

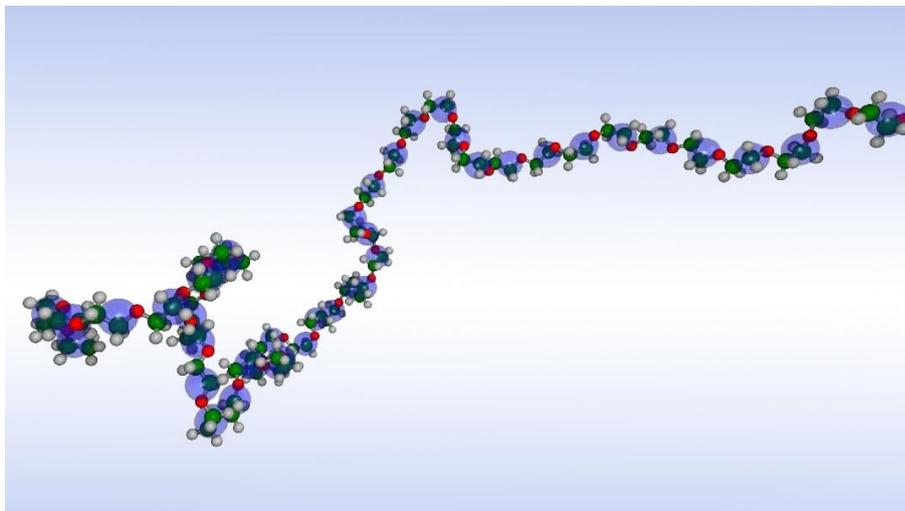


22 декабря 2018 г.

Пресс-релиз

Учёные нашли объяснение необычно сильной температурной зависимости вязкоупругих свойств в полимерах

Полимеры представляют собой очень большие молекулы, состоящие из тысяч или даже миллионов атомов, связанных друг с другом в цепочку. Они входят в состав множества вещей вокруг нас, являющихся частью нашей повседневной жизни – от пластиковых бутылок и шин до самолётов и медицинских устройств. Понимание того, что даёт полимерам их уникальные свойства, полезно при разработке новых функциональных материалов для различных современных и будущих технологий. Интернациональная группа исследователей, включающая сотрудников [Института автоматики и электрометрии СО РАН](#) (г. Новосибирск, Россия), Университета Теннесси и Окриджской национальной лаборатории (США), объединила свои знания, опыт и новые экспериментальные результаты, чтобы помочь объяснить необычно сильную температурную зависимость вязкоупругих свойств расплавов полимеров – загадку, которая до сих пор не находила объяснений. [Статья](#) об этом вышла в журнале *Macromolecules* (ИФ 5.9) [1].



Индекс фрагильности – это параметр, который показывает, как быстро материал переходит из твёрдого стеклообразного состояния в жидкость с повышением температуры. Высокая фрагильность полимеров по сравнению с материалами, построенными из малых молекул, хорошо известна много лет. Многие полимеры, например, полистирол и поликарбонат, демонстрируют показатель фрагильности в 1,5–2 раза выше, чем даже самые фрагильные молекулярные жидкости, и до сих пор не было чёткого понимания, в чём причина. Объединив ряд инструментов и методов, группа исследователей смогла получить более полную картину явления стеклования в полимерах и указать, где в этом отношении полимеры отличаются от молекулярных жидкостей.

При работе над этой проблемой было проанализировано большое количество экспериментальных результатов, полученных различными методами на полистироле и поли(2-винилпиридине) (P2VP) с различным молекулярным весом, т.е. различной длиной полимерных цепей [1, 2]. Этот широкий набор данных по многим специфическим свойствам полимеров помог понять, чего не хватает для решения задачи и привёл к недостающей идее. Используя образцы полистирола с различной длиной полимерных цепей, было продемонстрировано, что известные по простым молекулярным (неполимерным) системам корреляции ряда физических свойств с фрагильностью выполняются также в полимерах с короткими цепями, но всё более нарушаются, когда длина цепей увеличивается.



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт автоматизации и электрометрии
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИАиЭ СО РАН)

Традиционно хрупкость полимеров определяется по температурной зависимости так называемой сегментальной релаксации, т.е. структурной релаксации, связанной с локальными движениями и поворотами в более удобное состояние сегментов, из которых состоит полимерная цепь. В случае простых молекулярных систем структурная релаксация этим бы и исчерпывалась.

В случае полимеров с длинными цепями, однако, сегментальная релаксация представляет собой релаксацию лишь малой части длинной молекулы. Полная релаксация молекулярного масштаба в случае полимеров происходит только на гораздо более длительном временном интервале, который соответствует релаксации всей цепи. Авторы показали, что использование такой цепной релаксации вместо сегментальной восстанавливает для полимеров все корреляции с хрупкостью, характерные для простых неполимерных систем.

Важным параметром полимеров, как и любых других стеклющихся материалов, является температура стеклования T_g , при которой структурные релаксационные движения прекращаются на характерных лабораторных временах порядка минут. В некотором смысле, выше этой температуры, при $T > T_g$, материал ведёт себя как жидкость, а ниже, при $T < T_g$, – как твёрдое тело.

Известно, что характерные времена структурной релаксации и вязкого движения неполимерных систем при данной хрупкости целиком определяются просто отношением T/T_g . В полимерах ситуация сложнее. Здесь вязкость определяется цепочечной релаксацией, так как вязкое движение требует перемещения всей длинной молекулы полимера. Соответственно, вязкость и структурная (сегментальная) релаксация ведут себя по-разному как функции температуры и длины цепочек.

Анализируя сегментальную релаксацию и вязкость полистирола и поли(2-винилпиридина) с разной длиной цепей, авторы показали, что независимо от длины полимерных цепочек, вязкость при разных температурах целиком определяется отношением T/T_g , тогда как время сегментальной релаксации – разностью $T - T_g$. Эти результаты хорошо ложатся в картину, предложенную авторами, где для полимеров полная релаксация молекулярного масштаба, в отличие от сегментальной, происходит на гораздо более длительной временной шкале, соответствующей релаксации всей полимерной цепи.

«Что это означает для исследования и приложений полимеров, которые являются важной частью нашей повседневной жизни? Будет ли это способствовать получению улучшенных полимеров – ещё предстоит увидеть, но продемонстрированные результаты должны помочь в разработке полимеров с желаемыми вязкоупругими свойствами, – поясняет главный научный сотрудник [лаборатории спектроскопии конденсированных сред](#) ИАиЭ СО РАН д.ф.-м.н. В.Н. Новиков. – Данная работа имеет ещё более широкие последствия, поскольку подобные механизмы, возможно, смогут объяснить довольно высокую хрупкость в других сложных системах, таких как химически неоднородные системы или молекулярные жидкости с очень медленной внутримолекулярной релаксацией.»

Фото из открытых источников

[1] A. L. Agapov, V. N. Novikov, T. Hong, F. Fan, A. P. Sokolov. Surprising temperature scaling of viscoelastic properties in polymers. *Macromolecules*, 51, 4874 (2018).

[2] C. Dalle-Ferrier, A. Kisliuk, L. Hong, G. Carini Jr, G. Carini, G. D'Angelo, C. Alba-Simionesco, V. N. Novikov, and A. P. Sokolov. Why many polymers are so fragile: a new perspective. *J. Chem. Phys.*, 145, 154901 (2016).

Пресс-релиз на сайте ИАиЭ СО РАН:

https://www.iae.nsk.su/images/stories/0_News/2018/181222-Svoystva-polimerov.pdf