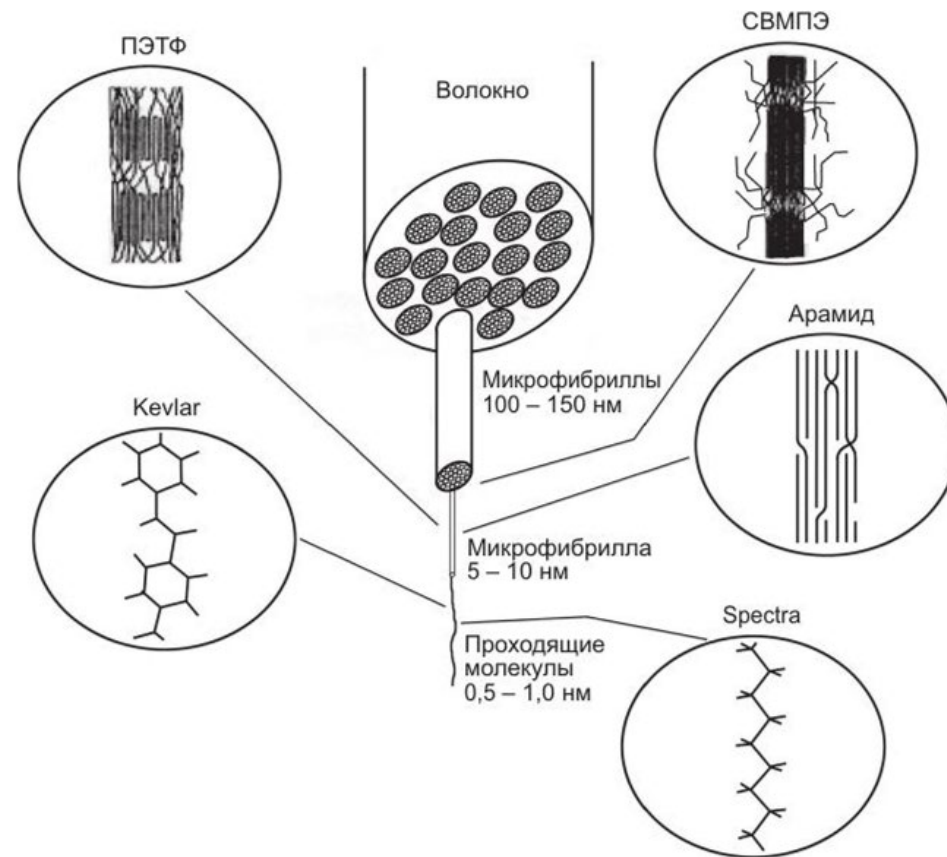


А.В.Чертович

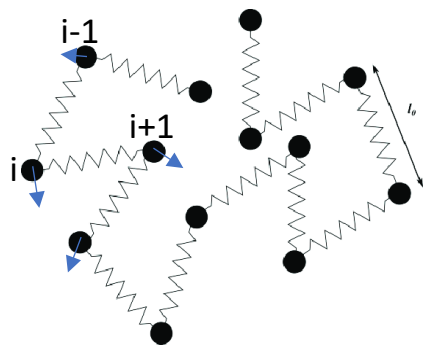
Введение в физику полимеров, часть 1.



Волокна, пленки, мембраны

Контрольные вопросы по предыдущей лекции:

1. Что такое модель Рауза? Чему равны время релаксации и коэфф. диффузии клубка в этой модели?
2. Что такое модель Зимма? Чему равны время релаксации и коэфф. диффузии клубка в этой модели?
3. Чему равна вязкость коллоидной дисперсии твердых частиц радиуса R ?
4. Что такое удельная и характеристическая вязкости?
5. Чему равна вязкость полимерного раствора? Что такое формула Марка-Куна-Хаувинка?
6. Что такое зацепления и рептации? Чему равно характерное время рептаций?
7. Чему равны диаметр и длина трубки зацеплений?
8. Что такое вязкоупругость? Как выглядит кривая податливости полимерной системы?
9. Чему равен модуль на плато упругости?
10. Как вязкость расплава зависит от длины полимера? А от длины зацеплений?
11. Чему равен коэф.диффузии цепей в расплаве?



Рауэ

Идеальная цепочка
Неподвижный растворитель

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

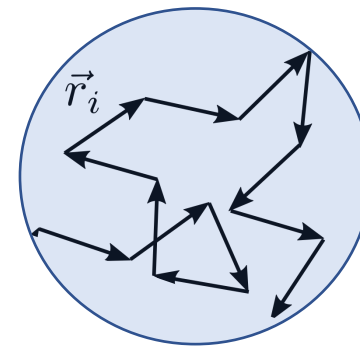
Модель хорошо подходит для расплавов и концентрированных растворов коротких цепочек

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

Зимм

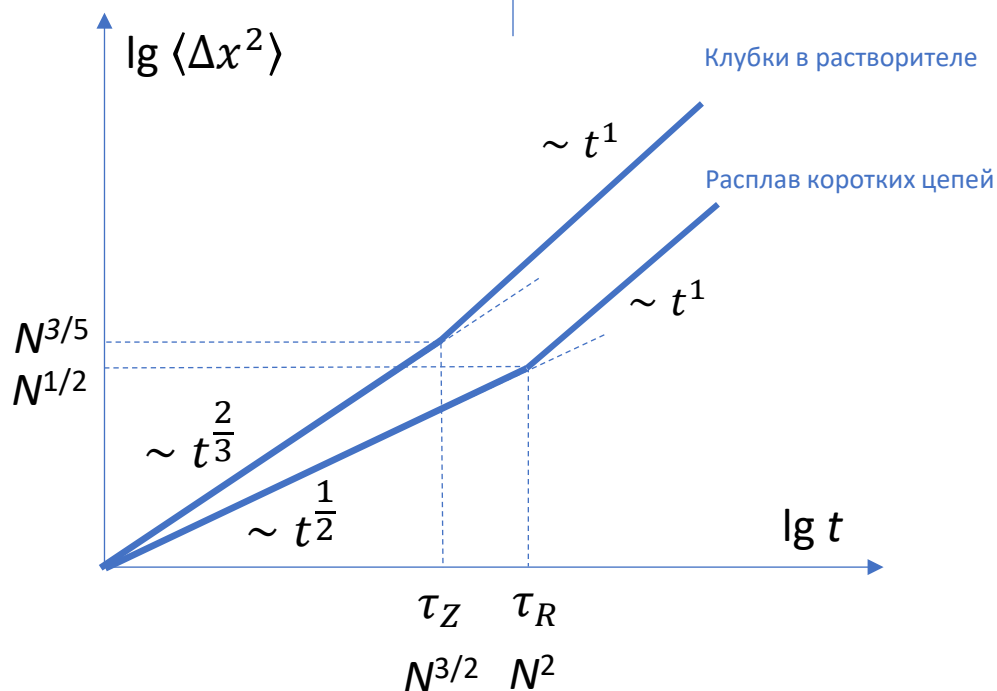
Набухший клубок, растворитель движется вместе с цепочкой

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

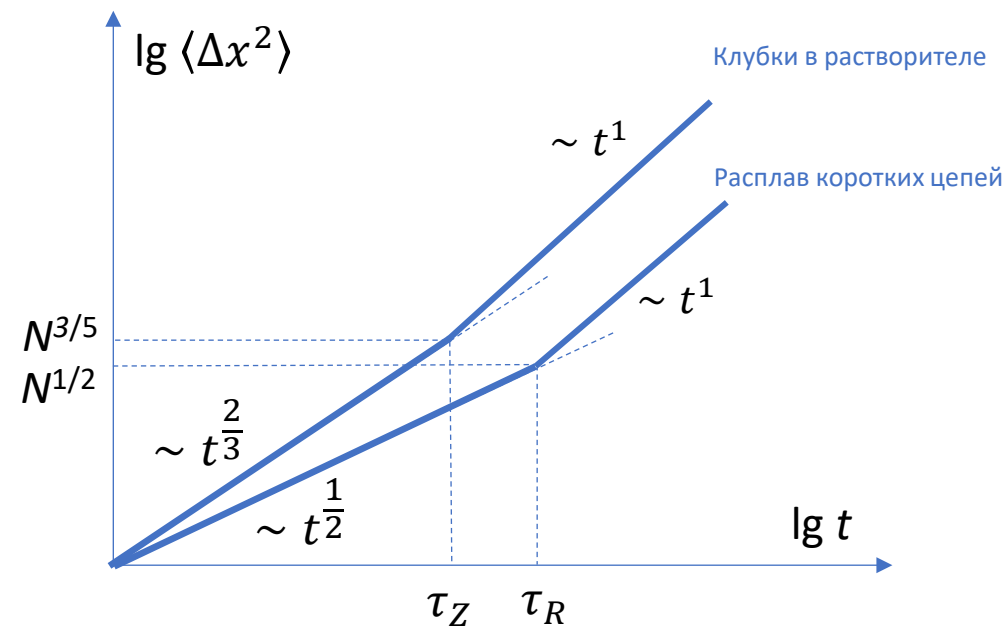
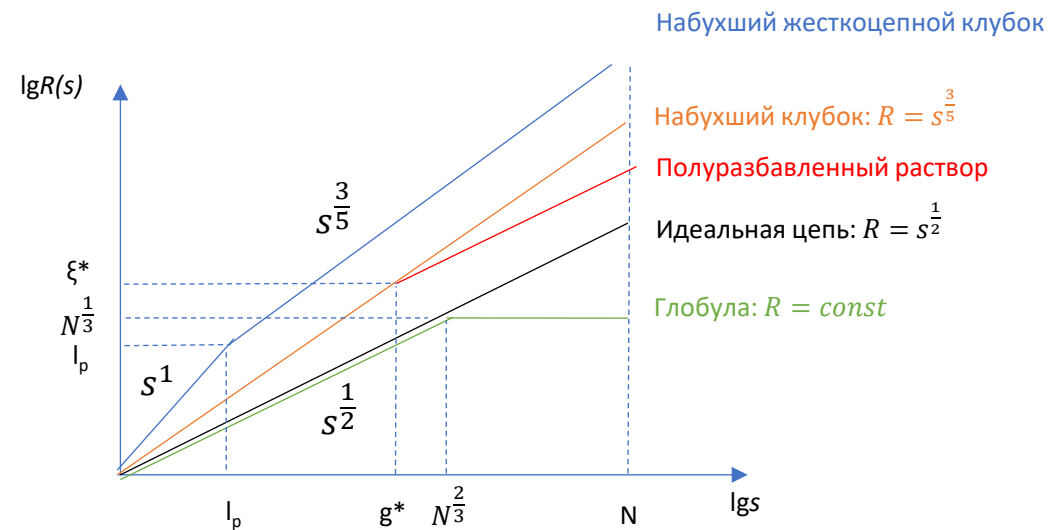
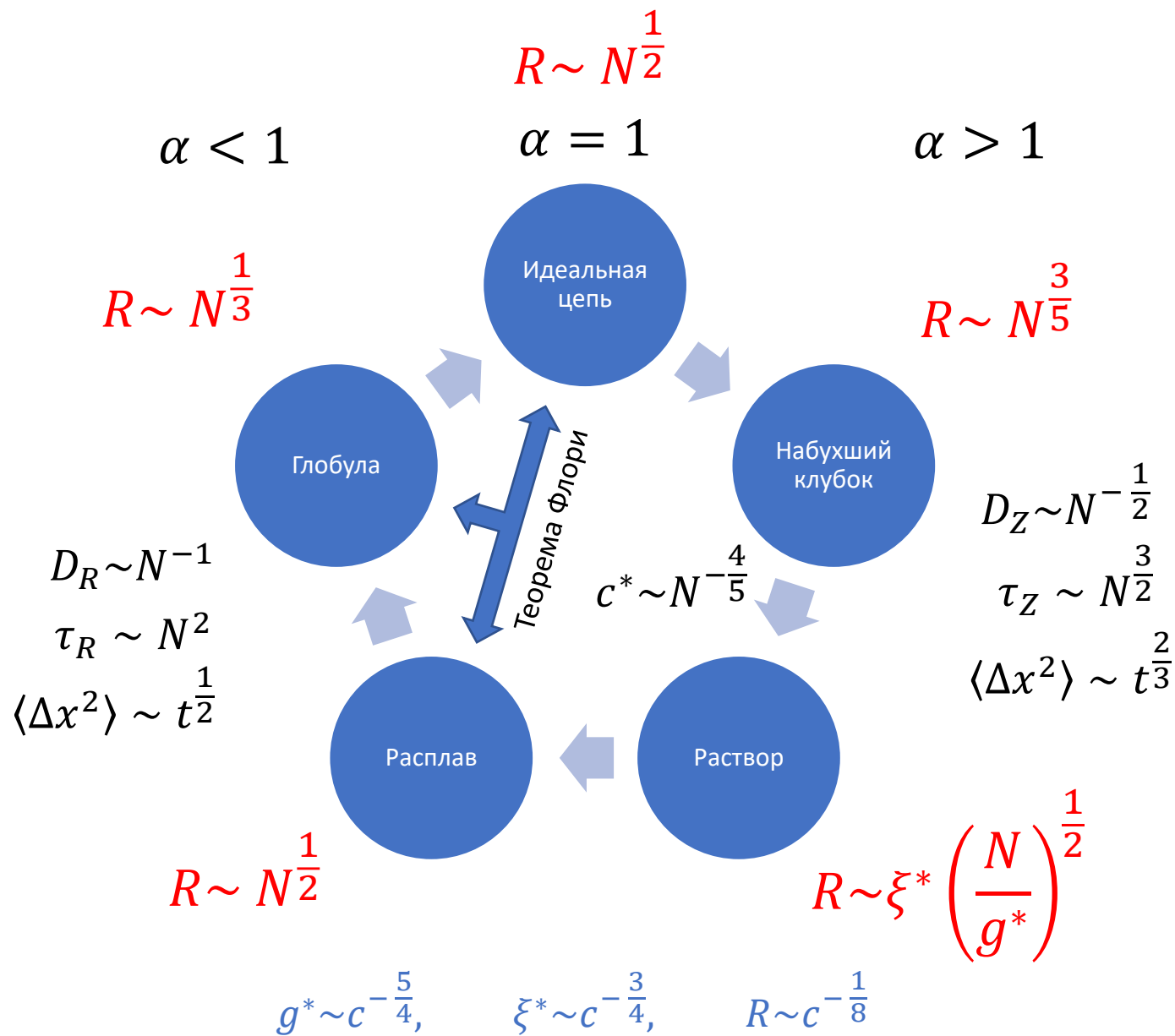


Модель хорошо подходит для разбавленных растворов в хорошем или Θ -растворителе

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



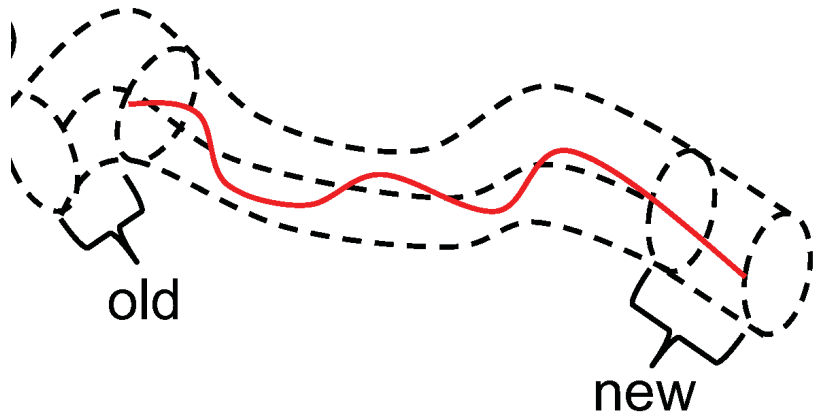
Все вместе



Зацепления и теория рептации.

П.Ж. де Жен, М. Дои и С.Эдвардс, 1970-е.

Цепочка располагается в «трубке зацеплений» диаметром d , может двигаться поперек в пределах этой трубки и неограниченно вдоль нее. Это называется «рептации».



Диаметр блага=трубки $d = aN_e^{1/2}$, кол-во бловов N/N_e

Длина трубки $L=(N/N_e)d=aN N_e^{-1/2}$, диффузия вдоль трубки $L^2=\tau^*D_R$

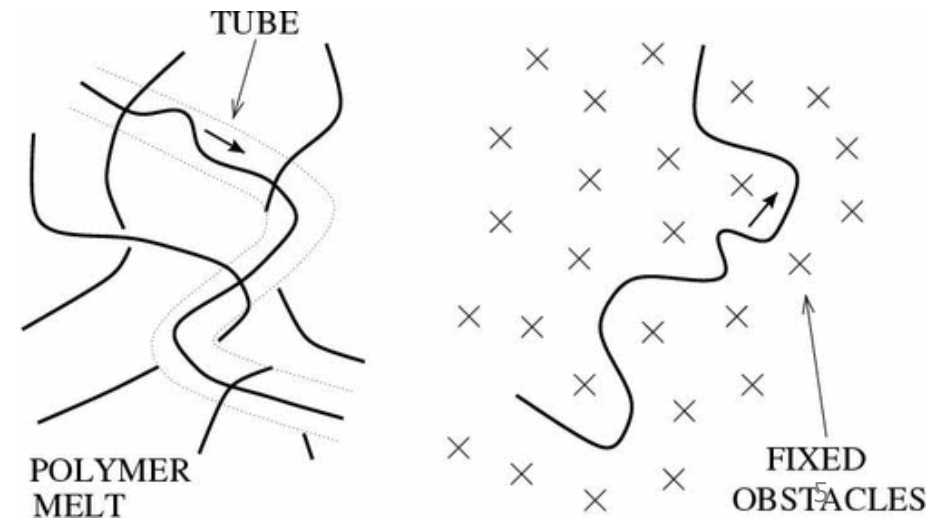
$$\tau^* = L^2 / D_R = a^2 N^2 N / N_e \sim \frac{N^3}{N_e}$$

Экспериментально наблюдается $\eta \sim N^{3.4}$

Работает модель Рауза



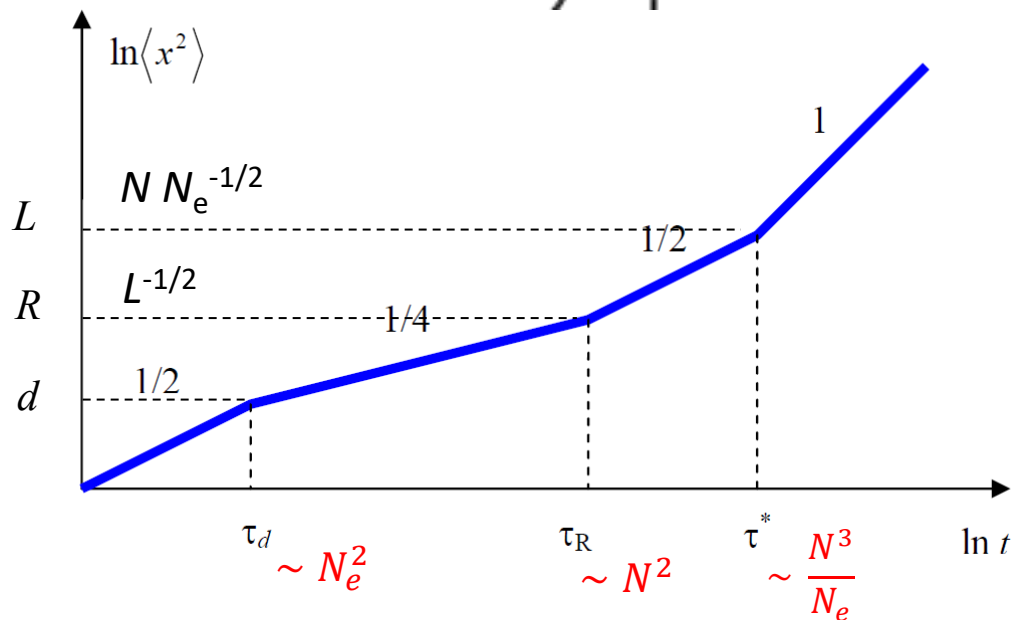
NB: Характерное время релаксации зацеплений соседними цепями меньше, чем время выползания цепи из трубки этих зацеплений.



Динамика переходит в механику: reptation vs. creep

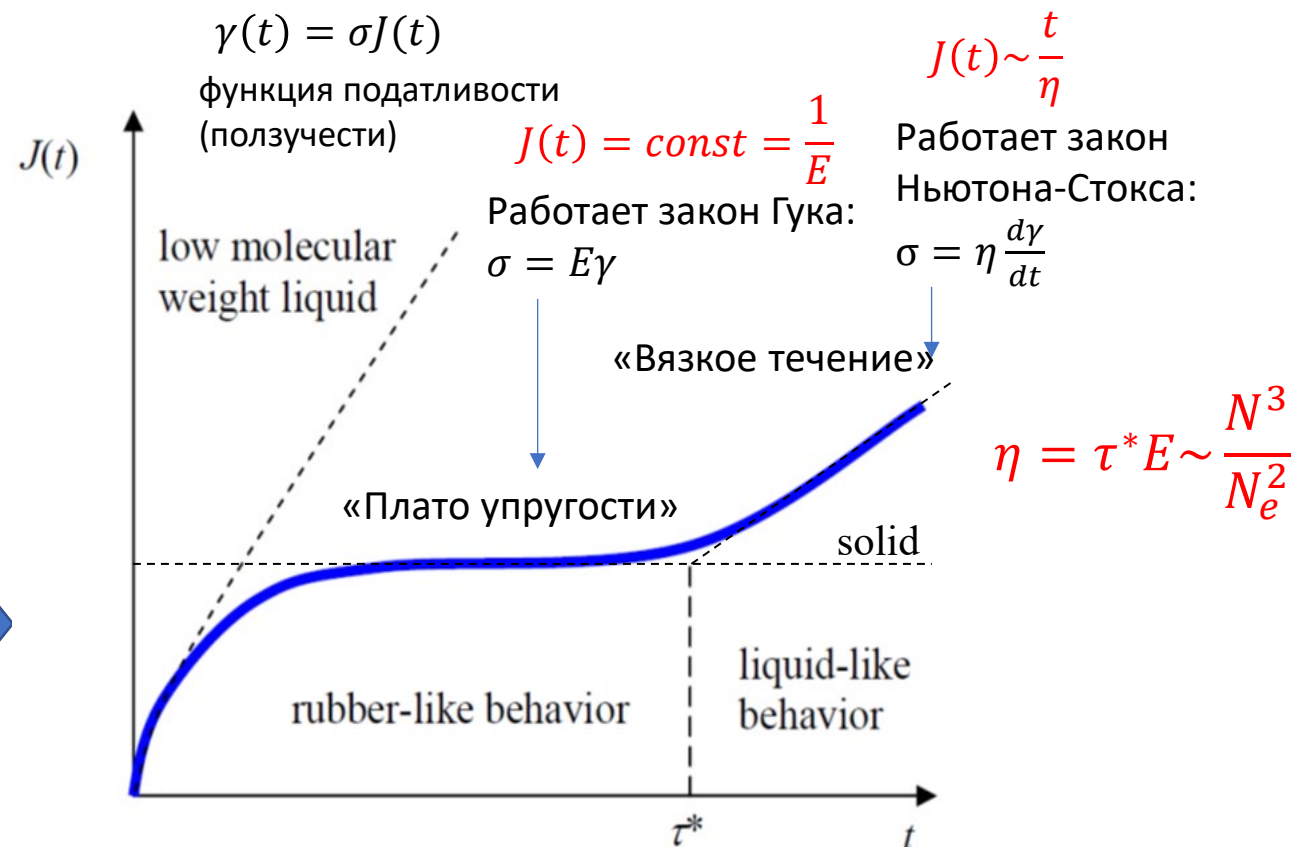
Среднеквадратичное отклонение

NB: в логарифмическом масштабе.



Смещение при постоянном напряжении

NB: в линейном масштабе.



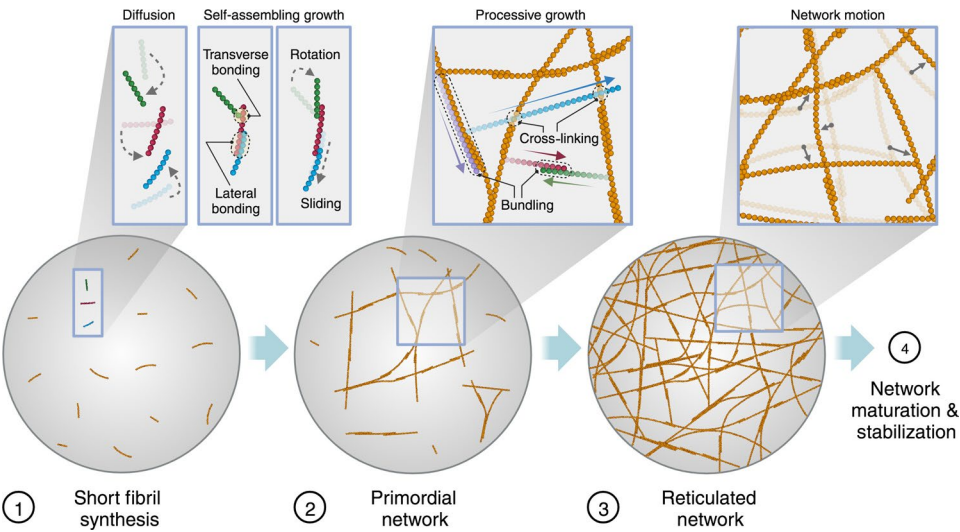
Time-resolved tracking of cellulose biosynthesis and assembly during cell wall regeneration in live *Arabidopsis* protoplasts

HYUN HUH, DHARANIDARAN JAYACHANDRAN, JUNHONG SUN, MOHAMMAD IRFAN, ERIC LAM, SHISHIR P. S. CHUNDAWAT, AND SANG-HYUK LEE

Authors Info & Affiliations

SCIENCE ADVANCES • 21 Mar 2025 • Vol 11, Issue 12 • DOI:10.1126/sciadv.ads6312

CURRENT ISSUE



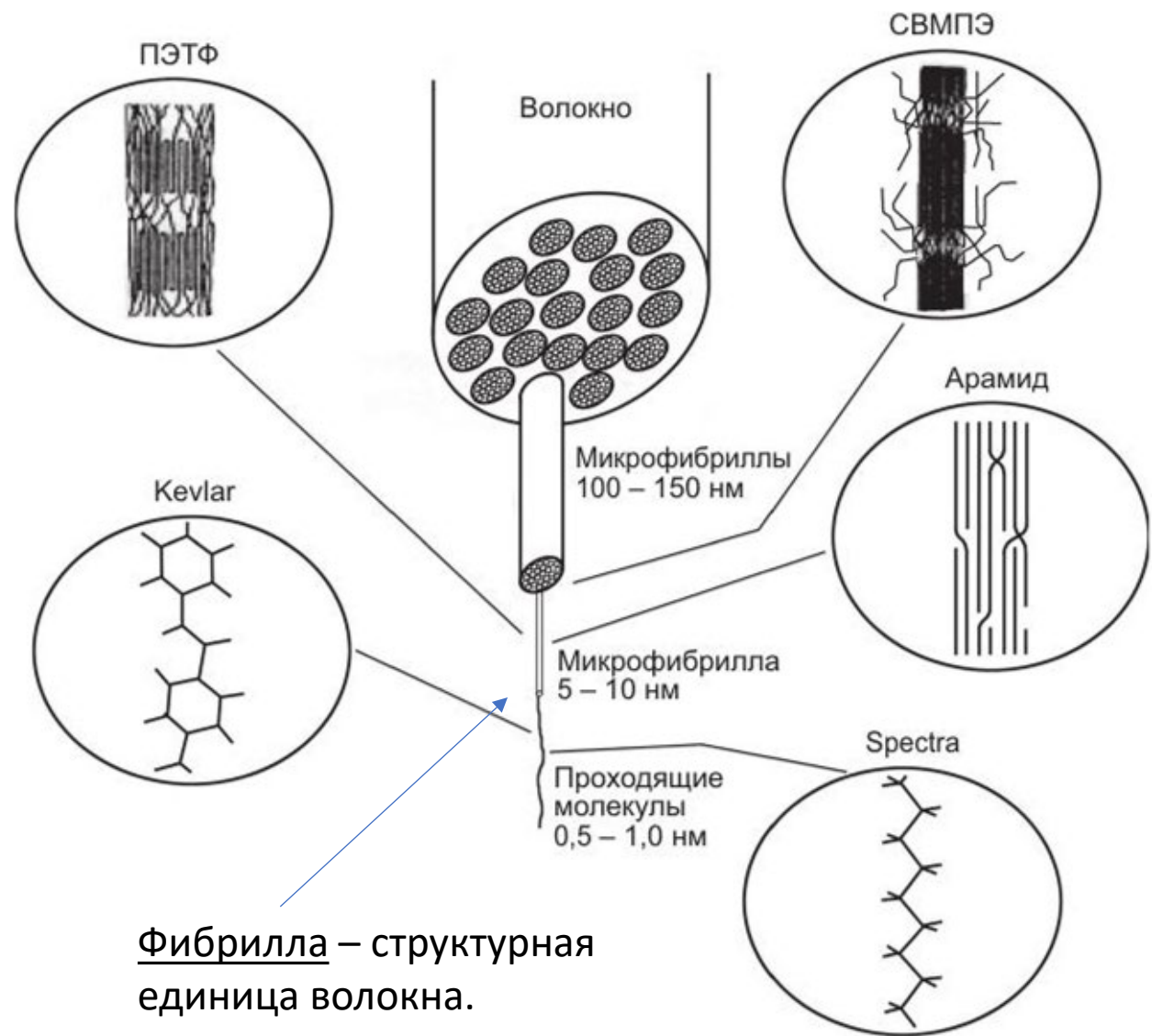
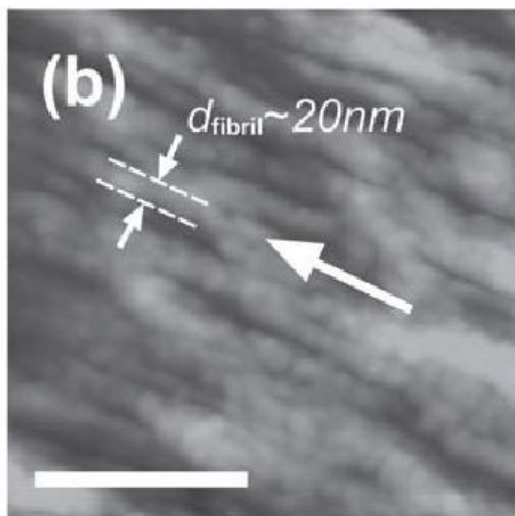
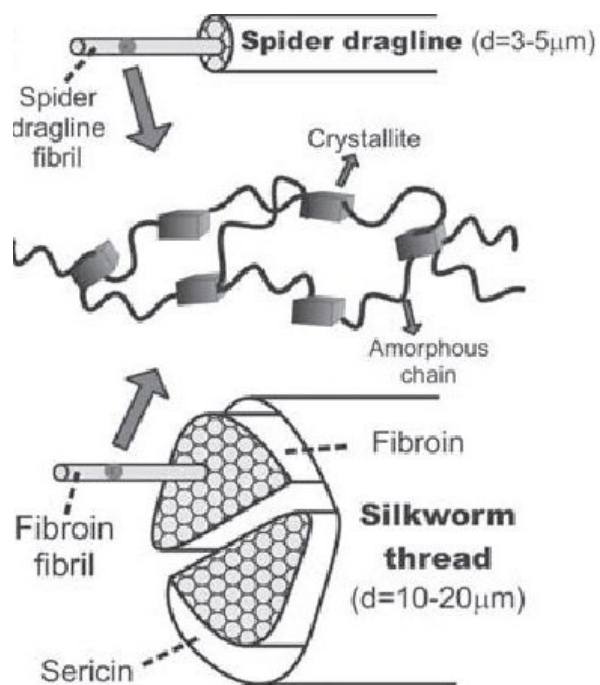
Полимерные волокна

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

Из расплава

Самый экономичный способ

фильера



до 25 000 отверстий
диаметром 50-400 микрон



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

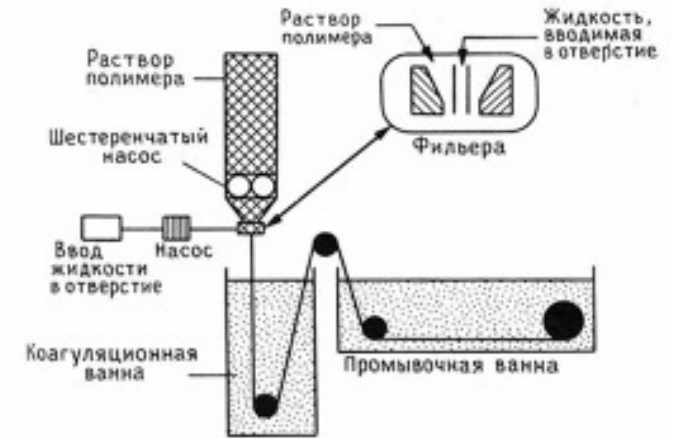
Из раствора

Сухой
способ

Мокрый
способ



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

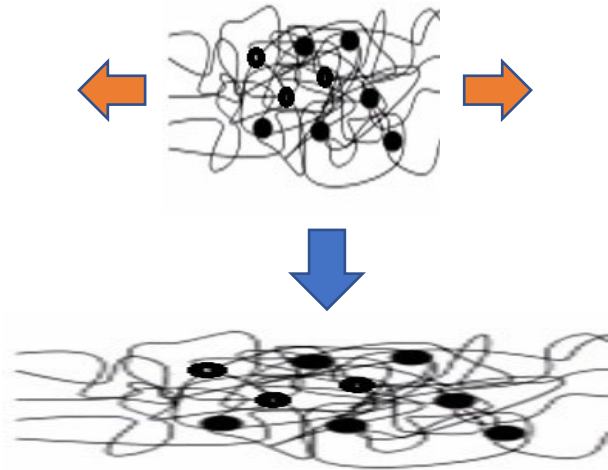




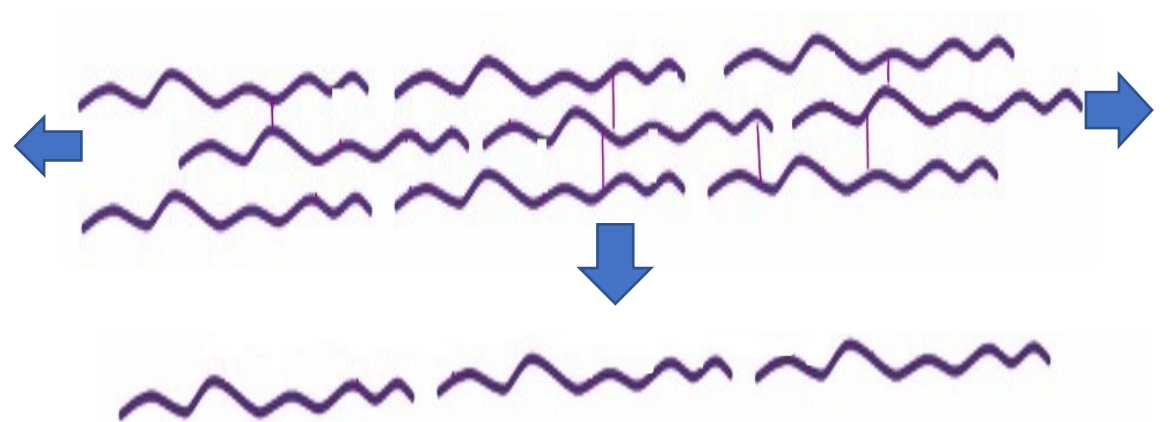
Что мешает получать волокна из расплава?

Проблема межмолекулярного взаимодействия

Сильные взаимодействия –
очень сложно ориентировать



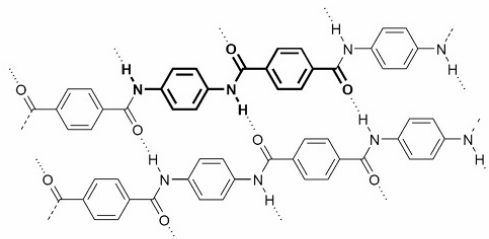
Слабые взаимодействия –
волокно рассыплется



NB: зацепления также играют роль межмолекулярных взаимодействий!

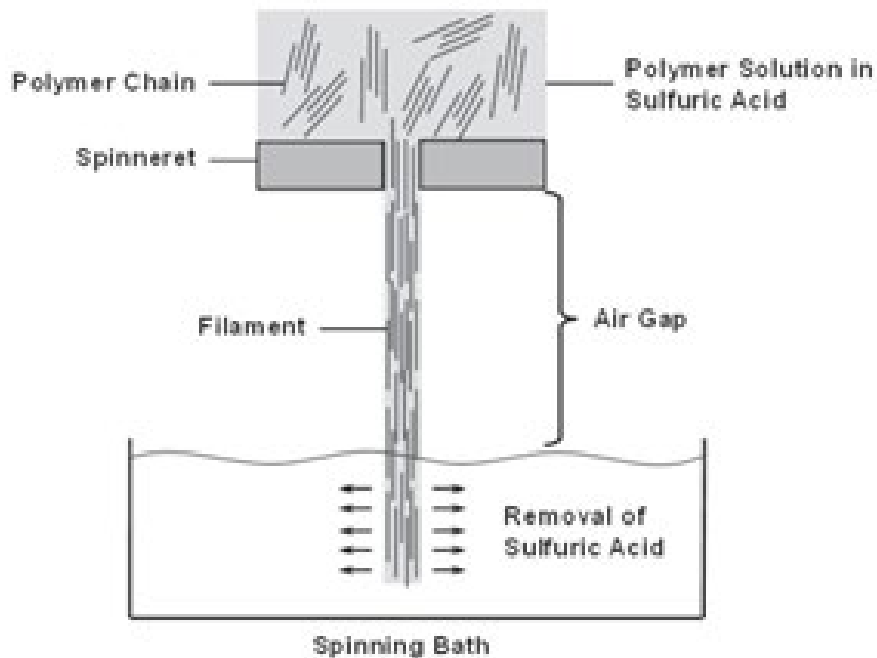
Полимерные волокна: особые случаи

Сильно взаимодействующие полимеры
Напр. Kevlar



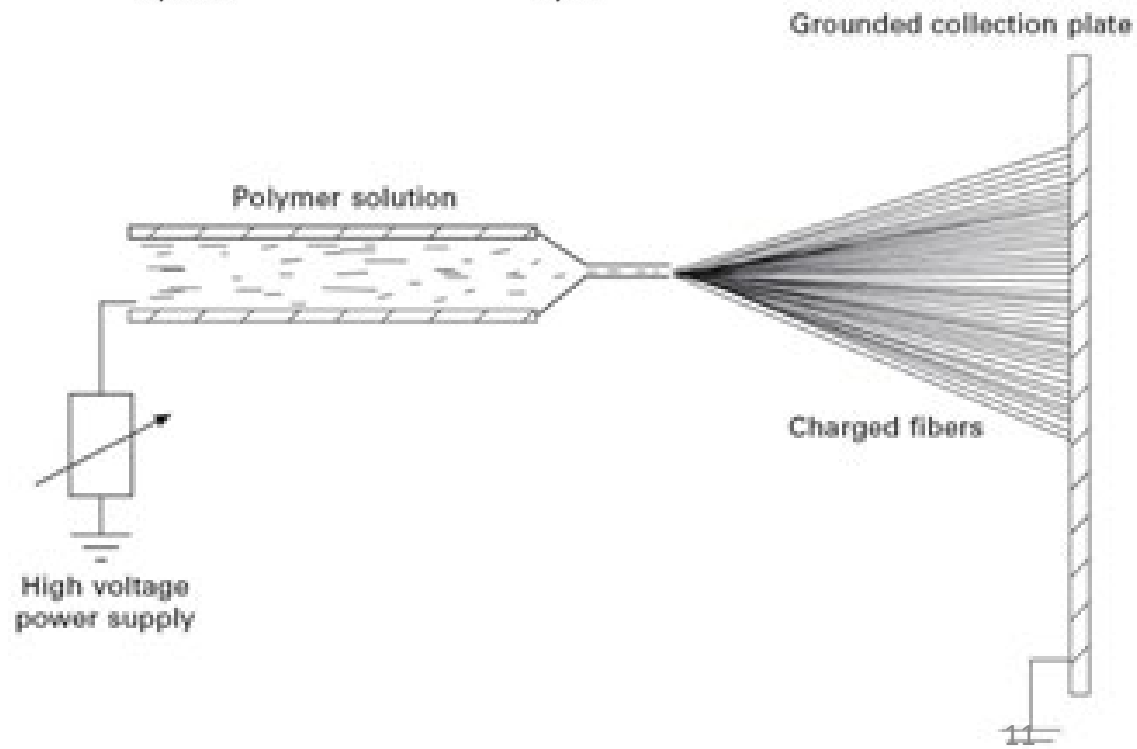
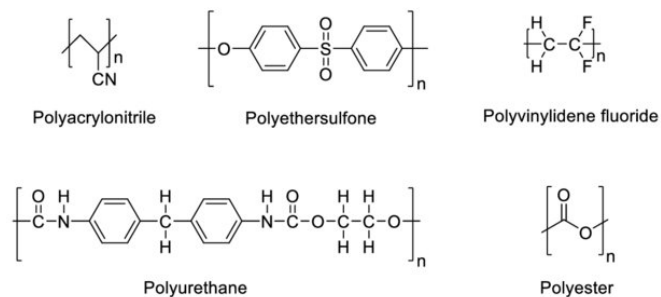
Сильные межмолекулярные взаимодействия:

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



Электроспиннинг

Только для заряженных, напр. целлюлоза



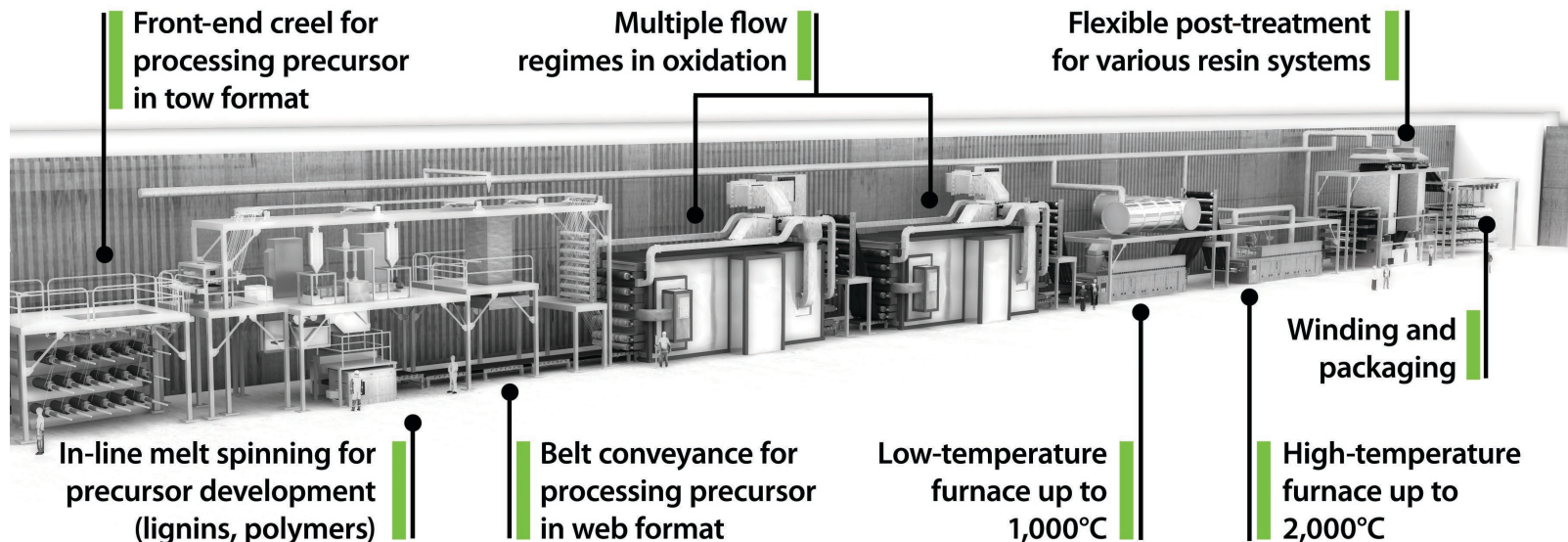
Углеродное волокно

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

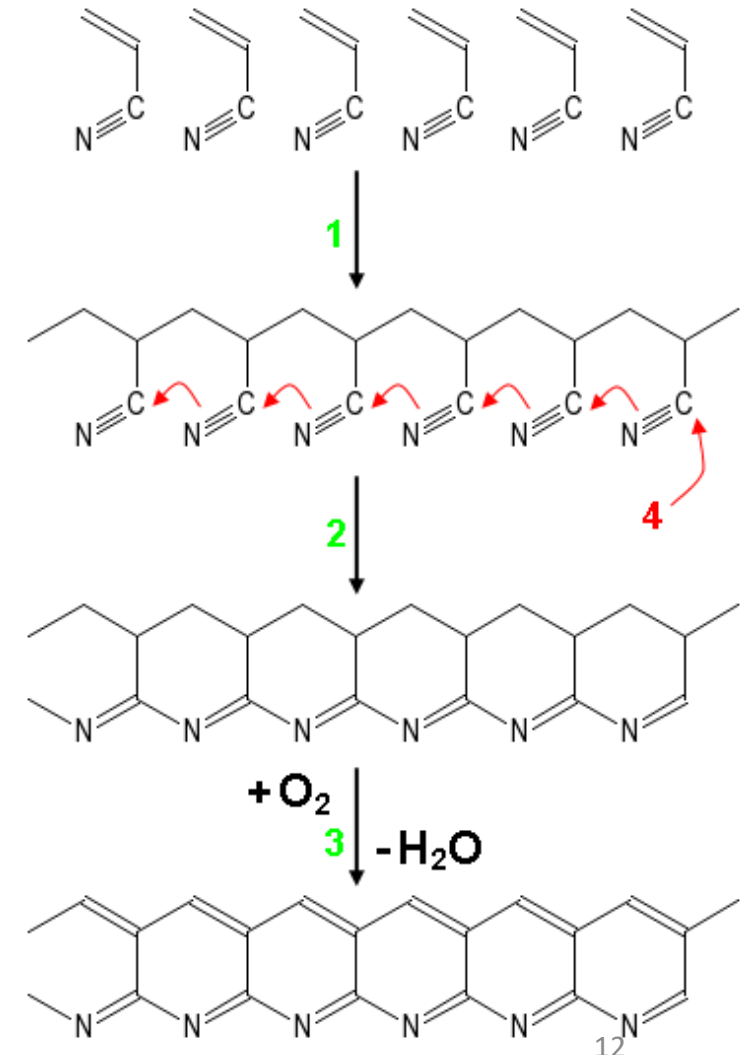


На воздухе

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.

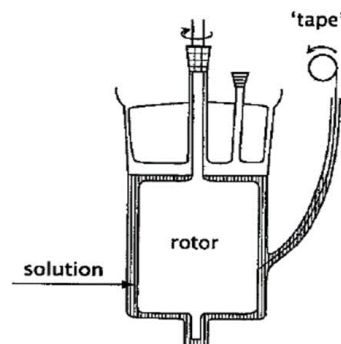
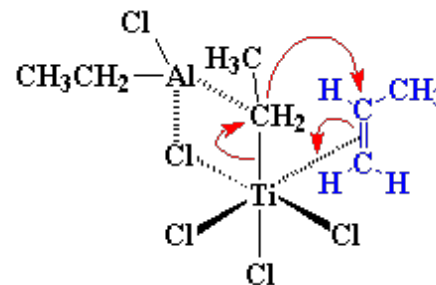
1960 UHMWPE, MW > 1 mln g/mol

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

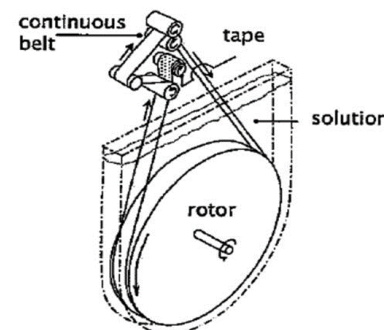
2000е Гомогенный катализ

...
2025 Всего несколько компаний в мире освоили производство СВМПЭ, и среди них нет России.

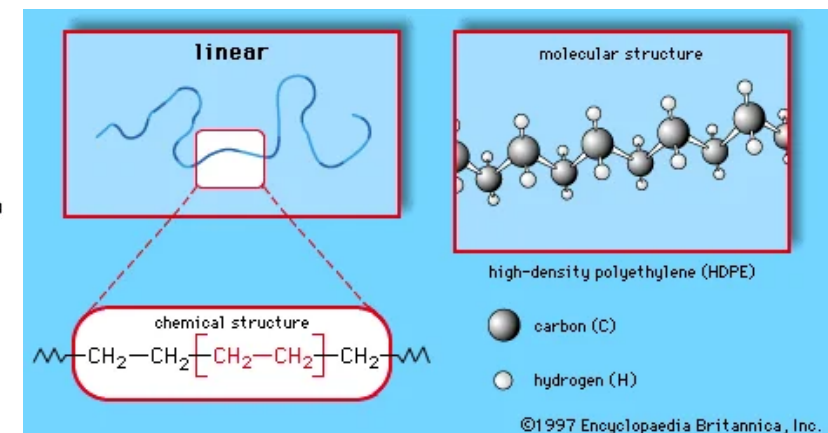
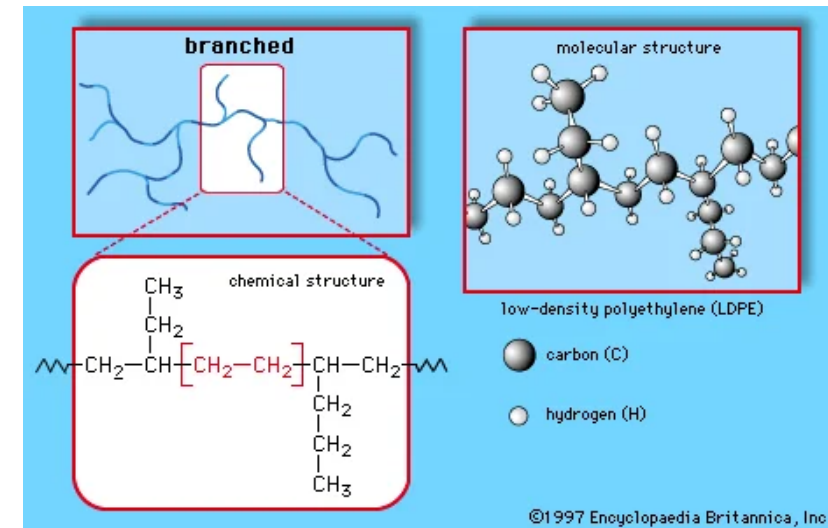
Почему?



Stamcarbon USP 4.137.394
Zwijenburg/Pennings - 1976



NRDC, EP 22681
Mackley - 1985



СВМПЭ (UHMWPE): приложения

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

Удельная прочность + гибкость



Рабочая нагрузка 10т
вес 100 г.



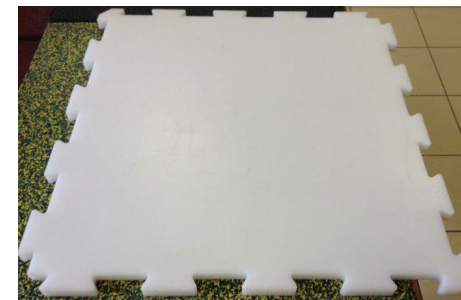
Рабочая нагрузка 3т
вес 500 г.



Инертность



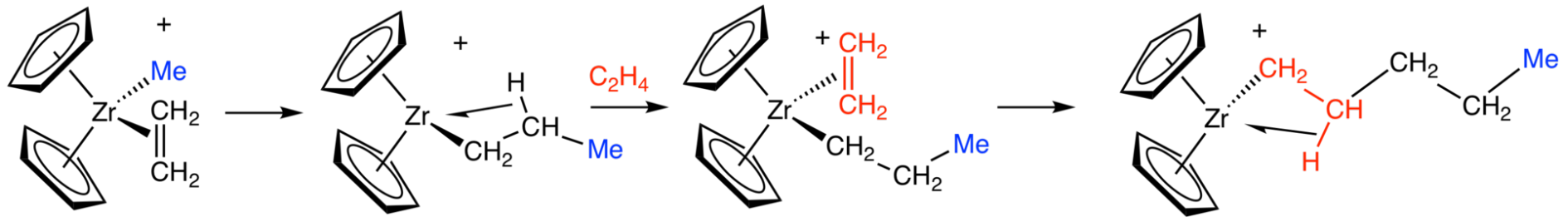
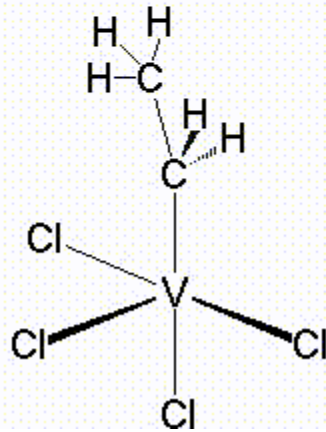
Вязкость



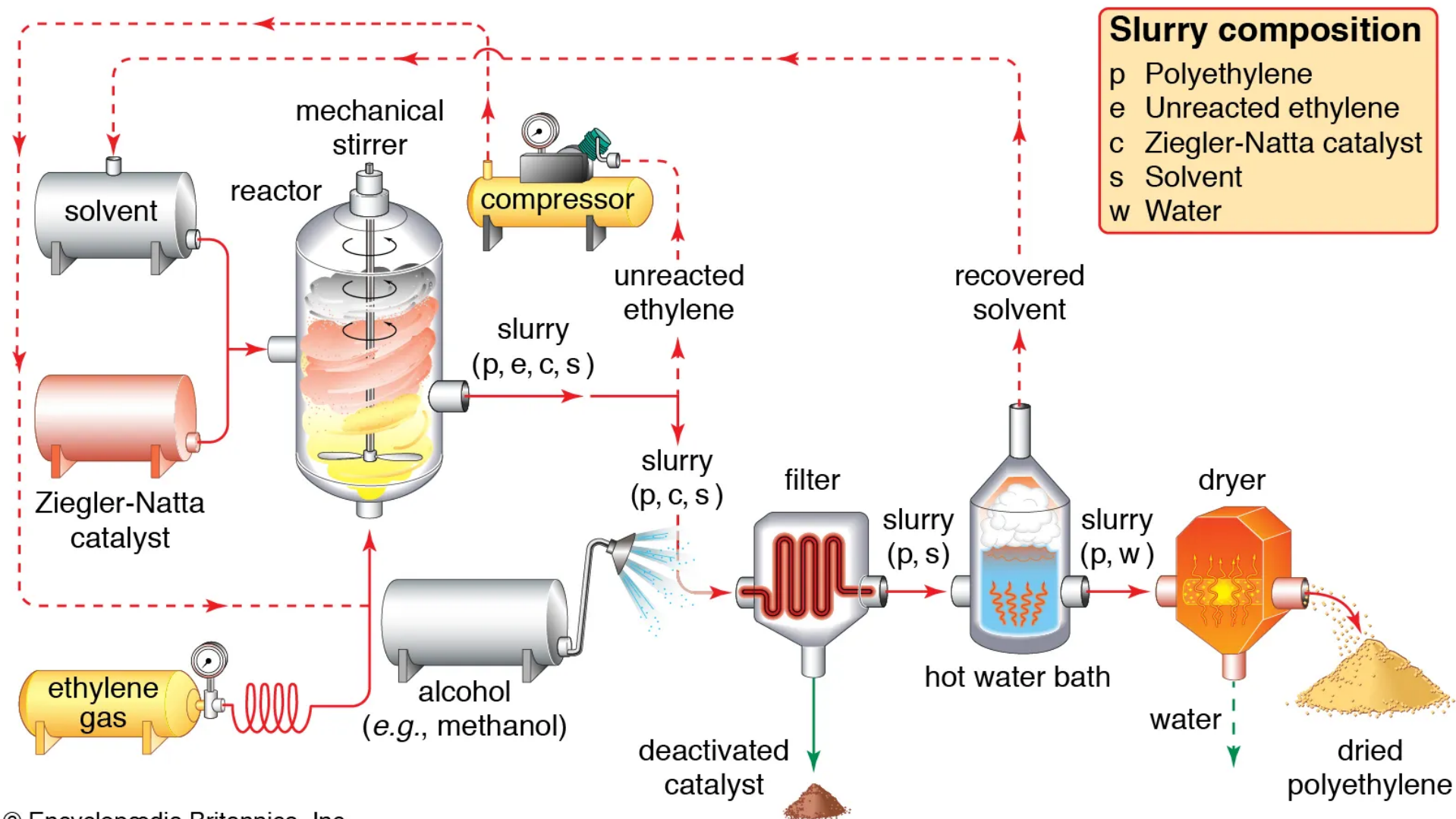
Скольжение

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

Механизм действия катализатора типа Циглера-Натта



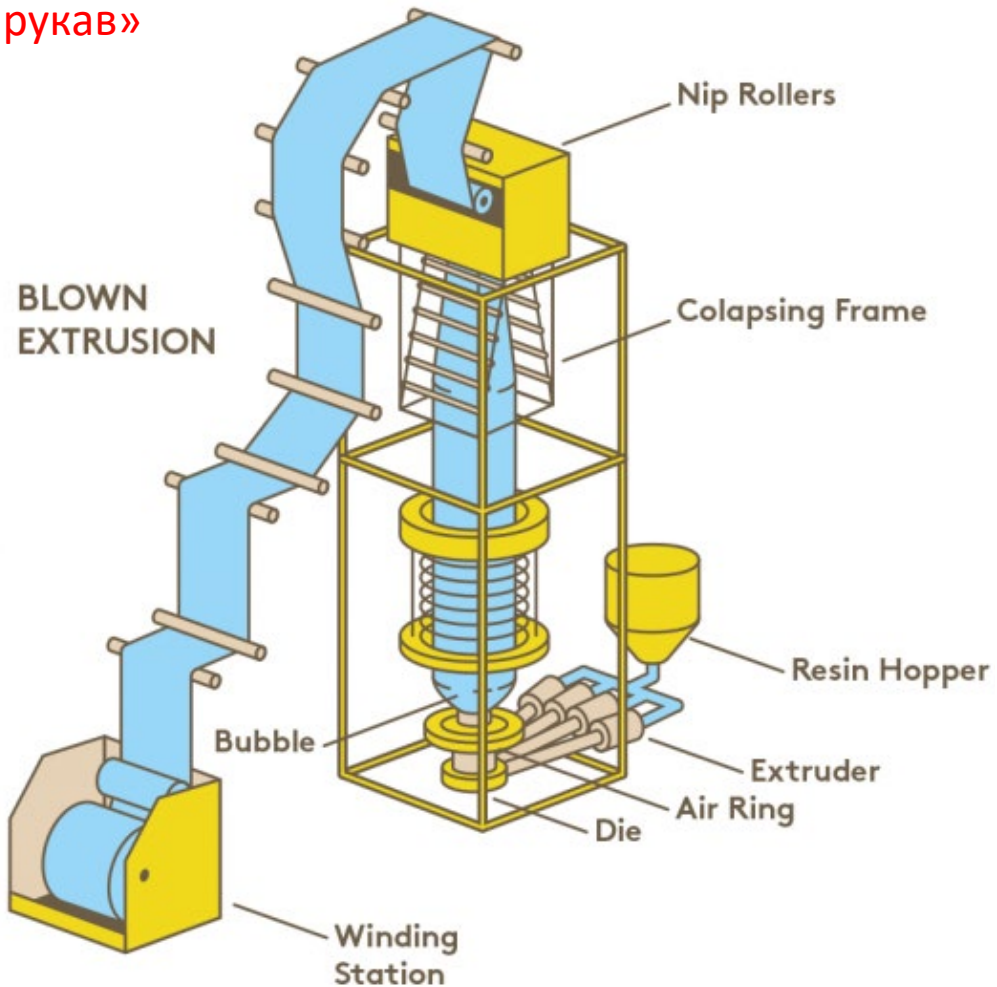
Типичная схема промышленной установки по синтезу полиолефинов



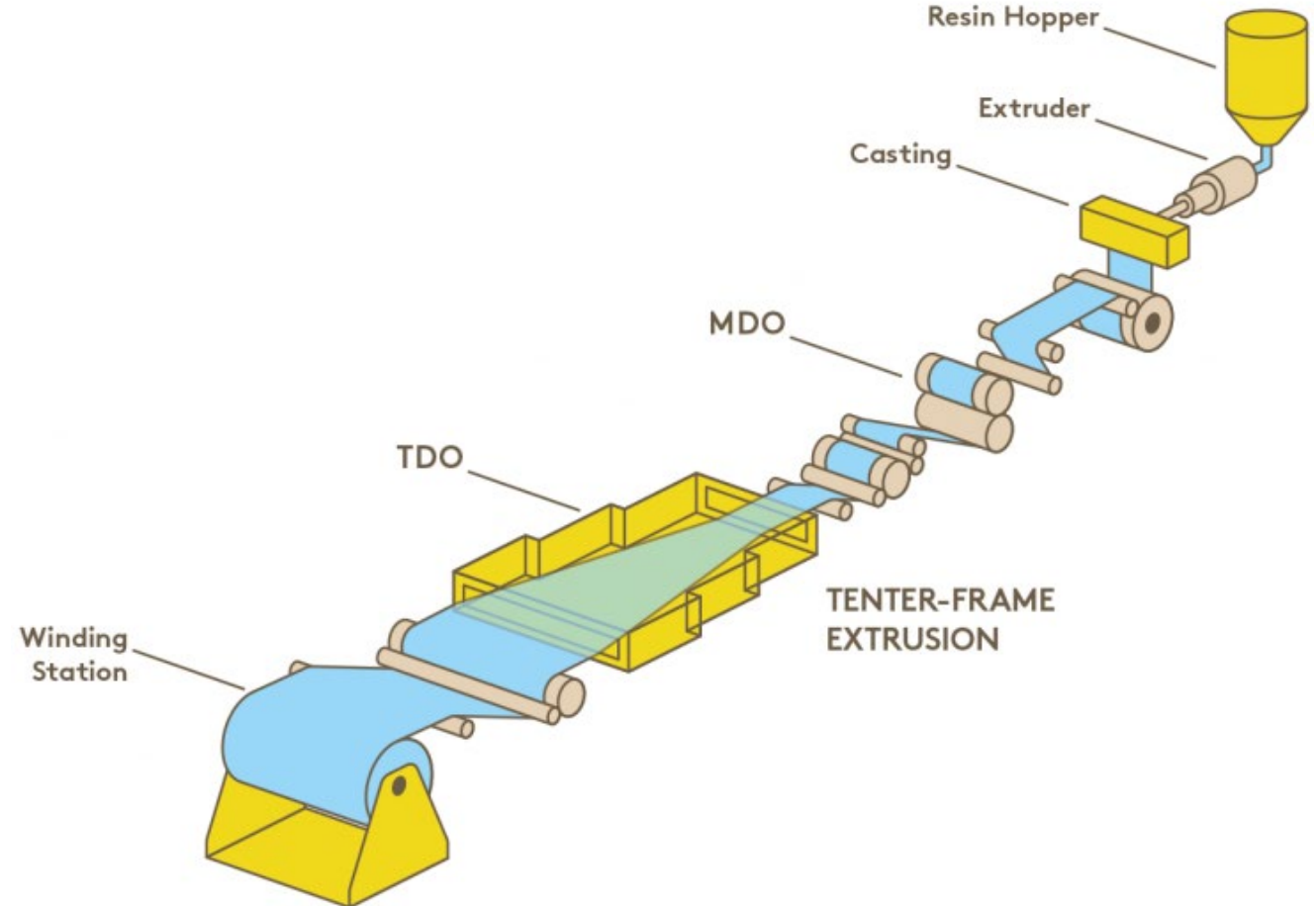
Полимерные пленки

Бывают одноосного или двухосного растяжения (ориентации).

«рукав»



Двуосное растяжение



Полимерные мембраны

пленки со специальными функциями. Основная – разделительная (separation)

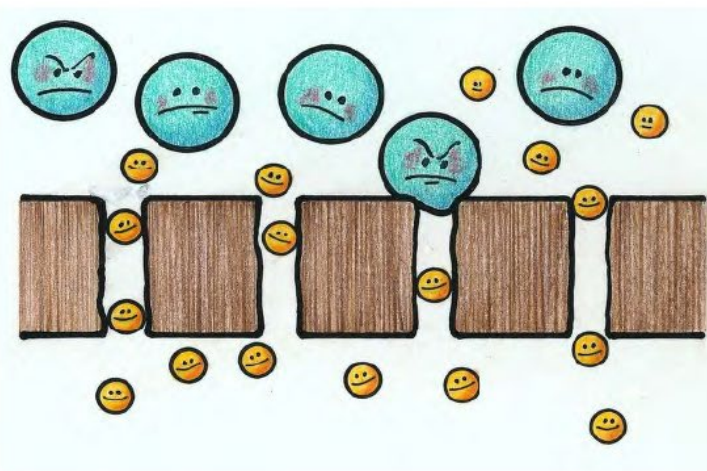
Классификация разделительных мембран:

Пористые

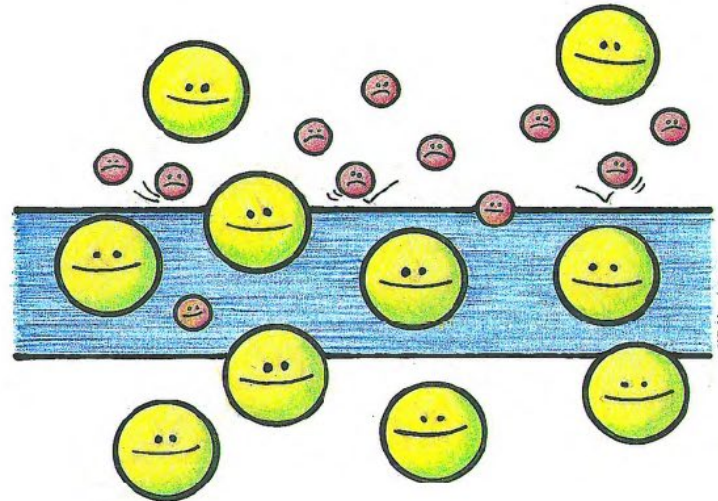
Ультра и микрофильтрация
Газоразделение

Сплошные

Обратный осмос
Разделение жидкостей
Наночифльтрация



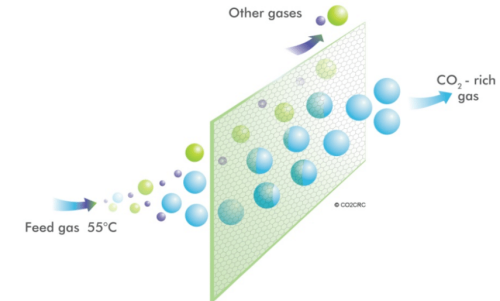
Porous membrane



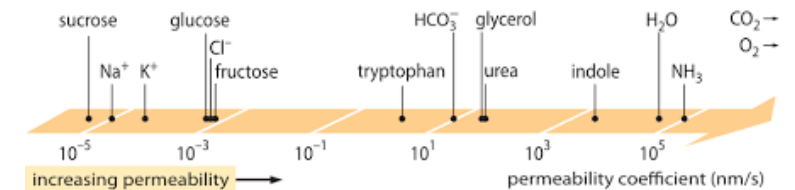
Solution-diffusion membrane

Характеристики:

Селективность

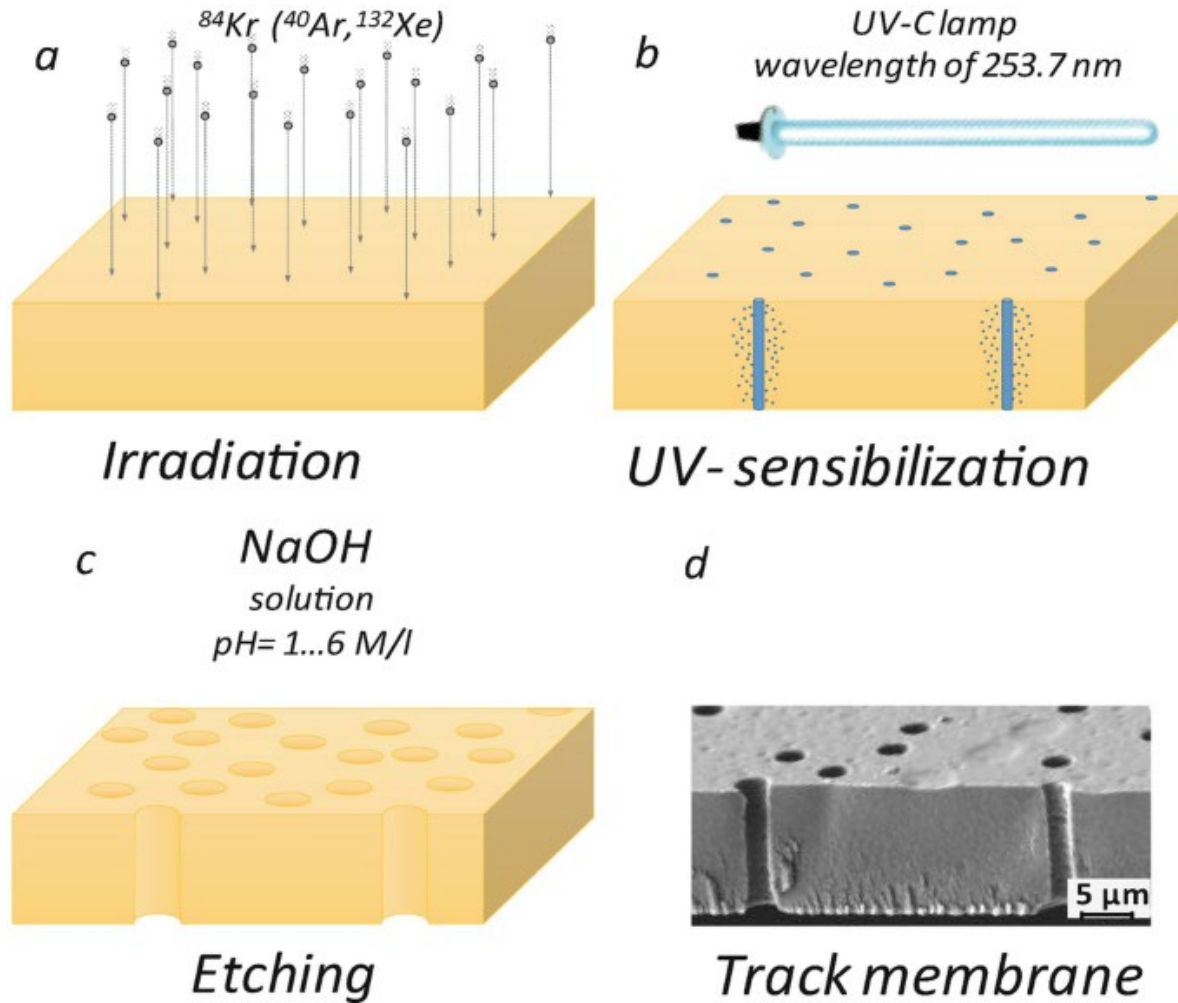


Проницаемость

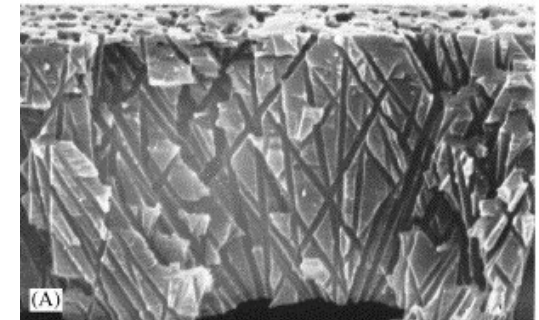


Трековые мембраны

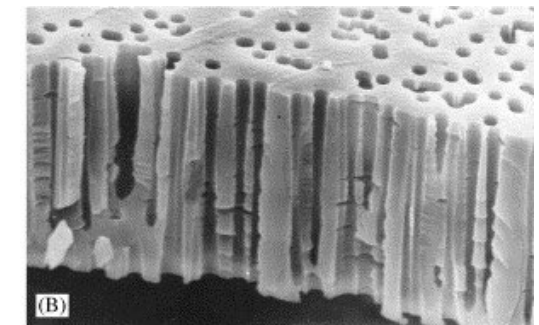
Формирование дефектов тяжелыми ионами и последующее травление



С косыми порами



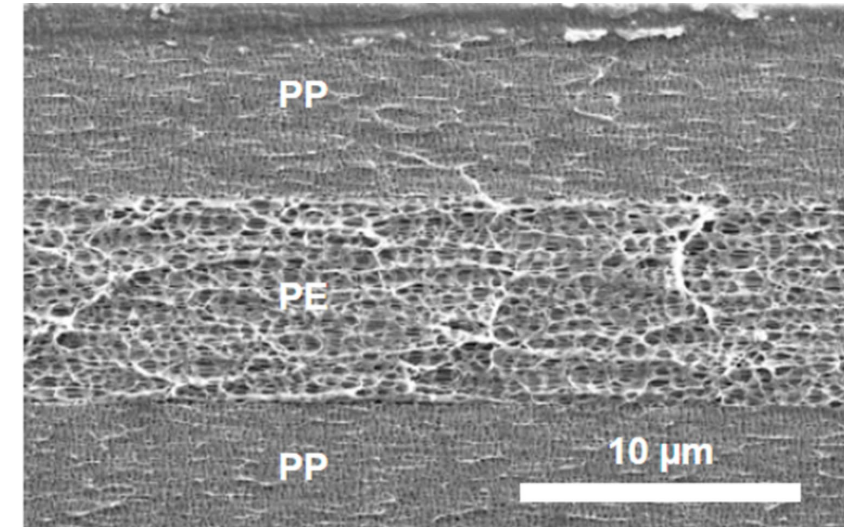
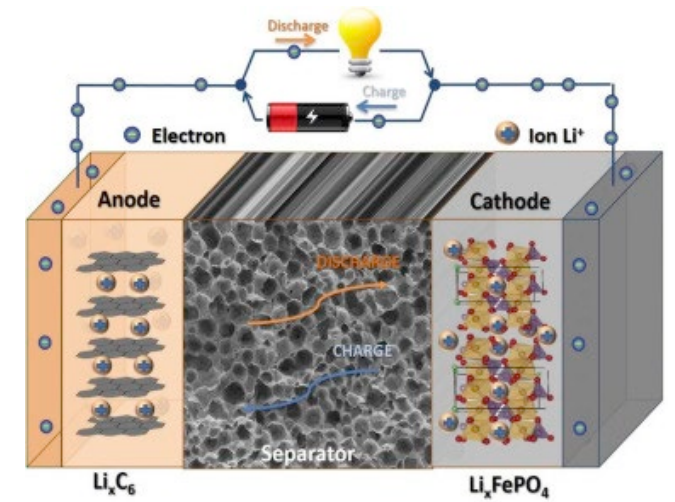
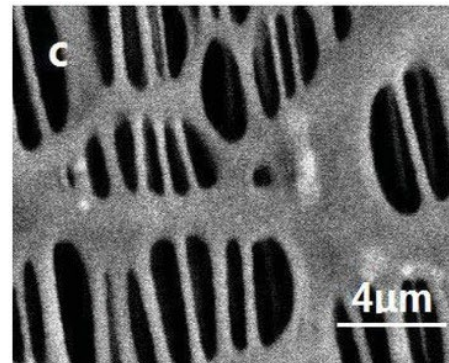
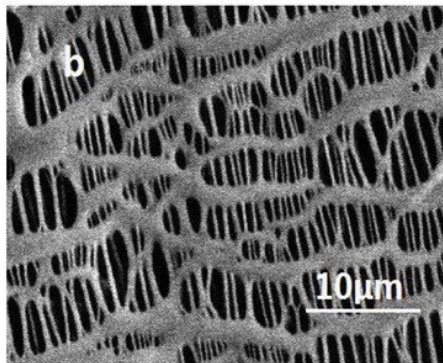
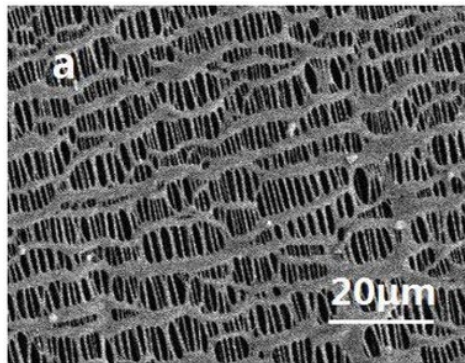
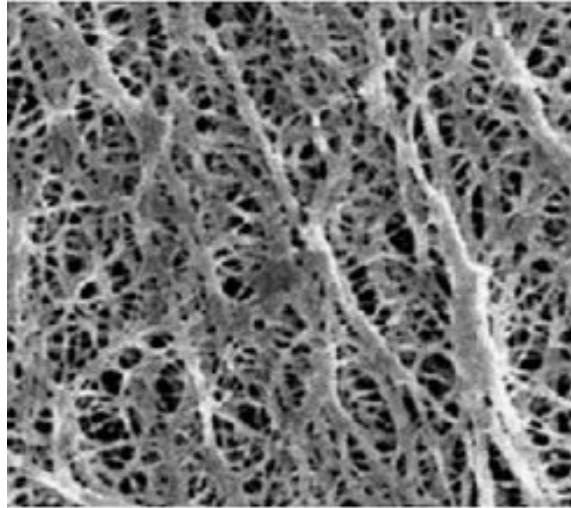
Не более 10-20% пор



«Растянутые» мембраны

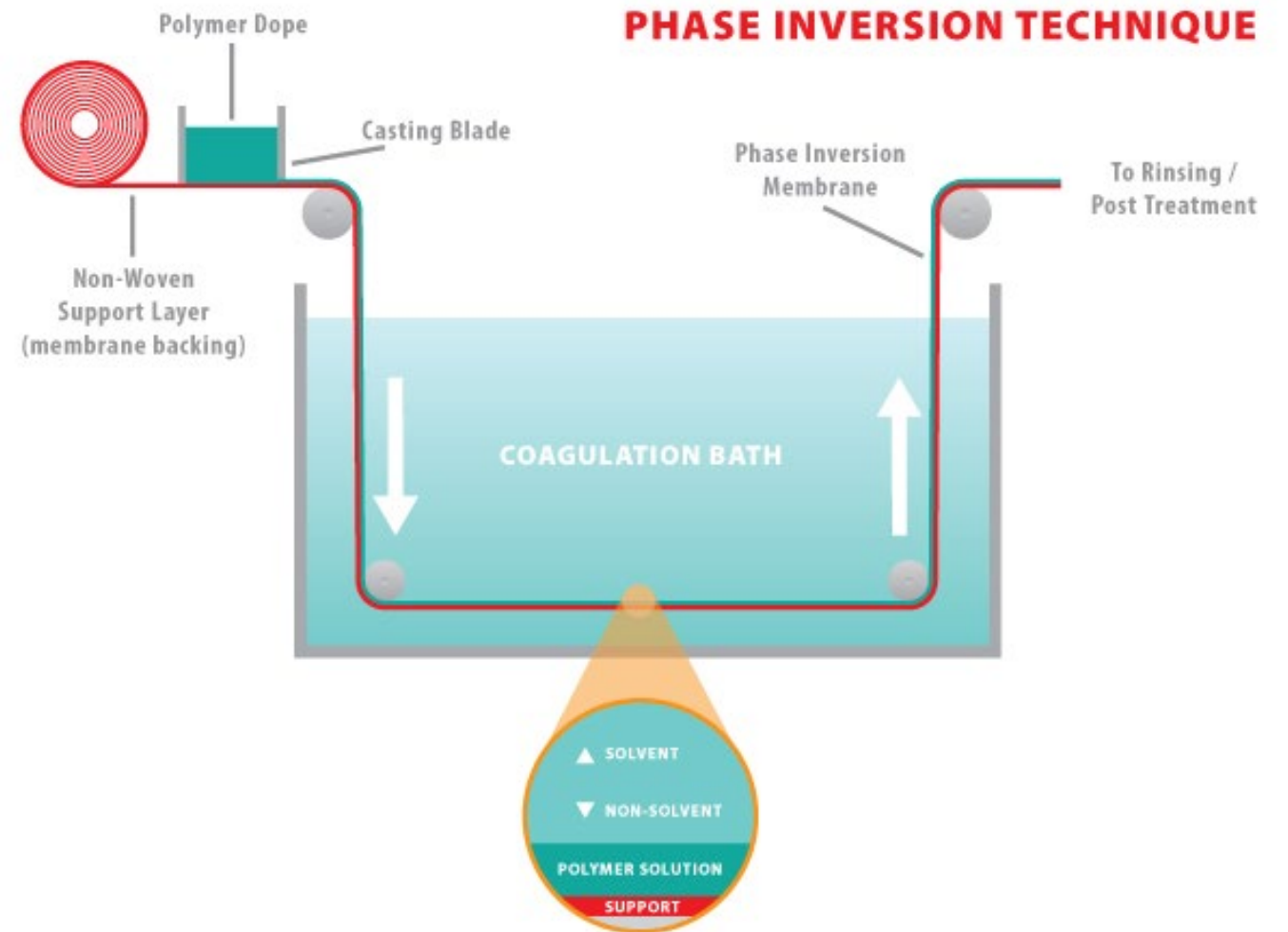
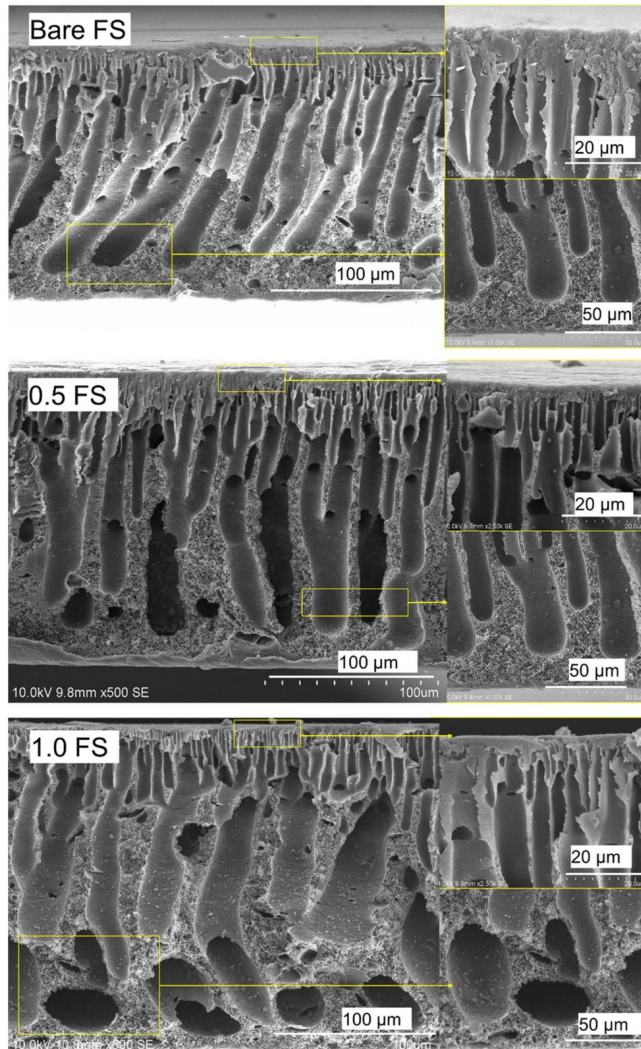
Растягивание пленки до образования нужного количества пор.
Применяется в основном для литий-ионных аккумуляторов.

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



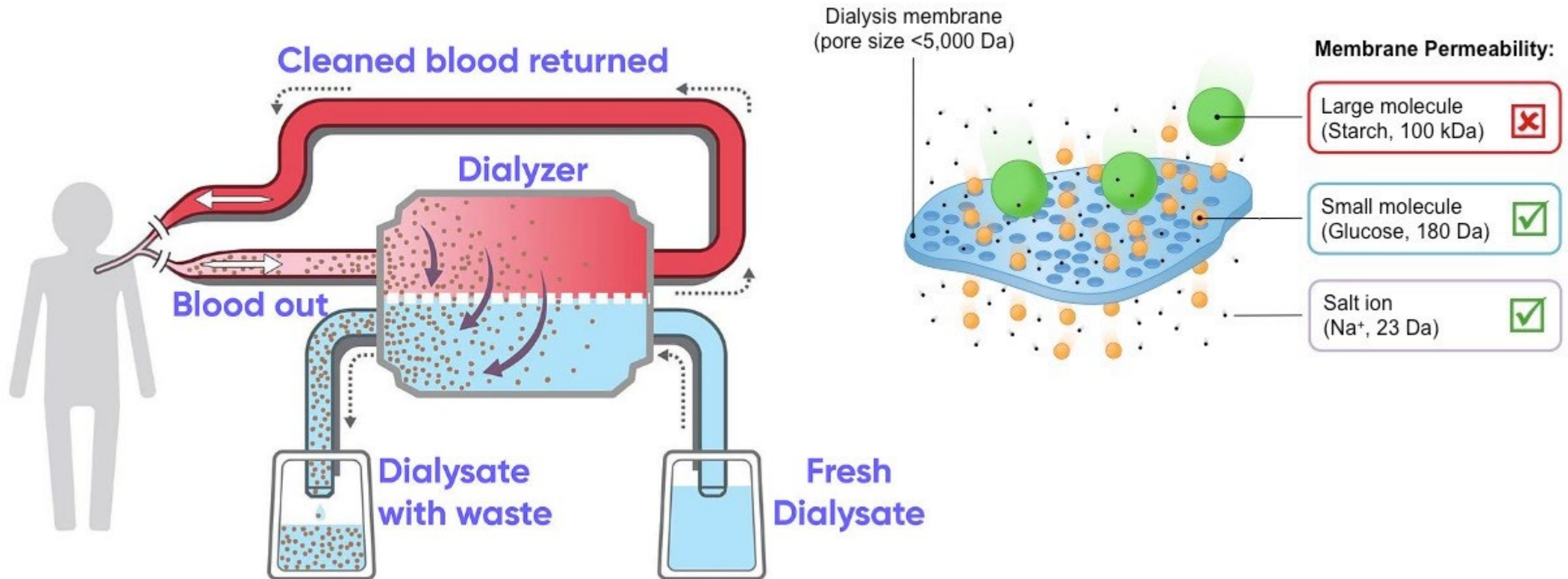
Мембраны фазовой инверсии

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



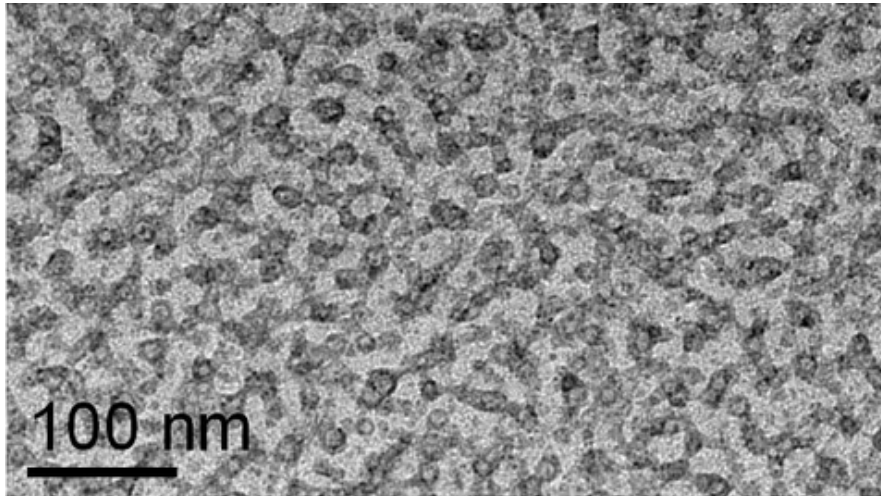
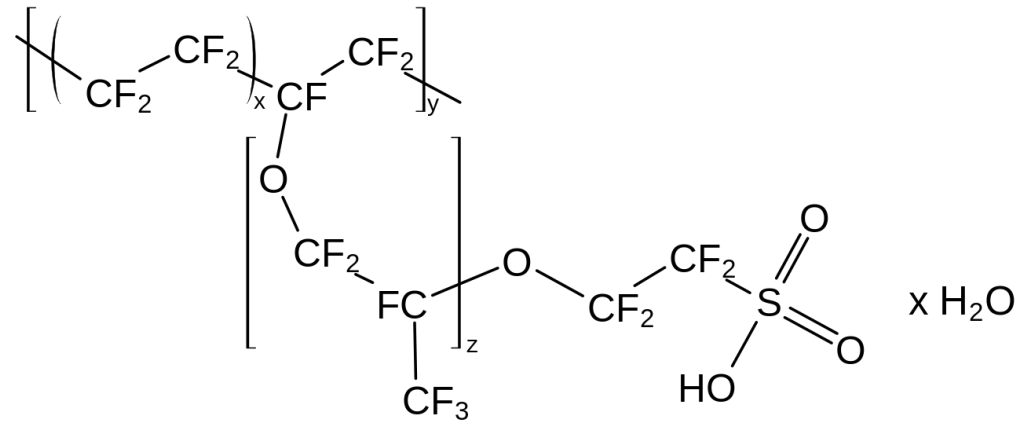
Диализ vs. фильтрация

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

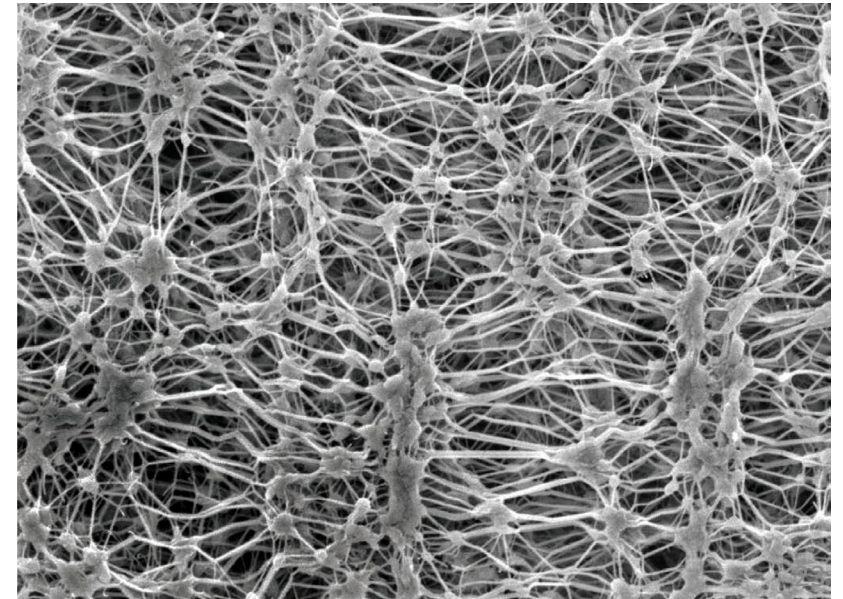
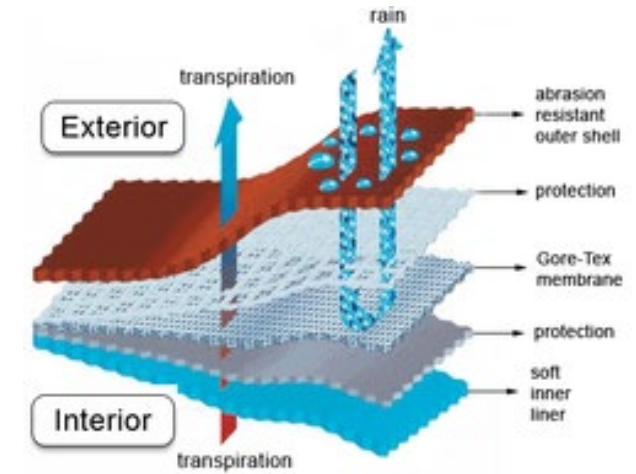
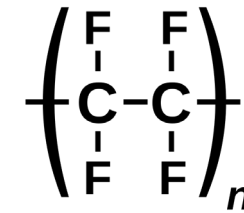


Наиболее известные примеры мембран

Nafion



GoreTex



Контрольные вопросы:

1. Как синтезируют полиолефины.
2. Какие есть способы получения волокон.
3. Что такое электроспиннинг, для каких полимеров его можно использовать.
4. Какими характеристиками описываются разделительные мембраны.
5. Что такое технология фазовой инверсии.
6. Что такое диализ.
7. Что такое трековая мембрана и как ее получают.