Мембранное материаловедение

проф. д.х.н. Ямпольский Ю.П.
д.х.н. Алентьев А.Ю.

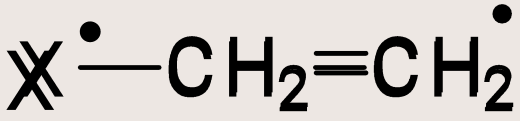
ИНХС РАН

2. Полимеры как мембранные материалы.

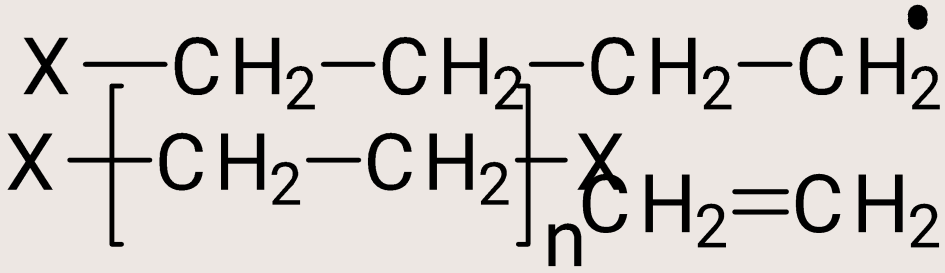
Определение

- **Полимеры** – высокомолекулярные соединения, построенные из большого числа повторяющихся, элементарных, или мономерных звеньев

Радикальная полимеризация этилена



$CH_2=CH_2$ **мономер**



полимер

n – степень полимеризации

$-CH_2-$ повторяющееся звено

$-CH_2-CH_2-$ мономерное звено

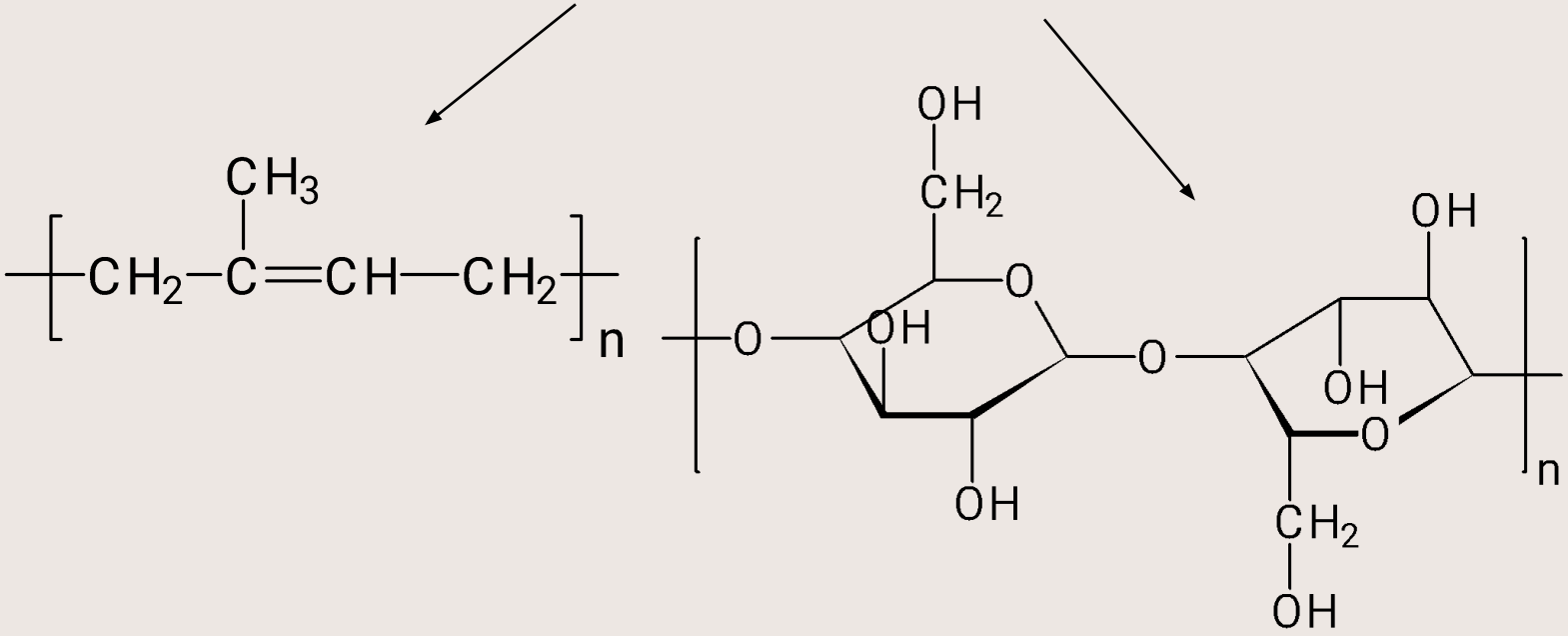
Классификация полимеров по природе мономерного звена

- **Органические**
  - **Природные**
    - **Простые** (натуральный каучук, целлюлоза)
    - **Сложные** (белки, нуклеиновые кислоты)
  - **Синтетические**
    - **Карбоцепные** (полиэтилен, полистирол)
    - **Гетероцепные** (полиамиды, полиэфиры)
- **Неорганические**
  - **Элементоорганические** (силоксаны, полифосфазены)
  - **Неорганические** (полифосфаты, полисиликаты)

Классификация полимеров по природе мономерного звена

- **Органические**
  - **– Природные**
    - **Простые**

(натуральный каучук, целлюлоза)



Классификация полимеров по природе мономерного звена

- **Органические**
  - **Природные**
    - **Сложные**

(белки, нуклеиновые кислоты)

Аминокислоты

20

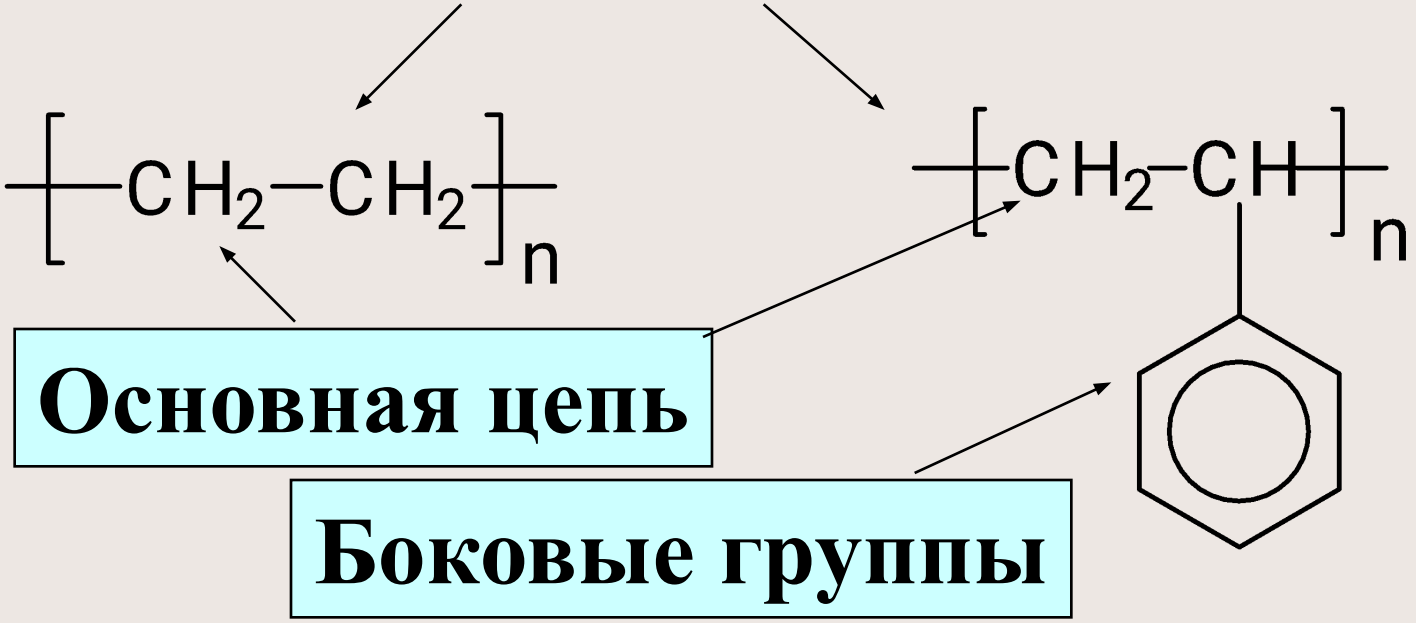
Нуклеотиды

5

Классификация полимеров по природе мономерного звена

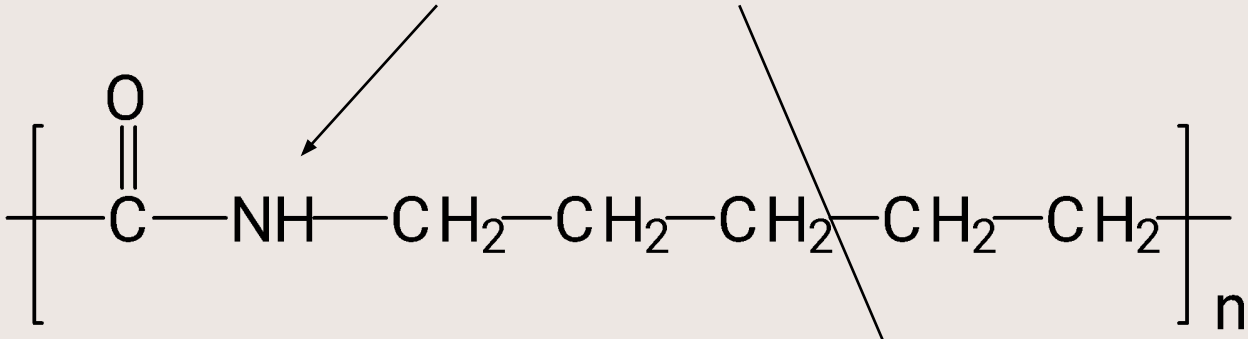
- **Органические**
  - **Синтетические**
    - **Карбоцепные**

(полиэтилен, полистирол)



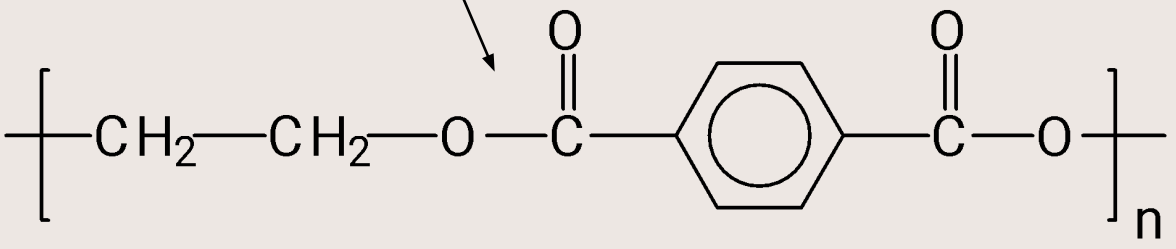
Классификация полимеров по природе мономерного звена

- **Органические**
  - **Синтетические**
    - **Гетероцепные**
    - (полиамиды, полиэфиры)



найлон

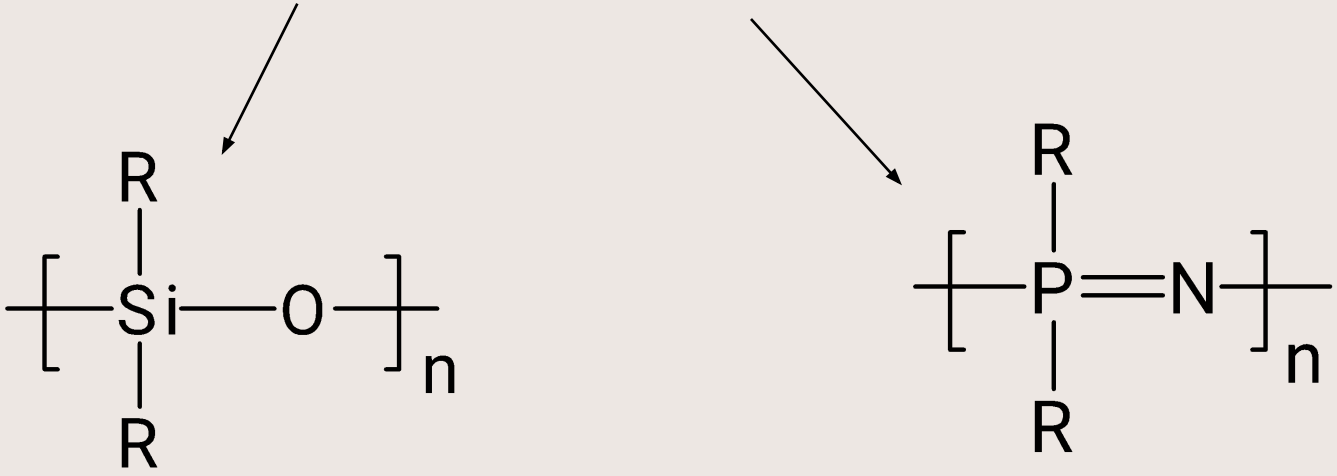
лавсан



Классификация полимеров по природе мономерного звена

- **Неорганические**
  - **Элементоорганические**

(силоксаны, полифосфазены)



Классификация полимеров по природе мономерного звена

- **Неорганические**
  - **Неорганические**

(полифосфаты, полисиликаты)

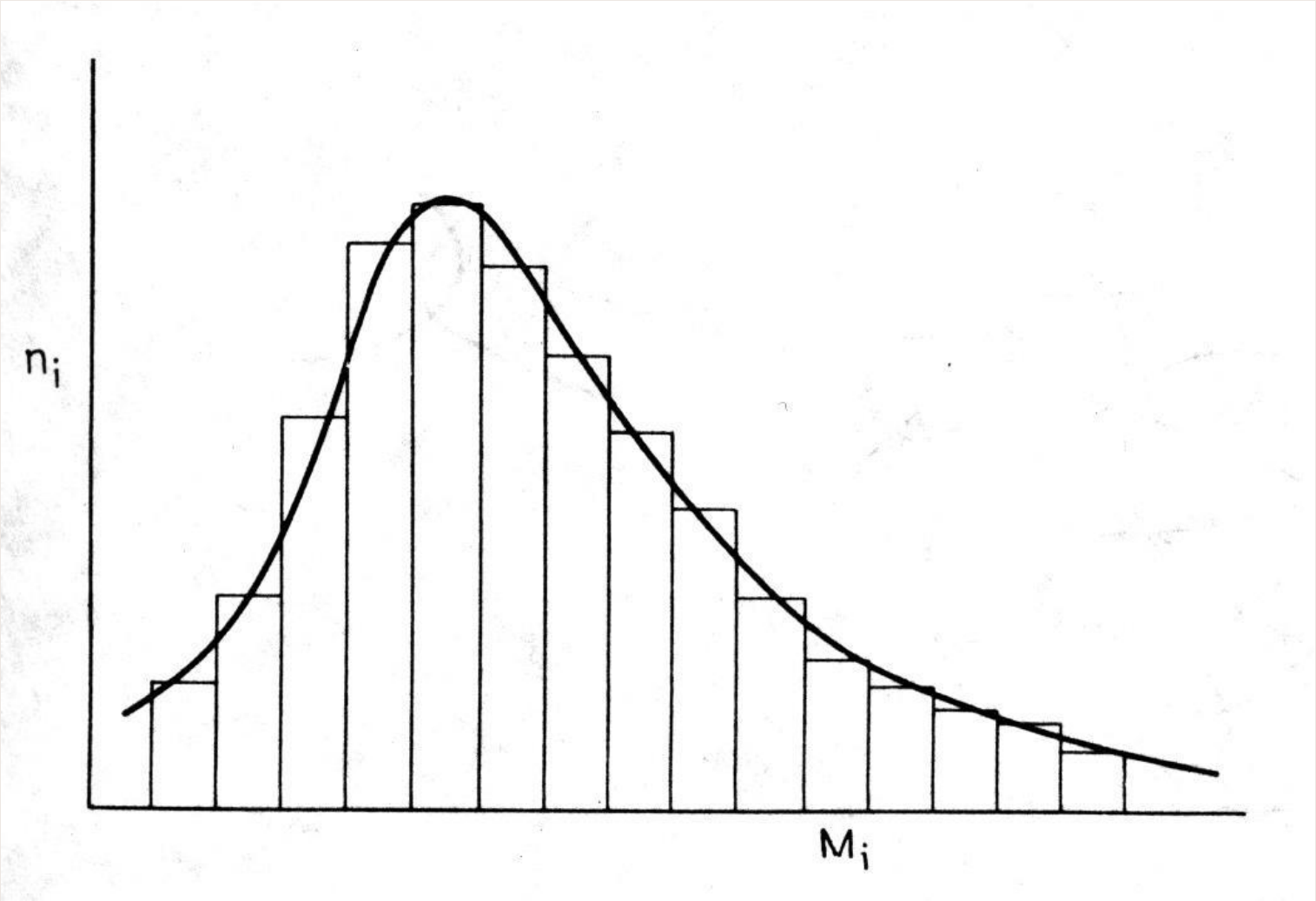
Синтетические полимеры. Методы получения.

- **Радикальная полимеризация** (цепной статистический процесс)
- **Ионная полимеризация** (стереорегулярный каталитический процесс)
- **Поликонденсация** (химические реакции многофункциональных мономеров с выделением низкомолекулярных продуктов)
- **Полиприсоединение** (химические реакции многофункциональных мономеров без выделения низкомолекулярных продуктов)

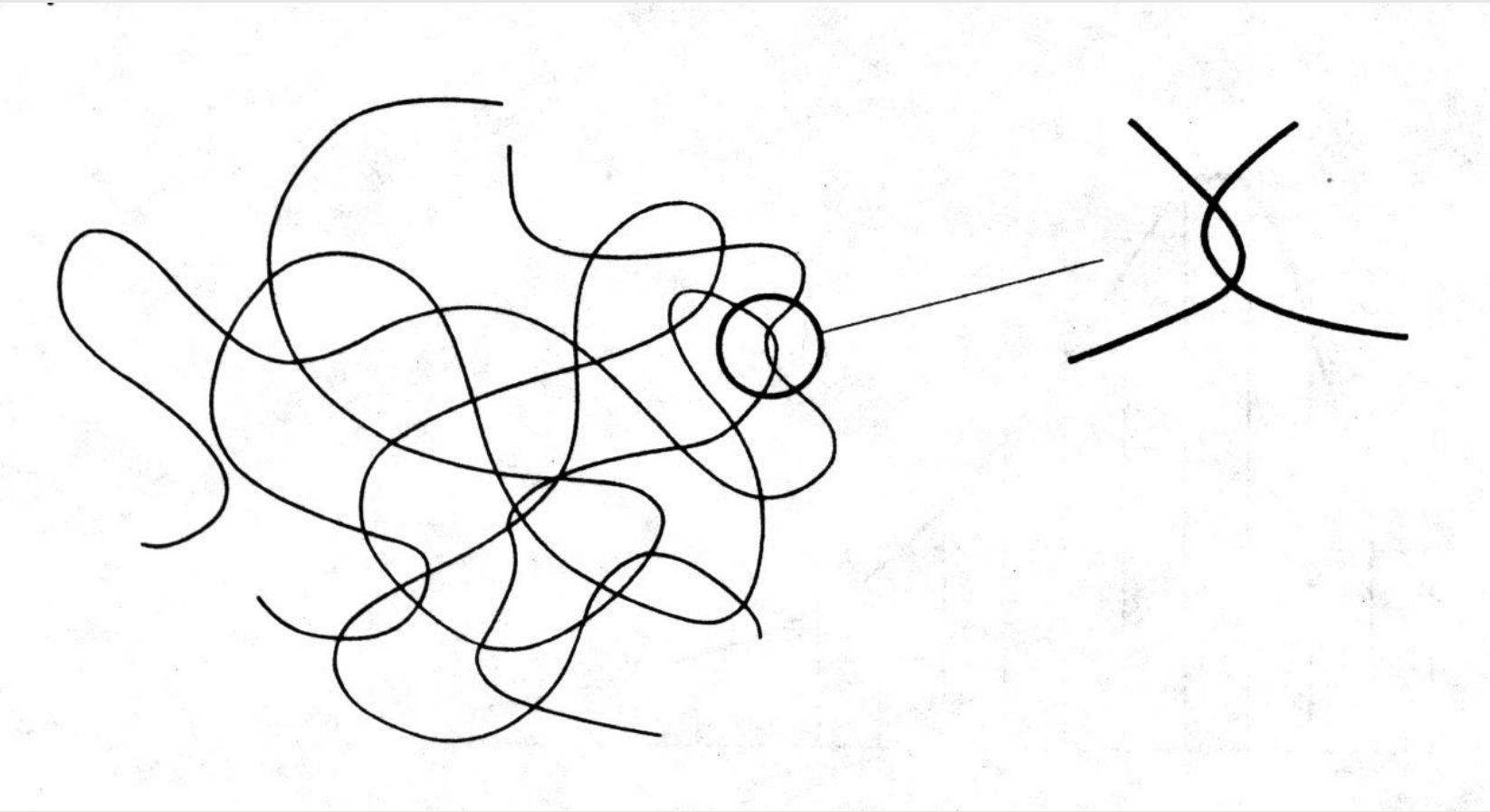
Зависимость состояния полимеров этилена от степени полимеризации

n (C_2H_4)	Молекулярная масса	Состояние при 25°С
1	28	газ
6	170	жидкость
200	5600	парафины (олигомеры)
750	21000	полимер
5000	140000	полимер

Молекулярно-массовое распределение



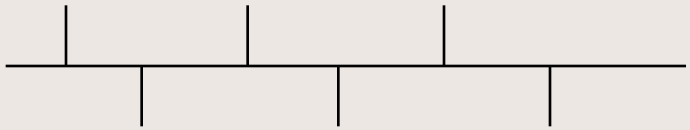
Сетка зацеплений



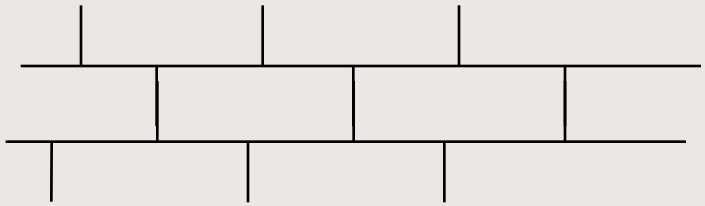
пленкообразующие свойства

Конфигурация синтетических полимеров

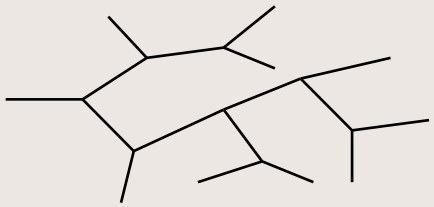
линейные



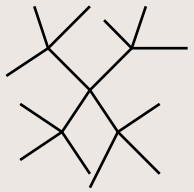
разветвленные



сшитые

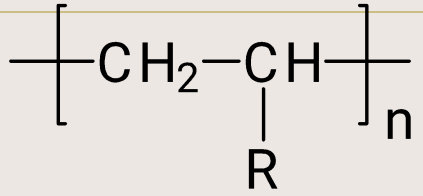


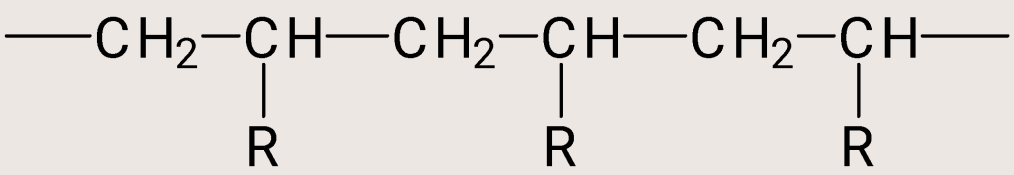
сверхразветвленные



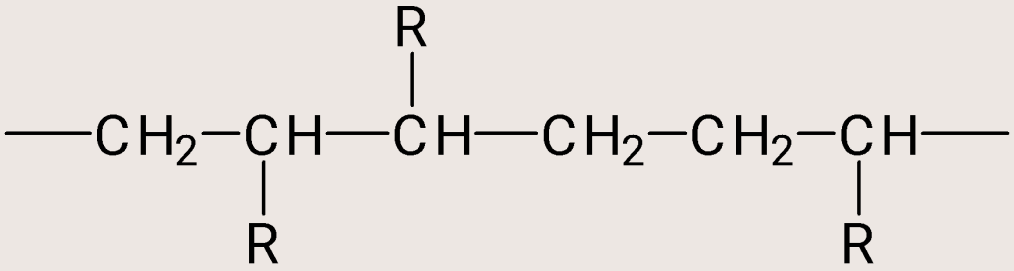
дендримеры

Нерегулярности цепи

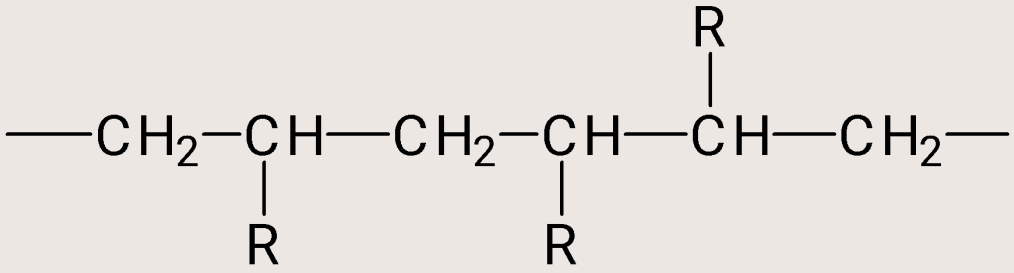




голова к хвосту

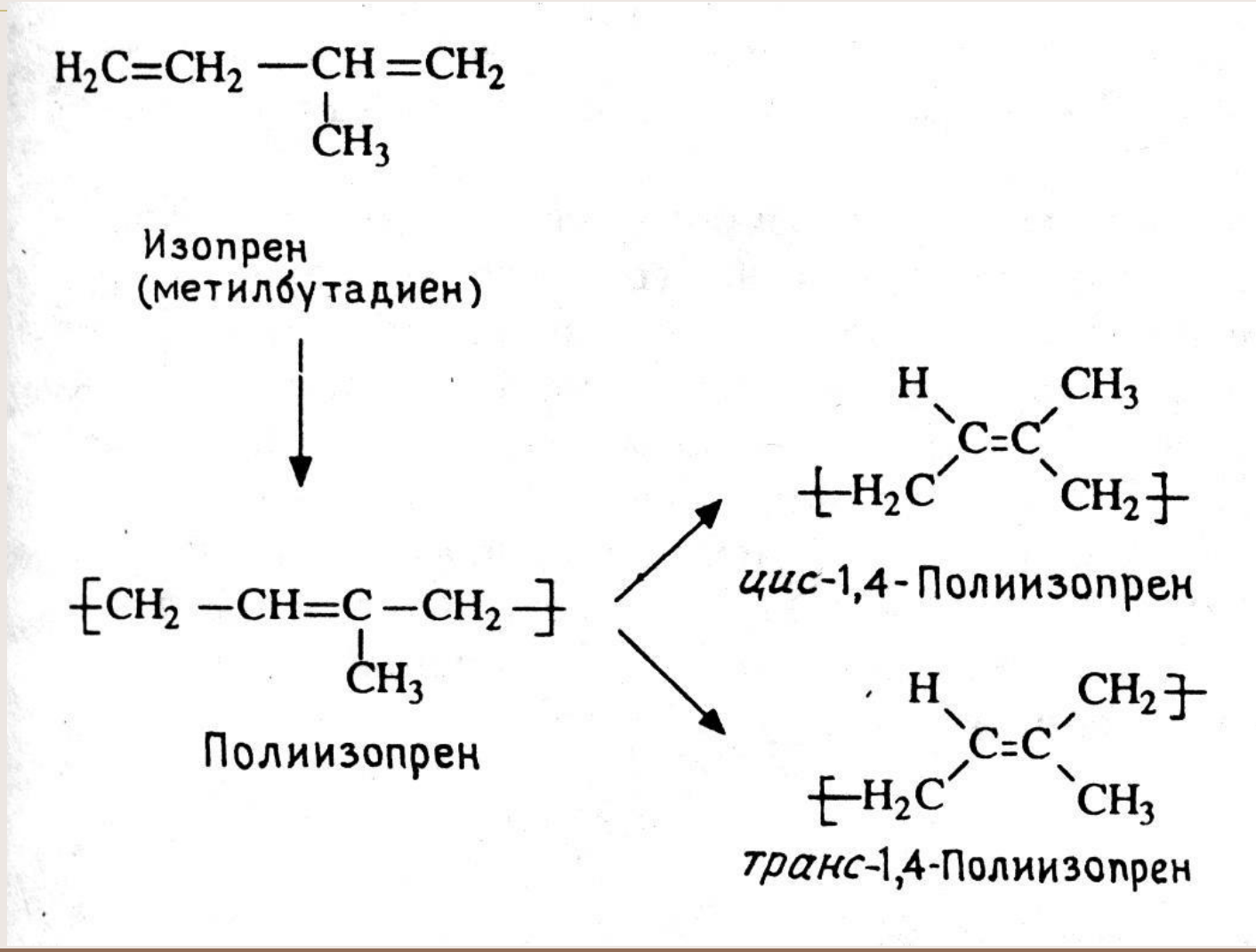


голова к голове

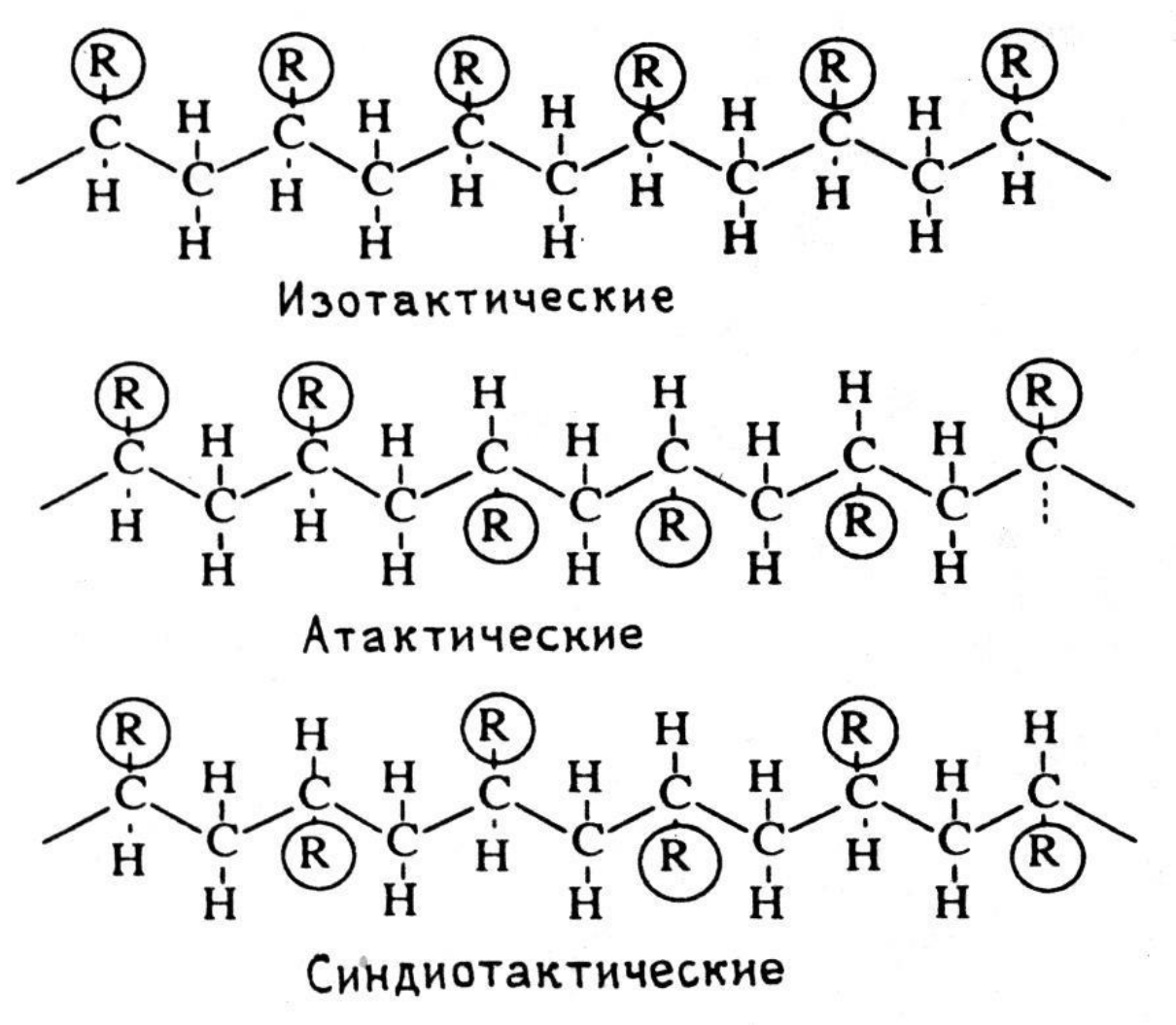


смесь

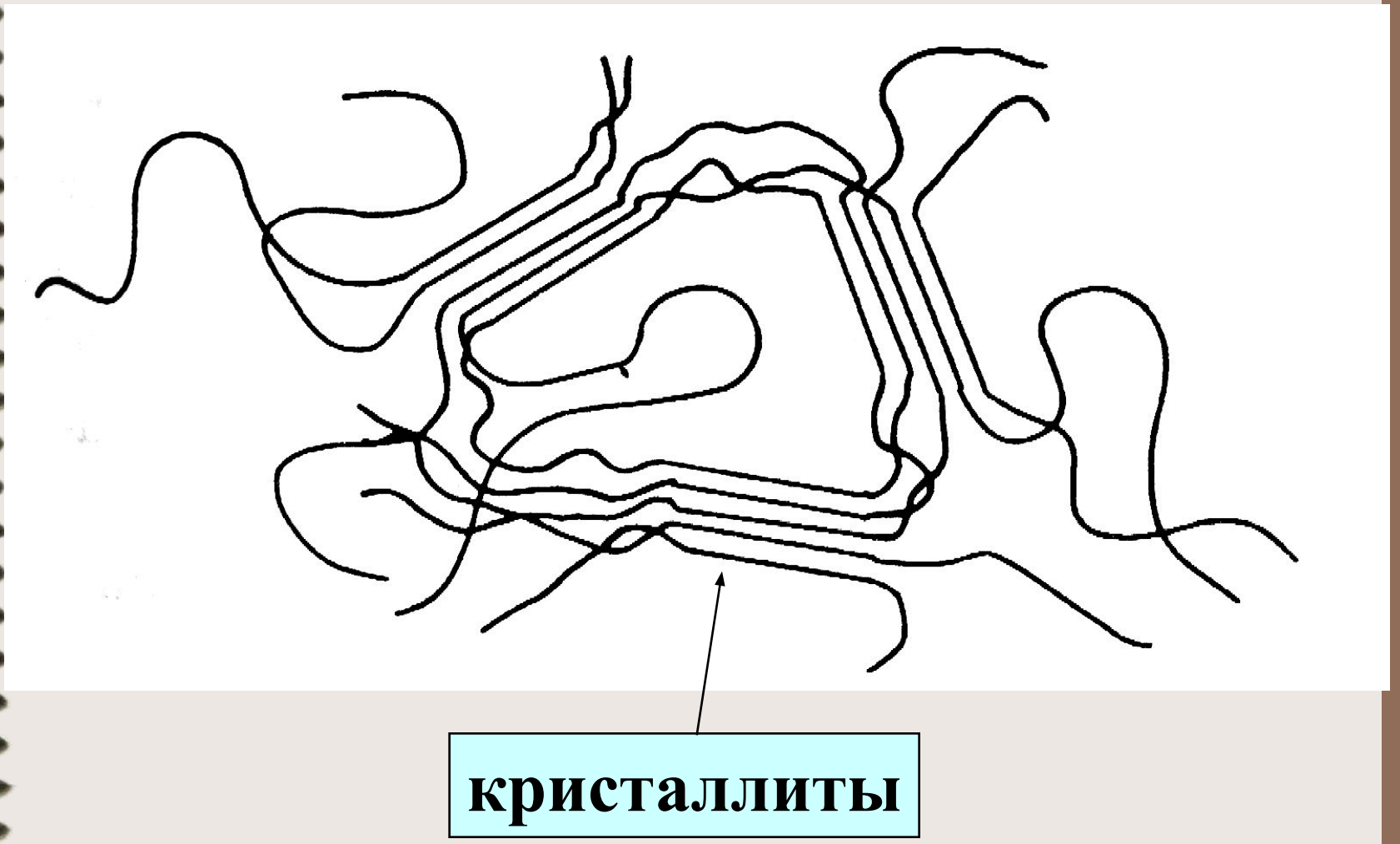
Цис- транс- изомерия



Стереоизомерия



Кристалличность



Конфигурация синтетических полимеров

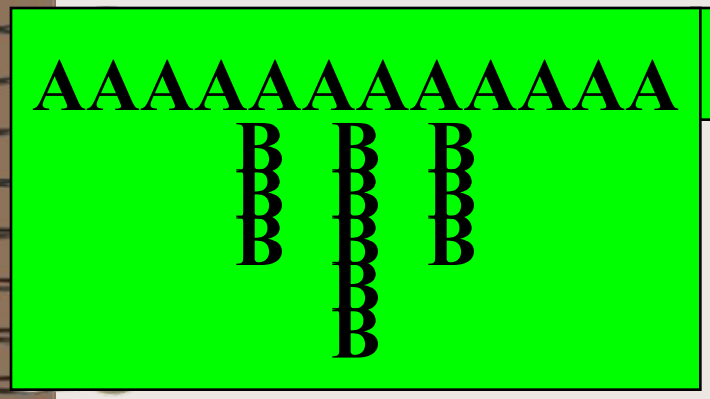
Гомополимеры

Сополимеры

АААААААА **АВАВАВАВ** **Чередующиеся**

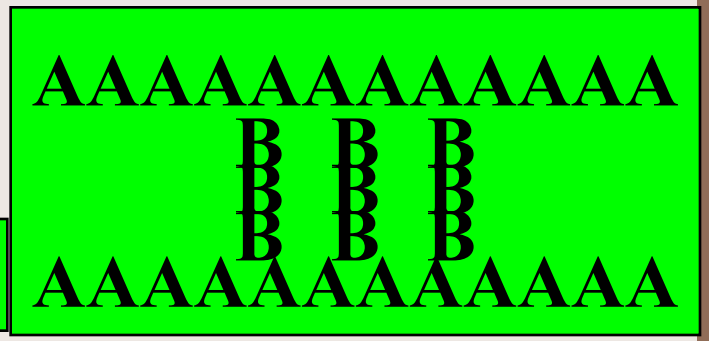
АААВАВВАВАААВВА **Статистические**

ААААААААВВВВВВВВ **Блок-сополимеры**



Привитые

Сшитые



Фазовый состав полимеров

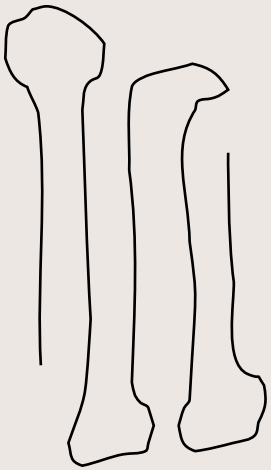
- **Однофазные** (полностью аморфные, статистические сополимеры, совместимые смеси, изотропные расплавы)
- **Гетерофазные** (частично-кристаллические, блочные, привитые, жидкокристаллические, несовместимые смеси, наполненные композиты)

Конформации линейной макромолекулы

статистический клубок

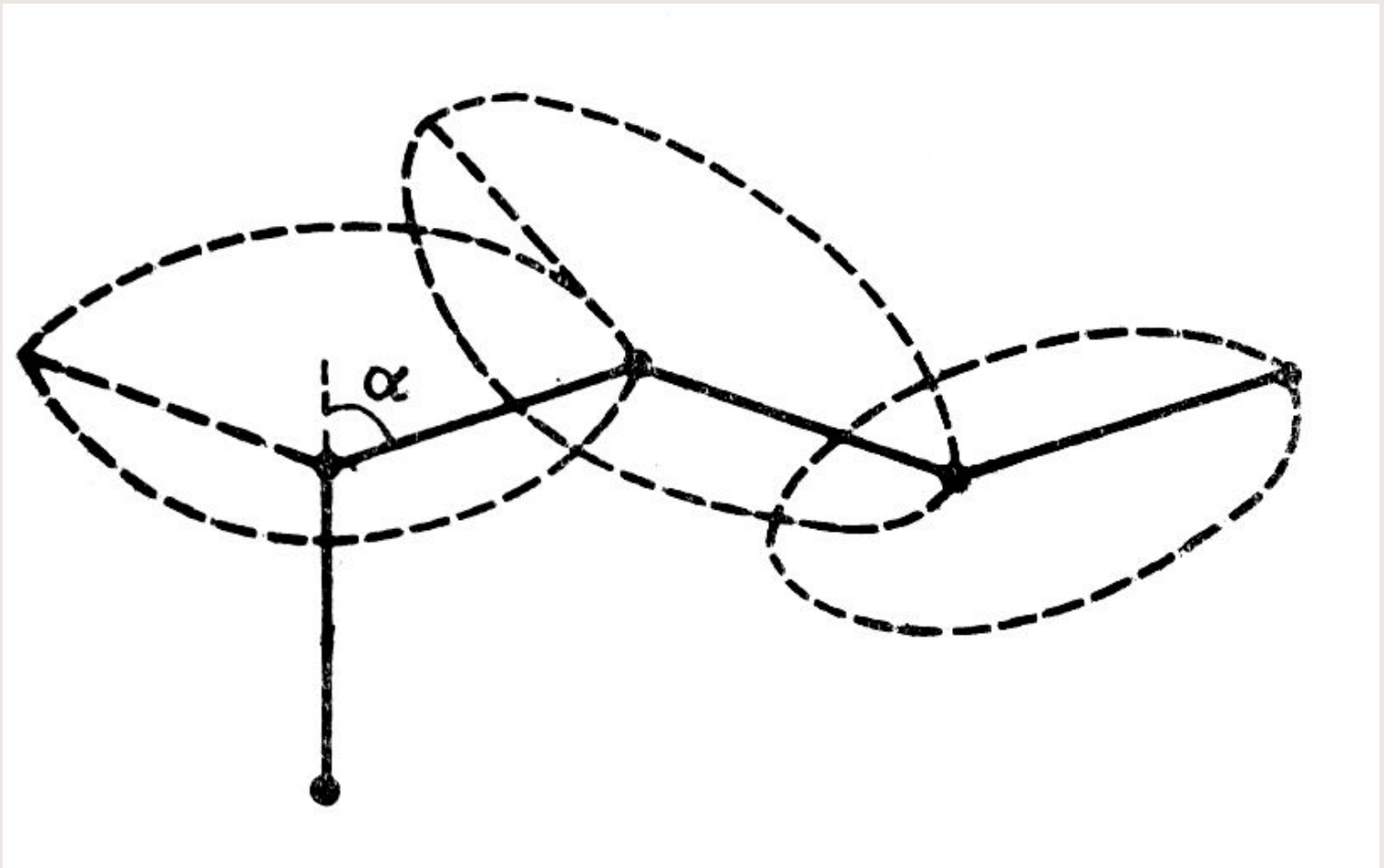
глобула

стержень



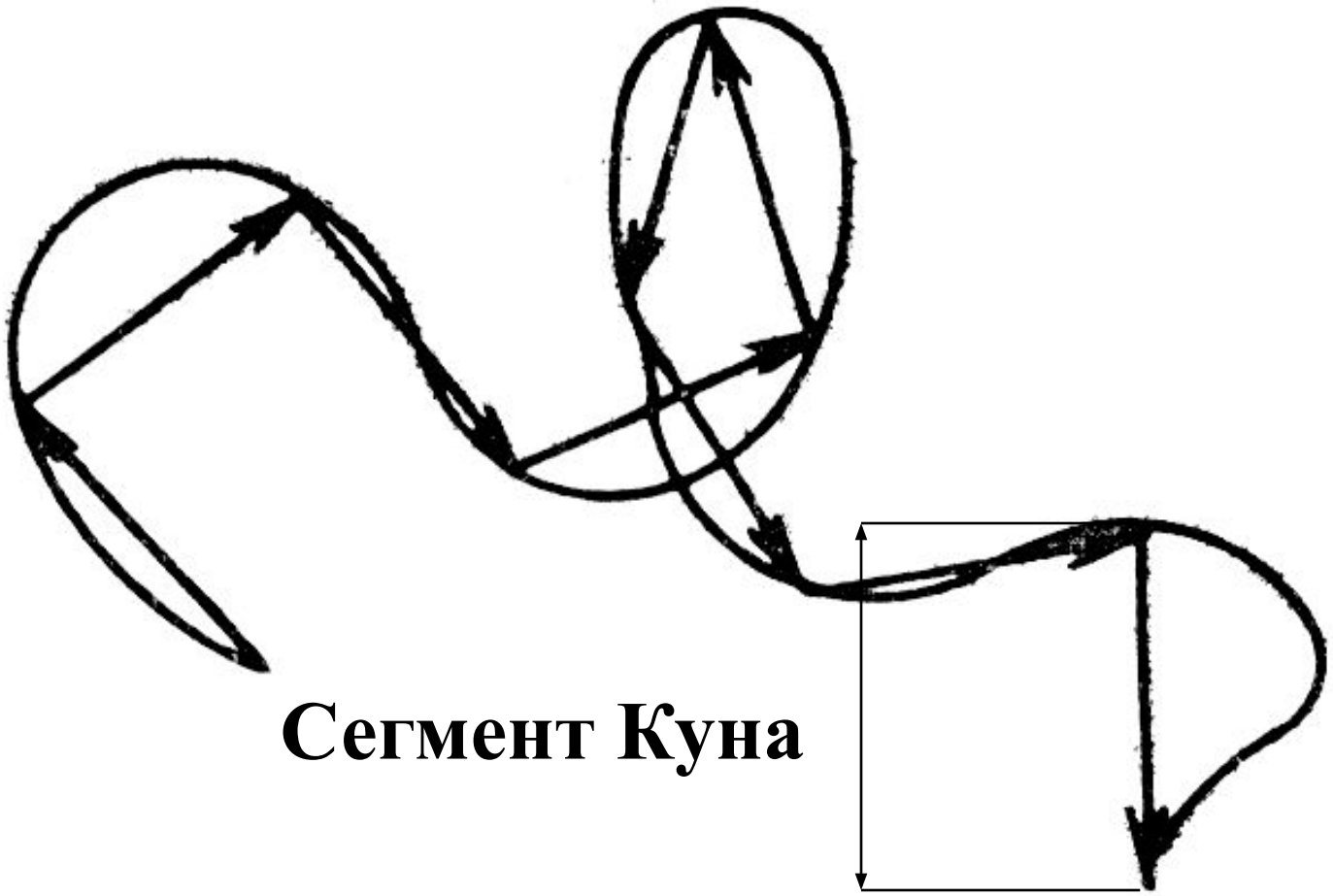
складчатая

Гибкость свободно-сочлененной цепи



Вращение участка цепи, ограниченное валентным углом α

Гибкость реальной цепи



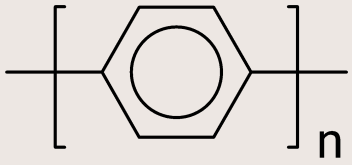
Сегмент Куна

Статистический сегмент Куна

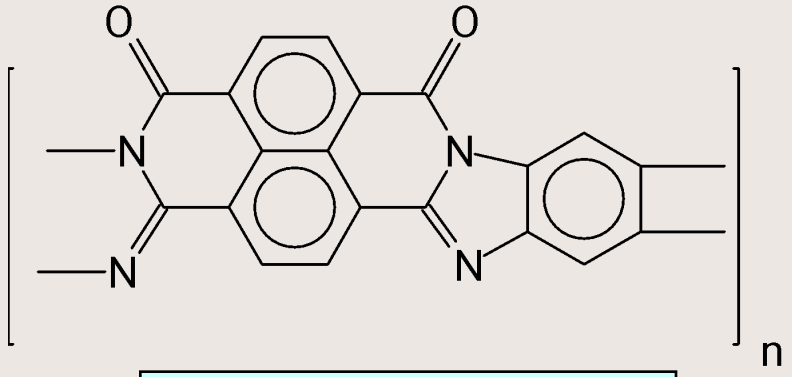
$$A_{fr} = \lim_{n \to \infty} \left(\frac{\langle R^2 \rangle}{n l_o} \right)$$

где $\langle R^2 \rangle$ - среднеквадратичное расстояние между концами цепи полимера, усредненное по всем возможным конформациям, величина nl_o - контурная длина цепи - параметр, не зависящий от ее конформации, l_o - контурная длина повторяющейся структурной единицы (звена), n – степень полимеризации

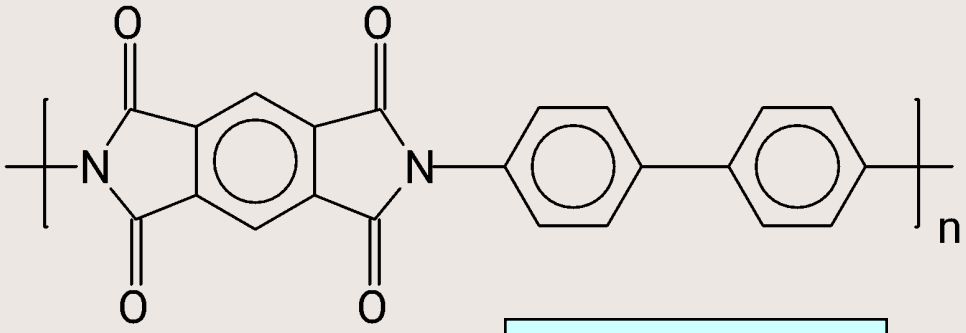
Сверхжесткие полимеры



полифенилен



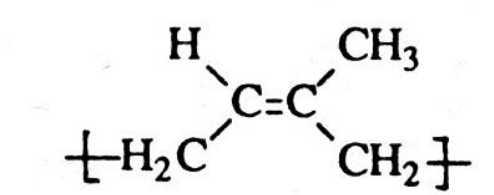
полипирролон



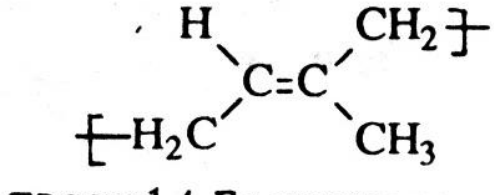
полиимид

ДНК

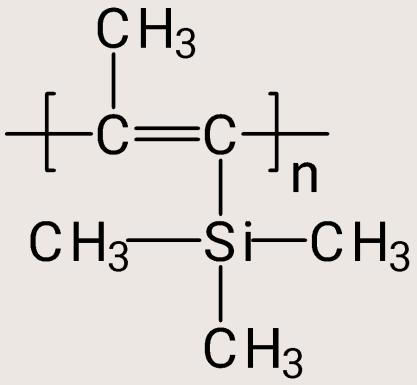
Заторможенность вращения



цис-1,4-Полиизопрен



транс-1,4-Полиизопрен



Натуральный каучук

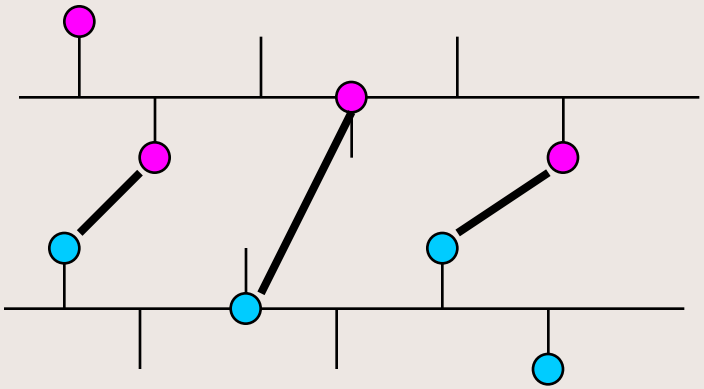
Термопласт

ПТМСП

Жесткий полимер

A_{fr}: 40 звеньев

Межцепные взаимодействия

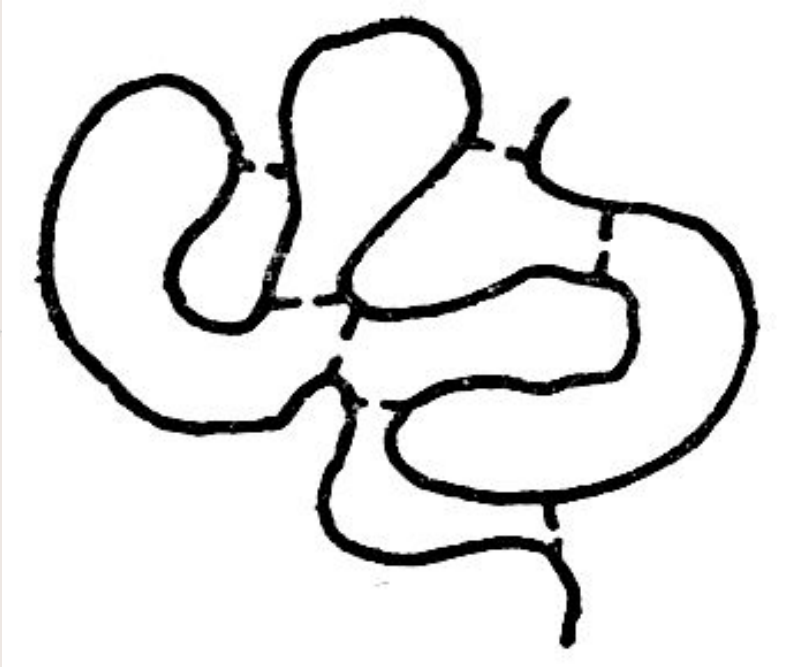


Энергия когезии

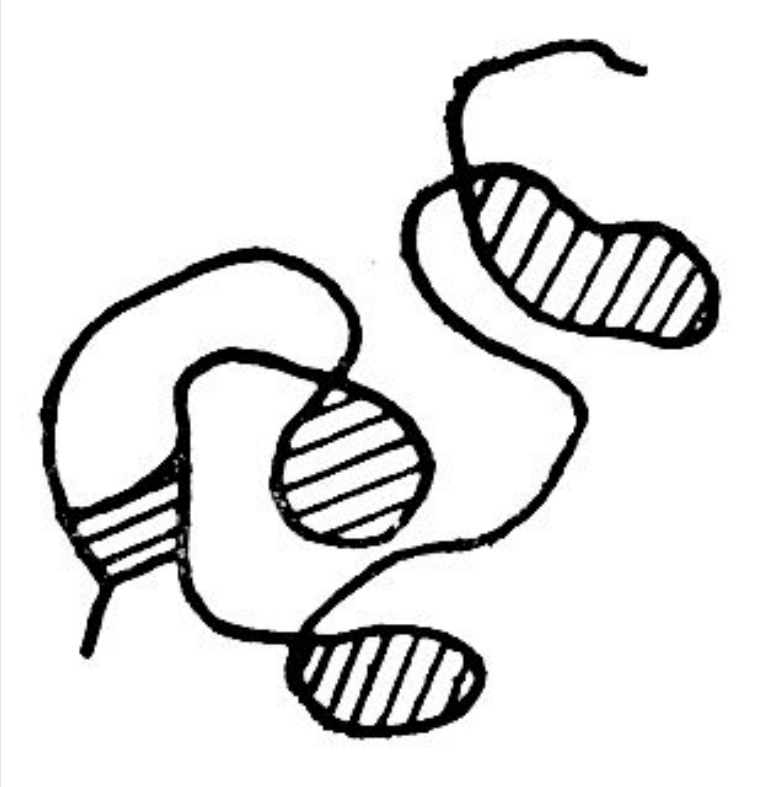
$$E_{coh}=\Delta H_0-RT$$

Тип связей	E, кДж/моль
Ковалентные	400
Ионные	400
Водородные	40
Диполь-дипольные	20
Дисперсионные	2

Внутрицепные контакты



вулканизационные



конденсационные

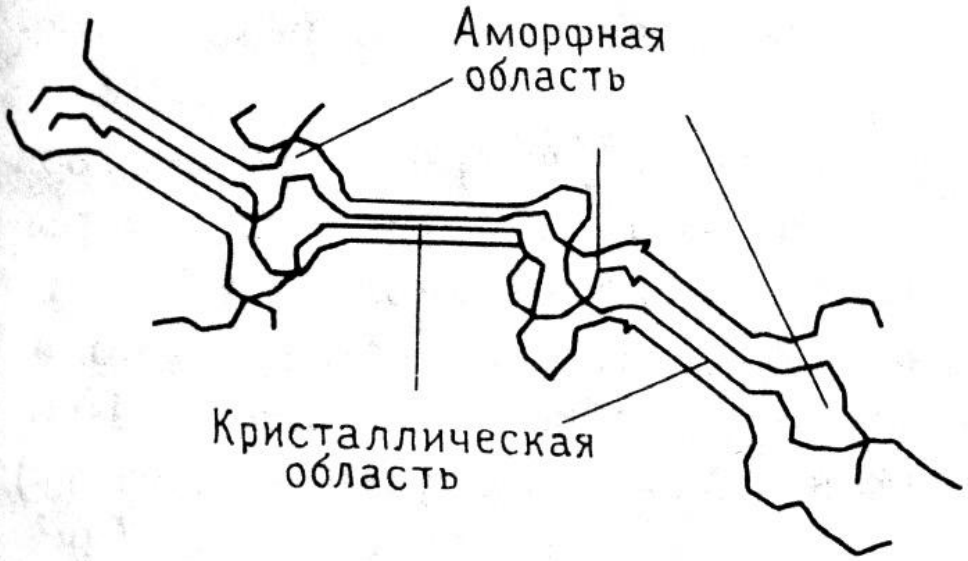
Фазовое состояние полимеров

- Кристаллическое
- Жидкокристаллическое
- Аморфное
- Изотропный расплав (раствор)

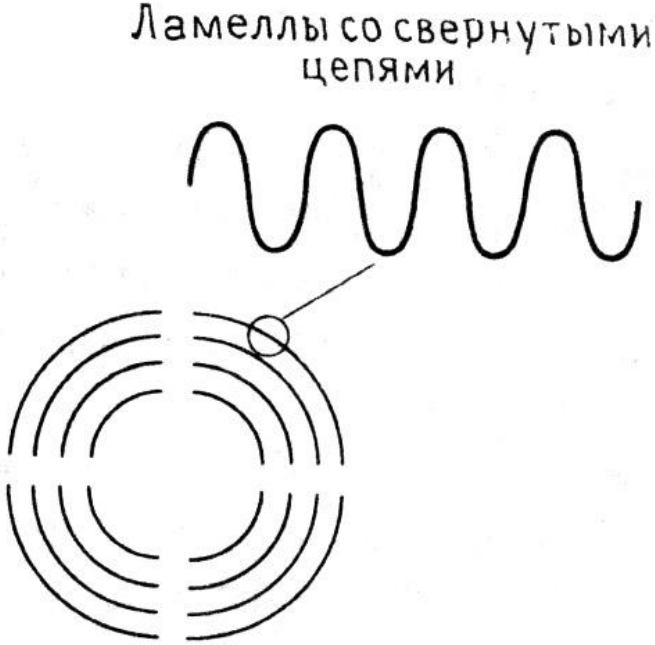
Фазовое состояние полимеров

- **Кристаллическое**

Кристаллиты

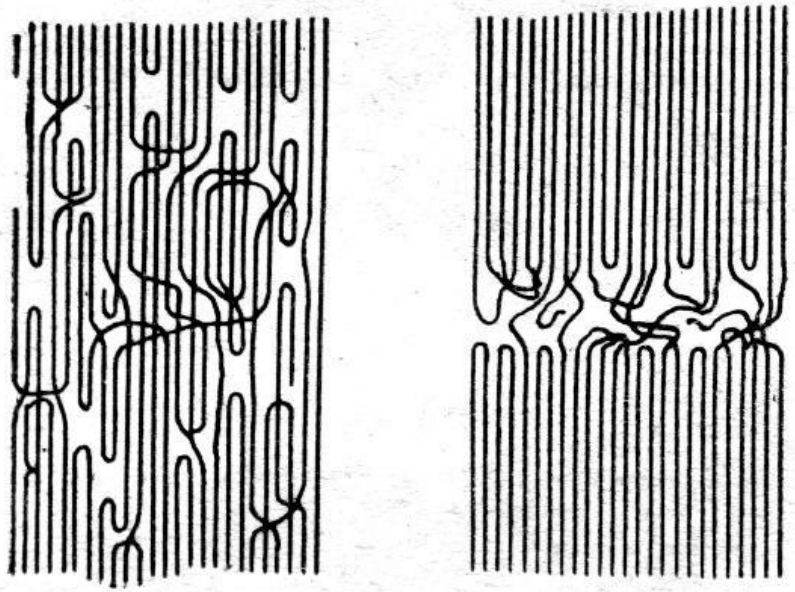


Бахромчатые мицеллы (межмолекулярные)



Сферолиты (внутримолекулярные)

Ориентация кристаллитов при вытяжке и термообработке



полиэтилен

полиамид-6

Фазовое состояние полимеров

- **Жидкокристаллическое**

Жидкие кристаллы

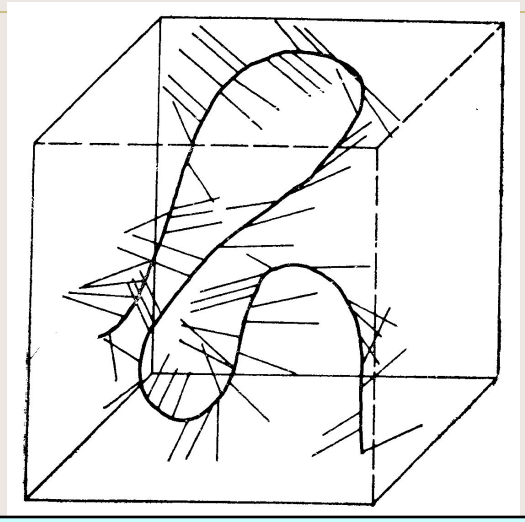
нематик

смектик

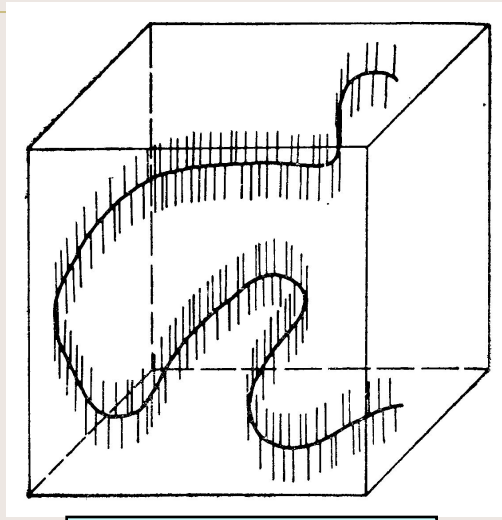
холестерик

Гребнеобразные полимеры

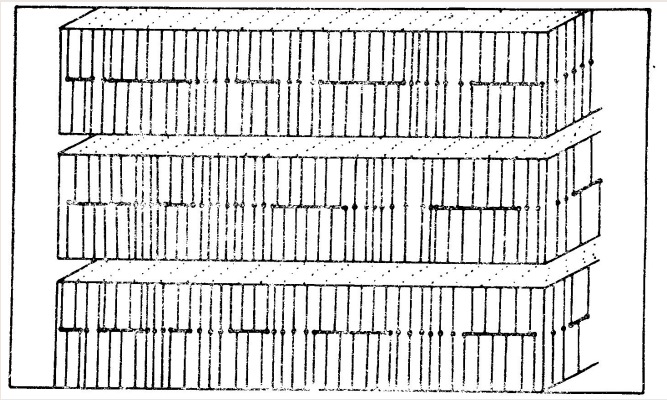
Структура фаз гребнеообразных полимеров



Изотропный расплав

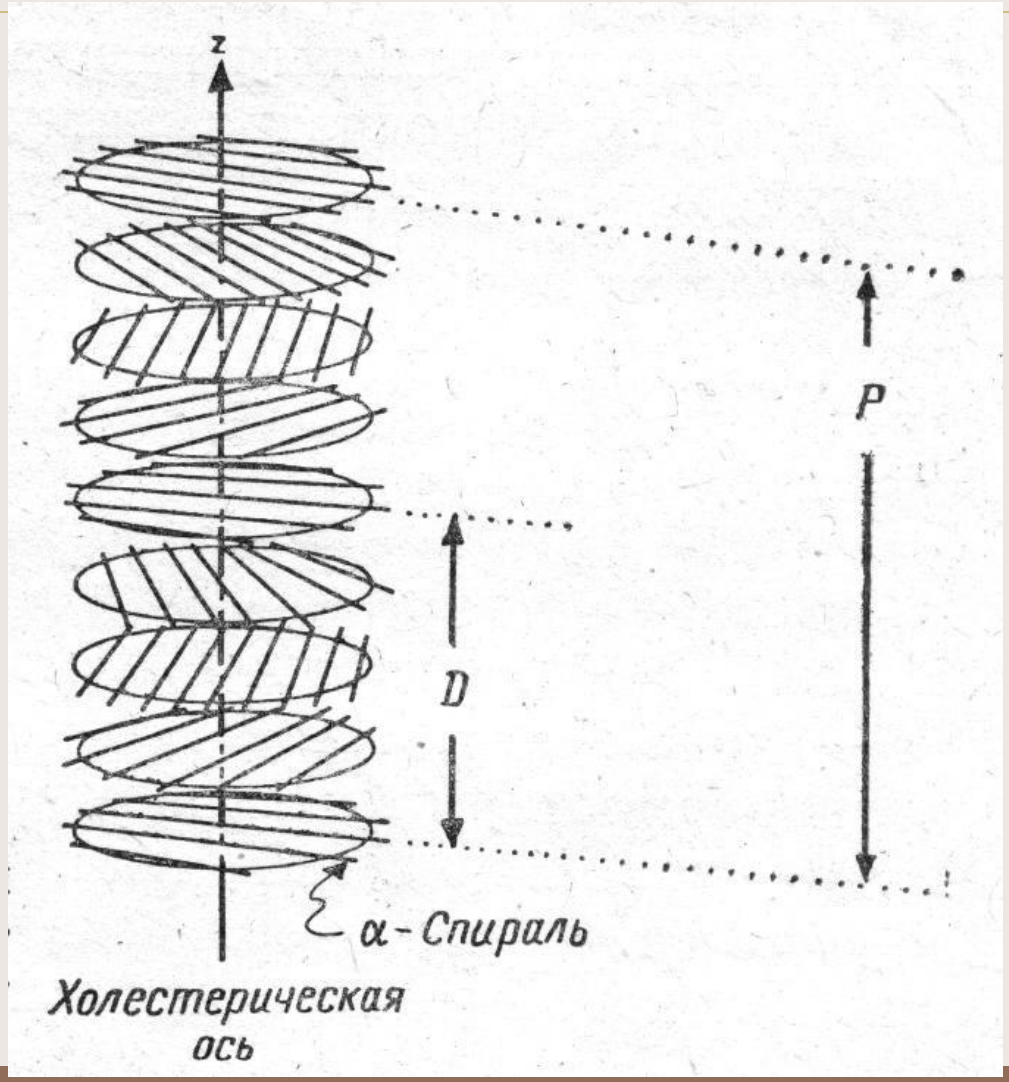


нематик



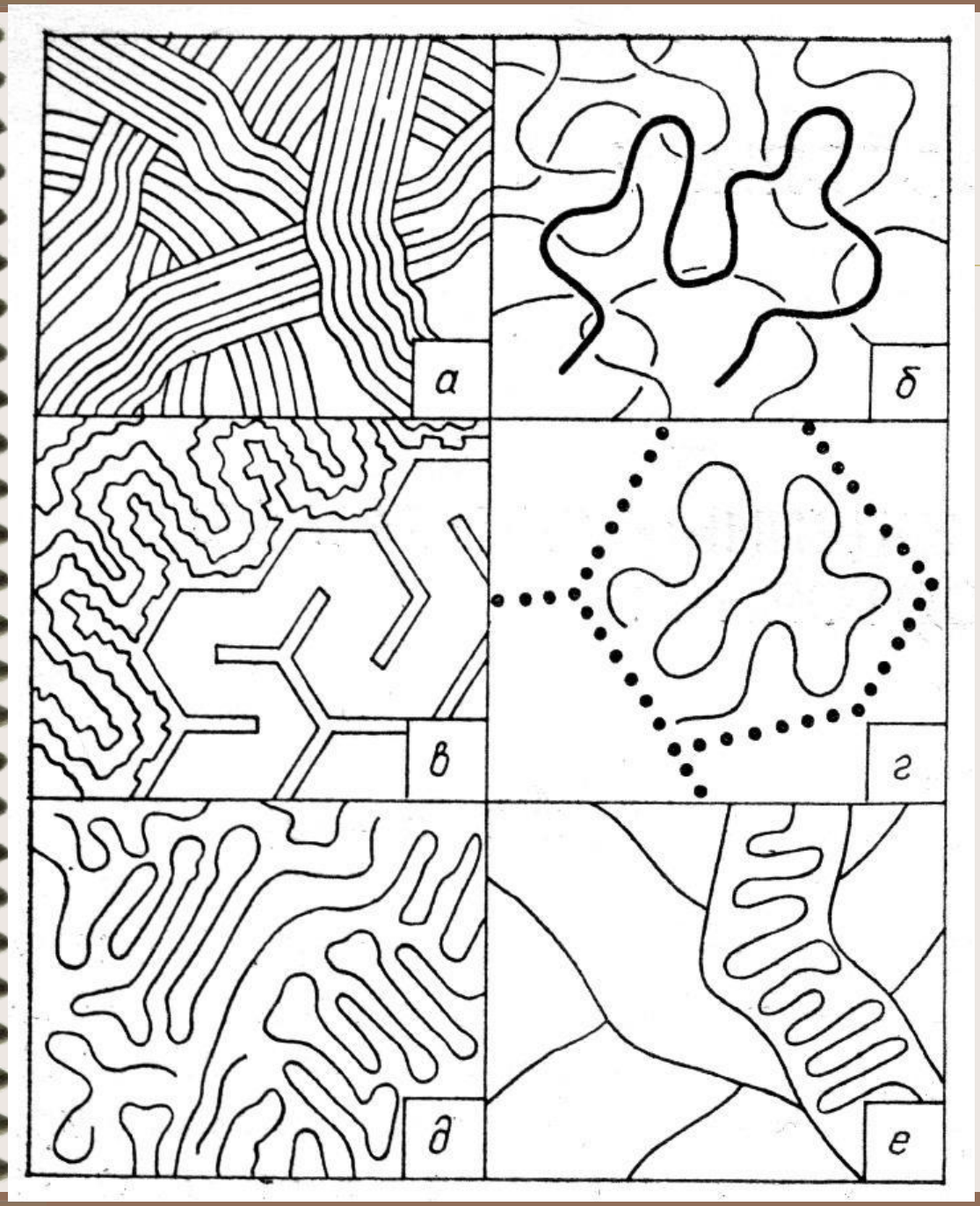
смектик

Холестерическая спираль



Фазовое состояние полимеров

- Аморфное



Модели аморфного состояния

а - пачки

б - клубки

в - меандры

г - колл. клубки

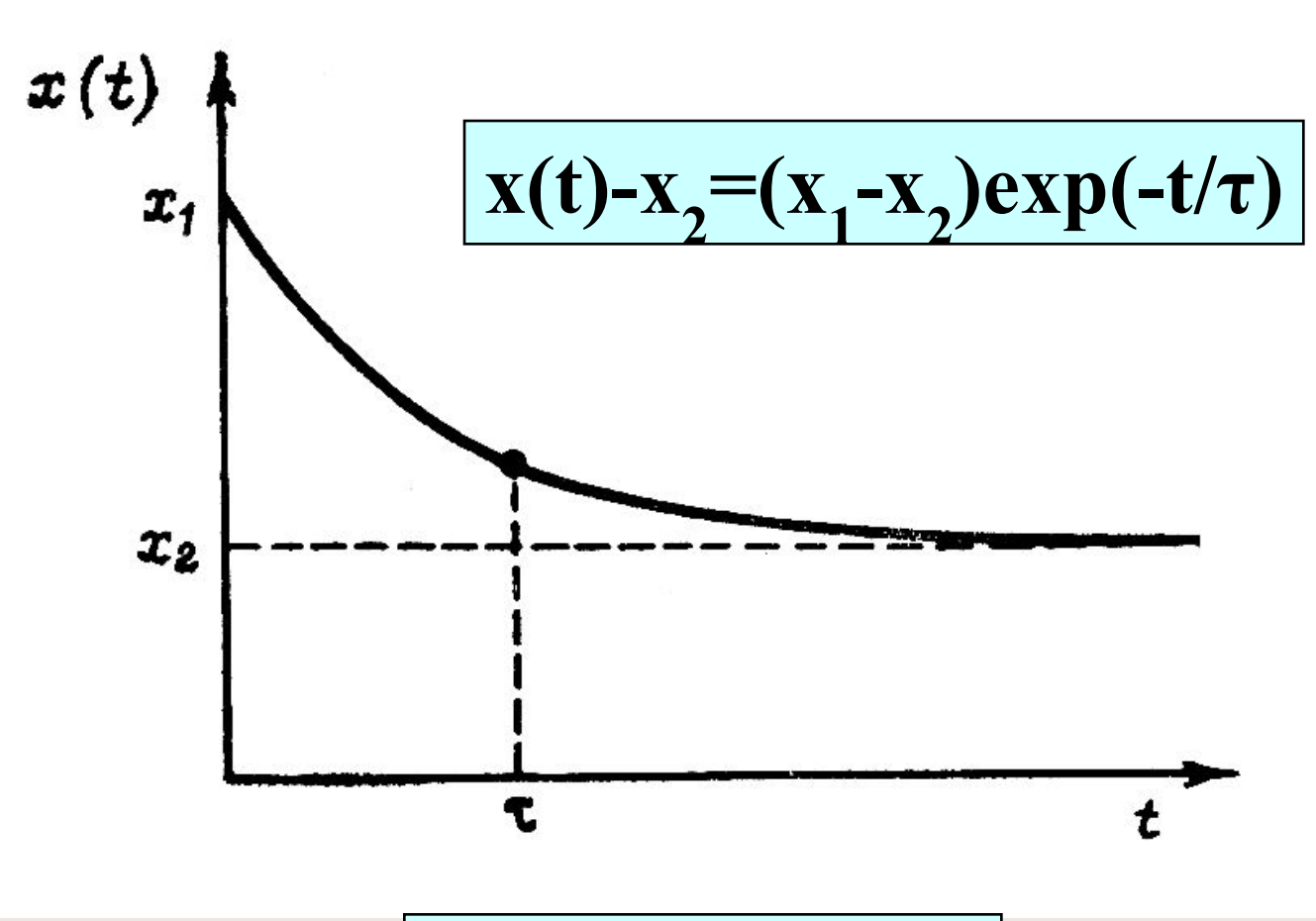
д - миц. зерна

е - сл. фибриллы

Фазовое состояние полимеров

- **Изотропный расплав (раствор)**

Релаксационные свойства полимеров



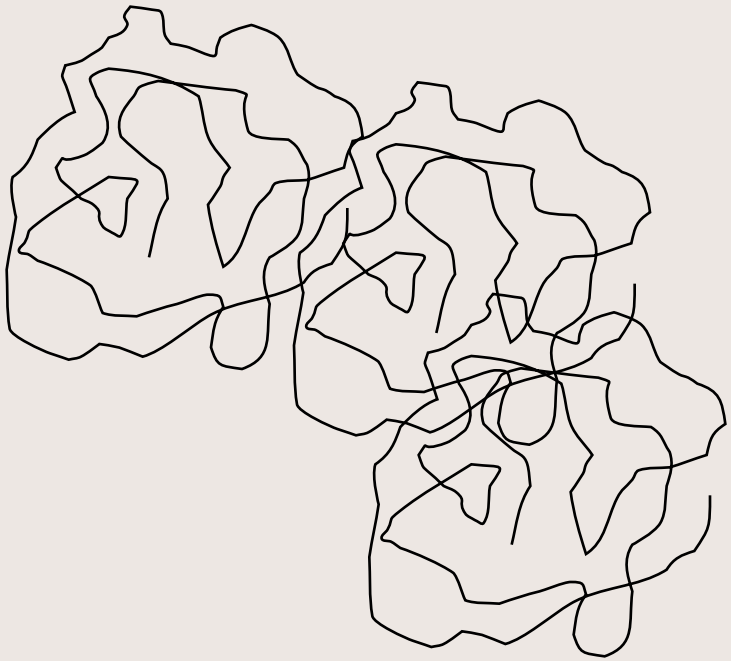
$$x(t)-x_2=(x_1-x_2)\exp(-t/\tau)$$

$$\tau_i=B_i\exp(E_i/kT)$$

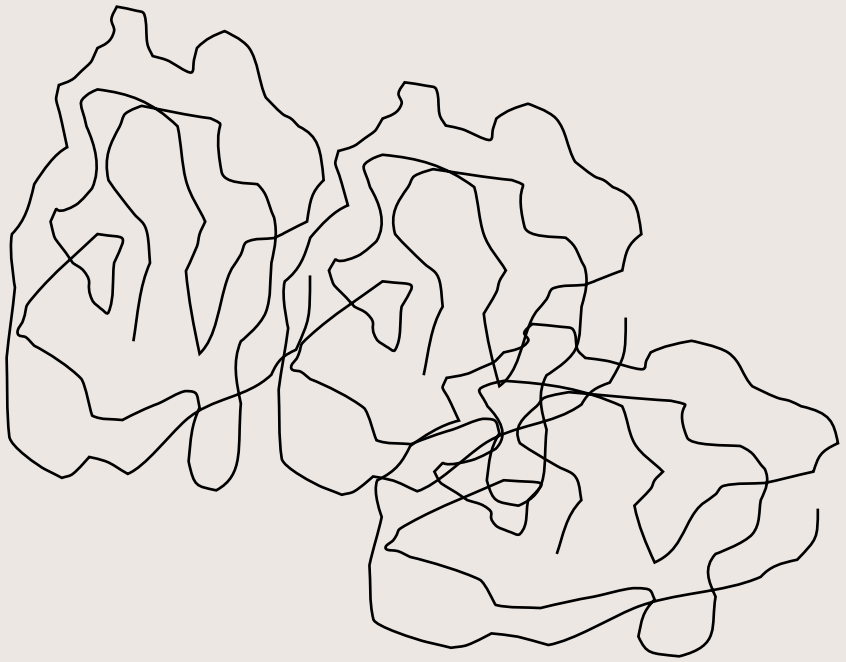
Релаксационные состояния аморфных полимеров

- **Стеклообразное** (механически-твердое, но структурно-жидкое)
- **Высокоэластическое** (структурно-жидкое с огромными обратимыми деформациями)
- **Вязкотекучее** (механически и структурно-жидкое с необратимыми деформациями)

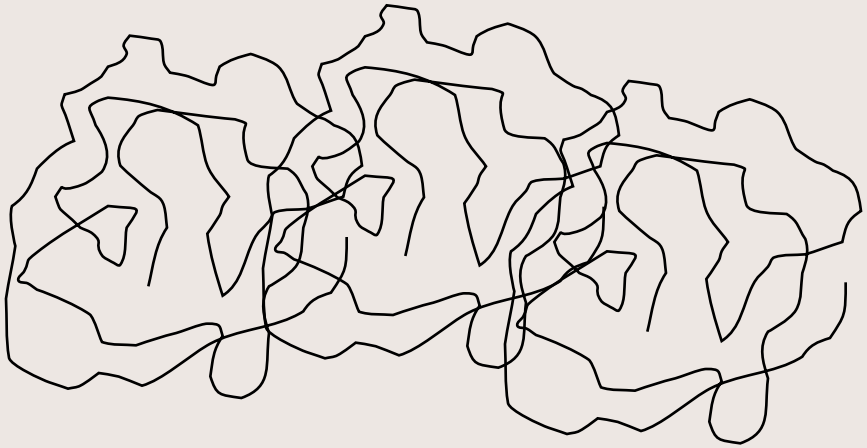
Вязкотекучее состояние



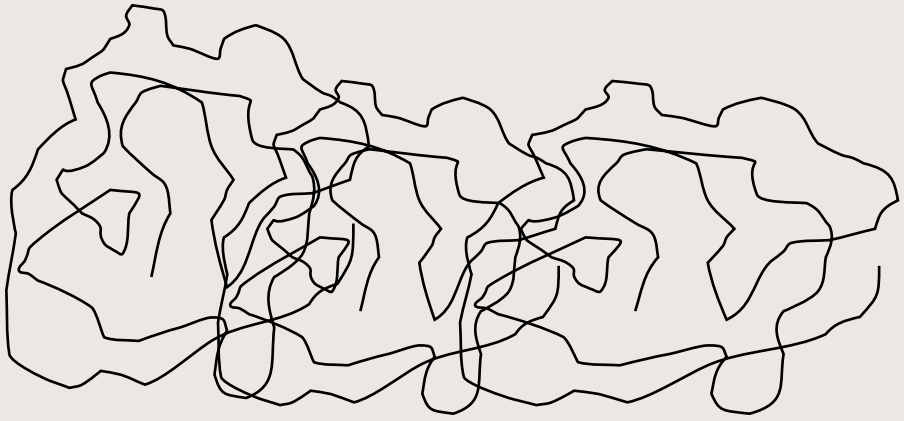
Вязкотекучее состояние



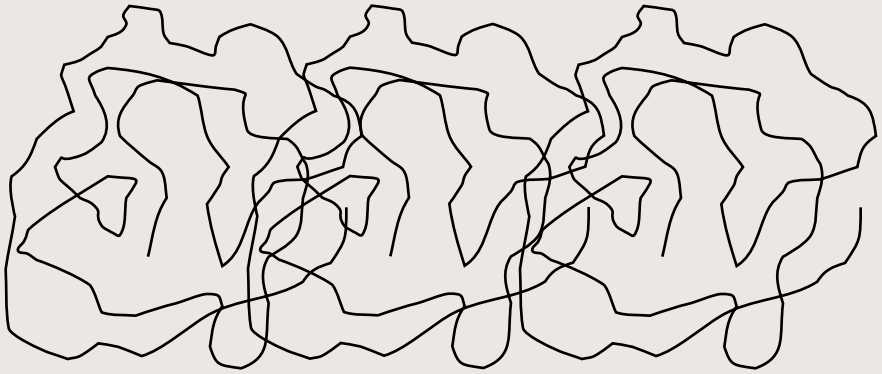
Вязкотекучее состояние



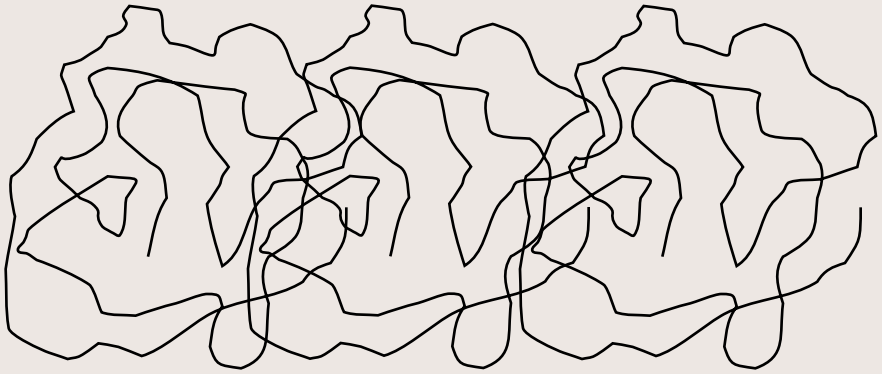
Вязкотекучее состояние



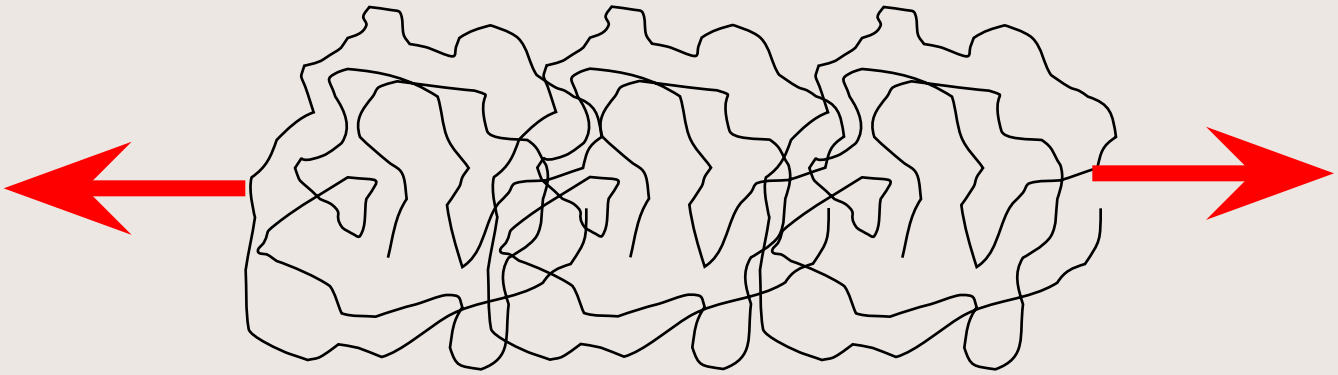
Вязкотекучее состояние



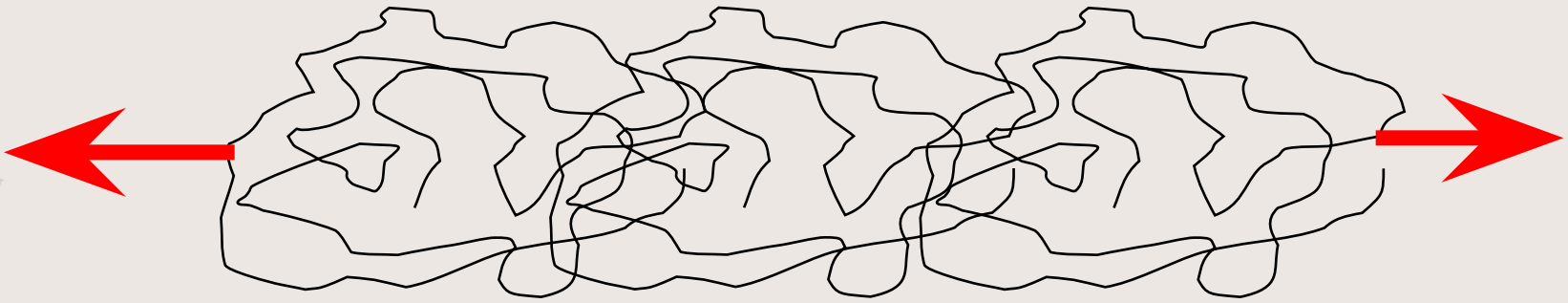
Высокоэластическое состояние



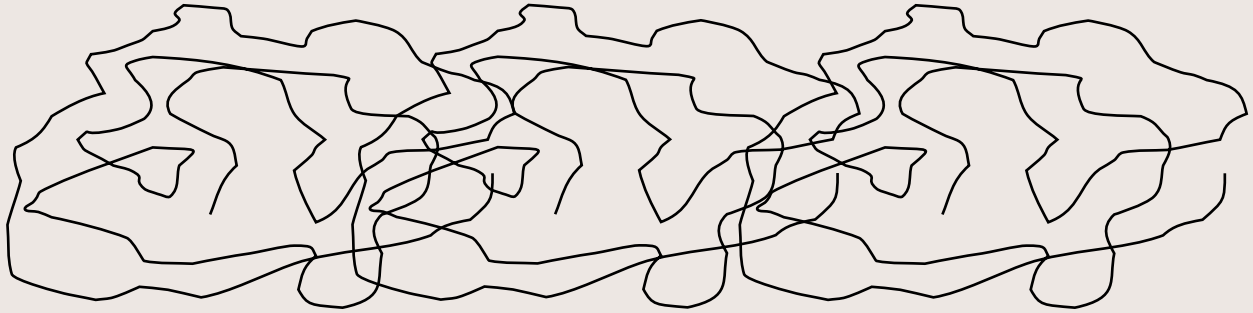
Высокоэластическое состояние



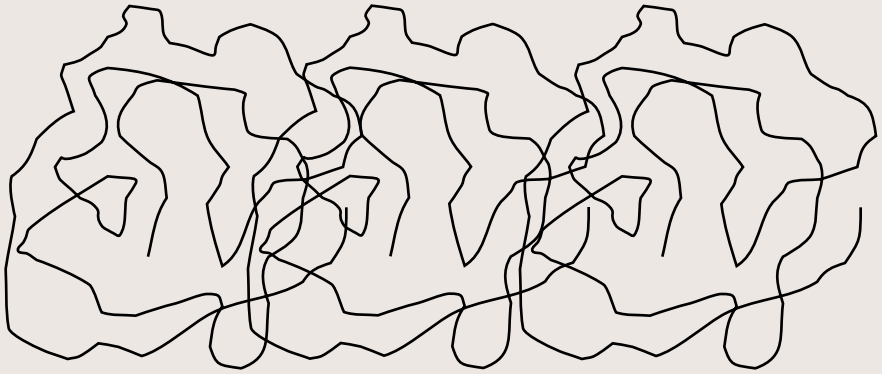
Высокоэластическое состояние



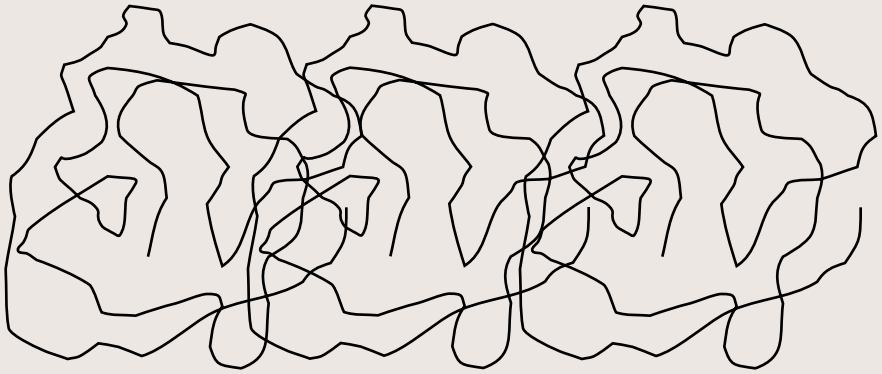
Высокоэластическое состояние



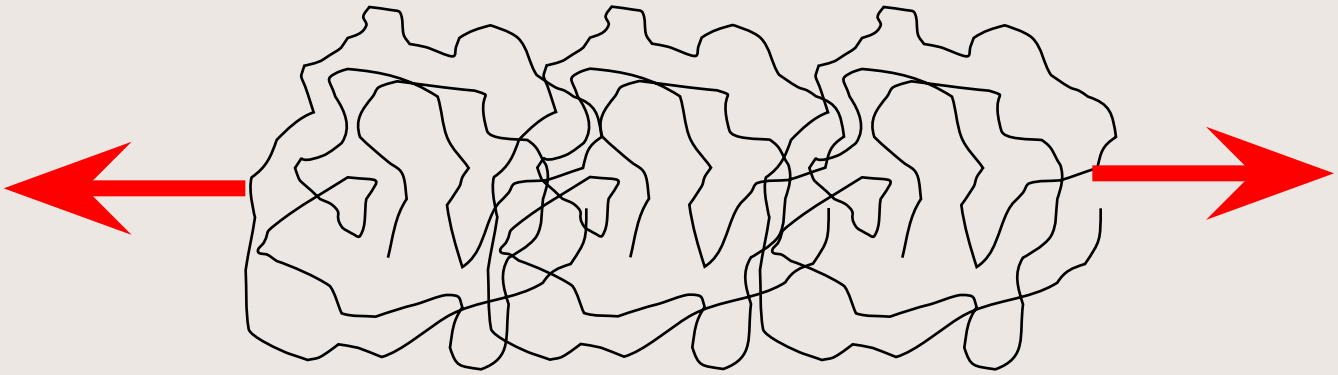
Высокоэластическое состояние



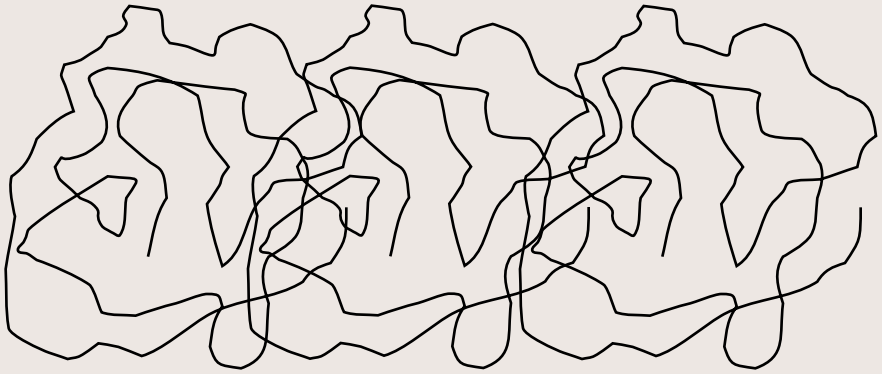
Стеклообразное состояние



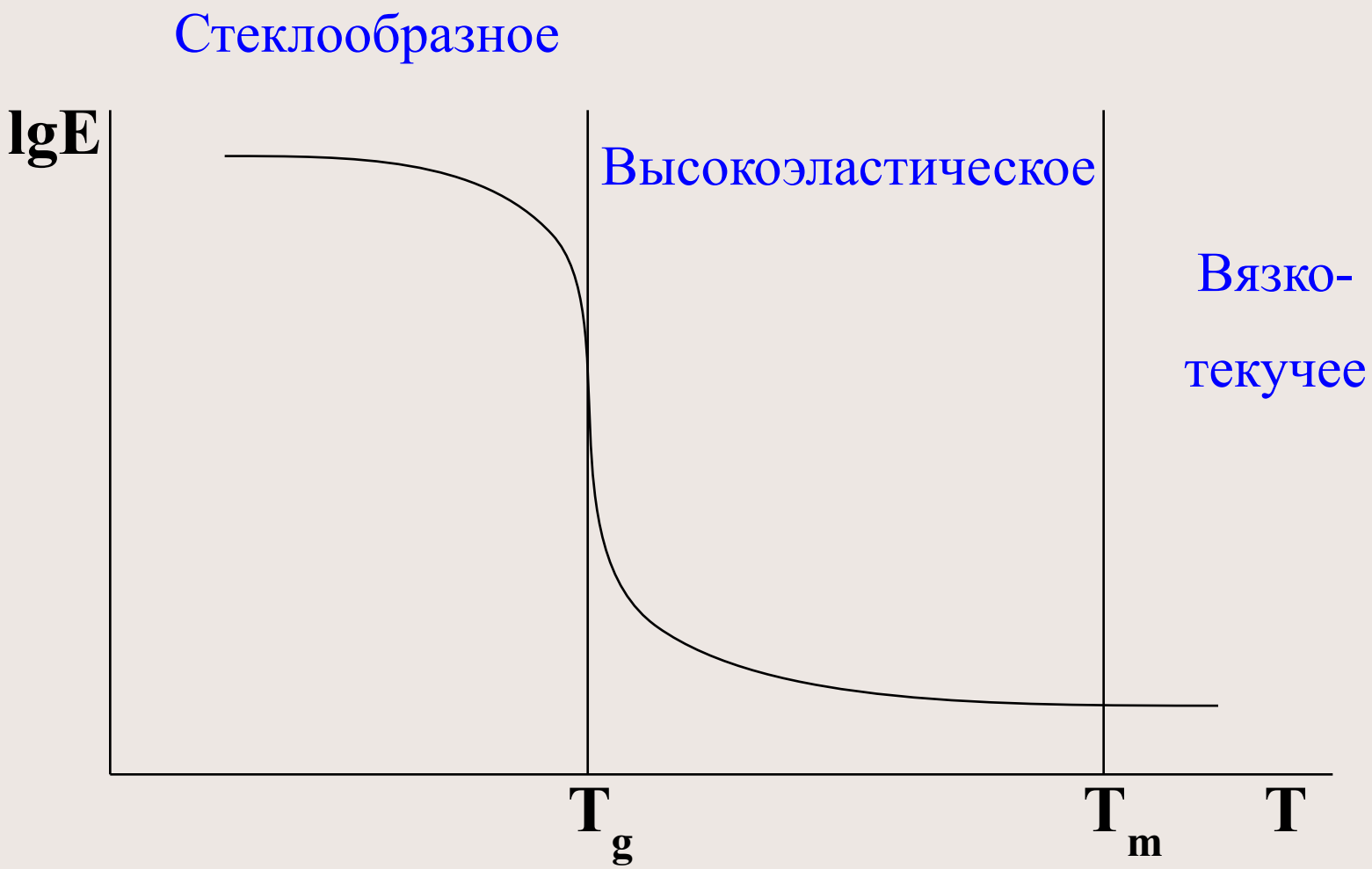
Стеклообразное состояние



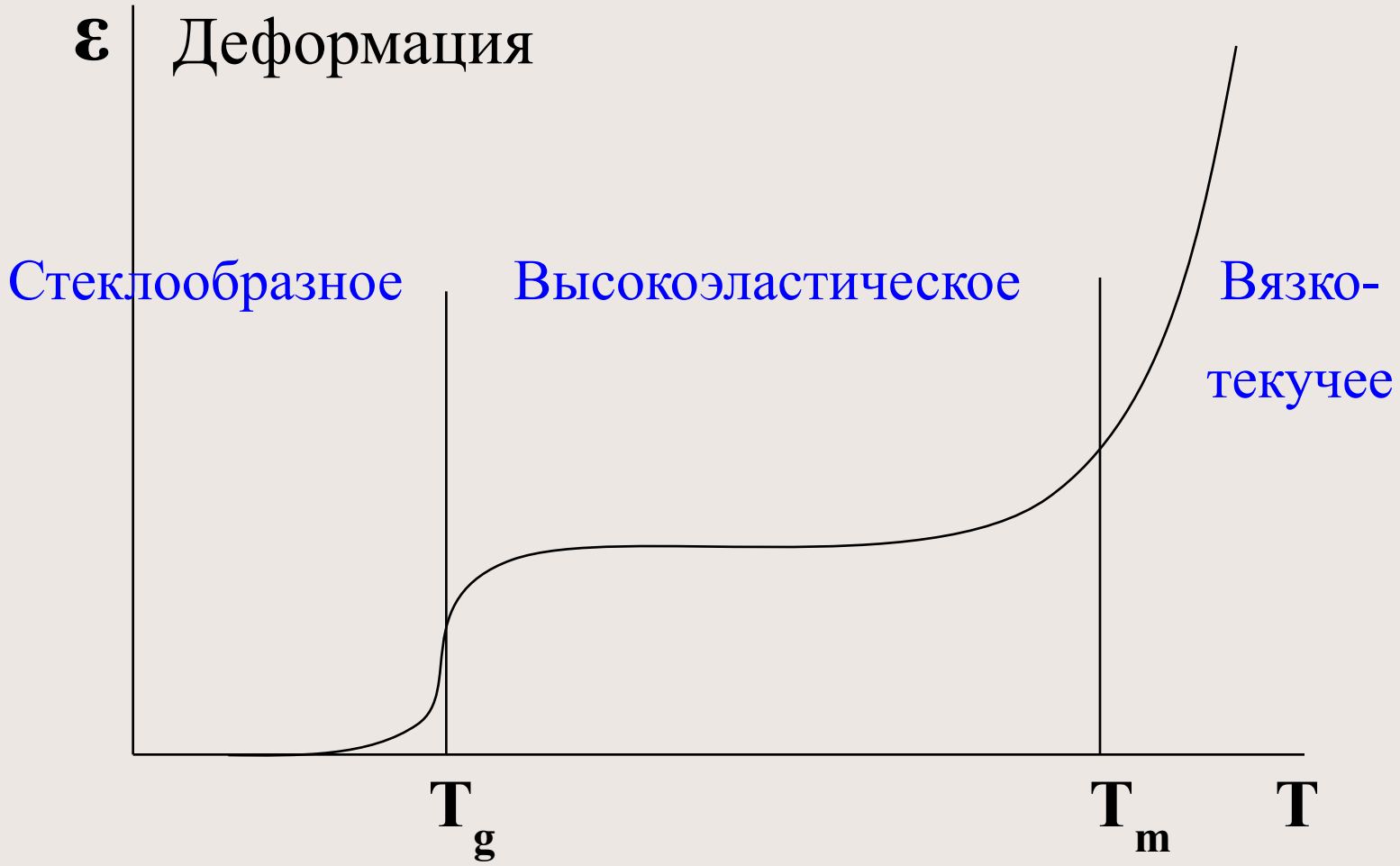
Стеклообразное состояние



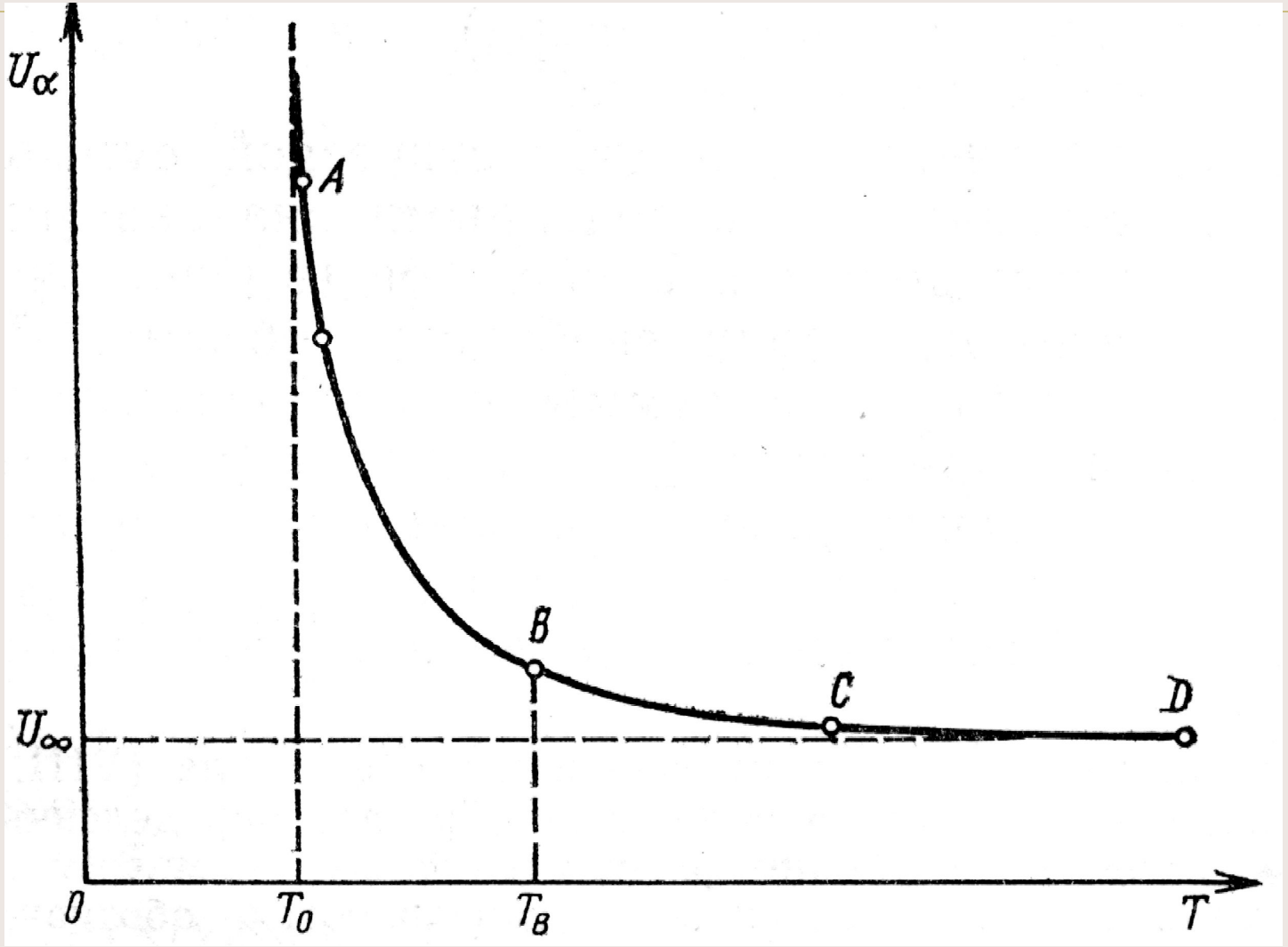
Модуль упругости аморфного полимера



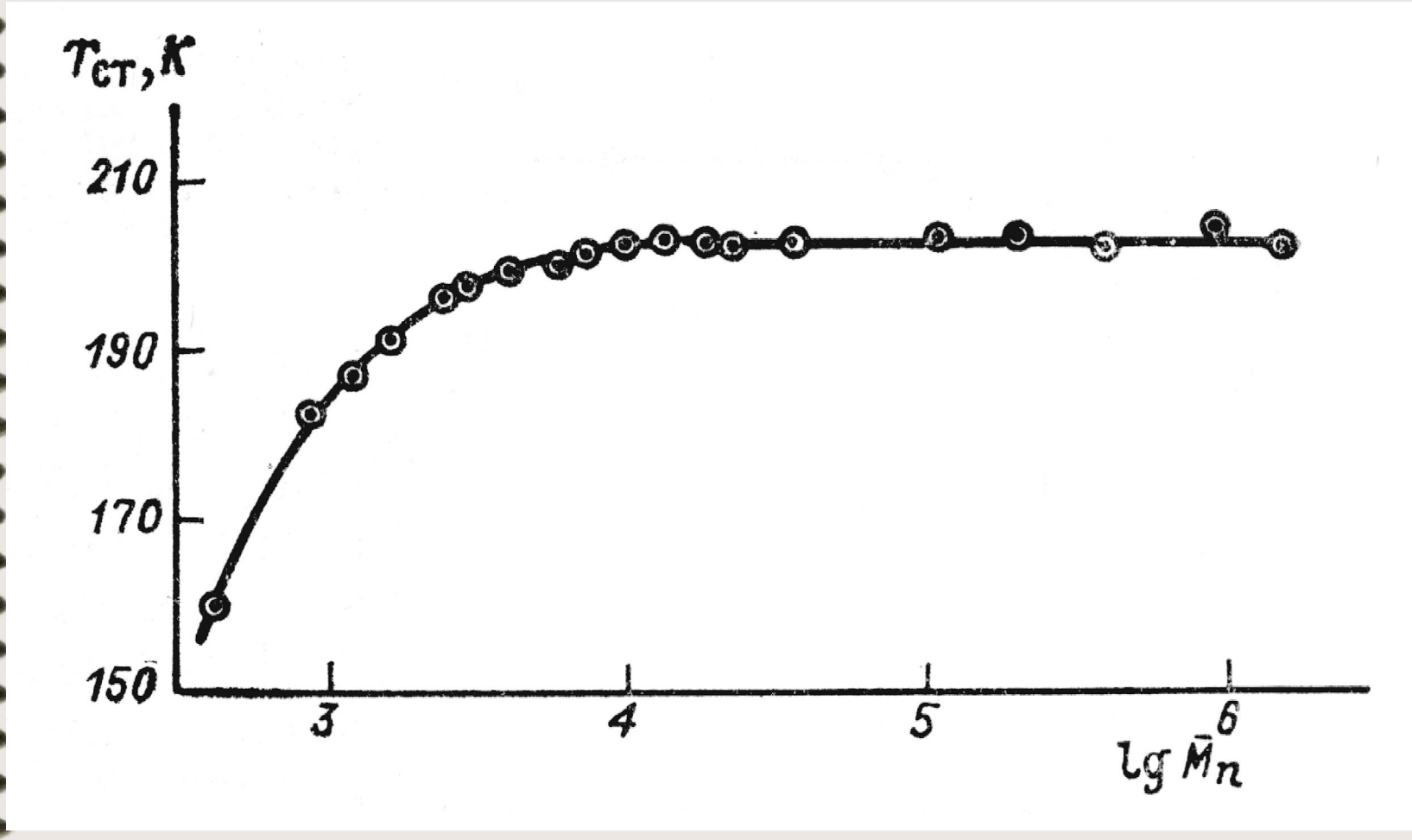
Термомеханическая кривая аморфного полимера



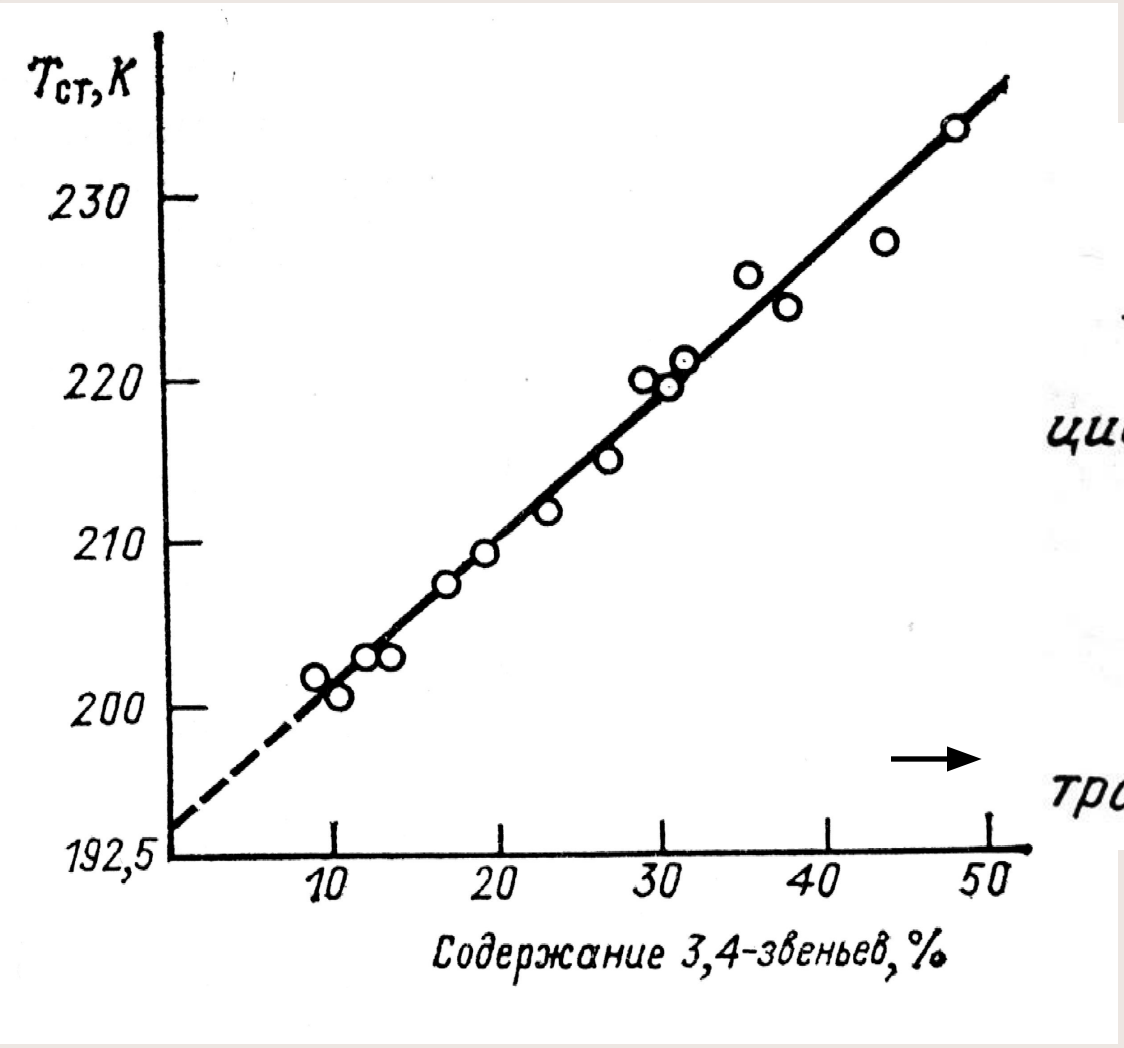
Энергия активации сегментальной подвижности

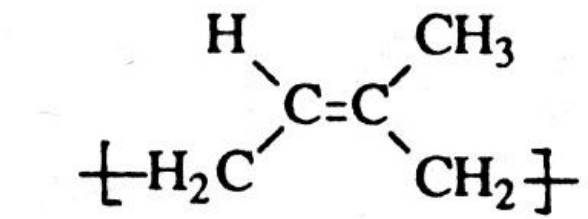


Связь $T_{ст}$ с молекулярной массой

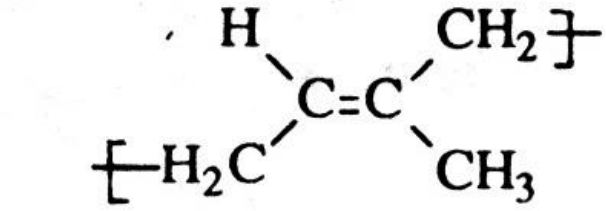


Связь $T_{ст}$ с жесткостью цепи





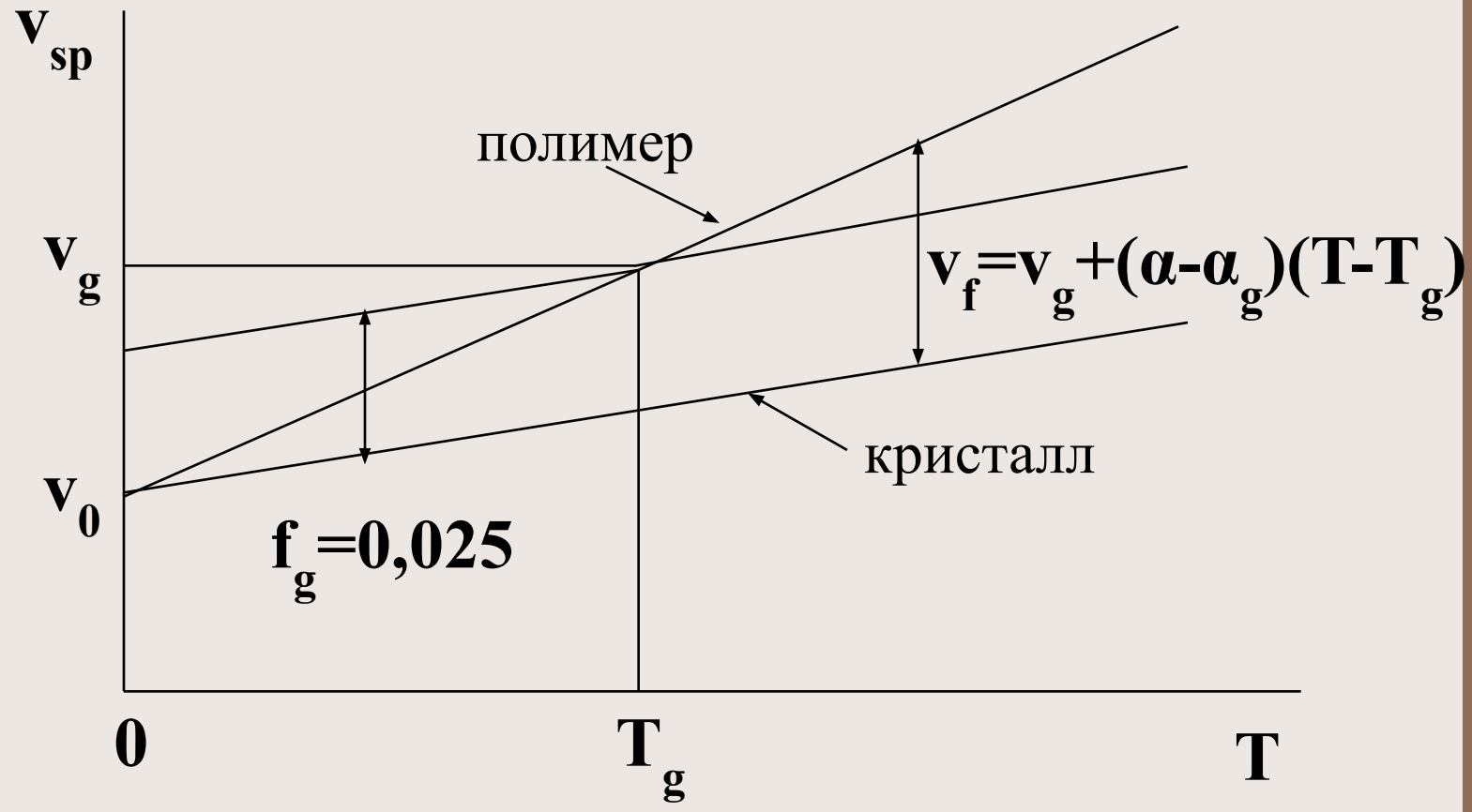
цис-1,4-Полиизопрен



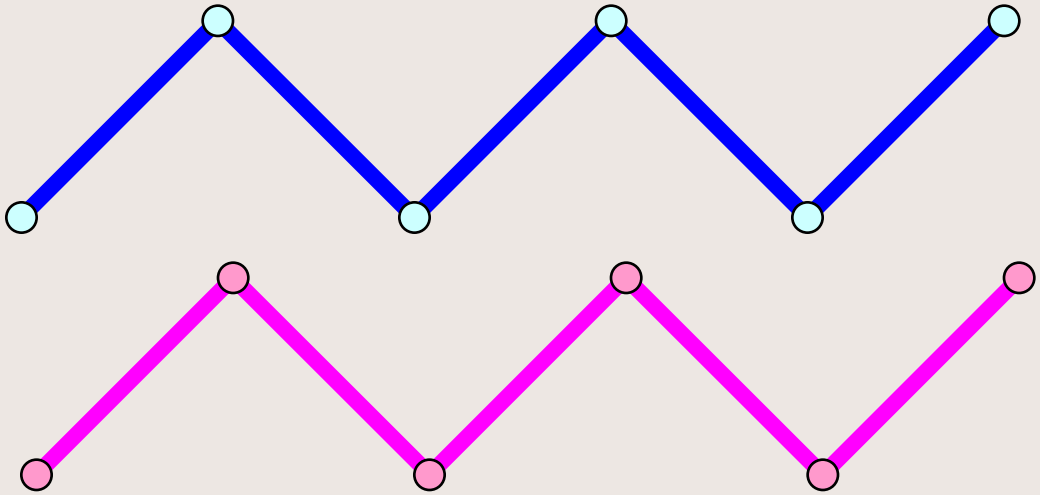
транс-1,4-Полиизопрен

Свободный объем аморфного полимера

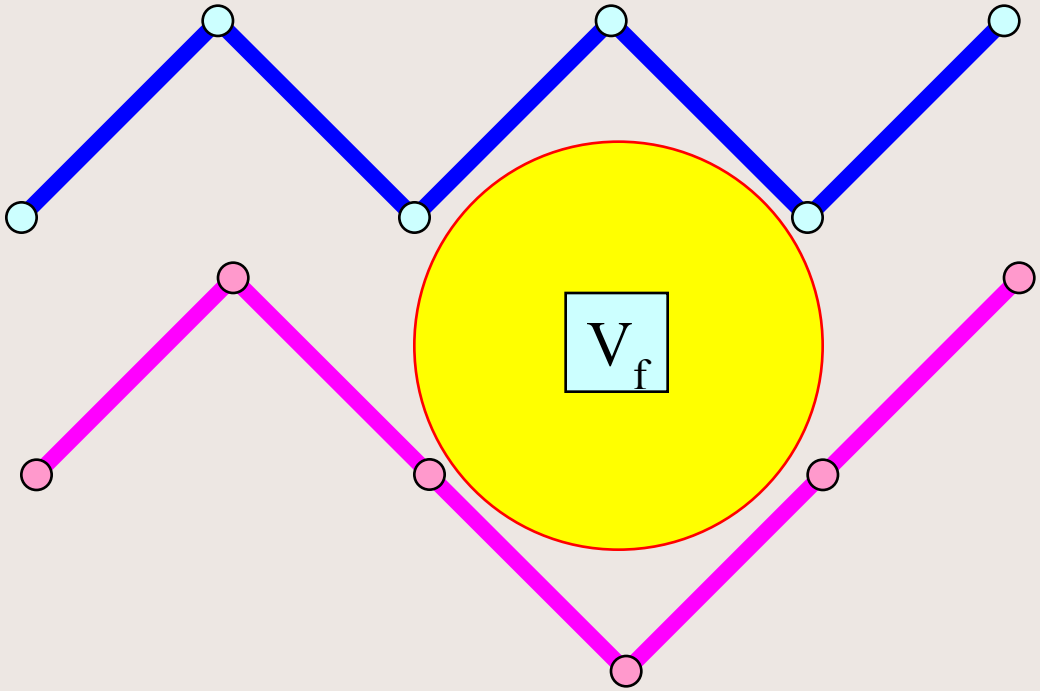
Стеклообразное Высокоэластическое



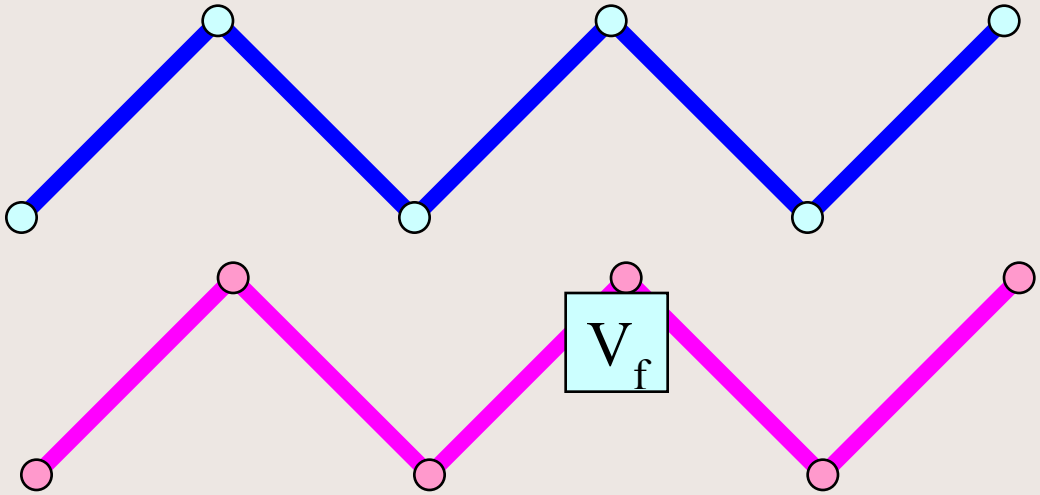
$T > T_g$



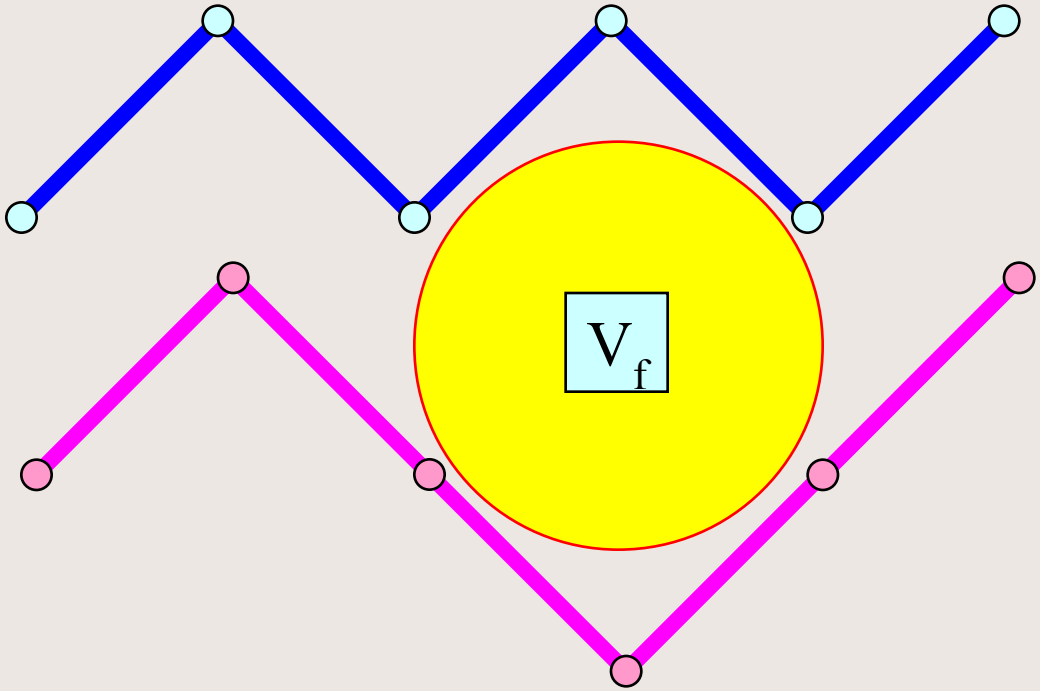
$T > T_g$



$T > T_g$



$T<T_g$



Теория свободного объема

M.Cohen, T.Turnbull, 1959

$$D=A\cdot\exp(-B/v_f)$$

A, B, T=const

v_f – свободный объем

$v_f=v_{sp}-v_{oc}$

$=1/\rho$

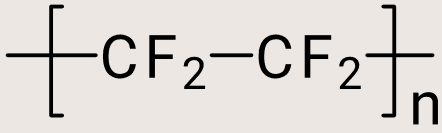
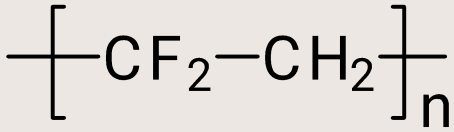
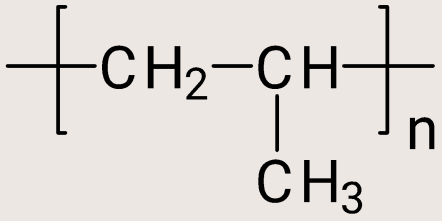
Занятый объем кристалла

Расчетная величина

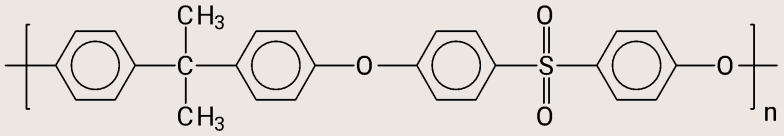
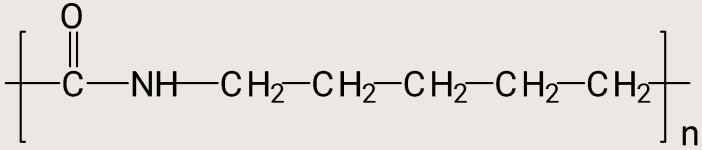
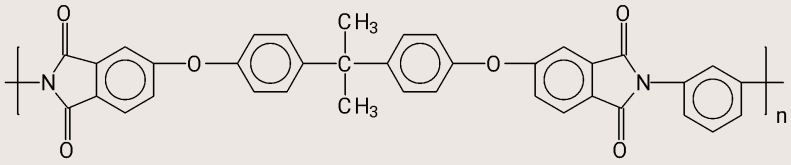
Полимерные материалы для для пористых мембран

- **Механическая прочность** (стеклообразные, кристаллические, сшитые)
- **Термическая и химическая стабильность**
- **Гидрофобность**
- **Дешевизна материала**

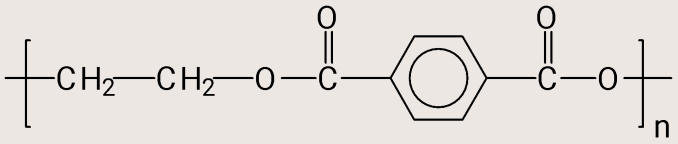
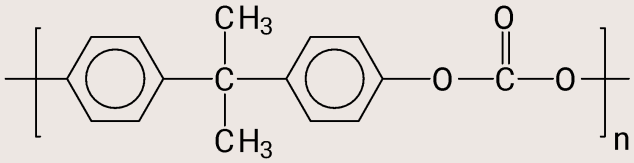
Кристаллические гидрофобные

Полимер		Процесс
Тефлон (ПТФЭ)		**МФ, МД**
Поливинилиденфторид (ПВДФ)		**МФ, МД, УФ**
Изотактический полипропилен (ПП)		**МФ, МД**

Стеклообразные гидрофобные

Полимер		Процесс
Полисульфон (ПСФ)		МФ, УФ
Алифатический полиамид (ПА)		МФ, УФ
Полиэфиримид (ПЭИ)		МФ, УФ

Полимеры для трековых мембран

Полимер		Процесс
Поликарбонат (ПК)		**МФ, УФ, Д**
Полиэтилен-терефталат (ПЭТФ)		**МФ, УФ, Д**

Сополимеры и сетки

Сополимеры полиакрилонитрила

Сшитые полисилоксаны (лестосил)

УФ

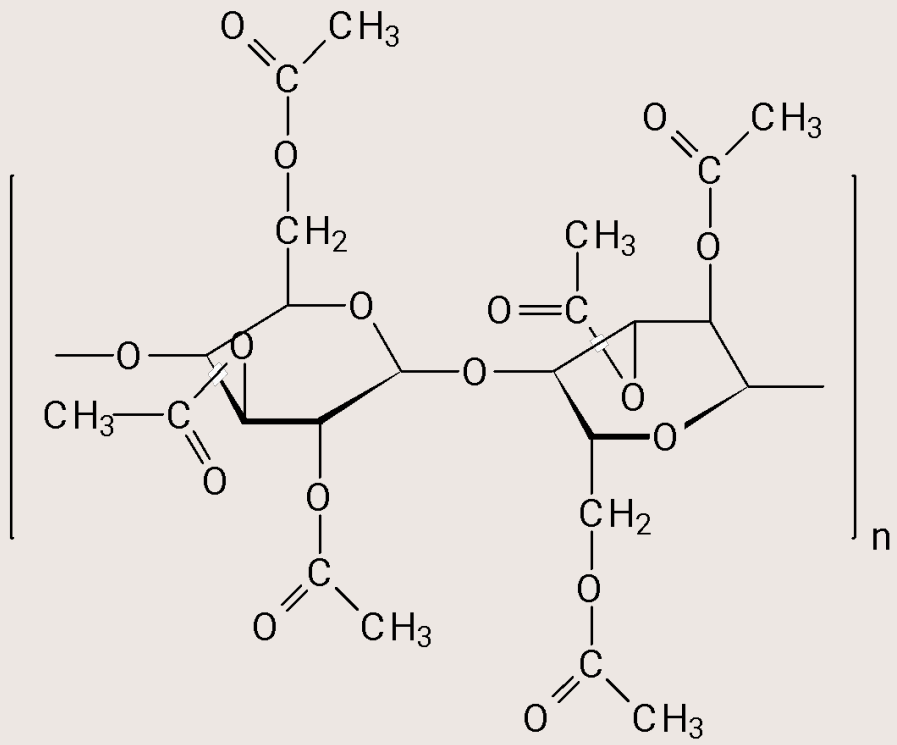
Ароматические полиамиды

Полиуретановые эфиры

ОО

Гидрофильные полимеры

Эфиры целлюлозы



МФ

УФ

ОО

Д

Сополимеры этилена с виниловым спиртом Д

Материалы для электродиализа

Катионообменные и

анионообменные

сшитые сополимеры

Нафион

Полимерные материалы для для непористых мембран

- **Пленкообразующие свойства**
- **Термомеханическая стабильность**
- **Устойчивость к разделяемым средам**
- **Проницаемость !**
- **Селективность !**

Стеклообразные полимеры
Сшитые эластомеры