



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

530117 MATERIALFYSIK VT 2010

3. Materials struktur

3.7. Polymerers struktur

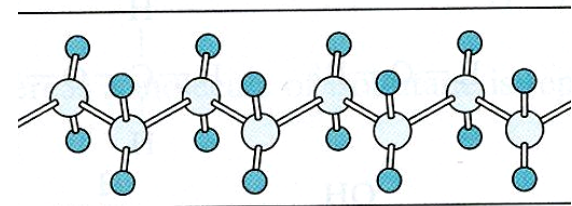
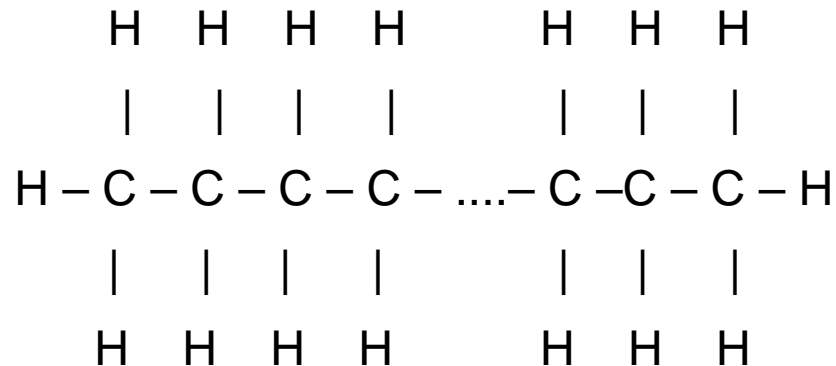
[Callister kap 14; också Ikkala Nanol]

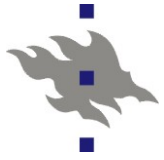




Definition på polymer

- 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:





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



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



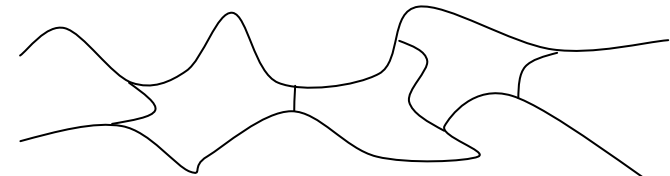
- Förgrenad ("branched")

- Lång polymer med förgreningar



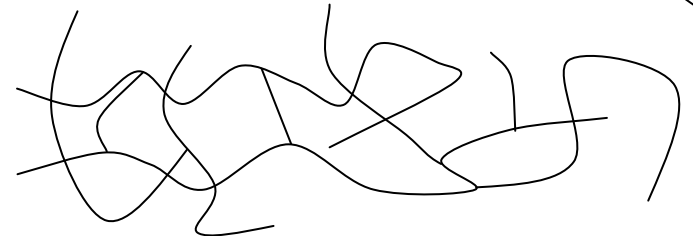
- Korslänkad ("crosslinked")

- Länkade långa polymerer



- Nätverk

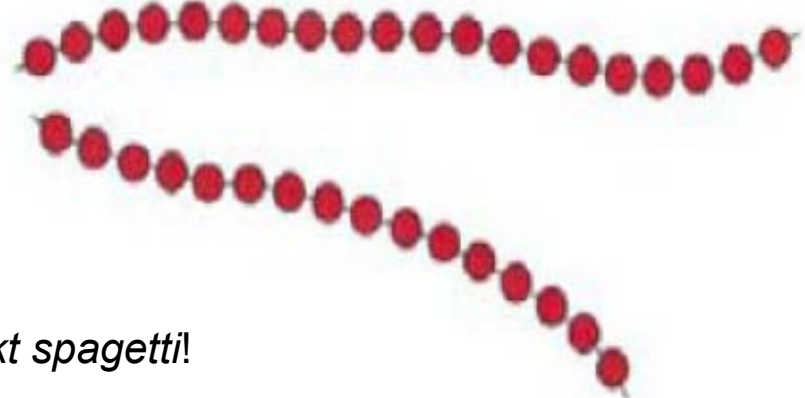
- En enda enorm molekyl

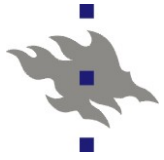




Linjära polymerer

- 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)



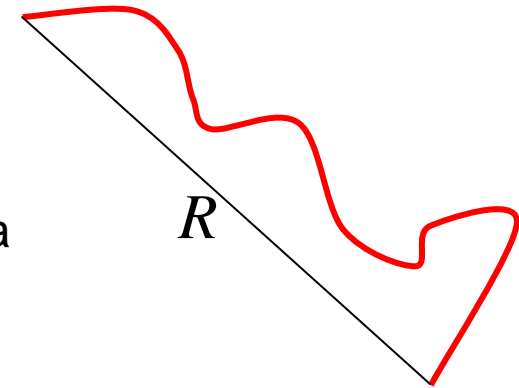


Linjära polymerer

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

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

- 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.

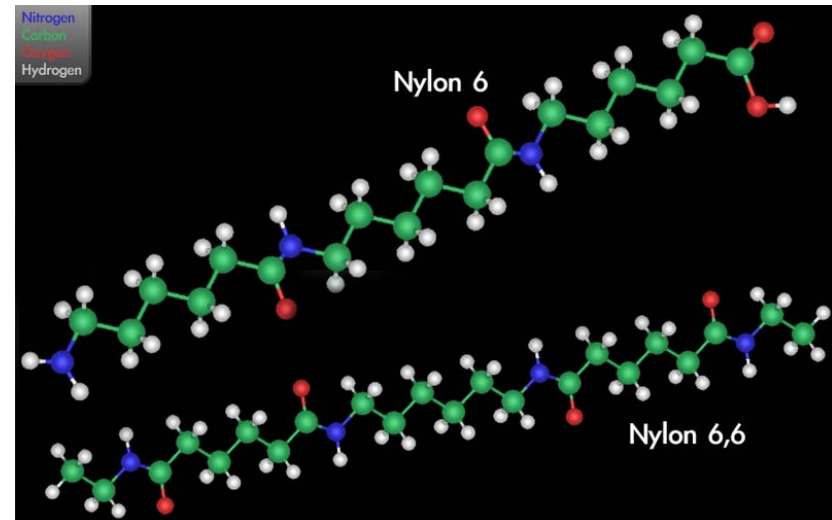


Phys 23 (1955) 356]



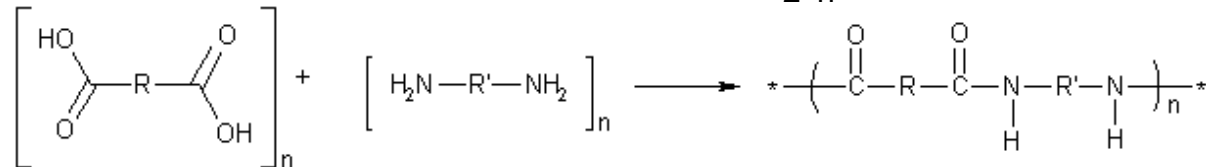
Linjära polymerer

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

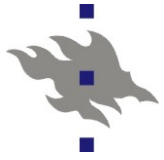


[Wikipedia]

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



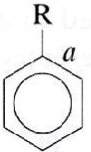
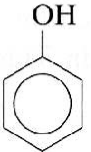
- Nylon (6,6) (DuPonts patent): $\text{R}' = (\text{CH}_2)_6$ och $\text{R} = (\text{CH}_2)_4$
- Kevlar: liknande som nylon men R är bensen-ringar



Möjliga beståndsdelar

Vanliga kolvätegrupper




Table 14.2 Some Common Hydrocarbon Groups

<i>Family</i>	<i>Characteristic Unit</i>		<i>Representative Compound</i>
Alcohols	$R-OH$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array}$	Methyl alcohol
Ethers	$R-O-R'$	$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C-O-C-H \\ & \\ H & H \end{array}$	Dimethyl ether
Acids	$\begin{array}{c} OH \\ / \\ R-C \\ \backslash \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} H & OH \\ & / \\ H-C-C \\ & \backslash \\ H & O \end{array}$	Acetic acid
Aldehydes	$\begin{array}{c} R \\ \\ C=O \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ C=O \\ \\ H \end{array}$	Formaldehyde
Aromatic hydrocarbons			Phenol



Polymerer som byggs upp

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





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

Teflon



Polymerer som byggs upp, forts.

Table 14.3 (Continued)

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

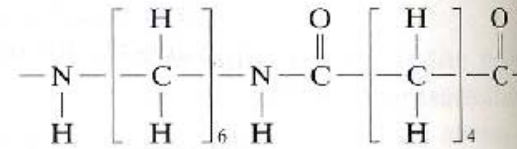


Polymerer som byggs upp, forts.



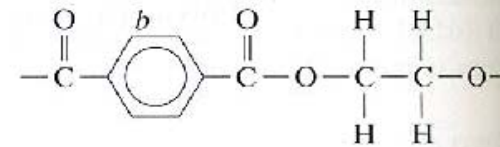
Polyhexamethylene
adipamide (nylon 6,6)

► Nylon 6,6



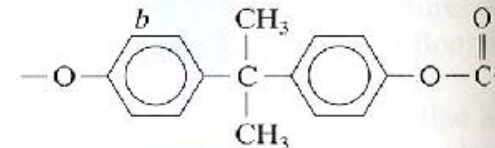
Polyethylene terephthalate
(PET, a polyester)


► PET

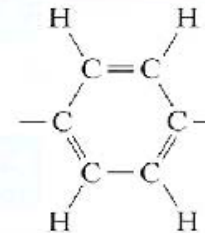


Polycarbonate

► Polycarb



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



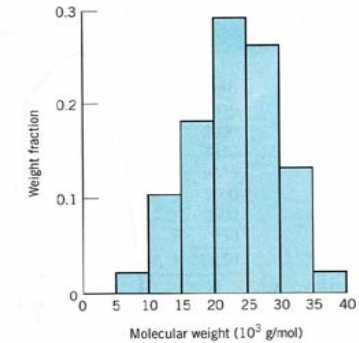
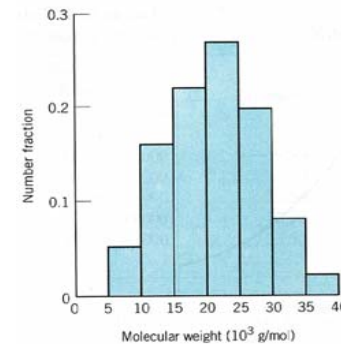


Polymerers vikt

- 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 merer/polymer
- Detta kan karakteriseras med en medelstorlek som kallas **graden av**

polymerisation:

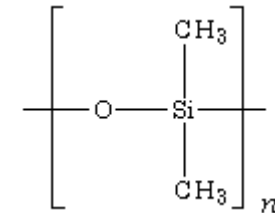
- Medeltalet av polymerernas antals- eller vikt distribution dividerat med merens vikt: n_n eller n_w
 - Uppenbart $n_w > n_n$
- I industriella tillämpningar är n_w typiskt tusental eller tiotusental
- Förhållandet n_w/n_n kallas **graden av polydispersitet**
 - Om $n_w/n_n = 1$ är systemet monodispers: alla polymerer är lika långa



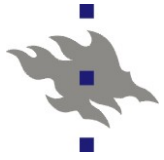


Linjära polymerer: organisk-inorganiska

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

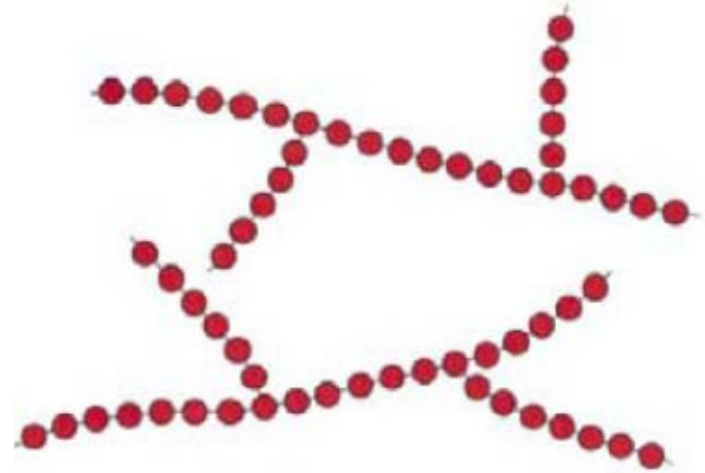


- Allmänna formeln är $[\text{R}_2\text{SiO}]_n$ där R är kolväte-sidokedjor, t.ex. metyl som i bilden ovan
- Note alltså den stora skillnaden i språkbruk mellan:
 - Engelska: "silicon" och "silicone"
 - Svenska: kisel och silikon
 - Finska: "pii" och "silikoni"
 - En massa fel i icke-vetenskapliga tidsskrifter,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

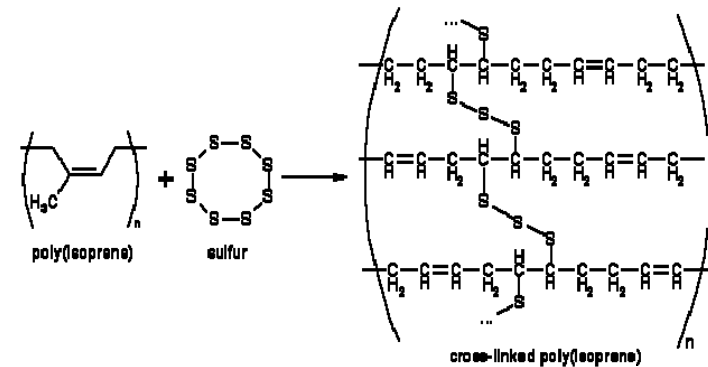
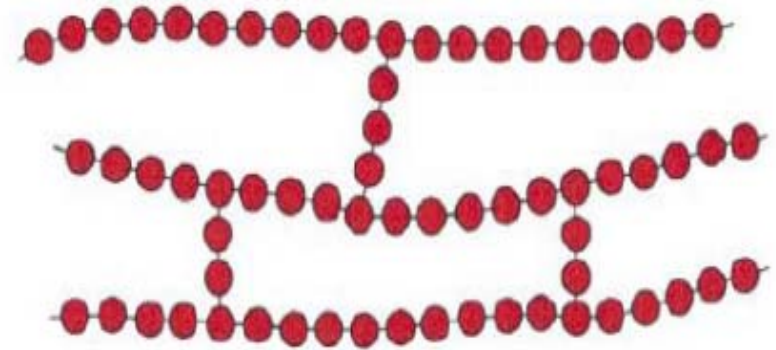


[Wikipedia]

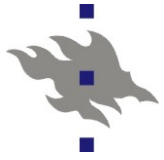


Korslänkade polymerer

- 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



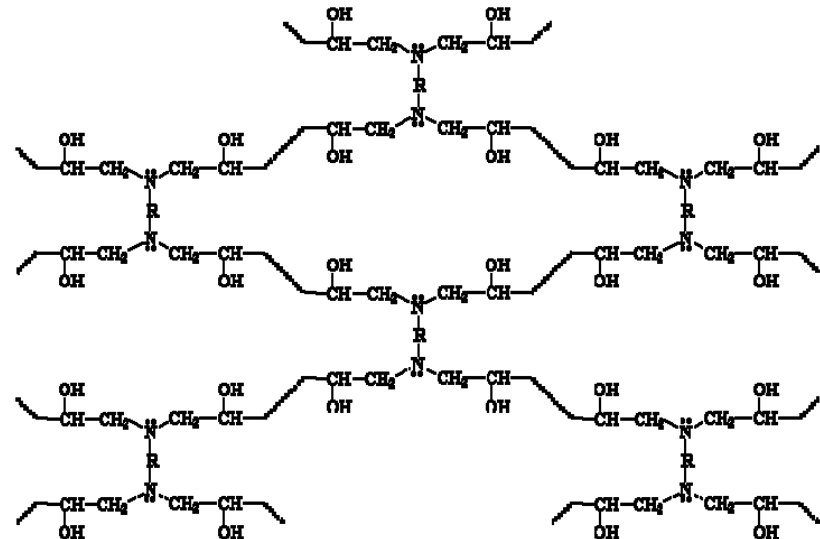
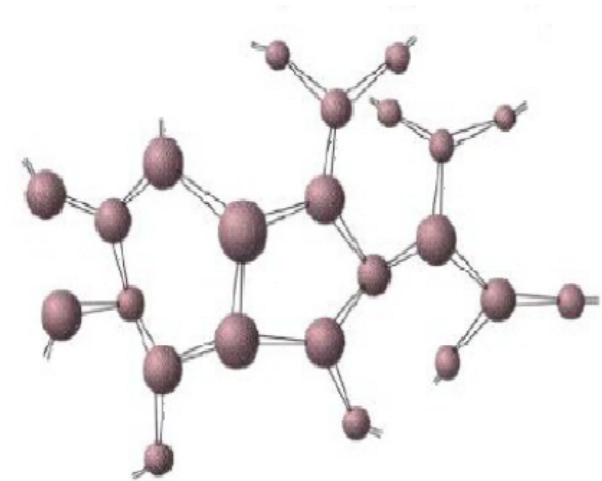
Korslänkade polymerer

- 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

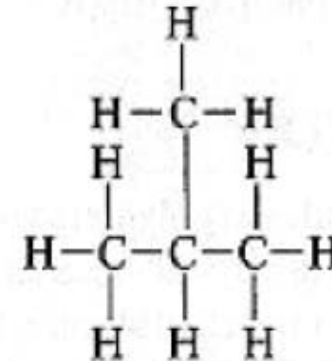
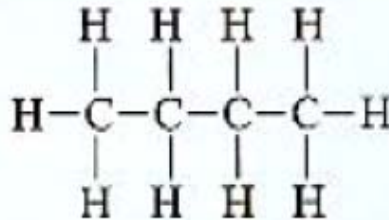




Isomerism

- 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}

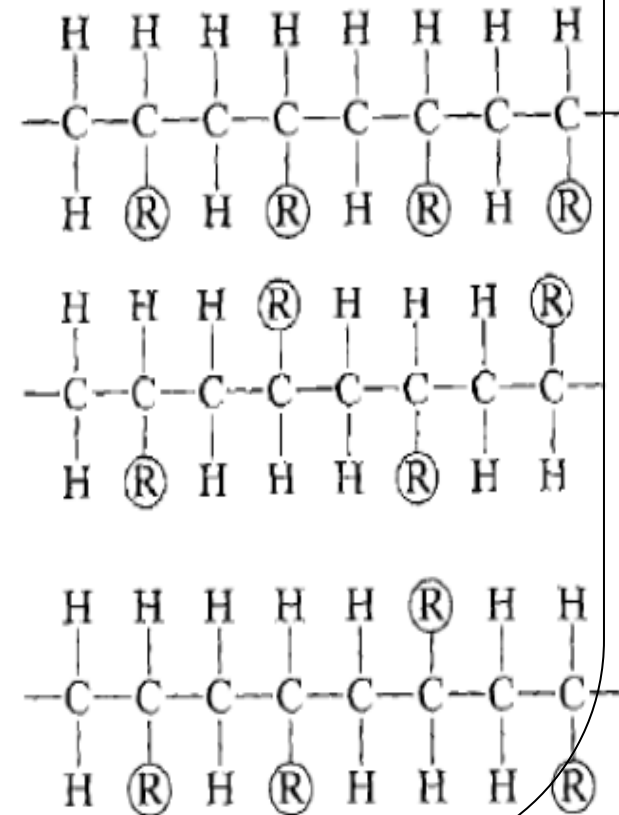


Butane $\rightarrow C_4H_{10} \leftarrow$ Isobutane

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

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

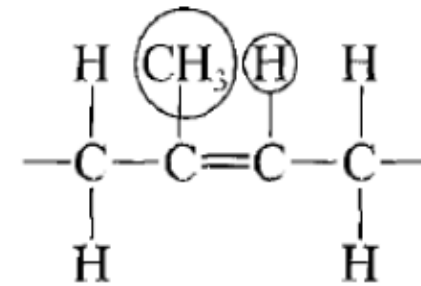




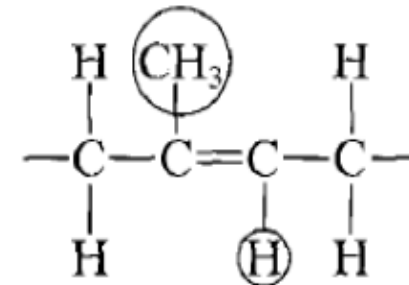
Stereoisomerism vs. geometrisk isomerism

■ 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



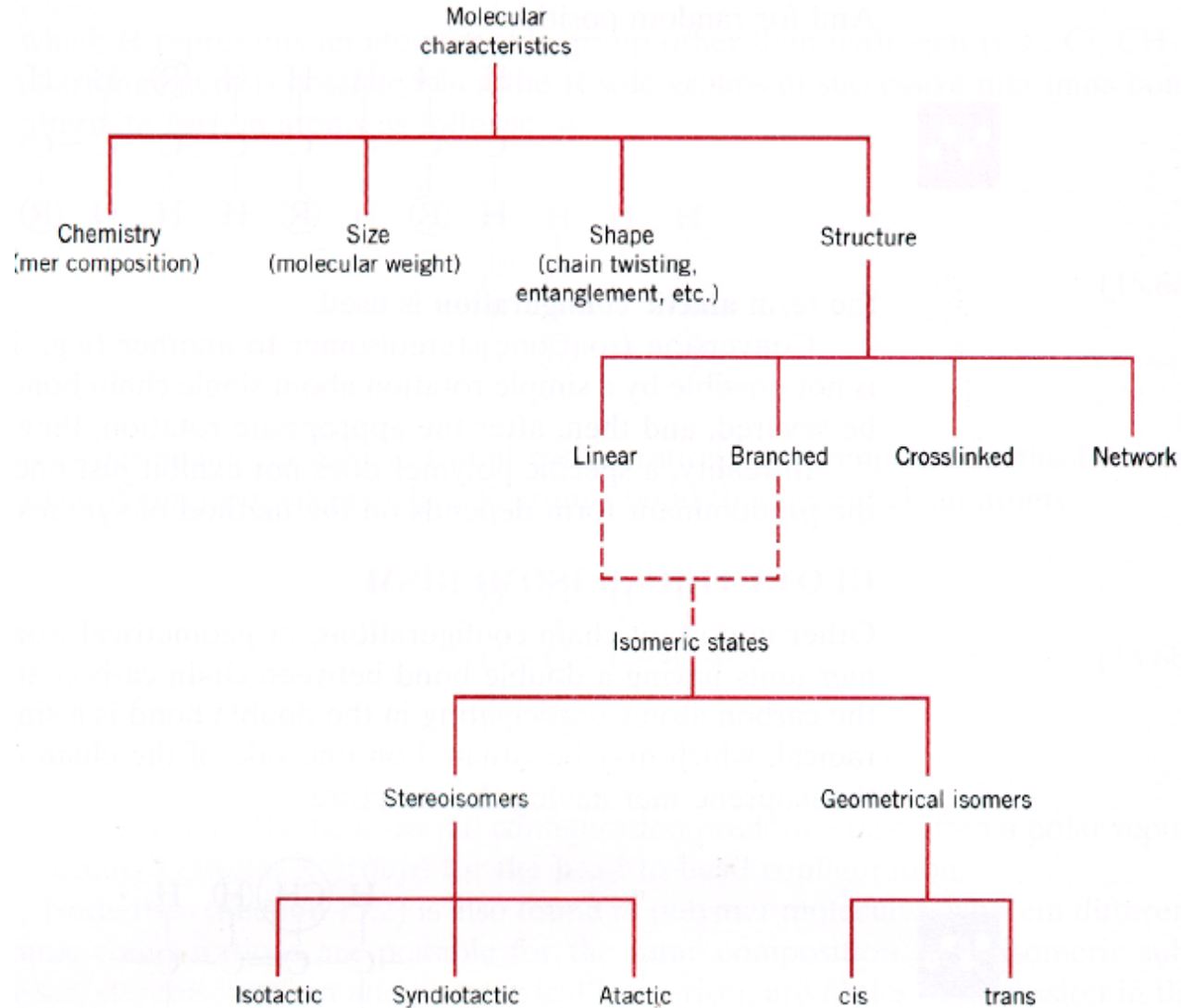
Cis-polyisoprene

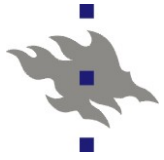


Trans-polyisoprene



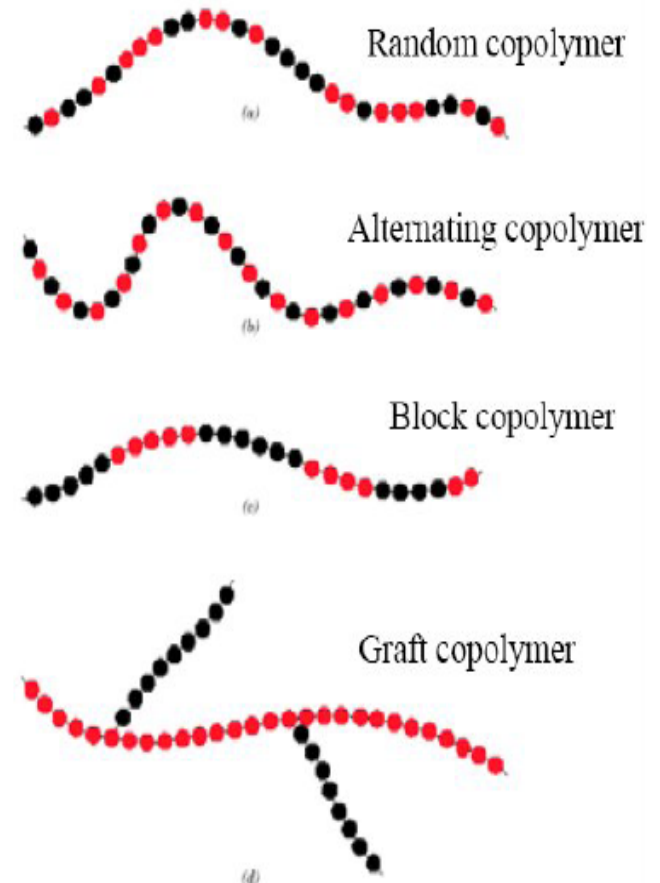
Karakterisering av polymerer: översikt





Kopolymerer

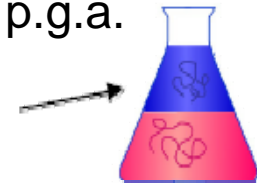
- Hittills har vi behandlat polymerer där alla merer är identiska (eller åtminstone liknande)
- Men de behöver ingalunda vara det
- Polymerer som byggs upp av flera olika typs merer kallas kopolymerer
- Dessa kan indelas enligt hur mererna är arrangerade:
 - Slumpmässigt
 - Periodiskt
 - Block-vis
 - Förgrenat av olika typer





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!

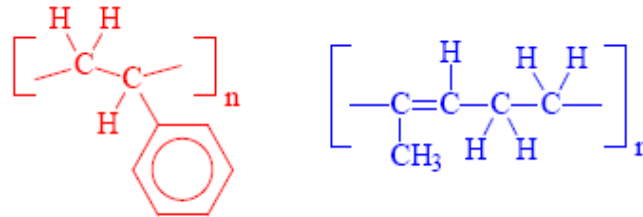




Kopolymerer

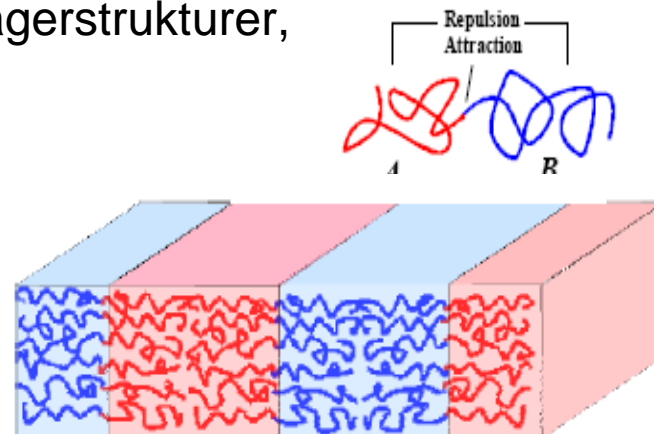
■ Exempel för vilket detta fungerar:

- Polystyren (A) och polyisopren (B) :

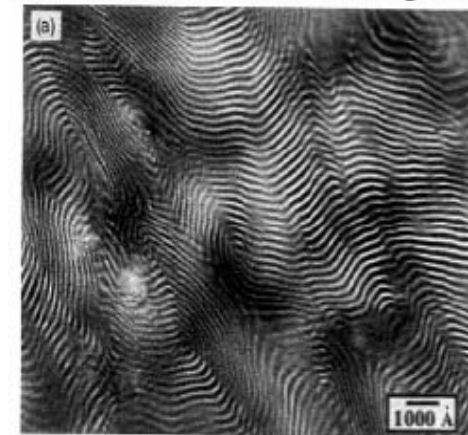


■ Polystyren-block-polyisoprene:

- Bildar lagerstrukturer, "lameller"



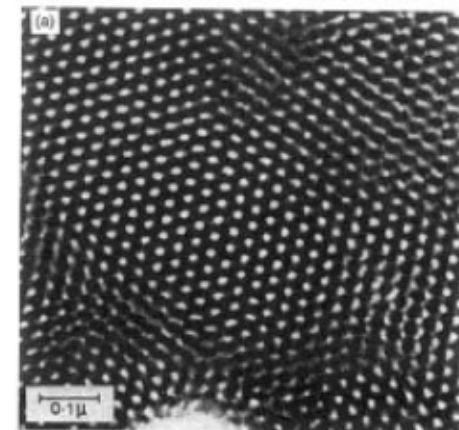
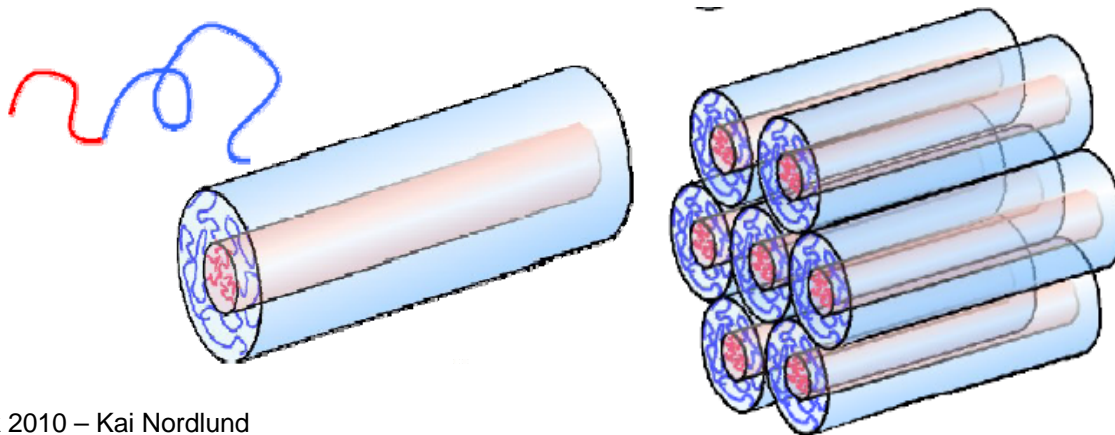
Transmission electron microscopy (TEM) with eg. Ruthenium tetroxide staining





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 rymden
- T.ex. om volymfraktionen mellan delarna är 0.16 – 0.32 erhålls en cylindrisk fas:





Och ännu mera...

- Om längdförhållandet < 0.16 , erhålls en sfärisk fas

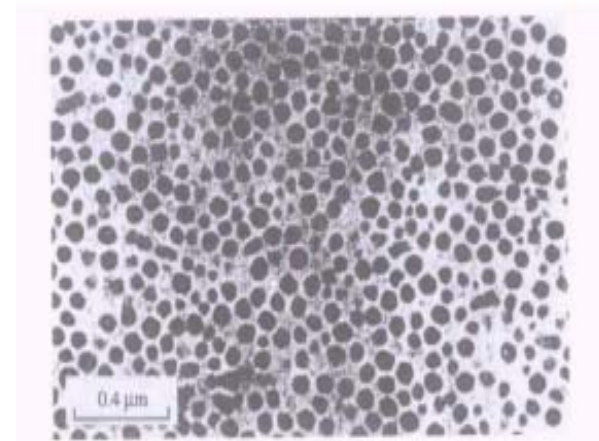
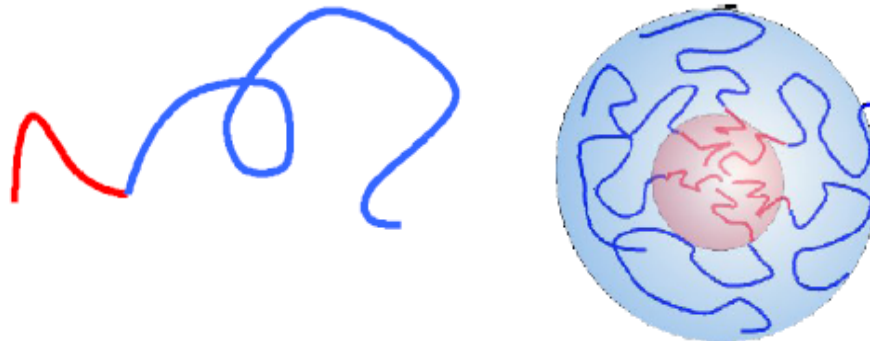









Fig. 2.18 TEM image of a PS-PB diblock with 10wt% PB (Aggarwal 1976).



Kemiska föreningar för kopolymerer

■ Föreningar som används i kopolymer-gummin:

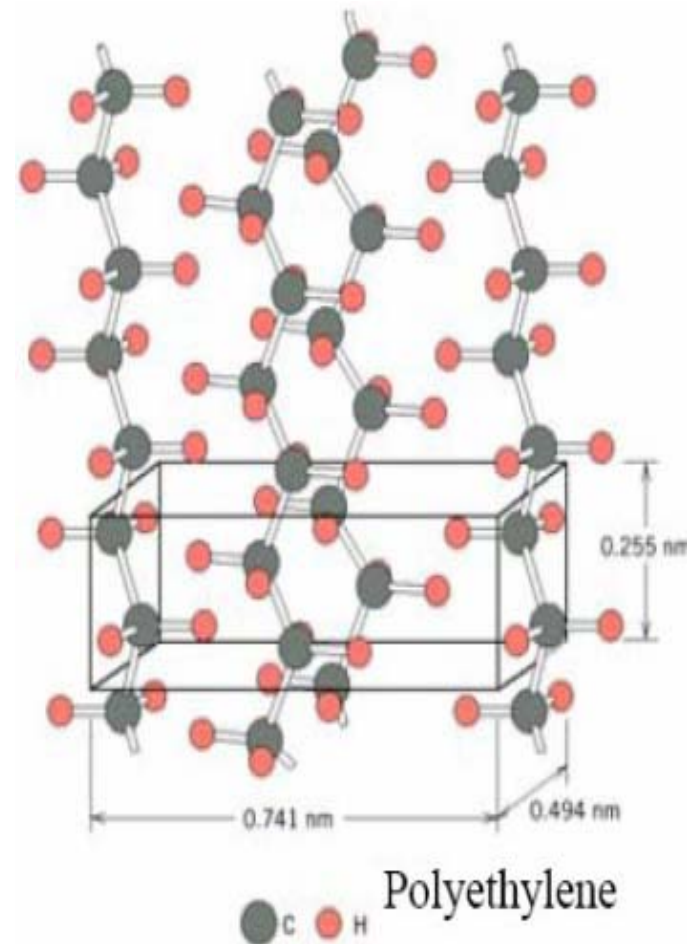
Table 15.5 Chemical Repeat Units That Are Employed in Copolymer Rubbers

<i>Repeat Unit Name</i>	<i>Repeat Unit Structure</i>	<i>Repeat Unit Name</i>	<i>Repeat Unit Structure</i>
 Acrylonitrile	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	 <i>cis</i> -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	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$		



Polymerers kristallinitet

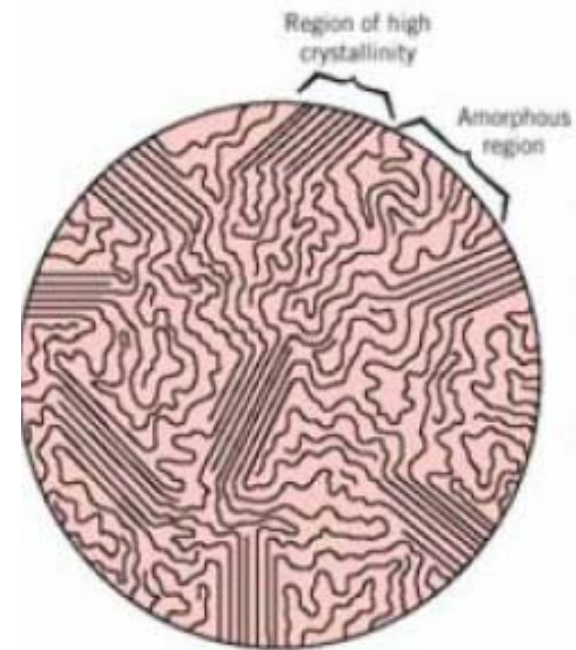
- Polymerer kan också vara kristallina
- Men p.g.a. att de har en komplex form, är de svårare att kristallisera än enskilda atomer eller enkla molekyler
- Enhetsecellerna blir stora

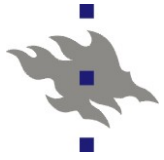




Polymerers kristallinitet

- 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))

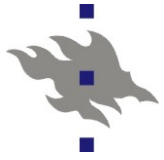


Bestämning av graden av kristallinitet

- 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 ρ_c och helt amorfa fasens densitet ρ_a

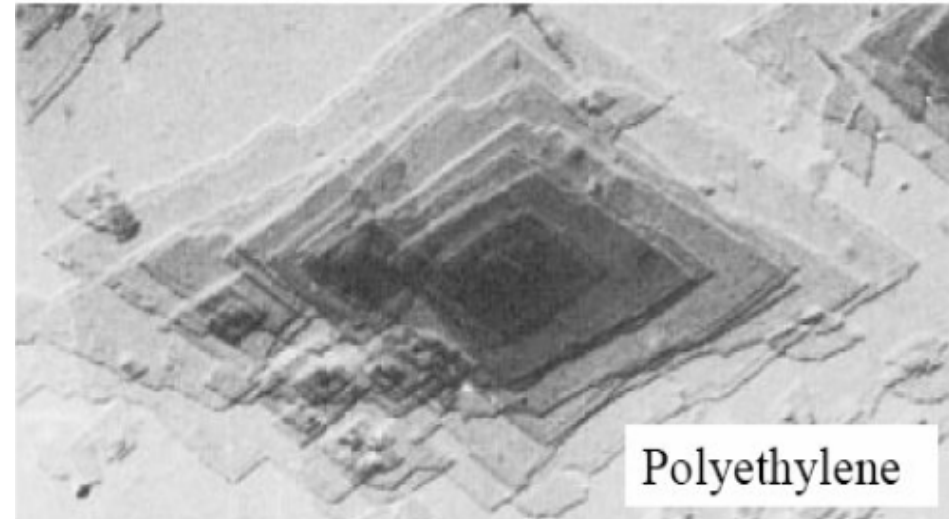
$$\% \text{ crystallinity} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

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

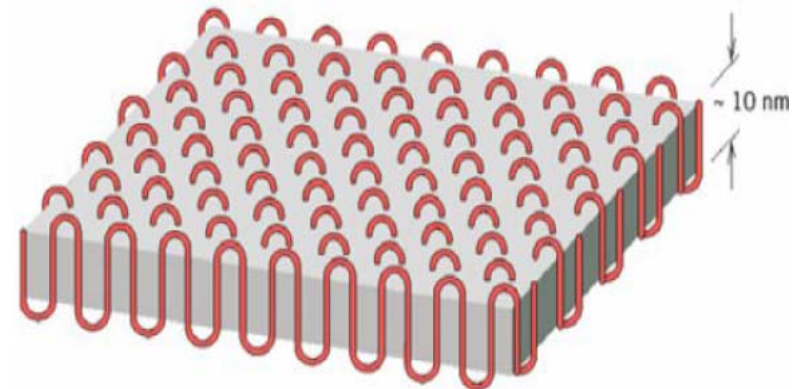


Kristallin struktur

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

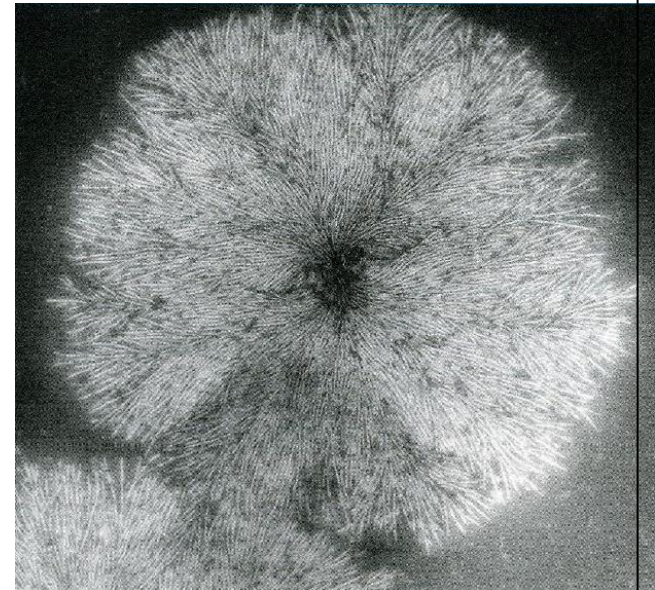


- Strukturen antas vara den att kedjan av och an vrids kring sig själv => bildas ett lager som är mycket tunnare än polymerens längd



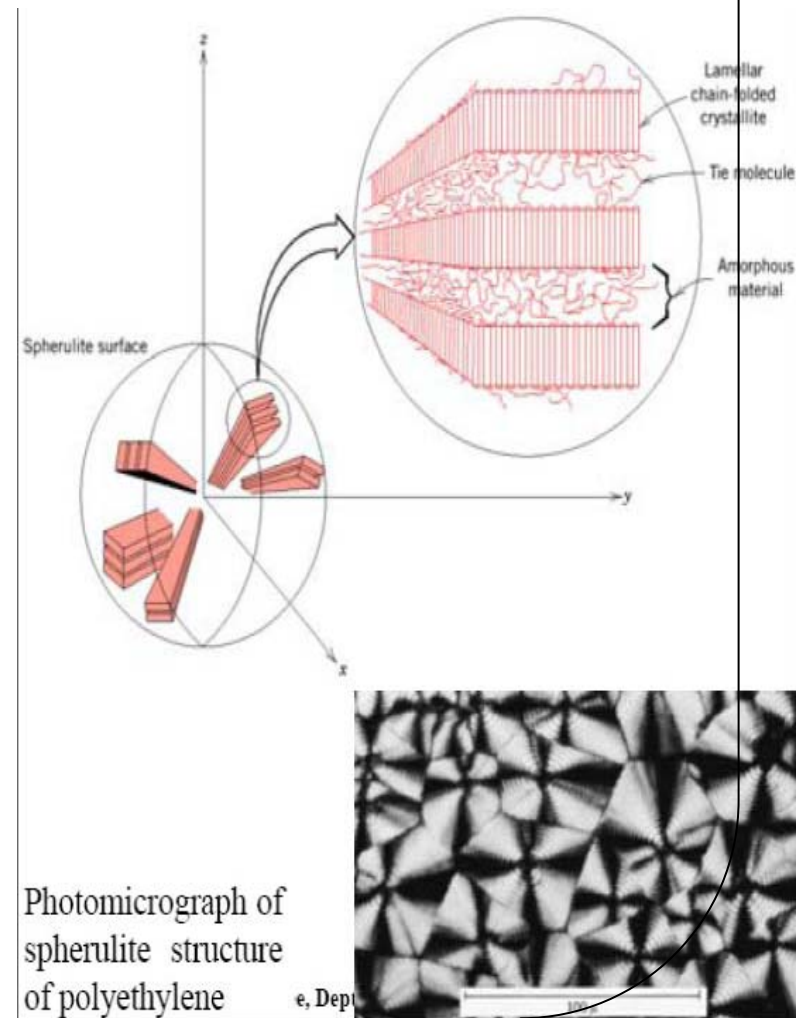
sfäroliter

- 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 rymden 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**

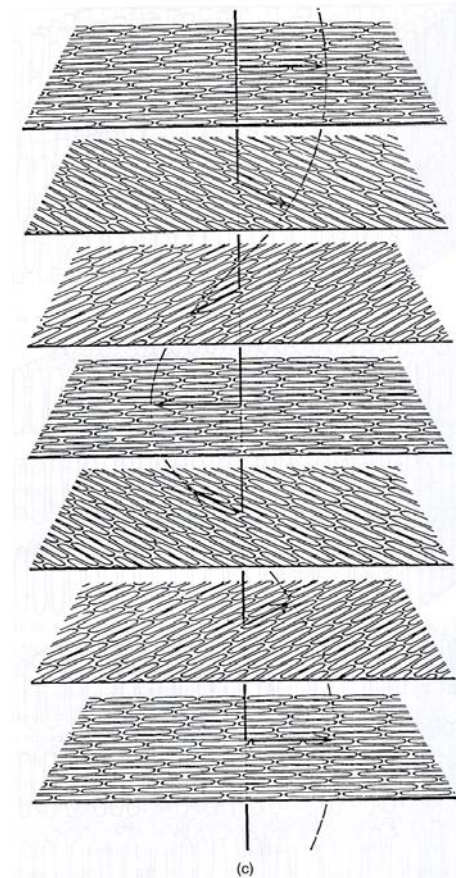
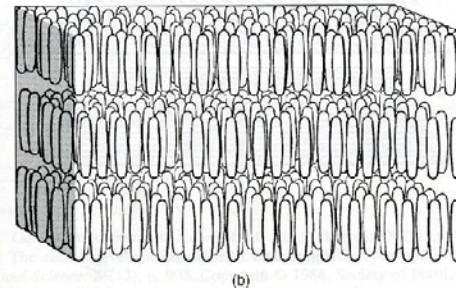
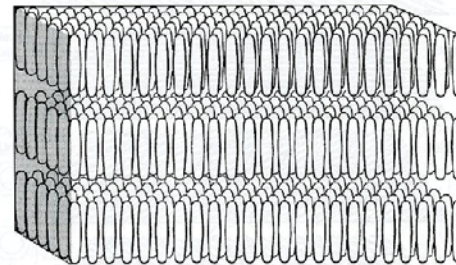
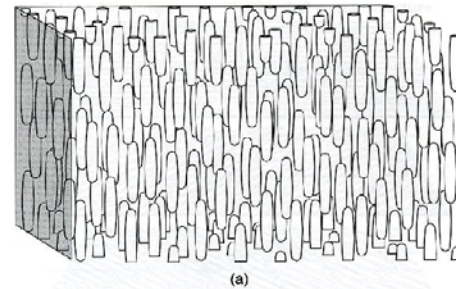


Vätskekristaller

[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")

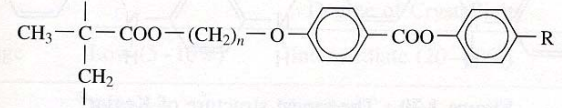


Exempel

- Exempel på hurdana strukturer kan forma vätskekristaller

- Behöver inte kunnas i detalj...

Table 1.25 Effect of the Flexible Tail on the Structure of a Side-Chain LCP



Number	n	R	Structure
1	2	OCH ₃	Nematic
2	2	OC ₃ H ₇	Smectic
3	6	OCH ₃	Nematic
4	6	OC ₆ H ₁₃	Smectic

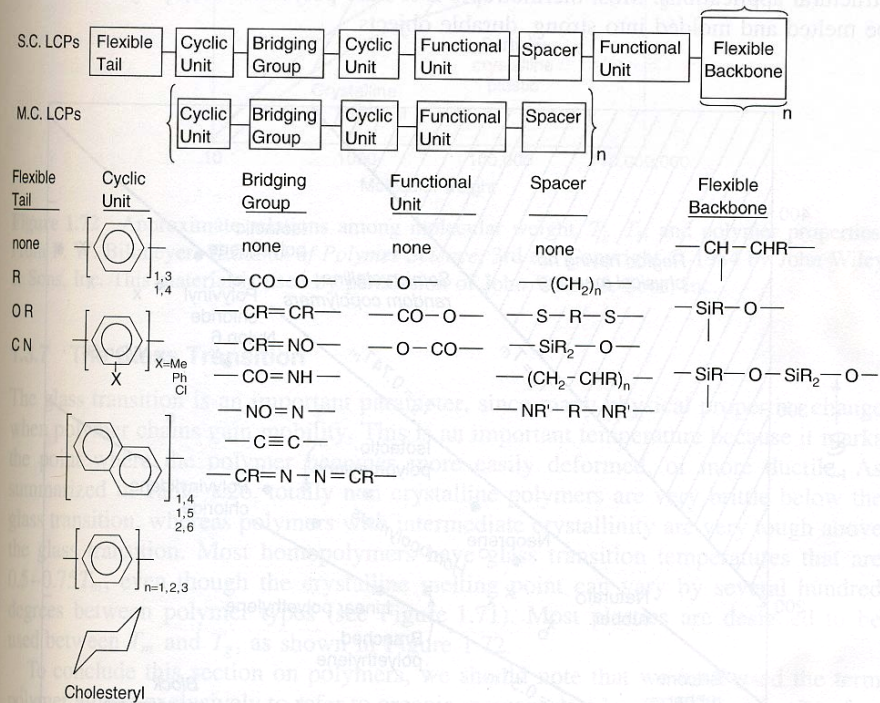


Figure 1.69 General structure of main-chain (M.C.) and side-chain (S.C.) LCPs. Adapted from T. S. Chung, The recent developments of thermotropic liquid crystalline polymers, *Polymer Engineering and Science*, **26**(13), p. 903. Copyright © 1986, Society of Plastics Engineers.



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

