



Polymerers bindningstyper

- Inne i en polymerkedja är bindningarna mellan atomerna kovalenta
 - Eller i mer ovanliga polymermaterial kanske andra starka bindningstyper
 - Hela polymeren kan anses vara en enda molekyl
- Utanför själva polymerkedjan är polymermolekylen bunden till sig själv och/eller andra polymerer med svagare bindningstyper
 - En eller flera av: van der Waals-, dipol-, jonisk eller vätebindning
- Omgivningen har betydelse för detta: om polymererna är t.ex. i vattenlösning, avskärmar vattnet de svaga bindningarna och de kan vara betydelselösa

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Polymerers struktur vs. egenskaper

- Centralt för polymermaterialegenskaper är inte bara merens egenskaper och polymerens längd, utan också strukturen hos molekylkedjan. De kan ha flera olika strukturer:

- Linjär



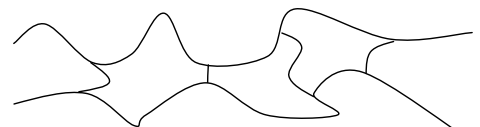
- Förgrenad ("branched")

- Lång polymer med förgreningar



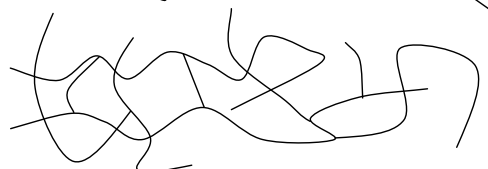
- Korslänkad ("crosslinked")

- Länkade långa polymerer



- Nätverk

- En enda enorm molekyl

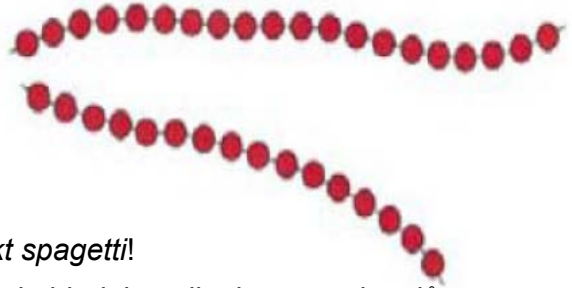


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Linjära polymerer

- Linjära polymerer är alltså inte förgrenade
 - De är flexibla
 - Bra tanke-exempel: *färsk-kokt spaghetti!*
 - Mellan två merer finns en fördelaktig bindningsriktning, men i en lång kedja mister detta sin betydelse: de kan formas slumpmässigt på långa avstånd
 - Men de kan ändå inte överlappa med andra polymerer (p.g.a. att atomer inte kan överlappa)
 - I en vätskelösning kan en enskild polymer röra sig fritt och hitta den mest sannolika formen
 - Enligt grundläggande statistisk fysik blir den med mycket högt sannolikhet slumpmässigt formad (entropin maximeras på så sätt)



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund

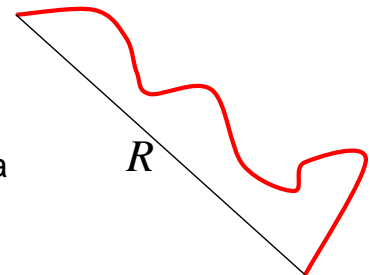


Linjära polymerer

- Förhållandet mellan polymerens längd längs med mererna l och ändpunkterna blir i medeltal

$$\langle R^2 \rangle = l^{0.592}$$

- Exponenten 0.592 är s.g.s. omöjlig att härleda analytiskt, men kan förstås med en nästan trivial datorsimulering:
 - Simulera formationen av en kedja av längd l i ett 3-dimensionellt gitter så att man väljer slumpmässigt den nästa gitterpunkten som en av grannarna till den nuvarande, med kravet att samma gitterpunkt förekommer i kedjan bara en gång ("polymeren kan inte överlappa sig själv")
 - Detta reproducerar exponenten 0.592! [Rosenbluth and Rosenbluth, J. Chem. Phys. 23 (1955) 356]

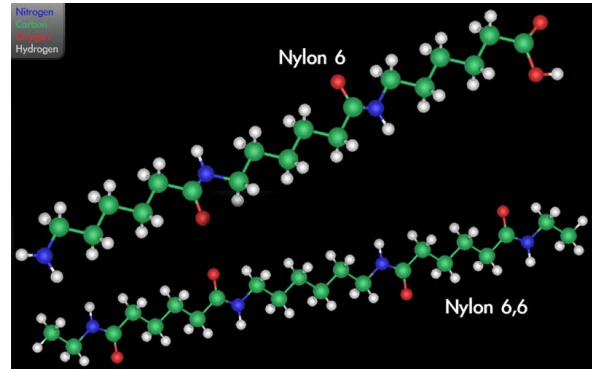


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



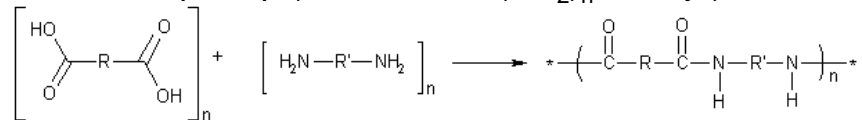
Linjära polymerer

- Exempel:
- Polyeten: $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$
- Nylon, polyamid
 - kolvätekedjor med några N i kedjan och några syre istället för H bundna till en del av kolatomerna på 'sidorna'



[Wikipedia]

- Formationsprincip (R står för en $(\text{CH}_2)_n$ - kedja):



- Nylon (6,6) (DuPonts patent): $\text{R}' = (\text{CH}_2)_6$ och $\text{R} = (\text{CH}_2)_4$
- Kevlar: liknande som nylon men R är bensen-ringar

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Möjliga beståndsdelar

- Vanliga kolvätegrupper

Table 14.2 Some Common Hydrocarbon Groups

Family	Characteristic Unit	Representative Compound
Alcohols	$\text{R}-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ Methyl alcohol
Ethers	$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ Dimethyl ether
Acids	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \quad \diagdown \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$ Acetic acid
Aldehydes	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ Formaldehyde
Aromatic hydrocarbons	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{a} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Phenol

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Polymerer som byggs upp, forts.



Polyhexamethylene
adipamide (nylon 6,6)

► Nylon 6,6



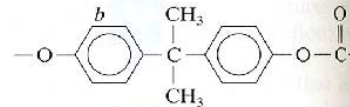
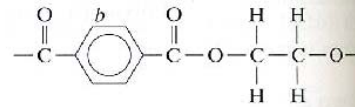
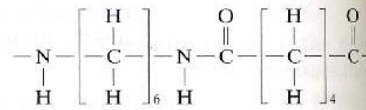
Polyethylene terephthalate
(PET, a polyester)


► PET

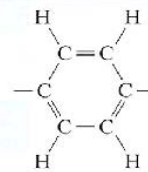


Polycarbonate

► Polycarb



^a The  symbol in the backbone chain denotes an aromatic ring as



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Polymerers vikt

- De enskilda molekylerna i organiska linjära polymerer kan vara påfallande stora
 - Bred distribution av storlekar normal!
 - Jämför med vikten för en poly-etylen-monomer: $2 \cdot 12 + 4 \cdot 1 = 28$ g/mol => 200 – 2000 merer/polymer
- Detta kan karakteriseras med en medelstorlek som kallas **graden av polymerisation:**

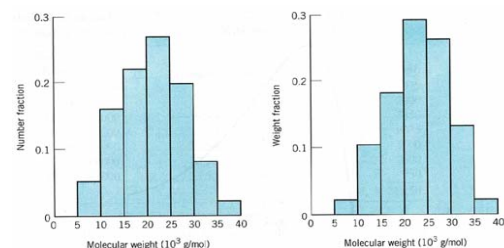
- Medeltalet av polymerernas antals- eller viktfordistribution dividerat med merens vikt: n_n eller n_w

- Uppenbart $n_w > n_n$

- I industriella tillämpningar är n_w typiskt tusental eller tiotusental

- Förhållandet n_w/n_n kallas **graden av polydispersitet**

- Om $n_w/n_n = 1$ är systemet monodispers: alla polymerer är lika långa



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund

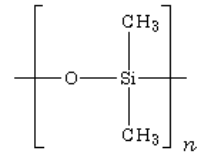


Linjära polymerer: organisk-inorganiska

- Polymerer kan också vara delvis oorganiska

- Exempel: silikon ("silicone")

- Kedjan består av Si-O-Si-O



- Allmänna formeln är $[R_2SiO]_n$ där R är kolväte-sidokedjor, t.ex. metyl som i bilden ovan

- Note alltså den stora skillnaden i språkbruk mellan:

- Engelska: "silicon" och "silicone"

- Svenska: kisel och silikon

- Finska: "pii" och "silikoni"

- En massa fel i icke-vetenskapliga tidsskrifter, typ "silikon-processorer"

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Förgrenade polymerer

- Förgreningarna i en polymer minskar på hur effektivt polymererna kan förpackas

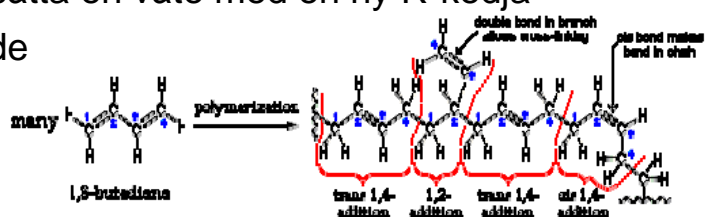
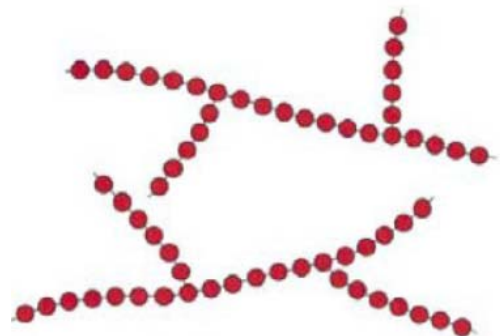
- ⇒ lägre densitet

- ⇒ svagare bindning mellan kedjor

- ⇒ lägre smältpunkt och styrka

- En förgrening kan åstadkommas t.ex. i en polyetylenkedja helt enkelt med att ersätta en väte med en ny R-kedja

- Exempel på förgrenade polymerer:
polysaccharider som
glukos och stärkelse



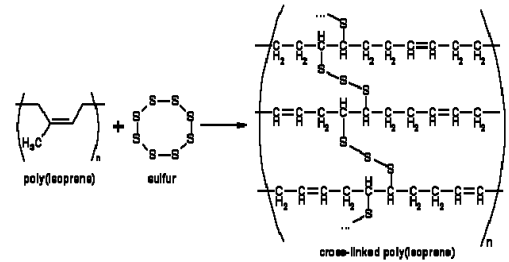
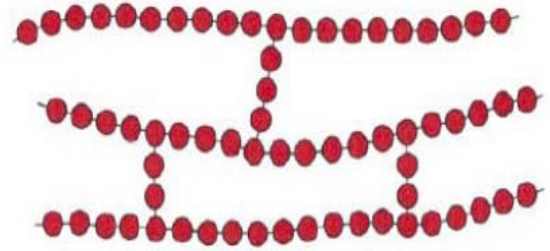
[Wikipedia]

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Korslänkade polymerer

- Om förgreningarna binder samman olika polymerkedjor, kallas strukturen korslänkad
 - Hindrar kedjorna från att röra sig förbi varann
 - => materialet blir mindre flexibelt
- Viktigt exempel: vulkaniserat gummi: kolvätepolymerer som binds samman med svavelkedjor
 - Vulkaniseringen gör naturligt mycket mjukt gummi hårdare



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Korslänkade polymerer

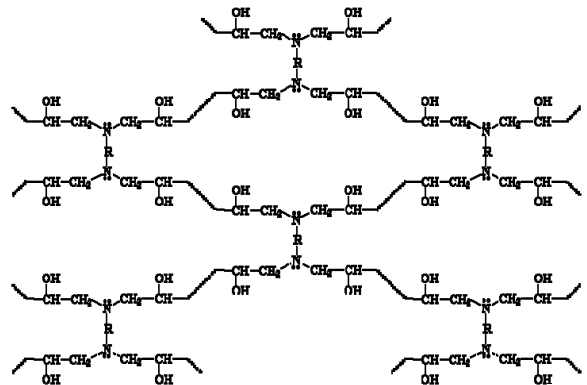
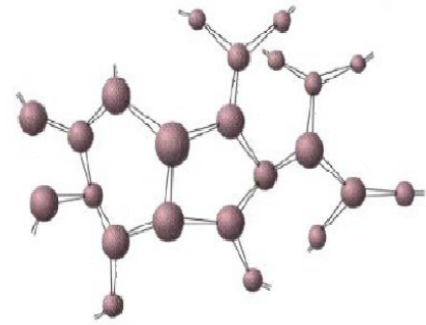
- Korslänkning kan också åstadkommas med joniserande strålning
 - den bryter kemiska bindningar, som kan omformas i korslänkad form
- Används för att förändra polymerers egenskaper
- Kan också vara skadligt:
 - UV-strålning korslänkar plaster och gummi => de blir hårdare men samtidigt skörare
 - Orsaken till att man inte skall förvara gummistövlar utomhus!
 - UV-strålning korslänkar DNA => grundorsak till hudcancer

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Nätverkspolymerer

- I nätverkspolymerer är de grundläggande mererna (eller åtminstone en del av dem) trefaldigt bundna och bildar därmed av sig själv 3-dimensionella nätverk
 - Viktigt exempel: **epoxy**
 - R-kedjor mellan N-atomer i ett 3-dimensionellt nätverk
- Hårda, starkt bundna

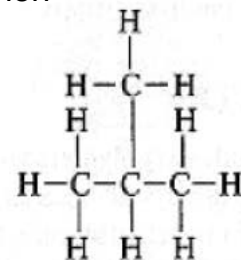
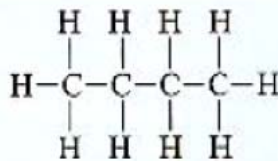


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Isomerism

- En grundläggande egenskap hos större molekyler i allmänhet, och kolväten i synnerhet, är att samma molekyelkomposition kan ha olika struktur: **isomerism**
 - Analogt med polymorfism för fasta ämnen
- Exempel: C_4H_{10}



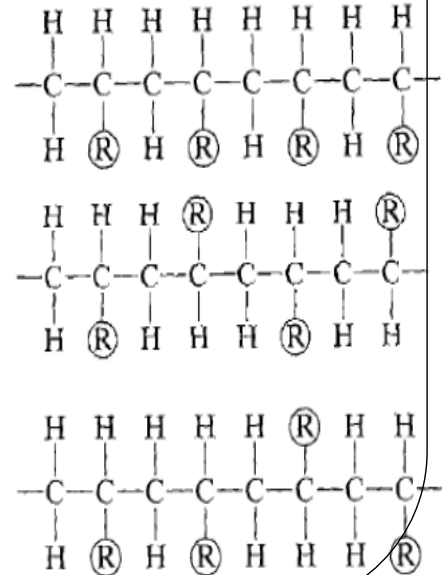
Butane $\rightarrow C_4H_{10} \leftarrow$ Isobutane

- De fysikaliska egenskaperna kan bero på isomera formen
 - T.ex. kokpunkt för butan $-0.5\text{ }^\circ\text{C}$, för isobutan $-12.3\text{ }^\circ\text{C}$

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund

Stereoisomerism vs. geometrisk isomerism

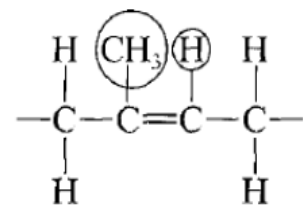
- **Stereoisomerism:** molekyldelarna är länkade i samma ordning, men i olika konfiguration
- Betrakta R-grupperna till höger
 - Isotaktisk konfiguration
 - Alla R på samma sida
 - Syndiotaktisk konfiguration
 - Varannan R på ena sidan, varannan på andra
 - Ataktisk konfiguration
 - Slumpmässig arrangemang av R-grupperna



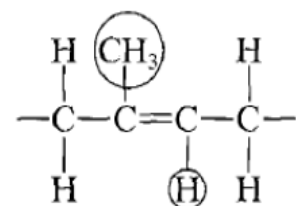
Materialfysik 2010 – Kai Nordlund

Stereoisomerism vs. geometrisk isomerism

- Geometrisk isomerism:
 - Betrakta två kolatomer med en dubbelbindning
 - Den är rigid och hindrar rotation
 - R och H kring denna bindning kan vara på samma (cis) eller motsatt (trans) sida



Cis-polyisoprene

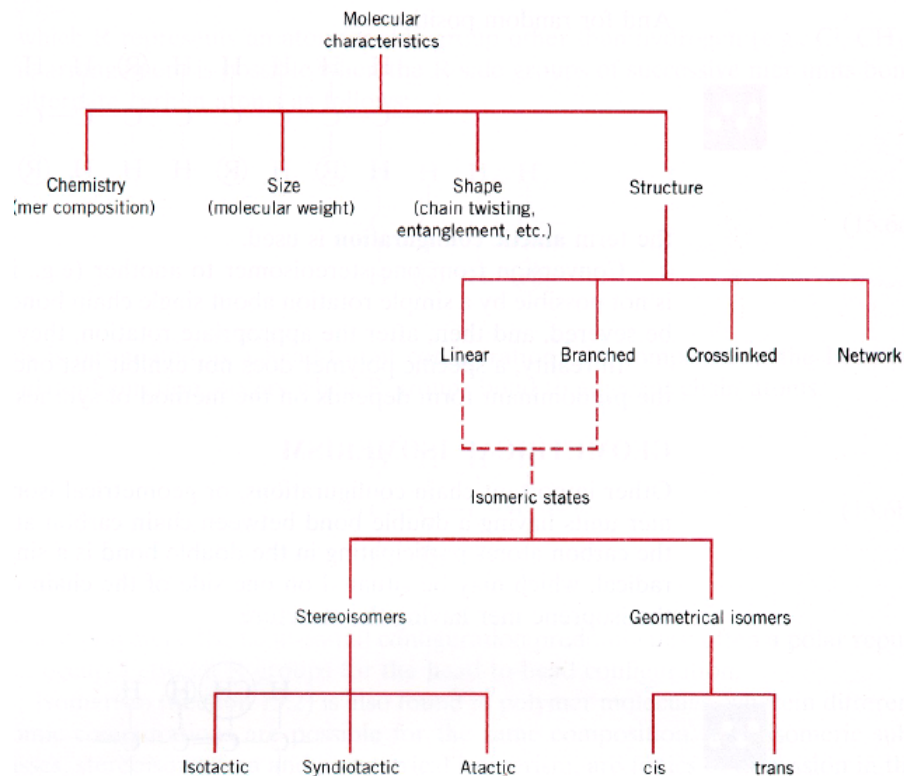


Trans-polyisoprene

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Karakterisering av polymerer: översikt



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Kopolymerer

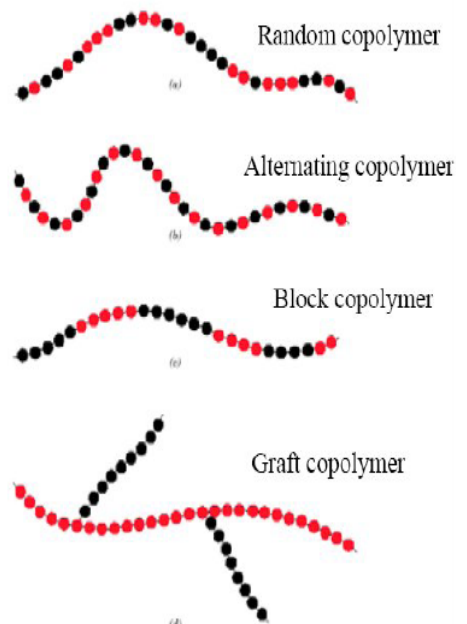
■ Hittills har vi behandlat polymerer där alla merer är identiska (eller åtminstone liknande)

■ Men de behöver ingalunda vara det

■ Polymerer som byggs upp av flera olika typs merer kallas kopolymerer

■ Dessa kan indelas enligt hur mererna är arrangerade:

- Slumpmässigt
- Periodiskt
- Block-vis
- Förgrenat av olika typer

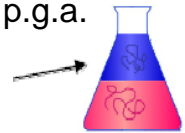


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Kopolymerer

- Syntetiska gummin är ofta kopolymerer
- Block-kopolymerer är ett hett ämne i nanovetenskap för att man kan tillverka alternerande nanolager med dem
- Grundidén är enkel
 - Man tar två polymerer som normalt repellerar varandra p.g.a. lång-räckviddsväxelverknings (jfr. olja och vatten)
=> om de blandas separeras de makroskopiskt
- Men om man sedan blandar dem så att det bildas hårda kovalenta bindningar mellan dem, kan inte lång-räckviddsväxelverkan separera dem
 - Men den vill fortfarande driva dem längre från varandra: samma typ vill vara bredvid varandra, och dras ut i längdled!

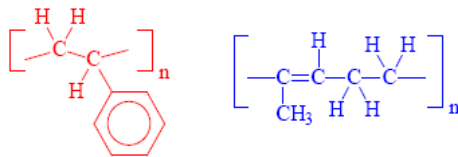


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund

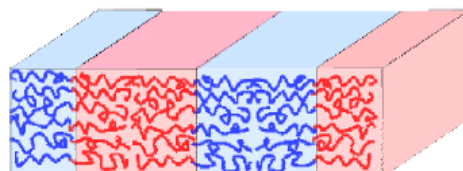


Kopolymerer

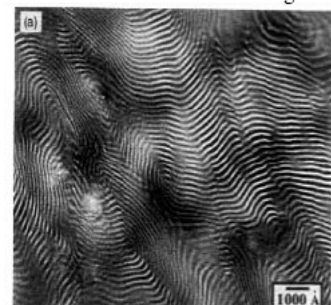
- Exempel för vilket detta fungerar:
 - Polystyren (A) och polyisopren (B) :



- Polystyren-block-polyisoprene:
 - Bildar lagerstrukturer, "lameller"



Transmission electron microscopy (TEM) with eg. Ruthenium tetroxide staining

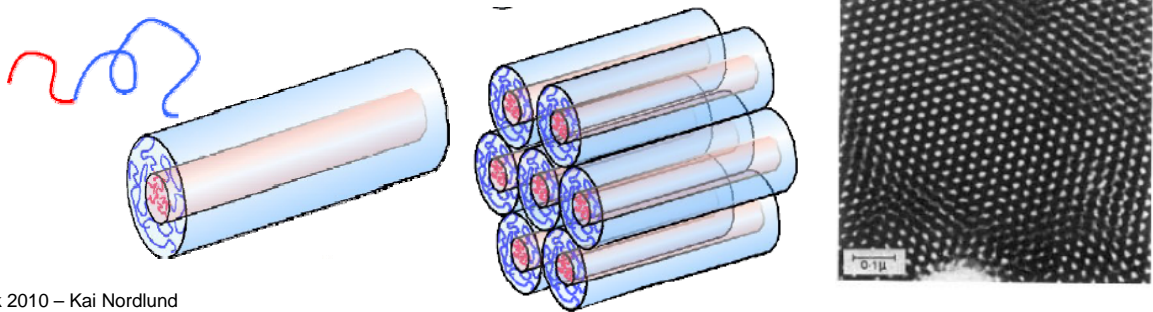


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Självorganisation

- Processer som denna där en organiserad struktur uppstår av sig själv kallas **självorganiserade** ("self-organized", "self-assembly")
- I exemplet ovan var grundpolymererna A och B lika långa
- Ifall de är olika långa, kan de organiseras i annorlunda strukturer bara p.g.a. hur det är fördelaktigt att fylla rummet
- T.ex. om volymfraktionen mellan delarna är 0.16 – 0.32 erhålls en cylindrisk fas:



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Och ännu mera...

- Om längdförhållandet < 0.16 , erhålls en sfärisk fas

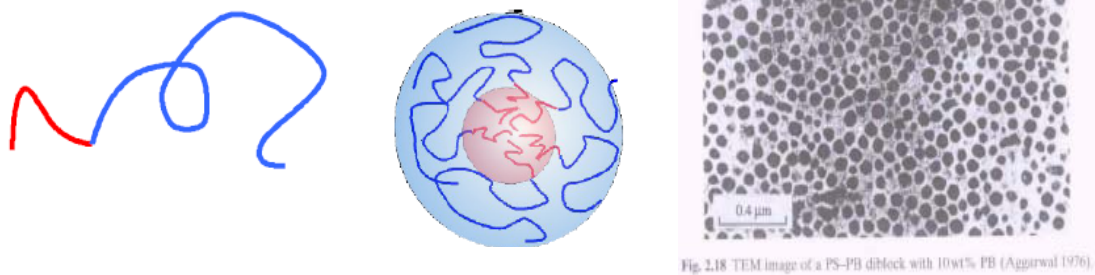









Fig. 2.18 TEM image of a PS-PB diblock with 10wt% PB (Aggarwal 1976).



Kemiska föreningar för kopolymerer

- Föreningar som används i kopolymer-gummin:

Table 15.5 Chemical Repeat Units That Are Employed in Copolymer Rubbers

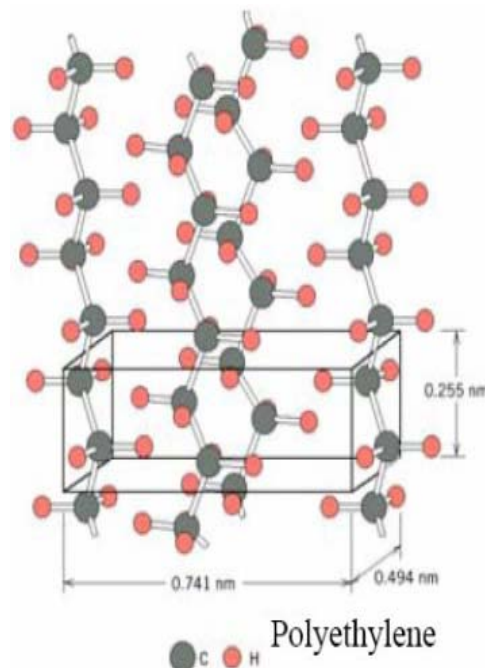
Repeat Unit Name	Repeat Unit Structure	Repeat Unit Name	Repeat Unit Structure
 Acrylonitrile	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	 cis-Isoprene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
 Styrene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	 Isobutylene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
 Butadiene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	 Dimethylsiloxane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
 Chloroprene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$		

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Polymerers kristallinitet

- Polymerer kan också vara kristallina
- Men p.g.a. att de har en komplex form, är de svårare att kristallisera än enskilda atomer eller enkla molekyler
- Enhetsecellerna blir stora

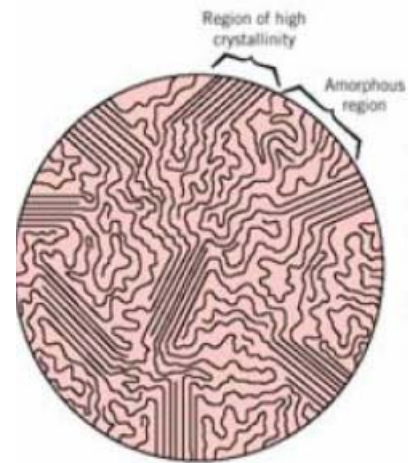


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Polymerers kristallinitet

- Polymer-material är i själva verket ofta delvis kristallina, delvis amorfa
 - Vilket som helst fel i polymeren vill antagligen åstadkomma ett oordnat område
 - Analogt med en två-fas-metall



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Faktorer som påverkar graden av kristallinitet

- Kylningsraten: desto långsammare kylning, desto mer kristallinitet
 - Samma stämmer ju iofs. för andra ämnen också
- Monomerernas komplexitet
 - Desto mer komplex, desto osannolikare att den kristalliseras
- Kedjans konfiguration
 - Mycket förgreningar => gör kristallisering svårare
 - Nätverkspolymerer är nästan helt amorfa
- Isomerism
 - ((Isotaktiska och syndiotaktiska lätta att kristallisera, ataktiska inte))

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Bestämning av graden av kristallinitet

- Den kristallina fasen är i allmänhet tätare än den oordnade
- Därmed kan andelen kristallin fas erhållas med att mäta materialets densitet noggrant och jämföra med den helt kristallina ρ_c och helt amorfa fasens densitet ρ_a

$$\% \text{ crystallinity} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

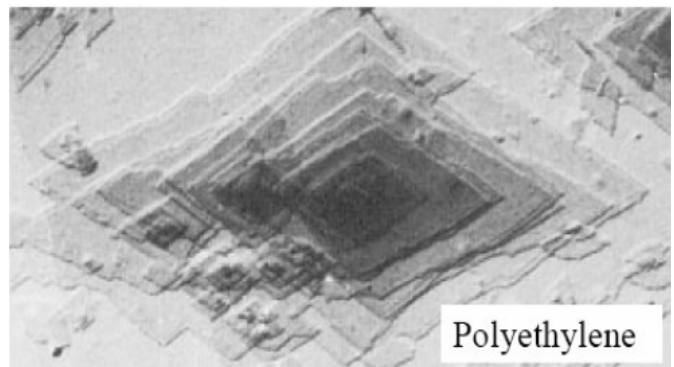
- Den kristallina fasen är starkare, hållfastare mot upplösning och mjuknar inte lika mycket vid upphettning
- Exempel:
 - HDPE: högdensitets-polyetylen, 90% kristallin: E = 1 GPa
 - LDPE: lågdensitets-polyetylen, 50-60% kristallin: E = 0.2 GPa

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund

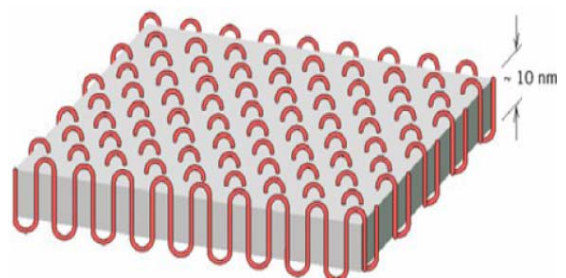


Kristallin struktur

- Elektronmikroskopbild av en poly-etylen-enhetskristall som formats från en lågdensitets-lösning



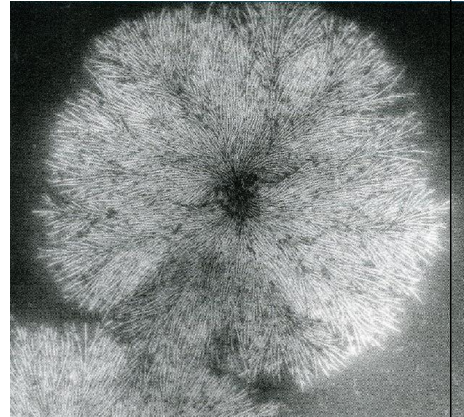
- Strukturen antas vara den att kedjan av och an vrids kring sig själv => bildas ett lager som är mycket tunnare än polymerens längd



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund

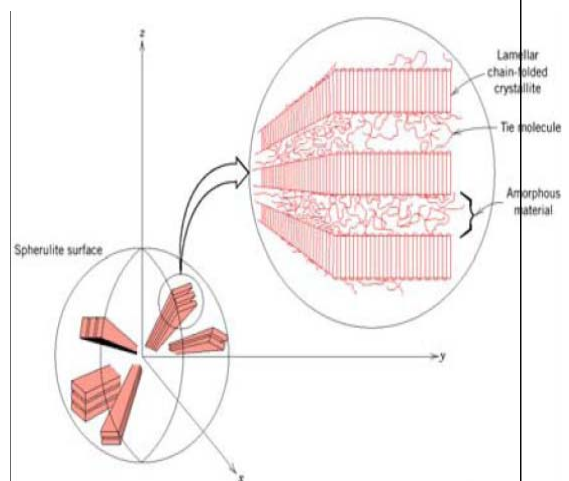
sfäroliter

- Många bulk-polymerer som kristalliseras från en smulden fas formar s.k. sfäroliter
- I dessa formar de lamellära strukturerna kristalliter som kommer utåt ur mitten
 - Amorft okristalliserat material mellan dem
- I bilden till höger är en enskild sfärolit i naturligt gummi



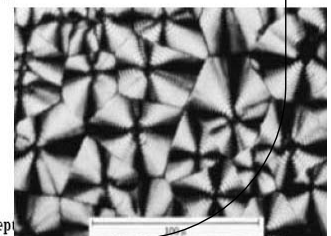
sfäroliter

- Då enskilda sfäroliter växer mot varandra, får de gränser som är s.g.s. raka
 - Tillväxten avstannar då två olika tillväxtcentras sfäroliter möts
 - Tänk dig att placera ut enskilda punkter i rymden slumpmässigt och rita ut plan mittemellan dem = **Voronoi-konstruktion**



Photomicrograph of spherulite structure of polyethylene

e, Dep





Vätskekristaller

[Mitchell s. 93-]

- En viktig specialvariant av polymermaterial är vätskekristallerna ("liquid crystals")
- Dessa är material som består av långa molekyler som är helt eller delvis parallella med varandra
- Dess egenskaper är nånting emellan vätskor och kristaller, varav namnet
 - Ett enkelt sätt att tänka sig hur detta är möjligt är att tänka sig ett antal stavformade molekyler, som är ordnade bredvid varandra i ett regelbundet gitter i ett plan, men som kan flyta inom planet
 - Har i allmänhet inte långräckviddsordning
- Molekyler som kan forma vätskekristaller kallas **mesogener**

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund

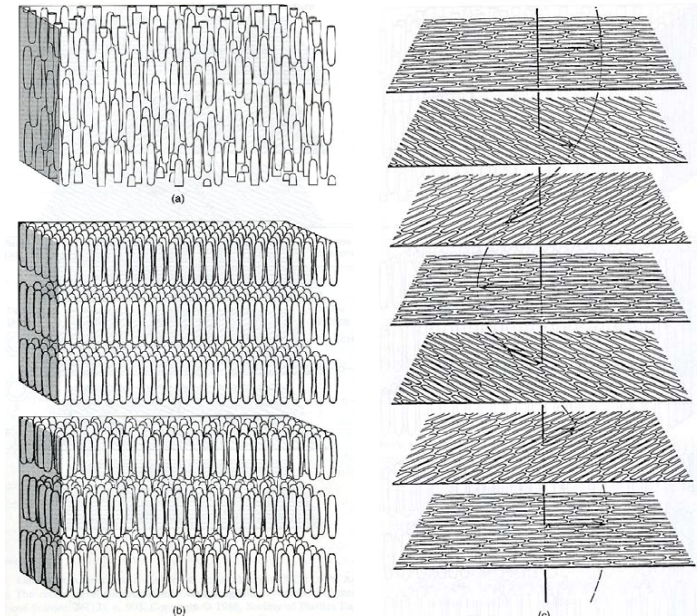


Vätskekristaller

[Mitchell s. 93-]

- Beroende på hur molekylerna är ordnade med avseende på varandra, skiljer man på olika vätskekristallina faser:

- a) nematisk
 - Stavarna i samma riktning
- b) smektiskt
 - Stavarna också i samma plan
- c) kolesterisk
 - Ett plan olika i rotation från det nästa



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Vad kan bilda vätskekristaller?

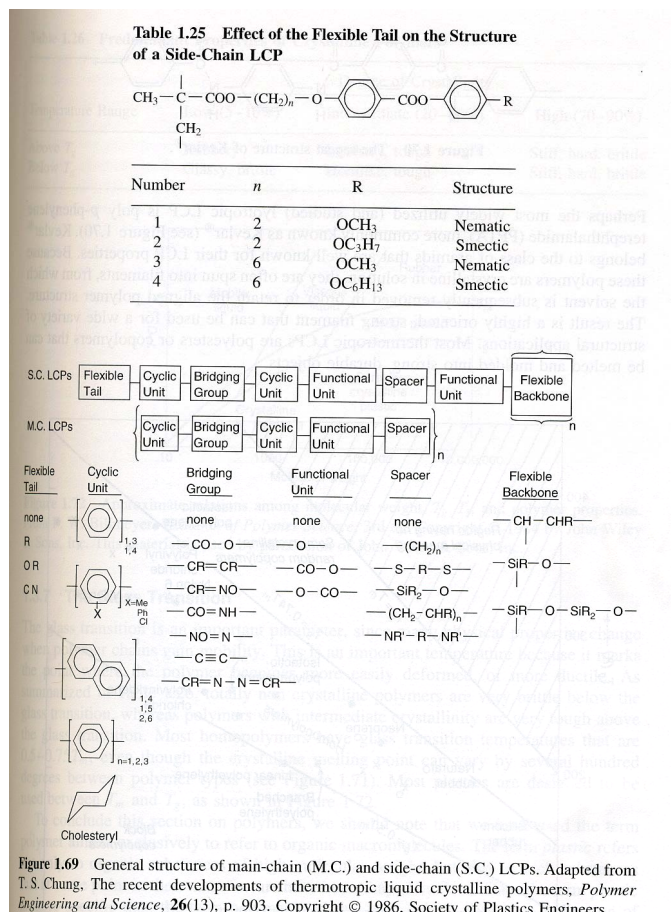
- Alla polymerer kan inte bilda vätskekristaller
- De som kan (är mesogener) är i allmänhet sådana som har två olika delar med olika kemiska egenskaper
 - T.ex. ena ändan polär och andra opolär
 - eller hydrofobisk/hydrofilisk eller flexibel/styv eller...
 - De två olika ändorna kan växelverka med varandra och leda till partiell organisering
- Vätskekristaller som blir kristallina p.g.a. egenskaper i själva huvudkedjan kallas huvud-kedje-vätskekristallmolekyler ("main-chain LCP")
 - Och de som bildas p.g.a. växelverkningar från förgreningar kallas sido-kedje-vätskekristallmolekyler ("side-chain LCP")

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Exempel

- Exempel på hurdana strukturer kan forma vätskekristaller
 - *Behöver inte kunnas i detalj...*



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Ordningsparameter

- Graden av ordning i en vätskekristall kan beskrivas t.ex. med ett medeltal över vinkeln med vilka vilka stavarna avviker från den principiella riktningen:

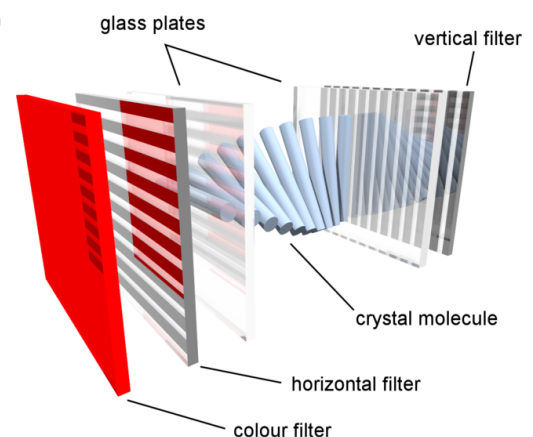
$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle$$

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Vätskekristall-skärmar (LCD)

- Den bäst kända tillämpningen av vätskekristaller är LCD-skärmen ("liquid crystal display")
- Deras funktionsprincip är att ha ett lager av vätskekristaller mellan två filter med olika polarisation
- Grundtillståndet för vätskekristallen är en vriden (kiral) nematisk fas
 - Kiraliteten böjer ljuset så den kommer igenom filtrena
- Med att lägga på ett elfält ordnas kristallmolekylerna i fältets riktning => de böjer inte mera ljuset => pixeln blir ogenomskinlig



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund