

Wykład 4

Makrocząsteczki i polimery w stanie skondensowanym (stałym)

c.d.

- 1. Polimery amorficzne. Właściwości.**
- 2. Polimery krystaliczne. Micele. Sferolity.**
- 3. Polimery ciekłokrystaliczne.**

Wykład 27/28 stycznia 2005; pytania z wykładów 1-3.

1. Polimery i makrocząsteczki. Cechy szczególne.

- Kowalencyjne i supramolekularne polimery.

2. Budowa chemiczna. Masy cząsteczkowe. Metody pomiaru.

- Liczbowo i wagowo średnie masy cząsteczkowe. Rozkład mas cząsteczkowych
- Metody oznaczania mas cząsteczkowych.

3. Makrocząsteczki w roztworze i w ciele stałym.

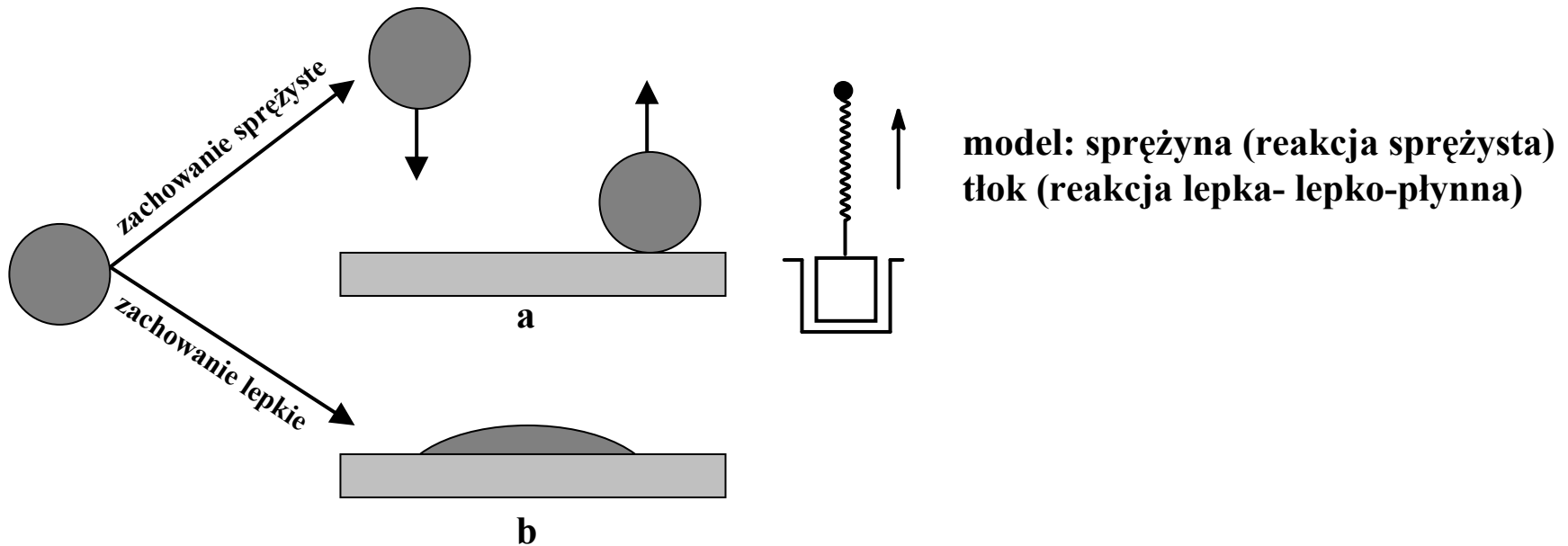
- Makrocząsteczki w roztworach: rozcieńczonym → stężonym.
- Giętkie i sztywne makrocząsteczki. Objętość wyłączona. Łańcuch persystentny.

CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Właściwości polimerów w stanie (ciele) stałym:

Polimery amorficzne- bezpostaciowe (niezdolne do krystalizacji)

→ Właściwości lepkosprężyste: właściwości konformacyjne łańcuchów polimerów oraz oddziaływania międzycząsteczkowe



czas relaksacji naprężeń (τ): $\tau \ll 1/\omega$ (ω : częstotliwość naprężeń)

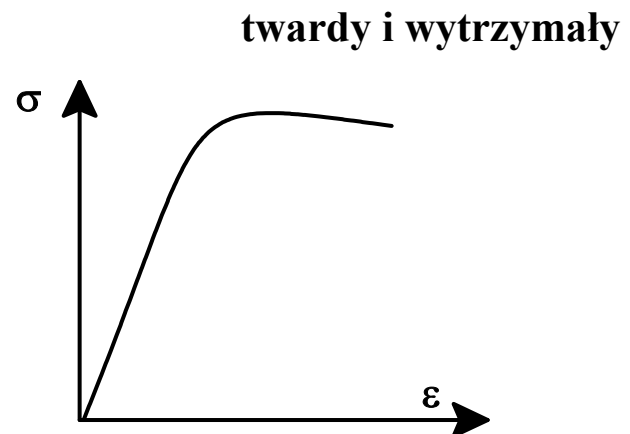
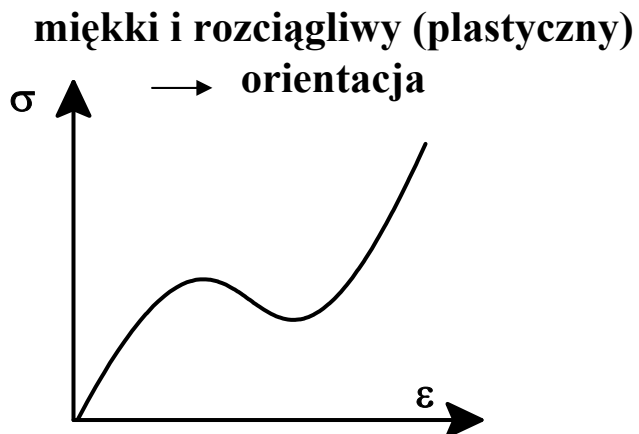
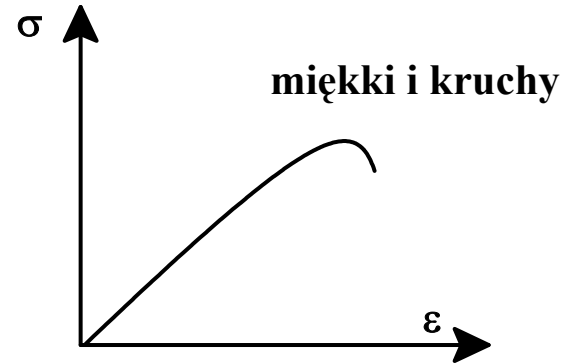
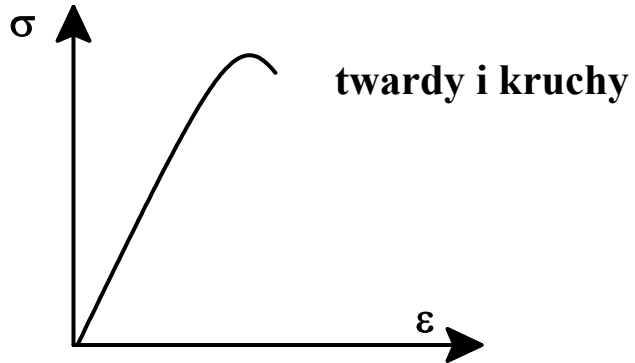
→ ciało sprężyste

$\tau \gg 1/\omega$

→ ciało lepkopłynne

CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Napężenie- odkształcenie dla różnych typów materiałów:



CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Temperatury zeszklenia (T_g) i temperatury mięknięcia (T_m) (topnienia):

Polimer	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	T_g/T_m ($^{\circ}\text{K}$)
Polidimetylosiloksan	-123	am	
Poli-cis-1,4-butadien	-108	6	0.59
Poliizobutylen	-73	am	
Polipropylen-a	-20	am	
Polipropylen-i	-10	165	0.60
Polistyren-i	100	240	0.72
Poli(metakrylen metylu)-s	115	200	0.82

na ogół
ok. 0.7
(empirycznie)

(am= amorficzny)

CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Polimery amorficzne- lepkośćprężystość:

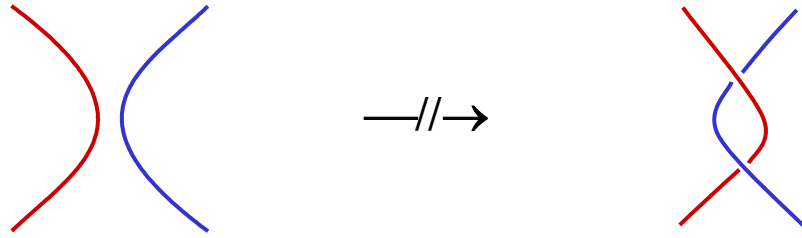
→ w niskiej temperaturze i/lub przy szybkich odkształceniach (ω) twarde, kruche jak szkło; (ruchy molekularne mają krótki zakres: drgania atomów oraz niewielkich grup);

→ po przekroczeniu temperatury zeszklenia \uparrow (T_g) (lub w rezultacie zmniejszenia częstotliwości odkształceń)- \rightarrow ruchy molekularne całych łańcuchów (lub dużych fragmentów): przejście od stanu szklanego w stan elastyczny („kautczukopodobny”);

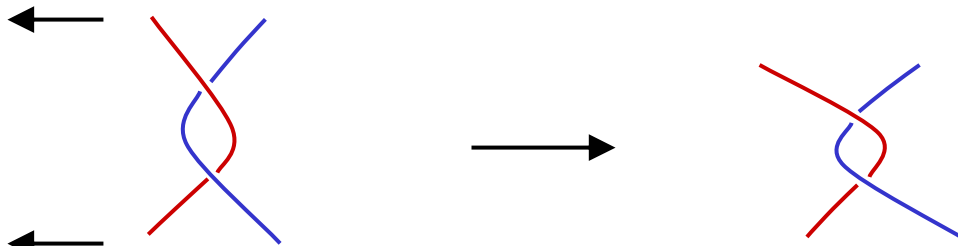
→ w jeszcze wyższej temperaturze zanika elastyczność- lepka ciecz

CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

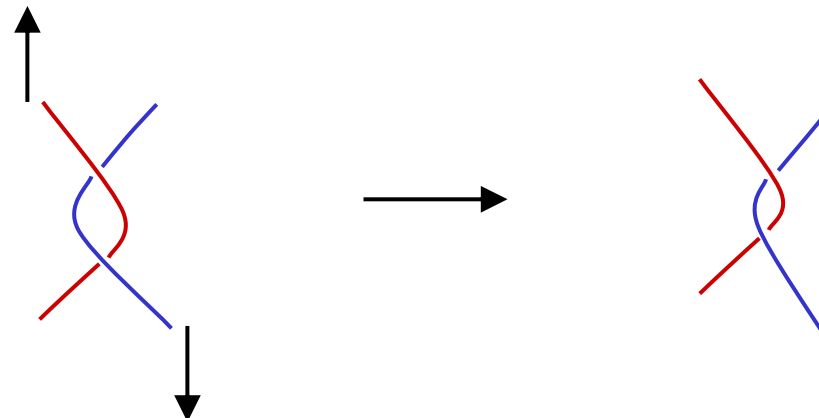
Splątania łańcuchów



konformacje nierównoważne (łańcuchy nie mogą się przenikać)



efekt elastyczny (przesunięcie splecionych łańcuchów)



efekt „lepki” (dyssypatywny) (przesunięcie z poślizgiem)

CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Gęstość energii oddziaływań międzylańcuchowych (dla fragmentu o długości 0.5 nm)

Makrocząsteczki (polimery)	kJ/0.5 nm
Polietylen	4.0
Poliizobutylen	4.8
Poliizopren- 1,4	5.2
Polistyren	16.0
Poli(alkohol winylowy)	16.8
Poliamid 66	23.2
Celuloza	24.8

Szczególne rodzaje oddziaływań:

(dla sztywnych makrocząsteczek)

- pręty, dyski (orientacyjne, dipolowe)

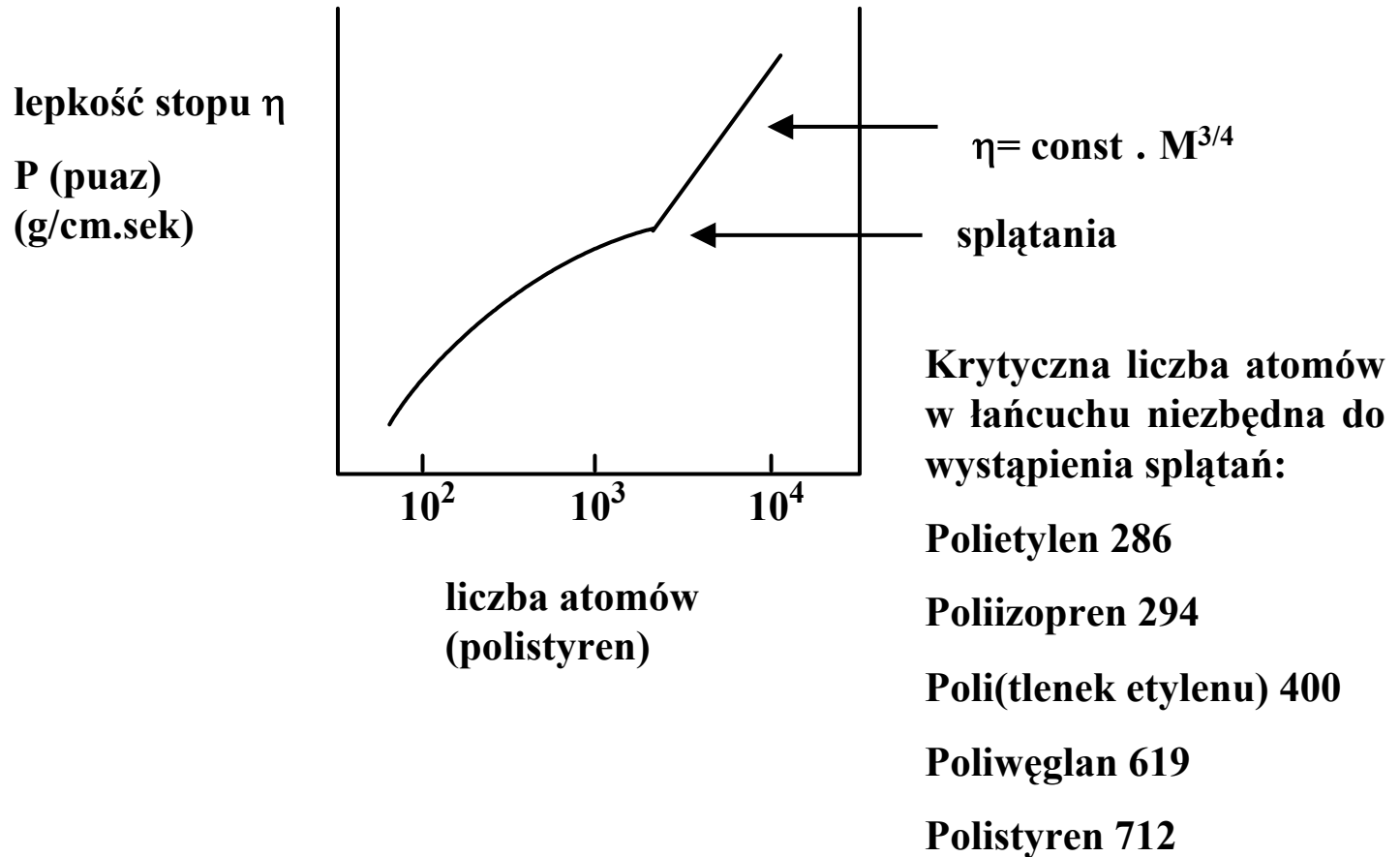
→ ciekłe kryształy

(dla giętkich)

- splątania

CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Pojawienie się splątania- przejście od małych cząsteczek do makrocząsteczek:



CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Polimery krystaliczne:

*** Zdolność do krystalizacji/budowa łańcucha:**

→ regularność, giętkość, oddziaływanie międzylańcuchowe

*** Stopień krystalizacji: <0 80%>**

→ wielkocząsteczkowa budowa utrudnia krystalizację,

→ dwufazowa budowa,

→ pomiary stopnia krystaliczności,

*** Krystaliczność jako cecha danego materiału,**

→ warunki krystalizacji; monokryształy,

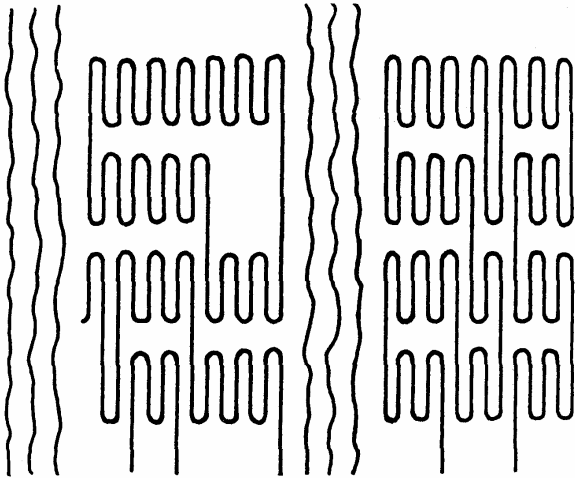
CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Struktury fibrylarne:

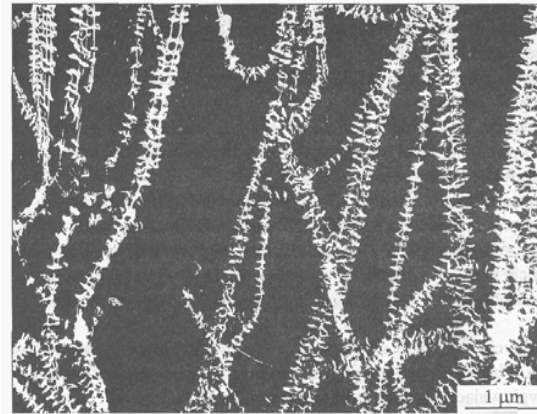
krystalizacja przebiegająca w spoczynku- sferolity;

krystalizacja w polu sił (np. w trakcie orientacji stopu):

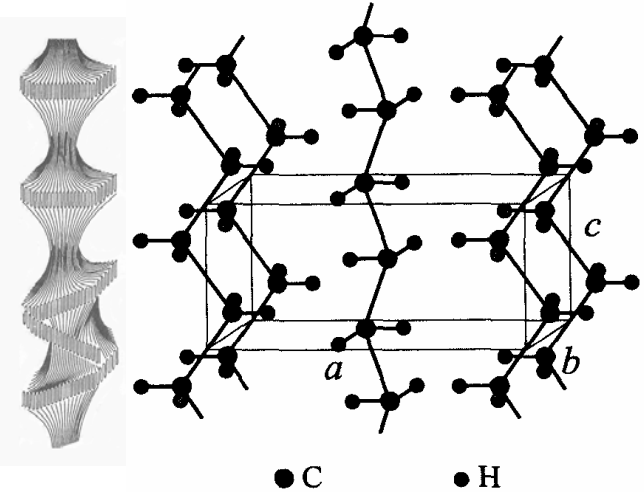
- struktury anizotropowe (włókna)



Struktura fibrylarna orientowanych włókien



Kryształ fibrylarny (PE)



Budowa elementarnej komórki krystalograficznej PE

CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Procesy krystalizacji, struktura nadcząsteczkowa („nadkrystaliczna”)

- krystalizacja: $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$ {stany uporządkowane}

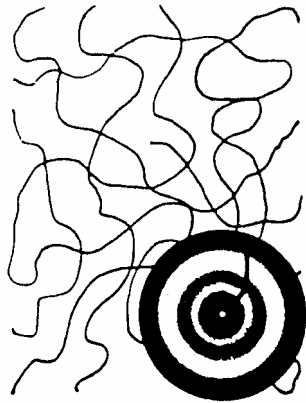
→ Temperatura topnienia: $\Delta G = 0$; $\Delta H = T_m \Delta S$; $T_m = \Delta H / \Delta S$;

Entalpia i entropia topnienia (mol jedn. powt.)

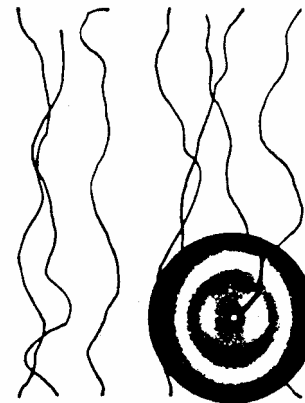
Polimer	T_m °C	ΔH [kJ/mol]	ΔS [J/mol · deg]
Polietylen NG	138	7.2	17.6
Polipropylen-i	176	10.4	23.0
Polistyren-i	240	8.6	16.8
Poli(tereftalen etylenowy)	265	8.8	16.4

CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

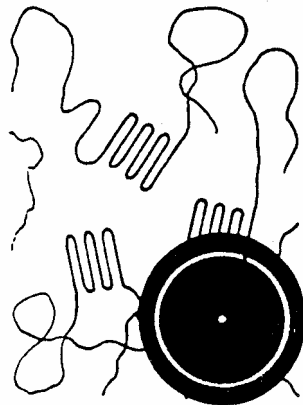
Typowe struktury polimerów amorficznych o zorientowanych makrocząsteczkach, częściowo krystalicznych, o zorientowanych kryształach oraz odpowiadające im obrazy rentgenowskie



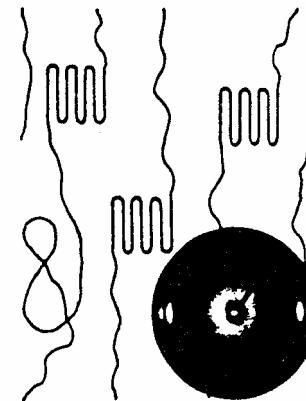
a) nieorientowany polimer amorficzny



b) zorientowany polimer amorficzny



c) polimer krystaliczny z przypadkowo rozmieszczonymi kryształami



d) polimer krystaliczny z zorientowanymi kryształami

CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Szybkość krystalizacji:

* związek z formowaniem polimerów <tworzywa, włókna> ze stopu: polimer powinien „zdażyć” wykrytalizować w warunkach formowania.

* czynniki wpływające na szybkość krystalizacji

→ nukleacja, wzrost kryształów

* zależność od temperatury

} formalna analogia z
polimeryzacją łańcuchową
(inicjowanie → propagacja)

- niska temperatura: zahamowany ruch makrocząsteczek

- wysoka temperatura: ruch bezładny b. szybki

($|\Delta H| > |T\Delta S|$: niezbędne)

} maksimum szybkości :
dobór temperatury

CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Rywalizujące teorie budowy krystalicznej:

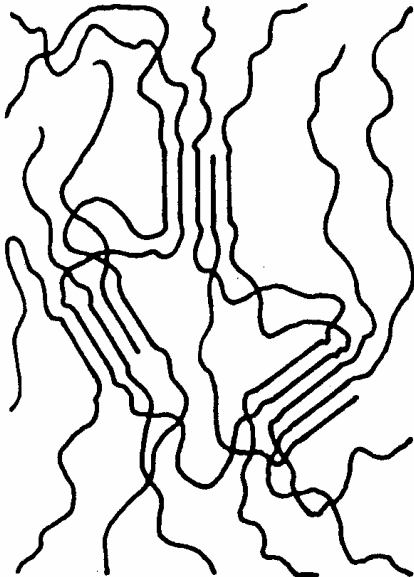
(Flory/Keller)

Długość konturowa makrocząsteczek L wielokrotnie przewyższa wymiary kryształów i kryształitów; np. długość łańcucha PE $\langle M_n \rangle = 100.000$ wynosi 900 nm a wymiary kryształów 5-10 nm (i nie zależą od $\langle M_n \rangle$); możliwości:

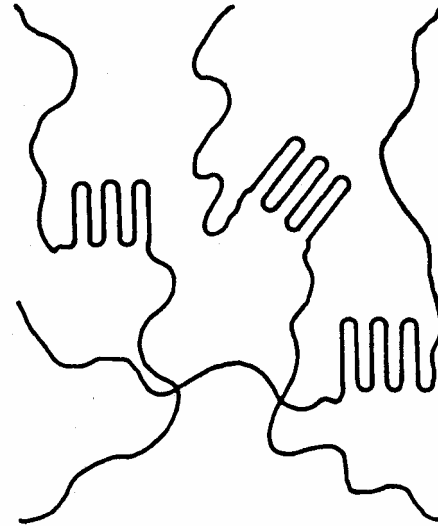
- 1. Model micelarny wielocząsteczkowy. Każda makrocząsteczka uczestniczy w budowie wielu kryształów (w budowie kryształu uczestniczy fragment makrocząsteczki).**
- 2. Model sfaldowanych makrocząsteczek. Łańcuch wbudowujący się do kryształu jest wielokrotnie sfaldowany.**

CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Teoria micelarna- multimolekularna



Teoria sfaldowanych pojedynczych makrocząsteczek



A. Keller (1957)

Odkrycie izolowanych monokryształów polietylenu obejmujących CAŁE makrocząsteczki (na rysunku tylko fragmenty)

CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Sferolity:

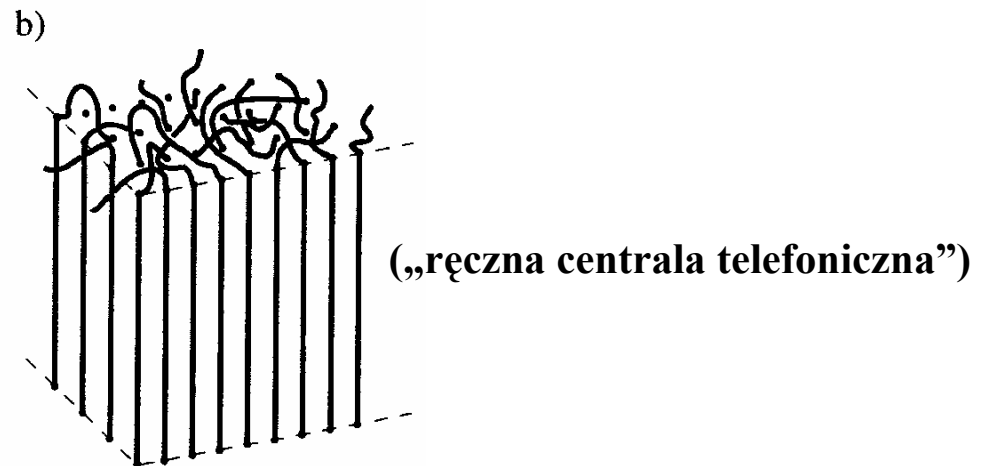
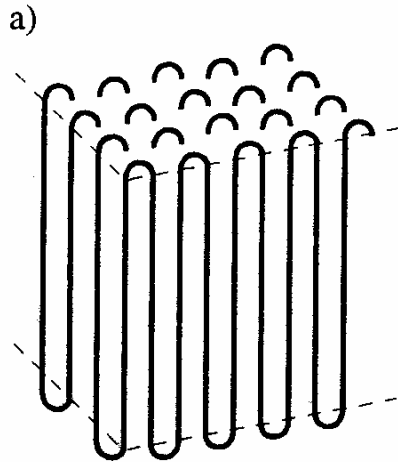
* agregat kryształów lamelarnych;

* struktury kuliste, o uporządkowaniu radialnym:

→ wchodzi w ich skład zarówno obszary niekryształiczne jak i krystality; powstają w trakcie krystalizacji w stopie (monokryształiczne lamele tworzą się w rozcieńczonych roztworach);

→ udział polimeru amorficznego może dochodzić do 50%: defekty lamel, przestrzeń pomiędzy lamelami;

→ po zagięciu łańcuch może powrócić do „swojej” lameli, wbudować się w bliskim sąsiedztwie lub w większym oddaleniu:

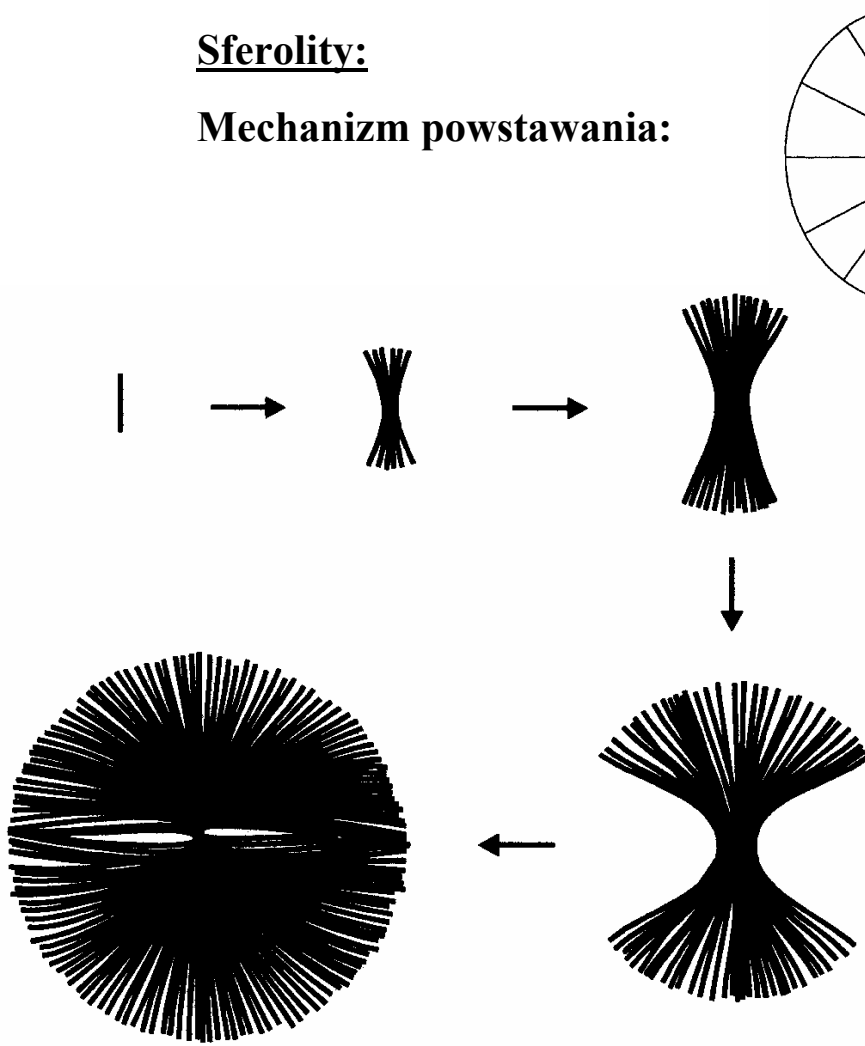


Skrajne przypadki budowy powierzchni składu lameli.

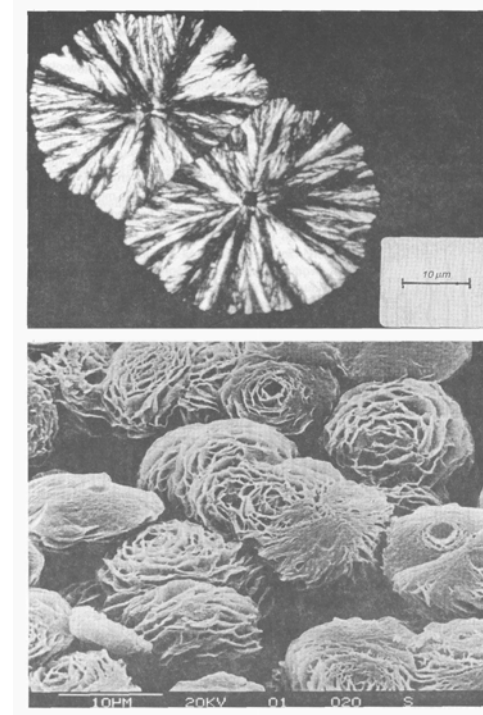
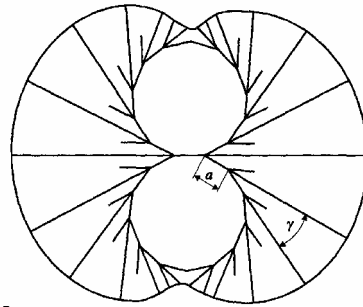
CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Sferolity:

Mechanizm powstawania:



Stadia formowania sferolitu



Sferolity i-polistyrenu w matrycy amorficznego a-polistyrenu

CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Polimery ciekłokrystaliczne:

- * stan ciekłokrystaliczny powstaje (na ogół- są wyjątki) po stopieniu kryształów a przed pełną izotropizacją (przejściem w stan cieczy) <mezofaza → mezo → mezzo>;
- * stopienie polimerów złożonych z giętkich makrocząsteczek nie stwarza możliwości uporządkowania po stopieniu;
- * w układach sztywnych cząsteczek powstają struktury uporządkowane odmienne od kryształów („drewniane pręty wrzucone od wody” → orientacja) <struktury mezomorficzne>.

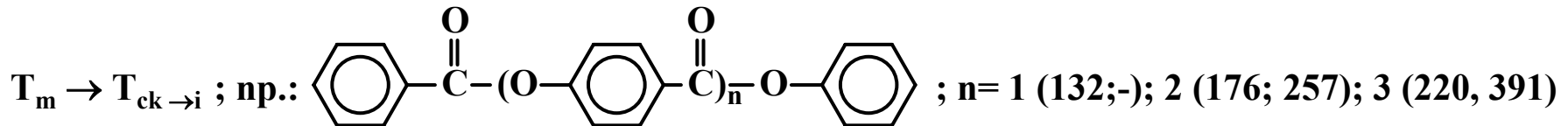
CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Cechy szczególne polimerów ciekłokrystalicznych:

* orientacja w polu sił zewnętrznych (dzięki anizotropii):

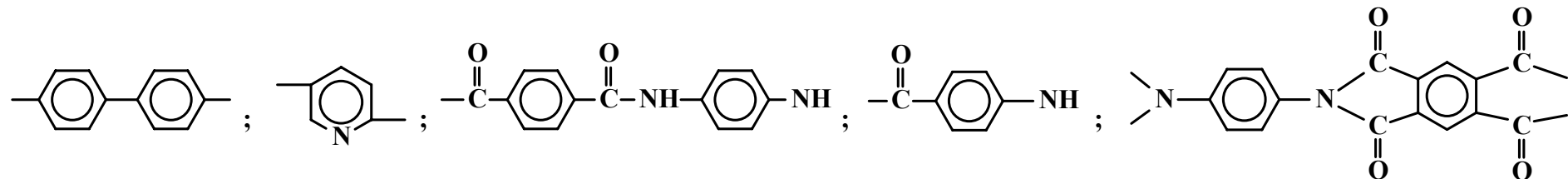
→ liotropia: ciekłokrystaliczność w roztworach (zależność od stężenia);

→ termotropia: ciekłokrystaliczność występuje w pewnym zakresie temperatur ($T_m \rightarrow T_i$).



(ck= ciekłokrystaliczność; i= izotropizacja)

Elementy pierścieniowe polimerów ciekłokrystalicznych:



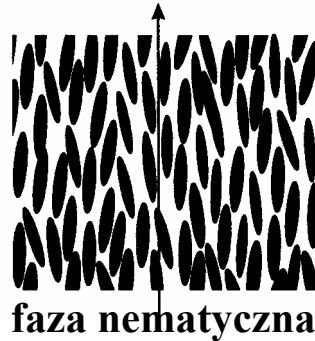
CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Polimery ciekłokrystaliczne:

* uporządkowanie nematyczne (nitkowate)

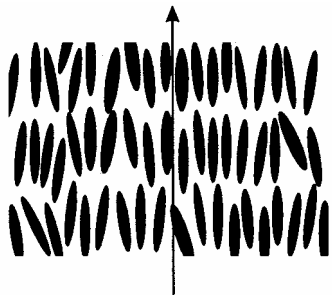
→ korelacja osi „pałeczkowatych” <prętów> makrocząsteczek;

odległości poprzeczne nie są ustalone:

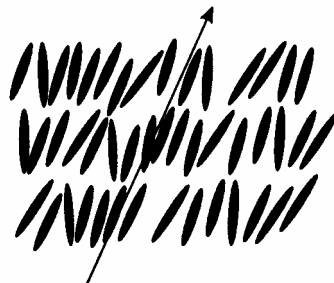


* uporządkowanie smektyczne

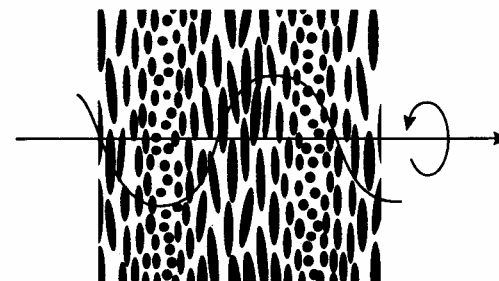
→ korelacja osi i uporządkowanie warstwowe



faza smektyczna A



faza smektyczna C

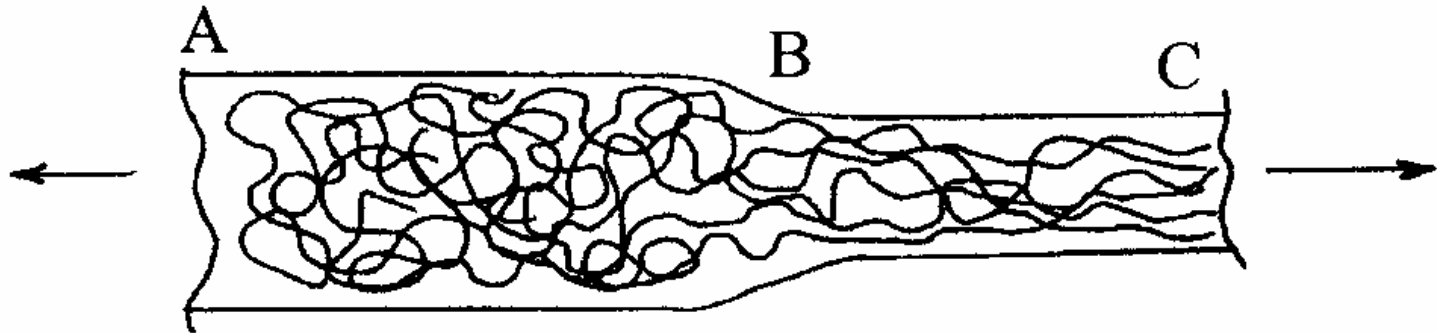


faza cholesterolowa

(chiralność, helikalny obrót fazy nematycznej)

CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Orientacja polimerów (strykcja → fibryle → „szyjka”):



**orientacja dotyczy polimerów amorficznych i polimerów krystalicznych
→ anizotropia właściwości: wzdłuż i w poprzek kierunku orientacji.**

CHEMIA POLIMERÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Właściwości mechaniczne polimerów termoplastycznych

Właściwość, jednostka	PE	PP	PA 6	PET	PBT	HIPS	PC	elastomer
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	12	33	60	41	46	33	67	12
Wydłużanie przy zerwaniu, %	90	580	200	1,6	16	35	80	>470
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	270	1350	1100	3340	2500	2000	2350	63
Udarność bez karbu Charpy, kJ/m ²	np	53	np	11	np	50	np	np
Udarność z karbem Charpy, kJ/m ²	23	5,4	12	1,9	10	7	23	np
Udarność z karbem Izoda, J/m	-	138	50	-	-	81	800	np
HDT (1,85 MPa), °C	-	56	50	82	53	77	135	45*

* pod obciążeniem 0.45 MPa

Koniec wykładu 4