

## Wykład 5

---

### Miękkie materiały

Do materiałów miękkich odnoszą: ciekłe kryształy; układy koloidalne; polimery oraz surfaktanty (od ang. słowa *SURFace ACTive AgeNTs* – „substancje powierzchniowo czynne”). Wszystkie miękkie materiały mają kilka wspólnych cech:

1. W odróżnieniu od ciał stałych miękkie materiały dość łatwo zmieniają swój kształt.
2. Miękkie materiały dość silnie reagują na słabe zewnętrzne zaburzenia (zmiany temperatury, ciśnienia, pól elektrycznych, magnetycznych itd.) i w większości przypadków materiały miękkie reagują na zewnętrzne zaburzenia w sposób silnie nieliniowy.
3. Ważną rolę w budowie i dynamice materiałów miękkich odgrywają procesy samoorganizacji – procesy spontanicznego tworzenia złożonych struktur, co powoduje istnienie mnóstwa różnych faz i struktur hierarchicznych tych materiałów.

Rozważmy krótko podstawowe własności fizyczne układów koloidalnych; substancji powierzchniowo aktywnych oraz polimerów.

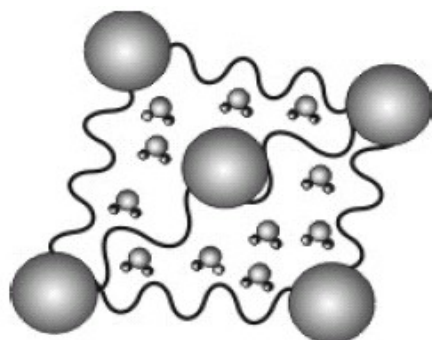
#### Układy koloidalne i substancje powierzchniowo aktywnymi

*Układem koloidalnym* (koloidem) nazywa się niejednorodny mikroskopowy układ z kilku składników, w którym chociażby jeden ze składników ma rozmiary z zakresu  $1\text{nm} < d < 1\mu\text{m}$ . Typowy układ koloidalny składa się z dwóch faz – rozpraszającej fazy (ośrodka dyspersyjnym) oraz fazy rozproszonej – substancji „zawierzonej” w ośrodku dyspersyjnym i w nim nierozpuszczalnej.

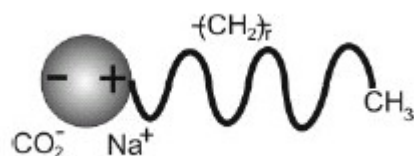
Ze względu na kształt rozróżniają rozproszone cząstki kulistopodobne (*emulsje*); cząstki płytkopodobne (*gliny, zole*) oraz cząstki prętopodobne (*azbest, cement*).

*Emulsje* są dyspersjami dwóch niemieszających się cieczy. Rozróżniają makro- i mikroemulsje. Przykładem *makroemulsji* jest mieszanina tłuszczu i wody. Makroemulsje są termodynamicznie niestabilne i pozostawione samoistnie łączą się w duże agregaty (koagulują), które wydzielają się z mieszaniny albo na powierzchni („*creaming*”) emulsji, albo opadają (*sedymencja*) na dno rozpraszającej cieczy. Dla ustabilizowania makroemulsji do emulsji dodaje się *emulgatory*: surfaktanty, proteiny albo drobne cząstki stałe. Mikroemulsje zawierają stabilne małe krople o rozmiarach  $1\div 100$  nm i mogą one być termodynamicznie stabilne.

*Zolami* (pastami) nazywają dyspersje stałych cząstek koloidalnych w cieczy. Spośród zoli wyróżniają *gliny* i *iły*, którymi są koloidalne zawiesiny cząstek w postaci płytek.



Rys.5.1. Schemat budowy żelu

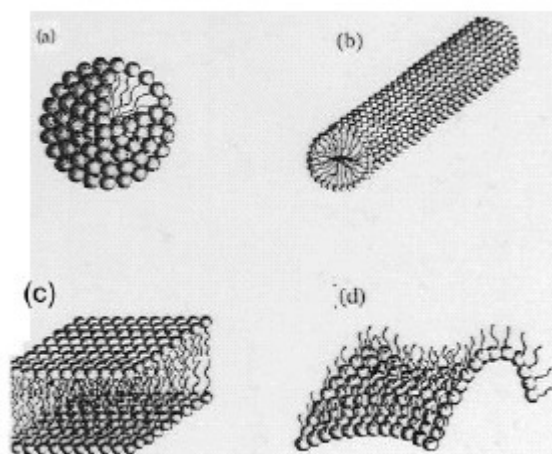


Rys.5.2. Schemat budowy cząsteczki mydła

Żel koloidalny formuje się z zolu i powstaje przy pewnej koncentracji rozproszonych cząstek, kiedy cząstki zolu łączą się między sobą tak, że cząstki cieczy stają się unieruchomione w sieci tych wiązań (rys.5.1). Przejście zol-żel jest typowym przejściem perkolacyjnym i może być odwracalnym lub nieodwracalnym. Typowym przejściem zol-żel jest tworzenie się galaretki. Żel zachowuje się jako odrębny stan ciała stałego.



Rys.5.3. Warstwa substancji powierzchniowo czynnej (surfaktantu) na granicy fazowej



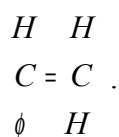
Rys.5.4. Agregaty cząstek amfifilowych. a) - sfera; b) - walec; c) - struktura lamelarna; d) struktura odwrotna lamela

*Piana* jest koloidem powstającym wskutek dyspersji gazów w cieczach. Piany tworzą się w mieszaninach cieczy (na przykład mieszanina wody i mydła), a nie w czystych cieczach. Warunkiem powstawania piany jest aby gaz zajmował większą objętość niż ciecz. Do powstawania piany niezbędne są tzw. cząstki *amfifilowe* (rys.5.2). Składają się one z *hydrofilowej* („wodolubnej”, tj. skłonnej do przyciągania do siebie cząstek wody) główki (kulka na rys.5.2) i *hydrofobowego* („bojącego się wody”, tj. skłonnego do odpychania od siebie cząstek wody) ogonka. Cząstki amfifilowe są substancjami powierzchniowo czynnymi

(surfaktantami) i tworzą na granice fazowej warstwy surfaktantu (rys.5.3) albo micelle – agregaty cząstek amfifilowych (rys.5.4).

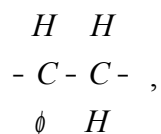
### Polimery

Polimery to są substancje zbudowane z powtarzających się elementów („merów”), przy czym mogą to być elementy identyczne (monomery) lub różne (najczęściej dwa trzy). Monomery mają zwykle molekułę z podwójnym wiązaniem, które w procesie polimeryzacji (tworzeniu polimeru) „rozkrywa się” i tworzy dwa pojedyncze wiązania. Rozważmy, jako przykład, chemiczną budowę organicznego związku – styrenu

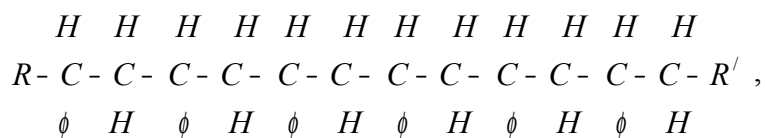


Tu  $\phi \equiv C_6H_5$  - pierścień benzenowy bez jednego protonu. Ta grupa, zawierająca jedno wiązanie wolne nazywa się *grupą fenyłową*.

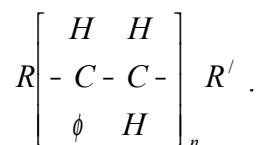
Przy „rozkryciu” podwójnego wiązania powstaje *monomer*



a szereg dużej liczby takich monomerów tworzy liniowy polimer - polistyren



który może być przedstawiony w następującej skróconej postaci



Grupy molekularne  $R$  i  $R'$  na końcach polimeru wysycają wiązania chemiczne polimeru.

Współcześnie polimery są wykorzystywane w wielu dziedzinach nauki, techniki. Przedmioty wykonane z tworzyw sztucznych, których głównym składnikiem są polimery napotykamy również w życiu codziennym. Odgrywają dużą rolę w medycynie (drobny sprzęt typy strzykawki, cewniki) oraz ochronie środowiska (wykonuje się z nich membrany do ultrafiltracji).

Polimery są dzisiaj chętnie wykorzystywanym materiałem konstrukcyjnym. Charakteryzują one się dość wysoką wytrzymałością mechaniczną, przy jednoczesnej

lekkości. Z tego względu stanowią idealny materiał w nowoczesnym budownictwie. Dodatkowo wykazują właściwości elektroizolacyjne oraz nie ulegają korozji, w przeciwieństwie do metali. Z powodzeniem zastępują tradycyjne materiały typu drewno, metal, ceramika. Powstają też nowe tworzywa, nie mające swojego odpowiednika w przyrodzie.

Polimery zwykle zalicza się do grupy związków organicznych. Pierwiastkami budującymi polimery są głównie: węgiel, wodór oraz inne w większości niemetaliczne pierwiastki. Jednak oprócz najczęściej występujących polimerów organicznych znane są również polimery nieorganiczne. Można do nich zaliczyć m.in. polifosforany i polikrzemiany.

### **Klasyfikacja polimerów**

Dla polimerów podaje się tzw. *stopień polimeryzacji*. Jest to wielkość statystyczna określająca ilość merów przypadających na jedną cząsteczkę.

Polimery można podzielić na dwie grupy, w zależności od rodzaju merów budujących cząsteczkę danego polimeru. Zgodnie z tą klasyfikacją wyróżnia się *homopolimery* i *kopolimery*. Homopolimerami nazywa się polimery złożone jednakowych merów, czyli monomerów. Natomiast kopolimery zbudowane są więcej niż jednego rodzaju merów.

Istnieje również inny podział polimerów - ze względu na kształt i strukturę tych cząsteczek. Zgodnie z nim wyróżnia się cztery typy polimerów:

1. *polimery liniowe* (inaczej: łańcuchowe) - mery ułożone w długi łańcuch,
2. *polimery rozgałęzione* - występują boczne łańcuchy odgałęziające się od łańcucha głównego,
3. *polimery usieciowione* - ich cząsteczki tworzą sieć przestrzenną. Na przykład żywice poliestrowe, żywice fenolowo - formaldehydowe.

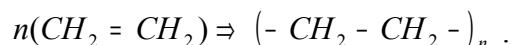
### **Procesy łączenia się merów w cząsteczki**

Polimery powstają na skutek łączenia się pojedynczych jednostek, czyli merów w duże, wielkocząsteczkowe zespoły, czyli w wyniku tzw. polireakcji. Istnieje kilka rodzajów reakcji prowadzących do ich utworzenia. Wyróżnia się następujące metody łączenia ze sobą merów:

#### **1. Polimeryzacja**

Polimeryzacja to podstawowa droga prowadząca do otrzymania polimeru. W jej wyniku można uzyskać zarówno homopolimery (na przykład polietylen), wtedy proces taki nazywa się homopolimeryzacją, jak i kopolimery (np. elastomery w kauczukach

otrzymywanych syntetycznie), reakcje tą określa się mianem kopolimeryzacji. Proces polimeryzacji prowadzi do utworzenia zazwyczaj łańcucha polimerowego, lecz nie towarzyszy temu wydzielanie produktów ubocznych. Szczególnie chętnie polimeryzacji ulegają związki chemiczne, których cząsteczki zawierają wiązania nienasycone. Przykładem takiego procesu jest polimeryzacja *etenu* ( $C_2H_4$ ), prowadząca do otrzymania polietylenu.



Reakcja ta zachodzi dzięki rozerwaniu wiązań wielokrotnych, w przypadku etenu - wiązania podwójnego. Na końcach takiego łańcuch dołączają się dowolne rodniki lub wolne atomy. Mogą nimi być np. atomy wodoru powstałe z etenu.

## 2. Polikondensacja

Polikondensacja to proces przebiegający stopniowo. W jej wyniku uzyskuje się polimer, jednocześnie wydziela się produkt uboczny, zazwyczaj niskocząsteczkowy. Polikondensacji ulegają związki chemiczne, których cząsteczki zawierają jedynie wiązania nasycone. Przykładem takiej reakcji może być polikondensacja fenolu, prowadząca do otrzymania bakelitu.

## 3. Poliaddycja

Poliaddycja, podobnie jak polikondensacja to proces zachodzący stopniowo, jednak nie towarzyszy mu wydzielanie niskocząsteczkowego produktu ubocznego. Podczas łączenia merów - cząsteczek zawierających wiązanie nienasycone, często następuje przesunięcie ruchliwego atomu wodoru, prowadzące do przegrupowania wewnątrz cząsteczek monomerów. Przykładem reakcji poliaddycji jest synteza poliuretanów, które powstają m.in. z dioli i diizocyjanianów.

Polireakcje mogą zachodzić w różnorodnych warunkach. Jedne wymagają wysokich temperatur, inne przebiegają w warunkach wysokiego ciśnienia. W niektórych reakcjach tworzenia polimerów potrzeba zastosować katalizator.

## Polimery syntetyczne i tworzywa sztuczne

Tworzywa sztuczne to materiały, których głównym składnikiem są polimery - syntetyczne, choć wykorzystuje się również polimery naturalne. We współczesnym świecie odgrywają ogromną rolę. Stosuje się je w następujących dziedzinach:

- w budownictwie, jako elementy konstrukcyjne i wykończeniowe;
- w elektrotechnice i elektronice;
- urządzeni gospodarstwa domowego, m.in. jako obudowy sprzętów;

- w medycynie do wytwarzania drobnego sprzętu np. strzykawek, drenów itp.;
- produkuje się z nich opakowania;
- i inne.

Ze względu na własności elastyczne, a co za tym idzie i zastosowanie tworzyw sztucznych można je podzielić na kilka grup, o odmiennych właściwościach. Według klasycznego podziału Fishera wyróżnia się dwa rodzaje:

- *plastomery* łatwo ulegają topieniu; ich współczynnik sprężystości wzdłużnej wynosi ok. 1000-1500 MPa. Z tego względu są używane do produkcji przedmiotów o skomplikowanych kształtach, gdyż łatwo można z nich odlewać dowolne formy. W życiu codziennym można je spotkać jako obudowy sprzętu elektronicznego;

- *elastomery* to tworzywa o dużej plastyczności i zdolności do rozciągania (współczynnik sprężystości wzdłużnej dla nich wynosi ok. 1-6 MPa). Łatwo zmieniają swój kształt, właściwościami przypominają kauczuk, przez co często go zastępują.

Tworzywa sztuczne można również podzielić ze względu na ich właściwości termiczne. Zgodnie z tą klasyfikacją wyróżnia się:

- tworzywa *termoplastyczne*, czyli tworzywa, które pod wpływem wysokiej temperatury łatwo topią się;

- tworzywa *termoutwardzalne i chemoutwardzalne*, czyli tworzywa które pod działanie czynników chemicznych lub termicznych stają się nietopliwe i nierozpuszczalne. Tworzywa te określa się jedną nazwą- *duroplasty*.

### Naturalne polimery

Oprócz polimerów syntetycznych istnieje jeszcze duża grupa związków polimerowych występujących w przyrodzie naturalnie. Stanowią one substancje wytwarzane przez organizmy żywe lub też są ich składnikami budulcowymi. Rozważmy charakterystyki niektórych polimerów występujących w przyrodzie.

1. *Celuloza*. Celuloza, nazywana inaczej błonnikiem to jest biopolimer, polisacharyd - cukier zbudowany z wielu (powyżej 1000) pierścieni glukozy ( $C_6H_{12}O_6$ ). Pojedyncze jednostki glukozowe są połączone wiązaniami  $\beta$  - glikozydowymi i tworzą długi, nie rozgałęziony łańcuch polimeru. Celuloza jest białą masą o strukturze włóknistej, nierozpuszczalną w wodzie. Jest odporna na działanie większości czynników chemicznych. Naturalnie występuje w tkankach roślinnych, spełniając funkcję budulcowe. Otrzymuje się ją m.in. z włókien drewna, bawełny, słomy, konopi, lnu lub juty poprzez oddzielenie od innych składników. Wykonuje się to działając na nie np. tlenkiem siarki (IV) i wodorosiarczanem

(IV) wapnia. Celulozę wykorzystuje się w przemyśle do produkcji m.in. papieru, tkanin oraz tworzyw sztucznych. Stanowi również bazę do wytwarzania farb, lakierów, klejów, bawełny strzelniczej i fibry. Jest stosowana w kosmetyce do zagęszczania kremów i innych wyrobów oraz w farmaceutyce do powlekania kapsułek i tabletek.

2. *Skrobia*. Skrobia jest często potocznie nazywana *krochmalem*. Podobnie jak celuloza, także skrobia to polisacharyd. Zbudowana jest z wielu, powyżej 300, pierścieni glukozy, które są połączone wiązaniami  $\alpha$  - glikozydowymi. Skrobia składa się dwóch rodzajów łańcuchów polimerów: amylozy i amylopektyny. Stanowi biały, amorficzny proszek, który nie rozpuszcza się w zimnej wodzie oraz rozpuszczalnikach organicznych. Naturalną funkcją skrobi jest magazynowanie glukozy, stanowi materiał zapasowy roślin. Występuje w ziarnach zbóż, bulwach (np. ziemniak, batat, maniok), owocach, a także w łodygach i pniach roślin drzewiastych (np. sagowiec). Jest wykorzystywany w przemyśle spożywczym, do otrzymywania cukru, w przemyśle kosmetycznym, włókienniczym i farmaceutycznym. Ponadto stanowi substrat w produkcji klejów.

### Oligomery

Polimer jest zwykle postrzegany jako nieskończenie długi, ale jest to dalekie od prawdy w przypadku polimerów sprzężonych. Wynika to zwykle z ograniczonej rozpuszczalności tej klasy związków, będącej wynikiem sztywności ich łańcuchów głównych. Gdy polimer osiąga swojej rozpuszczalności w trakcie reakcji polimeryzacji, wytrąca się i nie może już dalej rozrastać się. Zwykle staje się tak dla względnie małych mas cząsteczkowych. Polimery składające się z niewielkiej liczby merów (mniej niż 100) noszą nazwę *oligomerów* (z greckiego – oligos, co oznacza kilka).

Często polimery mylone są z oligomerami. Te ostatnie substancje to również związki powstałe przez połączenie pojedynczych jednostek (merów), jednak ich liczba waha się w granicach kilku lub kilkunastu. W przeciwieństwie do polimerów, odłączenie od nich jednego meru spowoduje różnice we właściwościach fizykochemicznych tych związków. Masa cząsteczkowa oligomerów nie jest aż tak duża w porównaniu do mas wielocząsteczkowych polimerów.

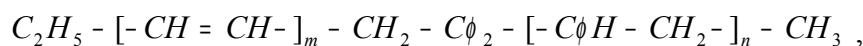
### Kopolimery blokowe

*Kopolimer* – makromolekuła, zawierająca dwa albo trzy typów monomerów. *Kopolimery blokowe* zawierają kopolimery w postaci długich sekwencji jednakowych monomerów, nazywanych *blokami*. Na przykład dwublokowy kopolimer  $(A)_m(B)_n$  zawiera

liniową sekwencję z  $m$  monomerów typu  $A$  połączoną przez przejściowy segment z liniową sekwencją z  $n$  monomerów typu  $B$ . Przykładem dwublokowego polimeru jest kopolimer ze strukturą

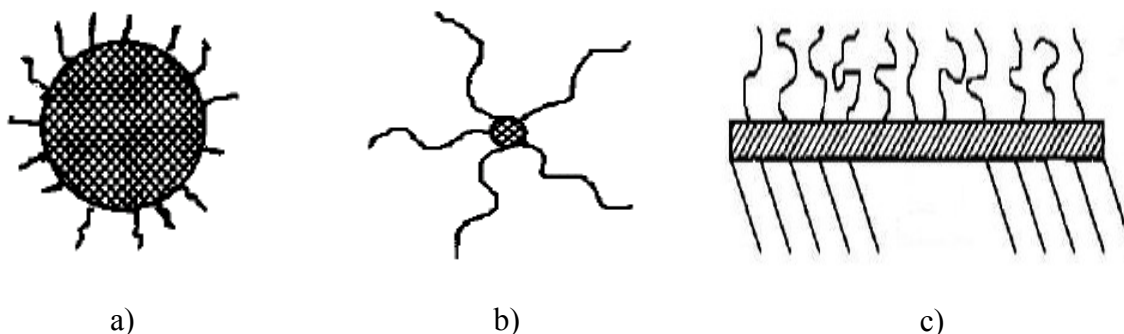
[grupa końcowa] – [poliacetylen] – [przejściowy element] – [polistyrol] – [grupa końcowa] .

W szczególnym przypadku ten kopolimer może mieć postać



gdzie jako końcowe grupy wybrane rodniki etylu -  $C_2H_5$  i metylu  $CH_3$ , a przejściowym elementem, łączącym dwa polimery, jest grupa -  $CH_2 - C\phi_2 -$  .

Niektóre przykłady nanostruktur, stworzonych z kopolimerów, - „nanokuli owłosione”, polimery gwiazdne i szczotki polimerowe pokazane na rys.5.5.



Rys.5.5. Niektóre przykłady nanostruktur, stworzonych z kopolimerów: (a) - „nanokuli owłosione”, (b) - polimery gwiazdne, (c) - szczotki polimerowe (na dole - stała podłoga; w środku – nierozpuszczalne bloki; na górze – rozpuszczalne bloki)

Nanokuli mogą być stworzone z jednego długiego polimeru  $(A)_m$ , który zwija się w kulkę, w objętości której powstają poprzeczne wiązania pomiędzy sąsiednimi fragmentami, co przydaje sferze sztywność. „Włosy” tworzą inny polimer  $(B)_n$ , który łączy się ku sferycznej powierzchni z polimeru  $(A)_m$ . Jeżeli długość „włosów”, stworzonych z polimeru  $(B)_n$  jest mniejsza w porównaniu ze średnicą kuli, mówimy o „nanokule owłosionej”. W odwrotnym przypadku, jeżeli kula jest mała, a „włosy” są długie, to mówimy o gwiazdnych polimerach.

Gwiazdne nanopolimery wykorzystują się w przemyśle dla tego, żeby polepszyć mechaniczne właściwości plastmas. „Nanokule owłosione” wykorzystują się jak w postaci dyspersyjnej, tak i w postaci twardych mikrocząstek do usuwania domieszek organicznych z wody. Szczotki polimerowe są efektywne przy dyspergowaniu lateksu oraz pigmentowych

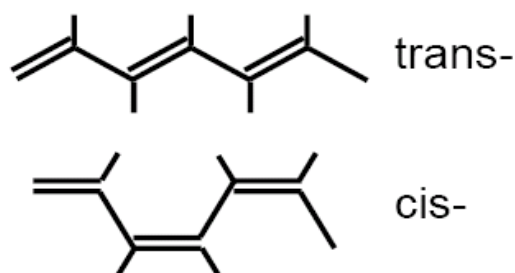


cząstek farb. Nanostruktury z kopolimerów występują jako katalizatory przy wyprodukowaniu urządzeń elektronowych o nanorozmiarach oraz znajdują zastosowanie w procesach oczyszczenia wody. Kopolimery, absorbowane na powierzchni materiału w postaci szczotek, dają możliwość zmieniać celowo właściwości powierzchni materiału.

### Polimery przewodzące

Początek elektroniki molekularnej można liczyć od lat pięćdziesiątych dwudziestego wieku, kiedy po raz pierwszy były syntezowane molekuly zdolne wykonywać funkcje logiczne. To były molekuly posiadające dwa stabilne stany, które mogły zmieniać swój stan pod wpływem światła, pola elektrycznego, ciśnienia itd., tj. były zdolne do wykonania roli triggera (wyzwalacza). Jednak szerokie zainteresowanie elektroniką molekularną było związane z odkryciem w siedemdziesiątych latach ubiegłego wieku polimerów przewodzących – molekularnych drutów, zdolnych do przekazywania sygnału wzdłuż łańcucha molekularnego.

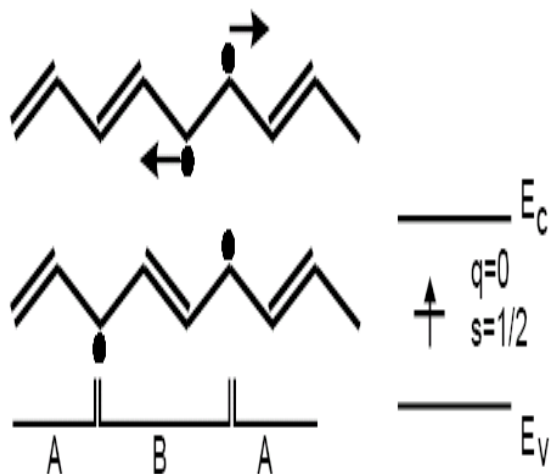
Spośród polimerów ważną rolę odgrywają polimery **sprzężone**. Sprzężonymi nazywają się polimery, w których występują na przemian proste, podwójne albo potrójne wiązania. Przykładem sprzężonego polimeru jest poliacetylen  $(CH)_n$ . Istnieją dwa izomery poliacetyleny – cis i trans (rys.5.6).



Rys. 5.6. Różne izomery poliacetyleny

W łańcuchach poliacetyleny typu trans mogą powstawać defekty typu rodników. *Rodnikiem* nazywają cząsteczkę w której brakuje jednego elektronu albo odwrotnie – jeden elektron został dodany do molekuly. Procesy ich powstawania można dość prosto opisać rozważając rys.5.7. Na pierwszym etapie w wyniku termicznego albo fotochemicznego procesu powstają pary rodników (małe kulki na rysunku 5.7). Na drugim etapie dwa rodniki zaczynają poruszać się w przeciwnych stronach wzdłuż łańcucha poliacetyleny. W łańcuchu powstają dwie domeny *A* i *B*, które różnią się od siebie rozmieszczeniem podwójnych wiązań w łańcuchu (rys.5.7).

Przy przejściu od domeny *A* ku domeniowi *B* podwójne wiązania przekształcają się w pojedyncze i odwrotnie. Ruch granicy (ścianki) między domenami *A* i *B* można rozważać jako ruch zlokalizowanego zaburzenia struktury łańcucha (takie zaburzenie nosi nazwę *solitonu*). Z obliczeń wynika, że energia kreacji solitonu wynosi 0,42 eV.



Rys.5.7. Powstawanie solitonów w poli-acetylenie

Energia potrzebna dla przemieszczenia solitonu (energia aktywacji) jest rzędu 0,002 eV (czyli około 23 K). Poziomy energetyczne solitonów znajdują się po środku pasma wzbronionego (prawa część rys.5.7).

Poliacetylen można łatwo domieszkować atomami donorowymi albo akceptorowymi. Domieszkowanie poliacytylena zmienia przewodnictwo elektryczne polimeru od  $\sim 10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (przewodnictwo dielektryka) do  $\sim 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (przewodnictwo metali).

### Mezofazy

*Mezofazami* (fazami pośrednimi) nazywają materiały o właściwościach pośrednich pomiędzy cieczą (zdolność do płynięcia), a kryształem (uporządkowanie dalekiego zasięgu, anizotropia właściwości fizycznych). Do mezofaz należą również ciekłe kryształy. Oprócz tego do mezofaz zaliczają kryształy plastyczne oraz kryształy condis (od słowa angielskiego *CON*formation *DIS*order), czyli kryształy w których istnieje nieporządek w rozmieszczeniu cząsteczek o różnej konfiguracji (konformacji).

- *Kryształy plastyczne* to są kryształy, zbudowane z prawie kulistych cząstek, które wskutek bardzo słabych międzycząsteczkowych oddziaływań, wykonują prawie swobodną rotację dookoła swoich miejsc równowagowych w sieci krystalicznej. Przykładem kryształu plastycznego jest krystaliczny metan ( $\text{CH}_4$ ). Kryształy plastyczne są bardzo śliskie i niezwilżalne, dzięki czemu wykorzystują się w mikro- i nanomechanice jako łożyska. W niektórych z nich występuje fotoluminescencja i zjawisko nadprzewodnictwa powierzchniowego.
- *Kryształy condis* to są kryształy zbudowane z długich i cienkich cząsteczek, które formują się w równoległe względem siebie kolumny. Cząsteczki mają dużą swobodę zmiany swojej konfiguracji przestrzennej (konformacji), a cieplne przejścia między tymi stanami przypominają ruchy węzła. Przykładami takich kryształów liniowe węglowodany ( $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ ) oraz niektóre polimery, takie jak teflon (

-  $(-CF_2 - CF_2 -)_n -$ ), polipropylen  $(- [ -CH_2 - CH - (CH_3) - ]_n -)$ . Kryształy w fazie *condis* pod dużym ciśnieniem zaczynają płynąć jak cieczy, zmieniając swój kształt. Kryształy te posiadają dużą anizotropię właściwości elektrycznych, optycznych i mechanicznych.