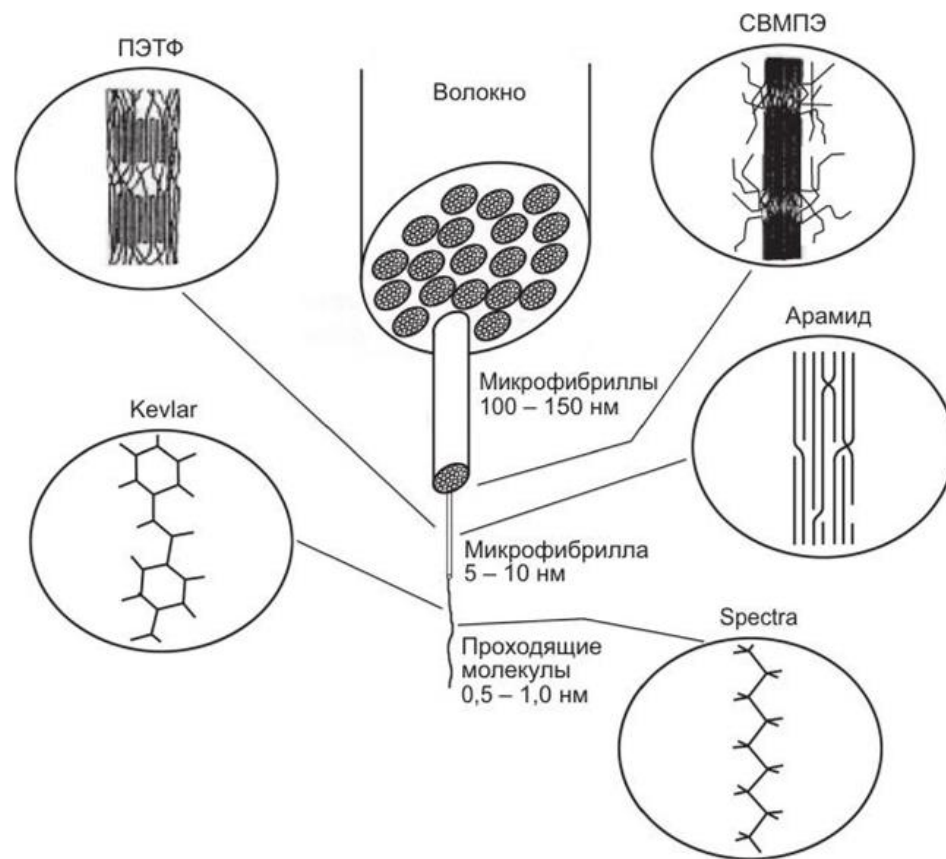


А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 1.



Волокна, пленки, мембраны

Контрольные вопросы по предыдущей лекции:

Что такое модель Рауза? Чему равны время релаксации и коэфф. диффузии клубка в этой модели?

Что такое модель Зимма? Чему равны время релаксации и коэфф. диффузии клубка в этой модели?

Чему равна вязкость коллоидной дисперсии твердых частиц радиуса R ?

Что такое удельная и характеристическая вязкости?

Чему равна вязкость полимерного раствора? Что такое формула Марка-Куна-Хаувинка?

Что такое зацепления и рептации? Чему равно характерное время рептаций?

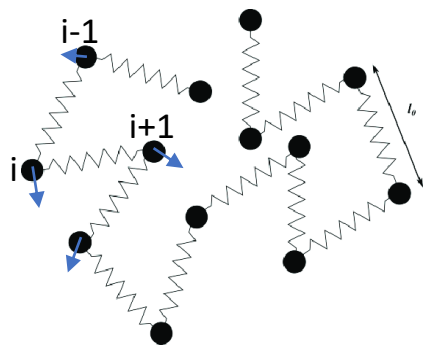
Чему равны диаметр и длина трубки зацеплений?

Что такое вязкоупругость? Как выглядит кривая податливости полимерной системы?

Чему равен модуль на плато упругости?

Как вязкость расплава зависит от длины полимера? А от длины зацеплений?

Чему равен коэф.диффузии цепей в расплаве?



Рауэ

Идеальная цепочка
Неподвижный растворитель

$$D_R \sim N^{-1} \quad \tau_R \sim N^2$$

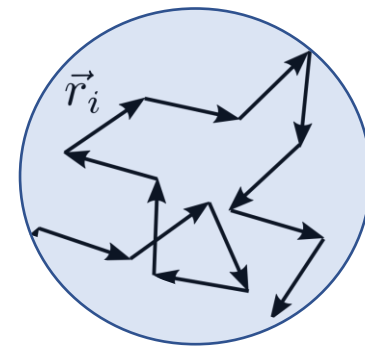
Модель хорошо подходит для расплавов и концентрированных растворов коротких цепочек

$$\langle \Delta x^2 \rangle \sim t^{\frac{1}{2}}$$

Зимм

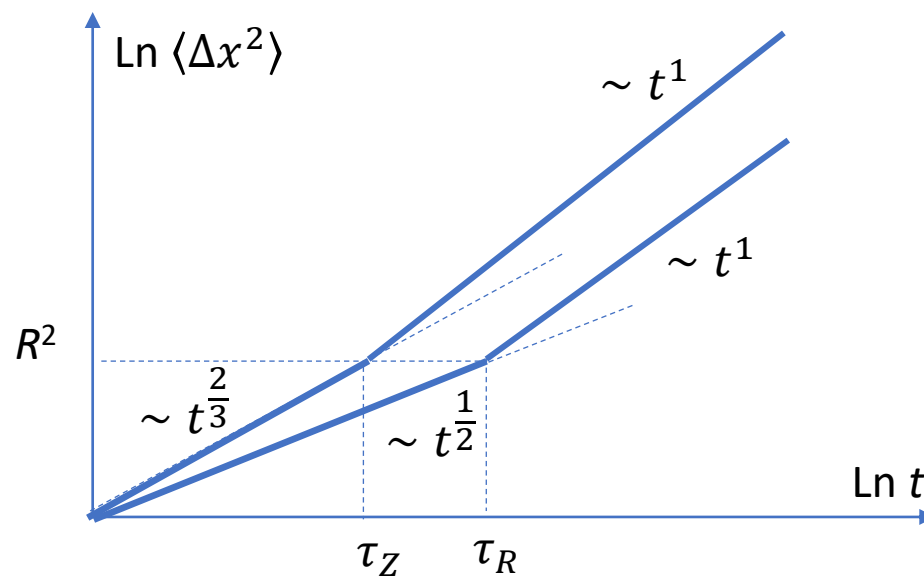
Идеальная цепочка, растворитель движется вместе с цепочкой

$$D_Z \sim N^{-\frac{1}{2}} \quad \tau_Z \sim N^{\frac{3}{2}}$$



Модель хорошо подходит для разбавленных растворов в хорошем или Θ -растворителе

$$\langle \Delta x^2 \rangle \sim t^{\frac{2}{3}}$$



Динамика переходит в механику: reptation vs. creep

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s c}$$

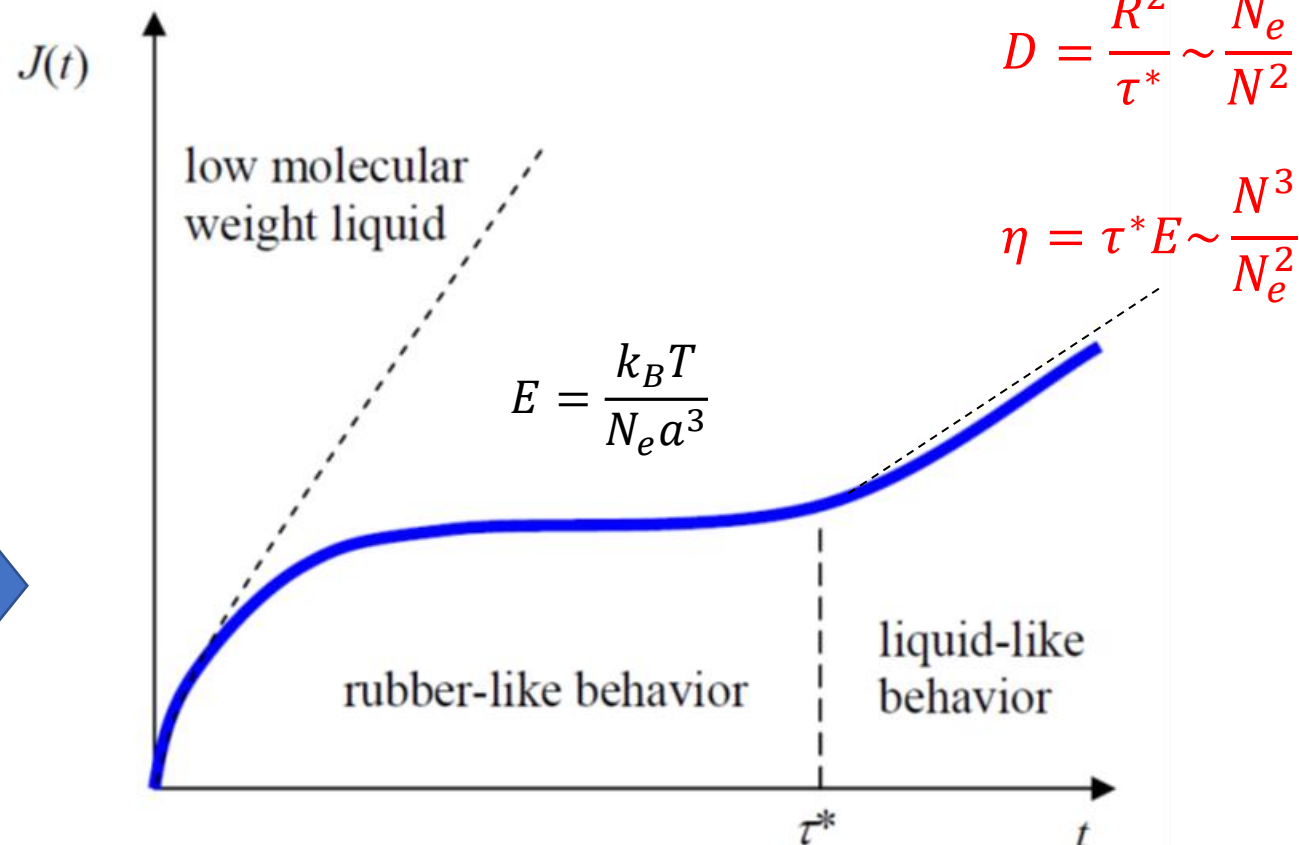
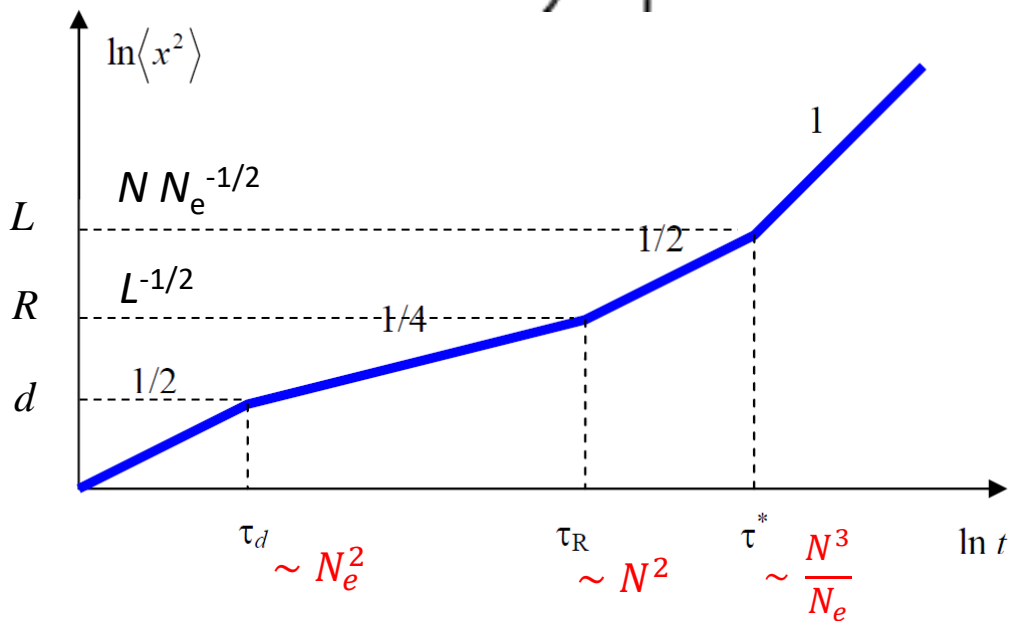
Среднеквадратичное отклонение

NB: в логарифмическом масштабе.



Смещение при постоянном напряжении

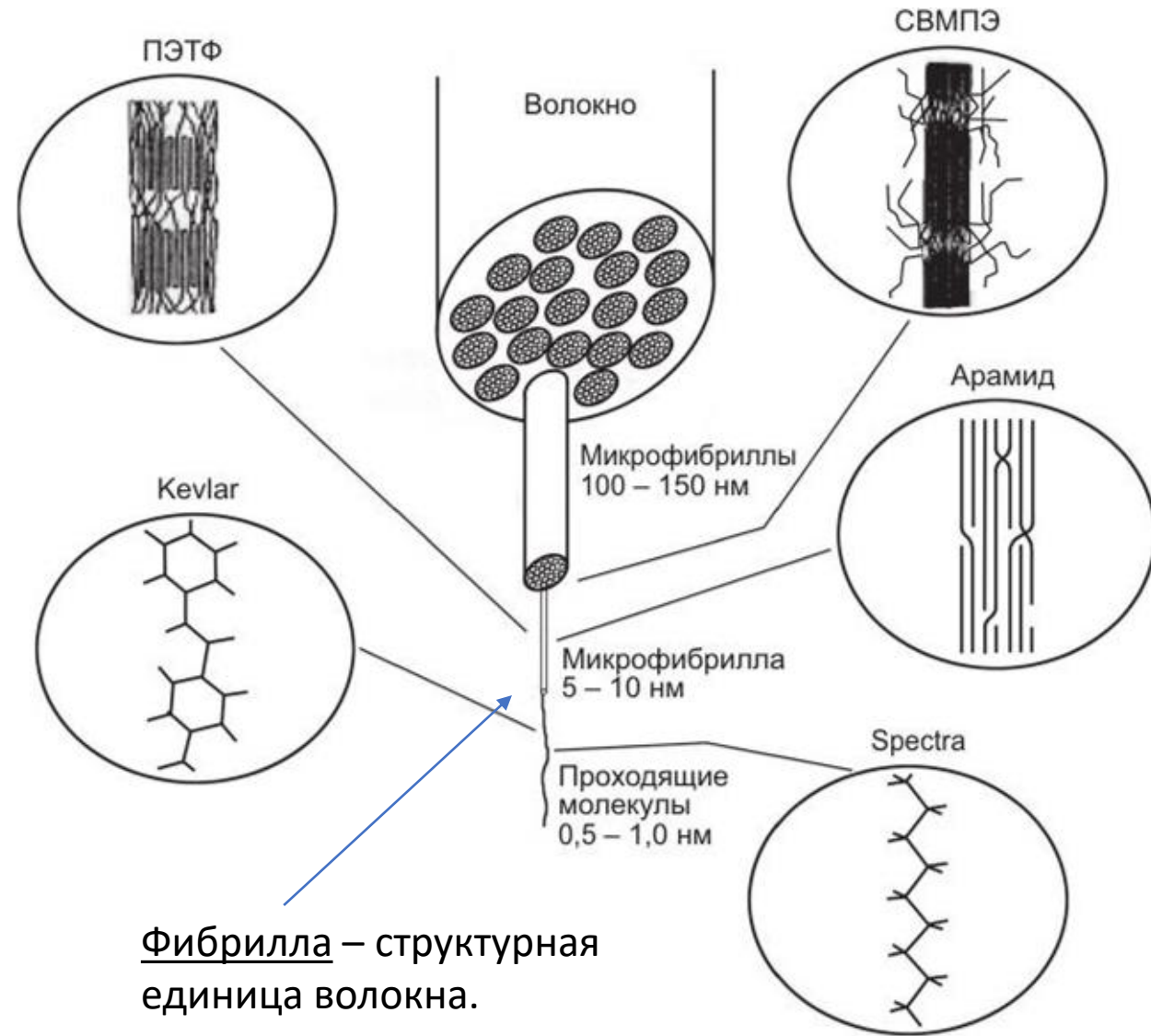
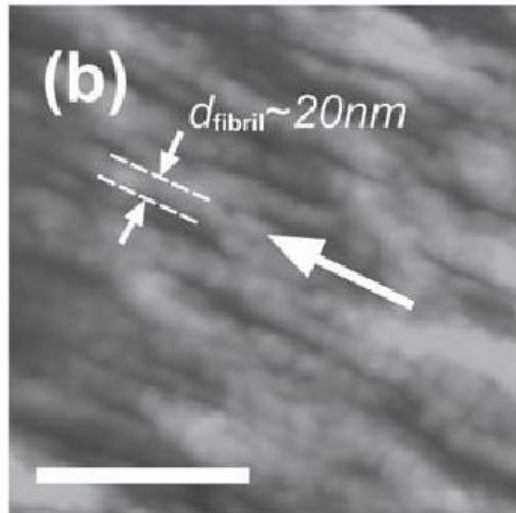
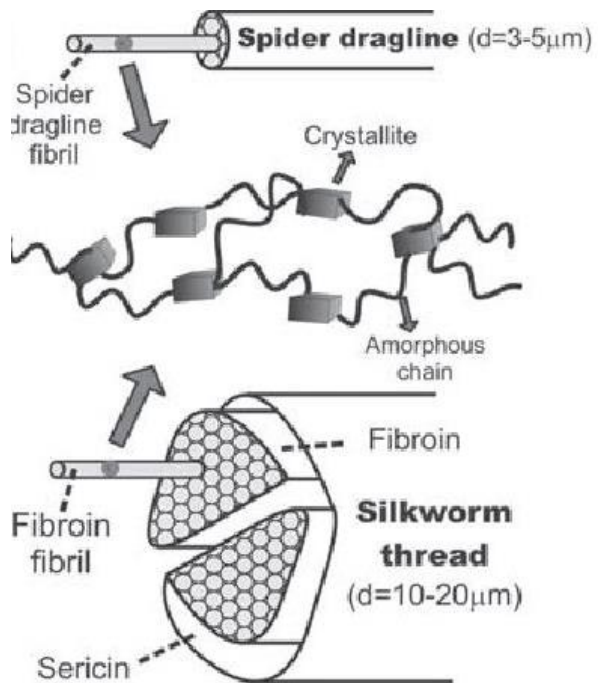
NB: в линейном масштабе.



Полимерные волокна

Полимерное волокно - нечто особенно длинное в одном из направлений. Общее для всех свойство: **Цепи ориентированы вдоль оси волокна.**

- В остальном бывают разной структуры и природы:
- природные-синтетические
 - кристаллические-аморфные
 - нано-микро размерные



Фибрилла – структурная единица волокна.

Полимерные волокна: способы получения

фильера



до 25 000 отверстий
диаметром 50-400 микрон

Из расплава

Самый экономичный способ



для полимеров
с $T_{пл} < T_{хим\ разл}$

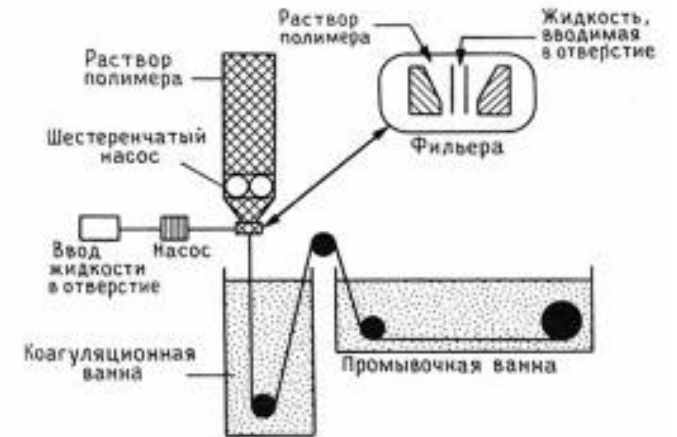
Из раствора

Сухой способ

Мокрый способ



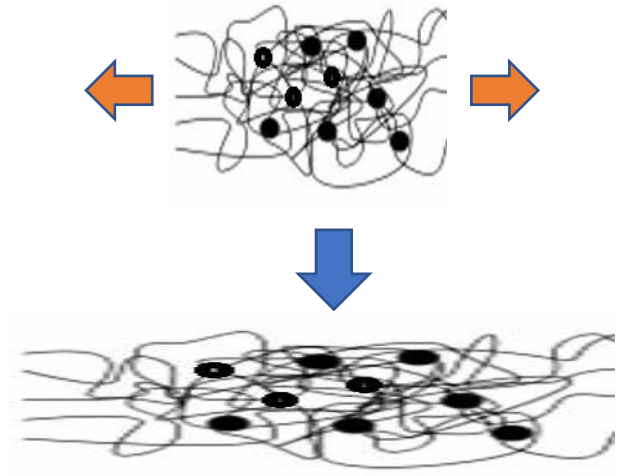
для растворителей
с не слишком
высокой $T_{кип}$



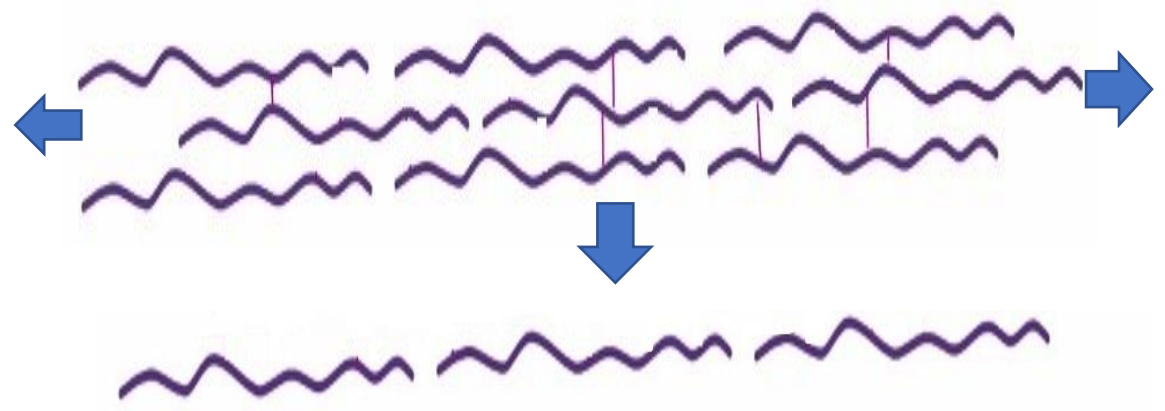
Что мешает получить волокна из расплава?

Проблема межмолекулярного взаимодействия

Сильные взаимодействия –
очень сложно ориентировать



Слабые взаимодействия –
волокно рассыплется

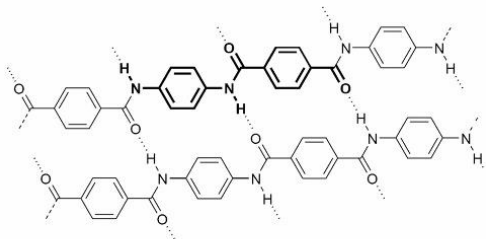


NB: зацепления также играют роль межмолекулярных взаимодействий!

Полимерные волокна: особые случаи

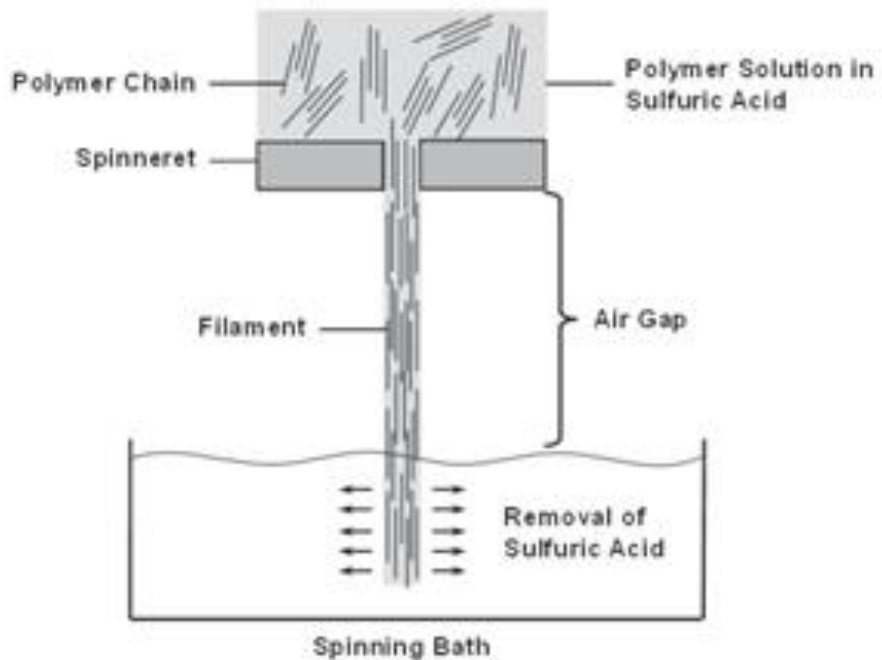
Сильно взаимодействующие полимеры

Напр. Kevlar



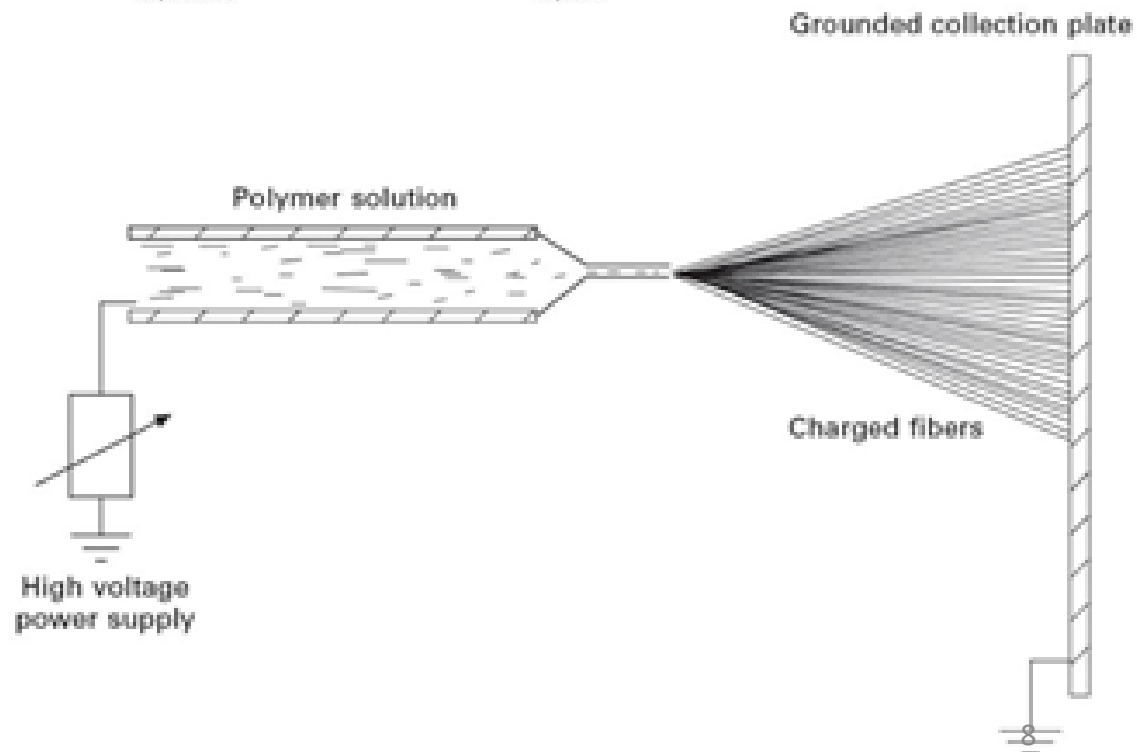
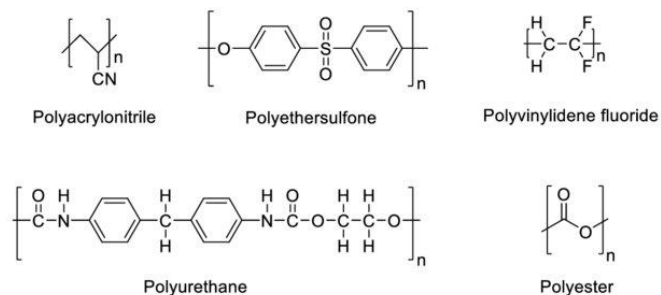
Сильные межмолекулярные взаимодействия:

- 1) $T_{пл} > T_{хим\ разл}$
- 2) мало растворителей



Электроспиннинг

Только для заряженных, напр. целлюлоза



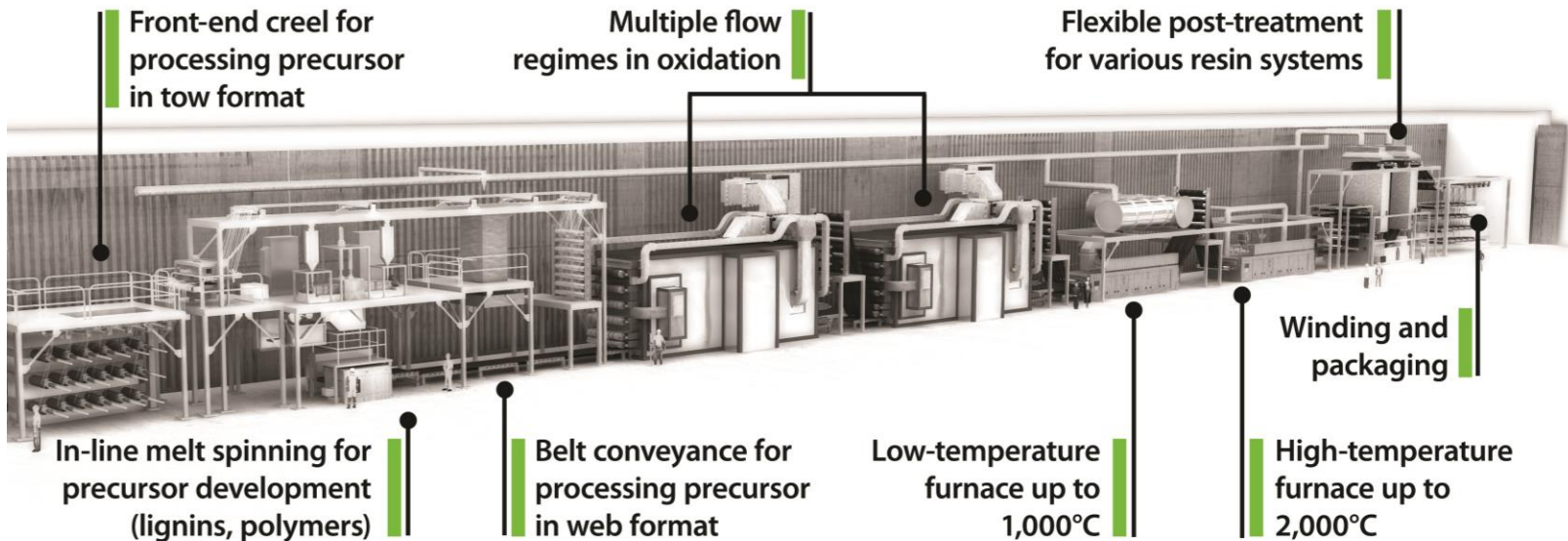
Углеродное волокно

После стандартного получения ориентированного волокна - окислительный пиролиз и стабилизация в инертном газе

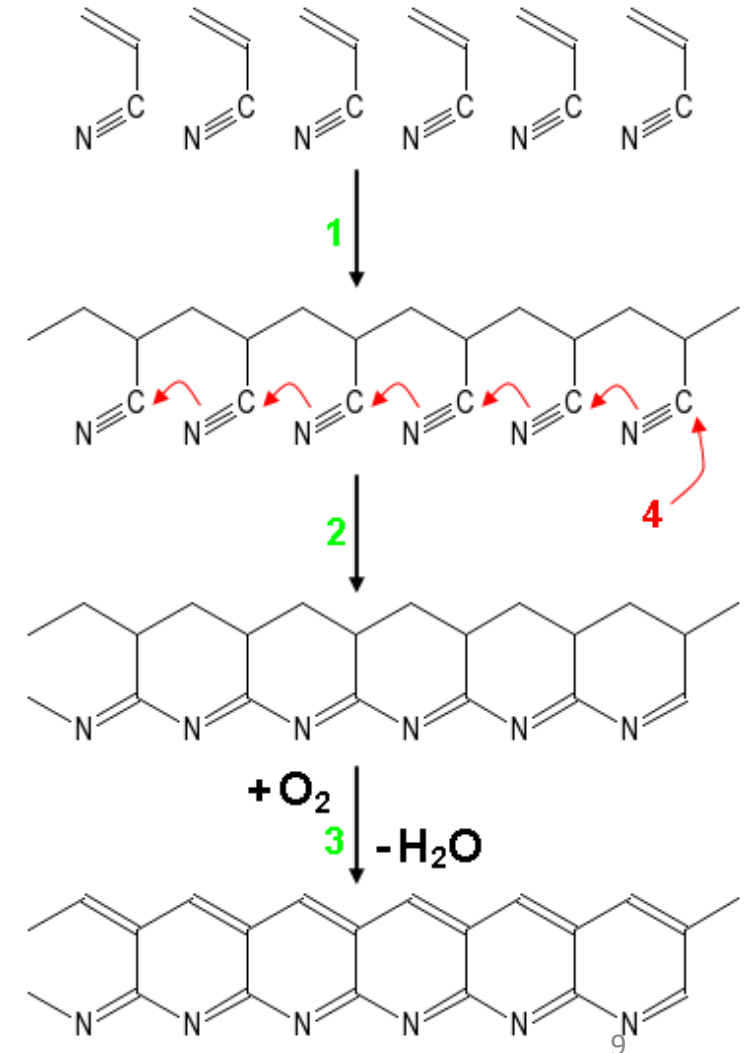


На воздухе

В инертном газе

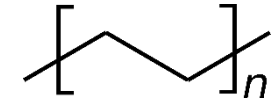
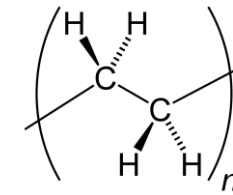


Исходный полимер:
полиакрилонитрил (ПАН),
целлюлоза, асфальтены и т.д.



СВМПЭ (UHMWPE)

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен



1933 LDPE. Спонтанная полимеризация газа этилена, при высоких температурах и давлениях. Получаются разветвленные молекулы с большим свободным объемом. Хорошие пленкообразующие свойства.

1953 HDPE. Циглер и Натта: полимеризация олефинов на металлоценовых катализаторах. Нобелевская премия в 1963.

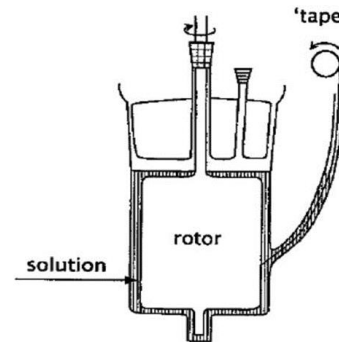
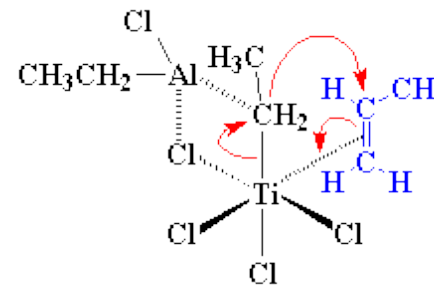
1960 UHMWPE, MW > 1 mln g/mol

1970 Волокна из UHMWPE, 4-10 ГПа. DSM (Netherlands)

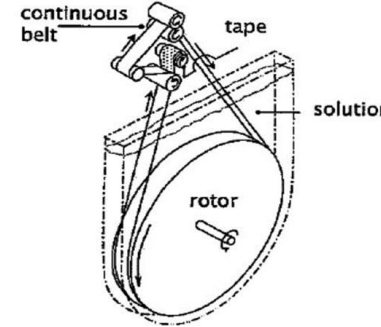
2000е Гомогенный катализ

...
2022 Всего несколько компаний в мире освоили производство СВМПЭ, и среди них нет России.

Почему?



Stamicarbon USP 4.137.394
Zwijenburg/Pennings - 1976



NRDC, EP 22681
Mackley - 1985

branched

molecular structure

low-density polyethylene (LDPE)

carbon (C)

hydrogen (H)

©1997 Encyclopaedia Britannica, Inc.

linear

molecular structure

high-density polyethylene (HDPE)

carbon (C)

hydrogen (H)

©1997 Encyclopaedia Britannica, Inc.

СВМПЭ (UHMWPE): приложения

> 3 млн. г/моль (~100 000 мономерных звеньев)

Удельная прочность + гибкость



Рабочая нагрузка 10т
вес 100 г.



Рабочая нагрузка 3т
вес 500 г.



Инертность



Вязкость



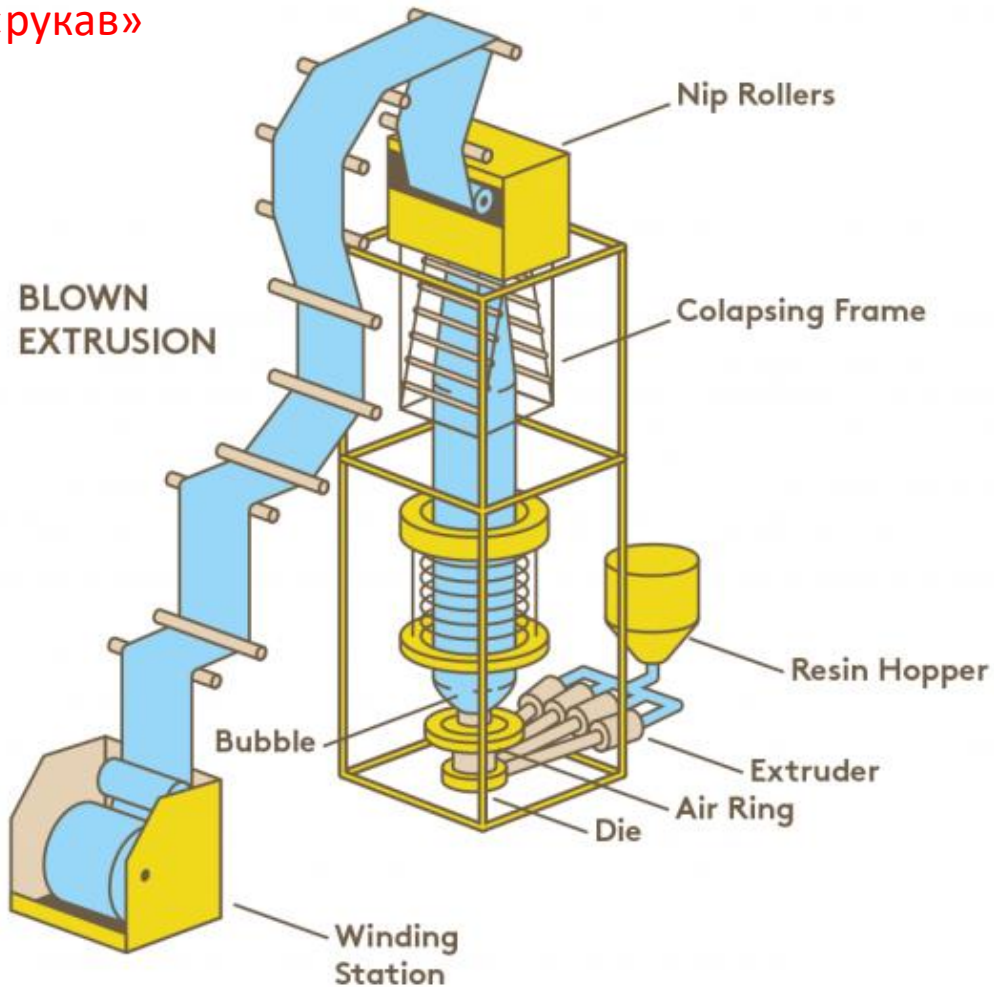
Скольжение

Это возможно благодаря высокой длине молекул и их ориентации в волокне!

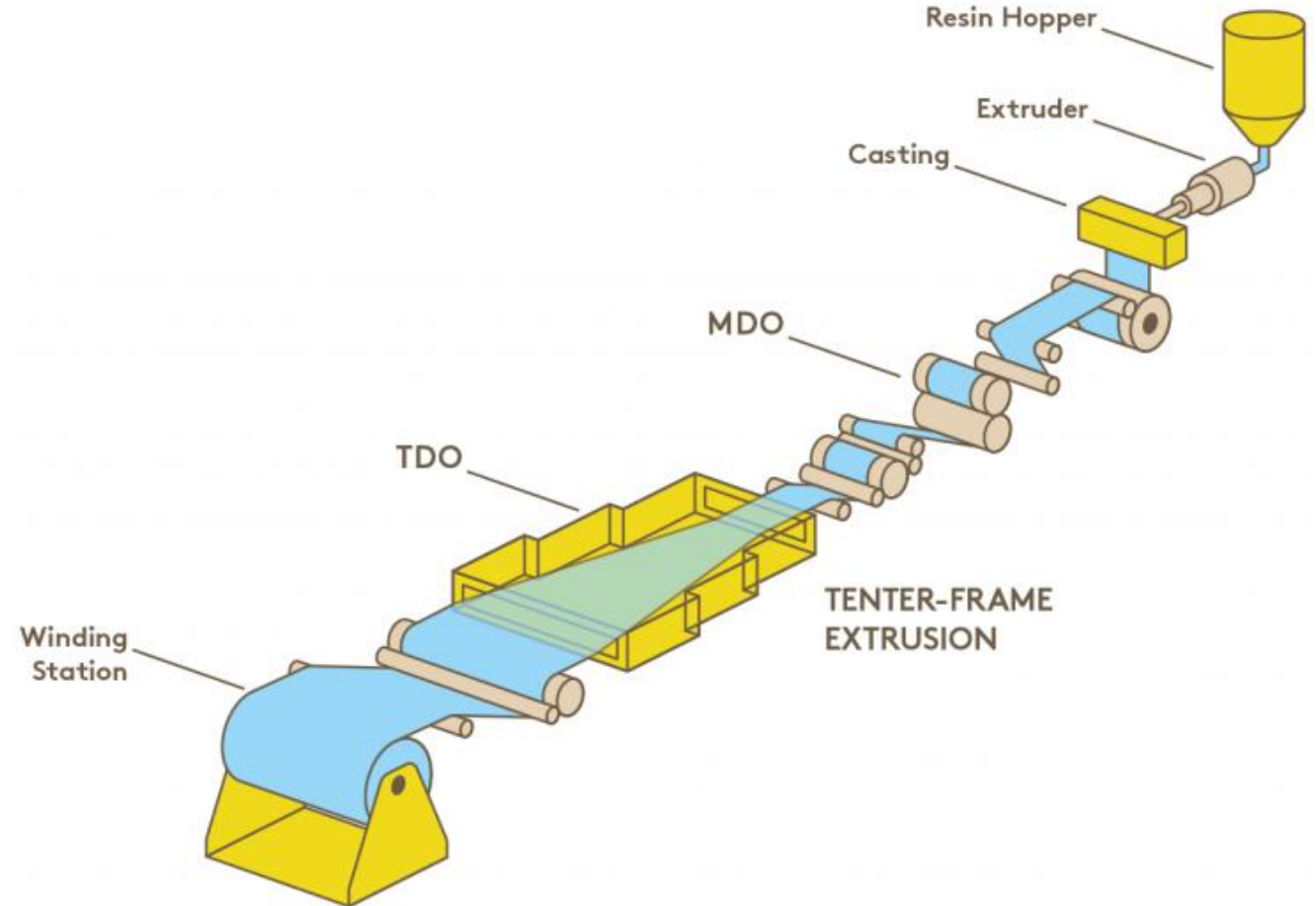
Полимерные пленки

Бывают одноосного или двухосного растяжения (ориентации).

«рукав»



Двухосное растяжение



Полимерные мембраны

пленки со специальными функциями. Основная – разделительная (separation)

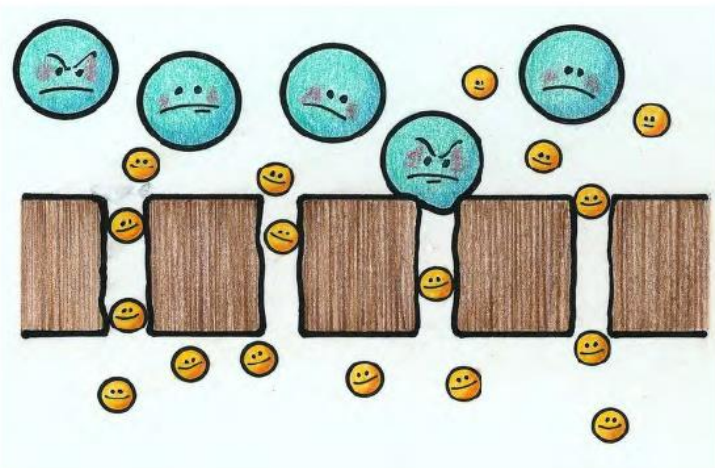
Классификация разделительных мембран:

Пористые

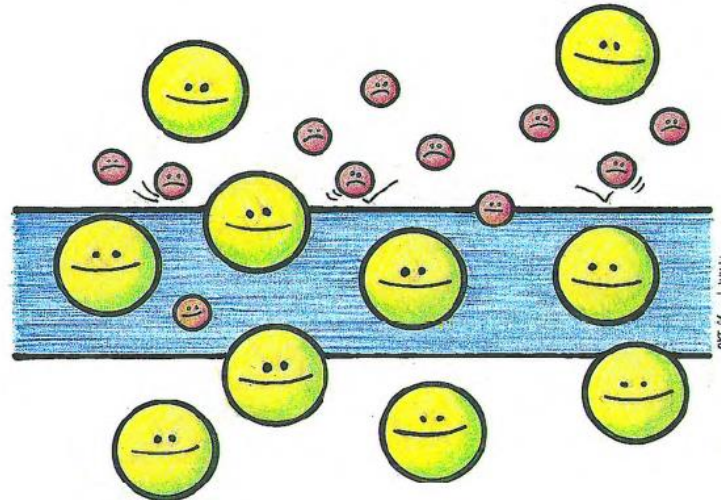
Ультра и микрофльтрация
Газоразделение

Сплошные

Обратный осмос
Разделение жидкостей
Нанофльтрация



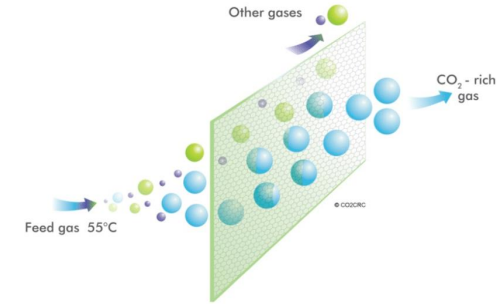
Porous membrane



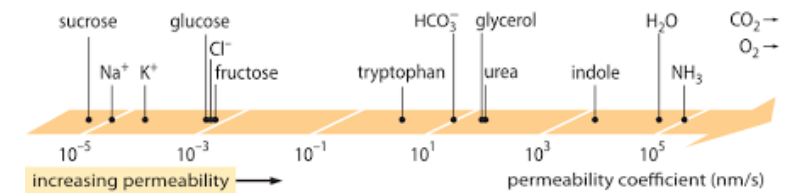
Solution-diffusion membrane

Характеристики:

Селективность

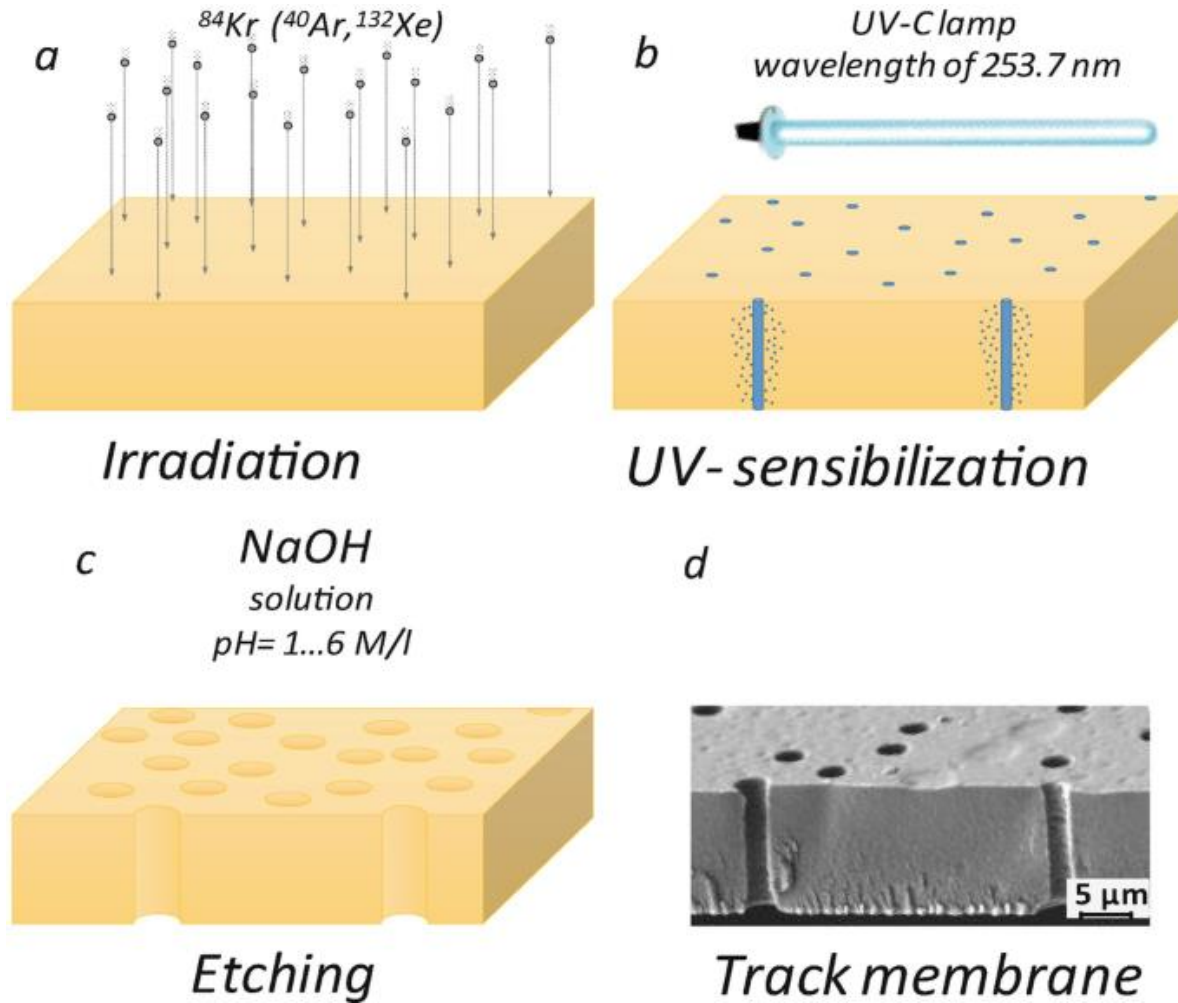


Проницаемость

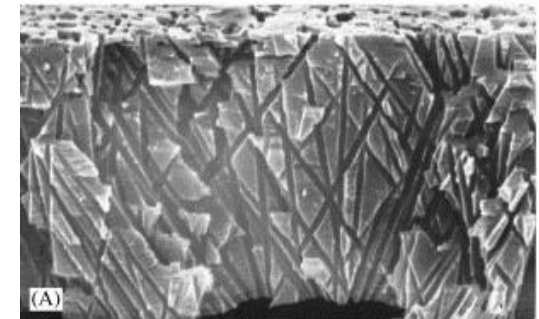


Трековые мембраны

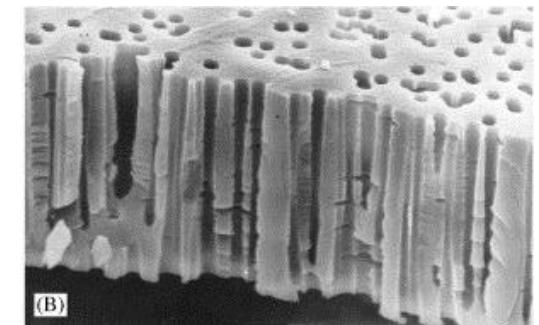
Формирование дефектов тяжелыми ионами и последующее травление



С косыми порами



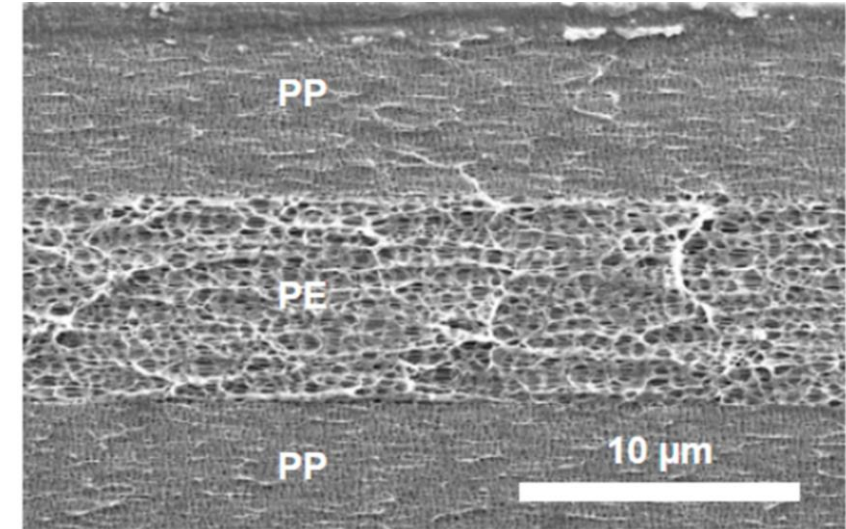
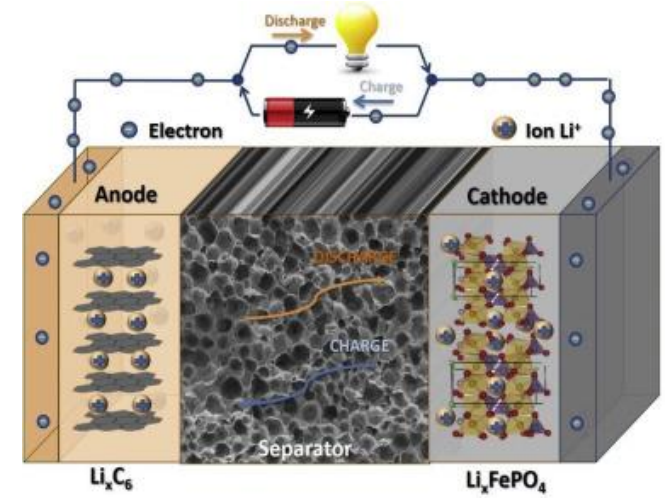
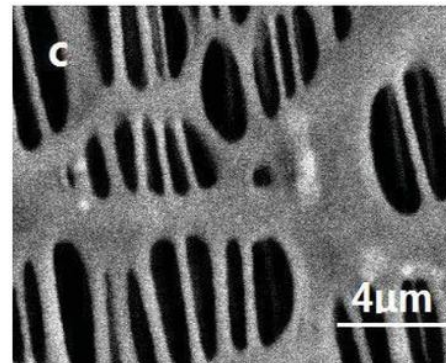
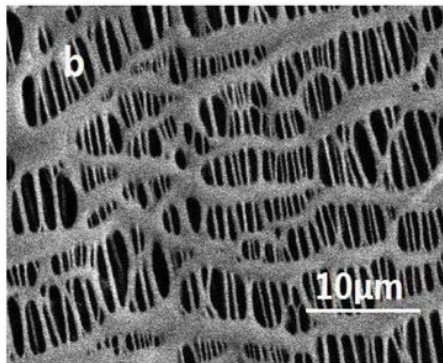
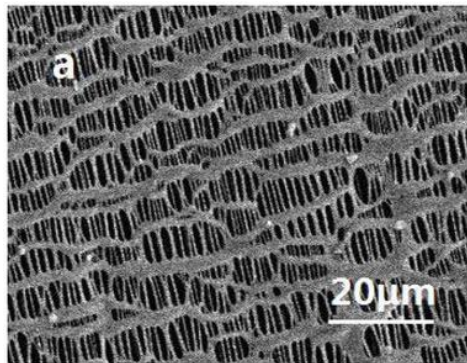
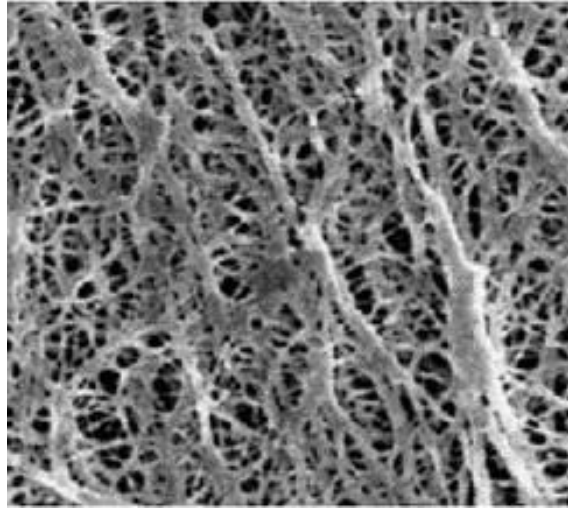
Не более 10-20% пор



«Растянутые» мембраны

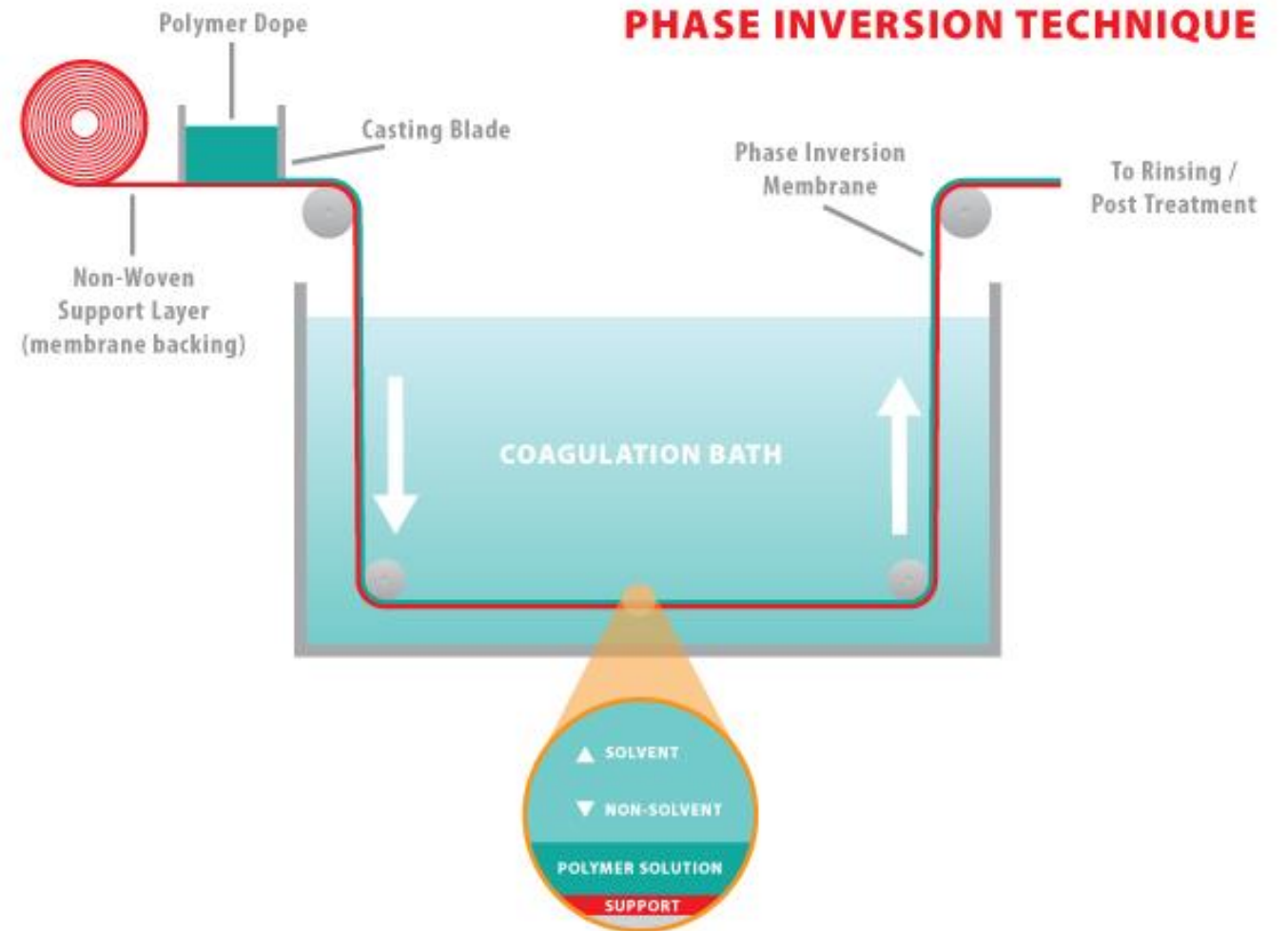
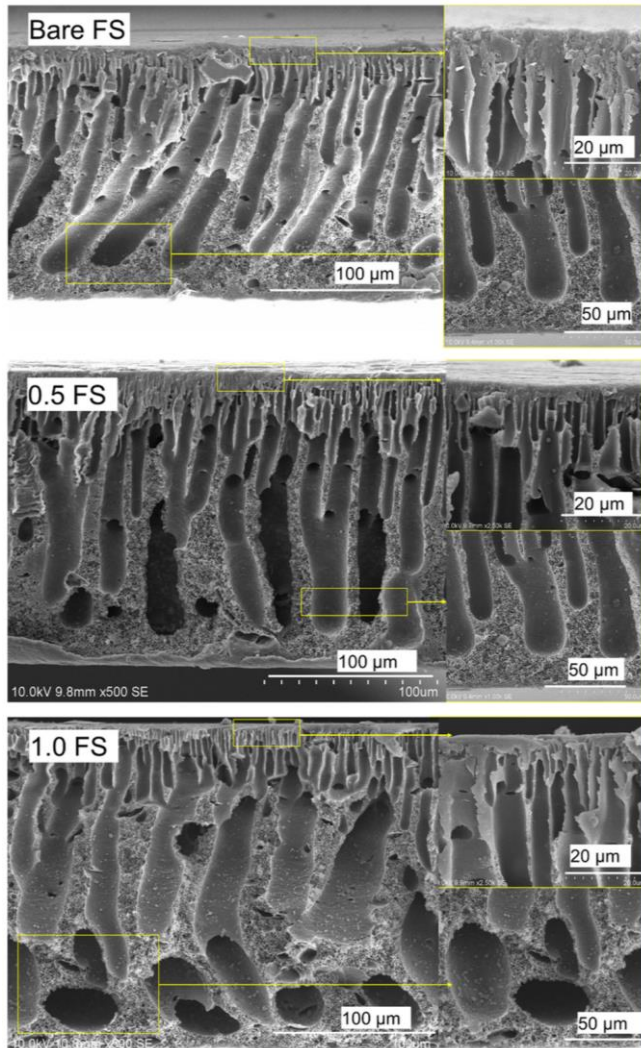
Растягивание пленки до образования нужного количества пор.
Применяется в основном для литий-ионных аккумуляторов.

- Одноосное-двуосное растяжение
- Сухое-мокрое растяжение
- Однослойные-многослойные



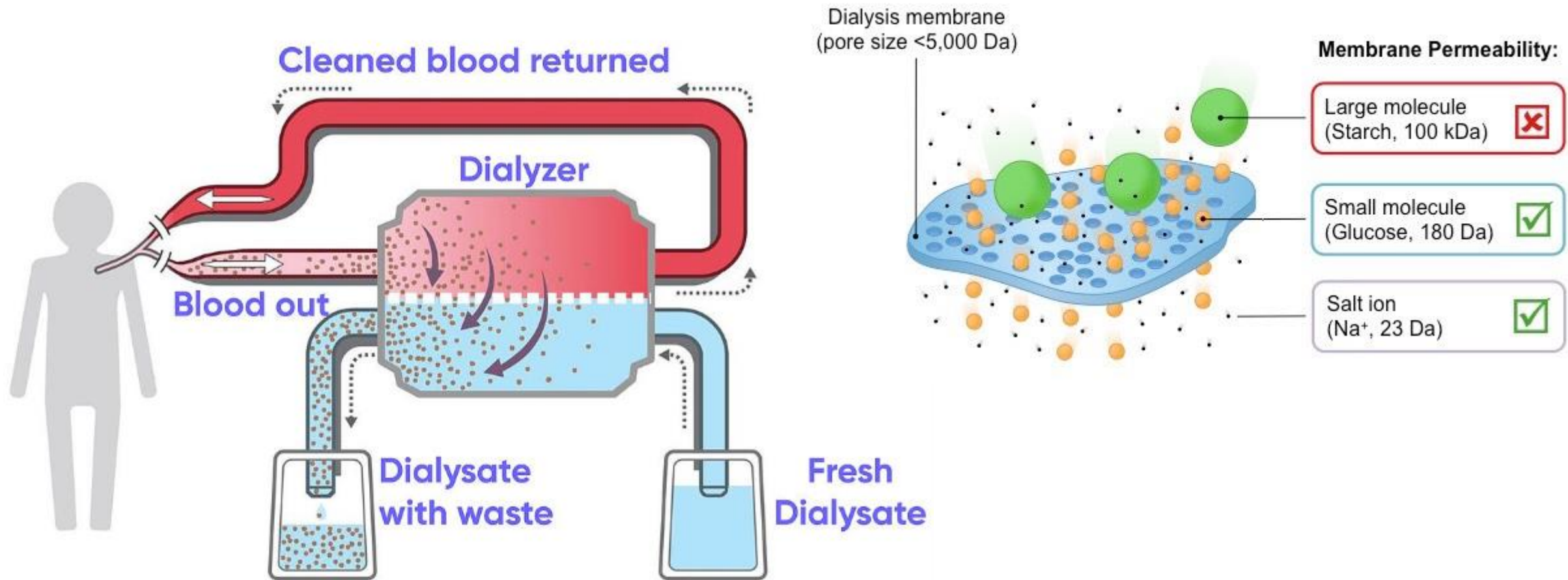
Мембраны фазовой инверсии

Наиболее распространенный вид мембран. Пористая структура достигается за счет коллапса в плохом растворителе. Для диализа и фильтрации.

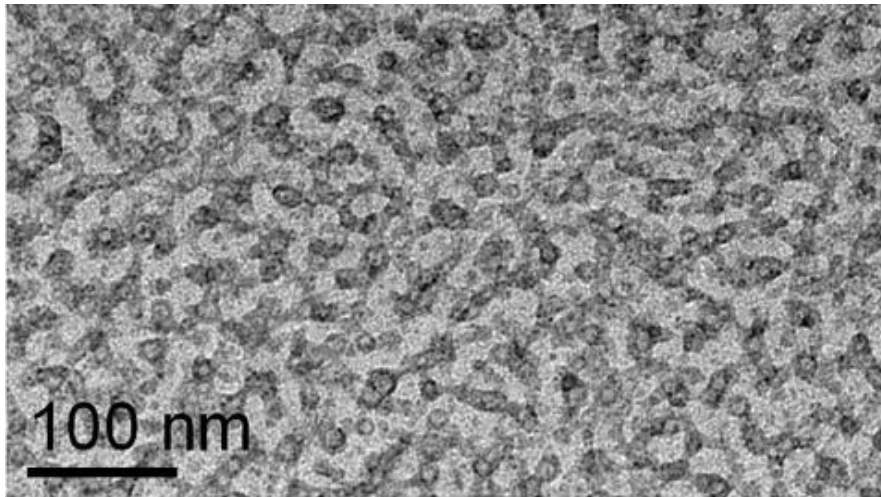
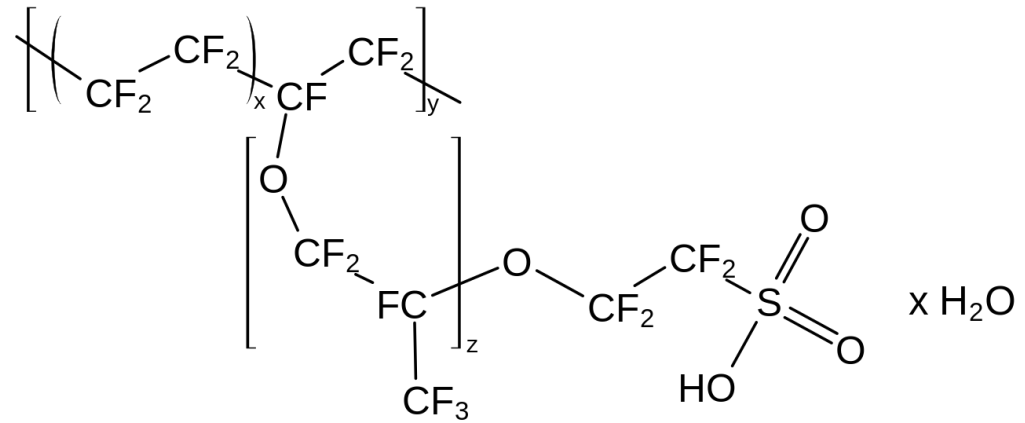


Диализ vs. фильтрация

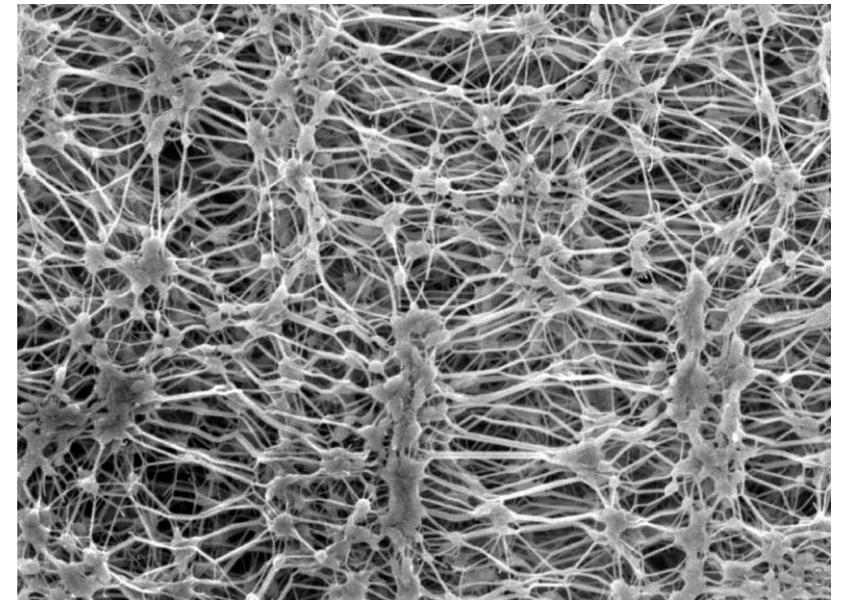
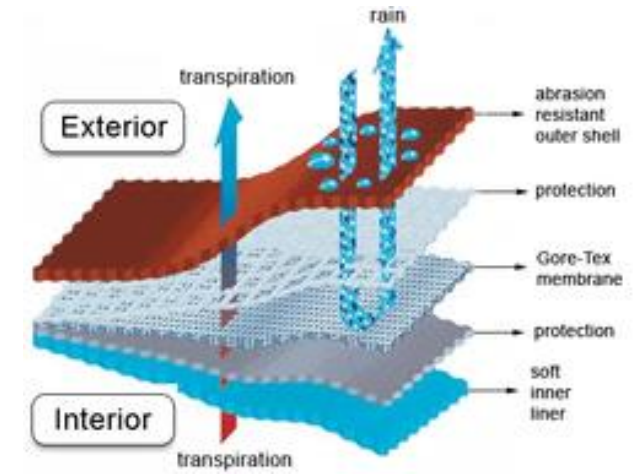
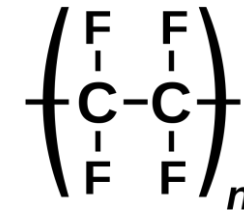
Диализ – «фильтрация наоборот», остаются полезные макромолекулы (глобулярные белки и т.д.), вымываются мелкие молекулы (токсины, мочевина, ионы). Применяется в медицине и мелких химических производствах.



Nafion



GoreTex



Контрольные вопросы:

1. Что такое электроспиннинг.
2. Какими характеристиками описываются разделительные мембраны.
3. Что такое технология фазовой инверсии.
4. Что такое диализ.
5. Что такое трековая мембрана.

На следующем занятии – контрольная!