

# ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

## *Polymer materials*

*Лысенко Евгений Александрович*

*д.х.н., доцент*

*кафедра высокомолекулярных соединений*

*Химический факультет*

*МГУ имени М.В. Ломоносова*

*[lysenkoea@ty.msu.ru](mailto:lysenkoea@ty.msu.ru)*

*Лабораторный корпус «А», комн.618*

# **Лекции:**

## ***Осенний семестр***

***(9 Сентября – 11 Ноября 2022 г.)***

***Каждая Пятница, 9:00 – 10:35***

***СХА***

***Лекции не будет 04 Ноября***

# Программа ВМС:

*6 лабораторных задач (практикум);*

*7 теоретических коллоквиумов (практикум);*

*Письменная контрольная работа (по лекциям, 11 Ноября);*

*Зачет (Практикум по ВМС)*

*Декабрь 2022 г:*

*Экзамен (Высокомолекулярные соединения) – по рейтингу  
или устно (Январь 2023 г.)*

## **Осенний семестр\_2022**

### **Полимерные материалы (8 лекций)**

- 1. Введение. Полимерные вещества и материалы.*
- 2. Механические характеристики полимерных материалов.*
- 3. Прогнозирование свойств материалов из чистых полимеров.*
- 4. Пластификаторы и пластификация.*
- 5. Композиционные полимерные материалы. Дисперсные наполнители.*
- 6. Композиционные полимерные материалы. Непрерывные наполнители.*
- 7. Технологии получения полимерных материалов.*
- 8. Методы утилизации отработанных полимерных материалов.*

---

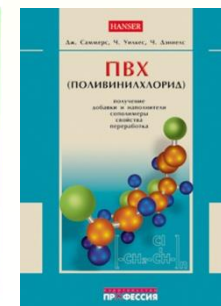
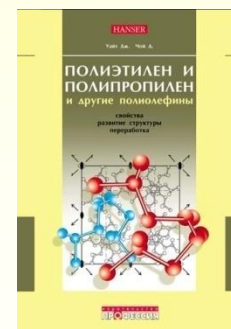
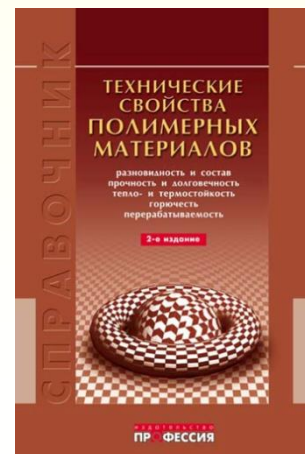
**Программа и лекционные презентации - на сайте**

**[www.vmsmsu.ru](http://www.vmsmsu.ru)**

# Литература

1. *Высокомолекулярные соединения* (под ред. Зезина А.Б.), М.: Юрайт, 2016.
  - 1а. *Органическая химия: высокомолекулярные соединения* (под ред. Зезина А.Б.), М.: Юрайт, 2019.
2. Шишенок М.Б. *Высокомолекулярные соединения*, Минск.: Вышэйшая школа, 2012.
3. *Основы технологии переработки пластмасс* (под ред. Кулезнева В.Н. и Гусева В.К.) М.: Мир, 2006.
4. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. *Технические свойства полимерных материалов*, Санкт-Петербург: Профессия, 2007.
5. Кербер М.Л. *Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология*, Санкт-Петербург: Профессия, 2019.
6. Уайт Дж., Чой Д., *Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины*, Санкт-Петербург: Профессия, 2007.
7. Уилки Ч., *Поливинилхлорид*, Санкт-Петербург: Профессия, 2016.
8. Рудольф Н., Кизель Р., Аумнате Ш., *Рециклинг пластмасс*, Санкт-Петербург: Профессия, 2019

5



# ***1.1. Предмет лекционного курса***

# Что мы будем изучать?

**Вещество** – вид материи, которая обладает массой покоя и состоит из элементарных частиц (Химическая энциклопедия, 1988).



Весенний семестр 2022 г.

Что важно знать о веществе?

Способ синтеза или выделения из природных объектов

Химическое строение (состав, изомерия) и надмолекулярную структуру вещества

Молекулярно-массовые характеристики

Комплекс физических и химических свойств

**Материал** – это искусственно созданное (выделенное) и обработанное человеком вещество (комбинация веществ) с заданной надмолекулярной структурой. Комплекс свойств материала должен быть достаточен для выполнения материалом его полезного назначения.

Осенний семестр 2022 г.

Что важно знать о материале?

Выборочные данные об исходном веществе



Способ технологической обработки вещества/веществ

Надмолекулярную структуру материала

Комплекс физических и химических характеристик с точки зрения границ полезности материала

# Материалы (от древности до наших дней)

## I. Металлы



## II. Керамика (камень, стекло, бетон и др.)



## III. Полимеры



**Древесина**



**Волокна:**  
*шерсть, шелк, хлопок,  
лен, пенька и т.д.*



**Кожа**



**Натуральный  
каучук и гуттаперча**



**Клеи и смолы**





Вместимость

Максимальная  
дальность полета

Стоимость

**Boeing 787**

270-330  
человек

15 750 км

ОКОЛО  
\$ 160 МЛН

**Airbus 350**

270-350  
Человек

15 380 км

ОКОЛО  
\$ 250 МЛН



*Если исключить дороги и строительство, то в повседневной жизни современный человек практически сталкивается только с двумя классами материалов – металлами и полимерами.*

# ***Зачем мы будем изучать полимерные материалы?***

- 1) Полимерные материалы составляют не менее 1/3 всех современных материалов.**
- 2) Полимерные материалы часто существенно отличаются по составу и физико-химическим свойствам от чистых полимеров.**
- 3) Современный химик без знания полимерных материалов не может считаться настоящим профессионалом.**

Акустические

Стойкость к агрессивным средам

Теплофизические

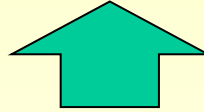
Мембранные

Электрические

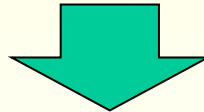
Адгезионные

Сорбционные

Биологические



***Какие физико-химические свойства полимеров могут быть полезны ?***



**Механические**

Механические свойства материала – совокупность показателей, характеризующих способность материала сопротивляться действию внешних сил. К основным механическим свойствам относятся прочность, долговечность, твердость, ударная вязкость, упругость, пластичность, хрупкость и др.

# Какие из физических свойств полимерных тел самые важные?

Полимерные материалы

Конструкционные

Конструкционные материалы – это материалы, задача которых противостоять внешней механической нагрузке (силе).



Функциональные

Функциональные материалы – это материалы с определенными, ярко выраженными практически полезными физическими, физико-химическими или биологическими свойствами (функциями).



Пример – пенопласт (вспененный полистирол) ⇒ функции теплоизоляция и звукоизоляция.

**Механические свойства полимеров – самые важные из их физических свойств, потому что подавляющее число полимерных материалов используются в поле действия механических сил!**

***1.2. Свойства полимерных  
веществ, необходимые для  
понимания свойств  
полимерных материалов  
(что нам известно из  
общего курса?)***

# **Что нужно знать о полимерном веществе для понимания механических свойств полимерных материалов?**

1. Какова химическая формула и молекулярная масса выбранного полимера? Как он был синтезирован? Является ли он линейным или вулканизированным?



2. Кристаллизуется или нет выбранный полимер?



3. Какой набор характерных температур есть у полимера ( $T_{\text{хр}}$ ,  $T_{\text{ст}}$ ,  $T_{\text{пл}}$ ,  $T_{\text{тек}}$ ,  $T_{\text{дестр}}$ )?



4. Выбор температурного диапазона для дальнейшего рассмотрения

## ***Что нужно знать о полимере для прогнозирования механических свойств?***

**5. В каком физическом состоянии находится полимер в выбранном температурном диапазоне (стеклообразном, кристаллическом, высокоэластичном или вязкотекучем?)**



**6. Какой набор механических характеристик есть у полимера в выбранном температурном диапазоне ( $E$  или  $\eta$ ,  $\sigma_{вз}$ ,  $\sigma_{рек}$ ,  $\sigma_p$ ,  $\epsilon_p$ ,  $tg\delta$ , и др. )?**

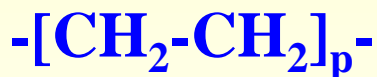


**7. Каковы перспективы использования данного полимера как материала?**

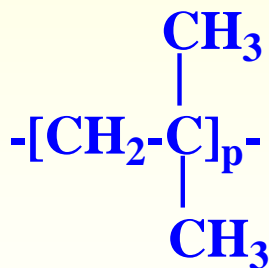
# Какая информация содержится в химической формуле полимера?

Информация о наличии или отсутствии полярных (поляризуемых) групп и их количестве.

Неполярные полимеры

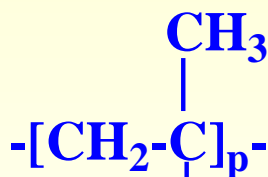


Полиэтилен

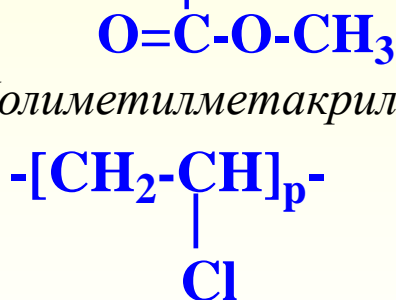


Полиизобутилен

Полимеры средней полярности

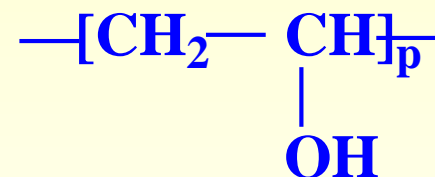


Полиметилметакрилат

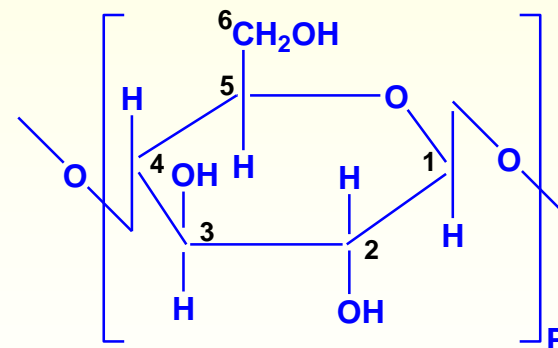


Поливинилхлорид

Полярные полимеры



Поливиниловый спирт



Целлюлоза

Смещение термомеханических кривых в область более высоких температур, большие значения жесткости ( $E$ ) в твердом состоянии, вязкости ( $\eta$ ) в вязкотекучем.



## Какая бывает молекулярная масса у полимеров?

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum X_i M_i$$

Среднечисловая молекулярная масса.  
Усреднение по числовой доле молекул разных молекулярных масс.  
Определяется методом осмометрии.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \sum w_i M_i$$

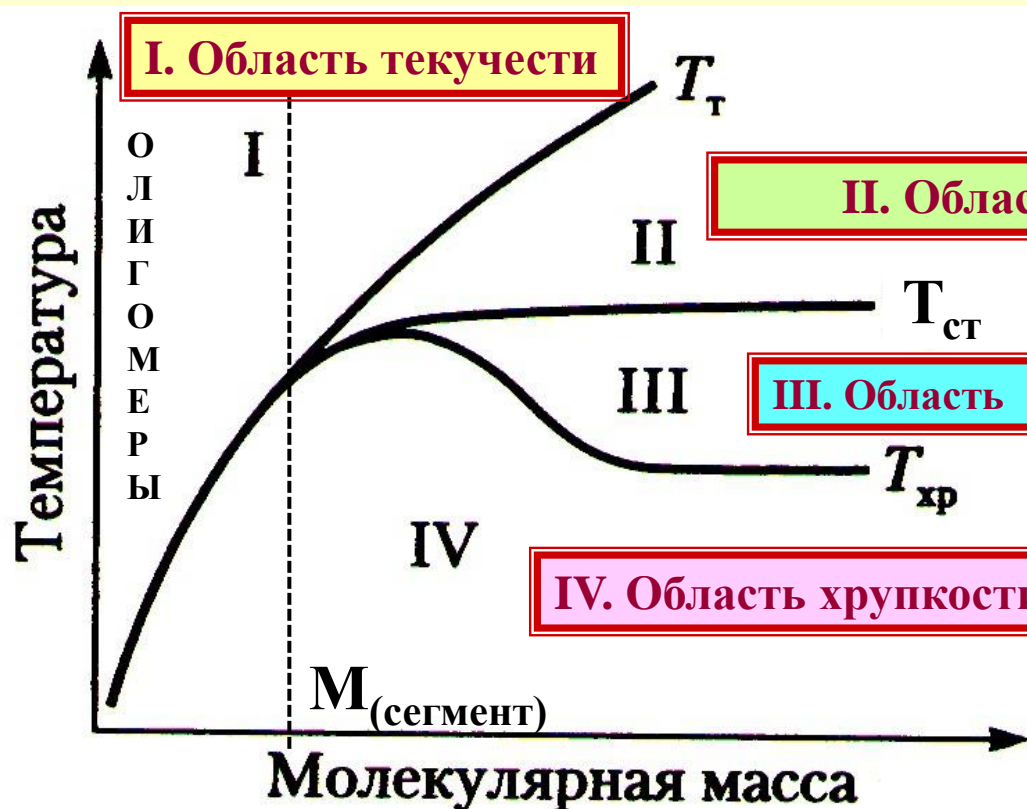
Средневесовая молекулярная масса.  
Усреднение по весовой доле молекул разных молекулярных масс.  
Определяется методом статического светорассеяния.

$$\bar{M}_\eta = \left[ \frac{\sum_i N_i M_i^{a+1}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}}$$

Средневязкостная молекулярная масса.  
Усреднение по объёмной доле молекул разных молекулярных масс в выбранном растворителе.  
Определяется методом вискозиметрии.

Для гибкоцепных полимеров  $\longrightarrow \bar{M}_n \leq \bar{M}_\eta \leq \bar{M}_w$

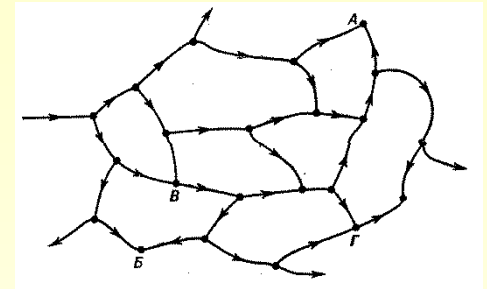
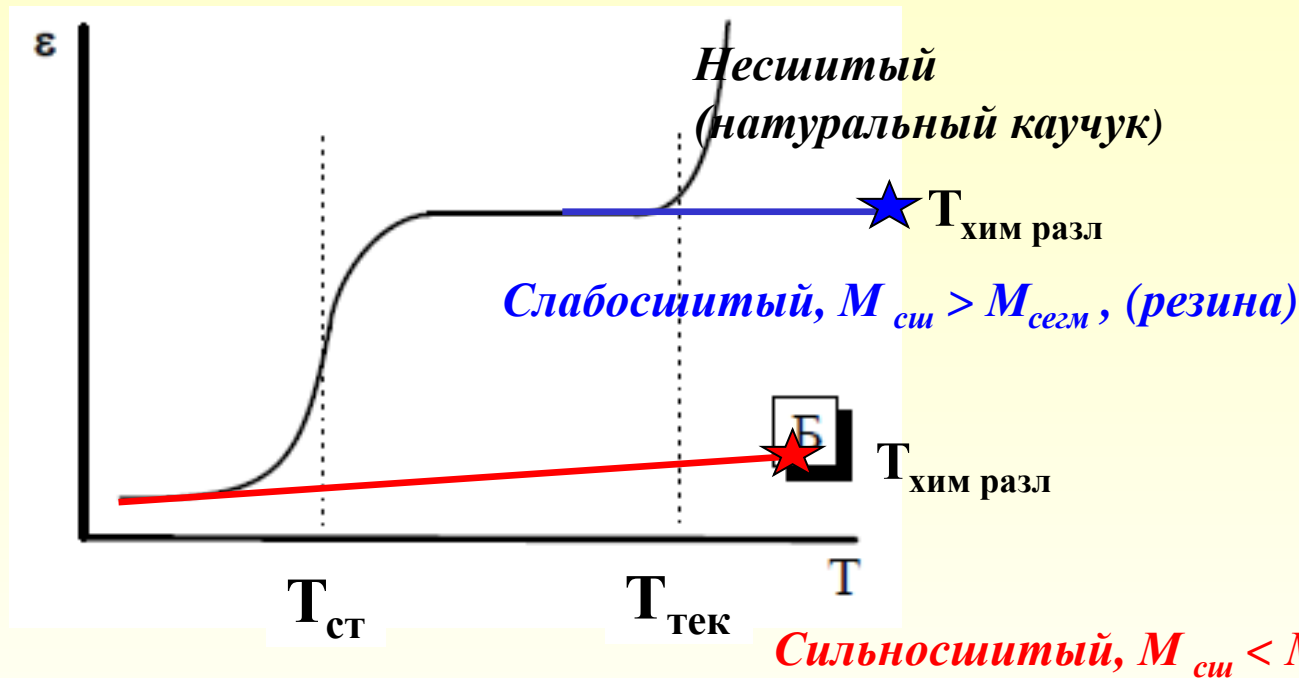
## Какая информация содержится в величине молекулярной массы полимера?



Увеличение молекулярной массы выше  $M_{сегмент}$  отделяет полимеры от низкомолекулярных соединений.

Увеличение молекулярной массы полимера расширяет области высокоэластичности и пластичности полимеров, повышает прочность и деформируемость полимеров в твердом состоянии, снижает хрупкость, повышает температуру текучести и вязкость в вязкотекучем состоянии.

## Способен ли полимер течь?



Вулканизация (сшивка) предотвращает текучесть и ползучесть эластомеров, увеличивает их прочность, однако снижает их деформируемость в высокоэластичном состоянии (эластичность). После использования вулканизированный полимер нельзя «переплавить» и повторно использовать

# Какая информация содержится в способе синтеза полимера?

Способ синтеза.

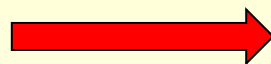
Стереорегулярность

Поликонденсация



НЕ ВЛИЯЕТ

Радикальная полимеризация



НЕТ

Катионная полимеризация



НЕТ

*(Есть исключения)*

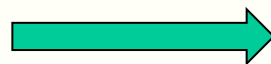
Анионная полимеризация



НЕТ

*(Есть исключения)*

Координационно-ионная полимеризация: соединения  $\text{Li}$  в гексане, катализаторы Циглера-Натта ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} + \text{TiCl}_4$  и др.)



ДА

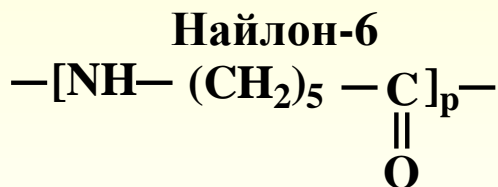
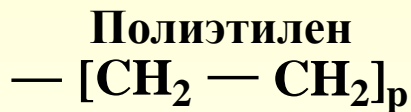
Изо- и синдио-,  
цис- и транс-  
изомеры.

# Какие полимеры могут кристаллизоваться, а какие – нет?

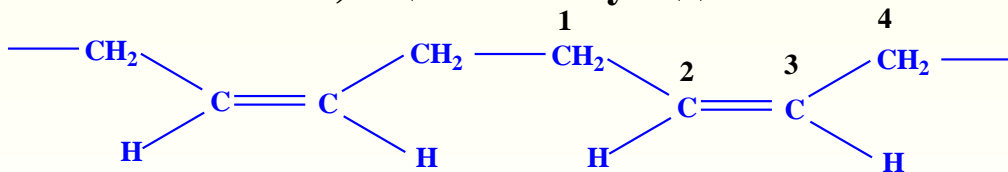
1-ое условие -

регулярность (дальний порядок) вдоль цепи:  
конфигурационная идентичность звеньев или строгая периодичность их чередования.

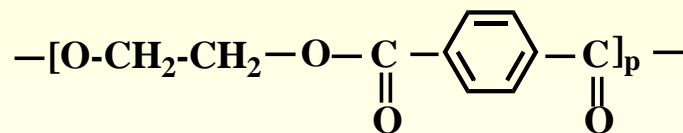
Кристаллизуются: Изо и синдио-, цис- и транс- изомеры, макромолекулы без изомерии



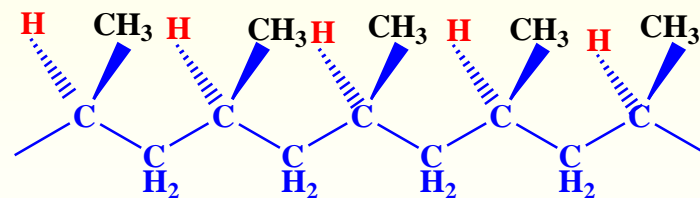
1,4-цис-полибутадиен



Полиэтилентерефталат



Полипропилен изотактический



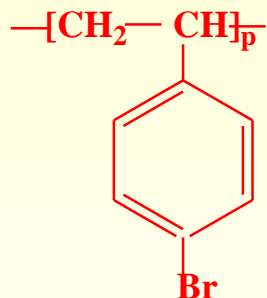
Не кристаллизуются – атактические и конфигурационно нерегулярные гомополимеры, а также статистические сополимеры с нерегулярным чередованием звеньев разных типов.

# Какие полимеры могут кристаллизоваться, а какие – нет?

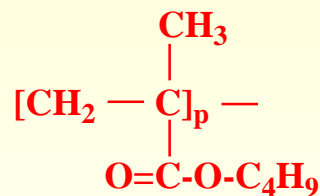
**2-ое условие - возможность плотнейшей упаковки звеньев и сегментов.**

**Не кристаллизуются:**

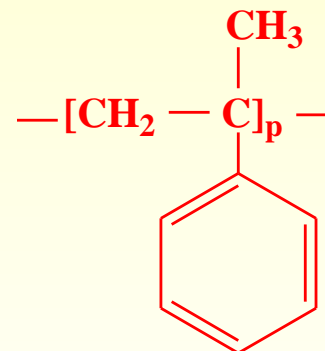
**Поли-пара-бромстирол**



**Полибутилметакрилат**



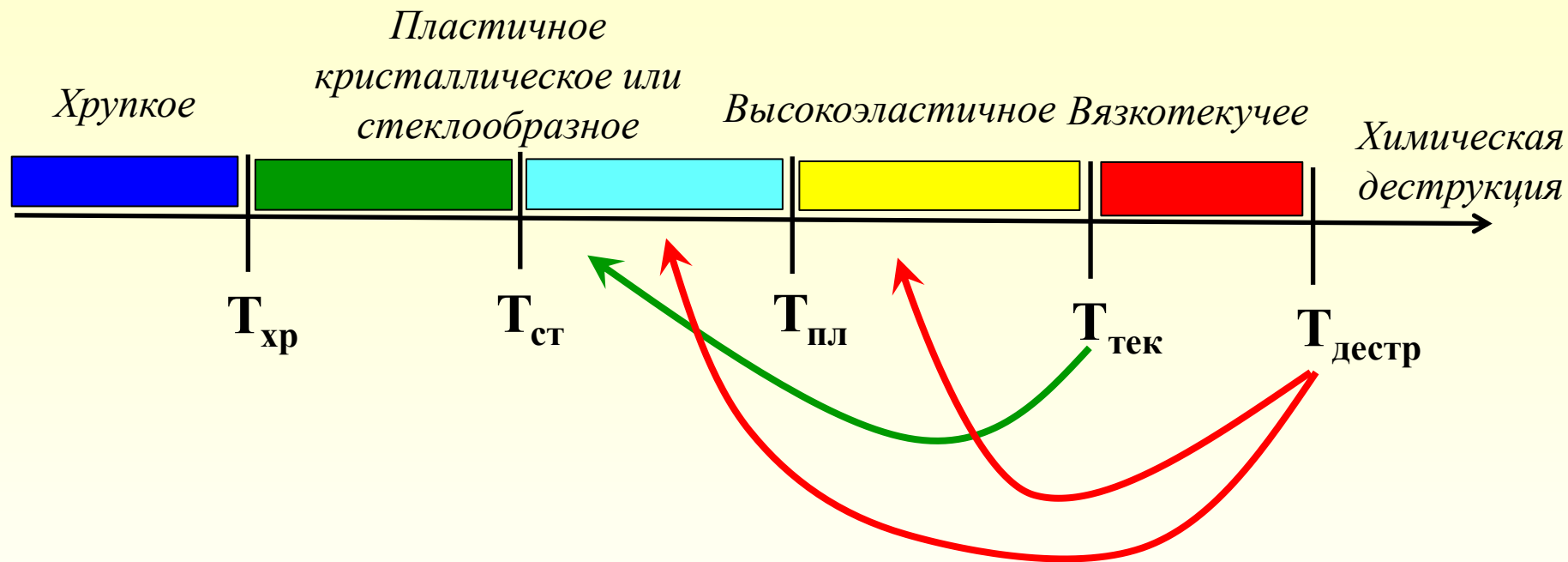
**Поли-α-метилстирол**



**Причина отсутствия кристаллизации – невозможность плотной упаковки макромолекул из-за объёмных заместителей разной полярности**

*У большинства полимеров из-за гибкости заместители всегда могут плотно упаковаться, поэтому **регулярные некристаллизующиеся полимеры довольно редки***

# Какой набор характерных температур есть у полимера?



$T_{хр}$  – температура хрупкости;

$T_{ст}$  – температура стеклования;

$T_{пл}$  – температура плавления;

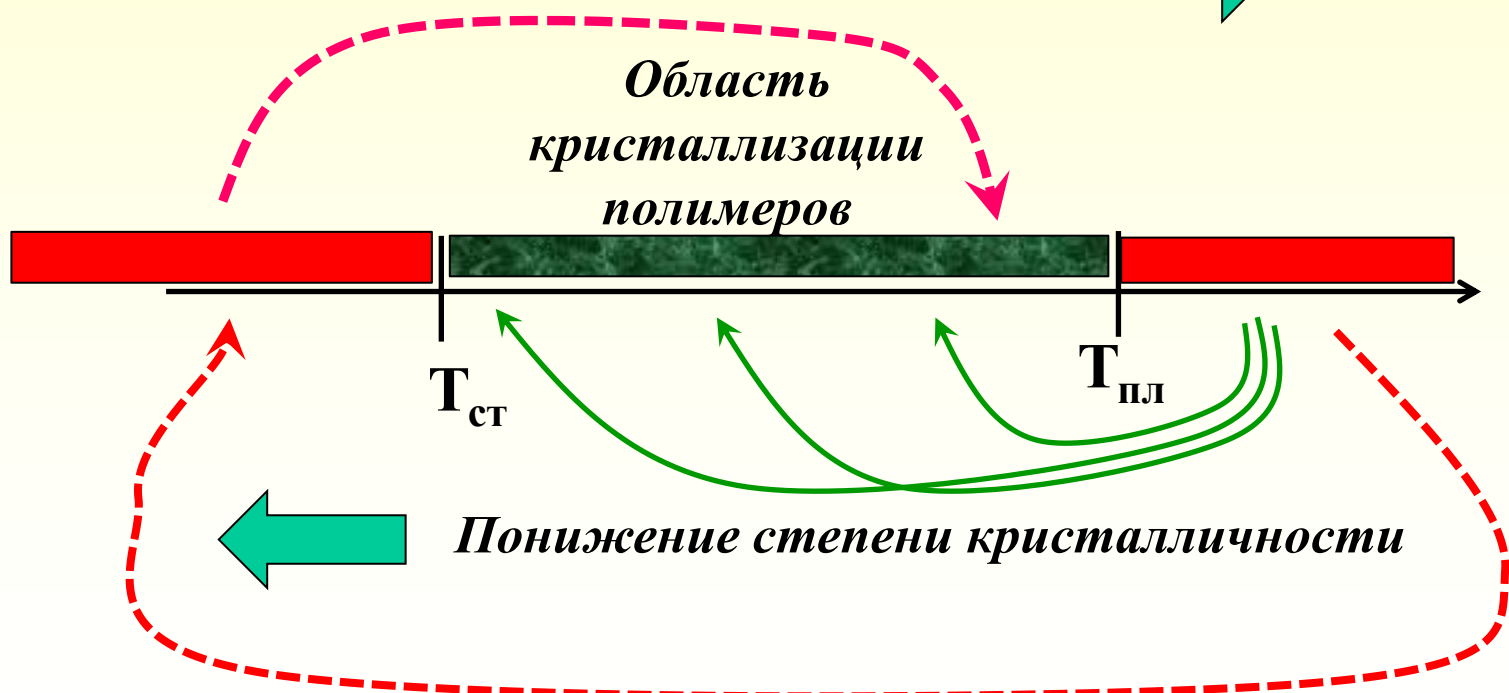
$T_{тек}$  – температура текучести;

$T_{дестр}$  – температура термической деструкции;

## **Можно ли кристаллическую структуру полимера переделать в аморфную и наоборот?**

Аморфный (некристаллизующийся) полимер всегда будет аморфным независимо от температуры

Отжиг - выдерживание аморфизованного полимера при  $T$  близкой к  $T_{пл}$  но ниже её – повышение степени кристалличности



Аморфизация (закалка, замораживание аморфной структуры) – быстрое охлаждение ниже  $T_{ст} \Rightarrow$  Аморфизованный полимер



# Как охарактеризовать вязкотекучее состояние?

Вязкость – основная характеристика полимера в вязкотекучем состоянии

$\eta$

$E_A$  – энергия активации вязкого течения

$$\eta = A e^{E_A / RT}$$

Молекулярная масса макромолекулы (A)

Химическая природа звеньев ( $E_A$ )

Температура (T)

$$\eta \sim M$$

$$\eta \sim M^{3.4}$$



Напряжение сдвига ( $\sigma$ )  $\Rightarrow$  эффект аномалии вязкости, т.е. величина вязкости зависит от величины приложенного напряжения

$M_c$  – масса образования сетки зацеплений

$M_{\text{сетка}}$

**Чтобы спрогнозировать механические свойства полимерного материала, нужно знать следующие характеристики полимерного вещества:**

- 1) Химическую формулу, молекулярную массу и способ синтеза полимера, на основании полученных данных определить способность или неспособность полимера к кристаллизации и течению;**
- 2) Характеристические температуры: стеклования ( $T_{ст}$ ), плавления ( $T_{пл}$ ), химического разложения ( $T_{дестр}$ ) и хрупкости ( $T_{хр}$ );**
- 3) Если в выбранном температурном интервале полимер находится в вязкотекучем состоянии, то его основной характеристикой является вязкость ( $\eta$ ), которая зависит от химической природы, молекулярной массы полимера и температуры, а в некоторых случаях - и от приложенного напряжения.**