

Материалы – прошлое, настоящее, будущее



ЛЕКЦИЯ №9

Ольга Владимировна Бойцова

**Факультет наук о материалах
МГУ имени М.В.Ломоносова**

Москва - 2020

2

Полимерные материалы



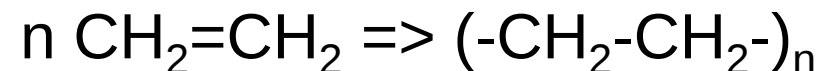
полимеры – молекулы с массой $10^5 - 10^7$, построенные многократным повторением соединения ковалентной связью молекул **мономеров**

Природные полимеры – целлюлоза, крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$
белки, ДНК, РНК - отличие?



Синтетические полимеры – пластмассы или каучуки
мировой объем производства ок. 150 млн. т. - < прогнозов 25 лет назад
+: пластичность, легкость формовки, малая плотность, хим. стойкость, стоимость

синтез: полимеризация $nA \Rightarrow (-A-)_n$



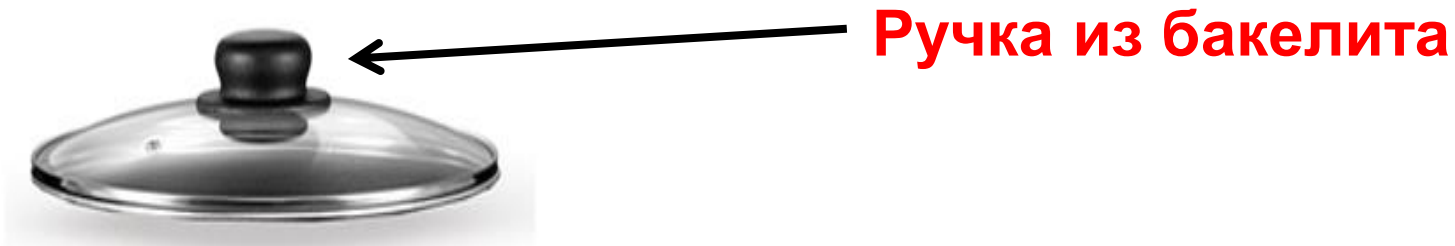
поликонденсация $nA \Rightarrow (-B-)_n + n \text{ C}$



Искусственные полимерные материалы – обработка природных полимеров:

целлюлоза + $\text{HNO}_3 \Rightarrow$ целлюлоид
волокна на основе целлюлозы (вискоза)

Первый **синтетический** пластик: фенолформальдегидная смола «бакелит» (1909 г., поликонденсация $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ с CH_2O ($-\text{H}_2\text{O}$))



«Полимерная революция» - использование в качестве сырья продуктов переработки нефти



Промышленно производится >100 пластиков, но 75% от всего производства составляют 4: полистирол (ПС), поливинилхлорид (ПВХ), полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП)

цена, потребительские свойства, доступность сырья, экологическая безопасность, возможность утилизации отходов, затраты на производство

Полистирол (ПС): полимеризация стирола $C_6H_5-CH_2=CH_2$ производится с 1920 г., твердый, хрупкий (как оргстекло), размягчается при 80°C.

Пенополистирол - вспенивание ПС, тепло- и звукоизоляция в строительстве

САН – сополимер стирола с акрилонитрилом $CH_2=CH-CN$
ударопрочность

АБС – сополимер стирола, акрилонитрила и бутадиена
 $CH_2=CH-CH=CH_2$ – рекордная ударопрочность
шлемы, авто-, бытовая техника, спорт

Поливинилхлорид: полимеризация $\text{CH}_2=\text{CHCl}$
один из самых универсальных – электроизоляция,
водопроводные трубы, оконные и дверные рамы,...
химически стоек, негорюч, 1.4 г/см^3

НО – разложение $> 200^\circ\text{C} \Rightarrow$ образование диоксинов и др.
вредных продуктов

Полиэтилен (из этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$): получение при высоком
($>1000 \text{ ат.}$) давлении (с 1936 г.) $\Rightarrow$ ПЭ низкой плотности
(ок. 0.92 г/см^3)

при низком давлении – Циглер (1953 г.), катализатор $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \Rightarrow$ более высокая плотность, прочность



Шапочка для душа

Полипропилен (ПП) – впервые получен из пропилена ($\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$), легкий (0.9 кг/см^3), но превосходит ПЭ по прочности, однако несколько **дороже**

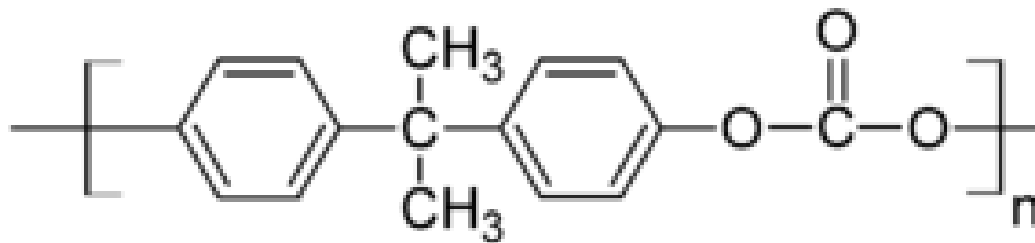
Тефлон (фторопласт-4), мономер – $\text{CF}_2=\text{CF}_2$
рекордно низкий коэффициент трения, термостойкость (до 300°C), химическая стойкость, механическая, но **дорог**

Проблема **биоразложения**:

сейчас 50% закапывают, 25% сжигают,

25% - вторичная переработка

экологическая безопасность – отход от ПВХ в пользу ПП

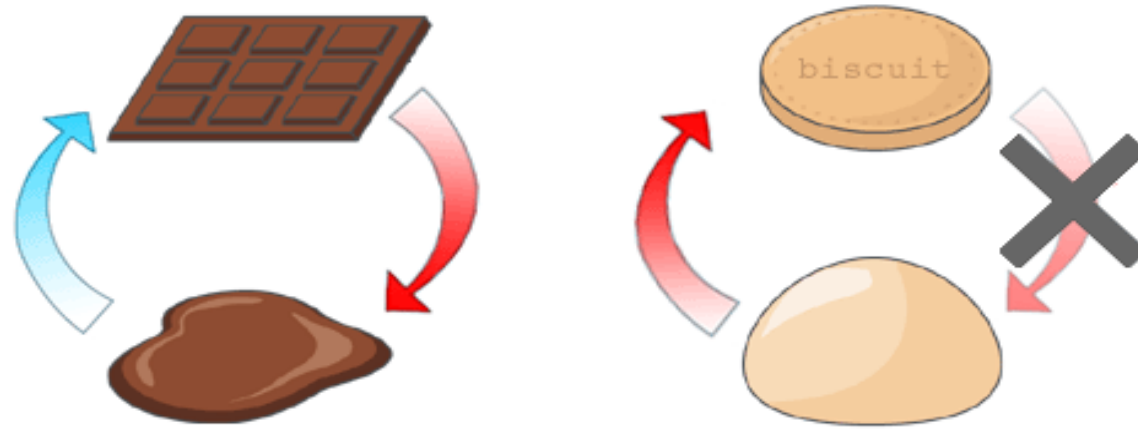


← поликарбонаты
(диски для записи)

Термопласты – **обратимый** переход при нагревании в вязкотекучее состояние



Реактопласты – **необратимые** изменения при нагреве



Композиты на основе пластиков

Наполнители – CaCO_3 , тальк, сажа, слюда, SiO_2 , стеклянные и углеродные волокна, нанонаполнители



Каучуки



Природные или синтетические
(Лебедев, $C_2H_5OH \Rightarrow CH_2CHCHCH_2 \Rightarrow (CH_2CHCHCH_2)_n$,
промышленное пр-во в СССР с 1932 г.)

полимеризация диенов

$CH_2=CH-CH=CH_2$ – **бутадиен**

$CH_2=C-CH=CH_2$ – **изопрен**
|
 CH_3



в растворителях – глобулы (латекс), сшивка глобул –
вулканизация (+S) $\Rightarrow$ резины, эбониты
наполнители – С (сажа), SiO_2 («белая сажа»)

Недостатки – длительность вулканизации, невозможность
расплавить

Термоэластопласты (ТЭП)–

низкие температуры – эластомеры

высокие температуры – термопласты,

ВОЗМОЖНОСТЬ ЛИТЬЯ

Композит ПС + полибутадиен: ПС 3-м сетка, полибутадиен – матрица

переход в текучее состояние – плавление ПС при 150°C



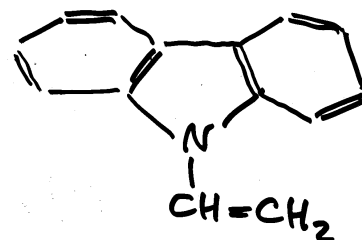
Подошва из ТЭП

Функциональные полимеры



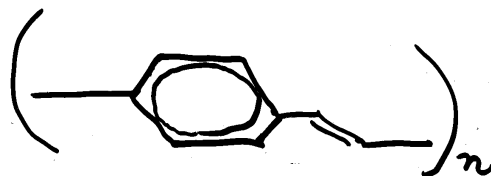
поливинилкарбазол:
фотопроводимость, ксерокс

винилкарбазол

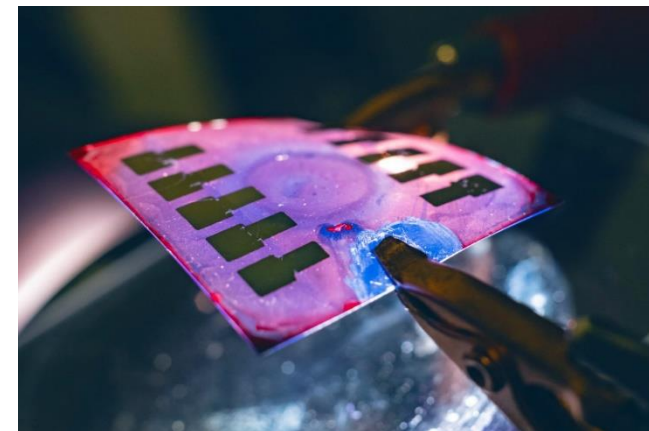


поливинилиденфторид $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$
пьезоэлектрик (мех. напр. или звук $\Leftrightarrow$ электрический заряд (диполь))

полифениленвинилен
электропроводность,
при охлаждении – СП

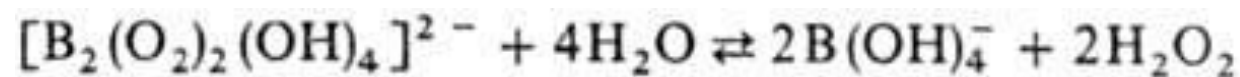


полимерное оптоволокно, полимерные полупроводники,
электрохромные полимерные пленки
СВЕТАН (ИОНХ РАН)

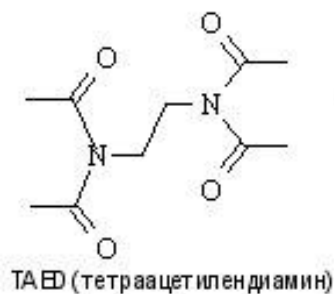
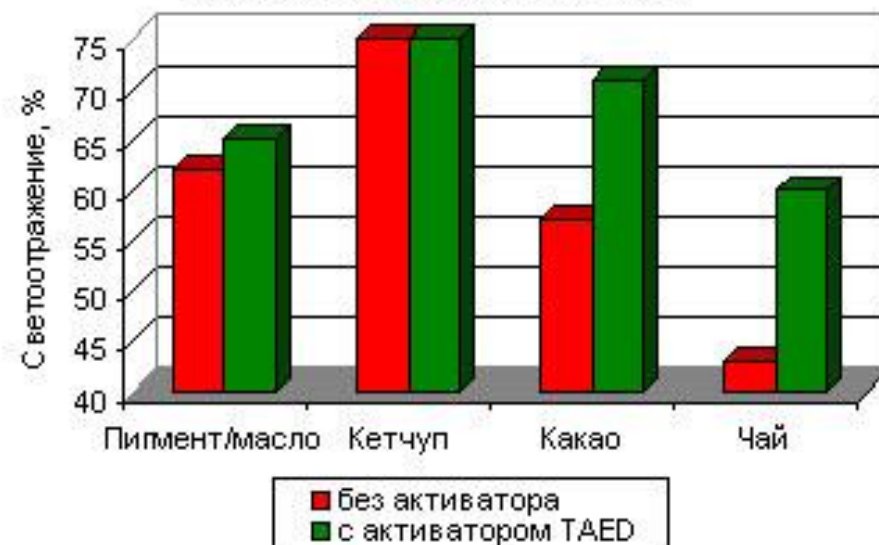




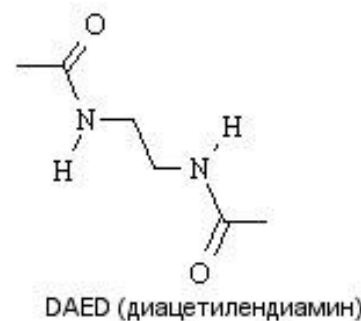
1907



Удаление загрязнений, 1 цикл, 40°C



Перацетат - анион



[illegible]

р-элементы

S-элементы

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 667-683 (2001)

Relative atomic mass is shown with five significant figures. For elements having no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element.

Copyright © 1998-2003 EniG. (eni@ktf-split.hr)

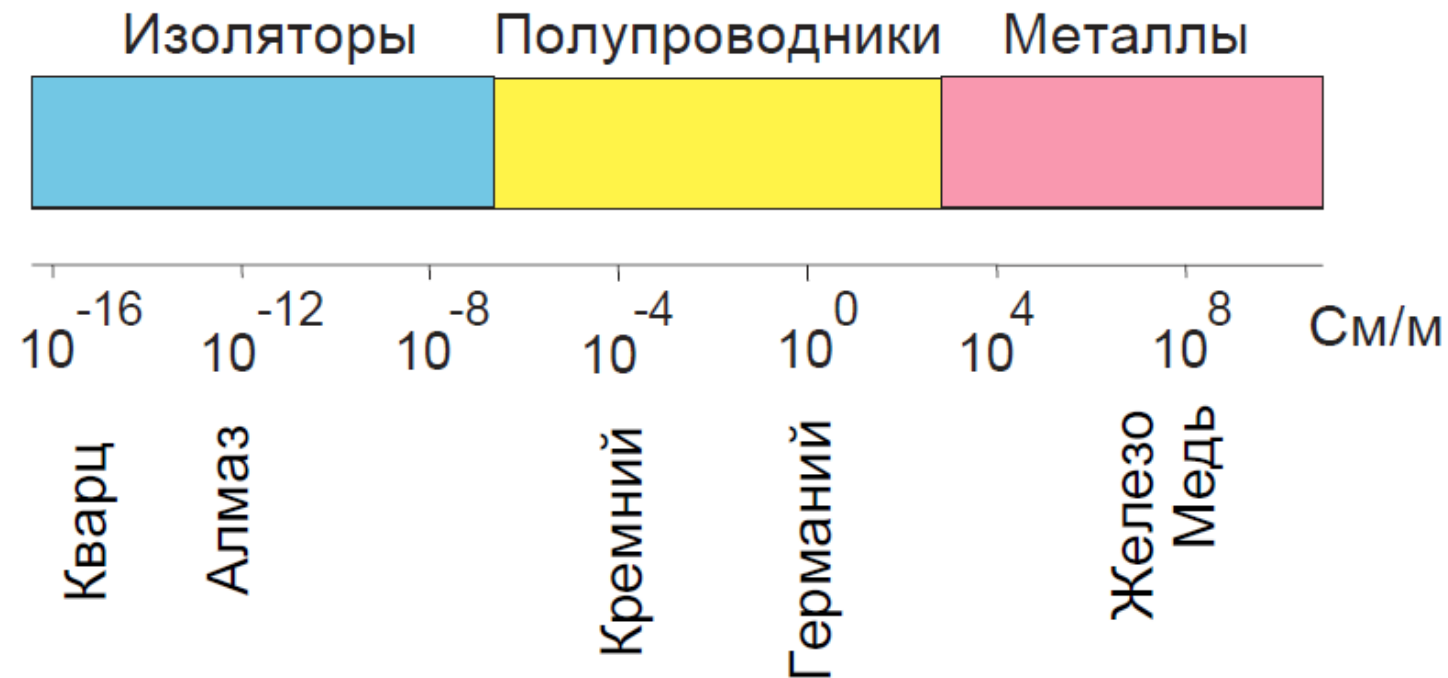
57 138.91	58 140.12	59 140.91	60 144.24	61 (145)	62 150.36	63 151.96	64 157.25	65 158.93	66 162.50	67 164.93	68 167.26	69 168.93	70 173.04	71 174.97
Lr	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LANTHANUM	CERIUM	PRASEODYMIUM	NEODYMIUM	PROMETHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTTERBIUM	LUTETIUM
ACTINIDE														
89 (227)	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 (237)	94 (244)	95 (243)	96 (247)	97 (247)	98 (251)	99 (252)	100 (257)	101 (258)	102 (259)	103 (262)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMERICIUM	CURIUM	BERKELIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIUM	MENDELEVIUM	NOBELIUM	LAWRENCIUM

Полупроводники.

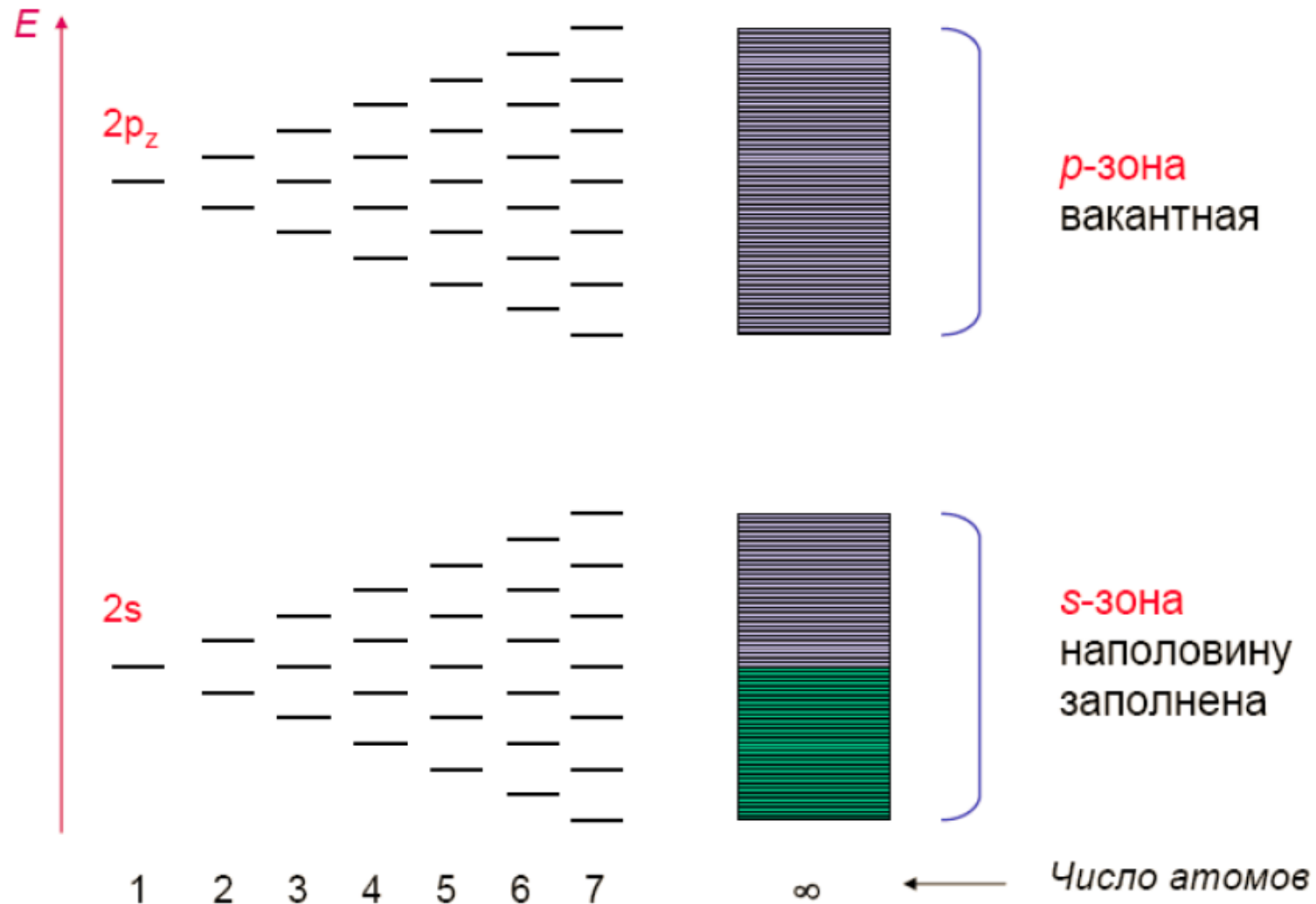
Основы зонной теории твердых тел



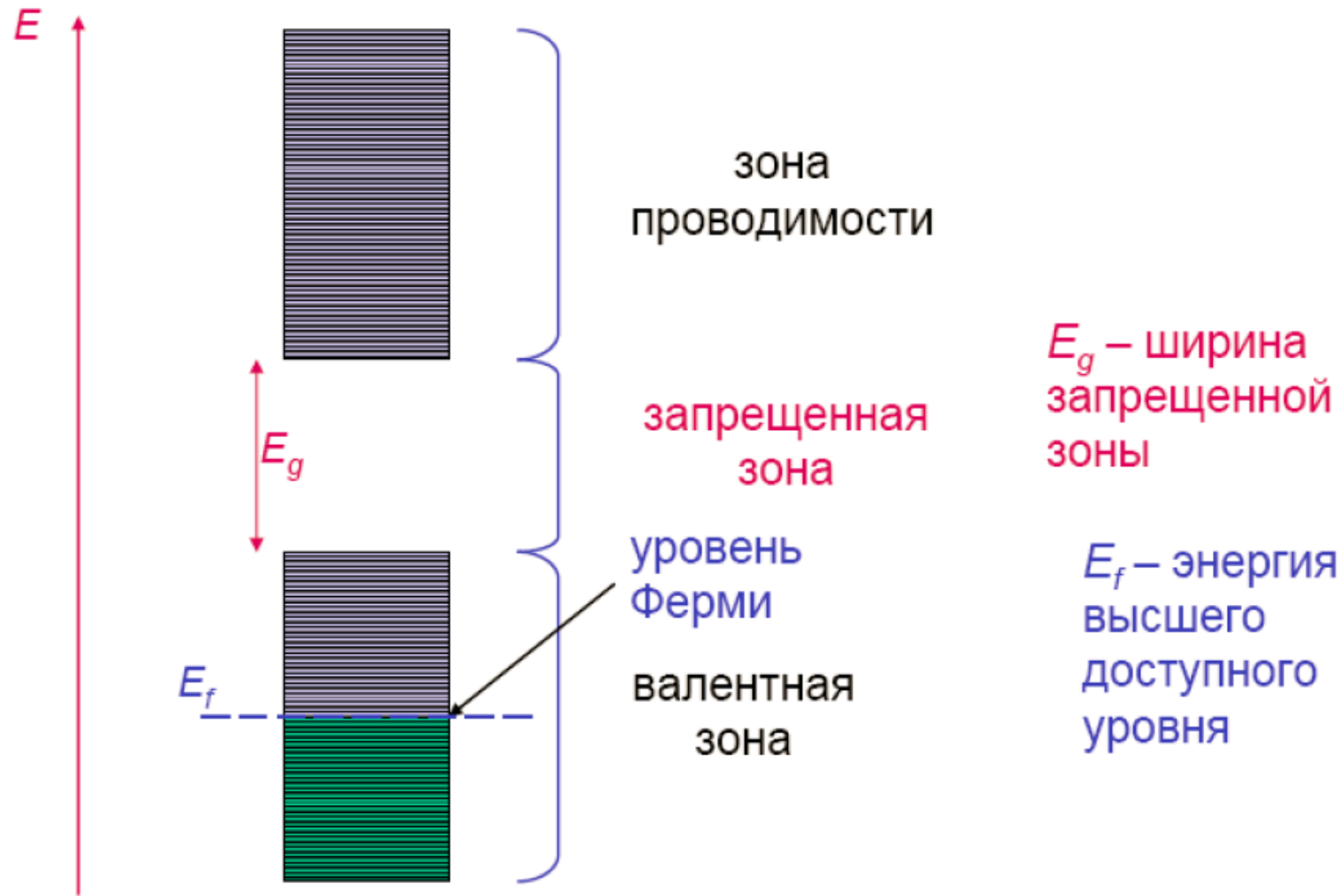
Шкала проводимости



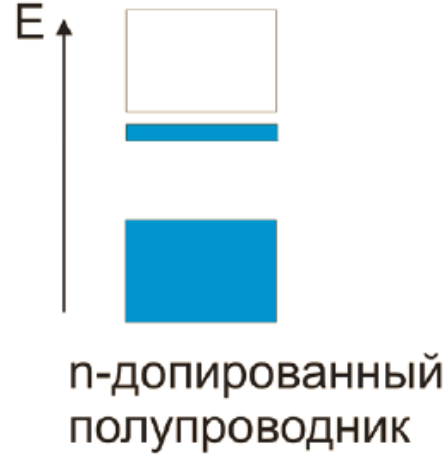
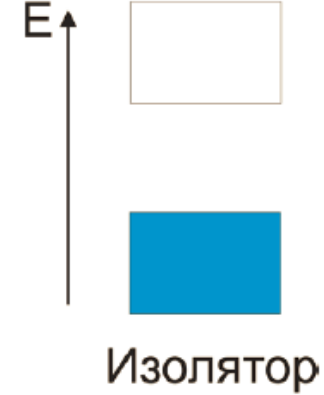
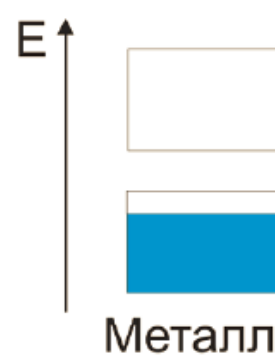
Зонная структура лития: формирование



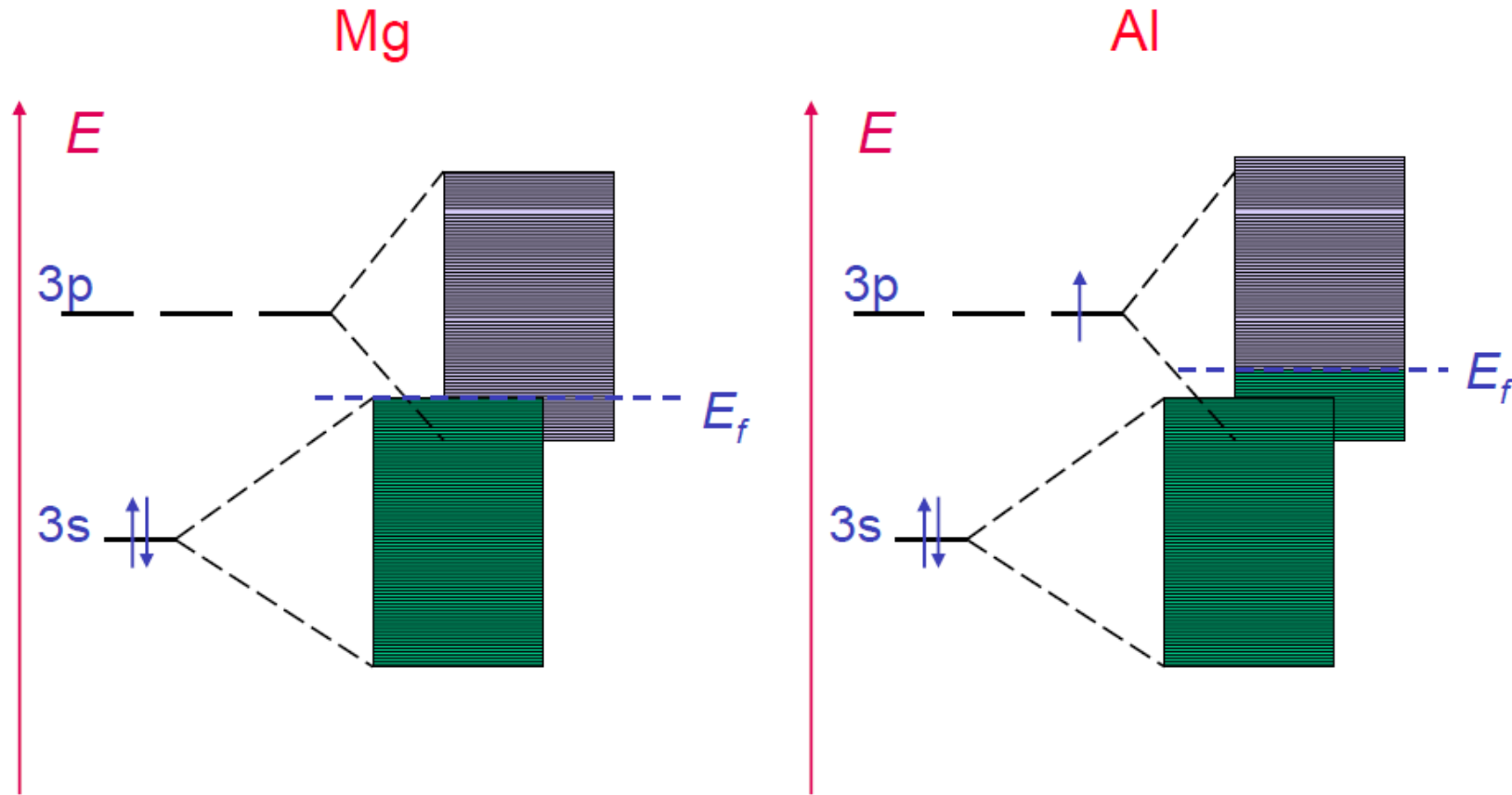
Зонная структура лития: анализ



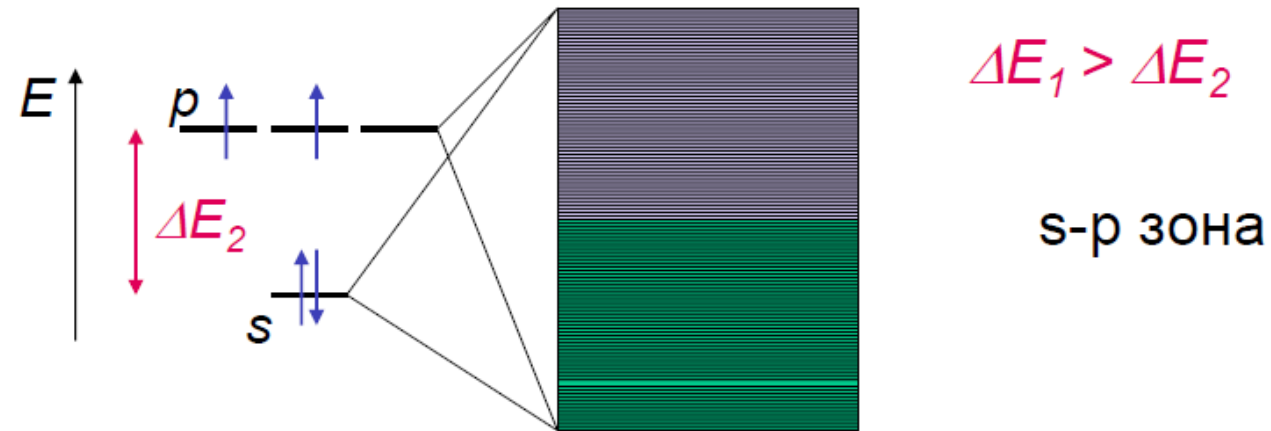
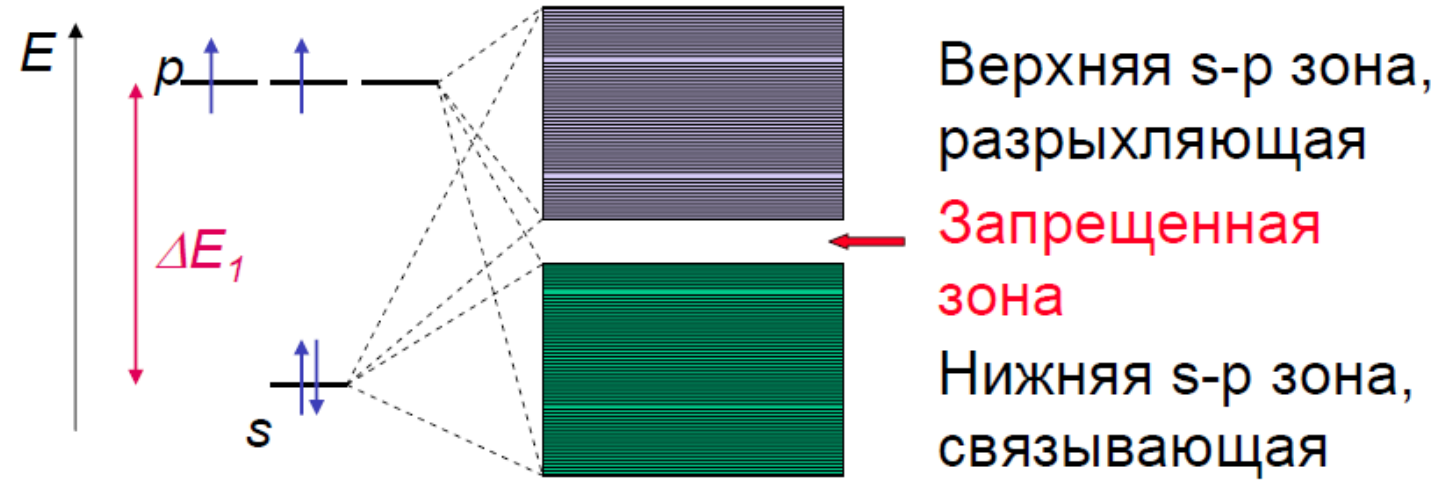
Металлы, полупроводники и изоляторы



Зонные структуры магния и алюминия



Элементы подгруппы углерода



Элементы подгруппы углерода

Элемент	E_g (эВ)	Тип материала
C (алмаз)	6.0	изолятор
Si	1.1	полупроводник
Ge	0.7	полупроводник
Sn (серое олово)	0.1	полупроводник
Sn (белое олово)	0	металл
Pb	0	металл

Неметаллы: полупроводники и изоляторы



1	2		13	14	15	16	17	18
H							(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

Полупроводники и изоляторы



Типичные
изоляторы

E_g (эВ)

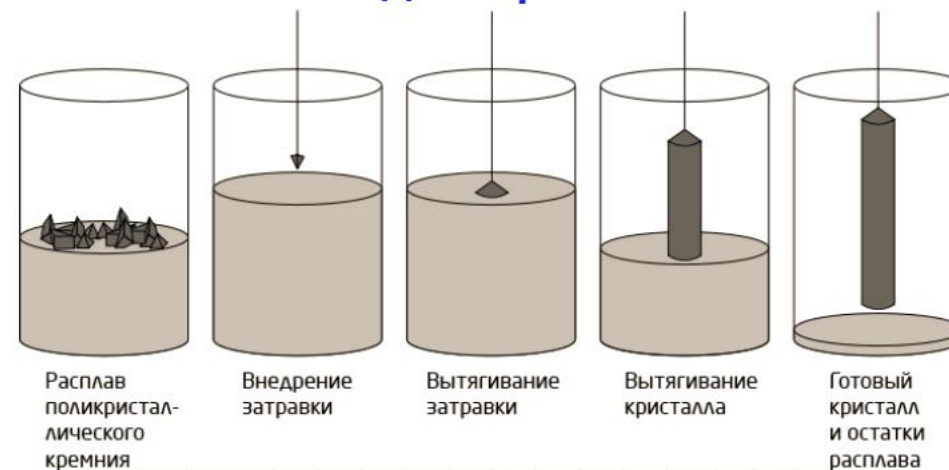
LiCl	9.5
NaCl	8.5
KCl	8.5
NaBr	7.5
KBr	7.5
BN (куб.)	6.4
C (алмаз)	6.0
AlN	5.8
KI	5.7

Типичные
полупроводники

E_g (эВ)

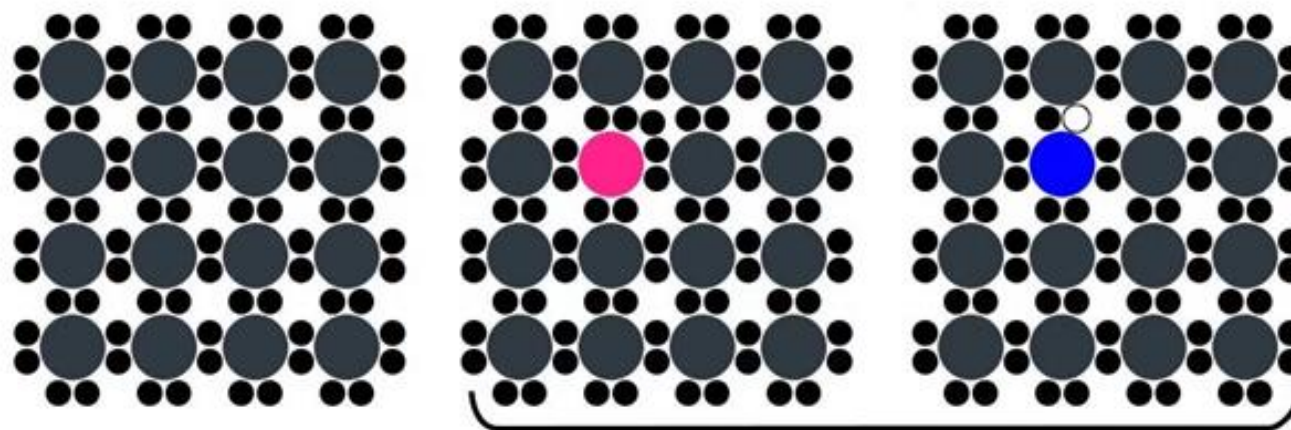
ZnS	3.8
ZnO	3.4
AlP	3.0
CdO	2.3
CdTe	1.5
GaAs	1.4
Si	1.1
Ge	0.7
PbTe	0.3

Метод Чохральского



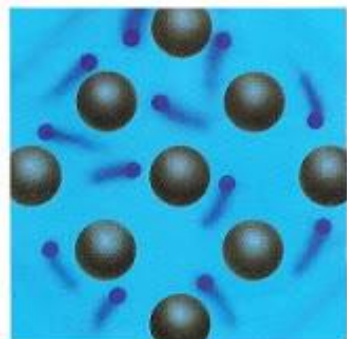
Ge

Легирование полупроводников

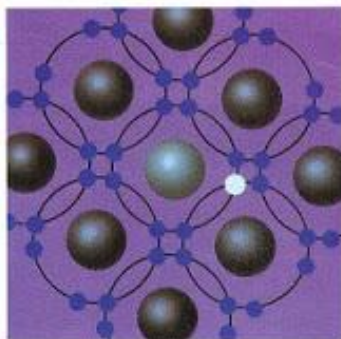


Легированный полупроводник

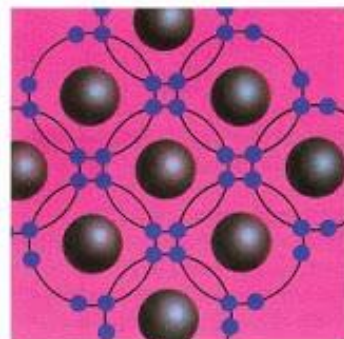
Кремний
 Электрон
 Фосфор
 Бор



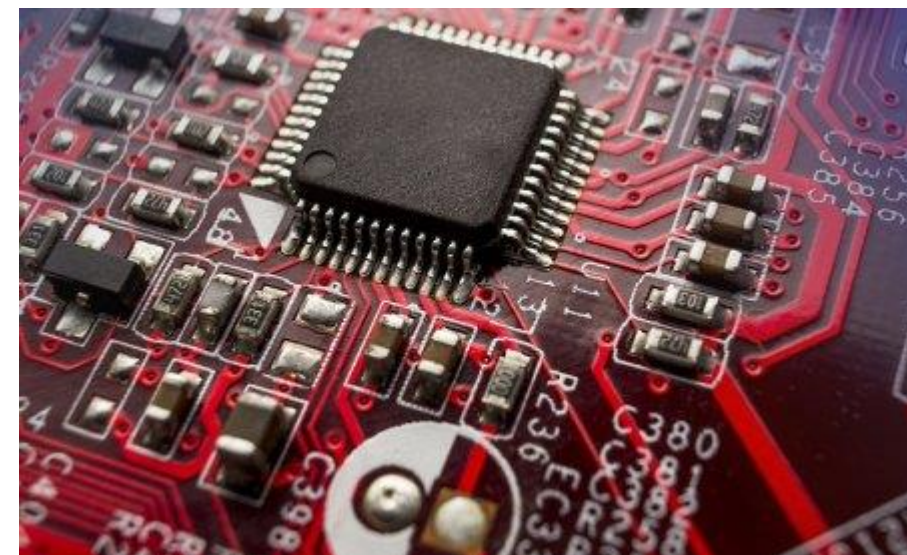
Проводник



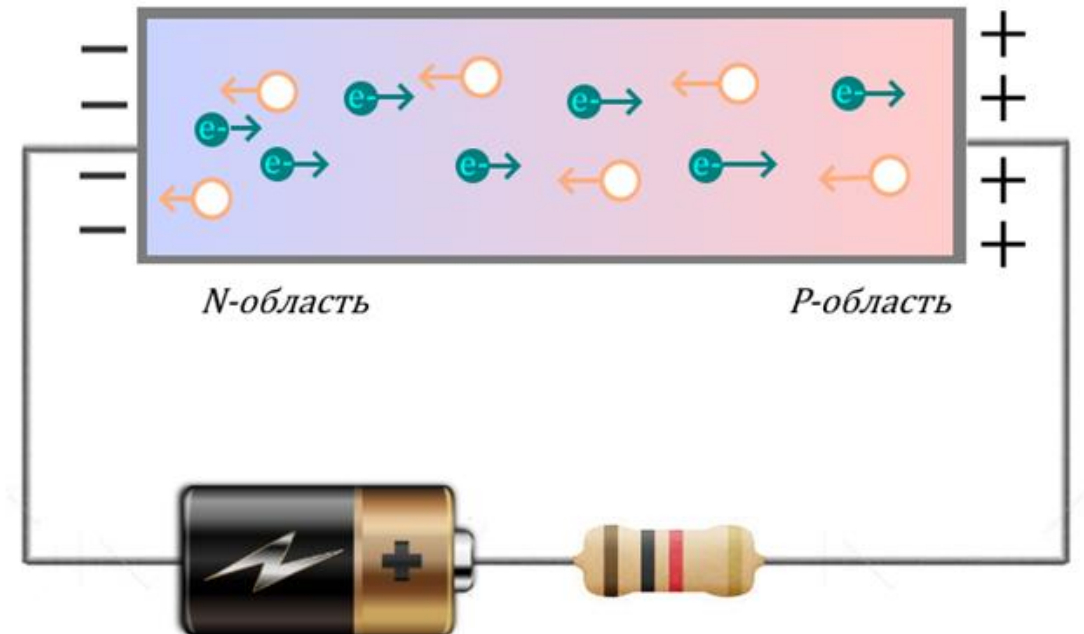
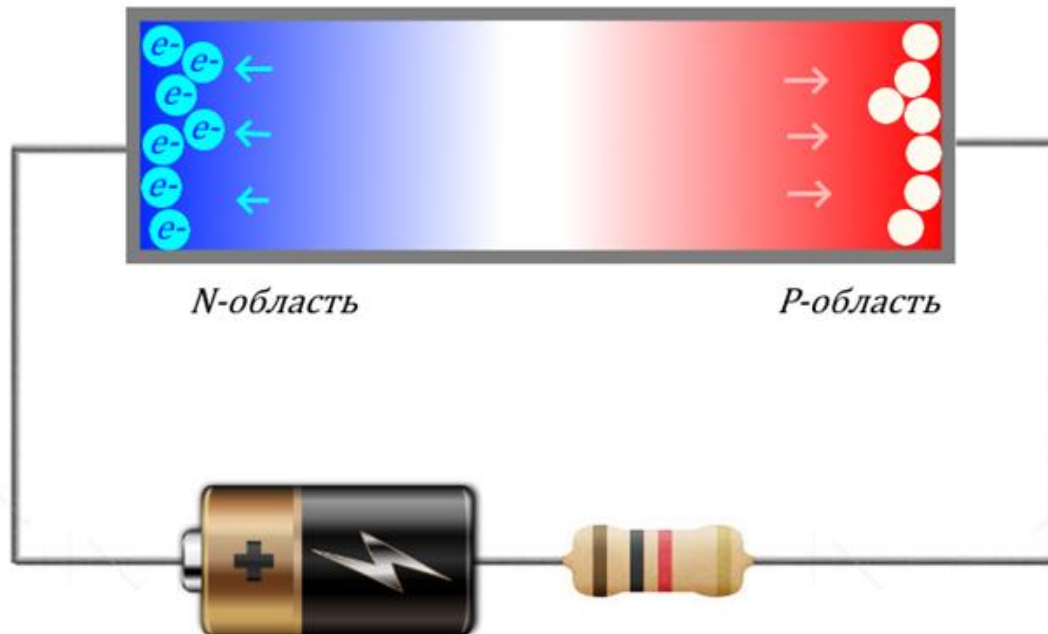
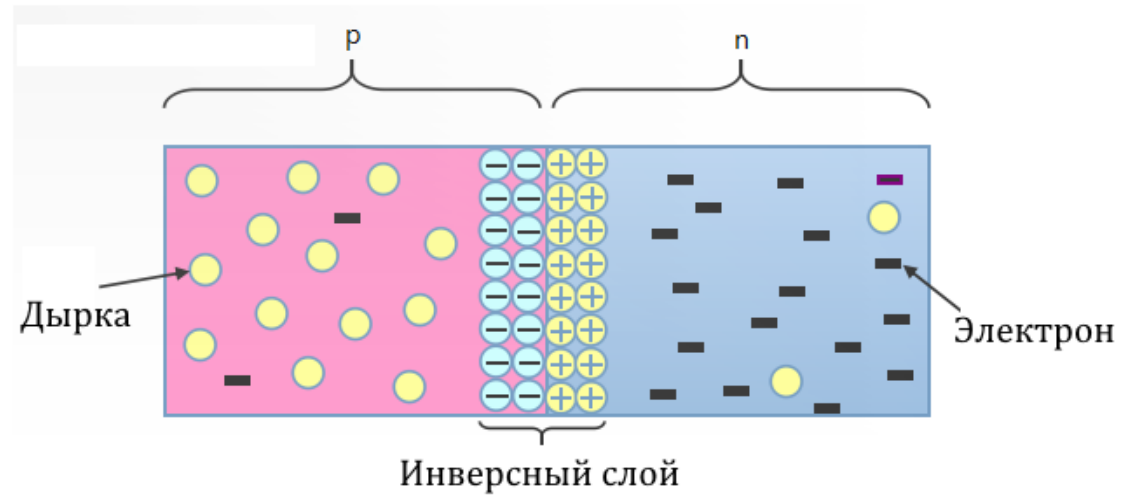
Полупроводник



Изолятор



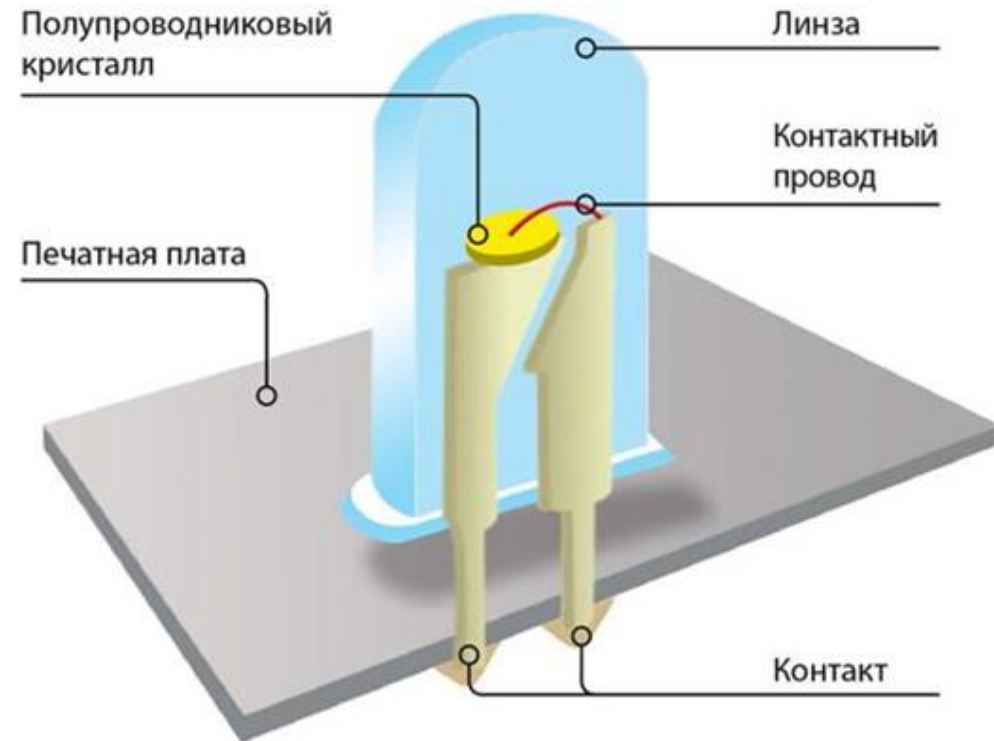
р-п переход



p-n переход

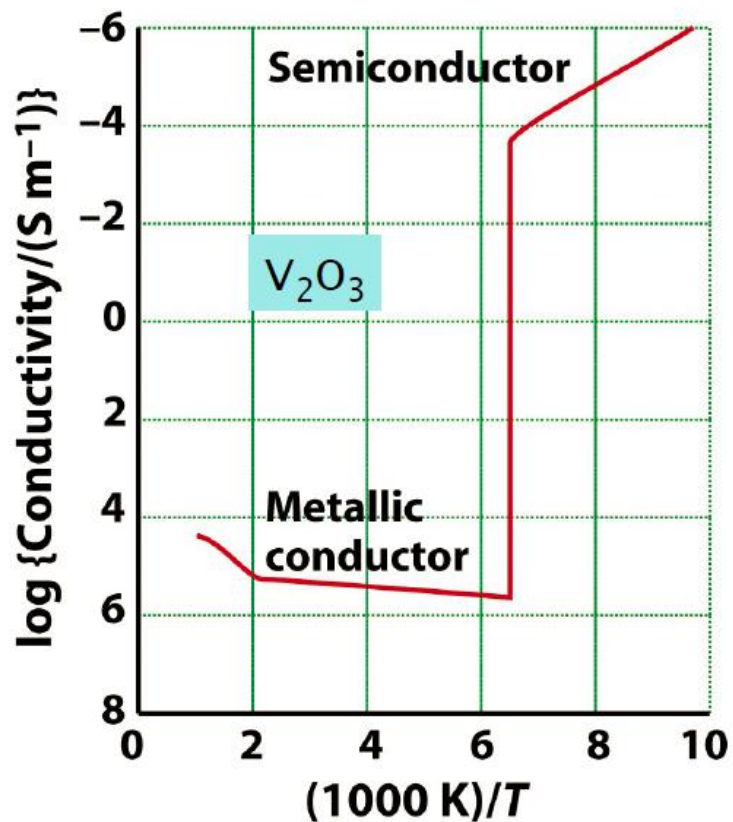


Конструкция DIP-светодиода

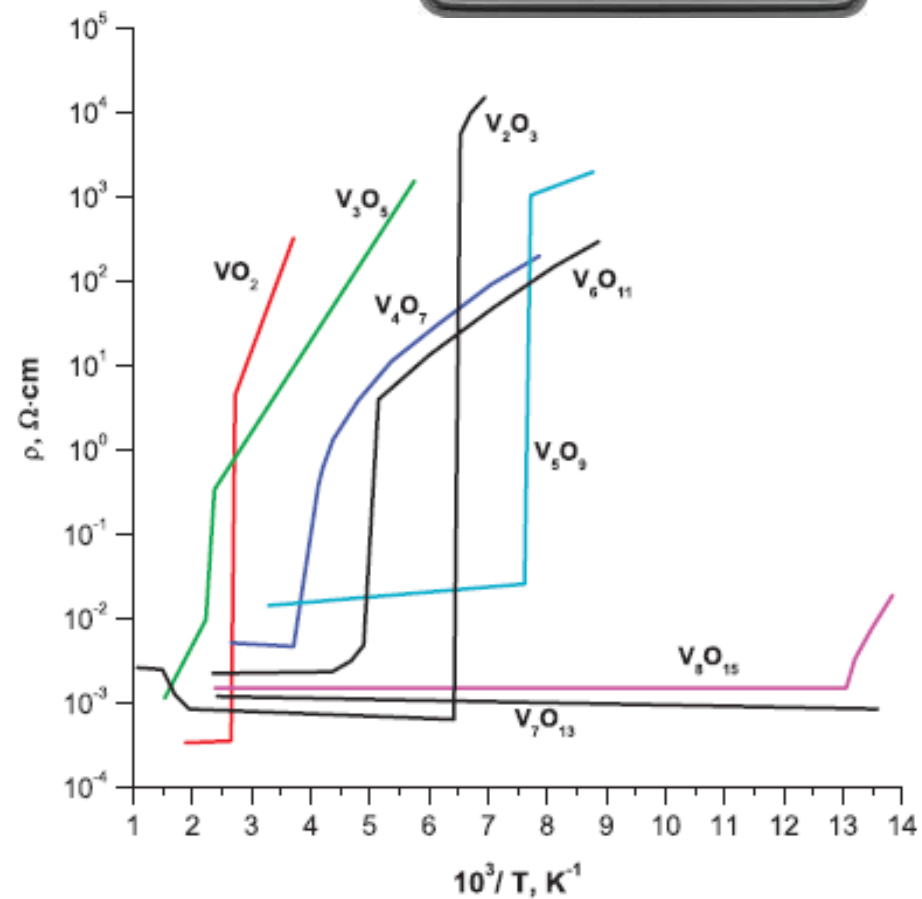


Переход металл-полупроводник

Металл при
 $T < 150 \text{ K}$



Полупроводник
при $T > 150 \text{ K}$



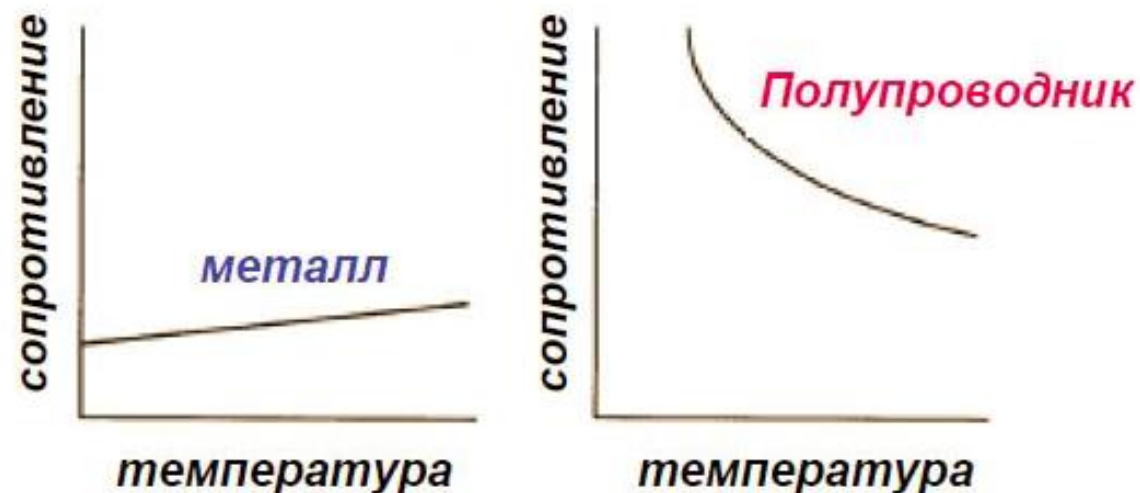
Металлы



Сопротивление металлов (Ом·м) · 10⁻⁸

Ag	1.6	Fe	9.7
Cu	1.7	Sn	12.8
Au	2.3	Pb	20.6
Al	2.7	U	29
Mg	4.4	Zr	41
W	5.5	Mn	44
Zn	5.9	Ti	55
Co	6.2	La	59
Ni	6.8	Ce	78

Сопротивление как функция температуры



1. Сопротивление металлов увеличивается при нагревании – подвижность носителей уменьшается под действием вибраций решетки
2. Сопротивление полупроводников уменьшается при нагревании – большее число носителей может перейти в зону проводимости

Материалы на основе сульфидов, селенидов, теллуридов

- Полупроводники A^2B^6 ($A = \text{Zn, Cd, Hg}$, $B = \text{S, Se, Te}$)
- Значения проводимости промежуточные между металлами (10^6 - $10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) и диэлектриками (10^{-12} - $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$)
- Проводимость увеличивается с ростом температуры и сильно зависит от концентрации примесей, температуры и различных видов излучения

