



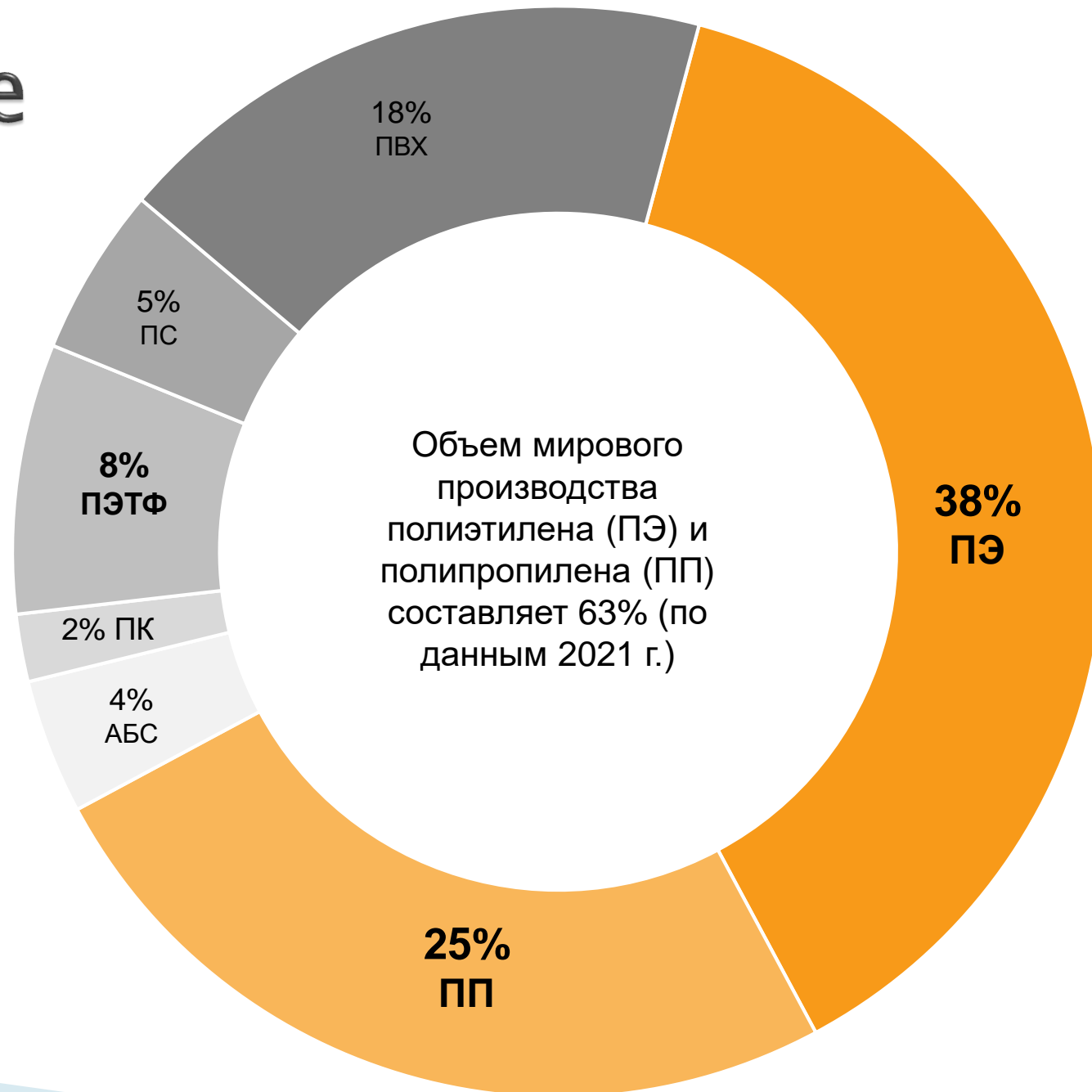
Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

# Необыкновенные свойства обыкновенных полимеров

Большакова Анастасия Владимировна

Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник  
кафедры высокомолекулярных соединений, лаборатории структуры полимеров  
Химического факультета МГУ

# Полимеры в мире



# План лекции

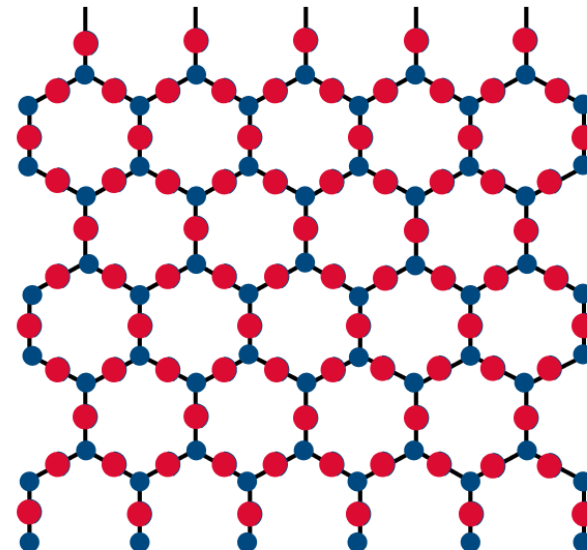
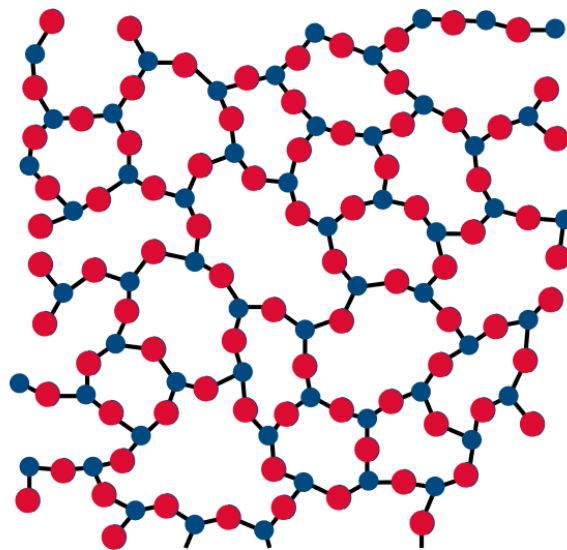
- ▶ Надмолекулярная структура полимеров
- ▶ Структурная модификация полимеров  
*Новые полимерные материалы без синтеза и химических превращений. Как это возможно?*
- ▶ Области применения структурной модификации полимеров
- ▶ Изменение свойств полимерных материалов
- ▶ Микроскопия высокого разрешения для изучения полимерных материалов  
*Является ли атомно-силовой микроскоп микроскопом?*

# Надмолекулярная структура полимеров

# Фазовое состояние вещества

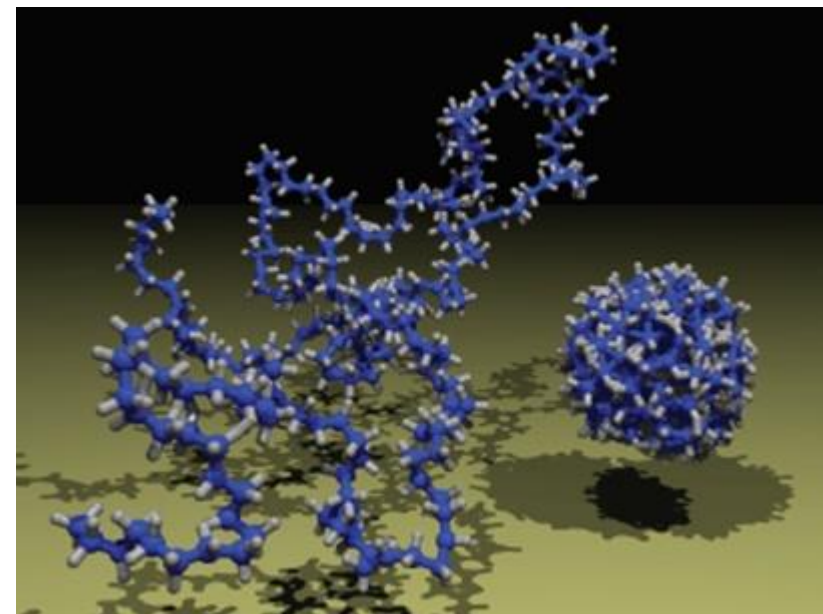
Порядок взаимного расположения молекул

- ▶ Кристаллическое фазовое состояние – наличие трехмерного дальнего порядка расположения молекул (или атомов)
- ▶ Аморфное фазовое состояние – наличие ближнего порядка расположения атомов или молекул (жидкость, стекла, ...)



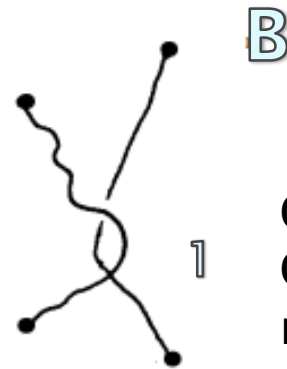
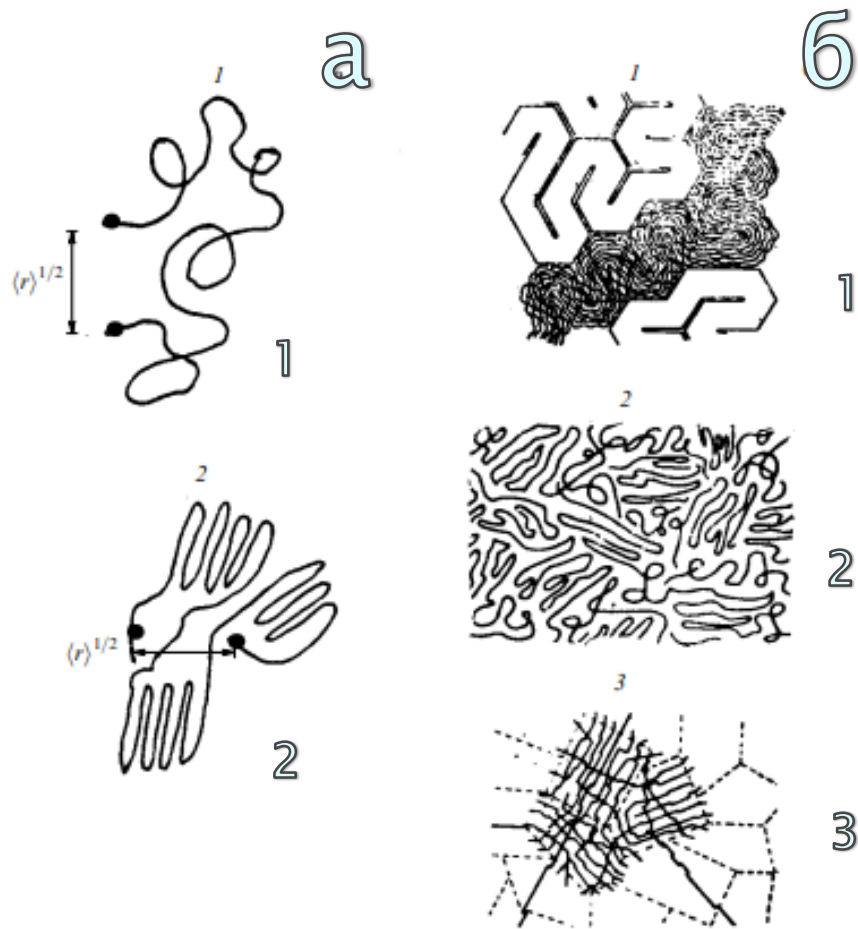
# В каком состоянии встречаются полимеры?

Агрегатные состояния	Жидкое	Твердое		
Фазовые состояния	Аморфное			<u>Кристаллическое</u> (частично)
Физические состояния	Вязко-текущее	Высоко-эластичное	Стекло-образное	-





# Структура аморфных полимеров



Статистический клубок (а1) (Модель Флори)  
Статистический клубок с областями локального порядка (а2)

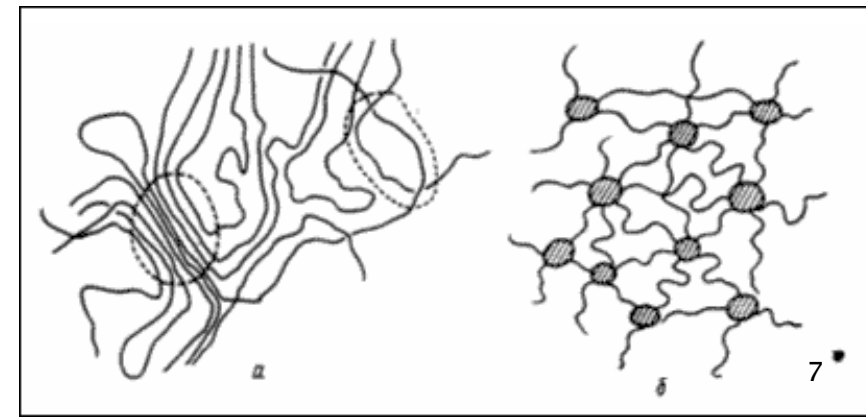
Меандровая модель (б1)

Мицеллярная модель со сложными структурами (б2)

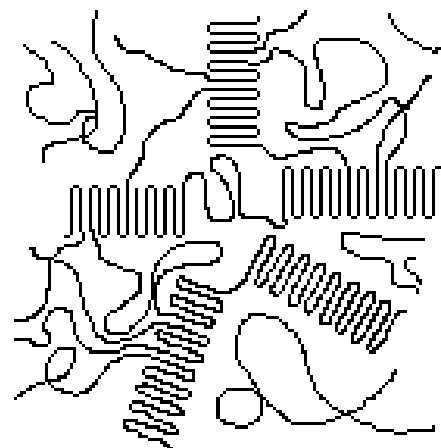
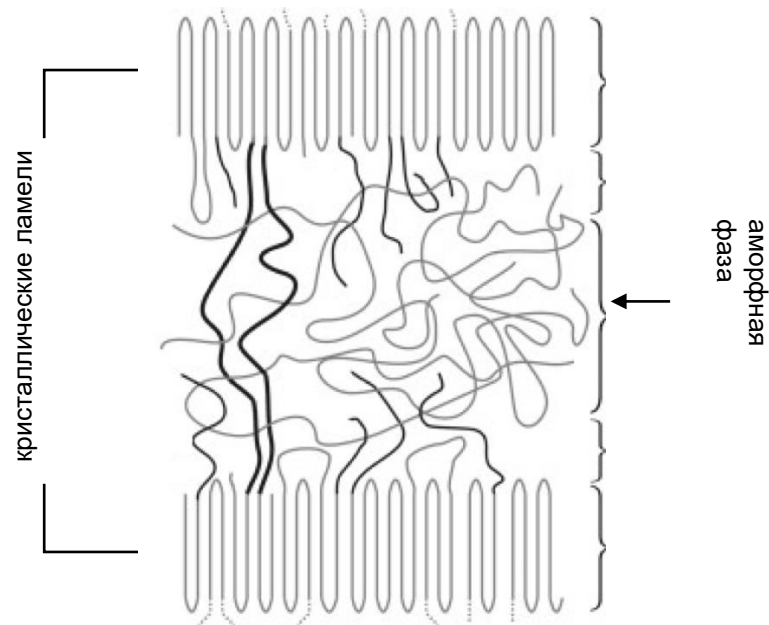
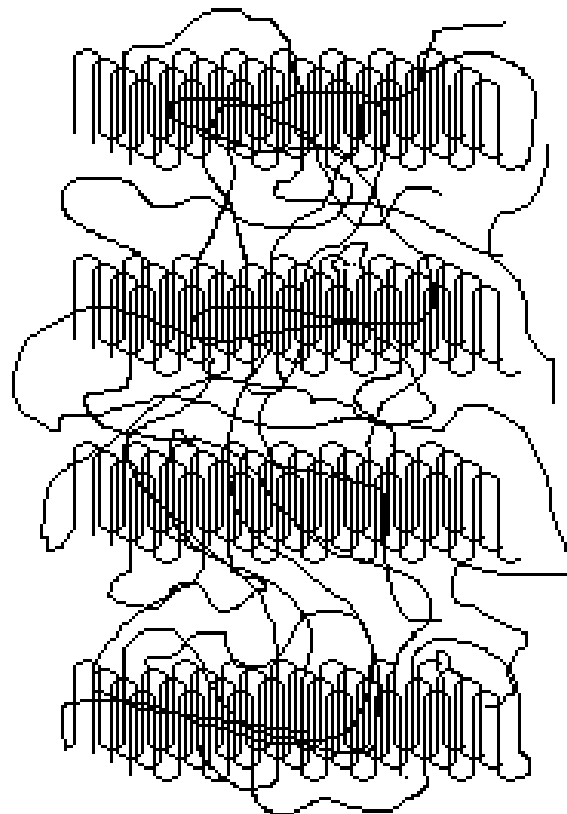
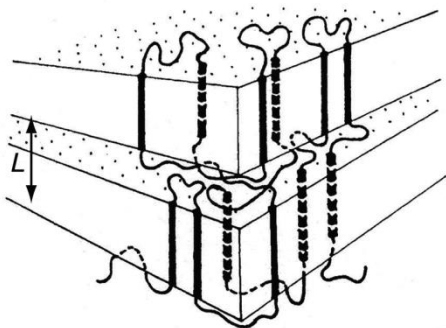
Мицеллярная доменная структура (б3)

Зацепление (захлест) (в1)

Кластер (в2)



# Структура кристаллических полимеров



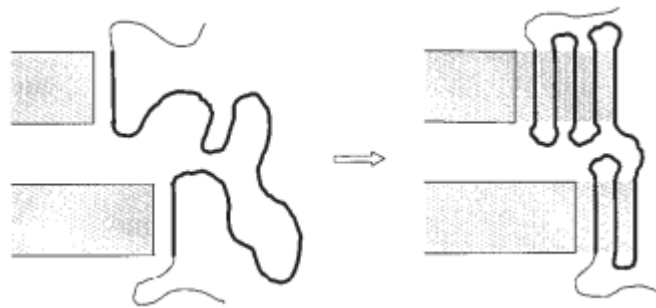


# Изменение надмолекулярной структуры полимера при кристаллизации из расплава

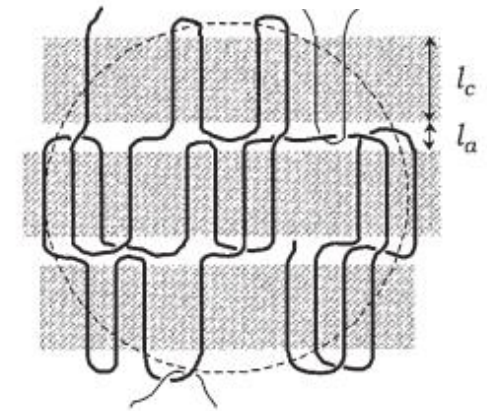
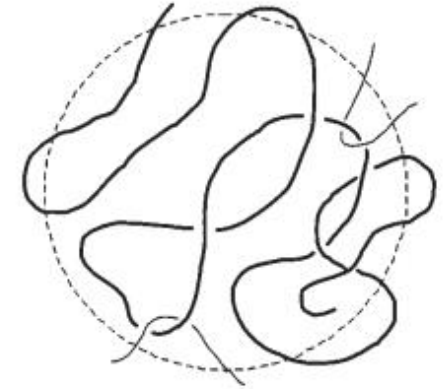
Полиэтилен высокой плотности.

Степень кристалличности 75%

Размер ламели 15 нм, расстояние между ламелями 5 нм.



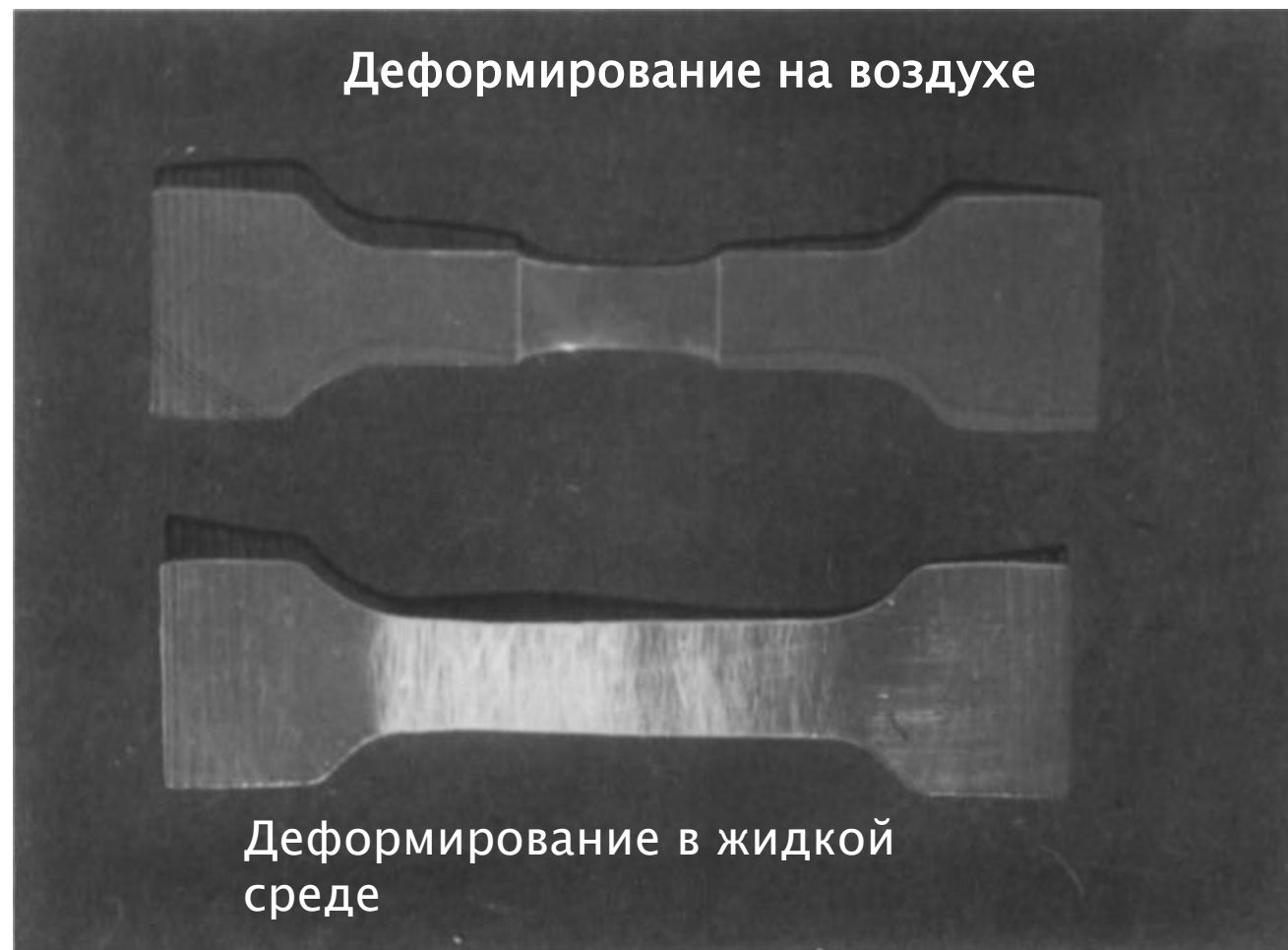
(a) HDPE  
 $M=500 \text{ kDa}$   $R_G \approx 30 \text{ nm}$



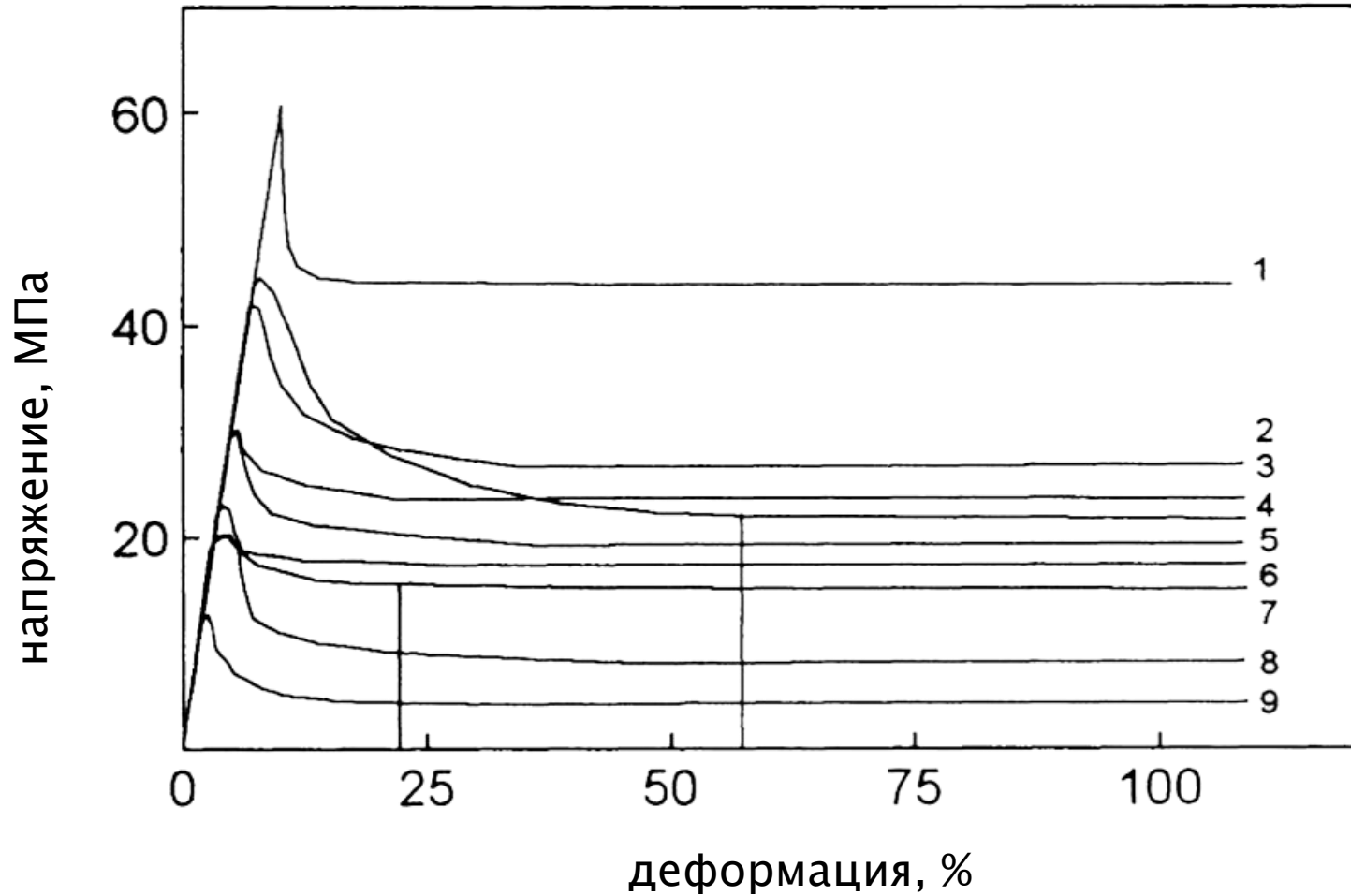
$l_c \approx 15 \text{ nm}$   $l_a \approx 5 \text{ nm}$   
 $X_c \approx 0.75$

# Структурная модификация полимеров

# Как выглядят деформированные полимеры



# Механическое поведение полимеров

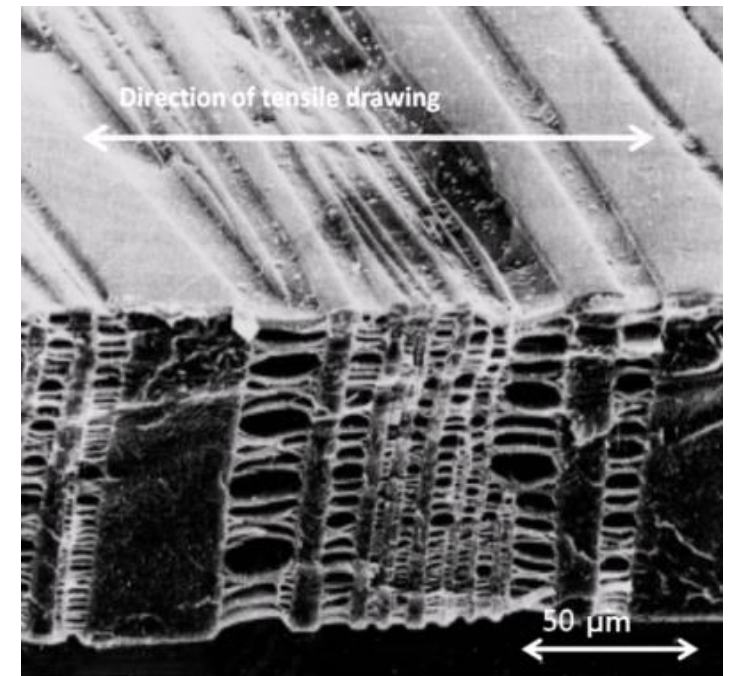
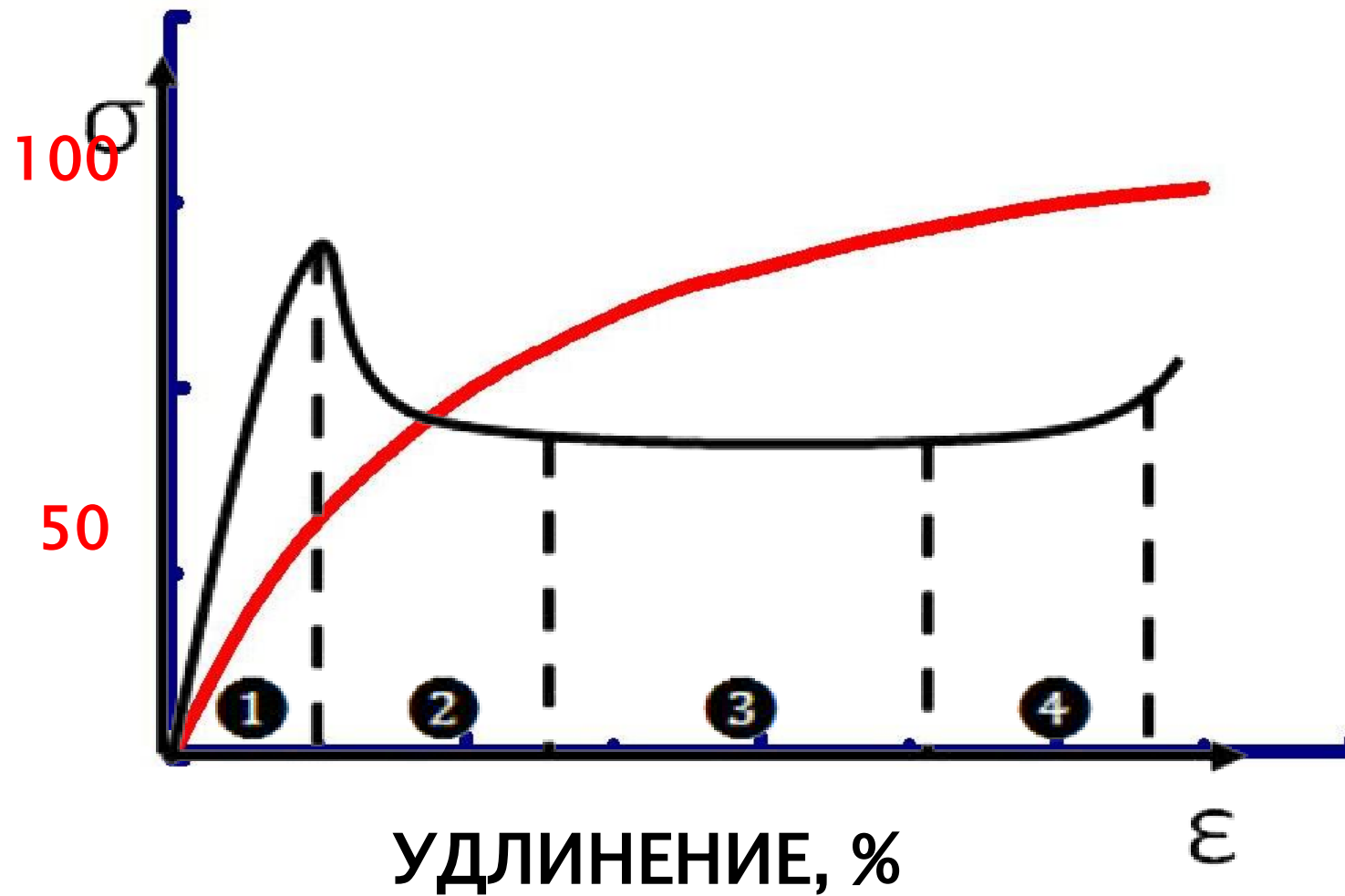


Увеличение активности среды



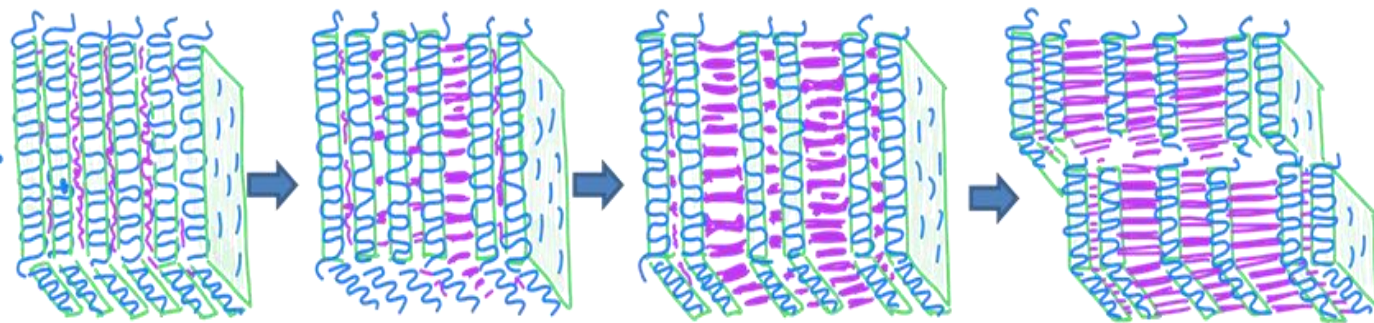
- Падение напряжения при вытяжки
- Уменьшение работы по созданию новой поверхности

# Крейзинг полимеров и пористость





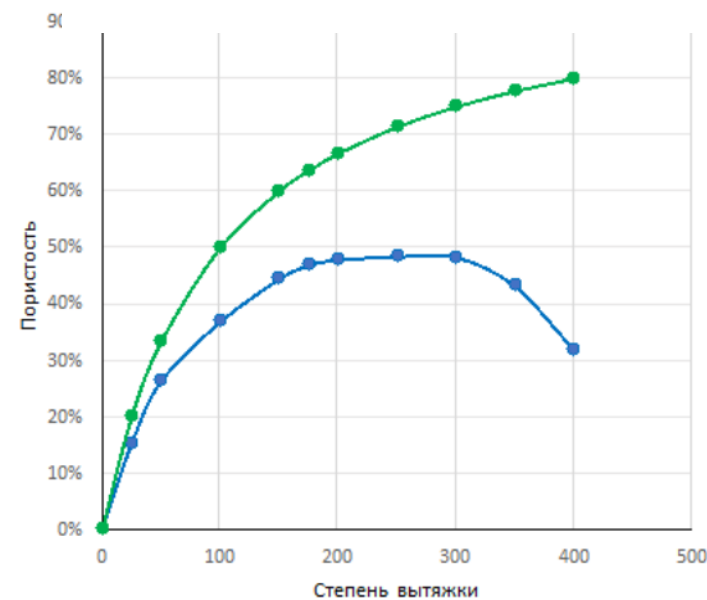
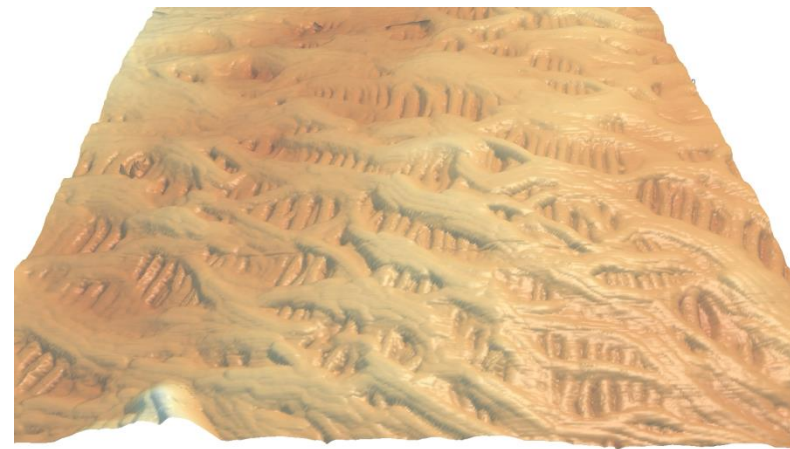
# МЕЖКРИСТАЛЛИТНЫЙ КРЕЙЗИНГ



## МОРФОЛОГИЯ ПОР

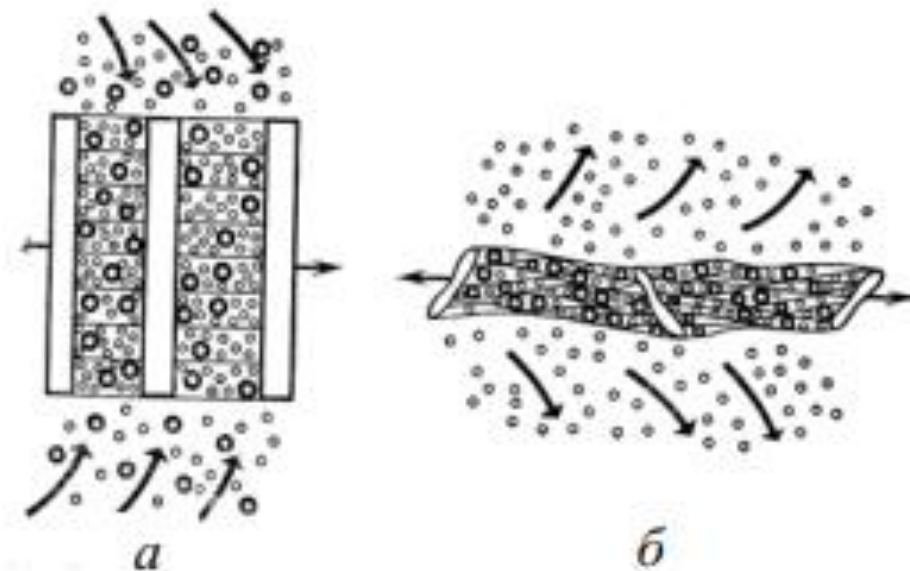
- фибриллы с диаметром около 10 нм
- поры между фибриллами около 10 нм
- пористость 50%

Пористость в полимере развивается по механизму межкристаллитного крейзинга за счет раздвижения ламелей и формирования фибриллярно-пористой структуры в аморфной фазе



# Создание нанокомпозита по методу крейзинга

Добавки: красители, наночастицы металлов, частицы кремнезема, полимеры и пр.  
Изменение физико-химических свойств быстро и просто.



# Что же такое «крейзинг»

С научной точки зрения...

Крейзинг – это особый вид пластической деформации полимеров происходящей при растяжении в присутствии физически активных жидких сред.

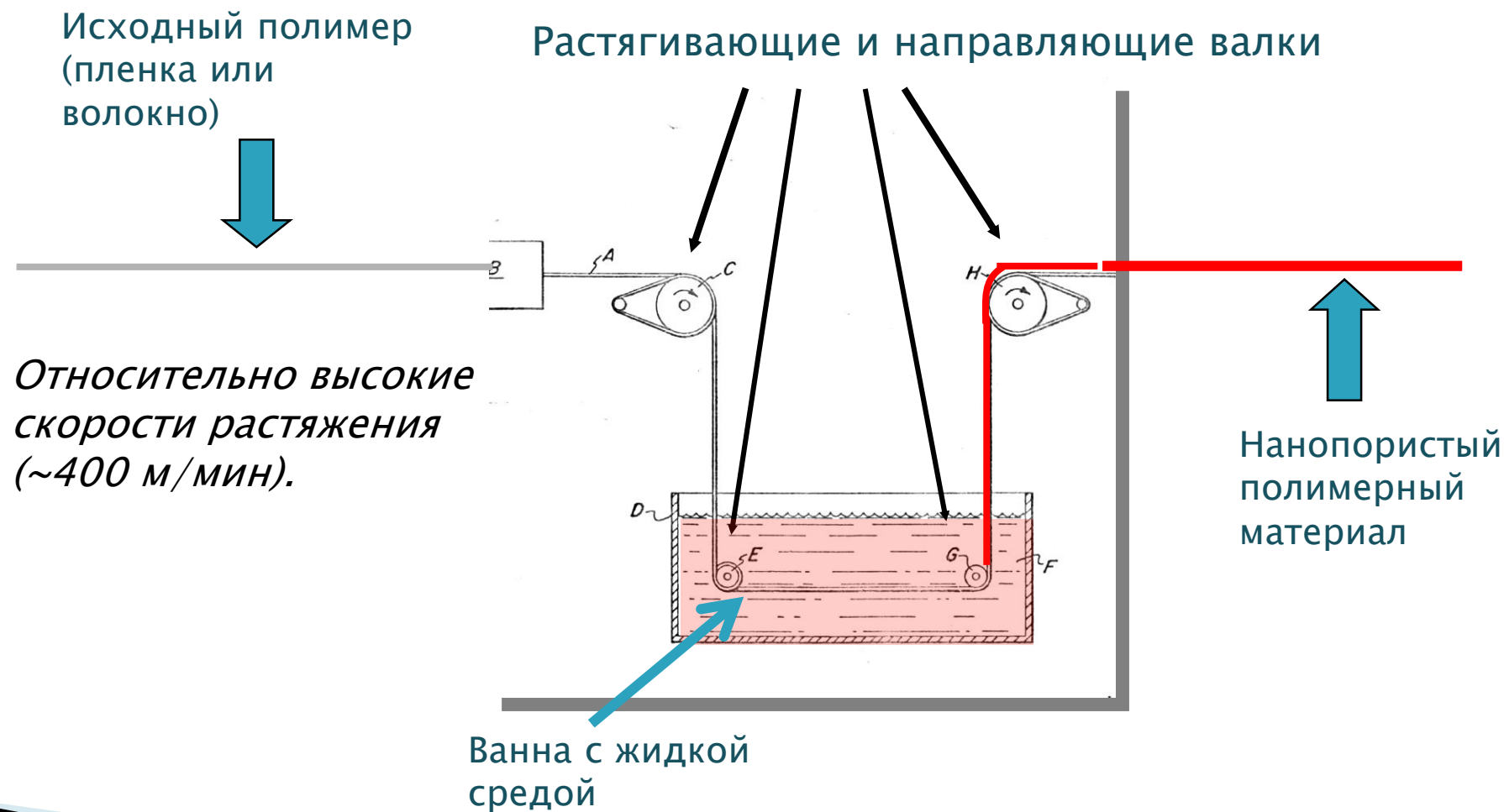
В процессе крейзинга происходит самоорганизация полимера и формирование в нем мезопористой структуры.

# Что такое «крейзинг»

с практической точки зрения

Крейзинг можно рассматривать, как способ создания новых полимерных нанокompозитных материалов с заданными полезными свойствами.

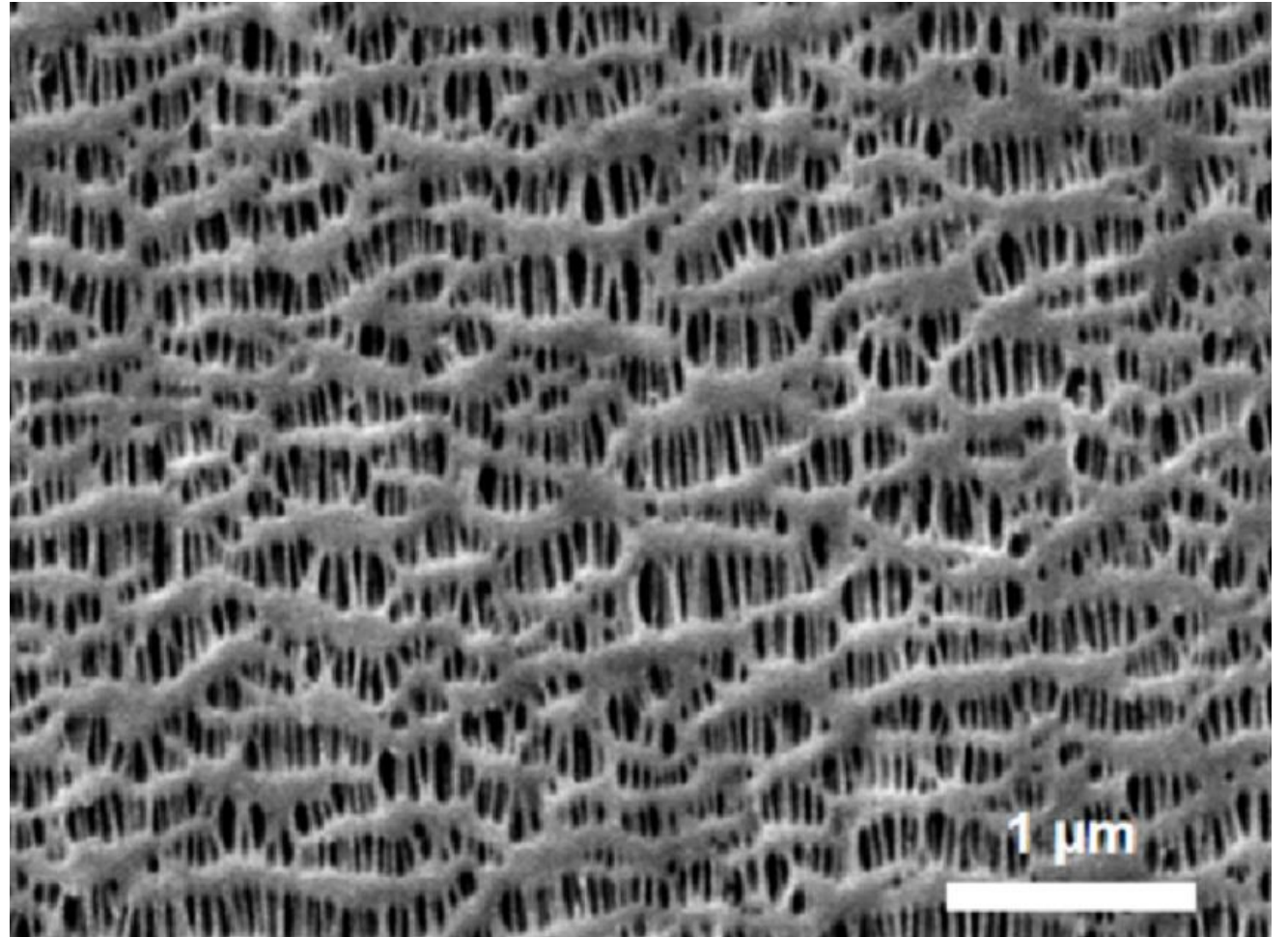
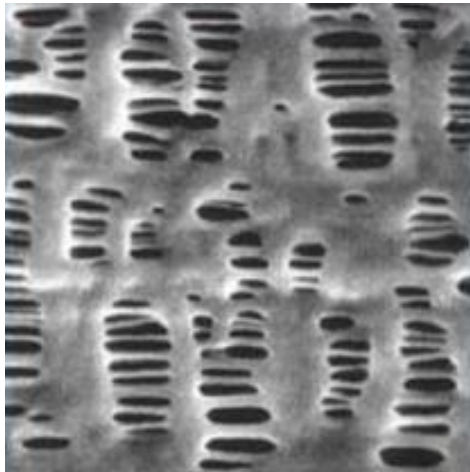
# Технологическое решение на производстве





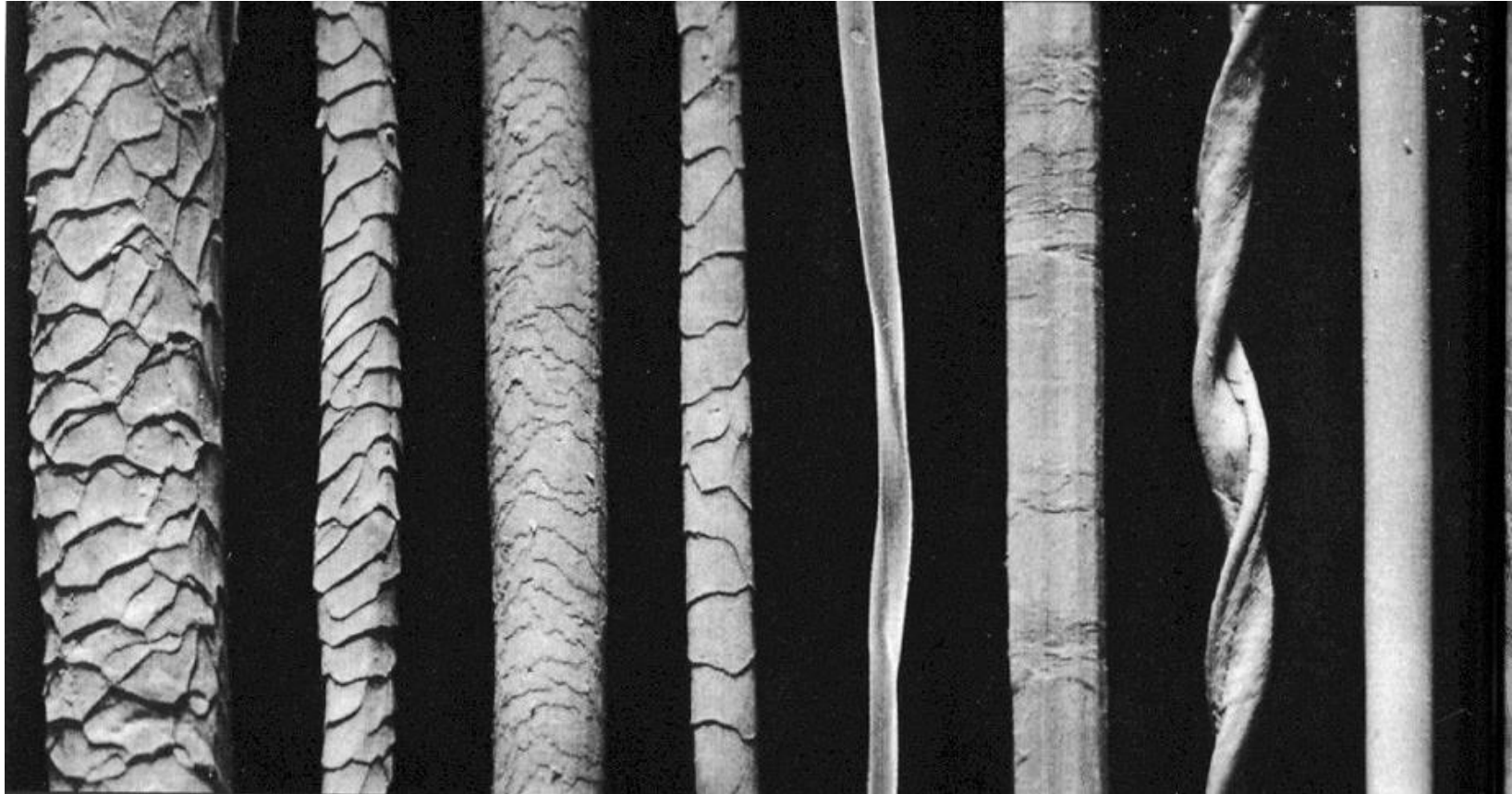
# Области применения структурной модификации полимеров

# Создание полимерных мембранных материалов



Полипропиленовая мембрана CelGard

# Волокна



Шерсть  
овцы

Шерсть  
ягненка

Шерсть  
альпака

Кашемир

Шёлк

Лён

Хлопок

ПЭТФ

## Волокна животного происхождения

- ▶ Шерсть овец
- ▶ Шерсть ангорской козы (мохер)
- ▶ Пух ангорского кролика (ангора)
- ▶ Шерсть верблюда
- ▶ Шерсть ламы и альпака
- ▶ Шерсть яка
- ▶ Шерсть кашемировой козы (кашемир)
- ▶ Шерсть викуньи

## Волокна растительного происхождения

- ▶ Хлопок
- ▶ Лён
- ▶ Пенька
- ▶ Листья агавы (сизаль)
- ▶ Китайская крапива (рами)
- ▶ Бамбук
- ▶ Листья банана (абака)
- ▶ ...



# Уникальные свойства натуральных волокон

Эластичность волокна  
Дышащий материал  
Чешуйки на поверхности:

Большая удельная поверхность  
Гигроскопические свойства





# Как создать рельеф на синтетическом волокне?

С помощью штампов/масок

С помощью обработки низкотемпературной плазмой

С помощью крейзинга

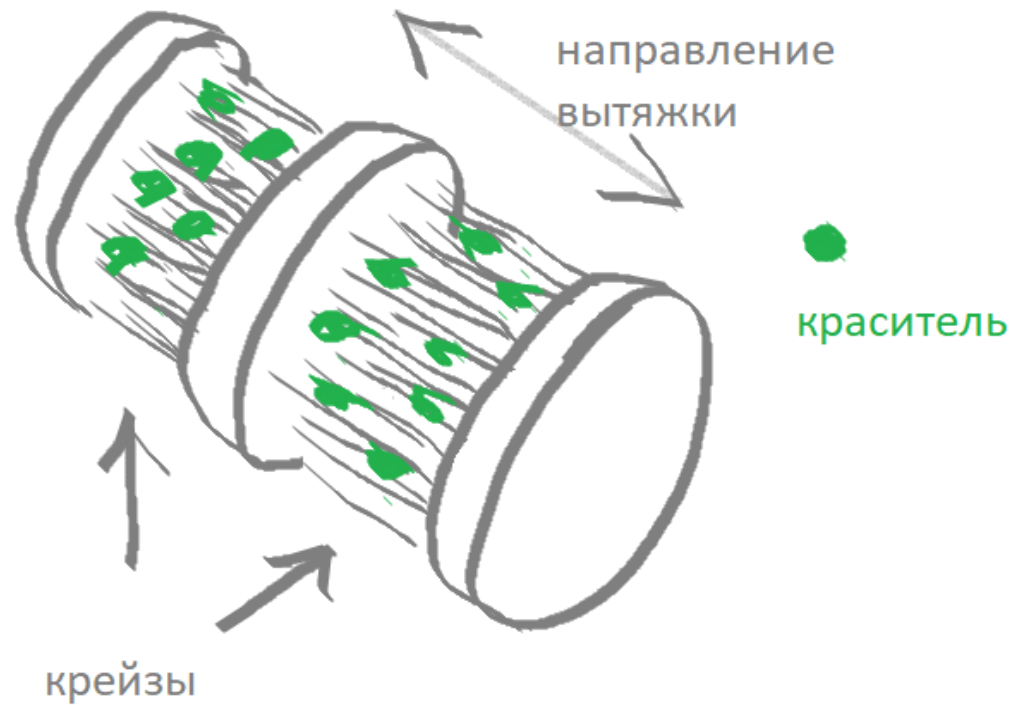
# Как варьировать свойства синтетического волокна?

- ▶ Химическая модификация – надо делать на стадии синтеза исходного полимера.
- ▶ Физическая модификация – ориентационная вытяжка волокна присутствует в технологическом процессе производства волокон, профилирование волокон, термообработка.
- ▶ Модификация композитными методами – добавление присадок к основному волокнообразующему полимеру для придания новых свойств
- ▶ Электрофизическая модификация – облучение УФ, радиационное облучение, УЗ обработка, плазмообработка и пр.

# Как устойчиво окрасить синтетическое волокно?

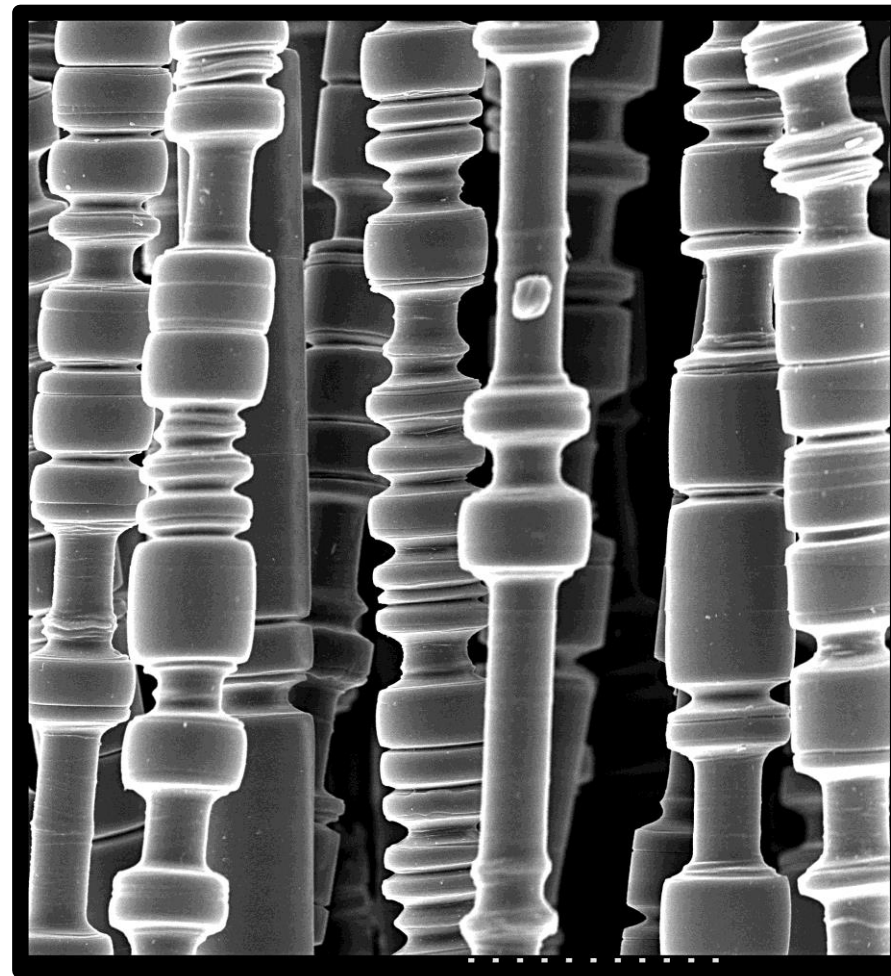
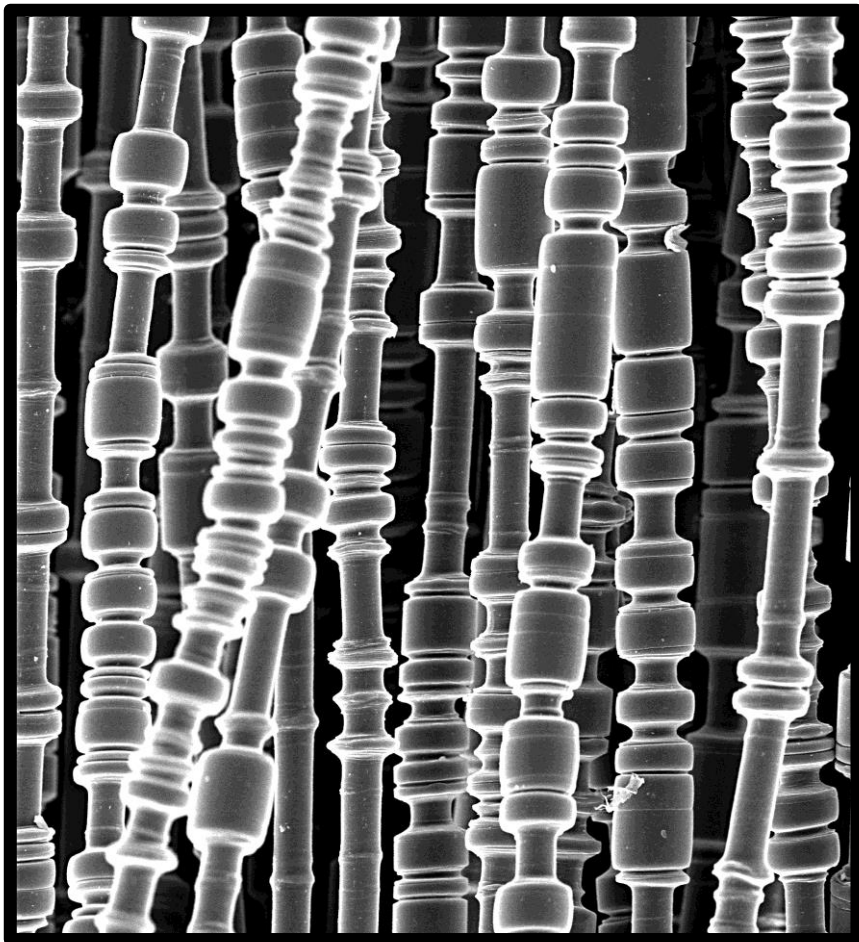
- ▶ В промышленности используются дисперсионные красители с термофиксацией. При этом окрашивается приповерхностный слой полимера. Используемые красители нерастворимы в воде, поэтому ткань устойчива к многочисленным стиркам.
- ▶ Можно проще и эффективнее!

# Структура крейзованного волокна



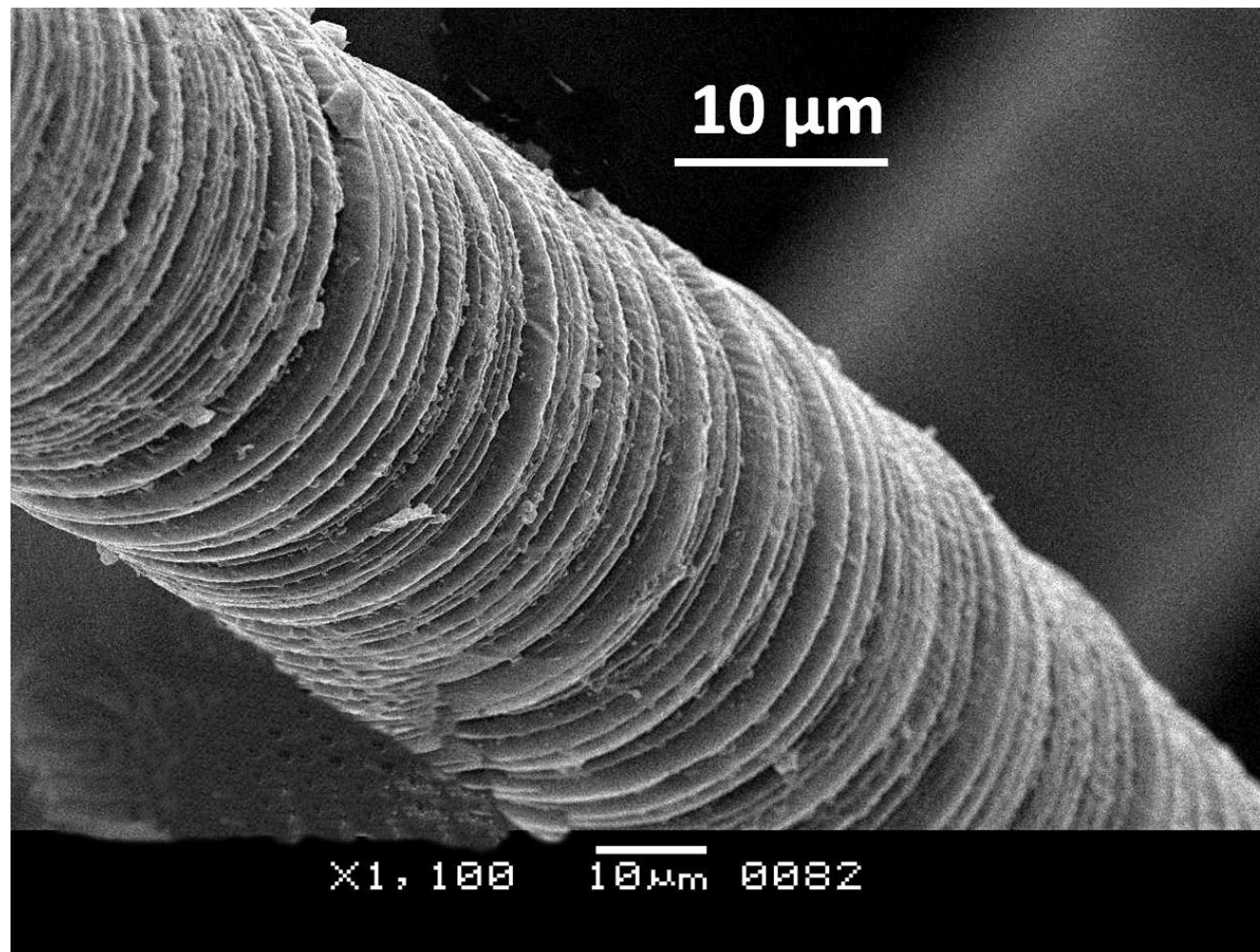


# Волокна ПЭТФ

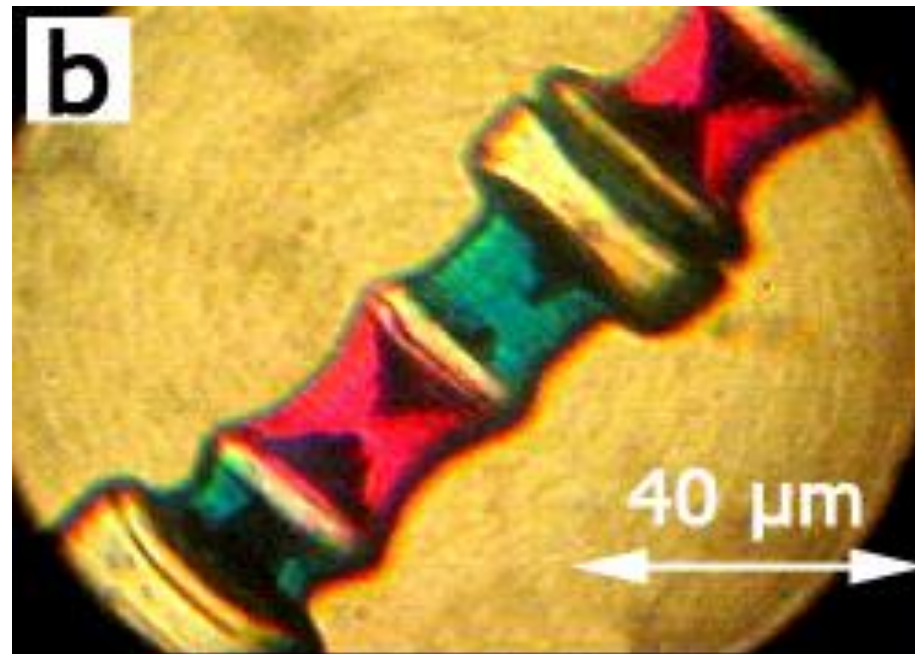
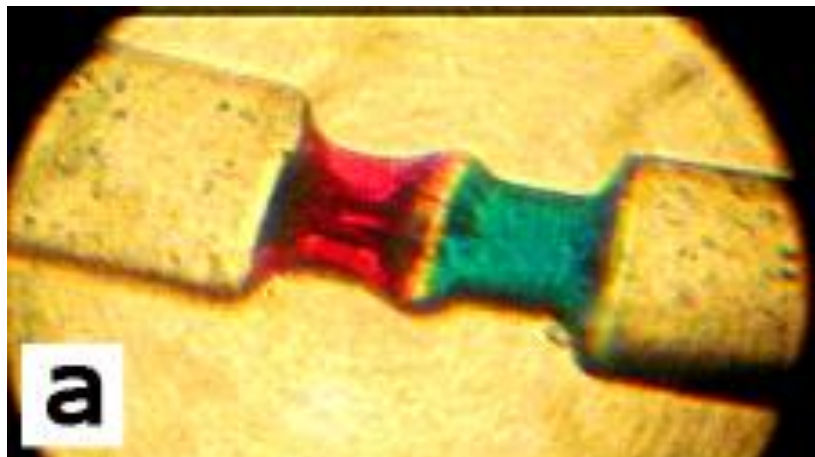




# Структура полиэфирного волокна с высокой плотностью крейзов

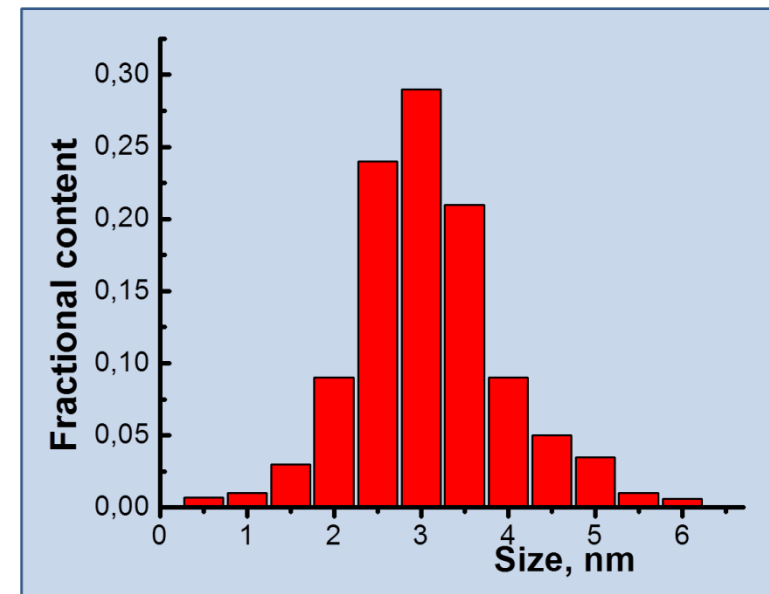
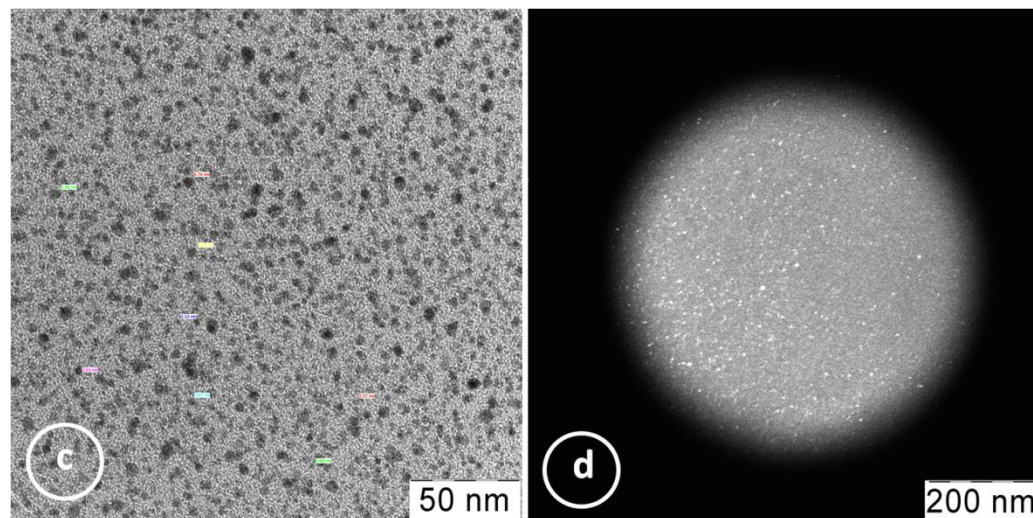


# Волокно ПЭТФ с введенными красителями





# Волокна лавсана (ПЭТФ) с наночастицами серебра

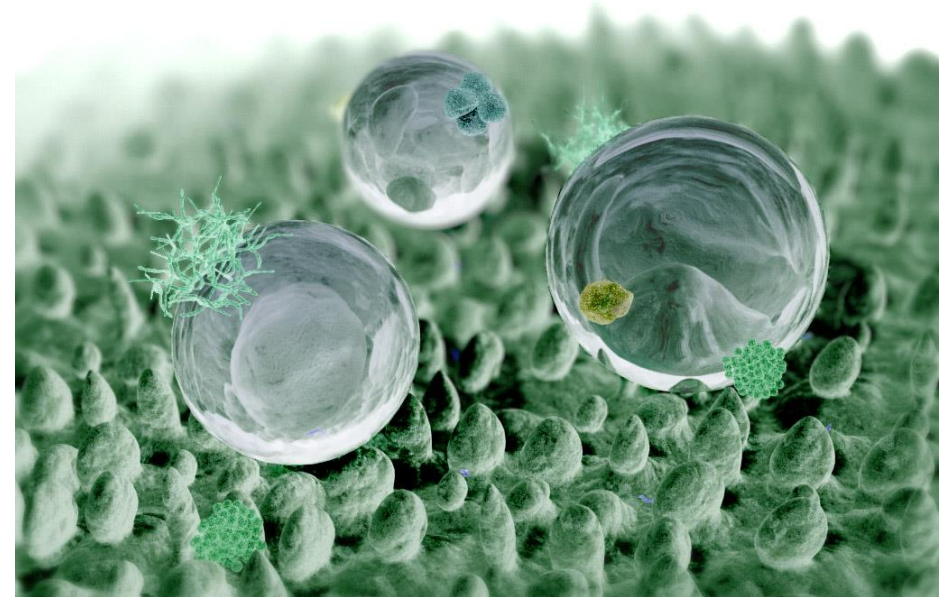
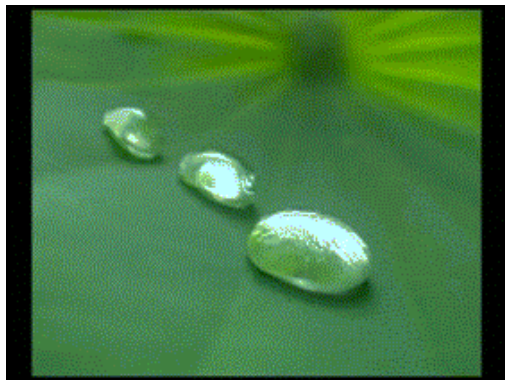


# Изменение свойств поверхности полимерных материалов

# Эффект лотоса

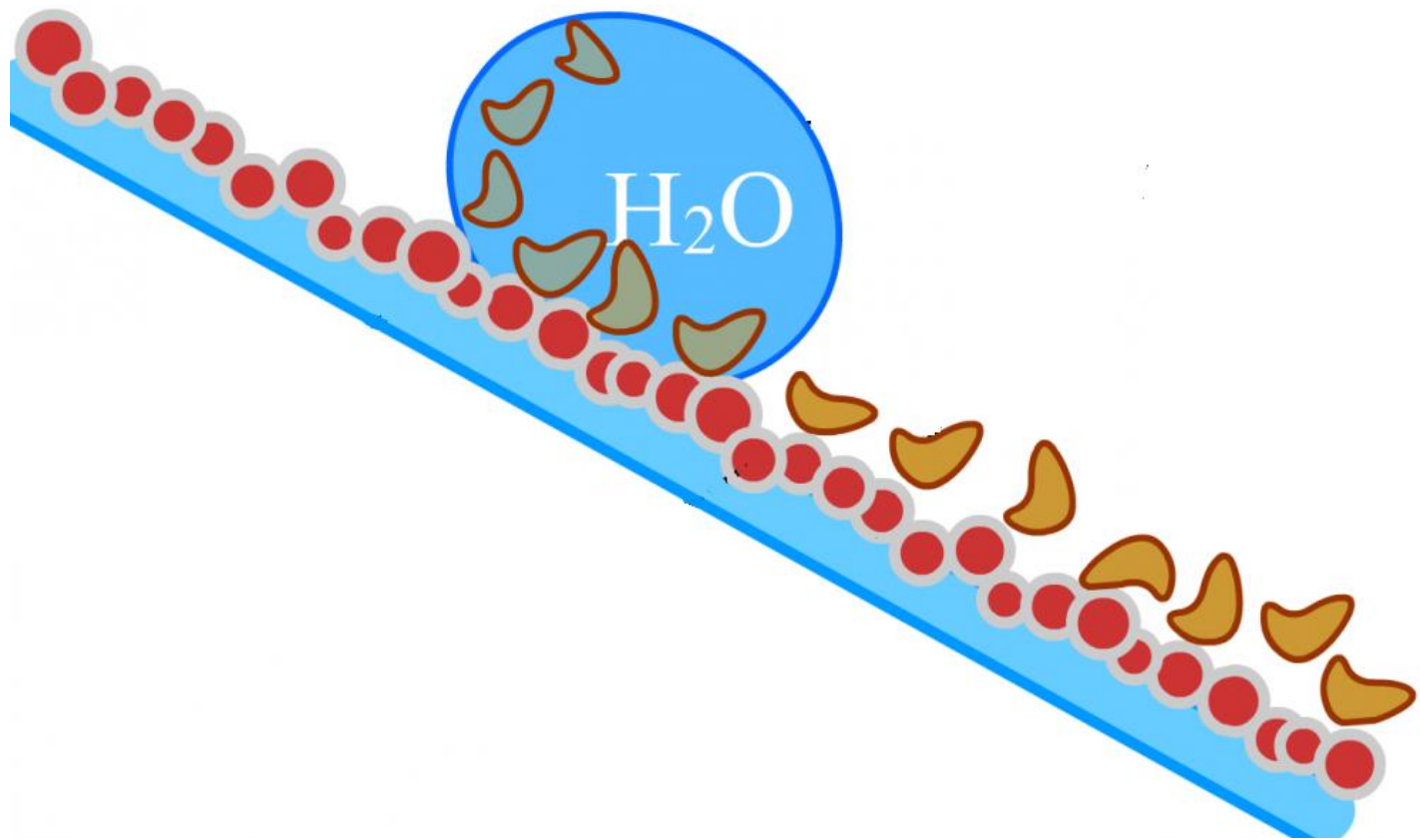
эффект крайне низкой смачиваемости поверхности, который можно наблюдать на листьях и лепестках растений рода Лотос

Эффект лотоса был открыт немецким ботаником Вильгельмом Бартлоттом в 1990-х годах. Одно из практических направлений изучения этого эффекта — создание так называемых супергидрофобных материалов.

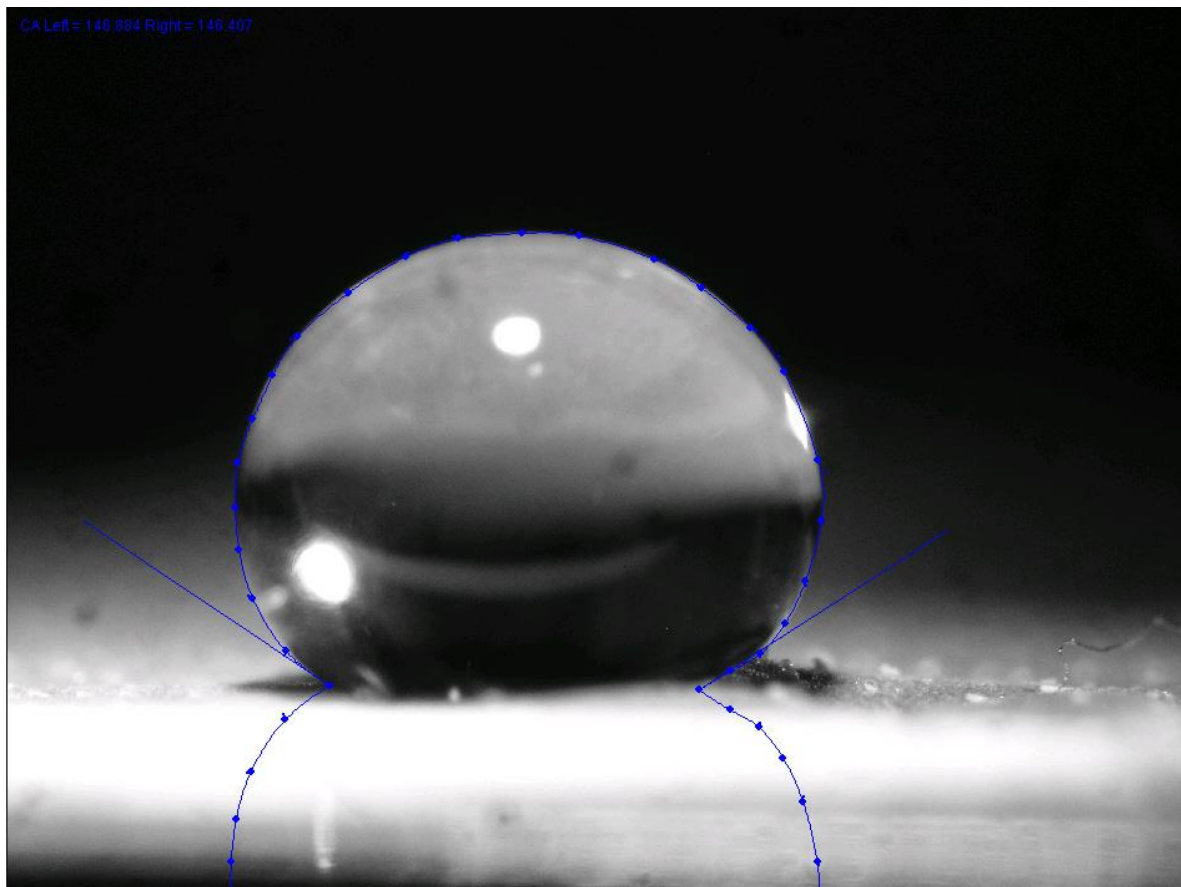




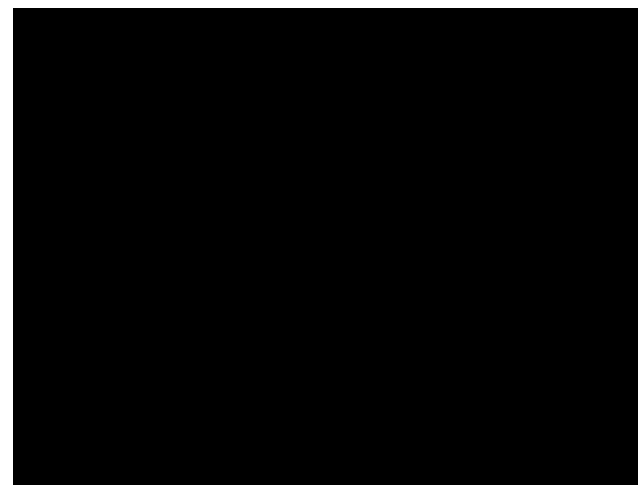
# Эффект лотоса самоочищение поверхности



# Эффект лотоса



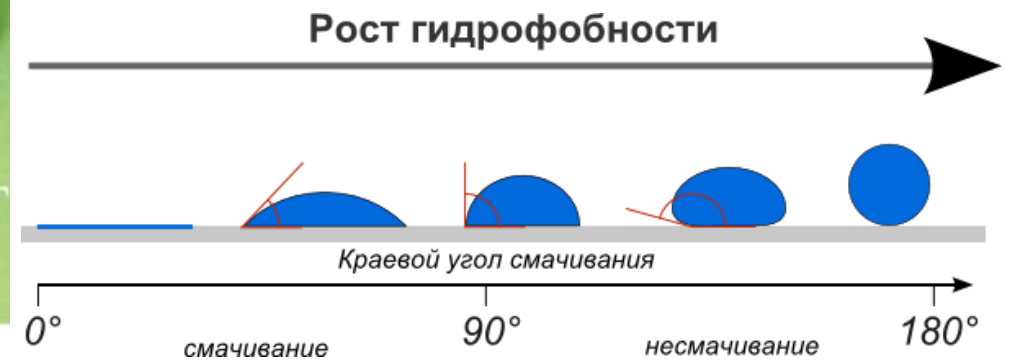
Капля воды на лепестке лотоса. Угол смачивания около 147



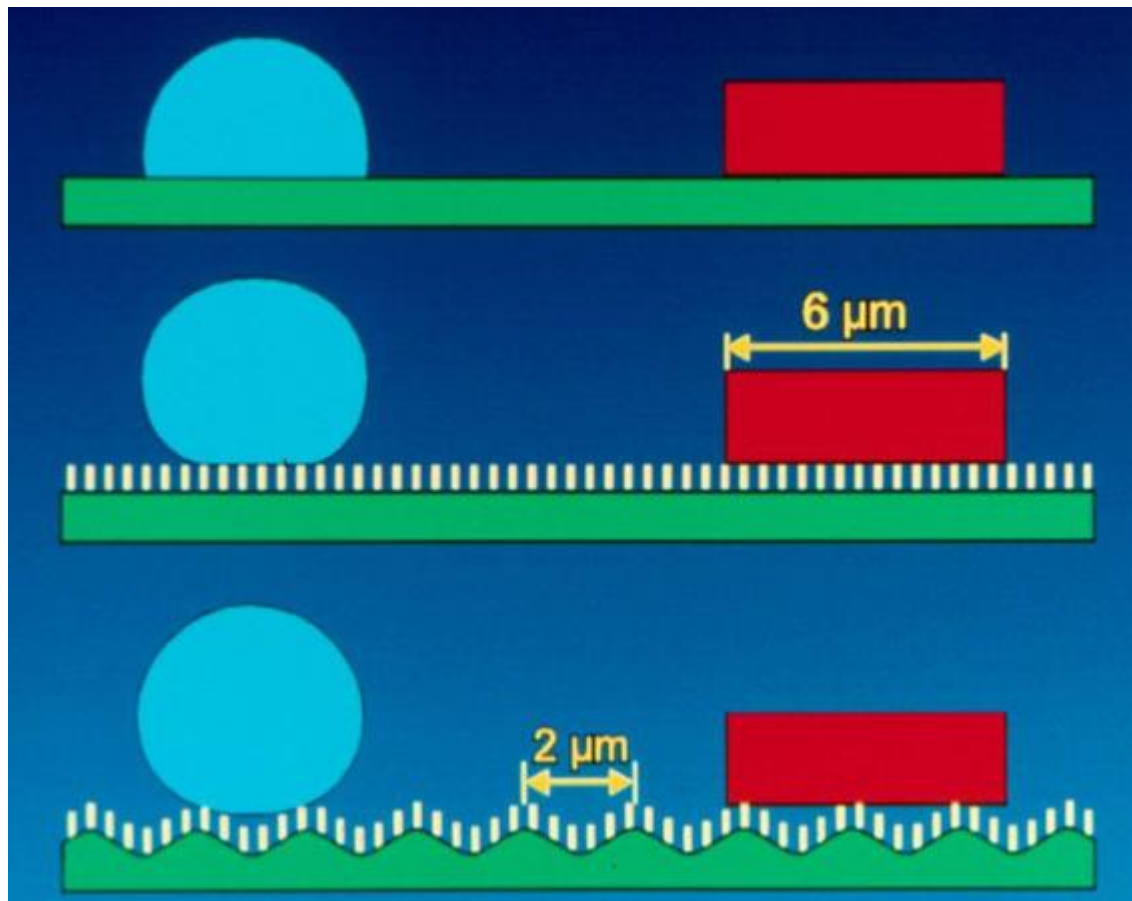
# Как измерить гидрофобность поверхности



Капля жидкости на гидрофобной поверхности, стягивается за счет поверхностного натяжения к форме шара и при даже небольшом угле наклона свободно скатывается.

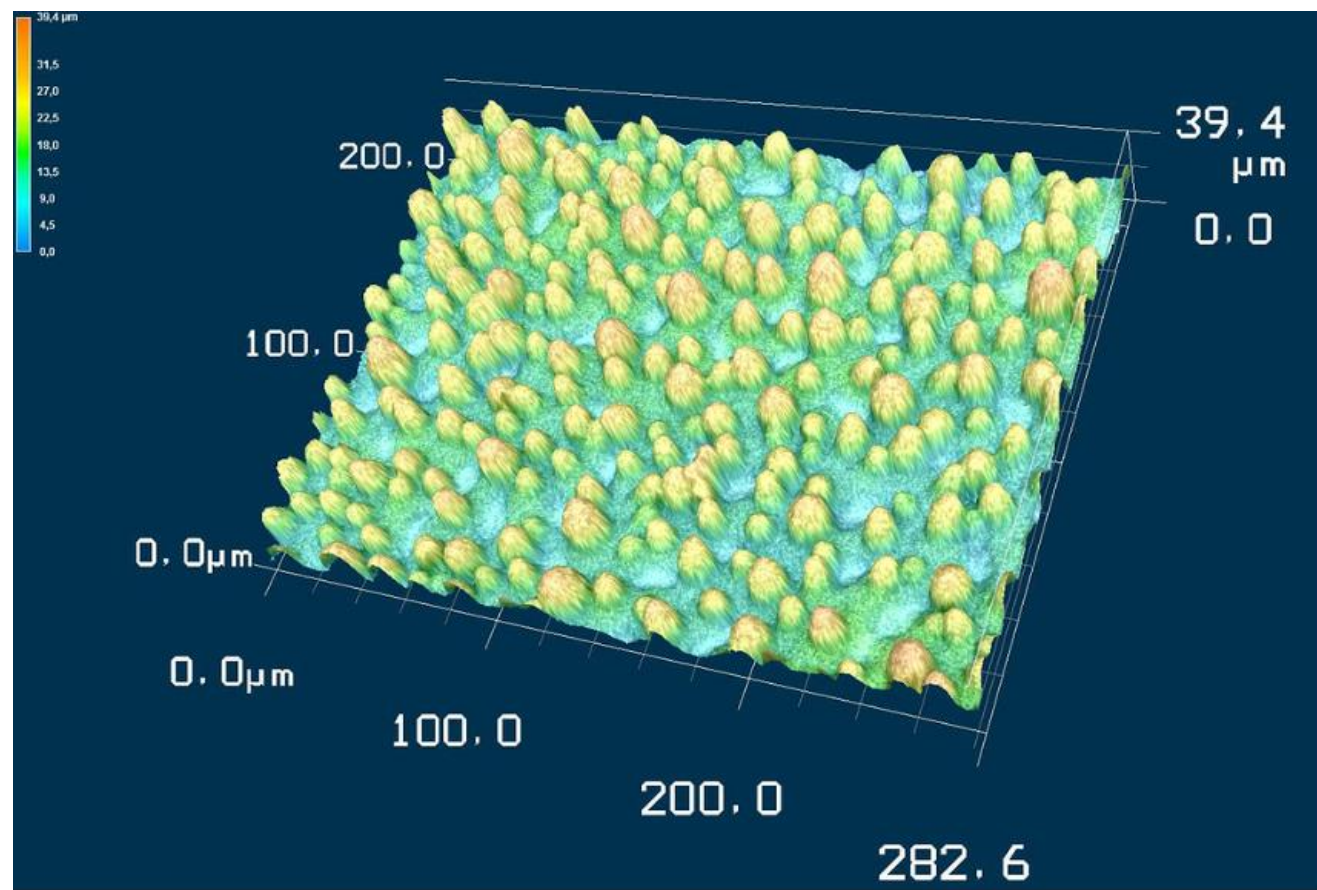


# Эффект лотоса



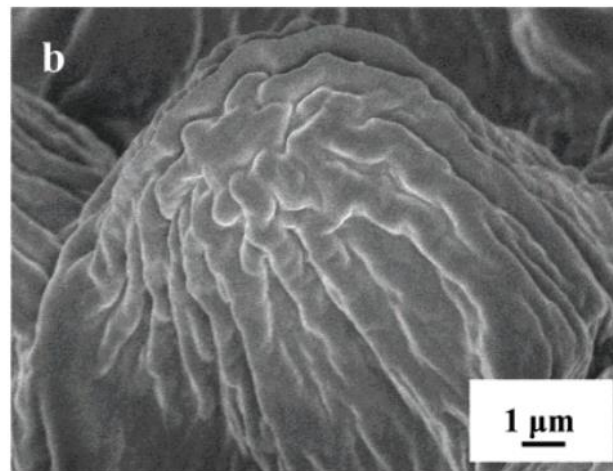
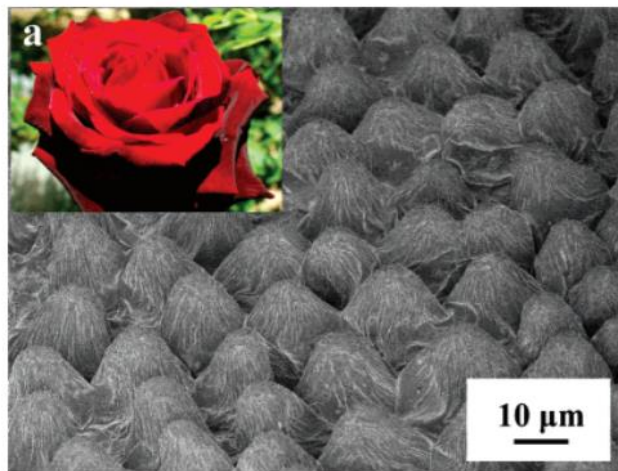


# Поверхность лотоса

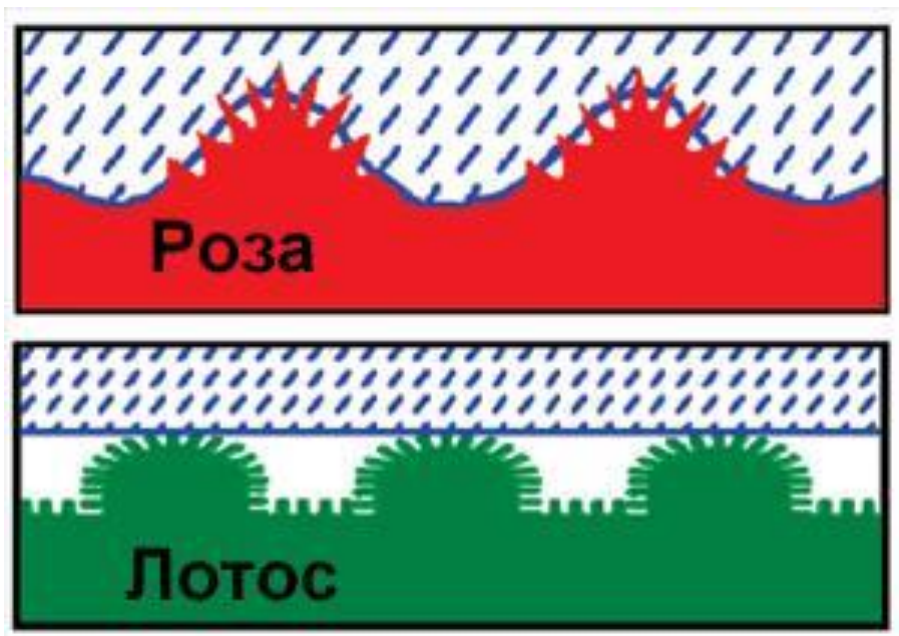




# Эффект розовых лепестков

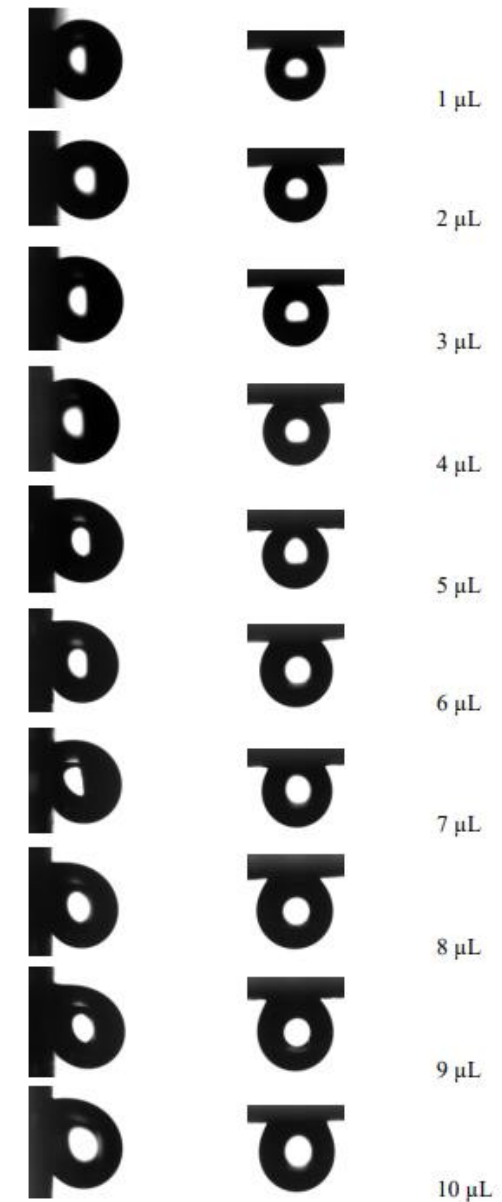


# Эффект розовых лепестков



# Способность лепестков розы удерживать воду

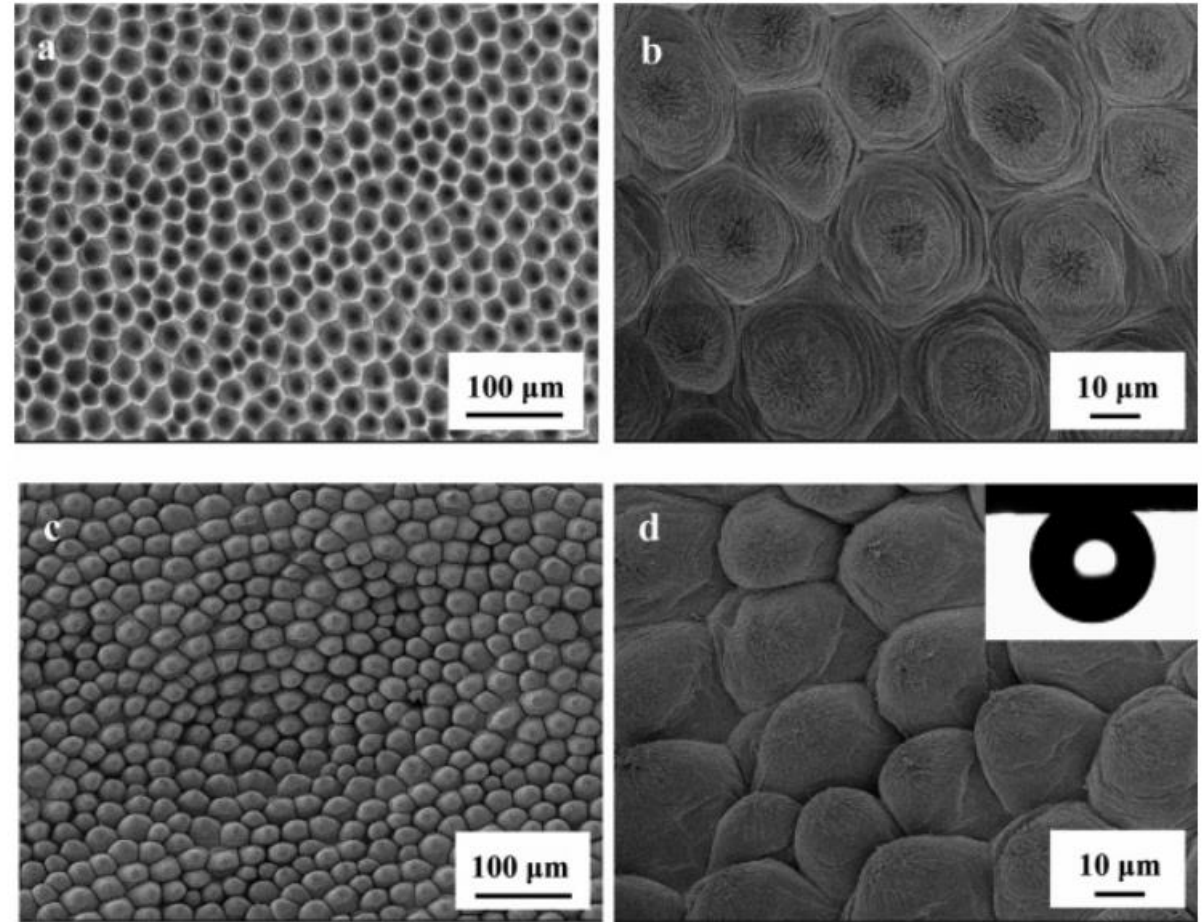
Фотографии капель разного объема (от 1 до 10 мкл) сделаны на поверхности лепестка розы, расположенного вертикально (слева) или «вверх ногами» (справа).



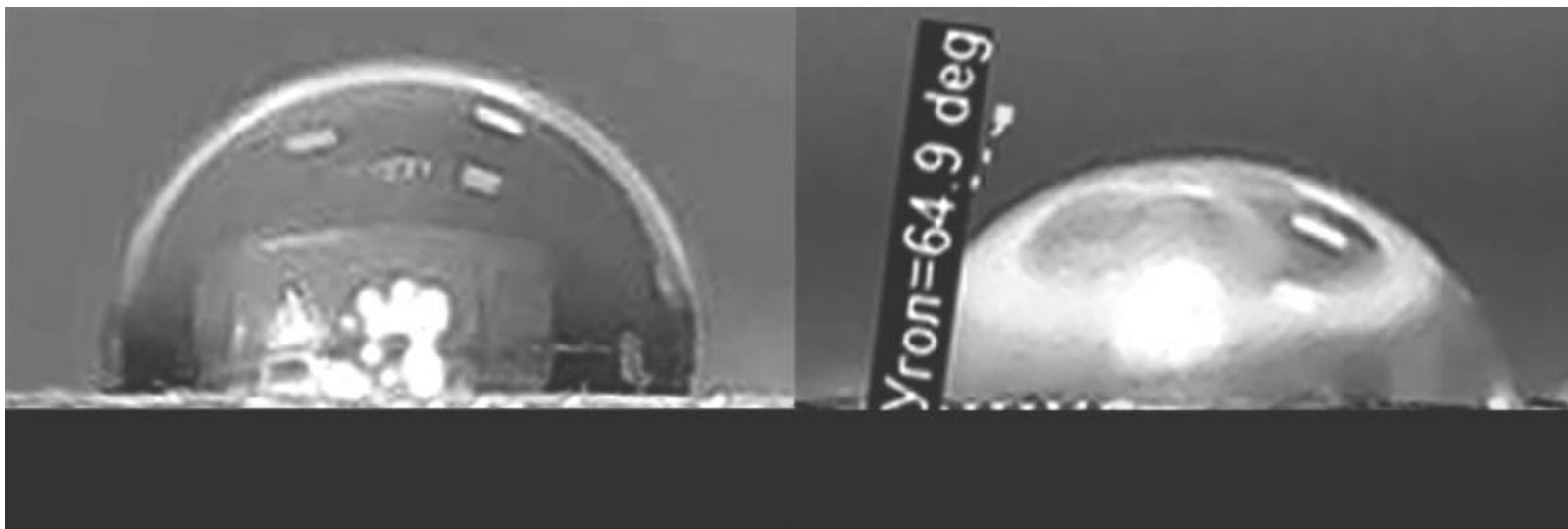


# Реконструкция рельефа «розовых лепестков» на синтетических полимерах

а, б – поливиниловый спирт, используемый в качестве «маски» с поверхности розовых лепестков.  
с, д – полистирол – полностью повторяет структуру и свойства розовых лепестков.



# Изменение свойств поверхности полимерной пленки



Капля воды (4 мкл) на поверхности исходной пленки полипропилена (слева) и пленки полипропилена с содержанием 40 вес.% ПЭГ400 (справа).



# Методы исследования структуры полимерных материалов

# Методы изучения структуры полимеров

Методы основанные на изменении физико–химических свойств полимеров в различных состояниях (дилатометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, термоанализ и пр.)

Рентгеноструктурный анализ

Прямые микроскопические: атомно–силовая микроскопия (сканирующая зондовая), сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия

# Первый электронный микроскоп

1931 Берлин

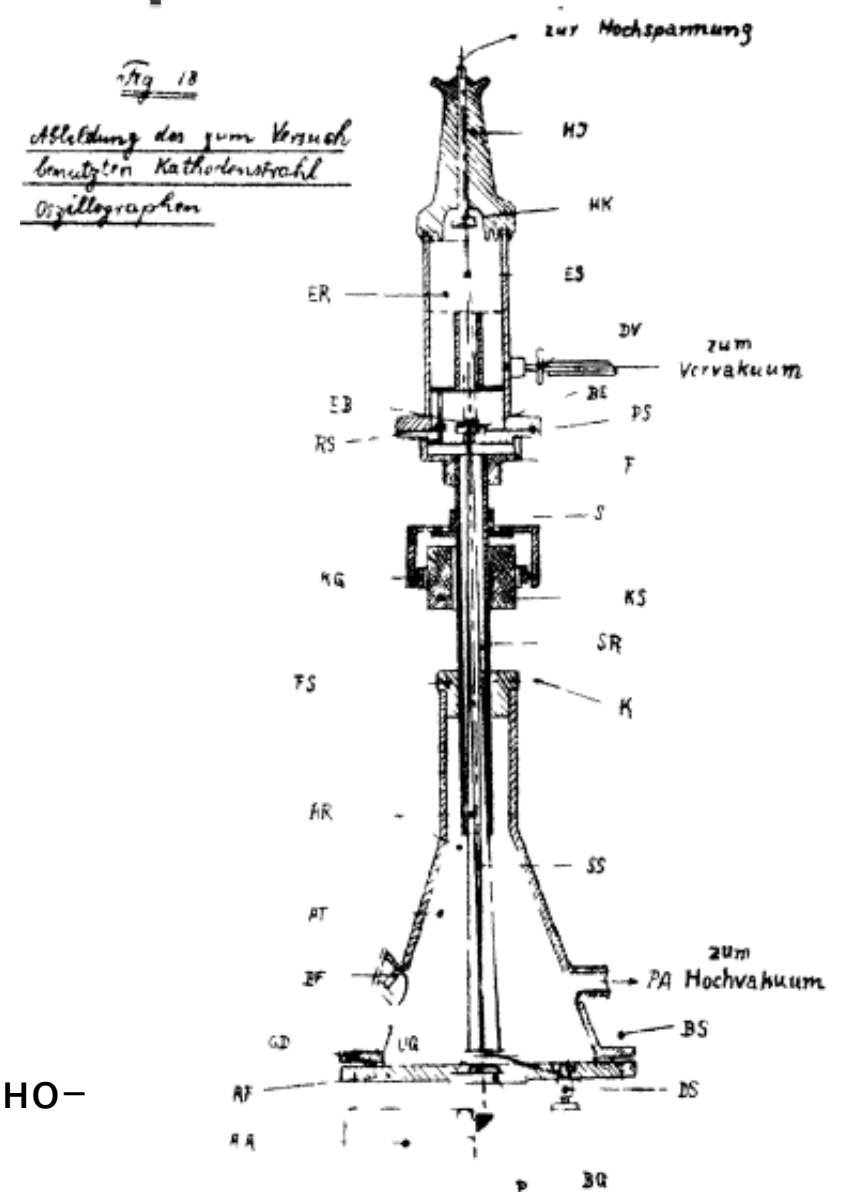


Эрнст Руска

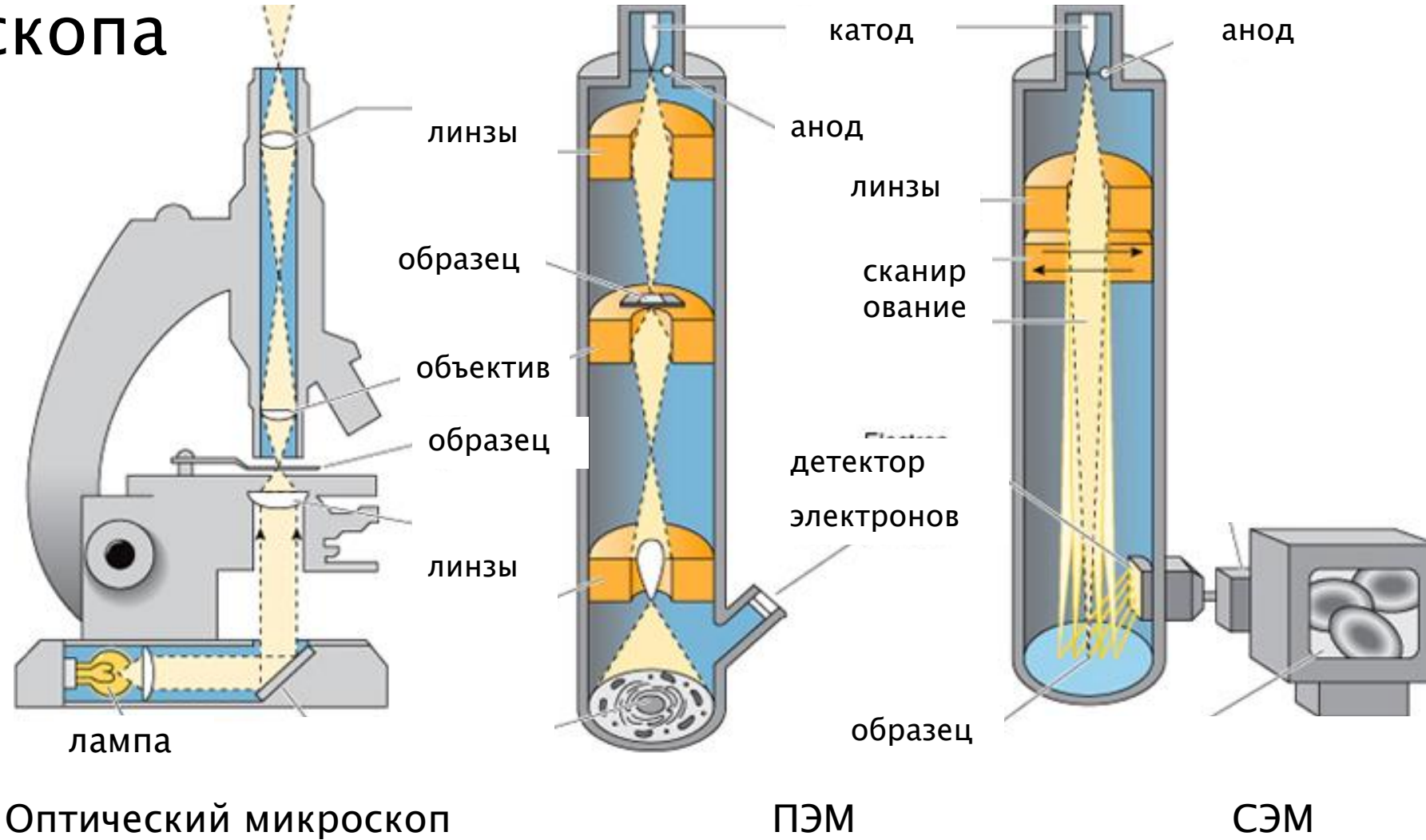


Макс Кнолл

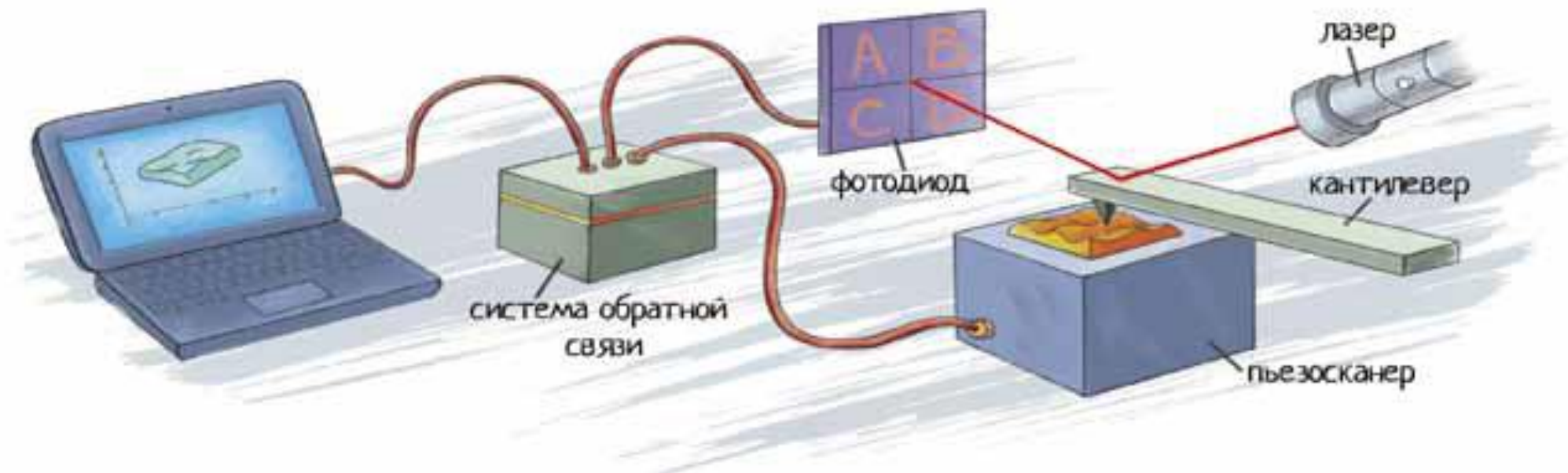
1929 г. Авторский эскиз электронно-лучевой трубки



# Сравнительная схема работы ПЭМ, СЭМ и оптического микроскопа



# Атомно-силовая микроскопия





Сканирующая зондовая микроскопия – это семейство методов исследования поверхности, основанных на взаимодействии микрозонда с поверхностью образца.

1986 – Нобелевская премия по физике за изобретение сканирующего туннельного микроскопа (совместно с Эрнстом Руска (Ernst Ruska) получившего премию за изобретение просвечивающего электронного микроскопа)



Генрих Рорер (Heinrich Rohrer)  
Швейцария, 1933–2013 г.

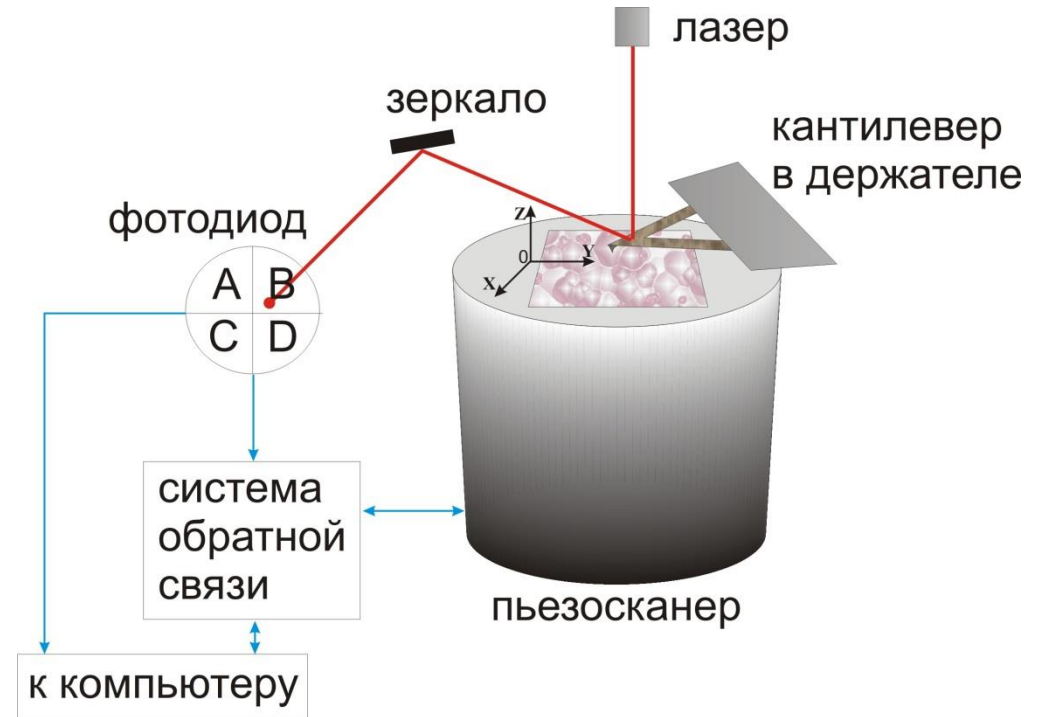


Герд Бинниг (Gerd Binnig)  
Германия, 1947 г.

Помощь в техническом воплощении: Кристоф  
Гербер (Christoph Gerber) и Эдмунд Вайбель  
(Edmund Weibel)

# Атомно–силовой микроскоп

## Сканирующий силовой микроскоп



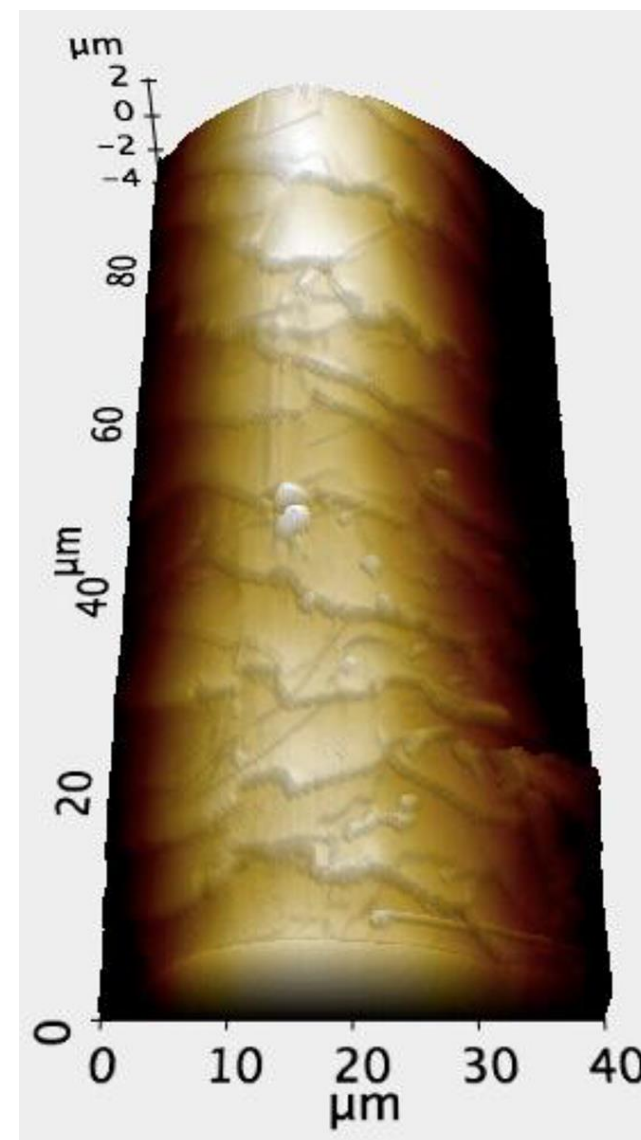
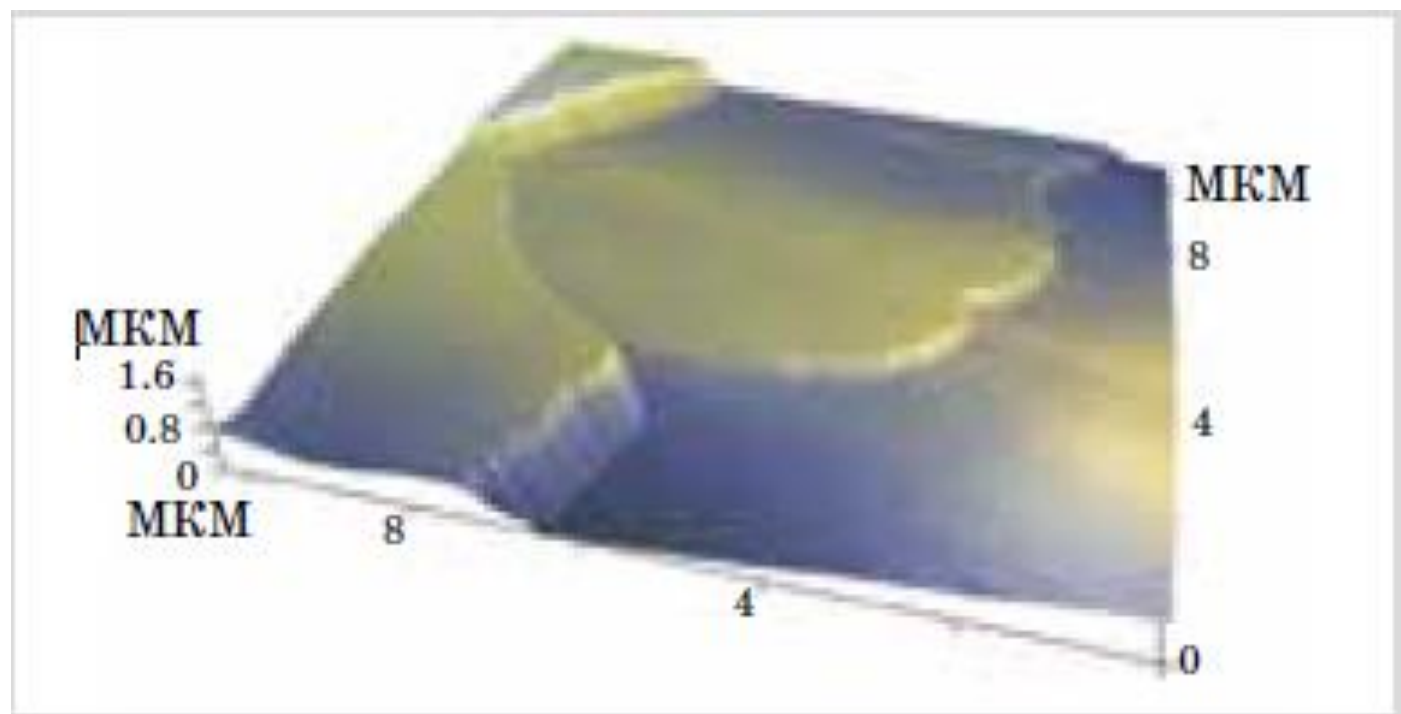
1986, Герд Бинниг (Gerd Binnig), Кельвин Куэйт (Calvin F. Quate), Кристоф Гербер (Christoph Gerber)

# Можно ли атомно-силовой микроскоп назвать микроскопом?



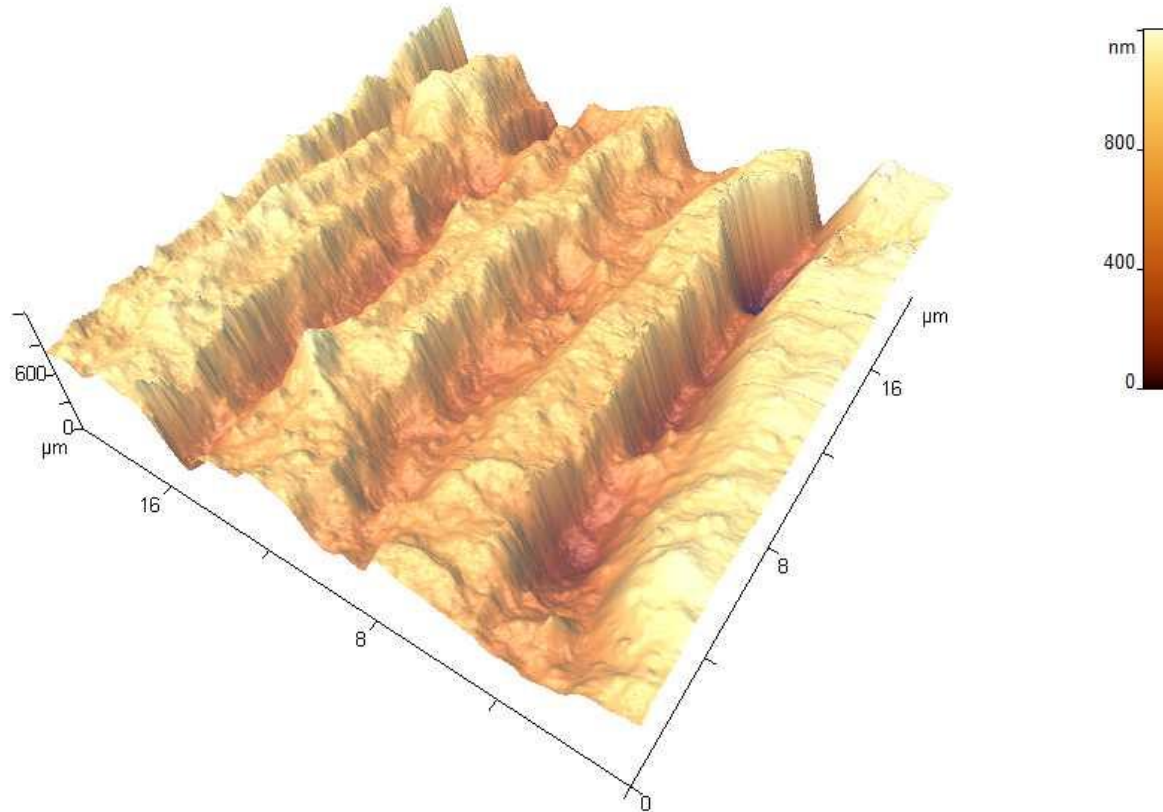


# Атомно-силовая микроскопия



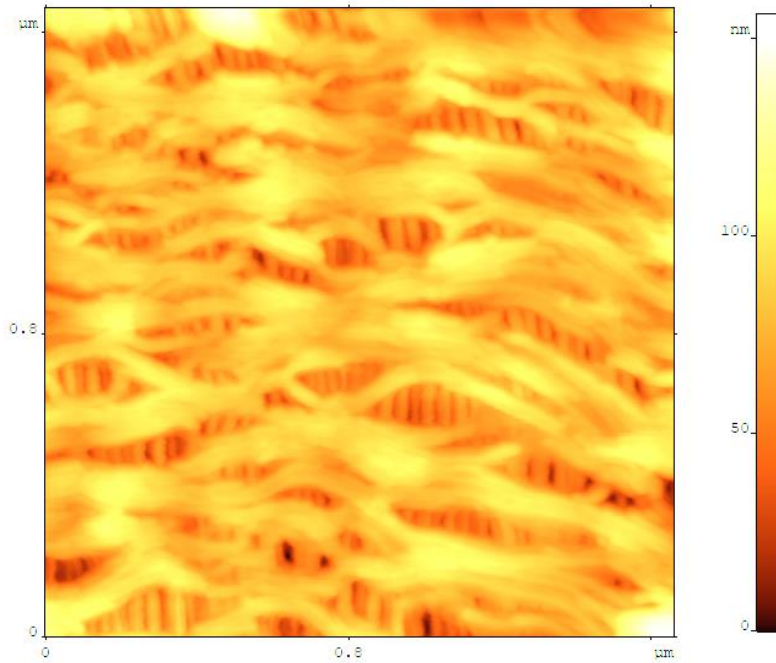


# АСМ изображения деформированных полимеров

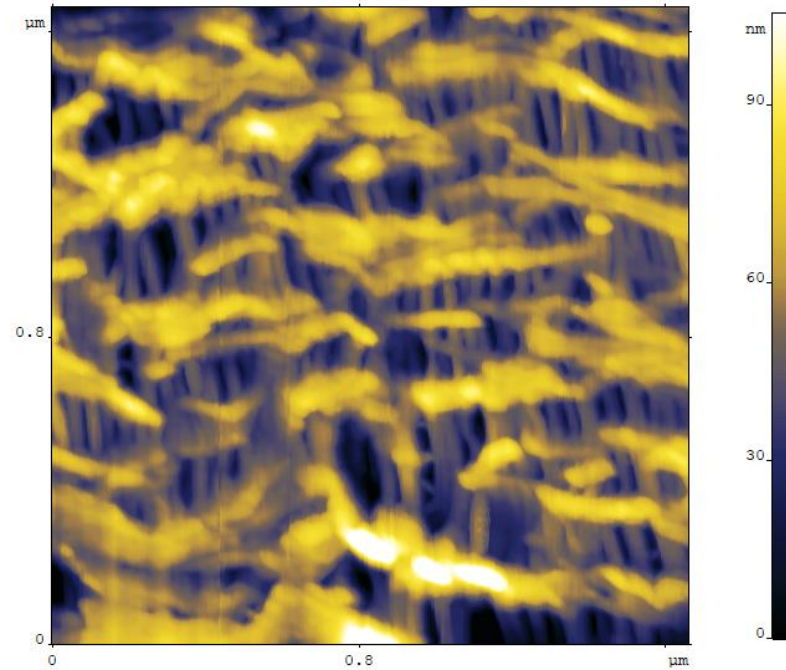


ПЭТФ волокно.  
100% вытяжка в  
гептане

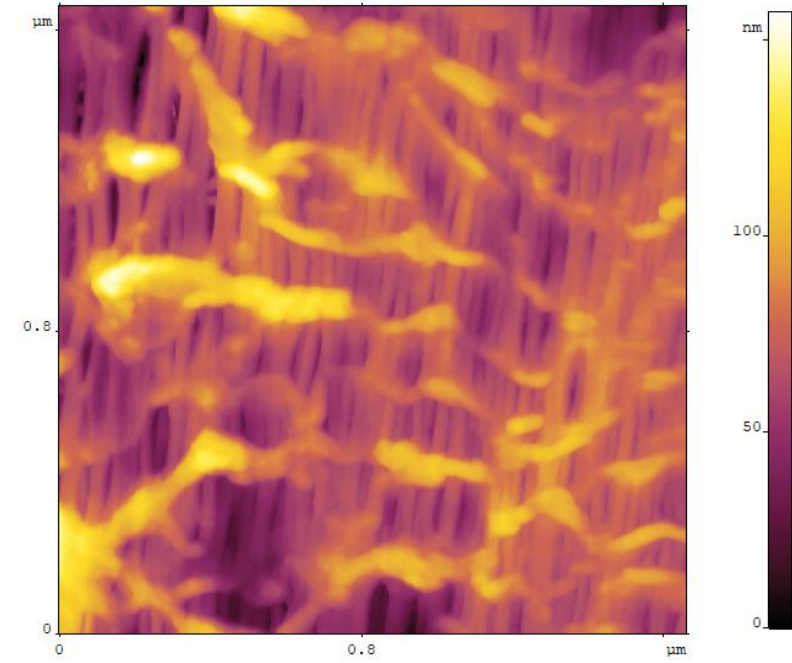
# АСМ изображения деформированных полимеров



50%

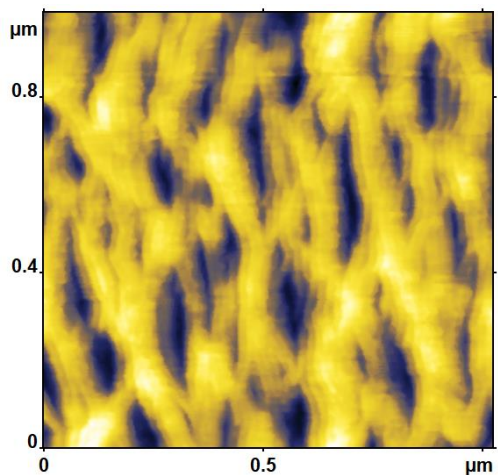


150%

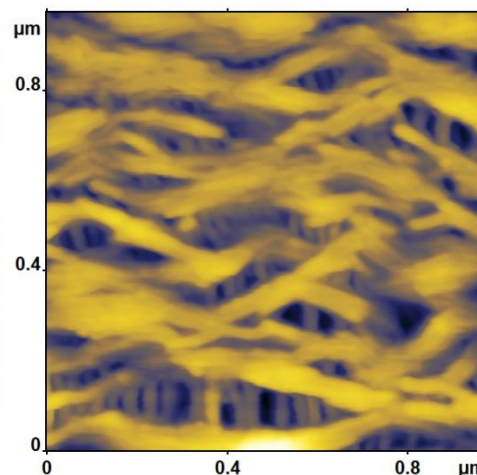


350%

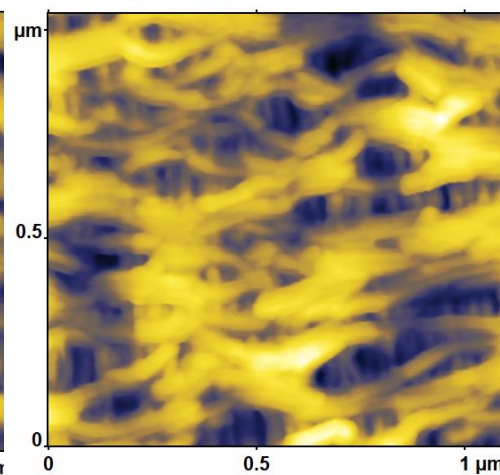




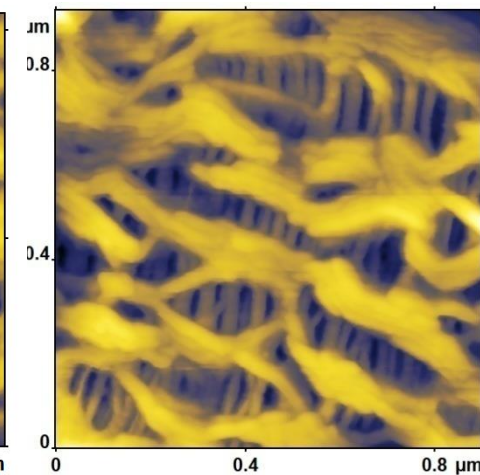
ИСХОДНЫЙ



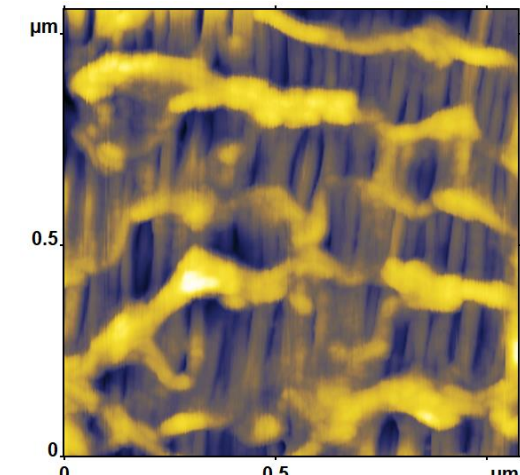
50%



100%

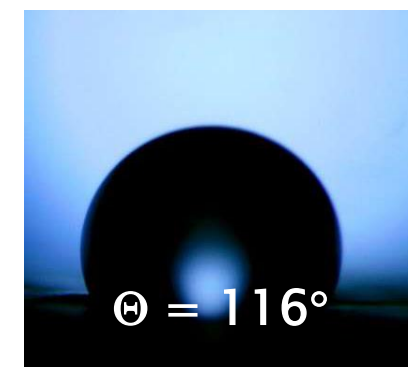
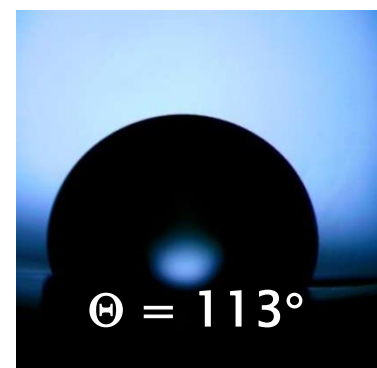
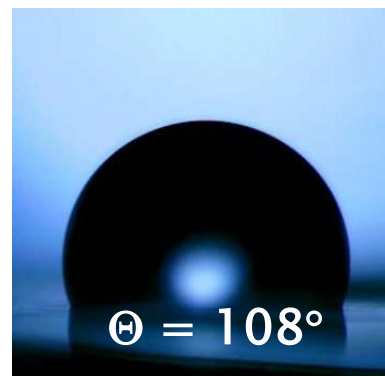
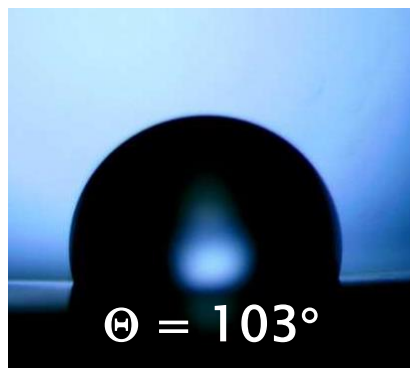


200%

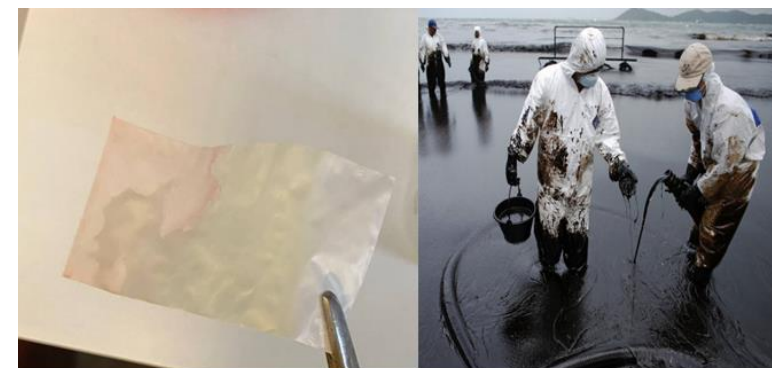
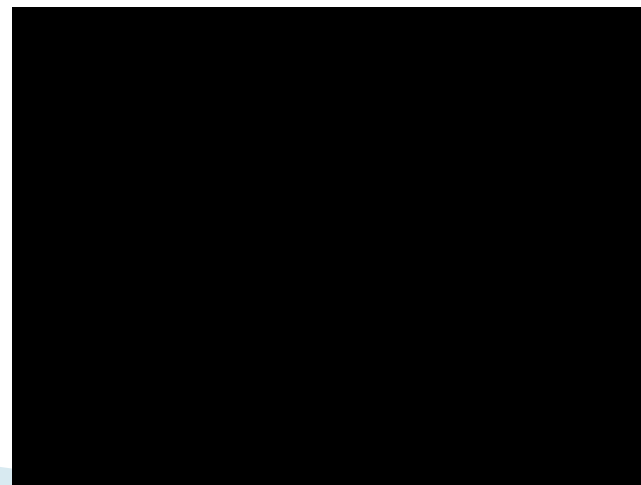
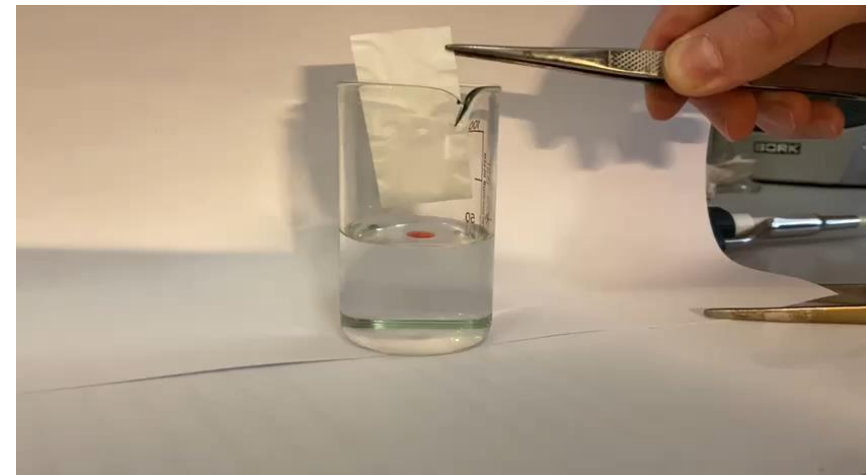
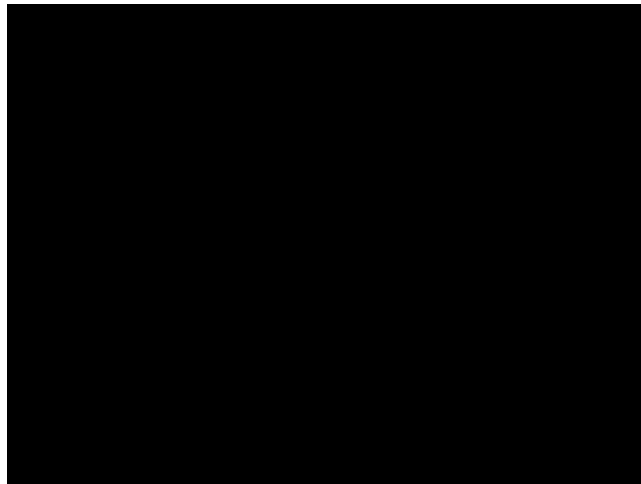


350%

Рост гидрофобности и свободной поверхности по мере увеличения степени вытяжки и формирования более развитой поверхности



# Практическое применение. Селективная сорбция масла, полученными мезопористыми пленками ПЭВП





# Кристаллизация полимера, наблюдаемая методом АСМ

