Makromolekulák

I. A σ-vázas polimerek szerkezete és fizikai tulajdonságai

Pekker Sándor

MTA SZFKI
Telefon:392-2222/1845, Fax:392-2219,
Email: pekker@szfki.hu
www.szfki.hu/~pekker/indexhu.html

ELTE, 2006

Ajánlott irodalom:

1. Halász László - Zrínyi Miklós: Bevezetés a polimerfizikába, Műszaki Kiadó, Budapest, 1989.
2. Tél Tamás - Zrínyi Miklós: Bevezetés a makromolekulák fizikájába, Egyetemi jegyzet, ELTE, 1982.
3. Pierre-Gilles de Gennes: Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, Ithaca and London,1979.
4. Leslie Howard Sperling: Introduction to Physical Polymer Science 2nd Ed., Wiley & Sons, New York, 1992.
5. Toshihiro Kawakatsu: Statistical Physics of Polymers, An Introduction, Springer, Berlin, 2004.
6. Michael Rubinstein – Ralph H. Colby: Polymer Physics, University Press, Oxford, 2003.

Tematika

A makromolekulák általános jellemzése
A polimerek képződése
A polimerek kémiai szerkezete
A polimerek térszerkezete: konfiguráció
A polimerek térszerkezete:konformáció
Az ideális polimergombolyag
A gumirugalmasság termodinamikai alapjai

1. BEVEZETÉS

1.1. A makromolekuláris kutatások jelentősége

gazdasági

műanyagok, gumik, természetes- és műszálak
lakkok, ragasztók

biológiai

az élő anyag túlnyomó része makromolekuláris gél állapotú

tudományos

kismolekulájú anyagokétól eltérő fizikai tulajdonságok
Pl: gumirugalmas állapot

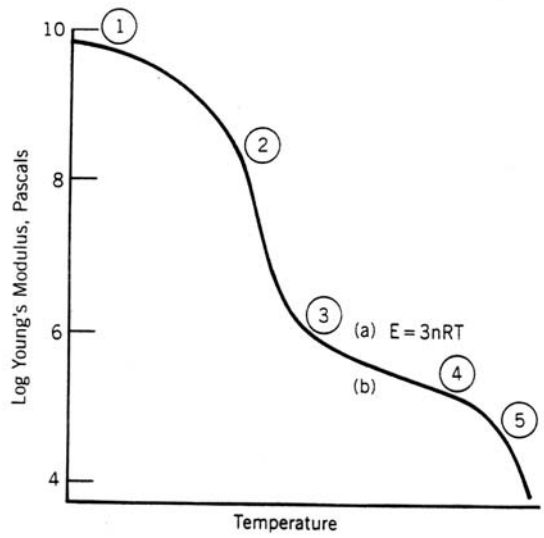


Figure 1.6 Idealized modulus – temperature behavior of an amorphous polymer.

Table 1.2 Typical polymer viscoelastic behavior at room temperature

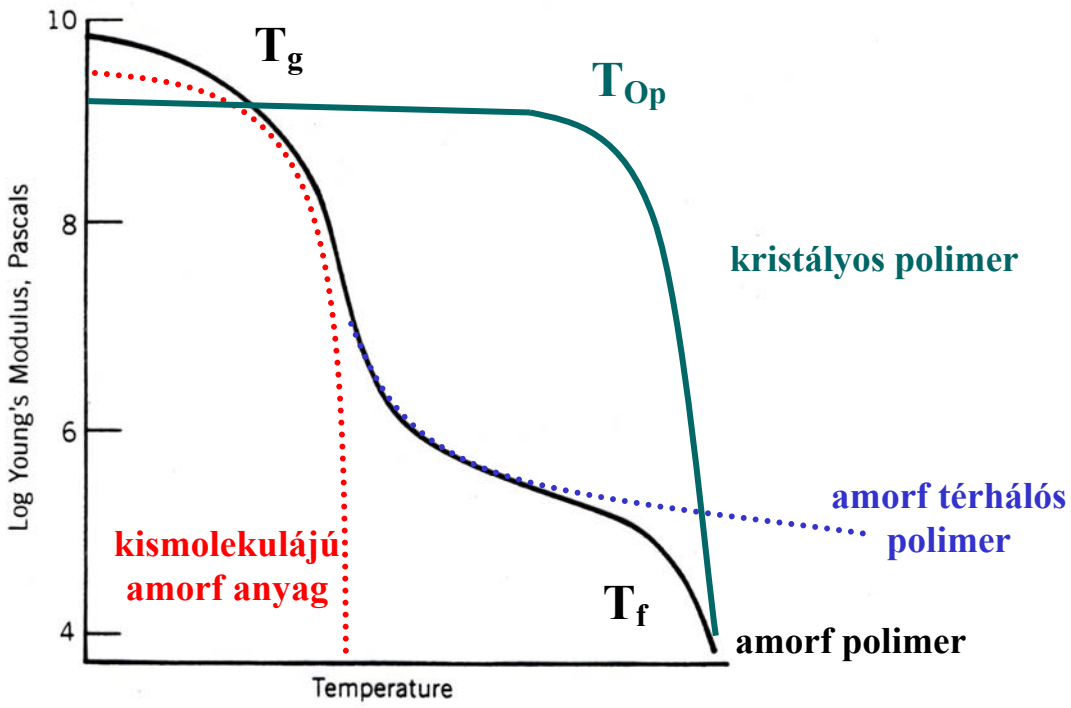
	Region	Polymer	Application
1	Glassy	Poly(methyl methacrylate)	Plastic
2	Glass transition	Poly(vinyl acetate)	Latex paint
3	Rubbery plateau	*Cross*-poly(butadiene–*stat*–styrene)	Rubber bands
4	Rubbery flow	Chicle[a]	Chewing gum
5	Viscous flow	Poly(dimethyl siloxane)	Lubricant

[a]From the latex of *Achras sapota*, a mixture of cis- and trans-polyisoprene plus polysaccharides. (M. S. Alger, *Polymer Science Dictionary*, Elsevier, New York, 1989.)

Table 1.3 Examples of polymers at room temperature by transition behavior

	Crystalline	Amorphous
Above T_g	Polyethylene	Natural rubber
Below T_g	Cellulose	Poly(methyl methacrylate)

A polimerek termomechanikai sajátosságai



Idealized modulus – temperature behavior of an amorphous polymer.

1.2. Történeti áttekintés

a kaucsuk vulkanizálása Goodyear, XIX. sz. eleje
a gumi termikus sajátosságainak felismerése XIX. sz. közepe
az első műanyagok: celluloid, bakelit 1870
a makromolekuláris szerkezet felismerése Staudinger 1920
a polimergyártás beindulása 1920-30
a polimerfizika kifejlődése Flory, Huggins 1940-től

1.3. Alapfogalmak

makromolekula
legalább 1000 atom
kovalens kötésű molekula

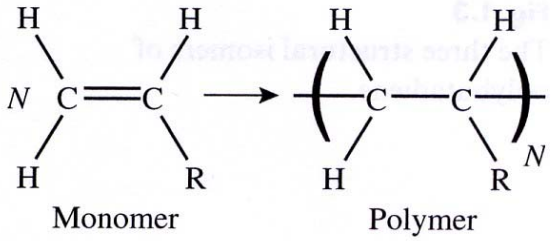
polimer
ismétlődő kis egységekből felépült makromolekula

monomer egység
a polimert alkotó ismétlődő szerkezeti egység

monomer
önálló kis molekula, belőle származtatható a polimer szerkezete mindig, de sok esetben összetétele is eltér a monomer egységétől

polimerizációfok
a polimert felépítő monomer egységek száma

oligomer
kis polimerizációfok (2 < N < 50)
nem mutatja a polimerek sajátságait



Monomer, polimer, monomer egység -(M)-, polimerizációfok N,

2. A POLIMEREK KÉPZŐDÉSE

2.1. A polimerképződés feltételei

termodinamikai stabilitás

elemeihez képest metastabil
gátolt bomlás (kinetikai stabilitás)
a stabilitás az entrópia csökkenése miatt csökken

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$\Delta S < 0$, ezért $\Delta H < 0$ (exoterm)

stabil:	-C-C-	-C-O-	-Si-O-
kJ/mol	335	331	342

nem stabil:	-Si-Si-
kJ/mol	188

a kiindulási anyagokhoz képest stabil

-C-C- vázak:
$CH_2=CH_2 \rightarrow -CH_2-CH_2-$
lépésenként 1 π-kötés eltűnik, 1 σ-kötés keletkezik:

$\Delta H = -347 + 265 = -82$ kJ/mol

-C-O- vázak:
nagy stabilitású kis molekulájú melléktermék: H_2O
egyensúlyra vezető reakció

topológiai feltételek

legalább 2 reakcióképes funkciós csoport

Polimerképződési reakciók

A reakció típusa és jellege	Addíció	Szubsztitúció
Láncreakció	Polimerizáció	
Lépcsős reakció	Poliaddíció	Polikondenzáció

2.2. Polimerizáció

-C-C- vázas polimerek
láncreakció
a láncvivők nem stabil molekulák
nagy reakcióképességű aktív centrumok
a monomerek egyenként csatlakoznak a lánchoz
stacionárius állapot: a keletkező polimer móltömege
időben nem változik
az aktív centrumok jellege alapján lehet:

gyökös polimerizáció
a láncvivők szabad gyökök

ionos polimerizáció
a láncvivők anionok vagy kationok

speciális ionos polimerizációk:

koordinációs polimerizáció
általában anionos

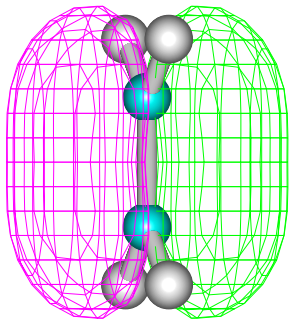
Ziegler-Natta polimerizáció (olefinek, acetilén)
átmenetifém-komplex katalizátor
sztereospecifikus
rendezett, kristályos polimer képződik

élő (living) polimerizáció

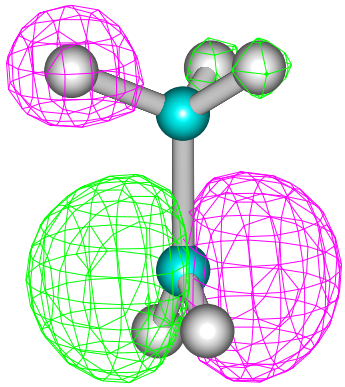
nincs láncz áródás
nem stacionárius
a polimerizációfok időben nő
monodiszperz

HOMO PÁLYÁK

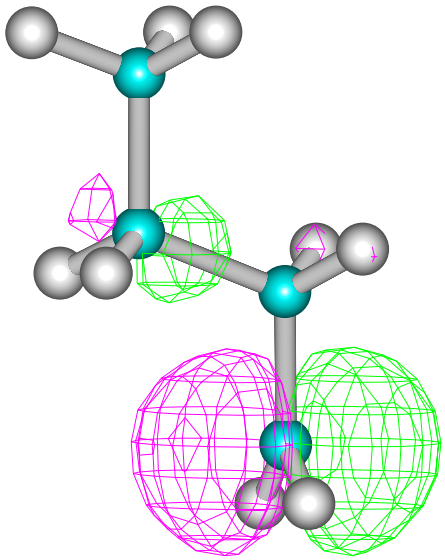
C_2H_4 molekula



C_2H_5 gyök



C_4H_9 gyök

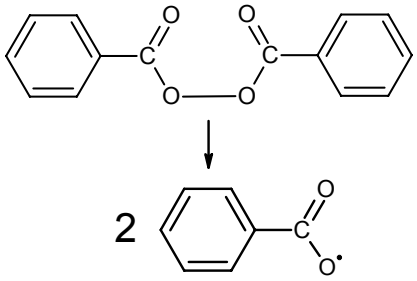


A gyökös polimerizáció mechanizmusa

inicializálás

$X \rightarrow 2R_0^{\bullet}$

tipikus iniciátor: benzoilperoxid:

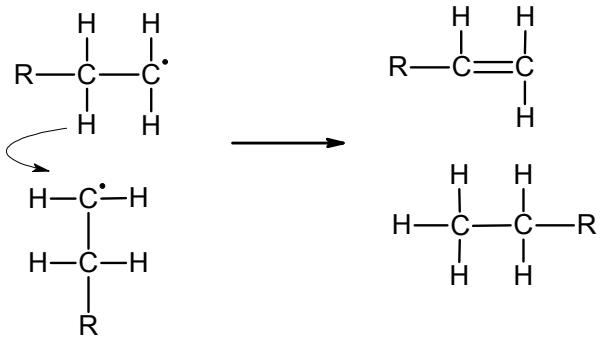


láncnövekedés

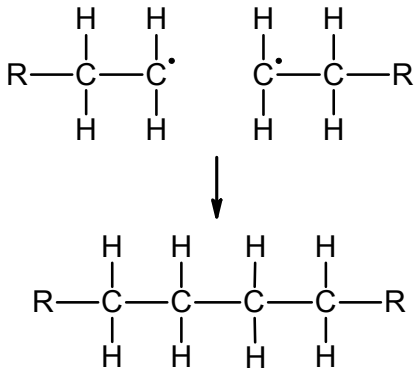
$R_0^{\bullet} + M \rightarrow R_1^{\bullet}$
$R_1^{\bullet} + M \rightarrow R_2^{\bullet}$
$R_2^{\bullet} + M \rightarrow R_3^{\bullet}$
$R_i^{\bullet} + M \rightarrow R_{i+1}^{\bullet}$

lánczáródás

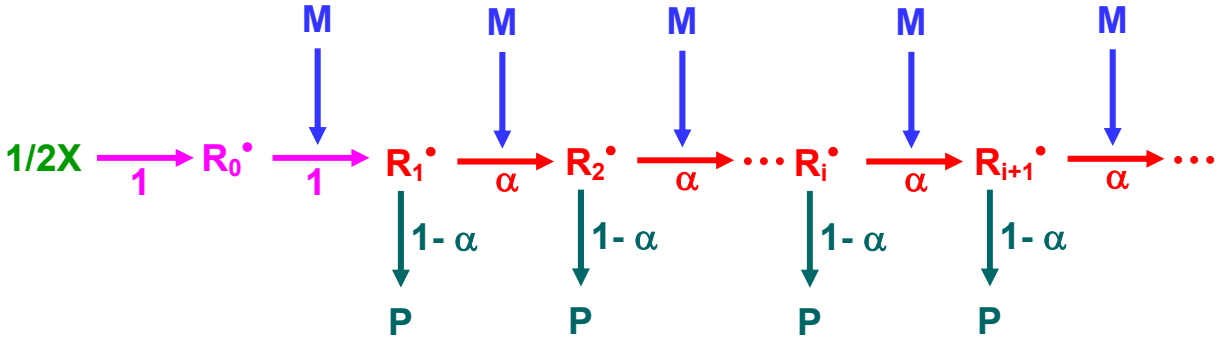
$R_i^{\bullet} + R_j^{\bullet} \rightarrow P_i + P_j$ (diszproporcionálódás)



$R_i^{\bullet} + R_j^{\bullet} \rightarrow P_{i+j}$ (rekombináció)



Gyökös polimerizáció: reakcióséma:



$$\frac{dr_{i+1}}{dt} = \alpha r_i - (1-\alpha) r_{i+1} - \alpha r_{i+1} = \alpha r_i - r_{i+1} \approx 0$$

$$\frac{r_{i+1}}{r_i} = \alpha$$

az akív centrumok koncentrációeloszlása

a láncnövekedés és a lánczáródás párhuzamos folyamatok

α: a láncnövekedés valószínűsége

$(1-\alpha)$: a lánczáródás valószínűsége

= a láncképződés valószínűsége (a stacionaritás miatt)

$R_i^\bullet$ koncentrációja arányos 1 képződési és *i*-1 növekedési lépés valószínűségével:

$$f_i = \frac{r_i}{\sum r_i} = (1-\alpha)\alpha^{i-1}$$

f_i az *i* hosszúságú aktív centrumok differenciális eloszlásfüggvénye

A polimerláncok eloszlásfüggvénye

γ_i : az i polimerizációfokú lánc előfordulási valószínűsége
függ: az aktív centrumok eloszlásától
a lánczáródás mechanizmusától

diszproporcionálódás

a lánczáródás nem változtatja meg az eloszlást:

$$\gamma_i^{(d)} = f_i = (1-\alpha)\alpha^{i-1}$$

rekombináció

lánczáródáskor nő a polimerizációfok

$$\gamma_i^{(r)} = \frac{\sum_{l=1}^{i-1} f_l f_{i-l}}{\sum_{i=2}^{\infty}\sum_{l=1}^{i-1} f_l f_{i-l}} = (1-\alpha)^2 (i-1)\alpha^{i-2}$$

átlagos polimerizációfok

számátlag

$$N_n = \frac{\sum_i \gamma_i i}{\sum_i \gamma_i} \qquad N_n^{(d)} = \frac{1}{1-\alpha} \qquad N_n^{(r)} = \frac{2}{1-\alpha}$$

súlyátlag

$$N_w = \frac{\sum_i \gamma_i i^2}{\sum_i \gamma_i i} \qquad N_w^{(d)} = \frac{1+\alpha}{1-\alpha} \qquad N_w^{(r)} = \frac{2+\alpha}{1-\alpha}$$

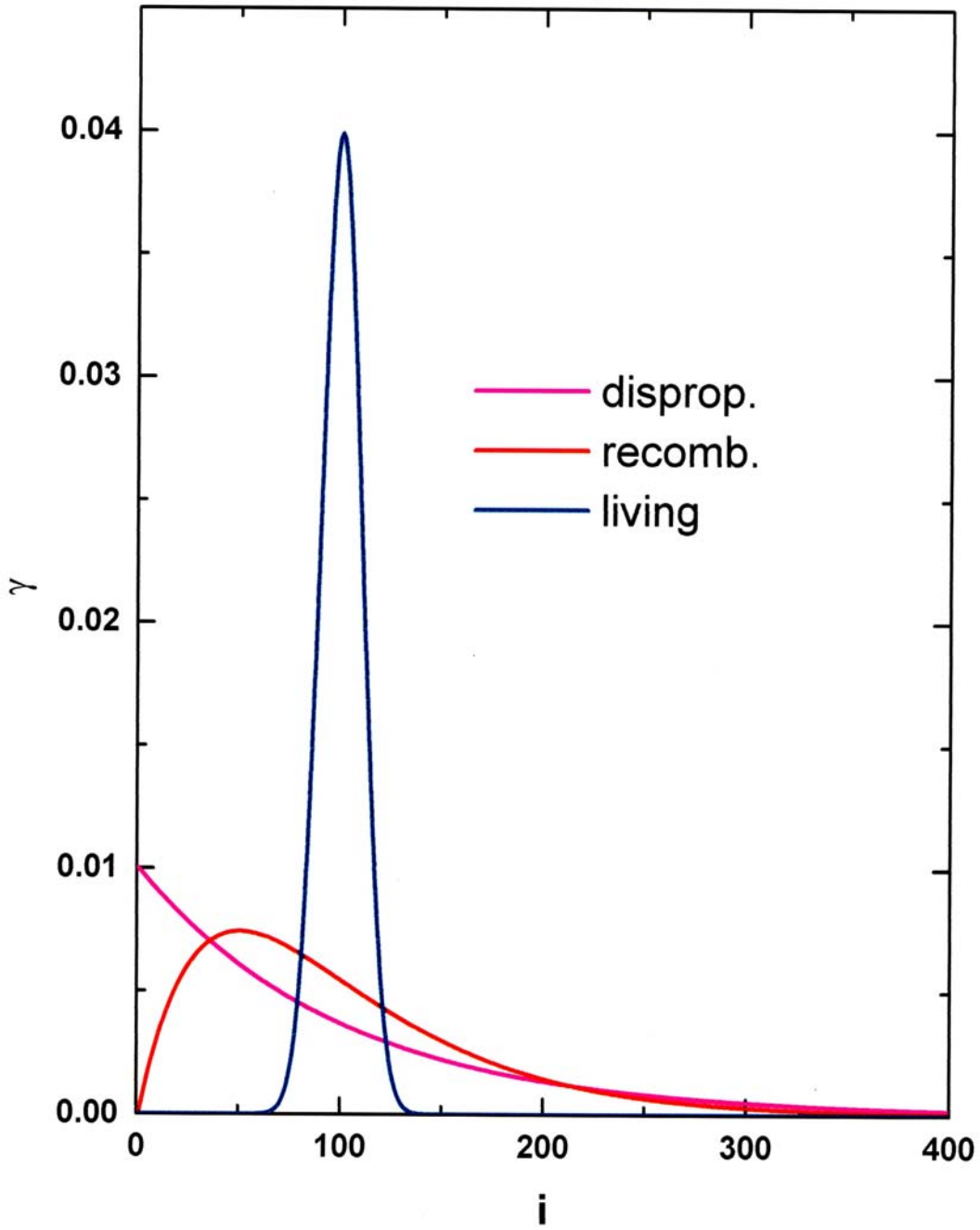
polidiszperzitási index

N_w/N_n az eloszlás szélességére jellemző

diszproporcionálódás: $N_w/N_n \approx 2$

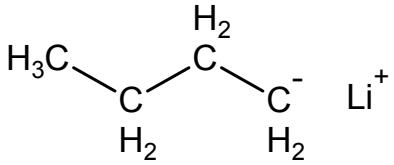
rekombináció: $N_w/N_n \approx 3/2$

Polimerek differenciális eloszlásfüggvénye



A polimerláncok eloszlásfüggvénye élő polimerizáció esetén:

ionos polimerizáció
a Coulomb taszítás miatt nincs lánczáródás
tipikus iniciátor: butillitium:



az inicializálás és a láncnövekedés időben elkülönül
Poisson eloszlás:

$$\gamma_i^{(l)} \approx \frac{\exp(i - N_n)}{\sqrt{2\pi(i-1)}}\left(\frac{N_n}{i-1}\right)^{i-1}$$

az átlagos polimerizációfok a monomer- és az iniciátorkoncentrációk hányadosa: $N_n = m/x$

2.3. Polikondenzáció

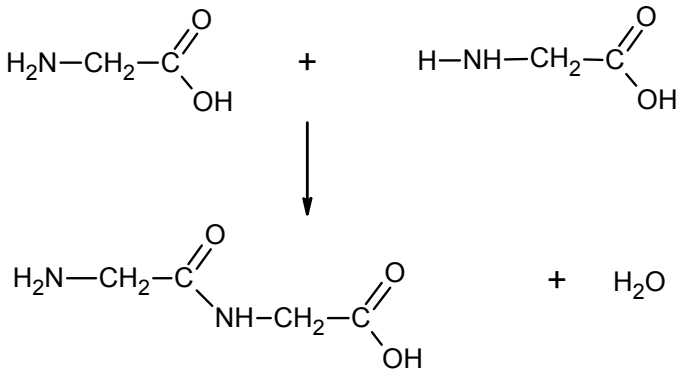
heteroatomot (O, N, S) is tartalmazó vázak képződése
kis molekulájú melléktermék (Pl: H_2O) is képződik
egyensúlyi reakció
lépcsős mechanizmus:
minden lépésben stabil molekula képződik
a képződött polimer molekulák egymással is reagálnak
a láncok mindkét vége növekszik
a polimerizációfok időben nő
kétféle funkciós csoport reagál egymással
szubsztitúciós reakció

homo-polikondenzáció

a két különböző funkciós csoport ugyanazon a monomeren van

$$\text{a-M-b} + \text{a-M-b} \leftrightarrows \text{a-M}_2\text{-b} + \text{ab}$$
$$\text{a-M}_2\text{-b} + \text{a-M-b} \leftrightarrows \text{a-M}_3\text{-b} + \text{ab}$$
$$\text{a-M}_2\text{-b} + \text{a-M}_2\text{-b} \leftrightarrows \text{a-M}_4\text{-b} + \text{ab}$$
$$\text{a-M}_i\text{-b} + \text{a-M-b} \leftrightarrows \text{a-M}_{i+1}\text{-b} + \text{ab}$$
$$\text{a-M}_i\text{-b} + \text{a-M}_j\text{-b} \leftrightarrows \text{a-M}_{i+j}\text{-b} + \text{ab}$$

Pl. glicin polikondenzációja:



hetero-polikondenzáció

a különböző funkciós csoportokat különböző monomerek tartalmazzák

a-A-a + b-B-b ⇆ a-AB-b + ab

a-AB-b + a-A-a ⇆ a-ABA-a + ab

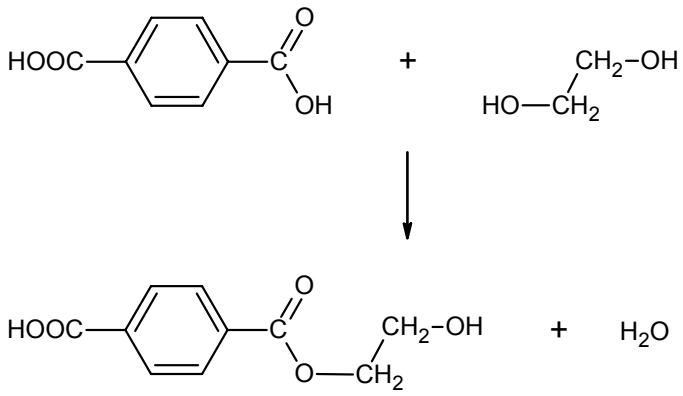
a-AB-b + b-B-b ⇆ b-BAB-b + ab

AB szabályosan váltakozik (alternáló kopolimer)

3 eltérő végződésű lánc alakul ki

a polimerizációfok függ a monomerek arányától

Pl. tereftálsav és etilénglikol polikondenzációja:



A polimermolekulák eloszlásfüggvénye

homo-polikondenzáció

n_0 : a kezdetben jelenlévő összes molekula száma

n : egy t időpontban jelenlévő összes molekula száma

reakciófok: a reakció előrehaladásának mértéke:

$$r = (n_0 - n)/n_0$$

r : annak a valószínűsége, hogy egy a (vagy b) funkciós csoport már elhasználódott

(1 - r) : annak a valószínűsége, hogy az adott funkciós csoport még nem lépett reakcióba

az i polimerizációfokú molekula (i - 1) elreagált és 1 reagálatlan funkciós csoportot tartalmaz:

$$n_i = n(1 - r)r^{i-1}$$

$$\gamma_i = n_i/n = (1 - r)r^{i-1}$$

az eloszlás megegyezik a polimerizációs reakcióra diszproporcionálódásos lánczáródás esetén kapott eloszlással

hetero-polikondenzáció

sztöchiometrikus monomerarány esetén ugyanaz, mint az előző

homo-polikondenzáció:
analóg kombinatorikai feladat:
n_0 golyó (monomer) egy-egy dobozban (funkciós csoport)
lépésenként 2 dobozt kiválasztunk, tartalmukat átöntjük az egyik dobozba (polimer), a felesleges dobozt (kilépő kis molekula) eldobjuk
amikor n doboz marad, vizsgáljuk az egyes dobozokban lévő golyók számának (polimerizációfok) eloszlását
r a polikondenzációhoz hasonlóan definiálható
ha $1 \ll n \ll n_0$, akkor a polikondenzációval azonos eloszlást kapunk
tipikus értékek: $n_0=10^{23}$, $n=10^{19}$, $\rightarrow$ r=0.9999, $N_n=10000$

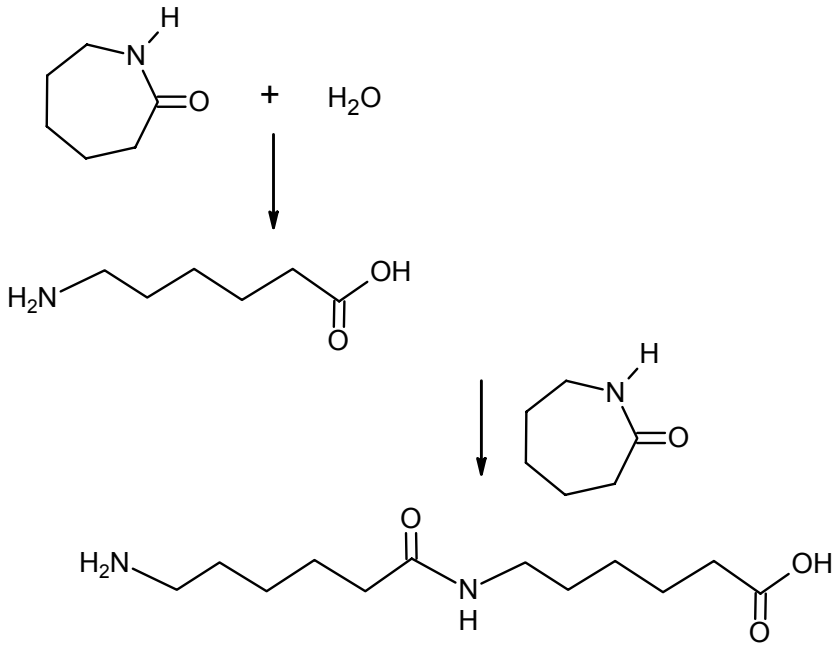
2.4. Poliaddíció

átmenet a polimerizáció és a polikondenzáció között
addíció, a polimerizációhoz hasonlóan
lépcsős reakció, mint a polikondenzáció
jellegzetes lépés a végcsoportok átrendeződése

$$ab + M \rightarrow a\text{-}M\text{-}b$$
$$a\text{-}M\text{-}b + M \rightarrow a\text{-}M_2\text{-}b$$
$$a\text{-}M_i\text{-}b + M \rightarrow a\text{-}M_{i+1}\text{-}b$$

az élő polimerizációhoz hasonló mechanizmus
Poisson eloszlás, ha a párhuzamos polikondenzáció elhanyagolható

Pl. kaprolaktám poliaddíciója víz hatására:



3. A POLIMEREK KÉMIAI SZERKEZETE

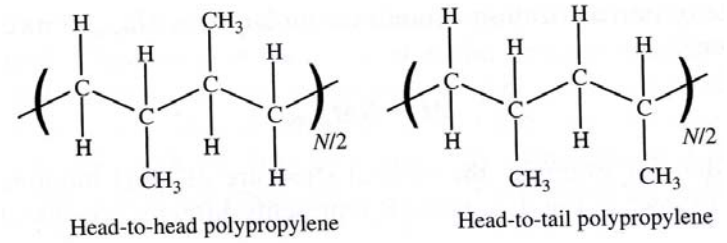
3.1.Konstitúció

az atomok molekulán belüli kapcsolódási viszonyai
polimereknél: a monomer egységek:
típusa
kapcsolódási sorrendje
száma

homopolimer

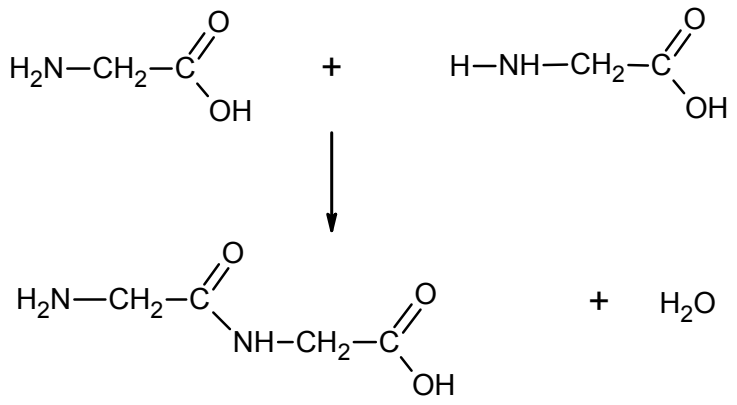
egyféle monomer egység
szimmetrikus monomer egység: a kémiai szerkezetet
a monomer egységek típusa
és száma jellemzi
aszimetrikus monomer egység: a kapcsolódás irányát is
ismerni kell: fej-láb kapcsolódás
fej-fej (láb-láb) kapcsolódás

polimerizáció: mindkét kapcsolódás lehetséges



Head-to-head polypropylene Head-to-tail polypropylene

polikondenzáció: csak fej-láb kapcsolódás lehetséges:



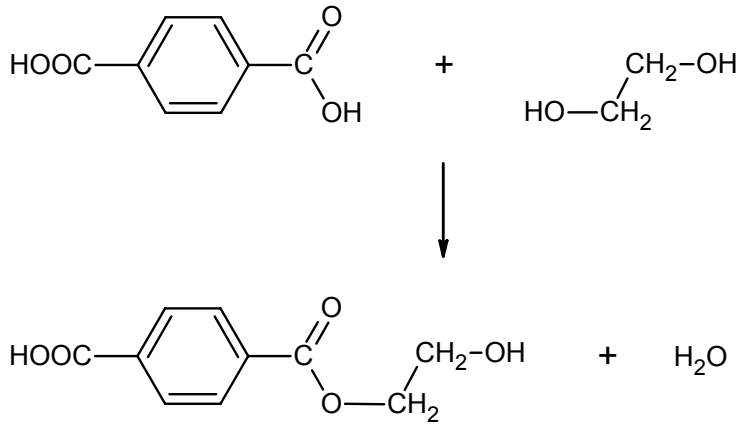
kopolimer

legalább 2 különböző monomer egység

a kapcsolódási sorrendet is meg kell adni

alternáló: -ABABABABAB-

hetero-polikondenzációnál mindig ez képződik:



statisztikus: -ABBABAAABA-

blokk-: -AAAABBAAABBBB-

ojtott: -AAAAAAAAAAAAAA-

BBBBB BBBBBBBBBBB

B-t utólag polimerizálják A-hoz

3.2. Dimenzionalitás, alak

a monomerek funkcionalitásától függ

lineáris

kétfunkciós monomerekből épül fel
az oldalcsoportok mérete a monomerekével összemérhető

elágazó

három- vagy többfunkciós monomereket is tartalmaz
hurkok nem alakulnak ki

fésűs

az oldalláncok mérete lényegesen kisebb a főláncénál

csillagszerű

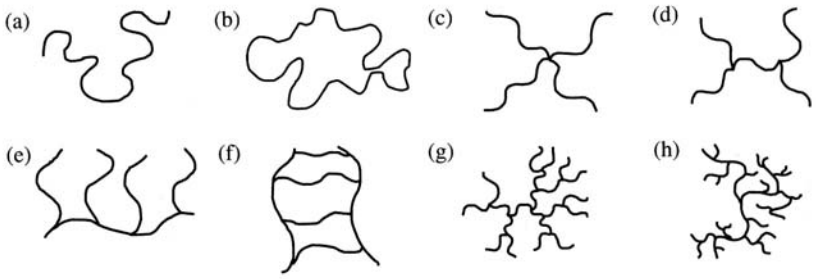
nincs kitüntetett főlánc

dendrimer

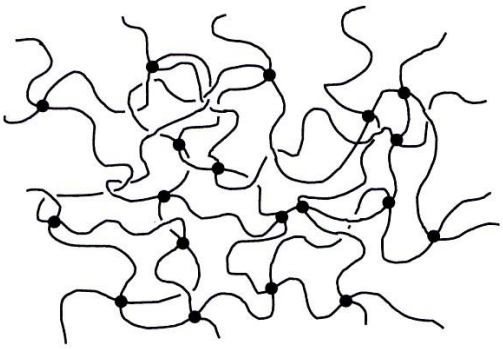
hierarchikusan elágazó, fa alakú

térhálós

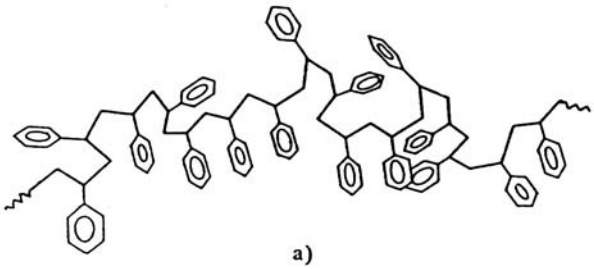
a három- vagy többfunkciós monomerek nemcsak leágazásokat hoznak létre, hanem az egyes láncokat is összekötik
polikondenzációs reakciókra jellemző
általában 3D, ritkán 2D térháló alakul ki
a molekula hagyományos fogalma értelmét veszti
a térháló a hálóláncok hosszával jellemezhető



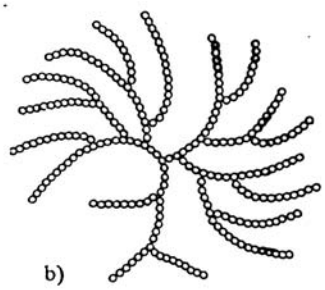
Examples of polymer architectures: (a) linear; (b) ring; (c) star; (d) H; (e) comb; (f) ladder; (g) dendrimer; (h) randomly branched.



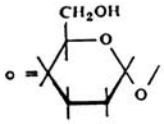
Schematic architecture of a polymer network, with the dots indicating crosslinks.

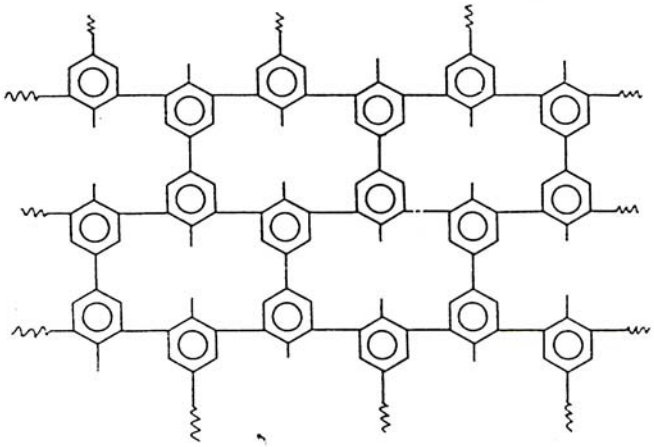


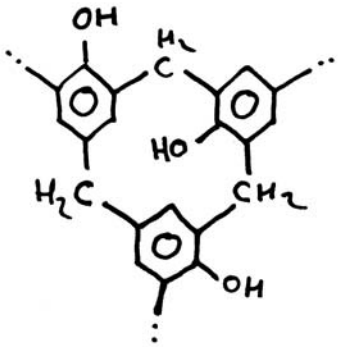
a)



b)







c)

2.1. ábra. Lineáris (*a*), elágazó (*b*) és térhálós (*c*) polimer szerkezetének változatos képe
a) polisztirol; *b)* glikogén és *c)* bakelit

4. A POLIMEREK TÉRSZERKEZETE:

KONFIGURÁCIÓ

lokális térszerkezet
a vázatomokhoz kapcsolódó csoportok egymáshoz képesti térbeli elhelyezkedése

4.1. A térszerkezet leírása

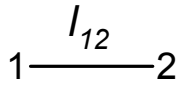
Descartes koordináták

n atom → 3n-6 belső szabadsági fok
3n-6 Descartes koordináta
kényelmetlen, nem szemléletes

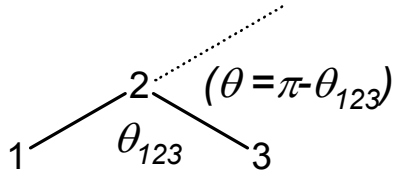
Belső koordináták

n atom → 3n-6 belső szabadsági fok
3n-6 belső koordináta
a lokális szimmetriát és kötésviszonyokat tükrözi
előállítás: a Descartes koordináták lineáris kombinációiból

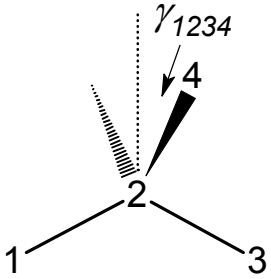
kötéshossz: $l_{12}=|\underline{r}_2-\underline{r}_1|$

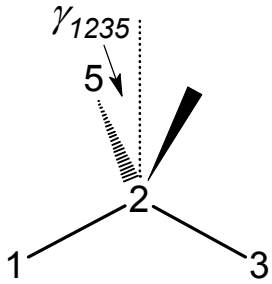


kötésszög: $\theta_{123}=\angle(2,1),(2,3)$



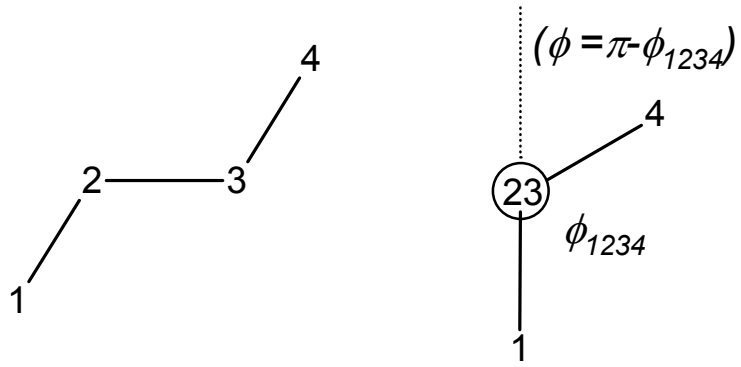
síkból való kihajlás szöge, out of plane szög: $\gamma_{1234}=\angle(2,4),(1,2,3)$





$\gamma_{1235}=-\gamma_{1234}$

torziós szög, rotációs szög, diéderes szög: φ_{1234}= <(1,2,3),(2,3,4)



4.2. Sztereoizoméria

azonos konstitúció, különböző konfiguráció

cis-trans izoméria

hármas koordinációjú (sp^2) vázatomok
π-kötések körüli gátolt rotáció

cis: φ_{1234}= 0° ***trans:*** φ_{1234}= 180°

takticitás, optikai izoméria

négyes koordinációjú (sp^3) vázatomok
feltétel: aszimmetrikus vázatomok jelenléte
tükörképi párok, enantiomerek képződnek

Vinil polimerek

minden második vázatomon van oldalcsoport
a konfiguráció a polimer képződésekor alakul ki
három tipikus konfiguráció:

izotaktikus

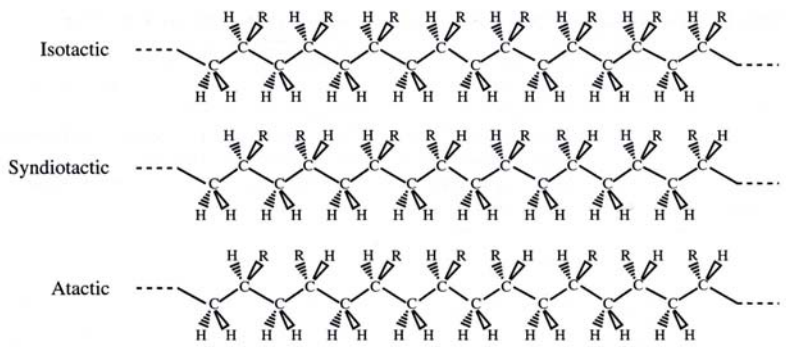
azonos oldalcsoportok a nyújtott váz síkjának azonos oldalán, $\gamma_i = \gamma_j$

szindiotaktikus

az oldalcsoportok a sík két oldalán szabályosan váltakoznak, $\gamma_{i+1} = -\gamma_i$

ataktikus

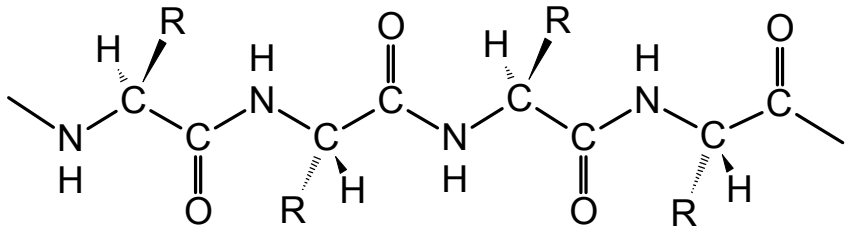
az oldalcsoportok konfigurációja szabálytalan



Tacticities of vinyl polymers, illustrated with all backbone carbons in the plane of the page and with H and R groups pointing either into or out from the page.

Fehérjék:

minden harmadik vázatomon van oldalcsoport
a monomer konfigurációja megmarad a polimerben
a természetben egyféle konfiguráció valósul meg:



AZ ISMERTEBB POLIMEREK OSZTÁLYOZÁSA A KONSTITÚCIÓ ÉS A KONFIGURÁCIÓ ALAPJÁN

Szénvázas polimerek

polietilén

polibutadién
poliacetilén
karbin

vinilpolimerek

polipropilén
polivinilklorid, PVC
poliakrilnitril
polisztirol
polivinilalkohol

egyéb szénvázas polimerek

poliizobutilén
poli(metil-metakrilát), plexi
poli(cis-1,4-izoprén), kaucsuk, természetes gumi
poli(trans-1,4-izoprén), guttapercha
poli(tetrafluor-etilén), teflon, PTFE
poli(parafenilén)
polidiacetilének

Heteroatomot is tartalmazó láncok

poliéterek: [-C_n-O-]--

poli(oxi-etilén)

poliszaharidok

keményítő
cellulóz

poliészterek: [-C_n-C(O)-O-]

poli(etilén-tereftalát), terilén

polikarbonátok: [-C_n-O-C(O)-O-]

poliamidok: [-C_n-C(O)-N(H)-

[-C(O)-N(H)-C_5-C(O)-N(H)-C_5-], Nylon-6
[-C(O)-N(H)-C_6-N(H)-C(O)-C_4-], Nylon-6,6
az alapváz mindkét esetben: [-C_6-N-C_6-N-]

polipeptidek (n=1)

fehérjék

poliuretánok: [-C_n-N(H)-C(O)-O-]

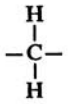
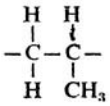
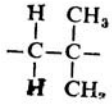
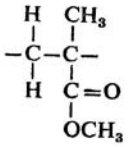
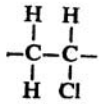
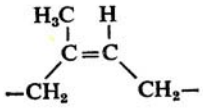
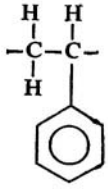
polisziloxánok: [-Si(R1)(R2)-O-

poli(dimetil-sziloxán), szilikon

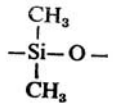
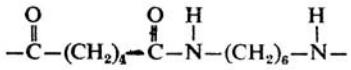
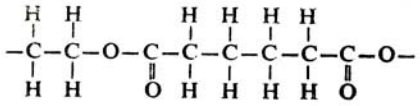
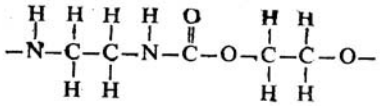
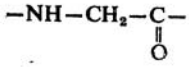
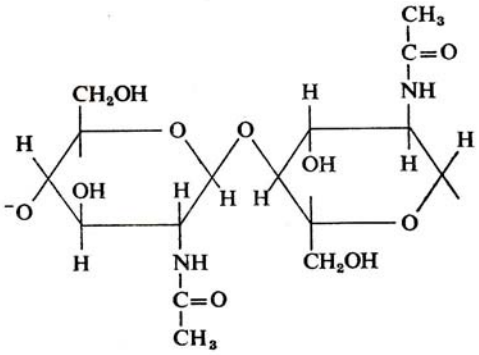
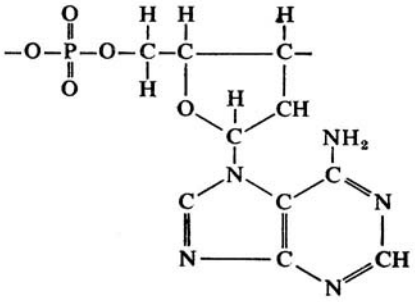
konjugált kötésűek:

polipirrol
politiofén
polianilin

2.2. táblázat. Néhány közismert polimer monomer egységének kémiai szerkezete

Monomer egység	Polimer	Elnevezés vagy ismertebb márkanév
	polietilén	polietilén
	polipropilén	polipropilén
	poliizobutilén	poliizobutilén
	poli(metil-metakrilát)	plexi
	poli(vinil-klorid)	PVC
	poli(tetrafluor--etilén)	teflon
	poli(*cisz*-1,4--izoprén)	természetes gumi
	polisztirol	polisztirol

2.2. táblázat folytatása

Monomer egység	Polimer	Elnevezés vagy ismertebb márkanév
	poli(dimetil-szilioxán)	szilikon
	poli(hexametilén-adipamid)	nylon
	poli(etilén-adipát)	poliészter
	poli(etilén-izocianát)	poliuretán
	poliglicin	poliglicin
	poli[β-(1,4)-N-acetil-D-glükozamin]	kitin
	poliadenilsav	poliadenilsav

5. A POLIMEREK TÉRSZERKEZETE:

KONFORMÁCIÓ

a térszerkezet változó része (idő, hőmérséklet függvényében)
térszerkezet: $\{\mathbf{L}, \mathbf{\Theta}, \mathbf{\Gamma}, \mathbf{\Phi}\}$

$L=\{\ldots l_i \ldots\}$, $\mathbf{\Theta}=\{\ldots \theta_i \ldots\}$, $\mathbf{\Gamma}=\{\ldots \gamma_i \ldots\}$, $\mathbf{\Phi}=\{\ldots \varphi_i \ldots\}$

konstitució és konfiguráció: $\{\mathbf{L}, \mathbf{\Theta}, \mathbf{\Gamma}, \mathbf{\Phi}_r\}$

$\mathbf{\Phi}_r$: rögzített torziós szögek, Pl: kettős kötések

konformáció: $\{\mathbf{\Phi}_v\}$ szabadon változó torziós szögek

Pl: n atomos lineáris polimer lánc: 3n-6 belső koordináta

n-1 rögzített kötéshossz, $\mathbf{L}=\{l_1 \ldots l_{n-1}\}$

n-2 rögzített kötésszög, $\mathbf{\Theta}=\{\theta_1 \ldots \theta_{n-2}\}$

n-3 változó torziós szög, $\mathbf{\Phi}=\{\varphi_1 \ldots \varphi_{n-3}\}$

globális konformáció: $\mathbf{\Phi}$ adott értékével jellemezhető szerkezet

lokális konformáció: φ_i adott értékével jellemezhető szerkezeti részlet

5.1. Konformációs analízis

hengerszimmetrikus σ-kötések:

a torziós szögek akadály nélkül változhatnának

a nemkötő kölcsönhatások miatt:

a rotáció részben gátolt

az összenergia függ a torziós szögektől

konformációs energia

az összenergia torziós szögekkel változó része:

$$E_{conf}=E_{tot}(\mathbf{\Phi})-E_{tot}(\mathbf{\Phi_0})$$

$\mathbf{\Phi_0}$: a globális minimumhoz tartozó konformáció

konformációs izomer, vagy konformer

a konformációs energia lokális minimumaihoz tartozó konformációk

konformációs analízis

a konformációs energia meghatározása és az egyes konformerek keresése

5.2. Polimerek konformációs analízise

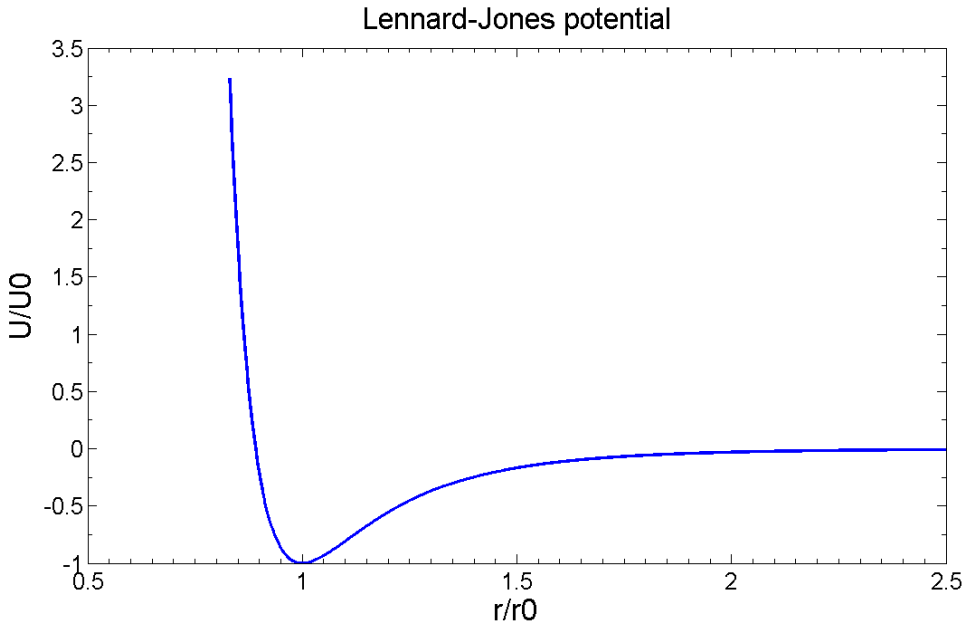
több ezer atom:

kvantumkémiai módszerrel $E(\mathbf{\Phi})$ nem határozható meg

force field módszer, molekulamechanika
E(**Φ**) meghatározása empirikus párpotenciálokkal

nemkötő kölcsönhatások:
elektrosztatikus
hidrogén-híd
van der Waals típusú kölcsönhatások

Lennard-Jones potenciál: $U(r)=U_0[(r/r_0)^{-12}-2(r/r_0)^{-6}]$



r_0: a nemkötő atompárok van der Waals sugarainak összege

2.3. táblázat. Néhány, molekulában kötött atom van der Waals-sugara

Atom	H	C	O	F	Cl	Br	J	CH_3^-
Sugár, nm	0,12	0,17	0,14	0,135	0,18	0,195	0,215	0,20

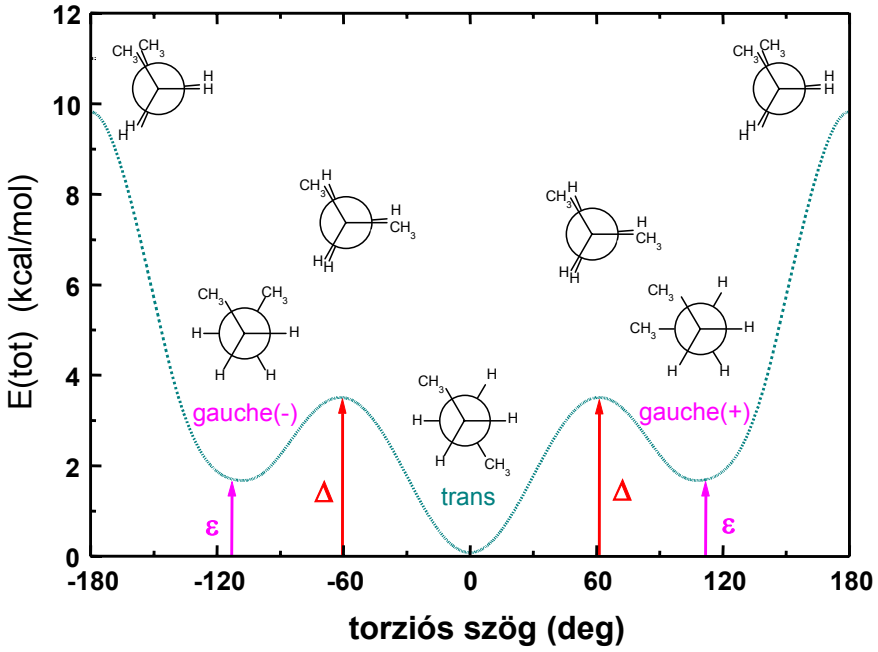
Nemkötő atompárok egy molekulán belül:
negyedik szomszéd, (1-5 kölcsönhatás) vagy annál távolabbi

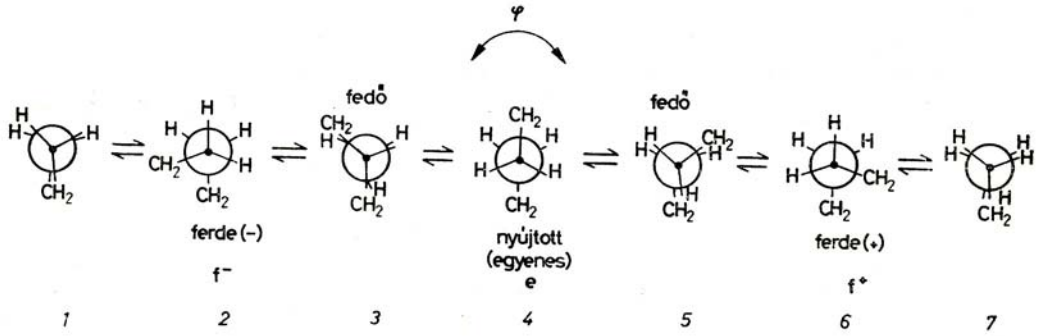
harmadik szomszéd, (1-4 kölcsönhatás):
részben nemkötő
Lennard-Jones potenciál leskálázva
+ torziós potenciál

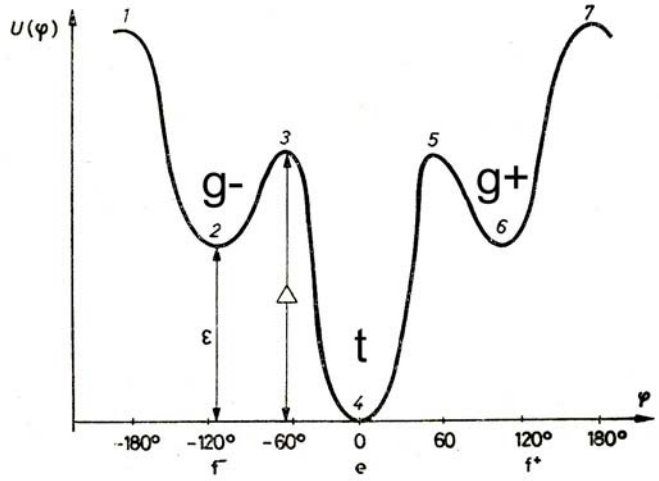
E(**Φ**) adott **Φ** esetén polimerekre is meghatározható,
de a minimumhelyek keresése több ezer dimenziós térben nem lehetséges

5.3. Modellanyagok konformációs analízise

Az n-bután konformációi







2.10. ábra. Az *n*-butánnal ekvivalens láncrész konformációs energiája a torzió-szög függvényében