

HELSINGIN YLIOPISTO  
HELSINGFORS UNIVERSITET  
UNIVERSITY OF HELSINKI

# 530117 MATERIALFYSIK VT 2014

## 3. Materials struktur

### 3.7. Polymerers struktur

[Callister kap 14; också Ikkala Nanol]







## 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



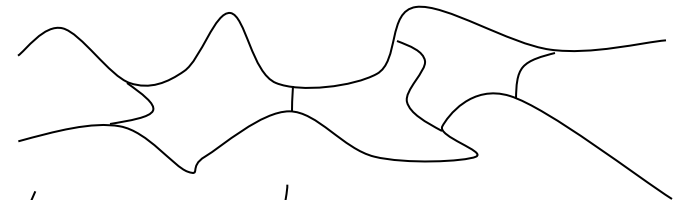
- Förgrenad ("branched")

- Lång polymer med förgreningar



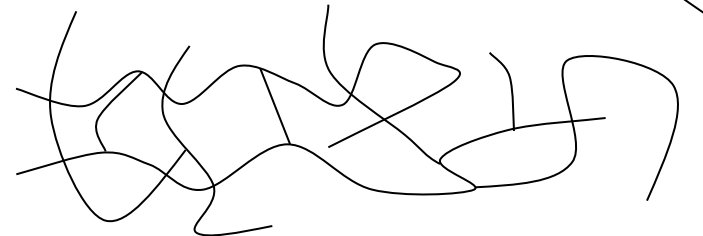
- Korslänkad ("crosslinked")

- Länkade långa polymerer



- Nätverk

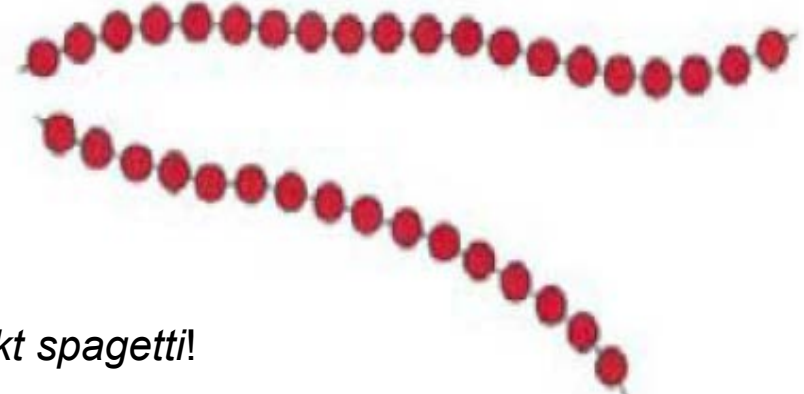
- En enda enorm molekyl





# 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)



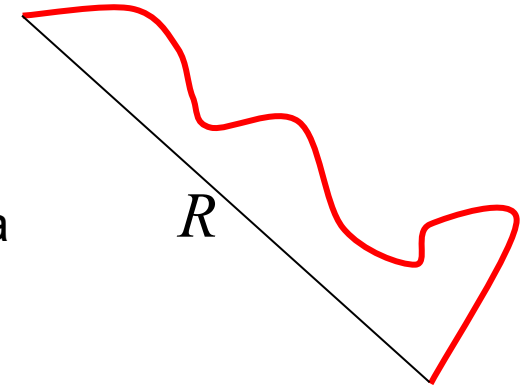


## Linjära polymerer

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

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

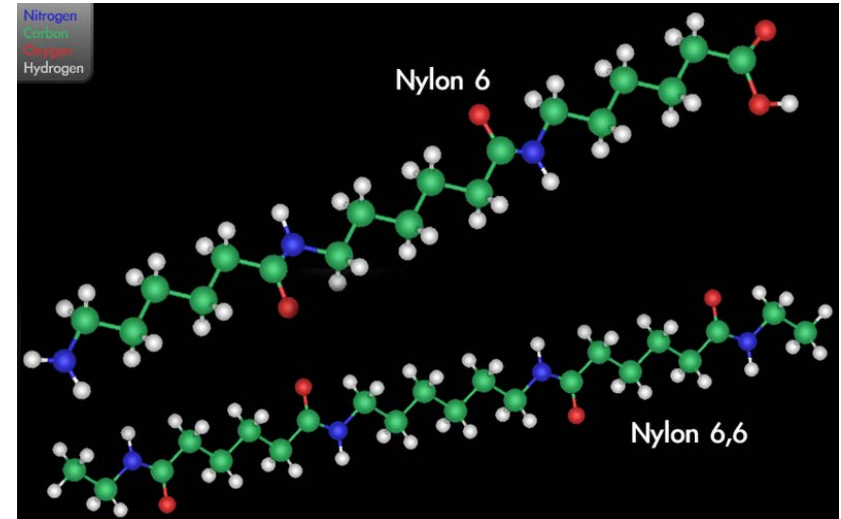
- Exponenten 0.592 är s.g.s. omöjlig att härleda analytiskt, men kan förstås med en nästan trivial datorsimulering:
  - Simulera formationen av en kedja av längd  $l$  i ett 3-dimensionellt gitter så att man väljer slumpmässigt den nästa gitterpunkten som en av grannarna till den nuvarande, med kravet 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.





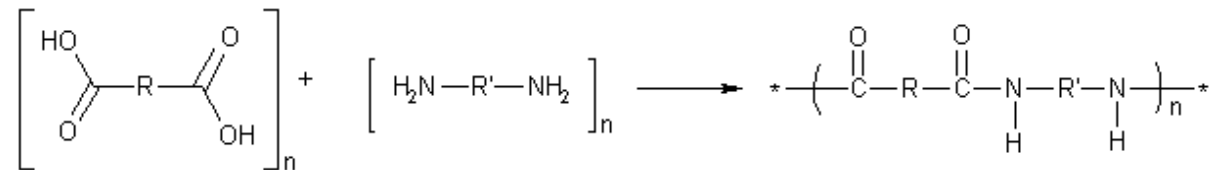
# Linjära polymerer

- 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):



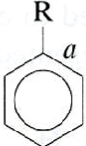

- Nylon (6,6) (DuPonts patent):  $\text{R}' = (\text{CH}_2)_6$  och  $\text{R} = (\text{CH}_2)_4$
- Kevlar: liknande som nylon men R är bensen-ringar



# 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)

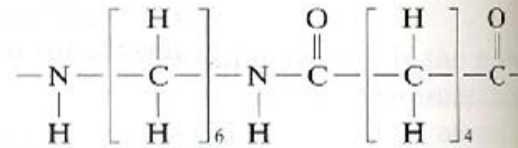
Polymer	Repeating (Mer) Structure
 <p>► PP</p> <p>Polypropylene (PP)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
 <p>► PS</p> <p>Polystyrene (PS)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\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

# Polymerer som byggs upp, forts.



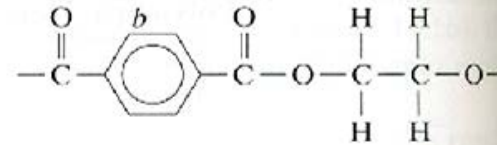
Polyhexamethylene  
adipamide (nylon 6,6)

► Nylon 6,6



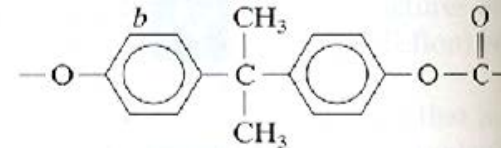
Polyethylene terephthalate  
(PET, a polyester)


► PET

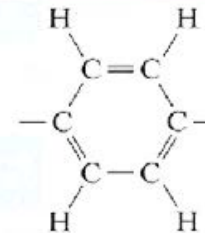


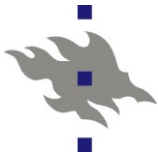
Polycarbonate

► Polycarb



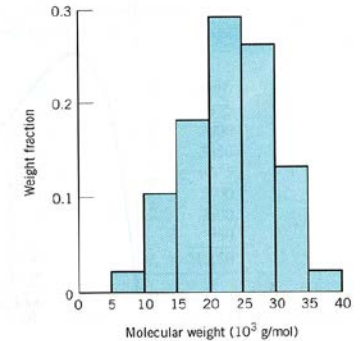
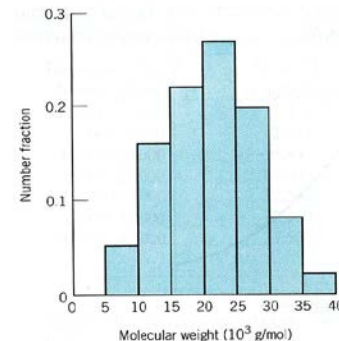
<sup>b</sup> The  symbol in the backbone chain denotes an aromatic ring as





# 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 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



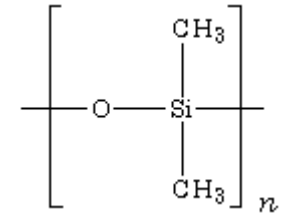


## Linjära polymerer: organisk-inorganiska

- 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

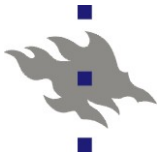
- Note alltså den stora skillnaden i språkbruk mellan:

  - Engelska: "silicon" och "silicone"

  - Svenska: kisel och silikon

  - Finska: "pii" och "silikoni"

    - En massa fel i icke-vetenskapliga tidsskrifter, typ "silikonprocessorer"



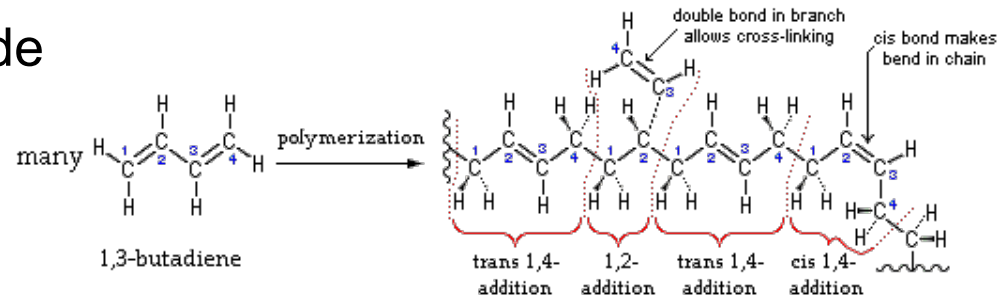
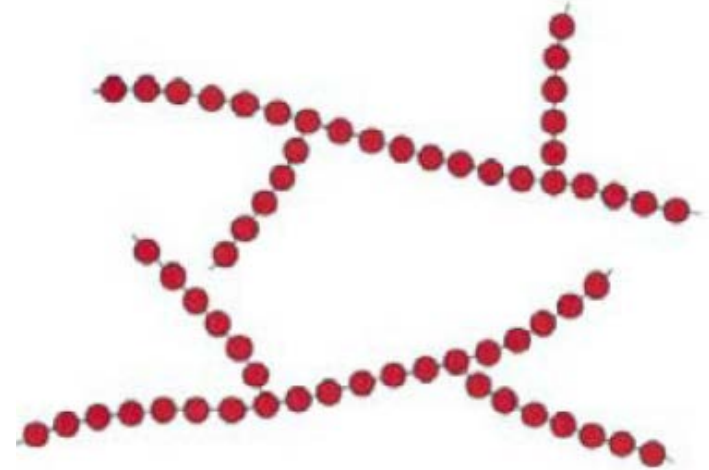
# Förgrenade polymerer

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

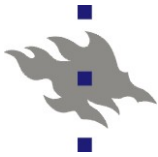
- ⇒ lägre densitet
- ⇒ svagare bindning mellan kedjor
- ⇒ lägre smältpunkt och styrka

- 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

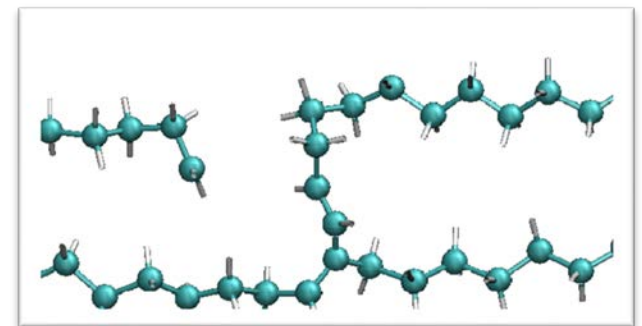
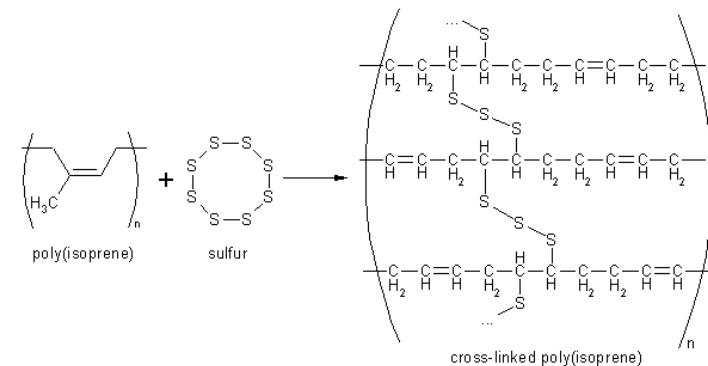
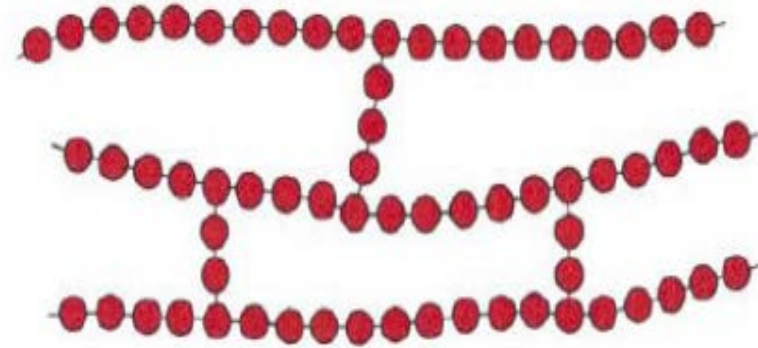


[Wikipedia]



## Korslänkade polymerer

- Om förgreningarna binder samman olika polymerkedjor, kallas strukturen **korslänkad** (eng. **"crosslinked"**)
  - 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

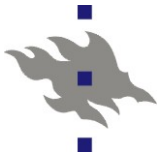




## Korslänkade polymerer

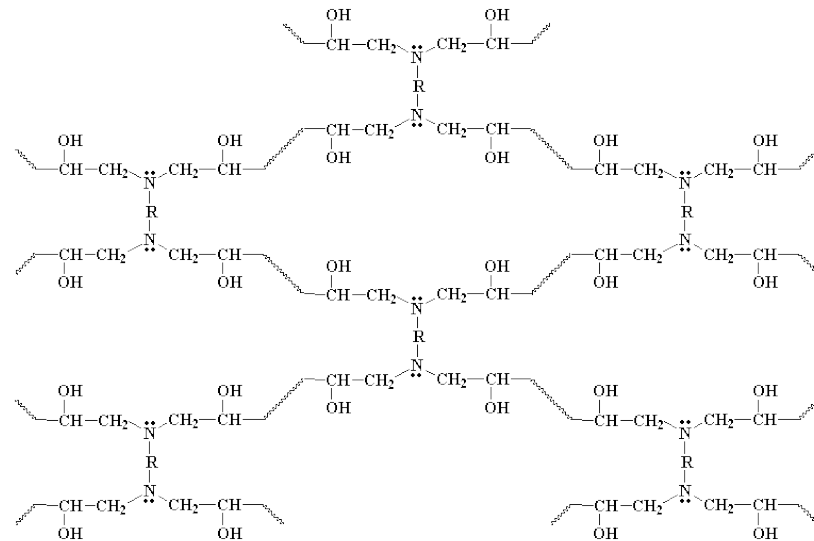
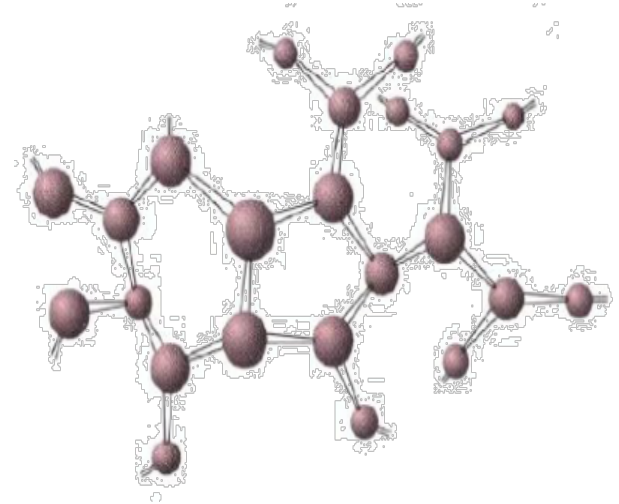
- Korslänkning kan också åstadkommas med joniserande strålning
  - den bryter kemiska bindningar, som kan omformas i korslänkad form
- Används för att förändra polymerers egenskaper
- Kan också vara skadligt:
  - UV-strålning korslänkar plaster och gummi => de blir hårdare men samtidigt skörare
    - 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

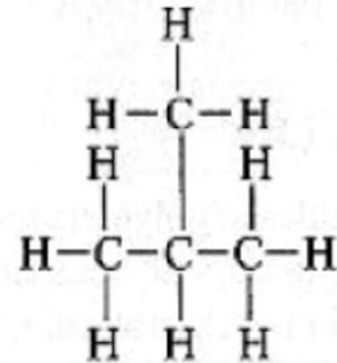
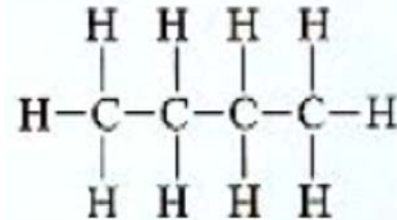




# Isomerism

- 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:  $C_4H_{10}$

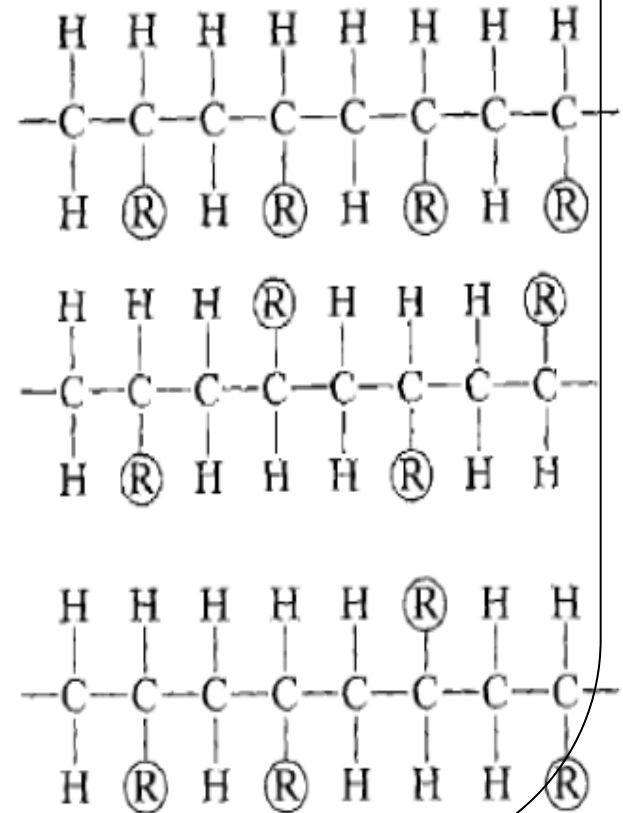


Butane  $\rightarrow C_4H_{10} \leftarrow$  Isobutane

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

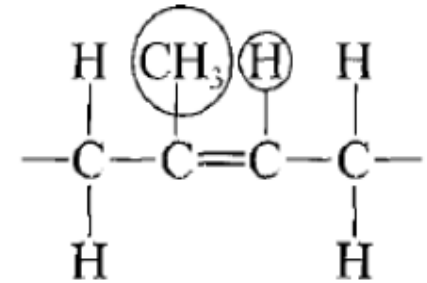
# Stereoisomerism vs. geometrisk isomerism

- **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

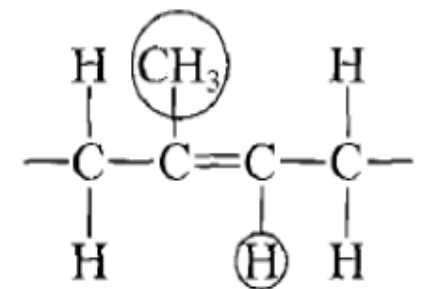


# Stereoisomerism vs. geometrisk isomerism

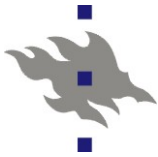
- Geometrisk isomerism:
  - Betrakta två kolatomer med en dubbelbindning
  - Den är rigid och hindrar rotation
  - R och H kring denna bindning kan vara på samma (cis) eller motsatt (trans) sida



**Cis**-polyisoprene

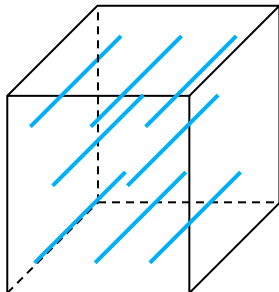


**Trans**-polyisoprene

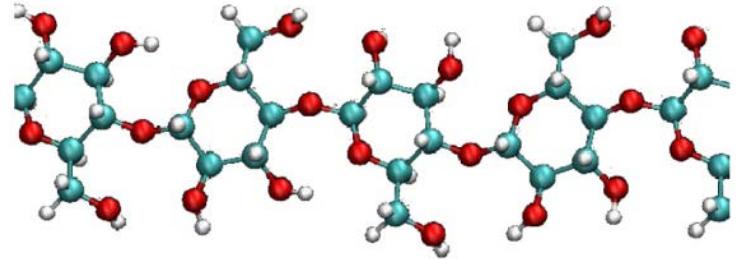


# Cellulosa

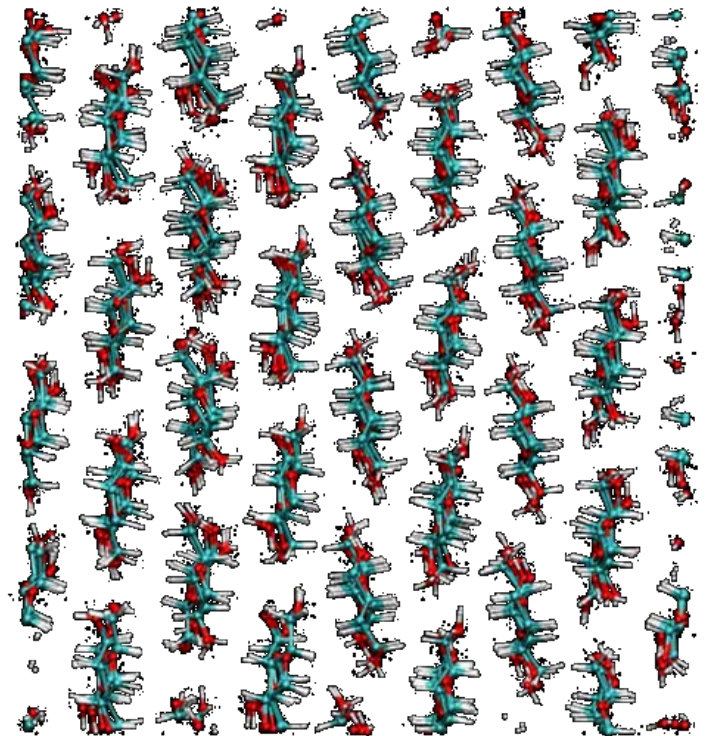
- Träd och papper består till en stor del av cellulosa
  - Ren vit bomull är nästan ren cellulosa
- Cellulosa är en polymer där grunddelen är glukosmolekyler  $C_6O_5H_{10}$



## Cellulosa $(C_6O_5H_{10})_n$ enskild kedja



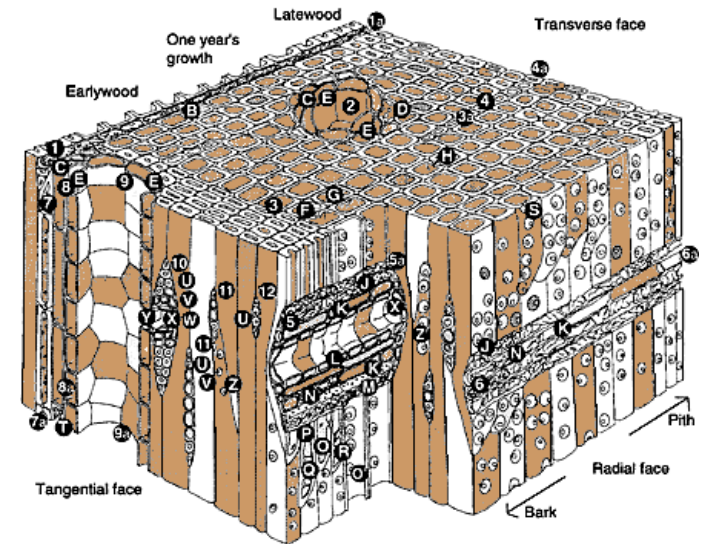
## Kristallin cellulosa, tvärsnitt



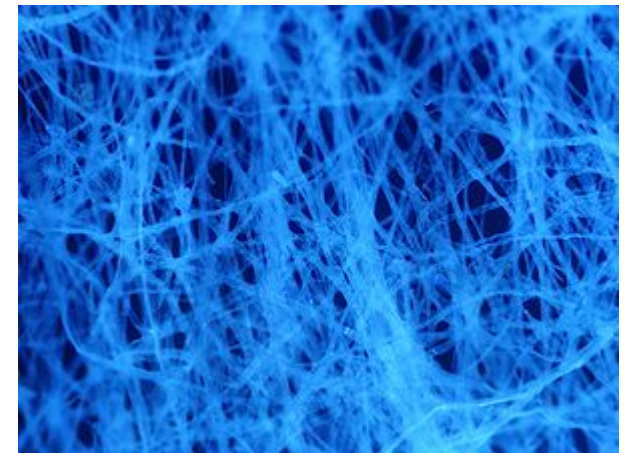


# Träd och papper

- Träd består förutom cellulosa av hemicellulosa och lignin
  - Hemicellulosa är en variant av cellulosa
  - Lignin är en komplicerad polymer av alkoholer
  - Den är inte stabil – orsaken till att träd ändrar färg med tiden
- Träd är en komplicerad 3D-strukturerad komposit av dessa
  - Detaljerna oviktiga på denna kurs
- Papper är mycket förenklat träd från vilket ligninet avlägsnats
  - Löst nätverk av buntar av cellulosa



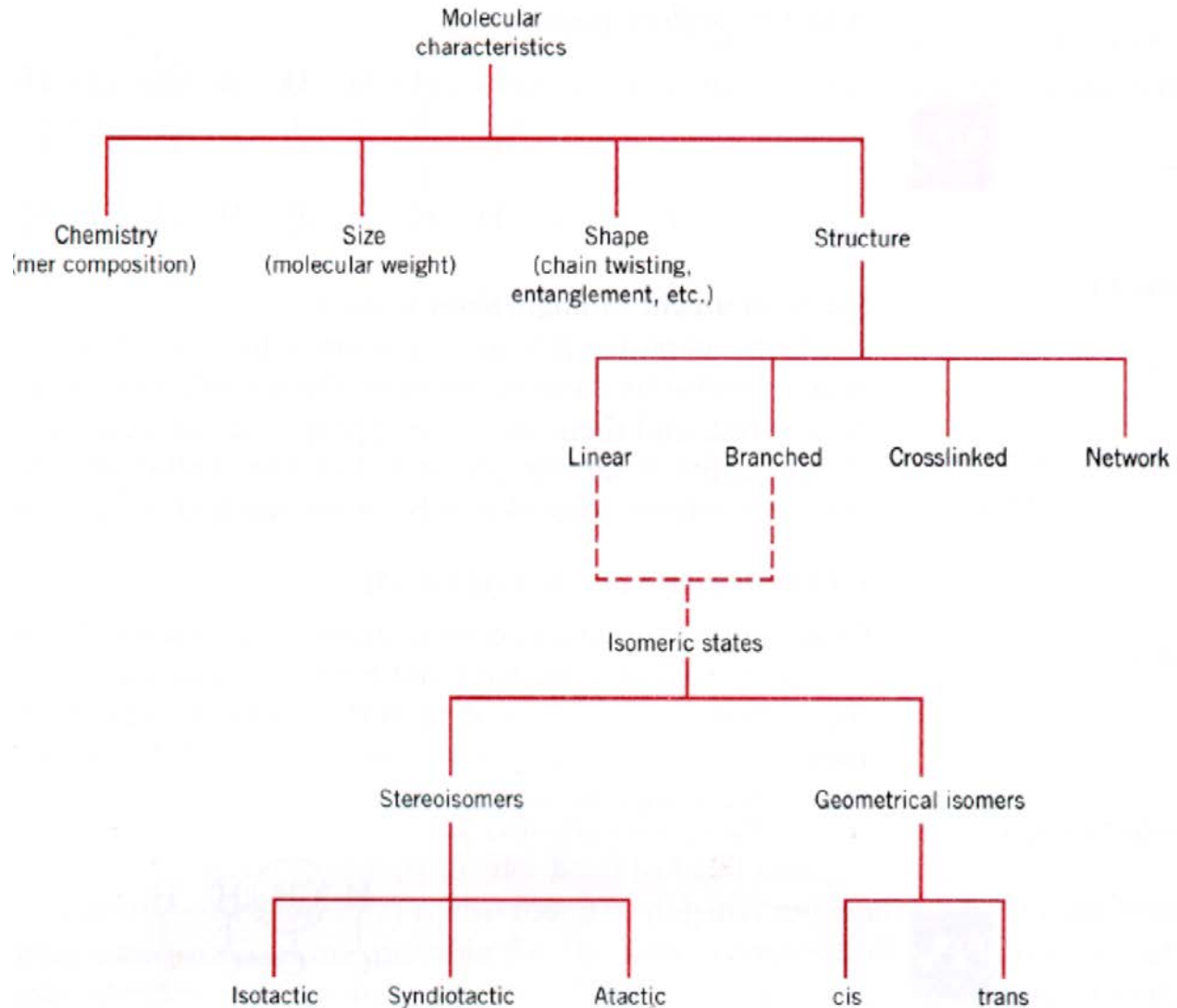
<http://haveawoodday.blogspot.fi/2013/12/why-wood.html>



[Cellulosebuntar av storleksordningen 10  $\mu\text{m}$  i papper. Bild: wikipedia]



# Karakterisering av polymerer: översikt

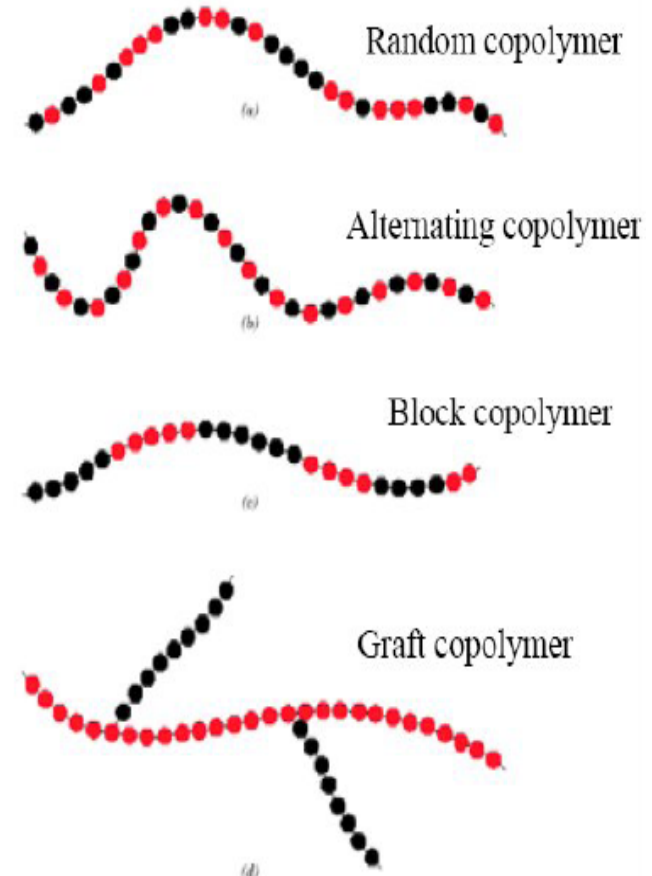






# Kopolymerer

- 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

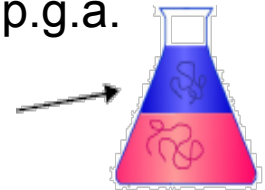


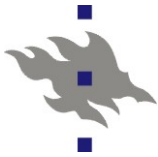




# Kopolymerer

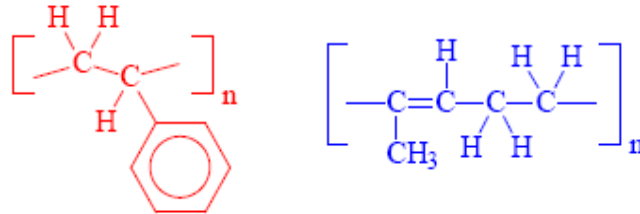
- Syntetiska gummin är ofta kopolymerer
- Block-kopolymerer är ett hett ämne i nanovetenskap för att man kan tillverka alternerande nanolager med dem
- Grundidén är enkel
  - Man tar två polymerer som normalt repellerar varandra p.g.a. lång-räckviddsväxelverknningar (jfr. olja och vatten)  
=> om de 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!





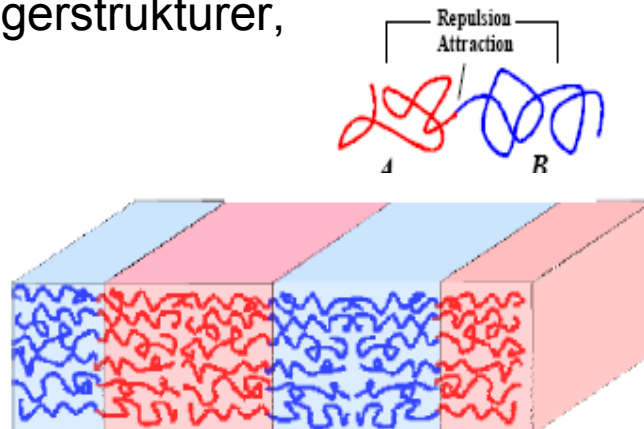
# Kopolymerer

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

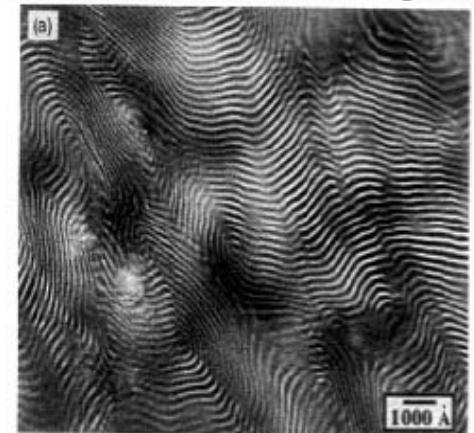


- Polystyren-block-polyisoprene:

- Bildar lagerstrukturer,  
”lameller”



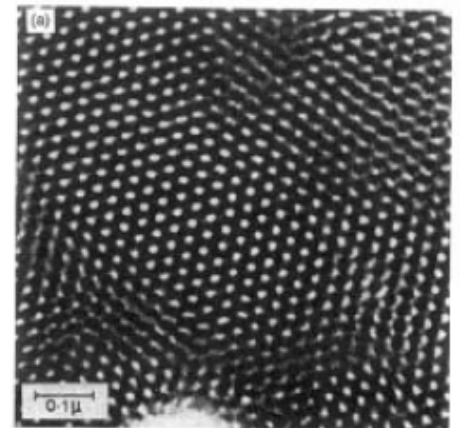
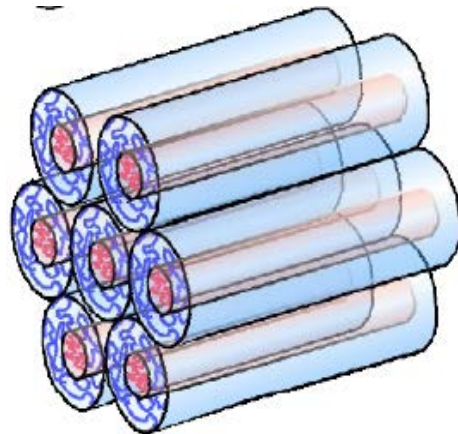
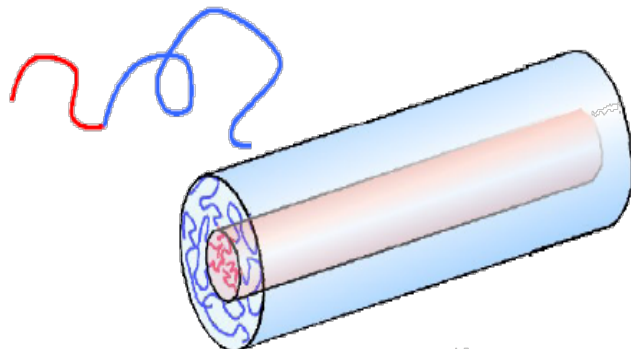
Transmission electron microscopy (TEM) with eg. Ruthenium tetroxide staining





# Självorganisation

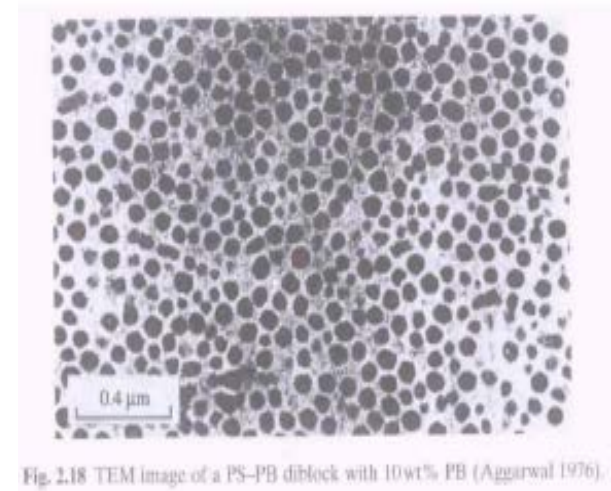
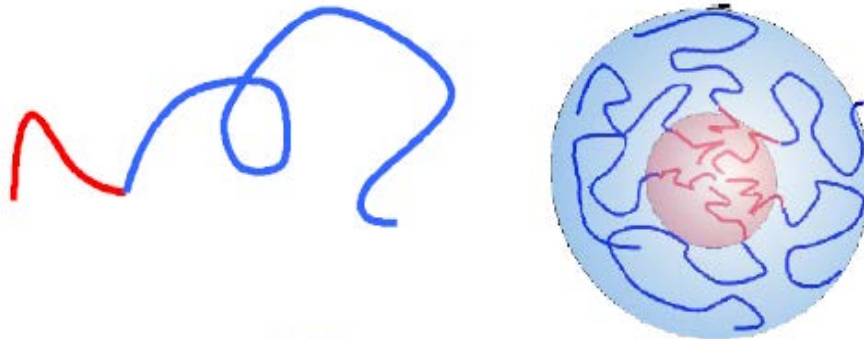
- Processer som denna där en organiserad struktur uppstår av sig själv kallas **självorganiserade** ("self-organized", "self-assembly")
- I exemplet ovan var grundpolymererna A och B lika långa
- Ifall de är olika långa, kan de organiseras i annorlunda strukturer bara p.g.a. hur det är fördelaktigt att 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












# Kemiska föreningar för kopolymerer

## ■ Föreningar som används i kopolymer-gummin:

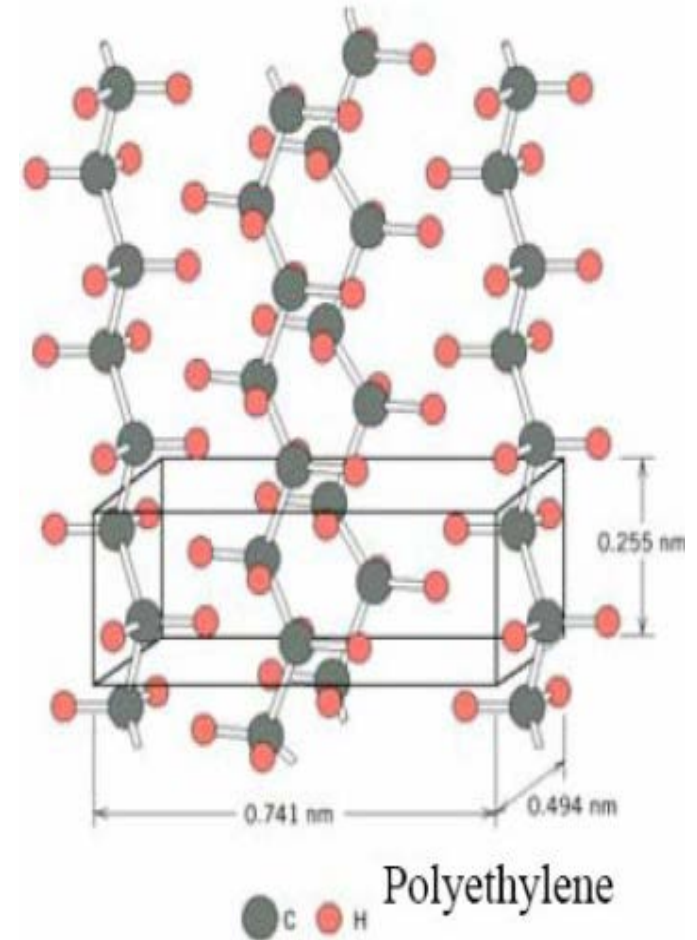
**Table 15.5** Chemical Repeat Units That Are Employed in Copolymer Rubbers

<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

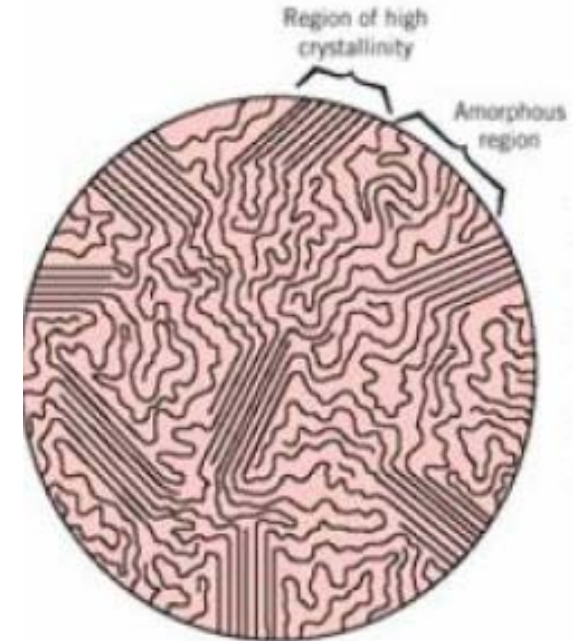
- Polymerer kan också vara kristallina
- Men p.g.a. att de har en komplex form, är de svårare att kristallisera än enskilda atomer eller enkla molekyler
- Enhetsecellerna blir stora





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

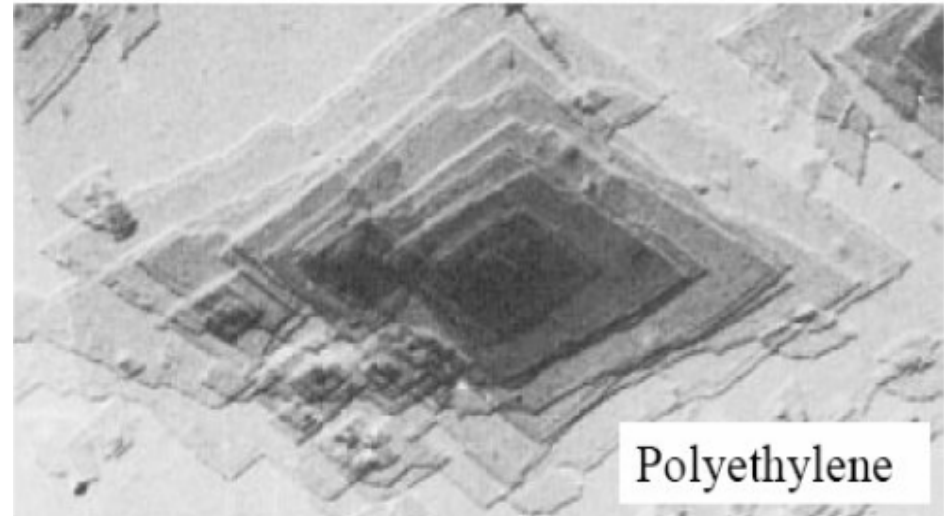
$$\% \text{ crystallinity} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

- 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

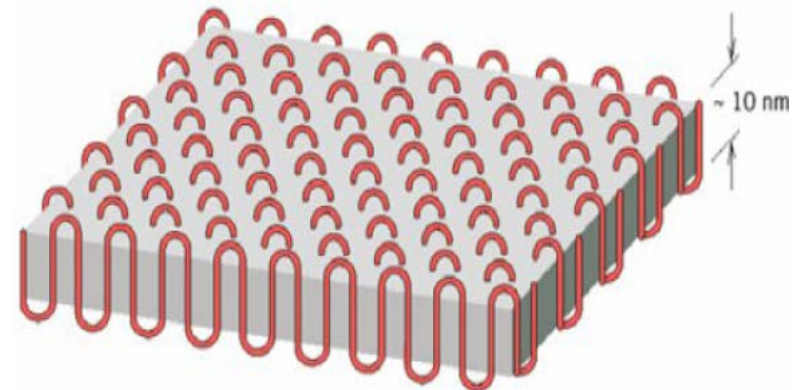


## Kristallin struktur

- Elektronmikroskopbild av en poly-etylenenhetskristall 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





# 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**

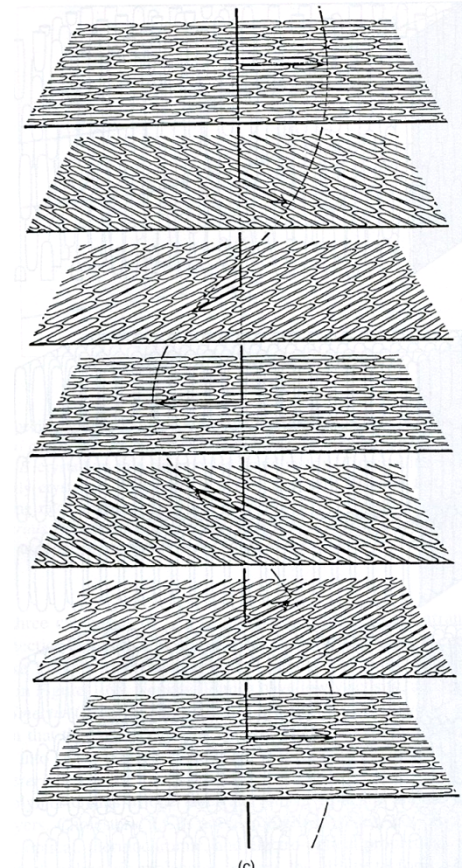
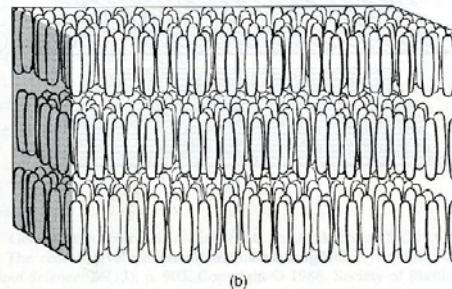
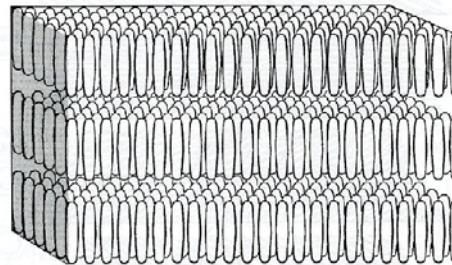
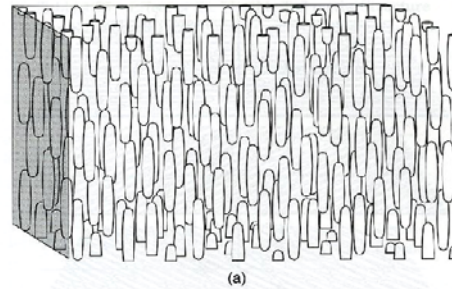


# Vätskekristaller

[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")

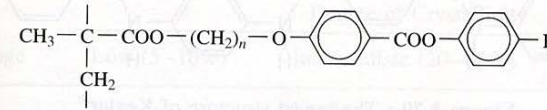


# Exempel

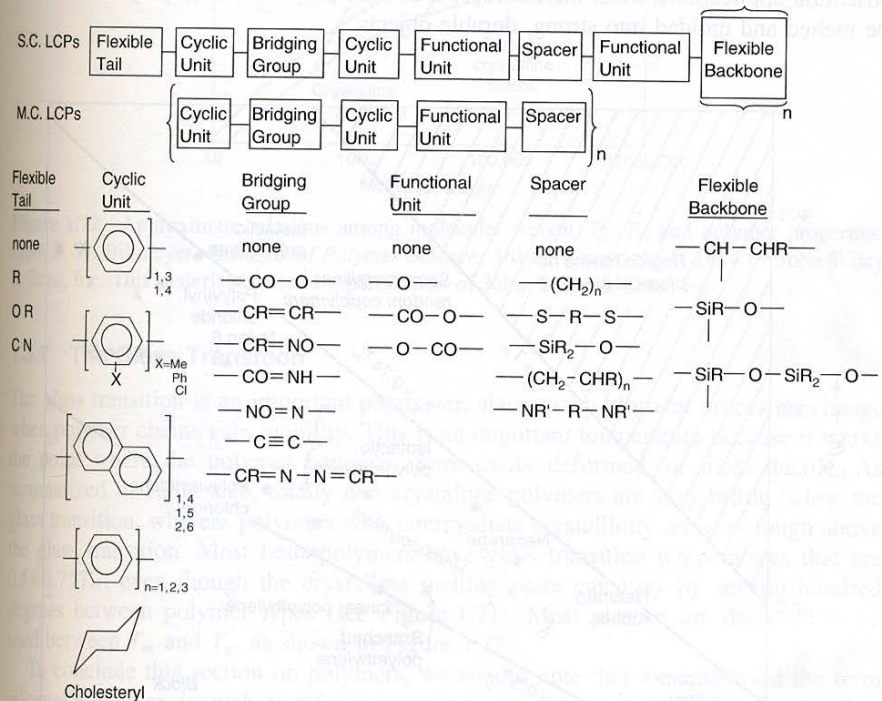
Exempel på  
hurdana  
strukturer  
kan forma  
vätskekristaller

Behöver  
inte kunnas  
i detalj...

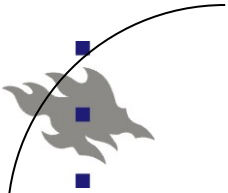
**Table 1.25 Effect of the Flexible Tail on the Structure of a Side-Chain LCP**



Number	<i>n</i>	R	Structure
1	2	OCH <sub>3</sub>	Nematic
2	2	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Smectic
3	6	OCH <sub>3</sub>	Nematic
4	6	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	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

