

Współczesna wiedza o polimerach. 1, Budowa strukturalna polimerów i metody badawcze / Jan F. Rabek. – Wyd. nowe. – Warszawa, 2017

Spis treści

1. WSTĘP DO NAUKI O POLIMERACH	1
1.1. Znaczenie polimerów w życiu człowieka	1
1.1.1. Krótka historia rozwoju polimerów	1
1.1.2. Nagrody Nobla związane z chemią polimerów	3
1.2. Podział polimerów	3
1.3. Zalecenia IUPAC w sprawie nomenklatury stosowanej w chemii polimerów	4
Zalecana literatura	5
2. BUDOWA POLIMERÓW	7
2.1. Podstawowe pojęcia związane z budową polimerów	7
2.1.1. Oligomery	8
2.1.2. Polimery telecheliczne	9
2.1.3. Stopień polimeryzacji	9
2.2. Budowa kopolimerów	9
2.3. Klasyfikacja polimerów	11
2.3.1. Kryterium budowy chemicznej polimerów	11
2.3.2. Kryterium budowy fizycznej polimerów	12
2.3.3. Kryterium właściwości reologicznych	12
Zalecana literatura	13
3. BUDOWA MAKROCZĄSTECZEK POLIMERÓW	14
3.1. Podstawowe pojęcia dotyczące budowy makrocząsteczek	14
3.1.1. Struktury I-rzędowe (konfiguracje)	14
3.1.2. Konfiguracja stereoregularna (konfiguracja monotaktyczna) monopodstawionych polimerów olefinowych ($-\text{CH}_2\text{-CHR}-$)	15
3.1.3. Konfiguracja stereoregularna (konfiguracja ditaktyczna) dipodstawionych polimerów olefinowych ($-\text{CH}_2\text{-CRR}'-$)	18
3.1.4. Sekwencja konfiguracyjna w polimerach	19
3.1.5. Metody badania taktyczności i sekwencji konfiguracyjnej polimerów	20
3.1.6. Struktury stereoregularne kopolimerów	20
3.2. Struktury II-rzędowe (konformacje)	21
3.2.1. Konformacja zygzakowata	21
3.2.2. Konformacja łódkowa i krzeselkowa	22
3.2.3. Konformacja chiralna	22
3.2.4. Konformacja rotacyjna	24
3.2.5. Energia rotacyjna	26
3.2.6. Giętkie i sztywne łańcuchy makrocząsteczek	27

3.2.7. Konformacje rotacyjne makrocząsteczek	30
3.2.8. Konformacja helikalna (spiralna)	31
3.2.9. Poli(α -olefiny) izotaktyczne	32
3.2.10. Poli(α -olefiny) syndiotaktyczne	33
3.2.11. Polimery izotaktyczne stereoblokowe	33
3.2.12. Polimery hemitaktyczne	34
3.2.13. Różnice we właściwościach fizycznych polimerów monotaktycznych	34
3.3. Struktury III i IV-rzędowe (agregacje)	35
3.3.1. Struktury topologiczne makrocząsteczek	36
3.4. Metody badania struktury makrocząsteczek za pomocą grafiki komputerowej	38
Zalecana literatura	39
4. ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE W POLIMERACH	40
4.1. Pierwotne siły wiążące w makrocząsteczkach	40
4.2. Wtórne siły wiążące między makrocząsteczkami	42
4.2.1. Siły van der Waalsa	43
4.2.2. Oddziaływania dipol-dipol	43
4.2.3. Dipole indukowane	45
4.2.4. Polaryzowalność	45
4.2.5. Polarność polimerów	46
4.2.6. Siły indukcyjne	46
4.2.7. Siły dyspersyjne	47
4.2.8. Oddziaływania donorowo-akceptorowe	48
4.2.9. Wiązanie wodorowe	48
4.2.10. Rola wiązania wodorowego w biopolimerach	51
4.2.11. Oddziaływania międzycząsteczkowe w roztworach	53
Zalecana literatura	53
5. ROZTWORY POLIMERÓW	55
5.1. Rozpuszczanie polimerów	55
5.1.1. Rozpuszczalność polimerów	55
5.1.2. Termodynamiczne warunki rozpuszczalności polimeru	57
5.1.3. Parametry rozpuszczalności polimerów	58
5.2. Makrocząsteczka w roztworze	62
5.2.1. Statystyczny kłębek makrocząsteczki	62
5.2.2. Objętość hydrodynamiczna kłębka	65
5.2.3. Kłębek polimeru w roztworze	65
5.2.4. Temperatura Θ	67
5.2.5. Górna i dolna krytyczna temperatura rozpuszczalności	68
Zalecana literatura	70
6. MASY MOLOWE MAKROCZĄSTECZEK	72
6.1. Podstawowe definicje	72
6.2. Średnie masy molowe makrocząsteczek	72

6.2.1. Wpływ masy molowej makrocząsteczek na ich właściwości fizyczne, mechaniczne i chemiczne	75
6.2.2. Rozkład mas molowych makrocząsteczek	75
6.2.3. Cechy szczególne polidispersyjności	76
6.2.4. Wpływ rozkładu masy molowej makrocząsteczek na ich właściwości fizyczne, mechaniczne i chemiczne	78
6.2.5. Przykład obliczania średnich mas molowych M_n i M_w oraz wskaźnika polidispersyjności na podstawie pomiarów	79
6.3. Metody frakcjonowania polimerów	80
6.3.1. Frakcjonowanie przez strącanie	80
6.3.2. Frakcjonowanie przez rozpuszczanie	81
6.3.3. Frakcjonowanie kopolimerów	82
6.3.4. Preparatywne frakcjonowanie metodą Bakera-Williamsa	82
6.3.5. Frakcjonowanie podczas przepływu w poprzecznym polu sił	83
6.4. Metody wyznaczania mas molowych	84
6.4.1. Chemiczna analiza grup końcowych	85
6.4.2. Pomiary wielkości M_n oparte na właściwościach koligatywnych makrocząsteczek	87
6.4.3. Osmometria membranowa	87
6.4.4. Współczynniki wirialne	92
6.4.5. Prężność par nad roztworem	92
6.4.6. Ebulliometria i krioscopia	94
6.4.7. Wyznaczanie lepkościowo średniej masy molowej	97
6.4.8. Graniczna liczba lepkościowa wyznaczana na podstawie pomiaru przy jednym stężeniu	100
6.4.9. Pomiary lepkości roztworów polimerów	100
6.4.10. Hydrodynamika przepływu cieczy przez kapilary	102
6.4.11. Wyznaczanie mas molowych za pomocą pomiarów chromatografii żelowej	104
6.5. Wyznaczanie mas molowych za pomocą pomiarów sedymentacyjnych	108
6.5.1. Oznaczanie mas molowych metodą pomiaru szybkości sedymentacji	109
6.5.2. Aparatura do ultrawierowania	110
6.5.3. Współczynnik sedymentacji	113
6.5.4. Współczynnik dyfuzji	114
6.5.5. Pomiar współczynnika dyfuzji	116
6.5.6. Oznaczanie mas molowych metodą pomiaru równowagi sedymentacyjnej	118
6.5.7. Metoda Archibalda	118
6.5.8. Oznaczanie mas molowych metodą pomiaru sedymentacji w gradiencie gęstości	118
6.6. Wyznaczanie mas molowych polimerów z a pomocą dynamicznego rozpraszania światła	120
6.7. Spektrometria masowa w badaniach polimerów	124
6.7.1. Mechanizm jonizacji	124
6.7.2. Budowa spektrometru masowego	126

Zalecana literatura	130
7. ROZDZIELANIE METODAMI CHROMATOGRAFICZNYMI POLIMERÓW I PRODUKTÓW SYNTEZY DO BADAŃ STRUKTURALNYCH	135
7.1. Metody ekstrakcyjne	135
7.2. Metody chromatograficzne	135
7.2.1. Podstawy chromatografii	137
7.2.2. Chromatografia cienkowarstwowa	140
7.2.3. Chromatografia kolumnowa adsorpcyjna	142
7.2.4. Elektroforeza kapilarna	145
7.2.5. Chromatografia powinowactwa	147
7.2.6. Chromatografia gazowa	147
7.2.7. Pirolityczna chromatografia gazowa	152
7.2.8. Chromatografia inwersyjna	153
Zalecana literatura	154
8. ODDZIAŁYWANIE PROMIENIOWANIA ELEKTROMAGNETYCZNEGO Z POLIMERAMI	156
8.1. Opis promieniowania elektromagnetycznego	156
8.2. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego przez makrocząsteczki	157
8.3. Procesy fotofizyczne związane z absorpcją promieniowania UV/VIS	159
Zalecana literatura	161
9. ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII UV/VIS DO BADANIA POLIMERÓW	162
9.1. Podstawowe prawa spektroskopii UV/Vis	162
9.2. Przygotowanie próbek polimerów do badań widm elektronowych	170
Zalecana literatura	172
10. BADANIE STRUKTUR POLIMEROWYCH METODAMI SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI (IR)	173
10.1. Podstawy oddziaływania promieniowania podczerwonego z polimerami	173
10.1.1. Ruchy oscylacyjne i rotacyjne atomów i grup w makrocząsteczce	173
10.1.2. Widma oscylacyjne polimerów	175
10.2. Pomiar widm absorpcyjnych w podczerwieni (IR)	178
10.2.1. Przygotowanie próbek polimerów do badań widm IR	178
10.2.2. Spektrofotometria wewnętrznego odbicia promieniowania IR	183
10.2.3. Metoda odbicia dyfuzyjnego	186
10.2.4. Fotoakustyczna spektroskopia IR	187
10.3. Analiza i zastosowania widm IR polimerów	189
10.3.1. Ilościowa interpretacja widm IR	189
10.3.2. Zastosowanie spektroskopii IR do badania taktyczności i sekwencji konfiguracyjnej w polimerach	189

10.3.3. Spektroskopia wiązania wodorowego	190
10.3.4. Zastosowanie spektroskopii IR do badania deuterowanych polimerów	192
10.3.5. Spektrofotometria absorpcyjna IR w świetle spolaryzowanym	192
10.3.6. Zastosowanie spektroskopii IR do badania orientacji makrocząsteczek	194
10.3.7. Spektroskopia IR w bliskiej podczerwieni	194
10.3.8. Zastosowanie spektroskopii IR do badania procesów starzenia polimerów	195
Zalecana literatura	196

11. BADANIE STRUKTUR POLIMEROWYCH METODAMI SPEKTROSKOPII RAMANA	198
11.1. Podstawy spektroskopii Ramana	198
11.2. Pomiar widm Ramana	199
11.3. Badanie polimerów za pomocą spektroskopii Ramana	200
Zalecana literatura	201

12. BADANIE STRUKTUR POLIMEROWYCH METODAMI MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO (NMR)	203
12.1. Podstawy spektroskopii NMR	203
12.2. Pomiar widm NMR polimerów	205
12.2.1. Przesunięcie chemiczne	207
12.2.2. Interpretacja widm NMR polimerów	211
12.3. Zastosowania spektroskopii NMR do badania struktury polimerów	212
12.3.1. Spektroskopia ^{13}C NMR polimerów	215
12.3.2. Spektroskopia NMR polimerów w fazie stałej	216
12.4. Dwuwymiarowa spektroskopia 2D-NMR polimerów	217
12.5. Metoda chemicznie indukowanej dynamicznej polaryzacji jąder	220
Zalecana literatura	221

13. ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII EMISYJNEJ DO BADANIA POLIMERÓW: FLUORESCENCJA I FOSFORESCENCJA	224
13.1. Podstawy spektroskopii emisyjnej polimerów: widma fluorescencji i fosforescencji	224
13.2. Metody badania widm emisyjnych	225
13.3. Fluorescencja ekscymerowa	228
13.4. Fluorescencja ekscypleksowa	229
13.5. Znaczniki fluorescencyjne	230
13.6. Efekt antenowy w polimerach i jego badanie	231
Zalecana literatura	232

14. STRUKTURA FIZYCZNA POLIMERÓW	233
14.1. Podział polimerów pod względem struktury fizycznej	233
14.1.1. Stany fizyczne makrocząsteczek	234
14.1.2. Polimery amorficzne	235

14.1.3. Zmiany właściwości fizycznych i mechanicznych przy przejściu ze stanu szklanego do plastycznego	237
14.1.4. Objętość swobodna, objętość właściwa i objętość molowa	239
14.1.5. Wpływ budowy makrocząsteczek na temperaturę zeszklenia	241
14.1.6. Temperatura zeszklenia kopolimerów	243
14.2. Topnienie polimerów	243
14.2.1. Wpływ budowy makrocząsteczek na temperaturę topnienia	245
14.2.2. Polimery zmiennofazowe do akumulacji ciepła	247
14.2.3. Mierzalne zmiany różnych właściwości fizycznych i mechanicznych polimerów przy przejściu ze stanu szklanego do plastycznego w temperaturze T_g i T_m	247
14.2.4. Wyznaczanie wartości temperatury zeszklenia i temperatury topnienia metodą dylatometryczną	249
14.2.5. Wyznaczanie wartości temperatury zeszklenia i temperatury topnienia metodą chromatografii inwersyjnej	250
Zalecana literatura	251
15. MORFOLOGIA POLIMERÓW	252
15.1. Struktura nadcząsteczkowa	252
15.2. Morfologia kryształów	252
15.2.1. Polikrystaliczne struktury włókniste	255
15.2.2. Polikrystaliczne struktury shish-kebab	257
15.2.3. Polikrystaliczne struktury sferolitowe	258
15.2.4. Polikrystaliczne struktury rozgałęzione	260
15.2.5. Porównanie wielkości kryształów polimerowych	261
15.2.6. Orientacja kryształów	262
15.2.7. Orientacja włókien polimerowych	263
15.2.8. Struktury krystaliczne w biopolimerach	263
15.3. Metody badania morfologii polimerów	264
15.3.1. Rentgenografia WAXS i SAXS	264
15.3.2. Małokątowe rozpraszanie światła (SALS)	269
15.3.3. Małokątowe rozpraszanie neutronów	270
15.3.7. Zastosowanie promieniowania synchrotronowego	271
15.3.8. Metody mikroskopowe	271
15.3.9. Transmisyjna elektronowa mikroskopia	273
15.3.10. Skaningowa mikroskopia elektronowa	278
15.3.11. Skaningowa mikroskopia sił atomowych	280
15.3.12. Skaningowa mikroskopia tunelowa	283
15.4. Krystalizacja polimerów	284
15.4.1. Czynniki wpływające na krystalizację polimerów	287
15.4.2. Porównanie procesów krystalizacji substancji małocząsteczkowych z krystalizacją polimerów	288
15.4.3. Wyznaczanie stopnia krystaliczności	289
15.4.4. Metoda pomiaru gęstości	289
15.4.5. Metoda dylatometryczna	291
15.4.6. Metoda kalorymetryczna	291

15.4.7. Metoda spektroskopii IR	292
15.4.8. Metoda rentgenograficzna	293
Zalecana literatura	294
16. SIECIOWANIE, MIESZANINY I STOPY POLIMEROWE	298
16.1. Sieciowanie	298
16.1.1. Pamięć kształtu	299
16.1.2. Sieci polimerowe	300
16.1.3. Modele sieci	302
16.1.4. Przenikające się sieci polimerowe	302
16.2. Makrożele	303
16.2.1. Nanożele i mikrożele	306
16.2.2. Hydrożele	308
16.2.3. Polimerowe reagenty żelowe	310
16.2.4. Proces pęcznienia	311
16.2.5. Fizyczne i chemiczne metody badania żeli	312
16.3. Mieszanki polimerów	315
16.4. Stopy polimerów	316
Zalecana literatura	317
17. WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE POLIMERÓW	319
17.1. Przewodność elektryczna	319
17.2. Właściwości elektroizolacyjne polimerów	320
17.3. Przenikalność dielektryczna i tangens kąta stratności	322
17.4. Oporność na prądy pełzające	324
17.5. Elektryczność statyczna na polimerach	324
17.5.1. Antystatyki	326
Zalecana literatura	327
18. WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE POLIMERÓW	328
18.1. Załamanie światła w polimerach	328
18.2. Odbicie światła od powierzchni polimerów	331
18.3. Zjawisko dwójłomności w polimerach	332
18.4. Zjawisko dichroizmu w polimerach	334
18.5. Skręcalność optyczna w polimerach	335
18.6. Dichroizm kołowy	336
18.7. Dyspersja skręcalności optycznej	336
18.7.1. Magnetyczna dyspersja skręcalności optycznej i magnetyczny dichroizm kołowy	338
Zalecana literatura	339
19. WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE POLIMERÓW	341
19.1. Podstawy reologii polimerów	341
19.2. Modele reologiczne polimerów	345
19.2.1. Model Hooka	346
19.2.2. Model St. Venata	346

19.2.3. Model Newtona	346
19.2.4. Ciecze nienewtonowskie	347
19.2.5. Złożone modele reologiczne	348
19.3. Zmiany właściwości reologicznych przy przejściu ze stanu szklanego do plastycznego	349
19.4. Odkształcenia sprężyste w kauczukach	353
19.5. Pomiary właściwości fizykomechanicznych polimerów	353
19.5.1. Badanie wytrzymałości polimerów na rozciąganie	353
19.5.2. Badanie wytrzymałości polimerów na ściskanie	358
19.5.3. Badanie wytrzymałości polimerów na długotrwałe rozciąganie i ściskanie	359
19.5.4. Badanie wytrzymałości polimerów na zmęczenie	359
19.5.5. Badanie wytrzymałości polimerów na udarność i ścinanie	361
19.5.6. Badanie wytrzymałości polimerów na zginanie	364
19.5.7. Badanie twardości	364
19.5.8. Badanie na ścieranie	365
19.5.9. Badania materiałów metodami nieniszczącymi próbki	366
Zalecana literatura	367

20. WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNE POLIMERÓW **369**

20.1. Oddziaływanie ciepła na polimery	369
20.1.1. Rozszerzalność liniowa	370
20.1.2. Rozszerzalność cieplna	370
20.1.3. Pojemność cieplna	371
20.1.4. Ciepło właściwe	371
20.1.5. Przewodność cieplna	372
20.1.6. Przewodność termiczna	372
20.1.7. Odporność cieplna	373
20.1.8. Odporność cieplna kształtu	373
20.2. Analiza termiczna polimerów	374
20.2.1. Metody analizy termicznej	375
20.2.2. Pomiary kalorymetryczne	376
20.2.3. Analiza termograwimetryczna	377
20.2.4. Różnicowa analiza termiczna	379
20.2.5. Różnicowa kalorymetria skaningowa	380
20.2.6. Pomiar ciepła właściwego polimerów	381
20.2.7. Wyznaczanie temperatury zeszklenia polimerów	381
20.2.8. Wyznaczanie temperatury topnienia polimerów i ciepła topnienia metodą DTA lub DSC	382
20.2.9. Modulowana różnicowa kalorymetria skaningowa	383
20.2.10. Pomiar termicznej przewodności polimerów	383
20.2.11. Mikrotermiczna analiza skaningowa	384
20.2.12. Termodylatometria	384
20.2.13. Termomechaniczna analiza	384
20.2.14. Termoakustyka	385
20.2.15. Termoluminescencja	386

20.2.16. Termoprzewodność elektryczna	386
Zalecana literatura	387

21. DEGRADACJA POLIMERÓW **389**

21.1. Mechanizmy degradacji fizycznej polimerów	389
21.1.1. Ogólny mechanizm degradacji polimerów	390
21.1.2. Degradacja termiczna polimerów	393
21.1.3. Depolimeryzacja termiczna polimerów	395
21.1.4. Proces palenia się polimerów	395
21.1.5. Metody opóźniające palenie polimerów	398
21.1.6. Środki opóźniające palenie	398
21.2.7. Skutki pożarowe polimerów	400
21.1.8. Degradacja fotochemiczna polimerów	402
21.1.9. Mechanizmy działania fotostabilizatorów	403
21.1.10. Degradacja radiacyjna polimerów	405
21.1.11. Degradacja ultradźwiękowa polimerów	407
21.1.12. Mechanodegradacja	408
21.2. Mechanizmy degradacji chemicznej polimerów	409
21.2.1. Degradacja oksydacyjna polimerów tlenem cząsteczkowym	409
21.2.2. Mechanizmy działania antyutleniaczy	411
21.2.3. Degradacja oksydacyjna polimerów tlenem singletowym	412
21.2.4. Degradacja oksydacyjna polimerów tlenem atomowym	413
21.2.5. Ozon w atmosferze	413
21.2.6. Degradacja oksydacyjna polimerów ozonem	414
21.2.7. Degradacja włókien naturalnych	415
21.3. Badanie kinetyki procesów degradacji	416
21.4. Polimery degradowalne	417
21.4.1. Polimery fotodegradowalne	418
21.4.2. Naturalne polimery biodegradowalne	418
Zalecana literatura	420

LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA **424**

1. Wstęp do nauki o polimerach	424
2. Budowa polimerów	426
3. Budowa makrocząsteczek polimerów	427
4. Oddziaływania międzycząsteczkowe w polimerach	428
5. Roztwory polimerów	429
6. Masy molowe makrocząsteczek	429
7. Rozdzielanie polimerów i produktów syntezy metodami chromatograficznymi dla badań strukturalnych	430
8. Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z polimerami	432
9. Zastosowanie spektroskopii Uv/Vis do badania polimerów	432
10. Zastosowanie spektroskopii Ir do badania polimerów	432
Katalogi widm spektralnych w podczerwieni	434
11. Zastosowanie spektroskopii ramana do badania polimerów	434
12. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)	

do badania polimerów	435
Katalogi widm spektralnych ^{13}C NMR	437
13. Zastosowanie spektroskopii emisyjnej do badania polimerów: fluorescencja i fosforescencja	437
14. Struktura fizyczna polimerów	438
15. Morfologia polimerów	439
Metody rentgenograficzne	440
Metody mikroskopowe	441
16. Sieciowanie, mieszaniny i stopy polimerowe	442
17. Właściwości elektryczne polimerów	444
18. Właściwości optyczne polimerów	444
19. Właściwości mechaniczne polimerów	445
20. Właściwości termiczne polimerów	446
21. Degradacja polimerów	447
INDEKS	449
DOROBK NAUKOWY PROF. JANA F. RABKA	461

oprac. BPK