

# POLIMERNI KAPLJEVITI KRISTALI- SAMOOJAČAVAJUĆI POLIMERI

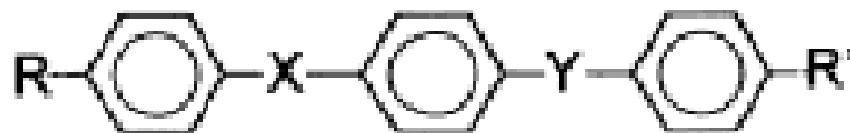
## Kapljevita kristalna uređenost

-svojstvo nekih tvari da im se molekule **orijentiraju**, a da pritom ne stvaraju kristalnu strukturu već **mezofazu** između trodimenzijske kristalne uređenosti i kapljevite molekulne neuređenosti

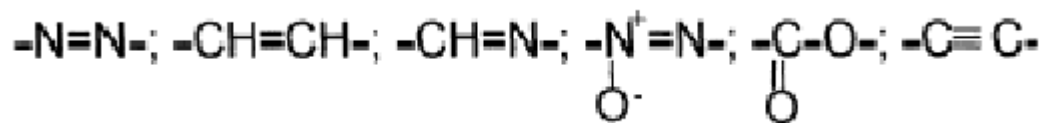
**Kapljeviti kristali**-mogu se definirati kao kapljevine s **visokim stupnjem anizotropije**

Krute “štapičaste” ili “okrugle” (pločaste, diskaste) molekule/skupine (**mezogeni**) mogu formirati niskomolekularne kapljevite kristale

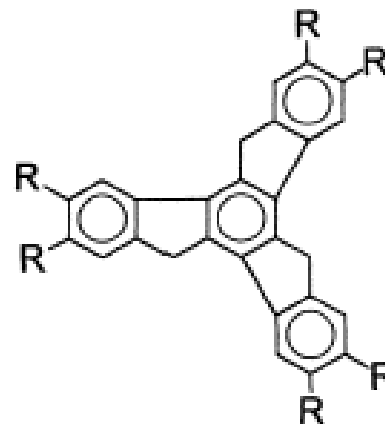
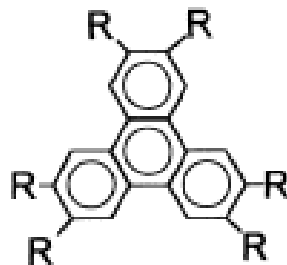
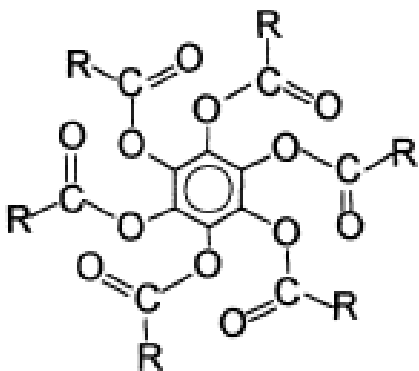
## “Štapičasti” mezogeni



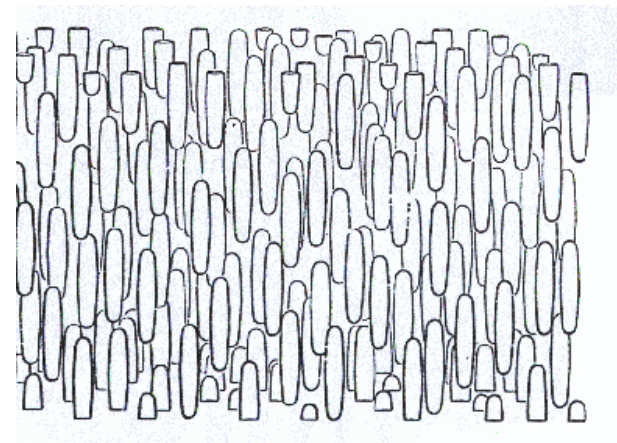
X, Y:



## “Diskasti” mezogeni

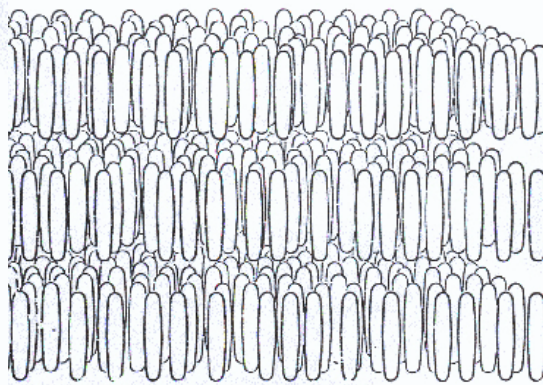


Ovisno o **orijentaciji štapićastih mezogena** u mezofazi razlikuju se:



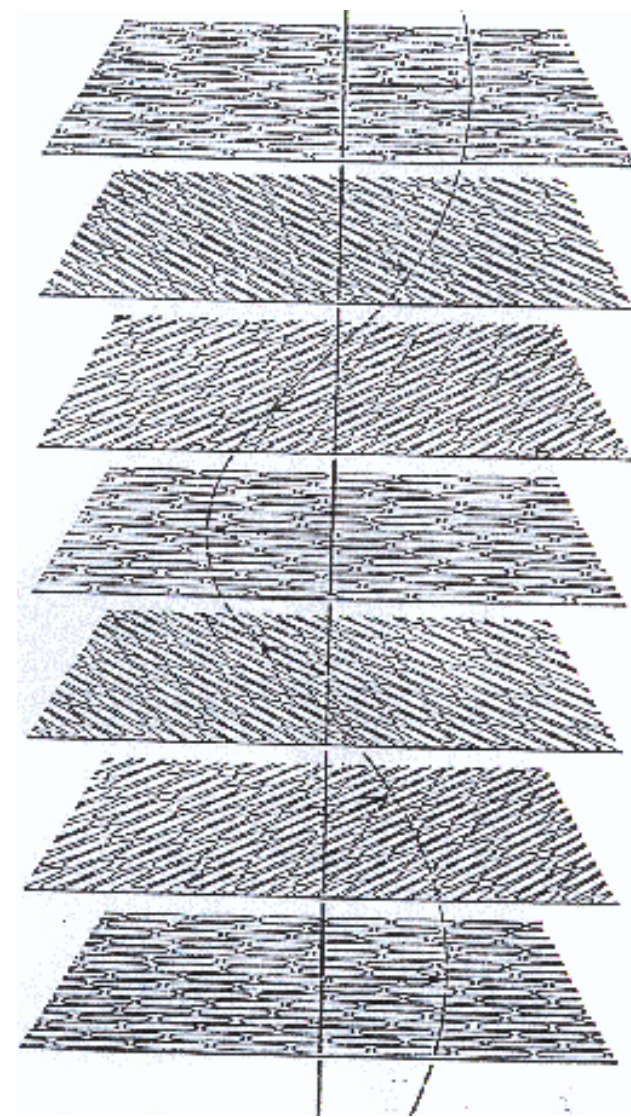
**Nematički  
kapljeviti kristali**

-mezogeni su  
orijentirani u istom  
smjeru, ali u  
slučajnom poretku



**Smektički  
kapljeviti kristali**

-mezogeni su  
poredani u  
paralelne  
slojeve



**Kolesterički kapljeviti kristali**

**1888. Friedrich Reinitzer** (austrijski botaničar):

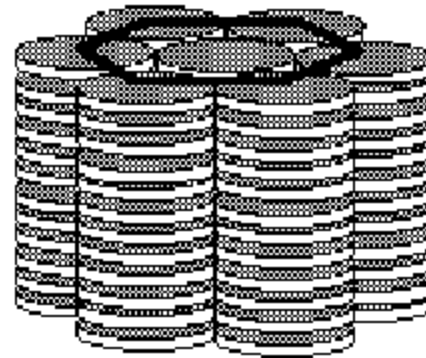
Derivati kolesterola tale se pri  $145.5^{\circ}\text{C}$  (mliječna kapljevina). Daljnjim zagrijavanjem do  $178.5^{\circ}\text{C}$  nastaje bistra prozirna kapljevina. („...dva tališta“)

**1890. Otto Lehmann** identificirao „novo stanje materije“, “kapljevito kristalnu fazu”

“Diskaste” molekule mogu tvoriti



Nematički  
kapljeviti  
kristal



“Kolonski” kapljeviti  
kristal

Podjela:

Liotropni kapljeviti kristali-  
mezofaza u otopini

Termotropni kapljeviti kristali-  
mezofaza u taljevini

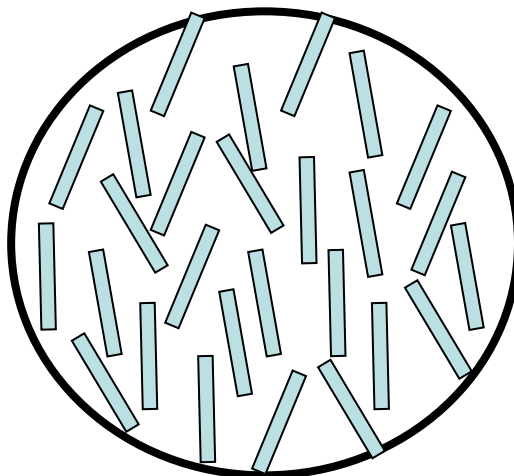
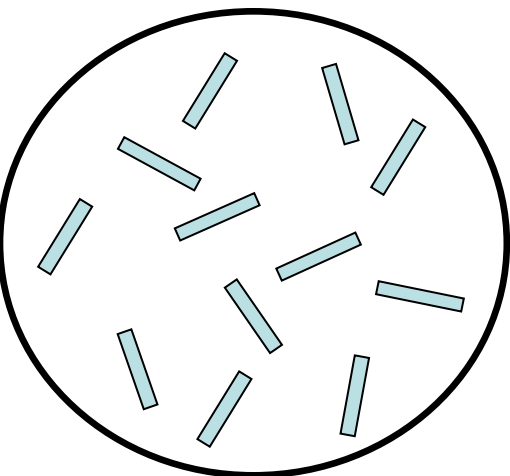
# Liotropni kapljeviti kristali

Izotropna  
otopina

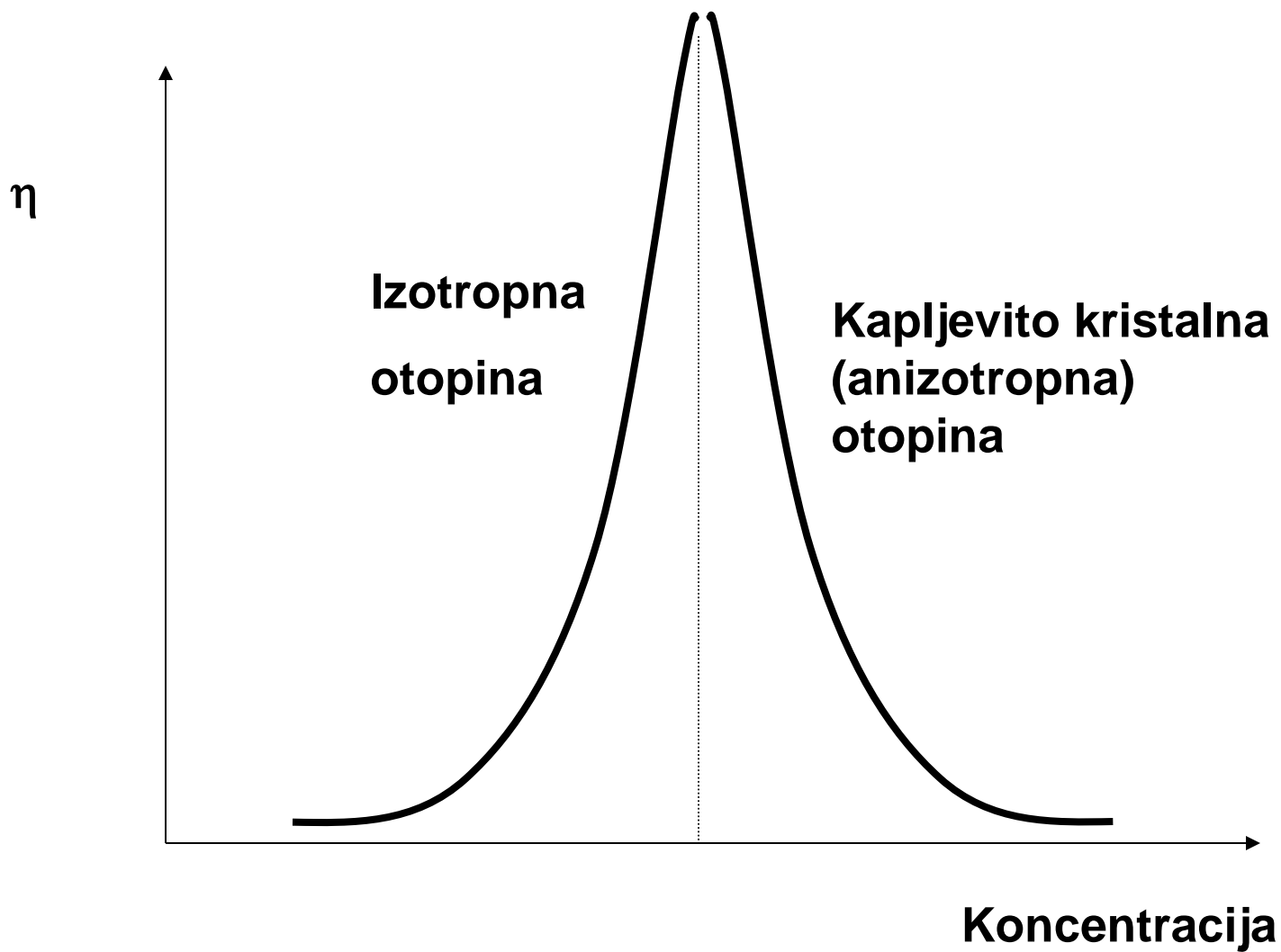
Kapljevito kristalna  
otopina  
(mezofaza)

Koncentracija

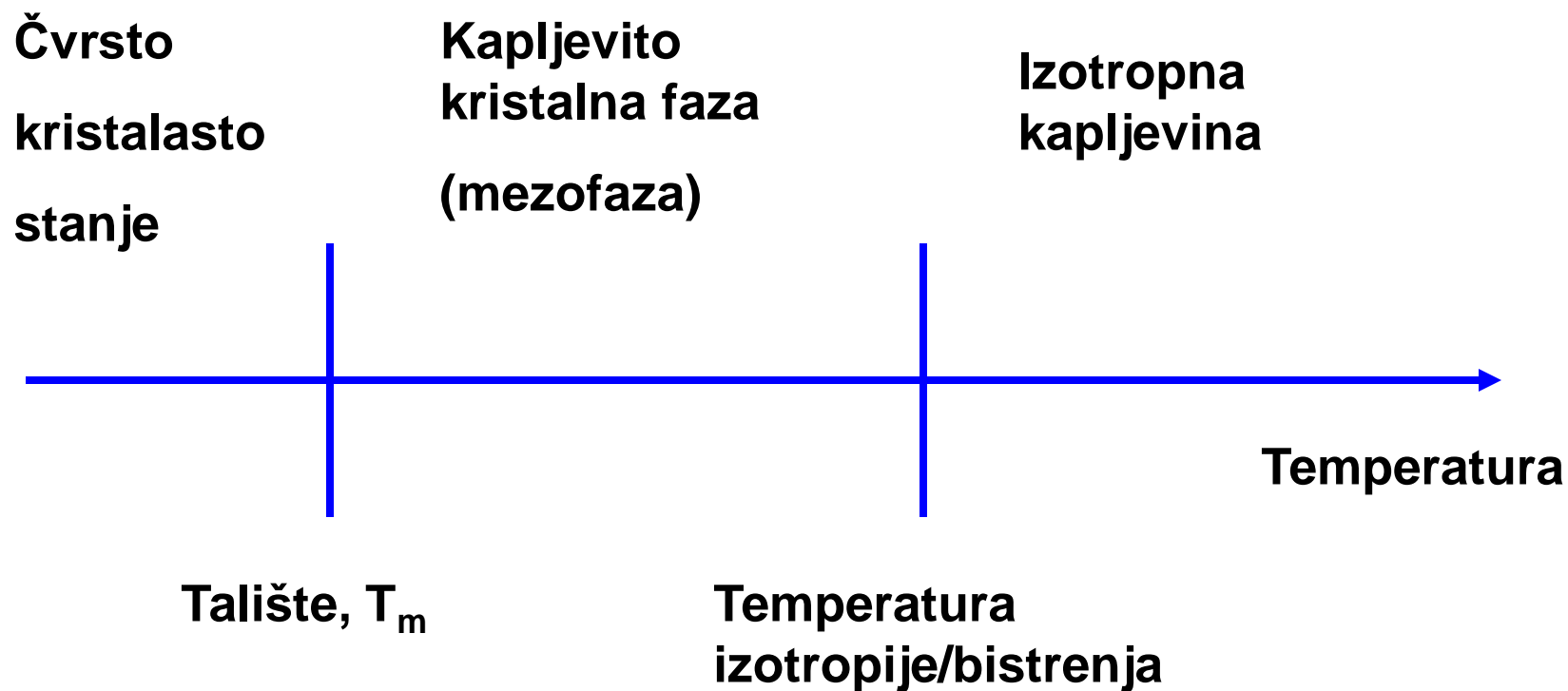
Kritična  
koncentracija







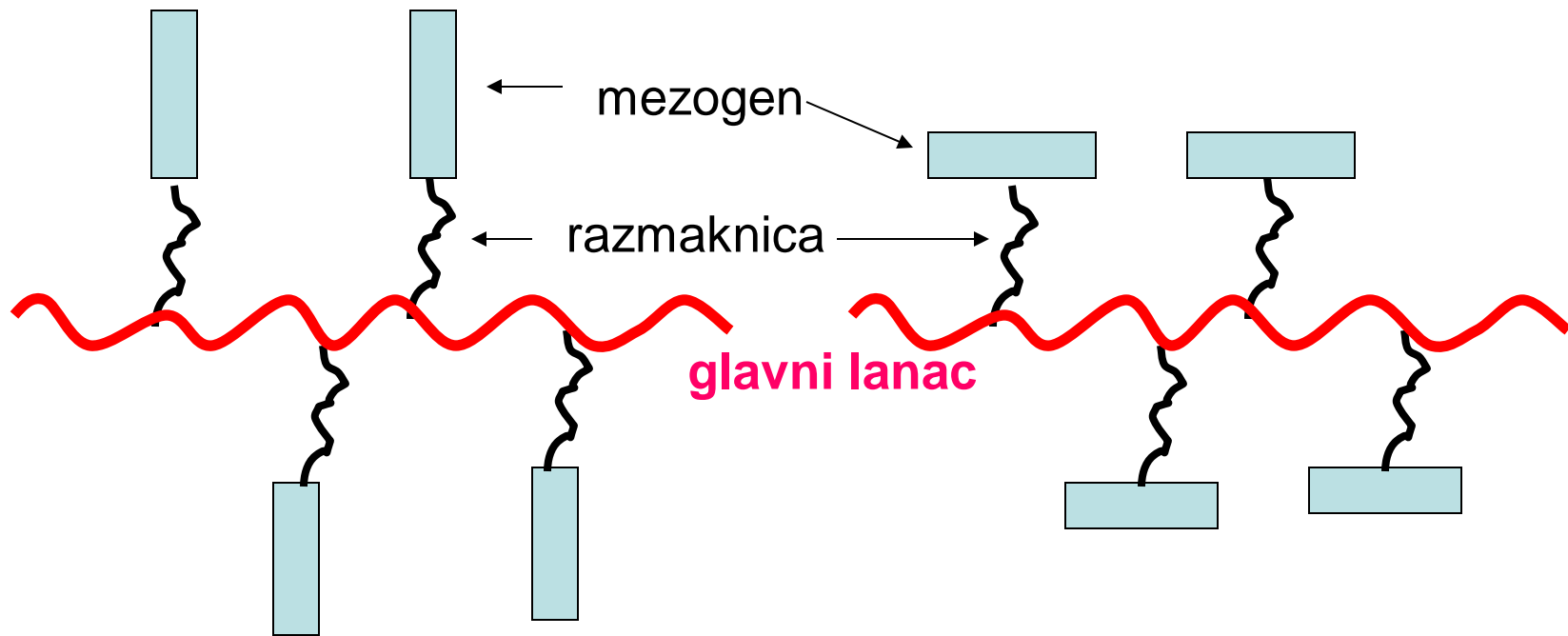
# Termotropni kapljeviti kristali



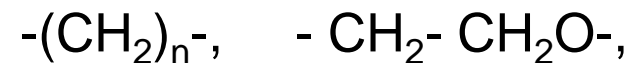
# Polimerni kapljeviti kristali / kapljeviti kristalni polimeri

(engl. Liquid crystalline polymers, LCP)

Štapićasti ili diskasti mezogeni mogu biti ugrađeni kao **bočne skupine** glavnog polimernog lanca ili kao **sastavni dijelovi glavnog polimernog lanca**.



Tipične razmaknice:

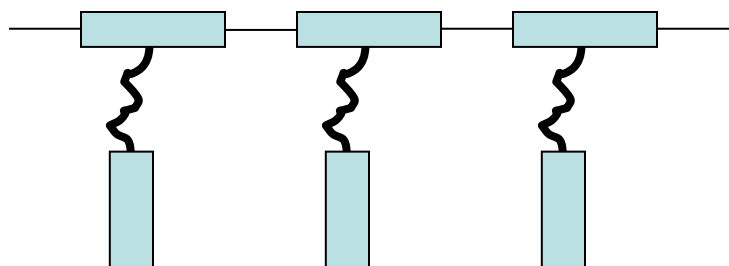


Krute makromolekule mogu se razgraditi (degradirati) i prije tališta (prije nastajanja mezofaze).

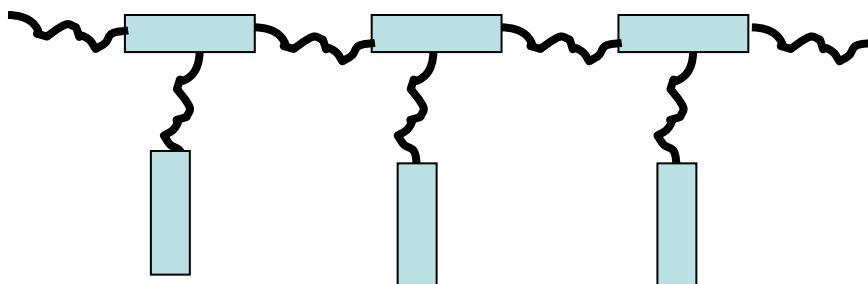
**Stabilnost mezofaze** kontrolira se **uvođenjem savitljivih razmaknica** (engl. “spacers”) između mezogenih skupina u glavnom polimernom lancu ili između glavnog lanca i bočnih mezogenih skupina

## Kombinirani kapljeviti kristalni polimeri

-mezogene skupine su i bočne skupine i sastavni dijelovi i glavnog lanca

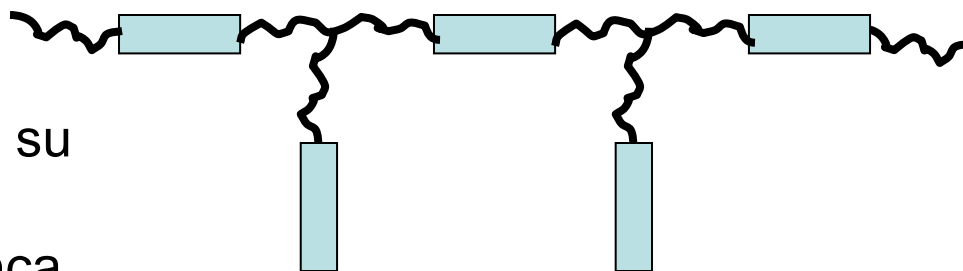


Mezogene skupine glavnog lanca direktno su povezane

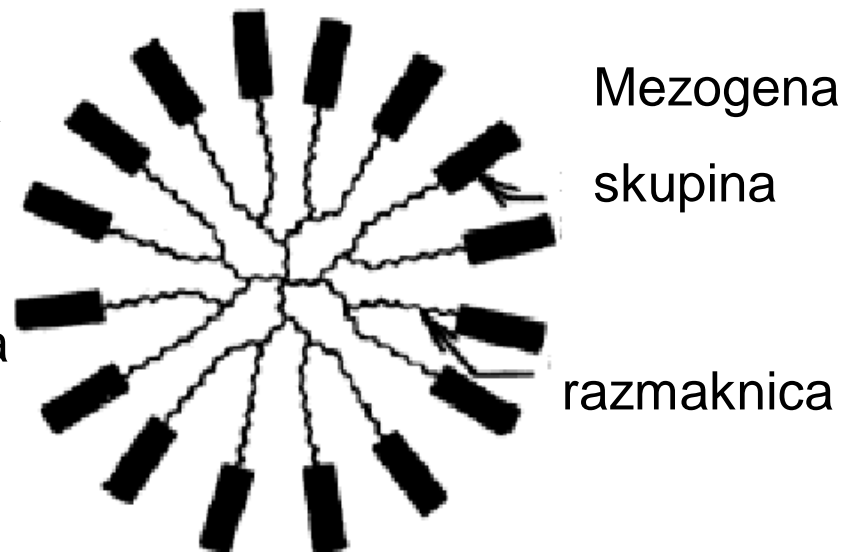
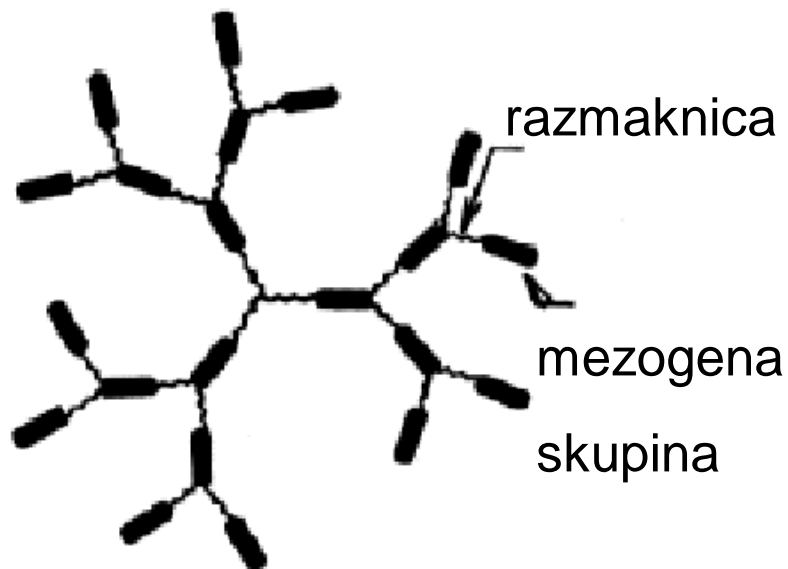


Mezogene skupine glavnog lanca povezane su preko razmaknica

Bočni mezogeni spojeni su na razmaknicu koja je sastavni dio glavnog lanca

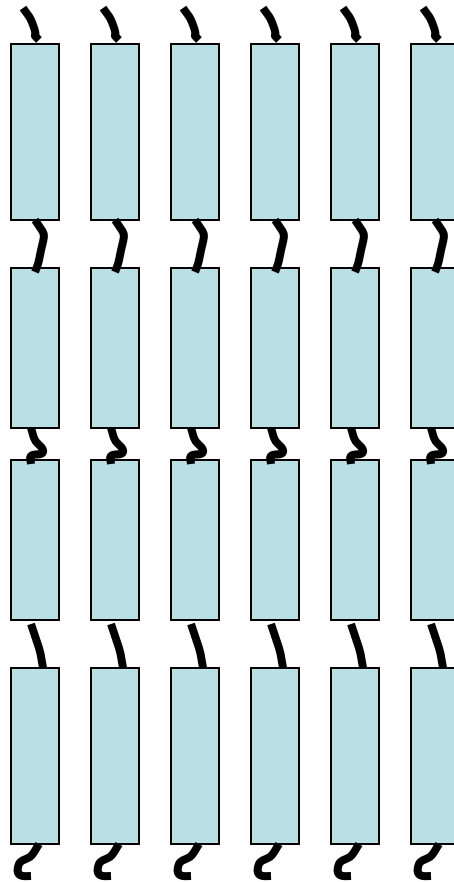


## Kapljeviti kristalni dendrimeri

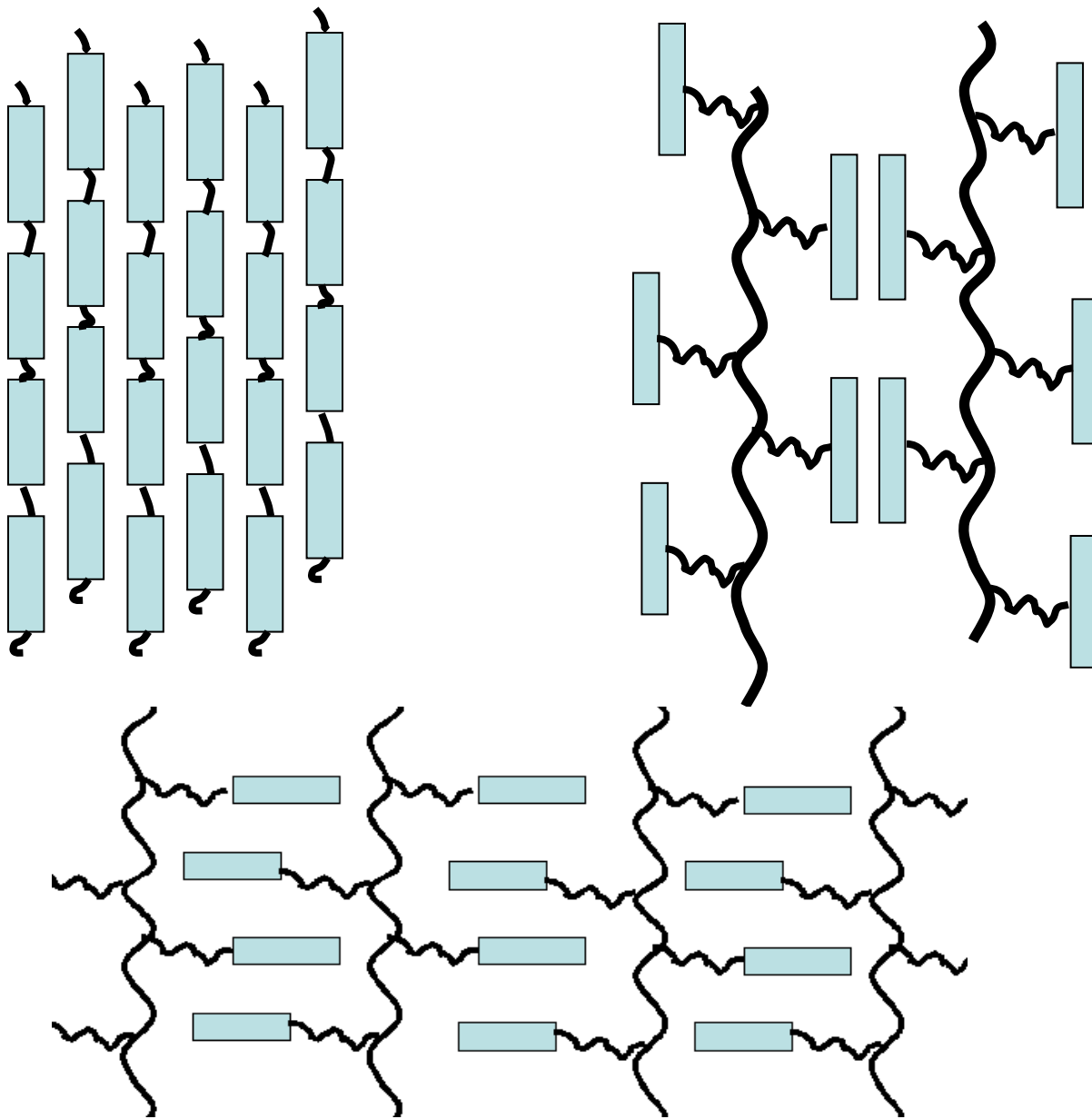


Mezogene skupine u cijelom volumenu makromolekule

Dendrimer s terminalnim mezogenim skupinama



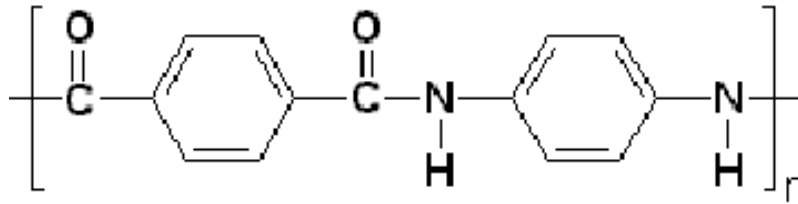
Smektički kapljeviti kristalni polimer



Nematički kapljeviti kristalni polimer



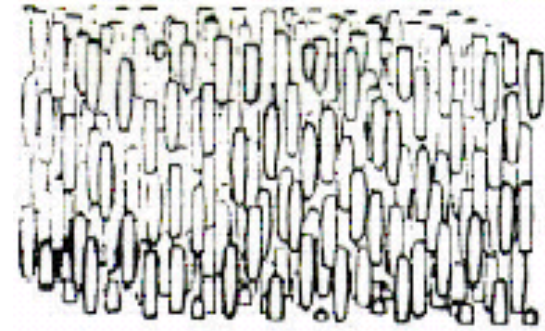
# Liotropni LCP



**Poli(p-fenilen-tereftamid)**

**Aramidna vlakna**, Kevlar, ( DuPont)  
Od 1971. u komercijalnoj uporabi.

- **Dobivanje vlakana**
- Polimer se otapa u **koncentriranoj sumpornoj kiselini** (20% -tna otopina)  
Polimerne molekule pokazuju **strukturnu sredenost** (orijentaciju) u **kapljevitoj fazi** (nematička mezofaza)



Polimerna otopina se ekstrudira kroz višekanalnu mlaznicu (spinneret) u procesu nazvanom **“pređenje iz otopine”**. Pritom dolazi do daljnje orijentacije vlakana. Vlakna se peru, suše i namataju.



## Uporaba

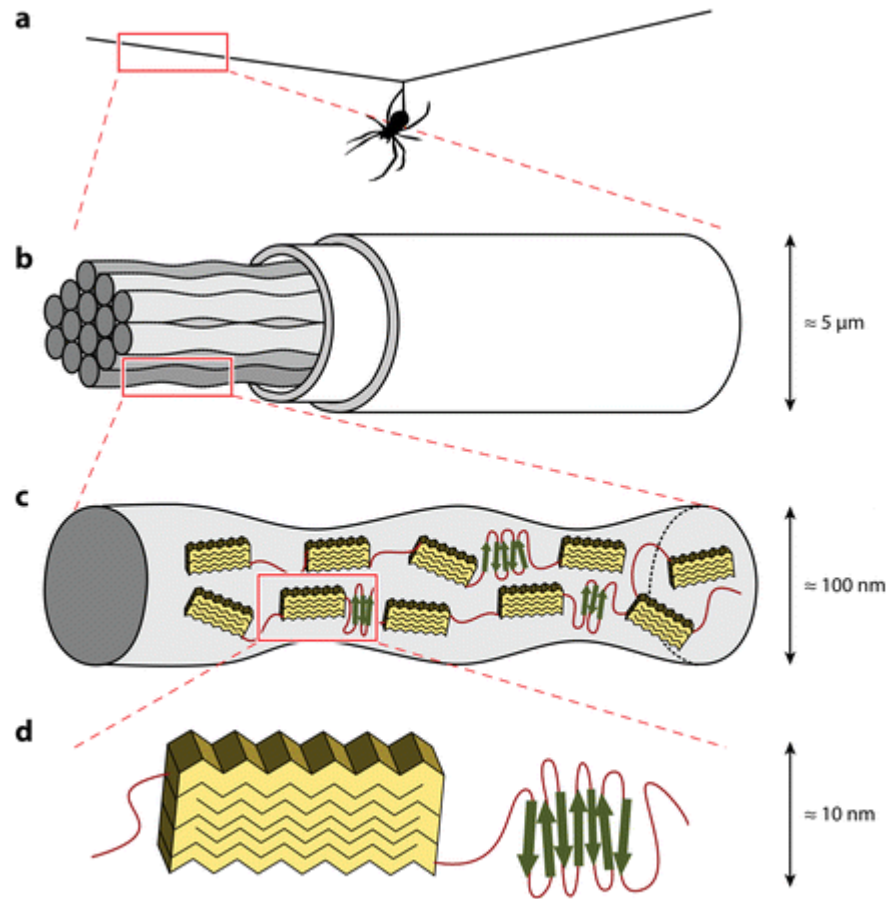
Neprobojna odjeća, oklopi brodova i vojnih vozila..


Tlačne posude



Stephanie Kwolek and a few products made of Kevlar. Smithsonian photo by Jeff Tinsley.

# Biološki kapljeviti kristali (uključuju liotropnu fazu)



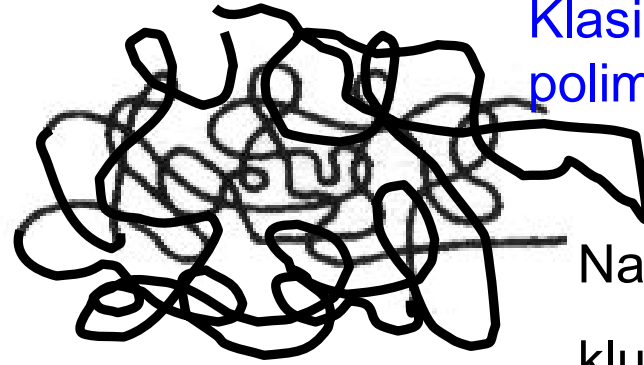
 Blamires SJ, et al. 2017.  
Annu. Rev. Entomol. Grattan. 62:443–60

# Preradba termotropnih LCP

Kapljeviti kristalni polimer



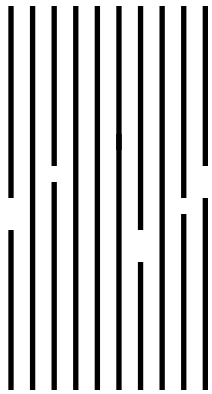
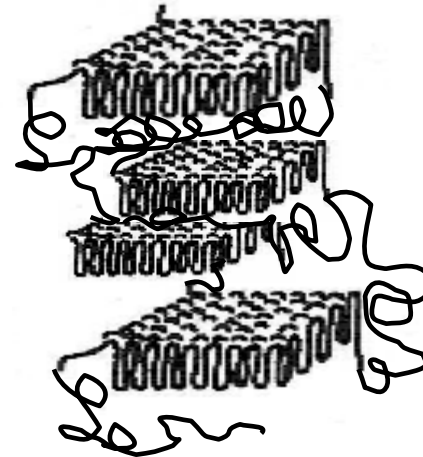
Talina



Klasični kristalasti polimer

Nasumično klupko

Ekstruzija npr.



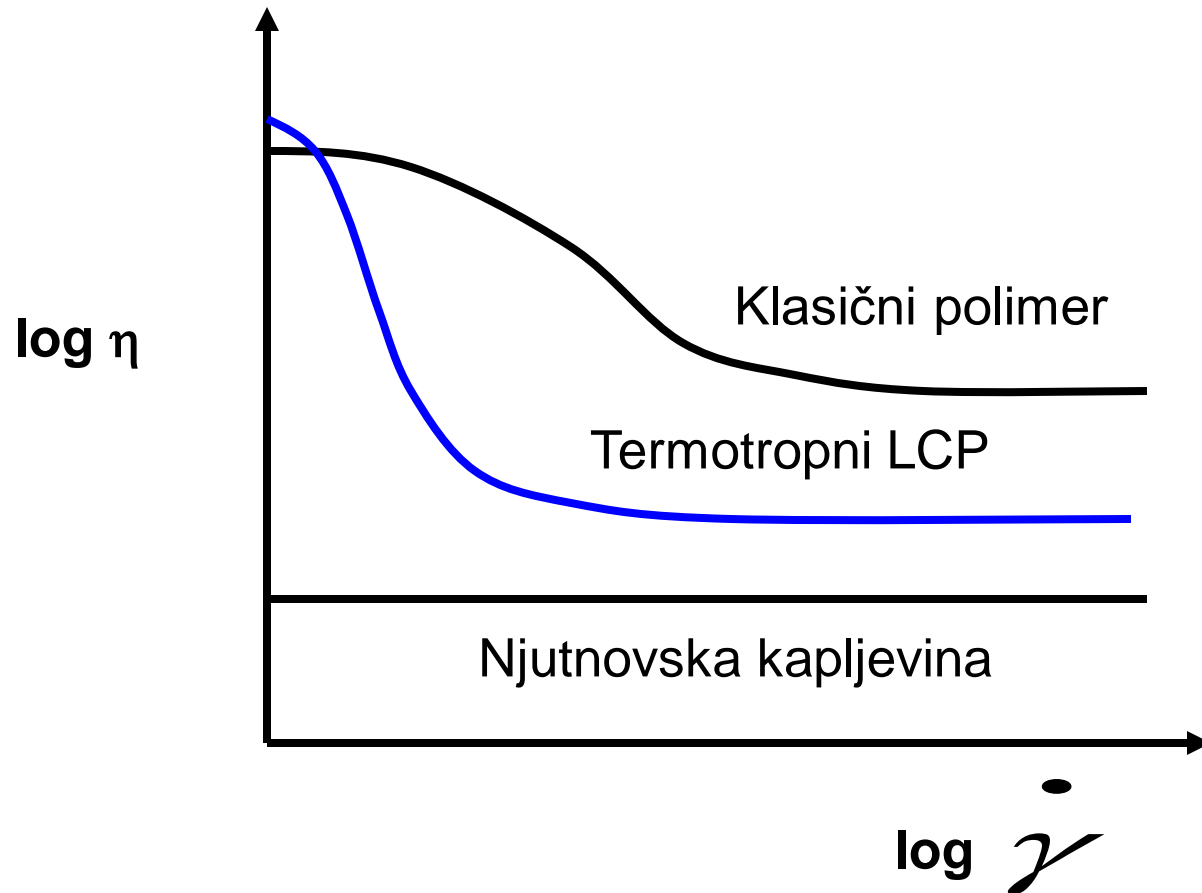
Čvrsto stanje

Struktura istegnutog lanca

Lamelarna struktura

Naglim hlađenjem taljevine termotropni LCP očvršćuju u obliku **mezogenog stakla**.

Ovisnost viskoznosti termotropnih LCP (s mezogenima u glavnom lancu) o smičnoj brzini



Pad viskoznosti pri visokim smičnim brzinama **zbog orijentacije mezogenih dijelova u smjeru tečenja.**

Proizvodnja/preradba pri nižim tlakovima.

Visoki stupanj orijentacije već u talini.

- Male strukturne promjene tijekom skrutnjavanja
- Naglo hlađenje izratka-orijentacija mezogena se “zamrzava”
- Vlakna paralelnih štapićastih molekula

**“samoojačavajući polimeri”**

## Svojstva termotropnih LCP (s mezogenima u glavnom lancu)

Visoka čvrstoća, modul i žilavost u smjeru paralelnom smjeru tečenja.

Malo toplinsko širenje u smjeru paralelnom smjeru tečenja.

Vrlo izražena **anizotropija svojstava**.

Čvrstoća, modul i žilavost niži u smjeru okomitom na smjer tečenja, koeficijent toplinske širljivosti viši u smjeru okomitom na smjer tečenja.

Visoka kemijska stabilnost.

Mala zapaljivost.