

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

Лабораторный корпус «А», комн.618

Лекции:

Осенний семестр

(08 Сентября – 10 Ноября 2023 г.)

Каждая Пятница, 9:00 – 10:35

СХА

Программа ВМС:

*6 лабораторных задач (практикум);
7 теоретических коллоквиумов (практикум);
Письменная контрольная работа (по лекциям,
ориентировочно 10 Ноября);*

*Зачет (Практикум по ВМС)
Декабрь 2023 г:*

*Экзамен (Высокомолекулярные соединения) – по рейтингу
или устно (Январь 2024г.)*

Осенний семестр_2023

Полимерные материалы (8 лекций)

- 1. Введение. Полимерные вещества и материалы.*
- 2. Механические и температурные 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.*

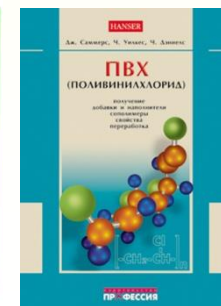
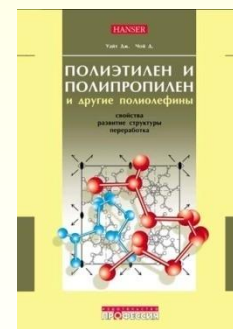
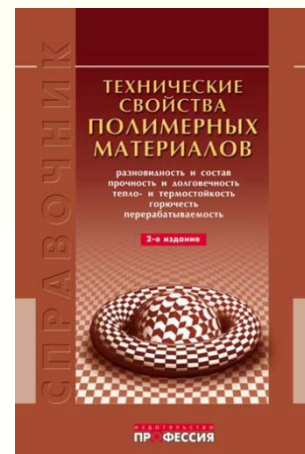
Программа и лекционные презентации - на сайте

www.vmsmsu.ru

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 2023 г.

Что важно знать о веществе?

Способ синтеза или выделения из природных объектов

Химическое строение (состав, изомерия, характер расположения атомов, тип кристаллической решетки)

Молекулярно-массовые характеристики

Комплекс физических и химических свойств

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

Осенний семестр 2023 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 объекты инфраструктуры (дороги и строительство), то в повседневной жизни современный человек чаще всего 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

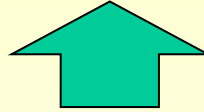
Мембранные

Электрические

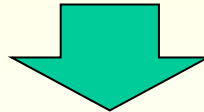
Адгезионные

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 ($T_{хр}$, $T_{ст}$, $T_{пл}$, $T_{тек}$, $T_{дестр}$)?



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 η , $\sigma_{вз}$, $\sigma_{рек}$, σ_p , ϵ_p , $tg\delta$, и др.)?

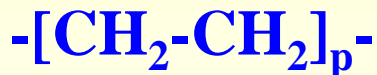


7. Каковы перспективы использования данного полимера как материала?

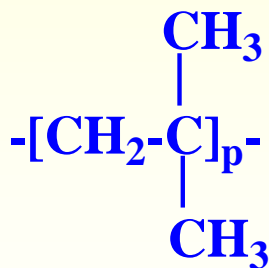
Какая информация содержится в химической формуле полимера?

Информация о возможности конфигурационной изомерии и информация о наличии полярных (поляризуемых) групп.

Неполярные полимеры

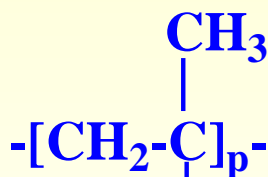


Полиэтилен

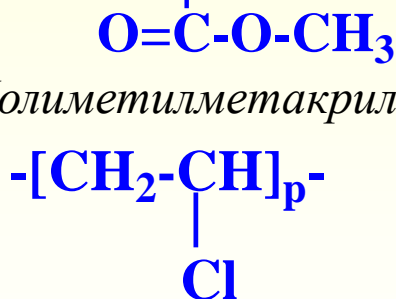


Полиизобутилен

Полимеры средней полярности

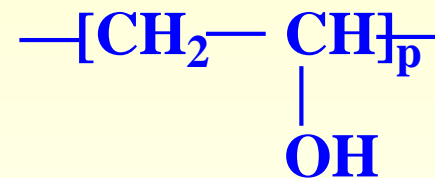


Полиметилметакрилат

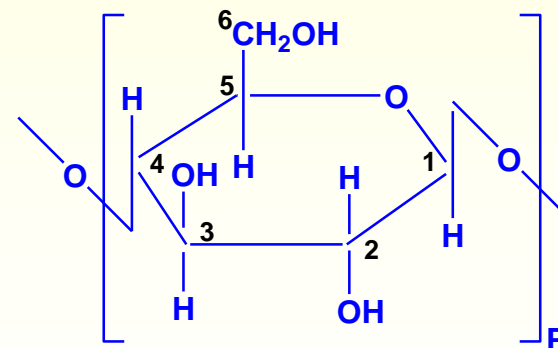


Поливинилхлорид

Полярные полимеры



Поливиниловый спирт



Целлюлоза

Смещение термомеханических кривых в область более высоких температур, большие значения жесткости (E) в твердом состоянии, вязкости (η) 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 способе синтеза полимера?

Способ синтеза.

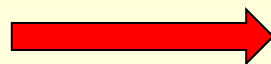
Стереорегулярность

Поликонденсация



НЕ ВЛИЯЕТ

Радикальная полимеризация



НЕТ

Катионная полимеризация



НЕТ

(Есть исключения)

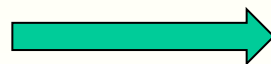
Анионная полимеризация



НЕТ

(Есть исключения)

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



ДА

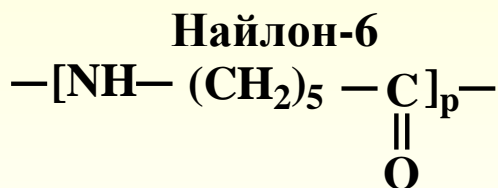
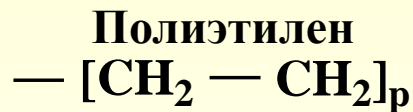
Изо- и синдио-,
цис- и транс-
изомеры.

Какие полимеры могут кристаллизоваться, а какие – нет?

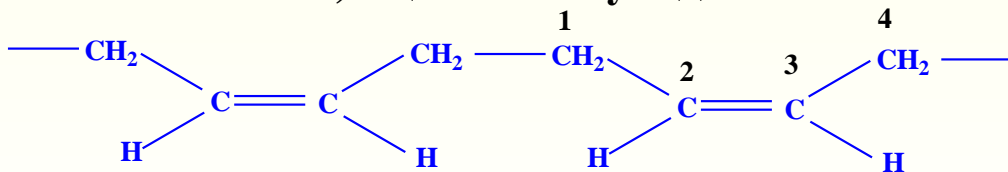
1-ое условие -

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

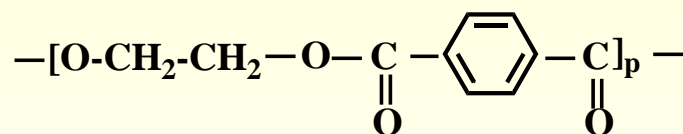
Кристаллизуются: Изо и синдио-, цис- и транс- изомеры, макромолекулы без изомерии



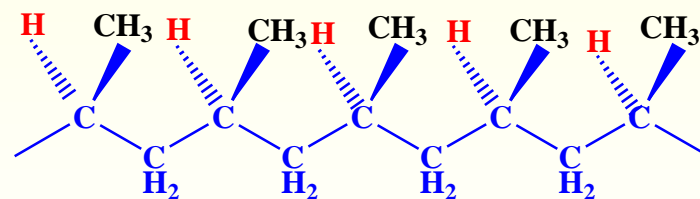
1,4-цис-полибутадиен



Полиэтилентерефталат



Полипропилен изотактический



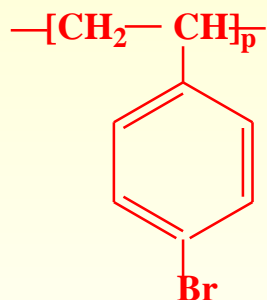
Не кристаллизуются – атактические и конфигурационно нерегулярные гомополимеры, а также статистические сополимеры с нерегулярным чередованием звеньев разных типов.

Какие полимеры могут кристаллизоваться, а какие – нет?

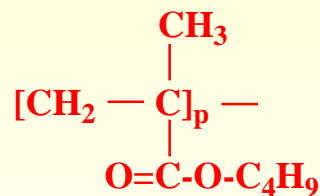
2-ое условие - возможность плотнейшей упаковки звеньев и сегментов.

Не кристаллизуются:

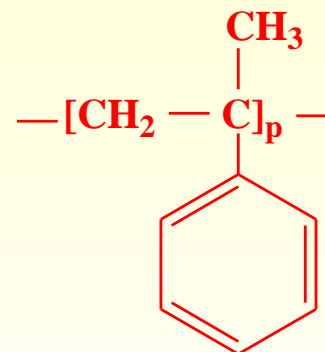
Поли-пара-бромстирол



Полибутилметакрилат



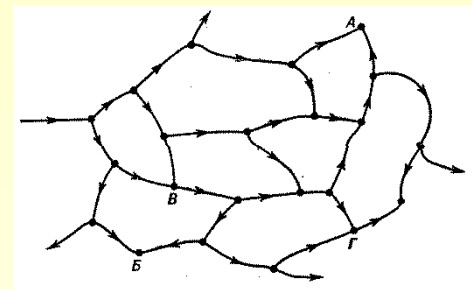
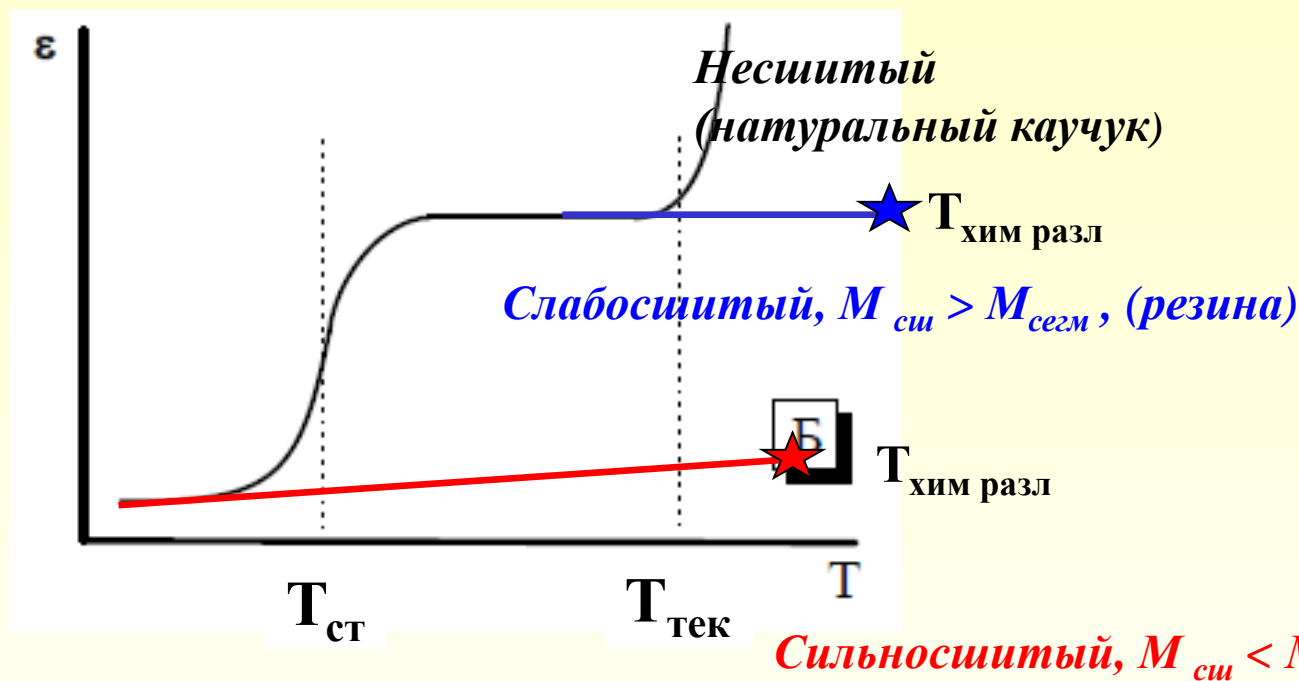
Поли-α-метилстирол



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

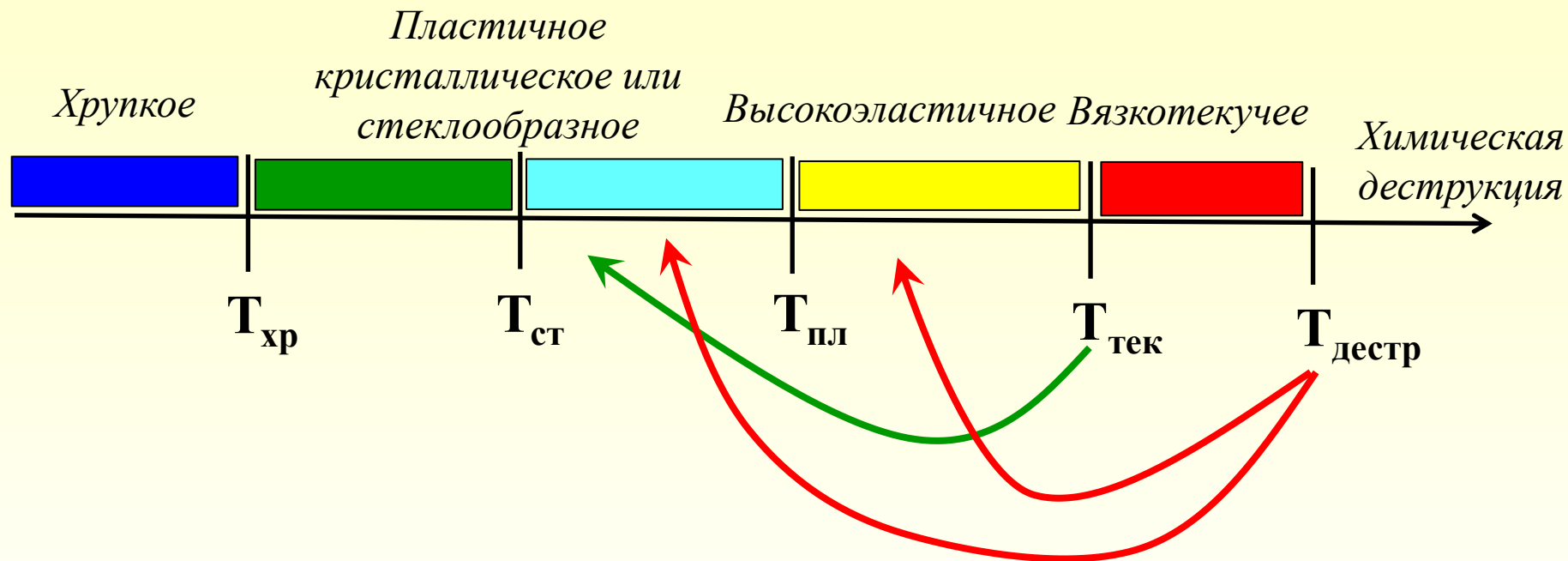
У большинства полимеров из-за гибкости заместители всегда могут плотно упаковаться, поэтому *регулярные некристаллизующиеся полимеры довольно редки*

Способен ли полимер течь (является ли он линейным или сетчатым)?



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

Какой набор характерных температур есть у полимера?



$T_{\text{хр}}$ – температура хрупкости;

$T_{\text{ст}}$ – температура стеклования;

$T_{\text{пл}}$ – температура плавления;

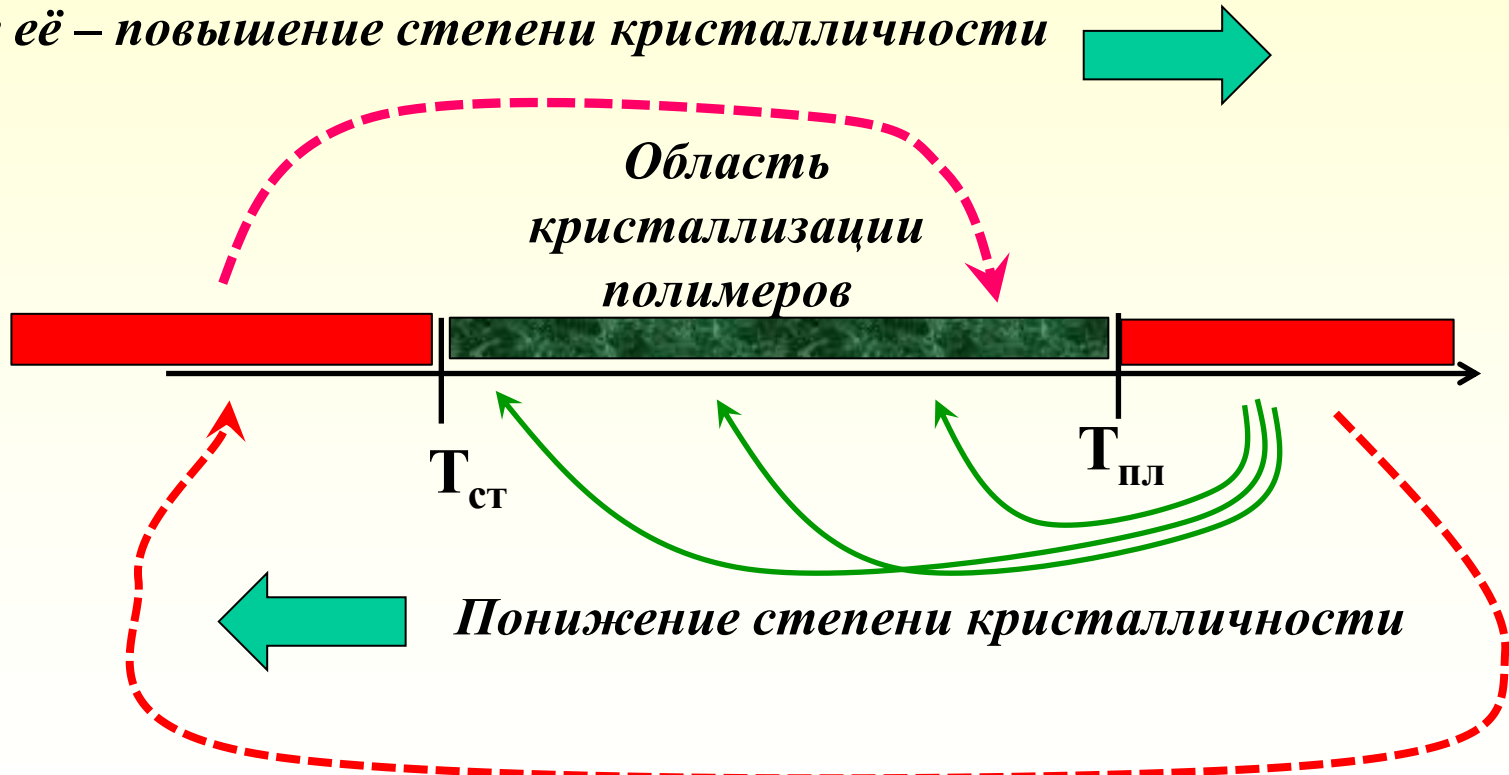
$T_{\text{тек}}$ – температура текучести;

$T_{\text{дестр}}$ – температура термической деструкции;

Можно ли кристаллическую структуру полимера переделать в аморфную и наоборот?

Аморфный (некристаллизующийся) полимер всегда будет аморфным независимо от температуры

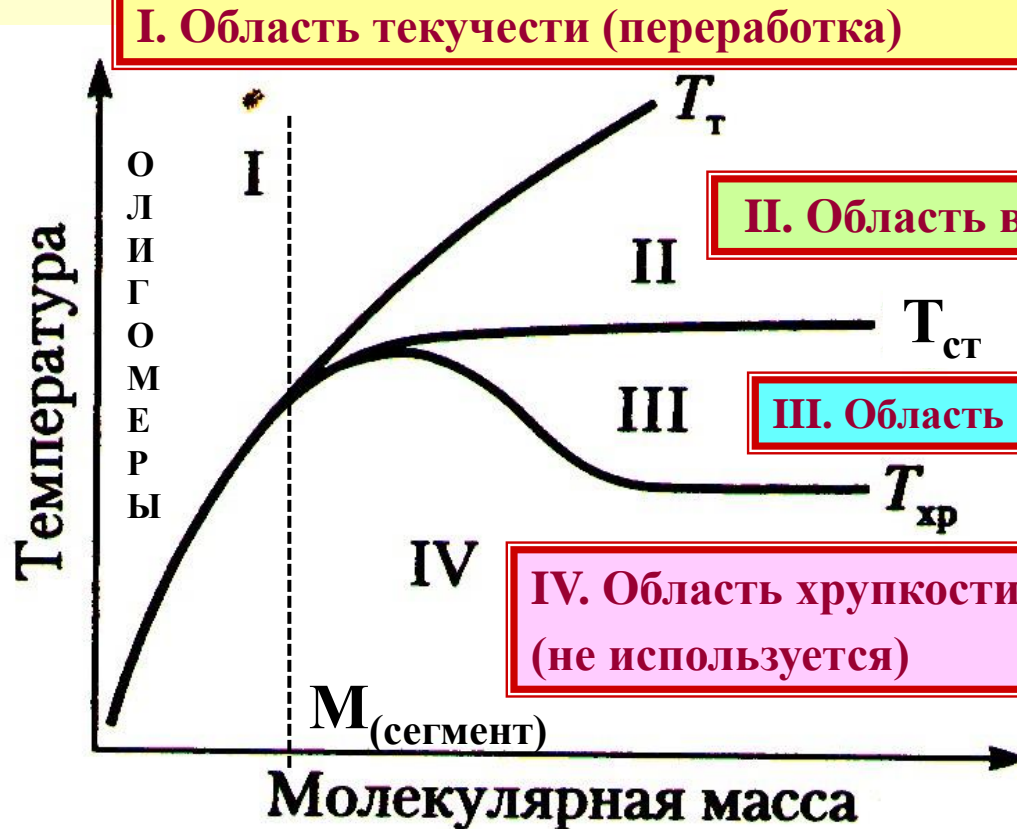
Отжиг - выдерживание аморфизованного полимера при T близкой к $T_{пл}$ но ниже её – повышение степени кристалличности



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

Как связана средняя молекулярная масса с набором характеристических температур полимера ?

24



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.

Как охарактеризовать вязкотекучее состояние?

Вязкость – основная характеристика полимера в вязкотекучем состоянии

η

E_A – энергия активации вязкого течения

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

Молекулярная масса макромолекулы (M)

Химическая природа звеньев (E_A)

Температура (T)

$$\eta \sim M$$

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



Напряжение сдвига (σ) \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 (η), которая зависит от химической природы, молекулярной массы полимера и температуры, а в некоторых случаях - и от приложенного напряжения.**