

## 5301 17 MATERIALFYSIK VT 2010

### 3. Materials struktur 3.7. Polymerers struktur

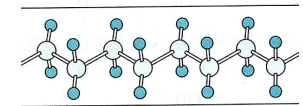
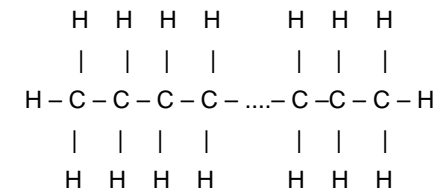
[Callister kap 14; också Ikkala Nano!]



## Definition på polymer

- En polymer är en lång molekyl som består av en upprepning av någon eller några enkla grundbeståndsdelar
- Varje enskild del kallas en **mer**
  - Två merer blir en dimer, tre trimer, och många då polymer!
    - (För en gångs skull är något namn logiskt..)
  - Ett av de enklaste tänkbara exempel är polyetylen:

- Meren är: H-C-H
- Polymeren är:



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



## 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



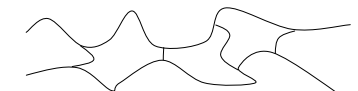
- Förgrenad ("branched")

- Lång polymer med förgreningar



- Korslänkad ("crosslinked")

- Länkade långa polymerer



- Nätverk

- En enda enorm molekyl

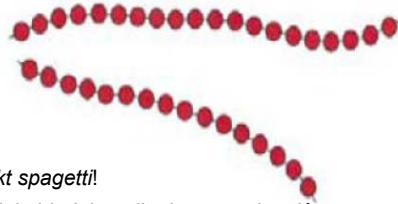


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



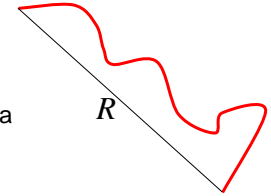
## Linjära polymerer

- Linjära polymerer är alltså inte förgrenade
  - De är flexibla
    - Bra tanke-exempel: *färsk-kokt spagetti!*
  - 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)



## Linjära polymerer

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



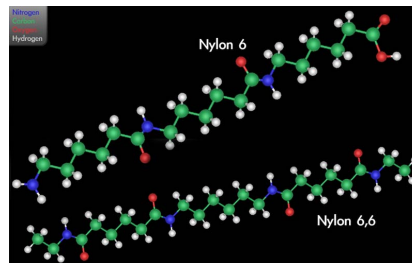
$$\langle R^2 \rangle = l^2 \cdot 0.592$$

- 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]



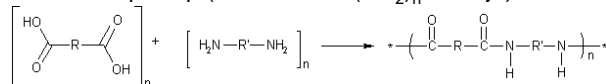
## Linjära polymerer

- Exempel:
  - Polyetelen:  $H-(CH_2)_n-H$
  - 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  $(CH_2)_n$  - 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



## Möjliga beståndsdelar

- Vanliga kolvätegrupper

Table 14.2 Some Common Hydrocarbon Groups

Family	Characteristic Unit	Representative Compound
Alcohols	$\text{R}-\text{OH}$	Methyl alcohol
Ethers	$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$	Dimethyl ether
Acids	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	Acetic acid
Aldehydes	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	Formaldehyde
Aromatic hydrocarbons	$\text{R}$ (on benzene ring)	Phenol

## Polymerer som byggs upp

Table 14.3 A Listing of Mer Structures for 10 of the More Common Polymeric Materials


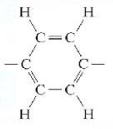
Polymer	Repeating (Mer) Structure
▶ PE Polyethylene (PE)	$\text{---} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \text{---}$
▶ PVC Polyvinyl chloride (PVC)	$\text{---} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array} \text{---}$
▶ PTFE Polytetrafluoroethylene (PTFE)	$\text{---} \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \text{---}$ Teflon

## Polymerer som byggs upp, forts.

Table 14.3 (Continued)

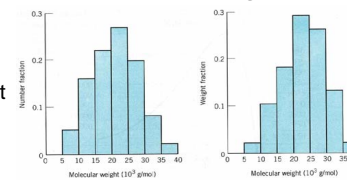
Polymer	Repeating (Mer) Structure
▶ PP Polypropylene (PP)	$\text{---} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \text{---}$
▶ PS Polystyrene (PS)	$\text{---} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{---}$
▶ PMMA Polymethyl methacrylate (PMMA)	$\text{---} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{---O---CH}_3 \\ \text{=O} \end{array} \end{array} \text{---}$
▶ Bakelite Phenol-formaldehyde (Bakelite)	$\text{---} \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{---}$

## Polymerer som byggs upp, forts.

▶ Nylon 6,6 Polyhexamethylene adipamide (nylon 6,6)	$\text{---} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{O} \\   \quad   \quad    \quad   \quad   \\ \text{---N---C---N---C---C---C---} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \text{---}$
▶ PET Polyethylene terephthalate (PET, a polyester)	$\text{---} \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{b} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \\    \quad   \quad    \quad   \quad   \\ \text{---C---C}_6\text{H}_4\text{---C---O---C---C---O---} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \text{---}$
▶ Polycarb Polycarbonate	$\text{---} \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{b} \quad \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \quad   \quad   \quad    \\ \text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---C---C}_6\text{H}_4\text{---O---C---} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \text{---}$
<sup>a</sup> The  symbol in the backbone chain denotes an aromatic ring as 	

## Polymerers vikt

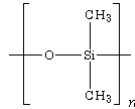
- De enskilda molekylerna i organiska linjära polymerer kan vara påfallande stora
  - Bred distribution av storlekar normal!
  - Jämför med vikten för en poly-etylen-monomer:  $2 \cdot 12 + 4 \cdot 1 = 28 \text{ g/mol} \Rightarrow 200 - 2000 \text{ merer/polymer}$
- Detta kan karakteriseras med en medelstorlek som kallas **graden av polymerisation**:
  - Medeltalet av polymerernas antals- eller viktfordistribution dividerat med merens vikt:  $n_w$  eller  $n_n$ 
    - Uppenbart  $n_w > n_n$
  - I industriella tillämpningar är  $n_w$  typiskt tusentals eller tiotusentals
- Förhållandet  $n_w/n_n$  kallas **graden av polydispersitet**
  - Om  $n_w/n_n = 1$  är systemet monodispers: alla polymerer är lika långa





## Linjära polymerer: organisk-inorganiska

- Polymerer kan också vara delvis oorganiska
- Exempel: silikon ("silicone")
  - Kedjan består av Si-O-Si-O

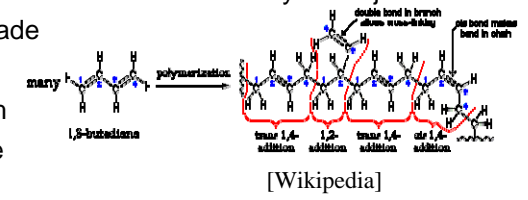
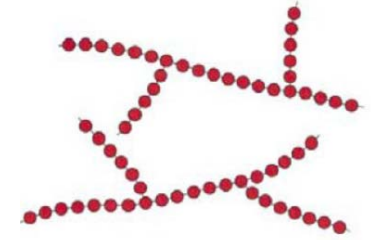


- Allmänna formeln är  $[\text{R}_2\text{SiO}]_n$  där R är kolväte-sidokedjor, t.ex. metyl som i bilden ovan
- Note alltså den stora skillnaden i språkbruk mellan:
  - Engelska: "silicon" och "silicone"
  - Svenska: kisel och silikon
  - Finska: "pii" och "silikoni"
    - En massa fel i icke-vetenskapliga tidskrifter, typ "silikon-processorer"



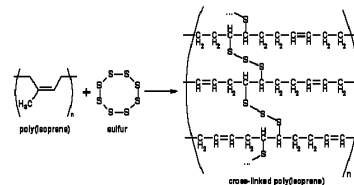
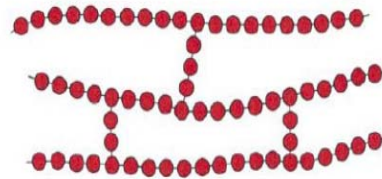
## Förgrenade polymerer

- 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



## 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



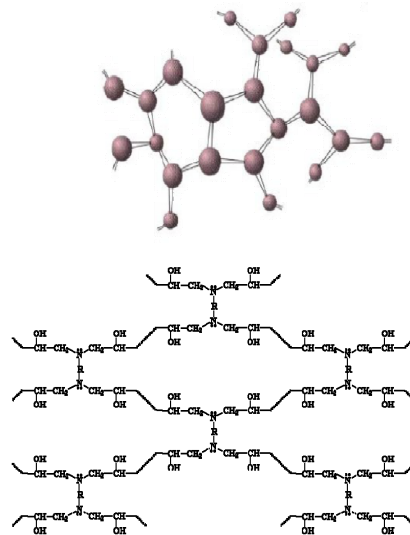
## Korslänkade polymerer

- 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



## Nätverkspolymerer

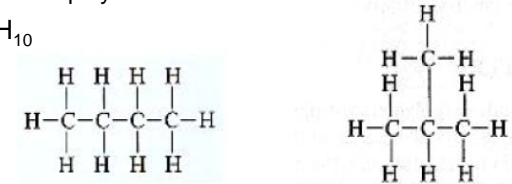
- I nätverkspolymerer är de grundläggande mererna (eller åtminstone en del av dem) trefaldigt bundna och bildar därmed av sig själv 3-dimensionella nätverk
  - Viktigt exempel: **epoxy**
  - R-kedjor mellan N-atomer i ett 3-dimensionellt nätverk
- Hårda, starkt bundna



## Isomerism

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

- Exempel:  $C_4H_{10}$



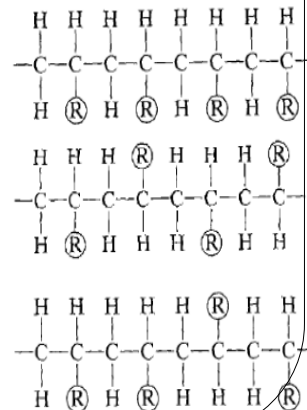
Butane  $\rightarrow C_4H_{10} \leftarrow$  Isobutane

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



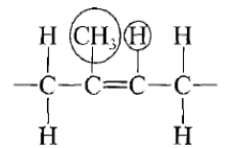
## Stereoisomerism vs. geometrisk isomerism

- **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

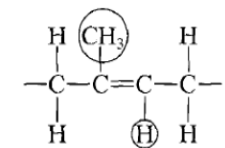


## Stereoisomerism vs. geometrisk isomerism

- 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



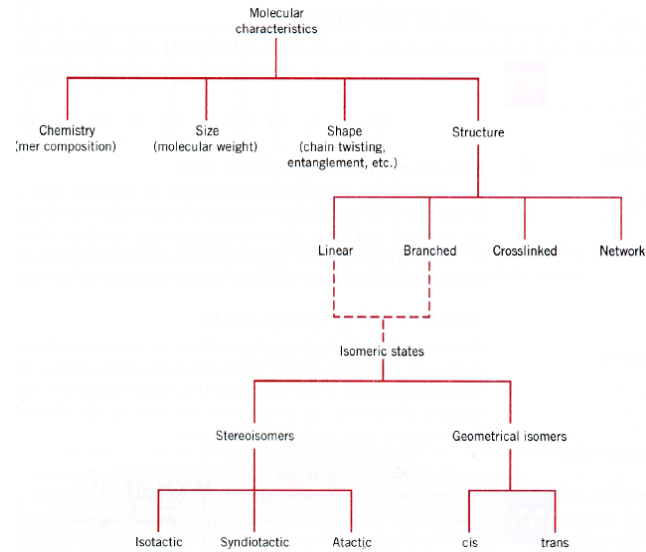
Cis-polyisoprene



Trans-polyisoprene



## Karakterisering av polymerer: översikt

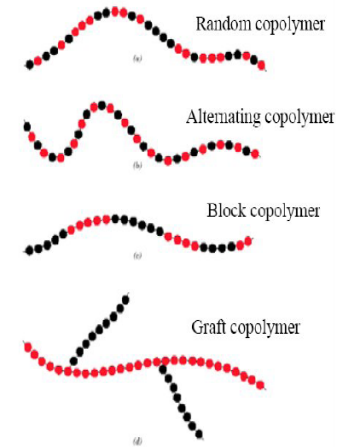


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



## 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:
  - Sluppmässigt
  - Periodiskt
  - Block-vis
  - Förgrenat av olika typer

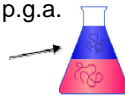


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



## 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!

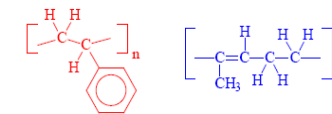


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



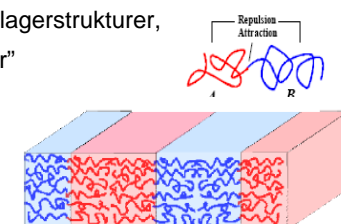
## Kopolymerer

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

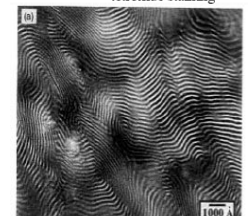


- Polystyren-block-polyisoprene:

- Bildar lagerstrukturer, "lameller"



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

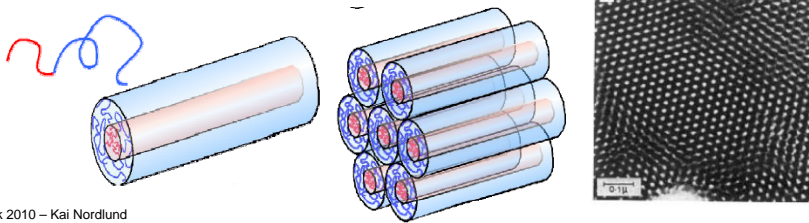


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



## 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 rummen
- 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

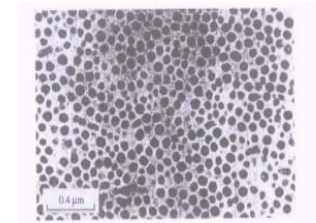
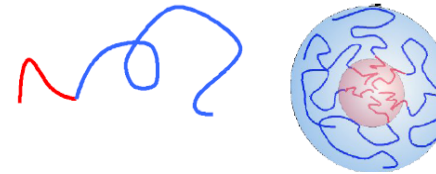


Fig. 2.18 TEM image of a PS-PB diblock with 10wt% PB (Aggarwal 1976)

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



## Kemiska föreningar för kopolymerer

- Föreningar som används i kopolymer-gummin:

Table 15.5 Chemical Repeat Units That Are Employed in Copolymer Rubbers

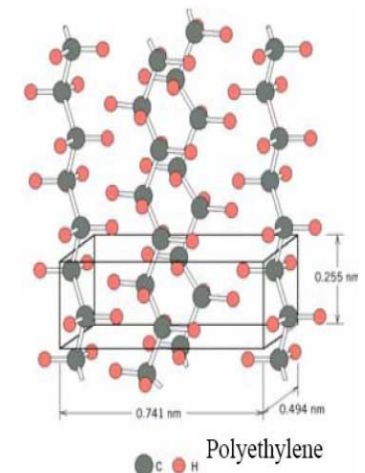
Repeat Unit Name	Repeat Unit Structure	Repeat Unit Name	Repeat Unit Structure
Acrylonitrile		cis-Isoprene	
Styrene		Isobutylene	
Butadiene		Dimethylsiloxane	
Chloroprene			

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

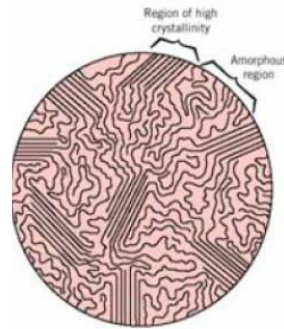


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



## 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



## 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))



## 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  $\rho_c$  och helt amorfa fasens densitet  $\rho_a$

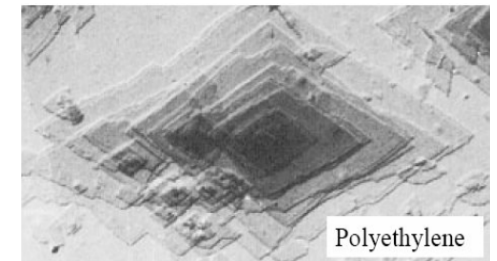
$$\% \text{ crystallinity} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

- 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

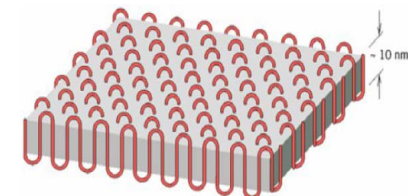


## Kristallin struktur

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



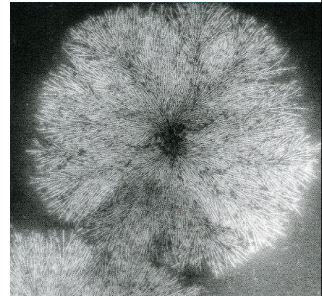
- Strukturen antas vara den att kedjan av och an vrids kring sig själv => bildas ett lager som är mycket tunnare än polymerens längd





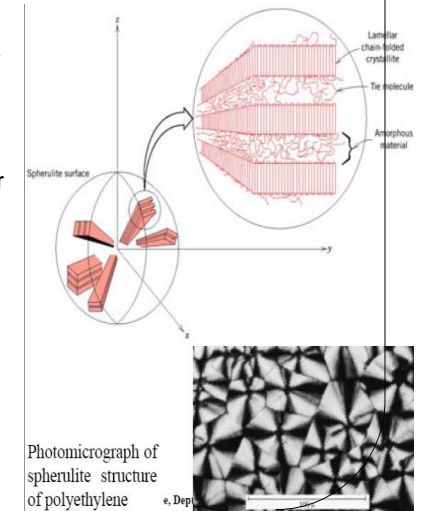
## Sfäroliter

- 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 rummen slumpmässigt och rita ut plan mittemellan dem = **Voronoi-konstruktion**



## Vätskekristaller

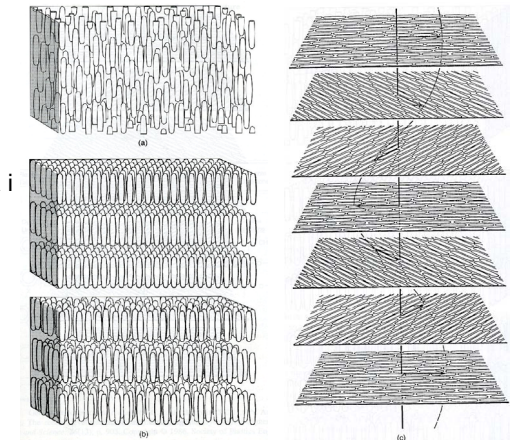
[Mitchell s. 93-]

- 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**

## 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





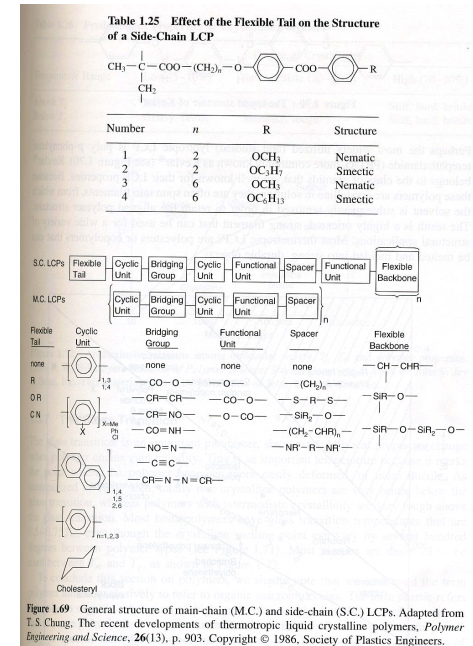
## Vad kan bilda vätskekristaller?

- 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")



## Exempel

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



## 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:

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



## 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

