

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

А.С. Шестаков, Г.В. Шаталов

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Учебно-методическое пособие

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета

2012

Содержание

Введение.....	4
1. Физика макромолекул.....	5
1.1. Свободно сочленённая цепь.....	5
1.2. Гибкость цепи.....	7
1.3. Радиус инерции.....	11
1.4. Гауссово распределение.....	12
1.5. Распределение плотности звеньев в клубке.....	14
1.6. Плотность полимерного клубка.....	15
1.7. Реальные цепи. Эффект исключённого объёма.....	18
2. Природа упругости полимеров.....	21
2.1. Упругость кристаллических тел и эластомеров.....	21
2.2. Термодинамические составляющие упругой силы.....	22
2.3. Упругость идеального газа.....	24
2.4. Упругость идеального клубка.....	26
2.5. Упругость полимерной сетки.....	29
3. Вязкоупругость полимерных систем.....	34
3.1. Ньютоновская жидкость.....	34
3.2. Упруговязкая жидкость. Модель Максвелла.....	36
3.3. Теория рептаций.....	38
3.4. Модель Кельвина—Фойгта. Вязкоупругие тела.....	44
3.5. Принцип температурно-временной суперпозиции.....	48
3.6. Упругий гистерезис.....	50
Список литературы.....	53

мента: $|\mathbf{r}_i| = l$. Направления же всех векторов \mathbf{r}_i случайны. В частности, они независимы друг от друга.

Итак, величина \mathbf{R}_N , характеризующая размер клубка, является, согласно выражению (1), суммой большого числа независимых случайных слагаемых. Математические свойства таких сумм хорошо изучены, и, как правило, отклонение суммы слагаемых от её среднего значения определяется «законом квадратного корня». Выведем его из уравнения (1).

Для этого в дополнение к величине \mathbf{R}_N , введём величину \mathbf{R}_{N-1} , т.е. вектор, соединяющий начало первого сегмента цепи с концом сегмента, имеющего номер $N - 1$:

$$\mathbf{R}_{N-1} = \sum_{i=1}^{N-1} \mathbf{r}_i, \mathbf{R}_N = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i, \\ \mathbf{R}_N = \mathbf{R}_{N-1} + \mathbf{r}_N. \quad (2)$$

(С помощью такого рода рекуррентных соотношений часто бывает удобно анализировать случайные величины). Перейдём теперь к определению среднего расстояния между концами цепи. Для начала важно решить, какую именно величину вычислять. Ведь среднее значение вектора \mathbf{R}_N или любой его компоненты равно нулю: $\langle \mathbf{R}_N \rangle = 0$. Это следует из того, что вектор, соединяющий концы цепи, с одинаковой вероятностью быть равен \mathbf{a} и $-\mathbf{a}$, где \mathbf{a} – произвольный вектор. Поэтому размер клубка определяется средней длиной $\langle |\mathbf{R}_N| \rangle$ вектора \mathbf{R}_N . Но вычислять удобнее величину

$$R_N^2 \equiv \langle \mathbf{R}_N^2 \rangle = \langle \mathbf{R}_N \cdot \mathbf{R}_N \rangle = \langle |\mathbf{R}_N|^2 \rangle, \quad (3)$$

которая тоже характеризует размер клубка. Используя уравнение (2), можно вывести следующее выражение для величины R_N^2 :

$$\mathbf{R}_N^2 = \mathbf{R}_{N-1}^2 + 2\mathbf{R}_{N-1}\mathbf{r}_N + \mathbf{r}_N^2 = \mathbf{R}_{N-1}^2 + 2|\mathbf{R}_{N-1}|l \cos \gamma_N + l^2, \quad (4)$$

где γ_N – угол между векторами \mathbf{R}_{N-1} и \mathbf{r}_N , а l , как уже было сказано, — модуль вектора \mathbf{r}_N , т.е. $l = |\mathbf{r}_N|$. В случае свободно сочленённой полимерной цепи

ориентация сегмента с номером N (как и любого другого сегмента), т.е. направление вектора \mathbf{r}_N , не зависит от ориентации остальных сегментов цепи. Следовательно, угол γ_N принимает с одинаковой вероятностью любое значение от 0° до 180° , а $\cos\gamma_N$ с одинаковой вероятностью принимает любые два значения, отличающиеся знаком и равные по модулю. Поэтому среднее значение косинуса этого угла равно нулю: $\langle \cos\gamma_N \rangle = 0$. Это обстоятельство позволяет очень просто найти среднее значение \mathbf{R}_N^2 с помощью уравнения (4). Действительно, поскольку среднее значение второго слагаемого в правой части уравнения (4) равно нулю, приравняв средние значения левой и правой частей этого уравнения, можно получить, что $\langle \mathbf{R}_N^2 \rangle = \langle \mathbf{R}_{N-1}^2 \rangle + l^2$. То есть величина $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ увеличивается на l^2 при увеличении числа сегментов цепи на единицу. Используя этот факт, можно очень легко доказать с помощью математической индукции, что $\langle \mathbf{R}_N^2 \rangle = Nl^2 = Ll$. Наконец, из выражения (3) можно получить зависимость для размера полимерной молекулы, состоящей из N звеньев:

$$R_N = \langle \mathbf{R}_N^2 \rangle^{1/2} = N^{1/2}l = L^{1/2}l^{1/2}. \tag{5}$$

Итак, закон квадратного корня доказан.

1.2. Гибкость цепи

На рис. 2 представлена вытянутая линейная конформация полиэтилена, соответствующая абсолютному энергетическому минимуму. В этой конформации все мономерные звенья находятся в *транс*-положении, что соответствует равновесной конформации при $T = 0$. Угол γ дополнительный к валентному между С-С связями основной цепи

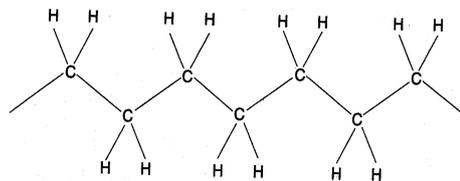


Рис. 2. Вытянутая линейная конформация полиэтиленовой цепи

(рис. 3), как правило, фиксирован. Для полиэтилена $\gamma \approx 180^\circ - 109^\circ$, в общем случае для различных цепей $50^\circ < \gamma < 80^\circ$.

Из-за теплового движения при $T \neq 0$ возможны отклонения от конформации с минимальной энергией. Согласно закону Больцмана, вероятность существования конформации с избытком энергии U по сравнению с конформацией с минимальной энергией есть

$$P(U) \approx \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right). \quad (6)$$

Каковы же возможные отклонения от структуры, приведённой на рис. 2? Для цепей с фиксированным углом γ возможно вращение, так что изменяется угол внутреннего вращения ϕ (см. рис. 3). Любая величина $\phi \neq 0$ приводит к отклонению от прямолинейной конформации, т.е. к гибкости цепи.

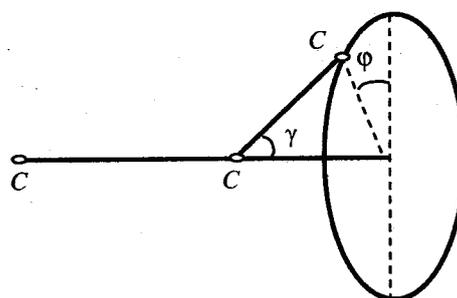


Рис. 3. Определение угла γ , дополнительно к валентному, и угла внутреннего вращения ϕ для углеродного остова цепи

На рис. 4 приведена типичная зависимость энергии внутреннего вращения от угла ϕ . Несколько минимумов разделены энергетическими барьерами. Высота барьера U_1 порядка

3 ккал/моль, что значительно больше, чем $k_B T$, в то время как значение разницы Δ между энергиями, отвечающими минимумам кривой (см. рис. 4), обычно менее чем 1 ккал/моль, т.е. порядка $k_B T$. Поэтому с учётом (6) конформа-

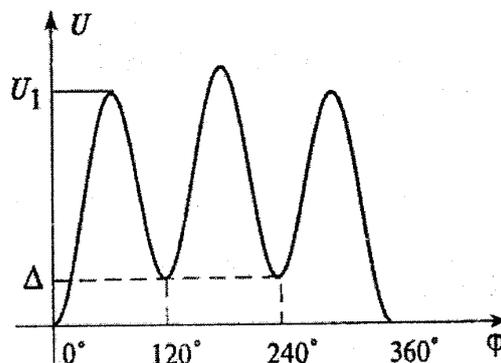


Рис. 4. Типичная зависимость энергии от угла внутреннего вращения ϕ