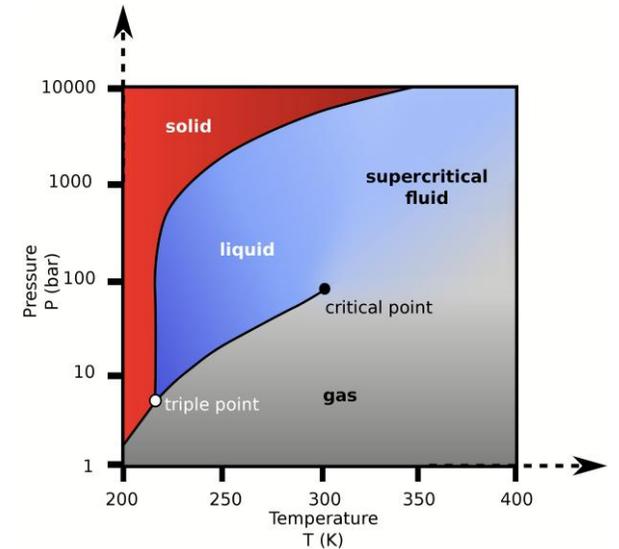
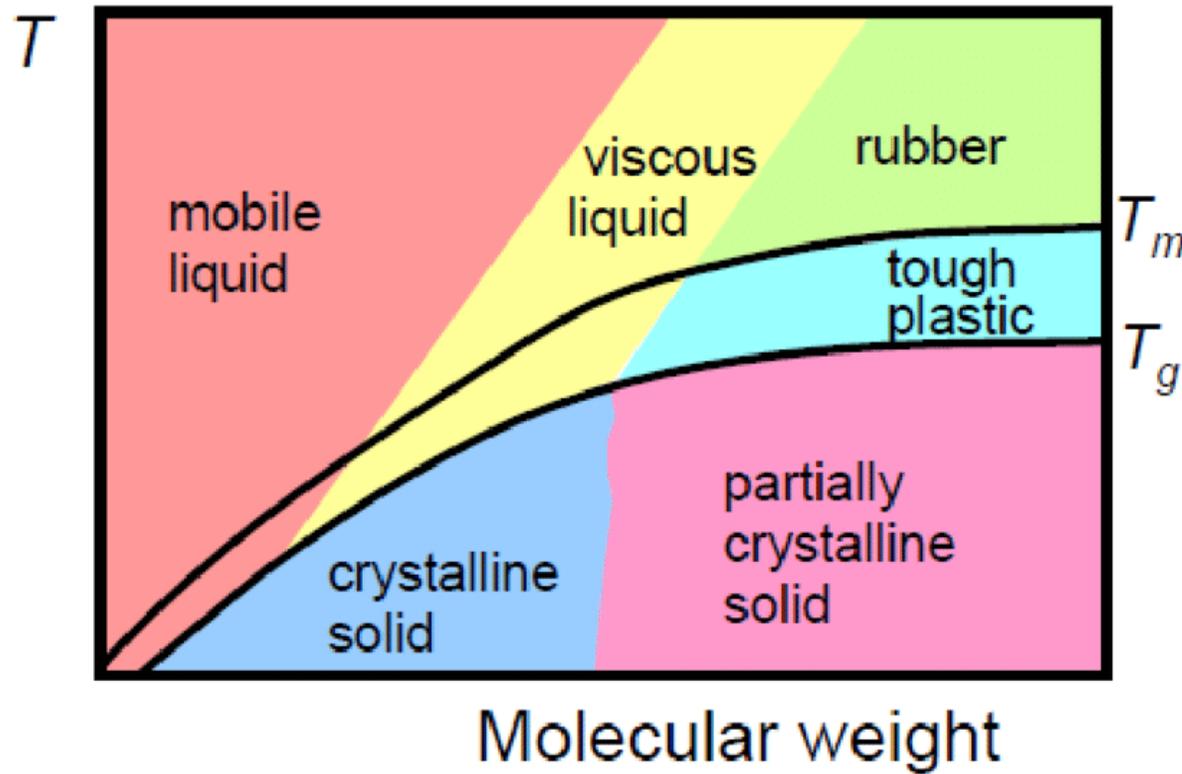
- Газ не существует.
- Полимерная жидкость не совсем обычная.
- Идеальный кристалл недостижим.

Аморфное – «стекло»

Кристаллическое – частичный
кристалл или ЖК



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



Классическая P - T -диаграмма

Начиная с некоторой молекулярной массы появляются новые свойства:

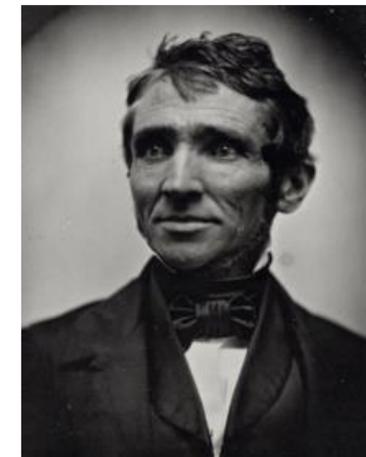
Газ конденсируется -> жидкость становится вязкой -> вязкоупругой -> упругой

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».

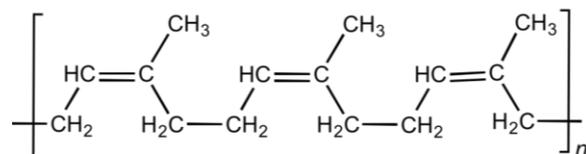


Charles Goodyear
(1800 –1860)

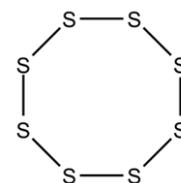


United States Patent 2498(1844)

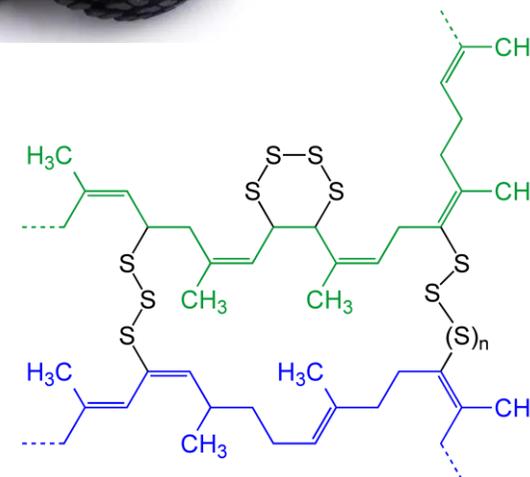
Не путать:
Resin – смола
Rubber – резина

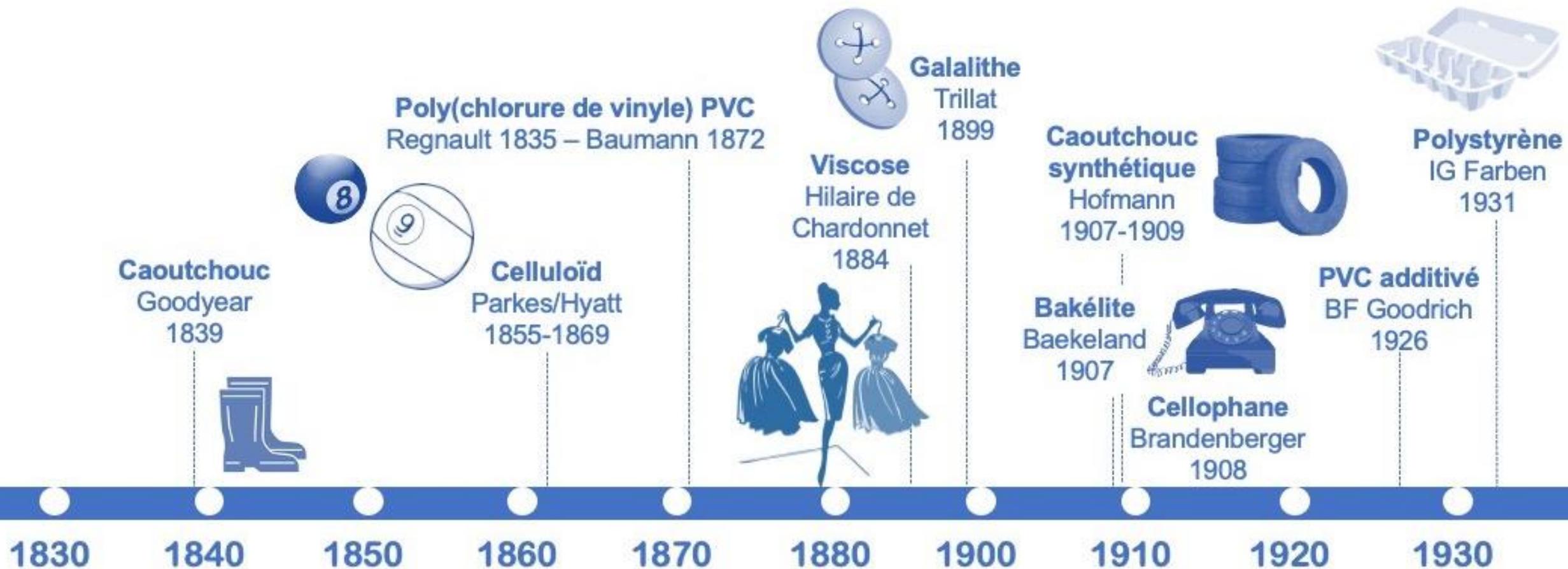


+



=





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.



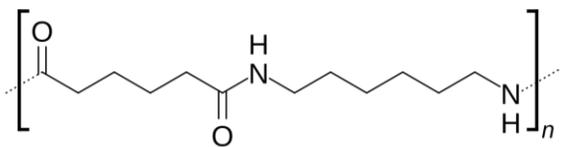
Hermann Staudinger
(1981 -1965)

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.)

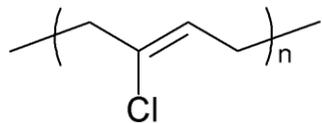
Vor einiger Zeit hat G. Schroeter¹⁾ interessante Ansichten über die Zusammensetzung von Polymerisationsprodukten, speziell über die Konstitution der polymeren Ketene veröffentlicht. Danach sollen diese Verbindungen Molekülverbindungen darstellen und sollen keine Cyclobutan-Derivate sein, wie früher angenommen wurde²⁾; 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 -1837)

окончил жизнь самоубийством в расцвете карьеры в 40 лет



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)

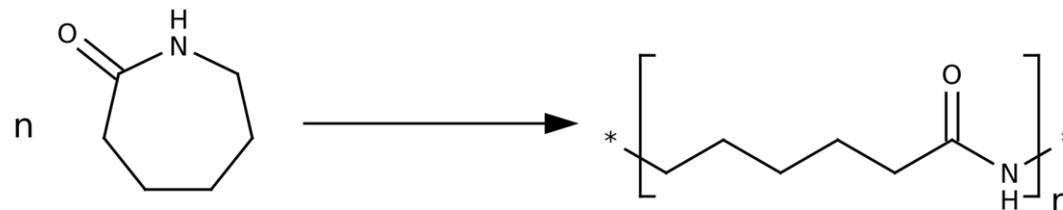
В 1955 создал кафедру ВМС на химическом факультете МГУ

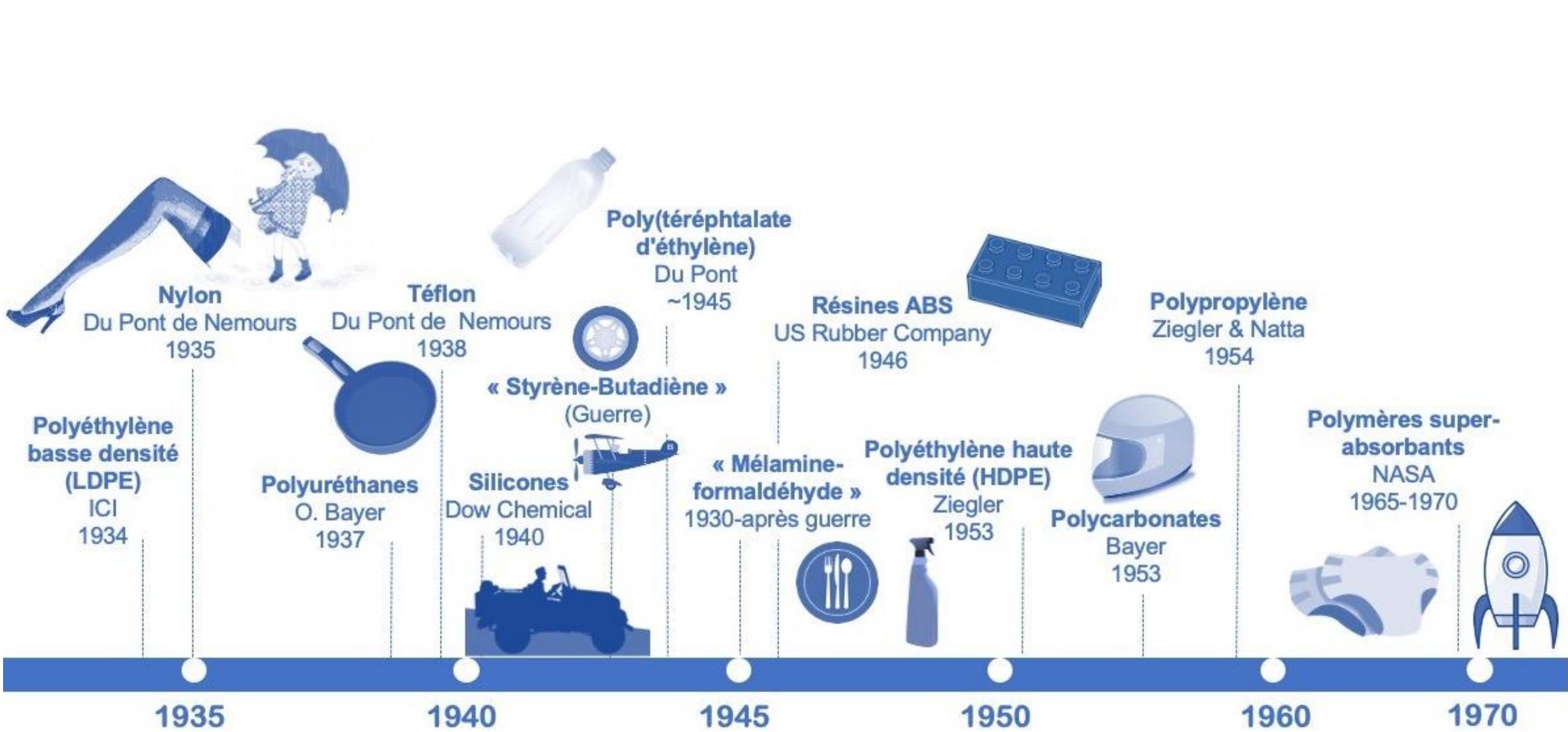


Александр Николаевич Несмеянов
(1899-1980)

Ректор МГУ, Президент РАН, основатель ИНЭОС (1954)

Капрон вместо нейлона
1942





Пол Флори

Основатель статистической физики полимеров

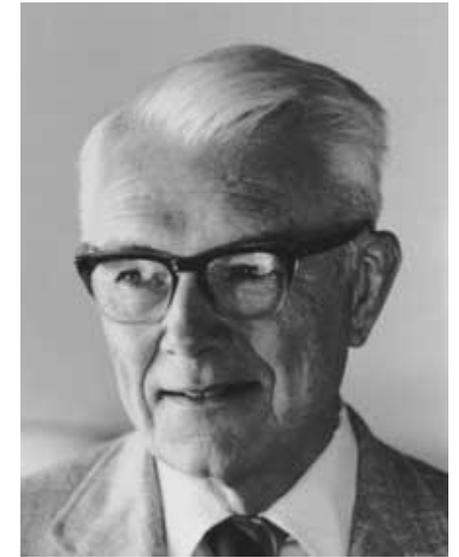
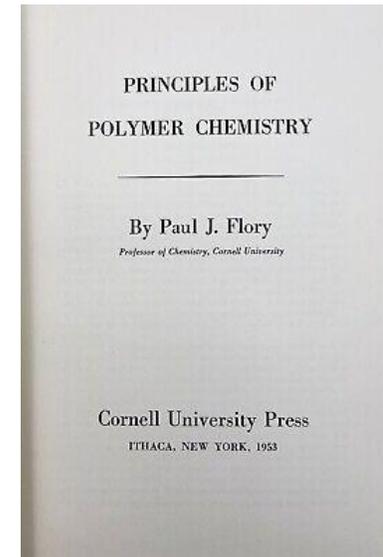
Автор первого учебника: Flory, Paul. (1953) *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca. N.Y.: Cornell University Press.

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»

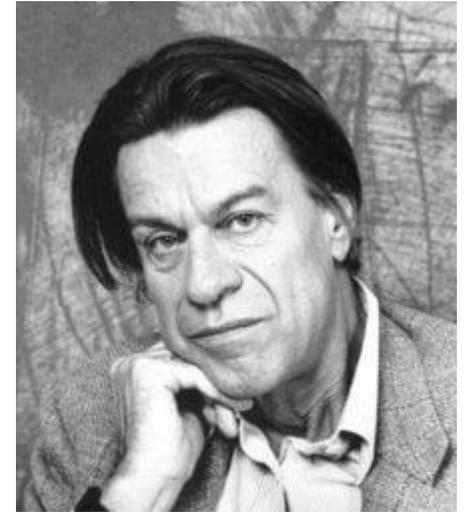
Переведены на русский язык:

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

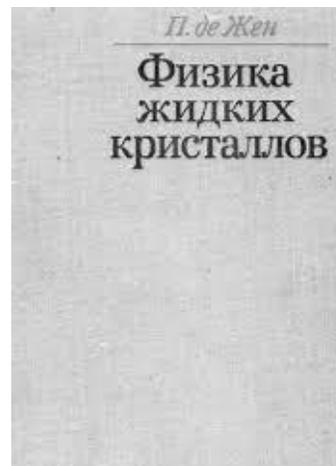
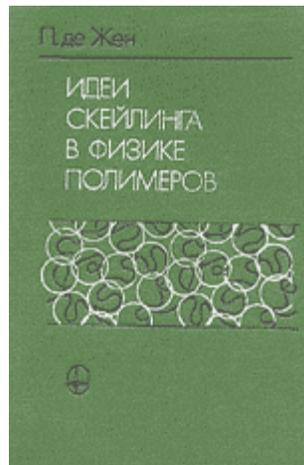
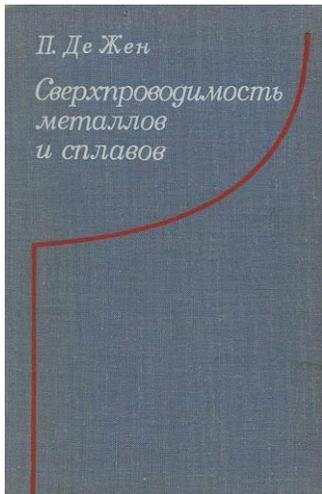
де Жен П.-Ж. Физика жидких кристаллов.—М.: Мир, 1977.

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*.»

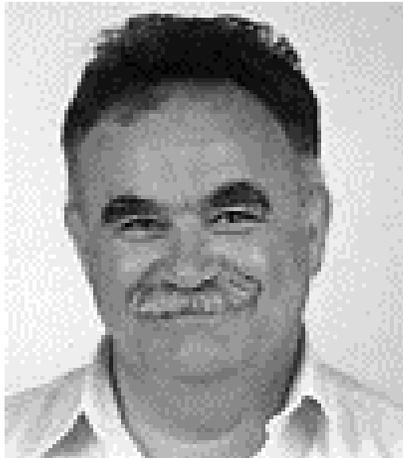
А в это время в Советском союзе..



**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.

В 1989 году была создана лаборатория физики полимеров, в 1993 году создана кафедра физики полимеров и кристаллов.



Игорь Яковлевич Ерухимович



Александр Юльевич Гросберг



Алексей Рэмович Хохлов

Структура курса и литература

1. Простые модели полимерных молекул.
2. Сшитые полимерные сетки, резины.
3. Цепь с исключенным объемом.
4. Переход клубок-глобула.
5. Биомакромолекулы.
6. Динамика полимерных систем.
7. Полимерные материалы.
8. Методы исследования полимеров.
9. Полимерный мусор.
10. Полиэлектролиты.
11. Фазовое расслоение.
12. Мицеллообразование.
13. Кристаллизация.
14. Реология и ДСК.

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.**
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

Контрольные вопросы по первой лекции:

Чем отличается мономер от мономерного звена?

Какого полимера производится больше всего? Для чего?

Каковы типичные размеры полимерных молекул?

Какие агрегатные состояния бывают у полимеров?

Что такое ММР и дисперсность?

Какие типичные значения дисперсности?

Что такое резина и кто ее изобрел?

Кто и в каком году ввел понятие строения полимеров?

Кто основоположник физики полимеров в СССР?

В течении семестра: пара контрольных, зачет, экзамен с билетами и вопросами «на двойку».

О чем еще не успел рассказать:

Внутри клубка – много свободного места.

Конформационная энтропия.

Фрактальность и самоподобие.

Все это полимеры: белки, РНК, ДНК, СВМПЭ, кевлар, жидкость для гидроразрыва пласта, проводящие полимеры, OLED, современная фотовольтаика, ЖК, ткани, мембраны.