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

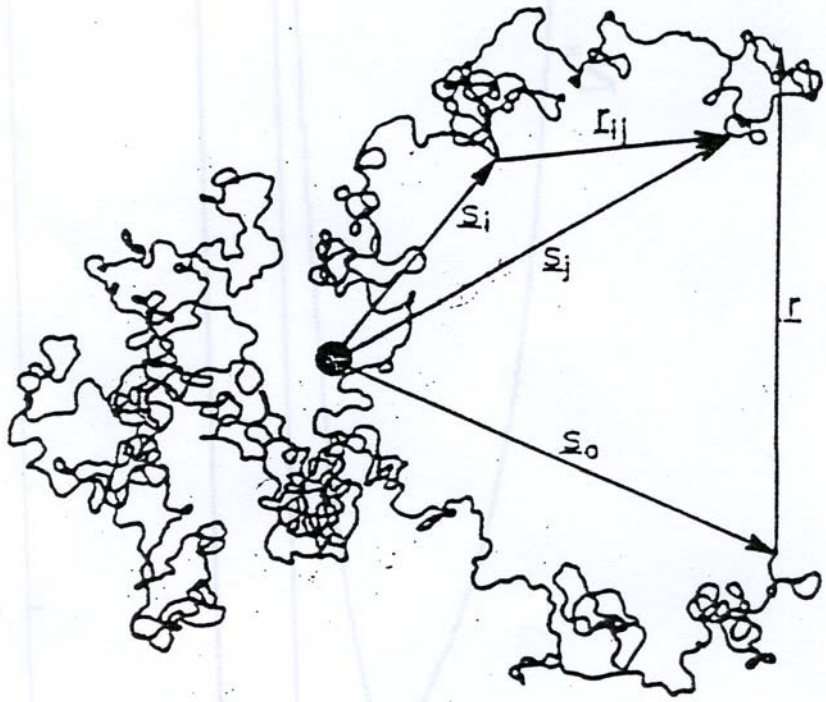
Ajánlott irodalom:

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

6. AZ IDEÁLIS POLIMER GOMBOLYAG



Az $N = 10^3$ egységből álló polietilén molekula statisztikus gombolyagának számítógép segítségével meghatározott alakja egy adott pillanatban. A ● a gombolyag tömegközéppontját jelöli

6.1. Polimer gombolyag mezoszkópikus szerkezetének jellemzése

folytonosan változó alakú gombolyag
a fizikai tulajdonságok az átlagos mérettől, alaktól függnek

N+1 tömegpontból felépült lánc (0 – 1 – 2 - ... – N-1 – N)
$\underline{s}_i$ sugárvektor: a tömegközéppontból az *i* tömegpontba mutat

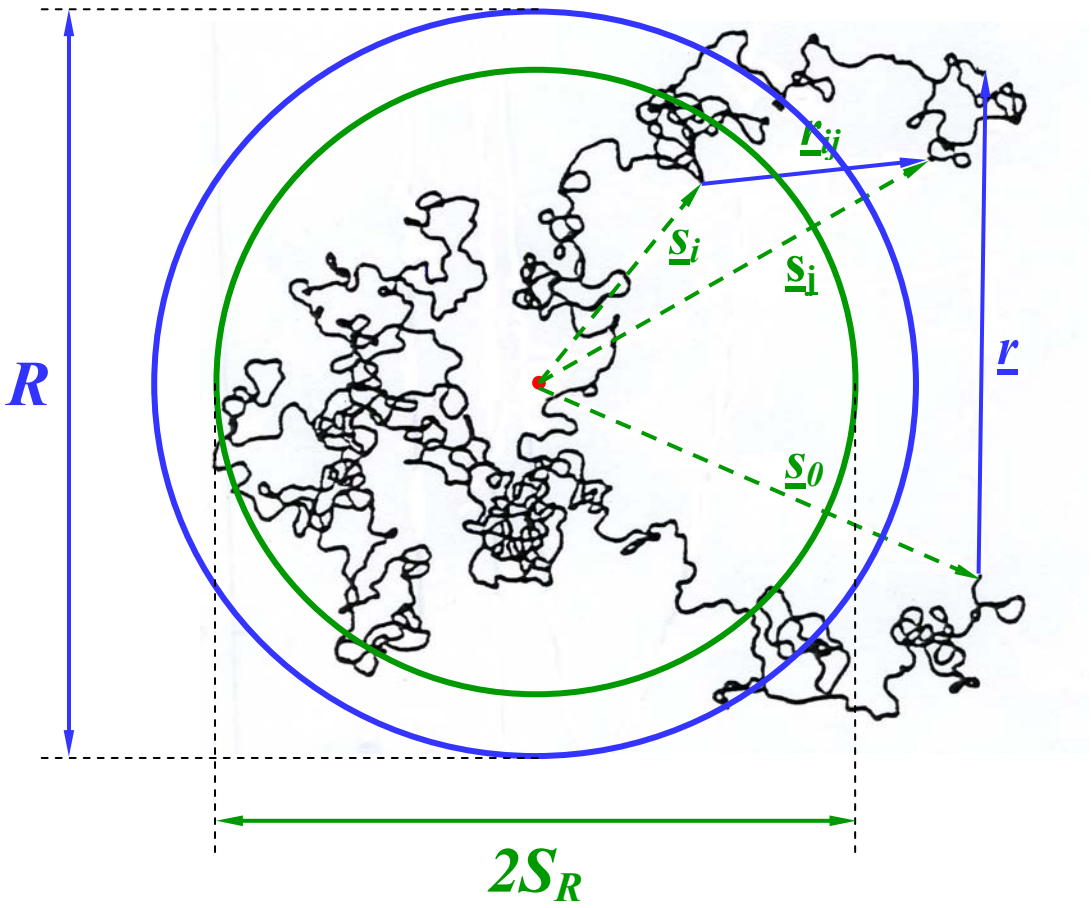
s: egy molekula átlagos sugara: $s^2 = \frac{1}{N+1}\sum_{i=0}^{N}\underline{s}_i^2$

közepes összecsavarodottság,
tehetetlenségi sugár: $S_R = \left\langle s^2 \right\rangle^{1/2}$

$\underline{r}_i$ láncvektor az *i*-1 tömegpontból az *i*-be mutat
$\underline{r}$ láncvégvektor a lánc kezdőpontjából a végpontjába mutat

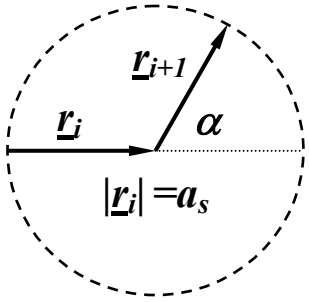
átlagos láncvégtávolság $R = \left\langle \underline{r}^2 \right\rangle^{1/2}$

R és S_R a gombolyag méretét jellemzi
további jellemző: $p(\underline{r})$ a láncvégvektor eloszlásának valószínűségi sűrűségfüggvénye



6.2. Ideális makromolekula közelítés, szegmensmodell:

N_s: szegmensek száma (N_s+1 tömegpont)
a_s: szegmenshossz
szegmensek térfogata 0
geometriai kényszer:
a kezdő- és végpontok egymáshoz rögzítettek
ideálisan flexibilis:
szabadon forog az előző végpontja körül



R meghatározása:

a láncvégvektor az elemi láncvektorok összege

$$\underline{r} = \sum_{i=1}^{Ns} \underline{r}_i \qquad \langle \underline{r} \rangle = 0$$

$$\underline{r}^2 = \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_s} \underline{r}_i \underline{r}_j = \sum_{i=1}^{N_s} \underline{r}_i^2 + 2\sum_{i<j} \underline{r}_i \underline{r}_j =$$

$$= a_s^2 N_s + 2a_s^2 \sum_{i<j} \cos\alpha_{ij} \qquad \langle \cos\alpha_{ij} \rangle = 0$$

a 2. tag eltűnik: véletlen vektorok skalár szorzatainak összege

$$R = a_s N_s^{1/2}$$

hasonló eredmény a lánc fragmenseire: $R(i,j) = a_s |j-i|^{1/2}$

alaki hasonlóság, fraktális jelleg
fraktál dimenzió: D=2

R és S_R kapcsolata:

lineáris polimer: $S_R = \frac{1}{\sqrt{6}} R$

k ágú csillagpolimer,
áganként N szegmens: $S_R(k,N) = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3k}\right)^{1/2} R(N)$

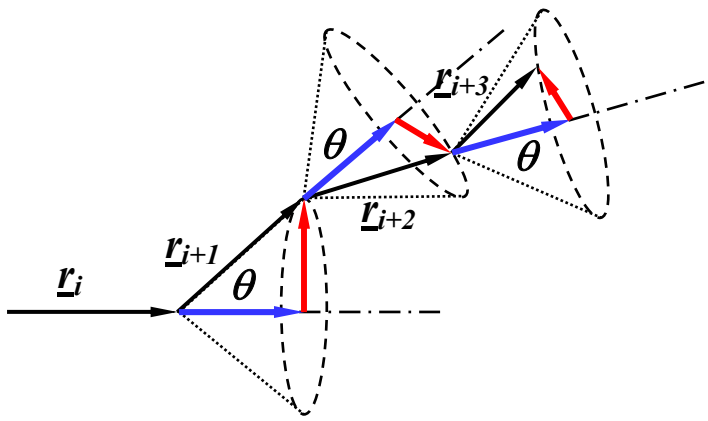
6.2.1. Egyszerű, vagy primitív szegmensmodell:
szegmens → monomer egység (szomszédos vázatomok)
láncvektor → kötésvektor

$a_s = l \qquad N_s = N \qquad R = R_0 \qquad R_0 = lN^{1/2}$

túlzott egyszerűsítés, alsó becslés

6.2.2. Vegyértékszögek hatása:

rögzített vegyértékszögek
szabadon változó torziós szögek
korlátozott flexibilitás:
θ félnyílásszögű kúp alapkörén forog az előző kötés végpontja körül
θ a vegyértékszög kiegészítő szöge



$\underline{r}^2$ meghatározásánál a vegyes tagok a korreláció miatt nem tűnnek el:

$$2\sum_{i<j}\underline{r}_i\underline{r}_j=\sum_{i=1}^{N-1}\left(\underline{r}_i\underline{r}_{i+1}+\underline{r}_i\underline{r}_{i+2}+\ldots+\underline{r}_i\underline{r}_N\right)$$

$\underline{r}_{i+k}$ felbontása $\underline{r}_{i+k-1}$ irányú és arra merőleges komponensekre
a merőleges komponensek kiátlagolódnak
a megmaradó járulékok:

$$\left\langle\underline{r}_i\underline{r}_{i+1}\right\rangle=l^2\cos\theta$$

$$\left\langle\underline{r}_i\underline{r}_{i+2}\right\rangle=l^2\cos^2\theta$$

.....

.....

$$\left\langle\underline{r}_i\underline{r}_N\right\rangle=l^2\cos^{N-i}\theta$$

$$2\sum_{i<j}\underline{r}_i\underline{r}_j=2l^2\left[\cos\theta+\cos^2\theta+\ldots\ldots+\ldots\ldots+\cos^{N-1}\theta\right]+ \qquad \text{(i=1)}$$

$$+\left[\cos\theta+\cos^2\theta+\ldots\ldots+\cos^{N-2}\theta\right]+ \qquad \text{(i=2)}$$

.....

.....

$$+\left[\cos\theta\right] \qquad \text{(i=N-1)}$$

soronként különböző hosszúságú mértani sorozatok összege:

$$2\sum_{i<j}\underline{r}_i\underline{r}_j=2l^2\cos\theta\left[\frac{1-\cos^{N-1}\theta}{1-\cos\theta}+\frac{1-\cos^{N-2}\theta}{1-\cos\theta}+\ldots\ldots+\frac{1-\cos\ \theta}{1-\cos\theta}\right]$$

$$2\sum_{i<j}\underline{r}_i\underline{r}_j = 2l^2\frac{\cos\theta}{1-\cos\theta}\left[N-\left(1+\cos\theta+.....+\cos^{N-2}\theta+\cos^{N-1}\theta\right)\right]$$

$$2\sum_{i<j}\underline{r}_i\underline{r}_j = 2l^2\frac{\cos\theta}{1-\cos\theta}\left[N-\frac{1-\cos^N\theta}{1-\cos\theta}\right]$$

$$R_\theta^2 = l^2N+2l^2\frac{\cos\theta}{1-\cos\theta}\left[N-\frac{1-\cos^N\theta}{1-\cos\theta}\right]$$

ha $\quad N(1-\cos\theta)>>1$

$$R_\theta = l\left(\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}\right)^{1/2}N^{1/2} = \left(\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}\right)^{1/2}R_0$$

szokásos σ-kötésű láncok:

$\cos\theta \approx 1/3 \quad R_\theta \approx \sqrt{2}R_0$

6.2.3. Torziós szögek hatása:

gátolt rotáció, nem minden konformáció egyenlő valószínűségű
újabb hossznövelő faktor
az átlagos torziós szögtől függ
a kötésszögek hatásához hasonló

$$R_{\theta,\varphi} = l\left(\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}\cdot\frac{1+\langle\cos\varphi\rangle}{1-\langle\cos\varphi\rangle}\right)^{1/2}N^{1/2} =$$

$$= \left(\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}\cdot\frac{1+\langle\cos\varphi\rangle}{1-\langle\cos\varphi\rangle}\right)^{1/2}R_0$$

a konformációk hőmérsékletfüggése miatt R is hőmérsékletfüggő:

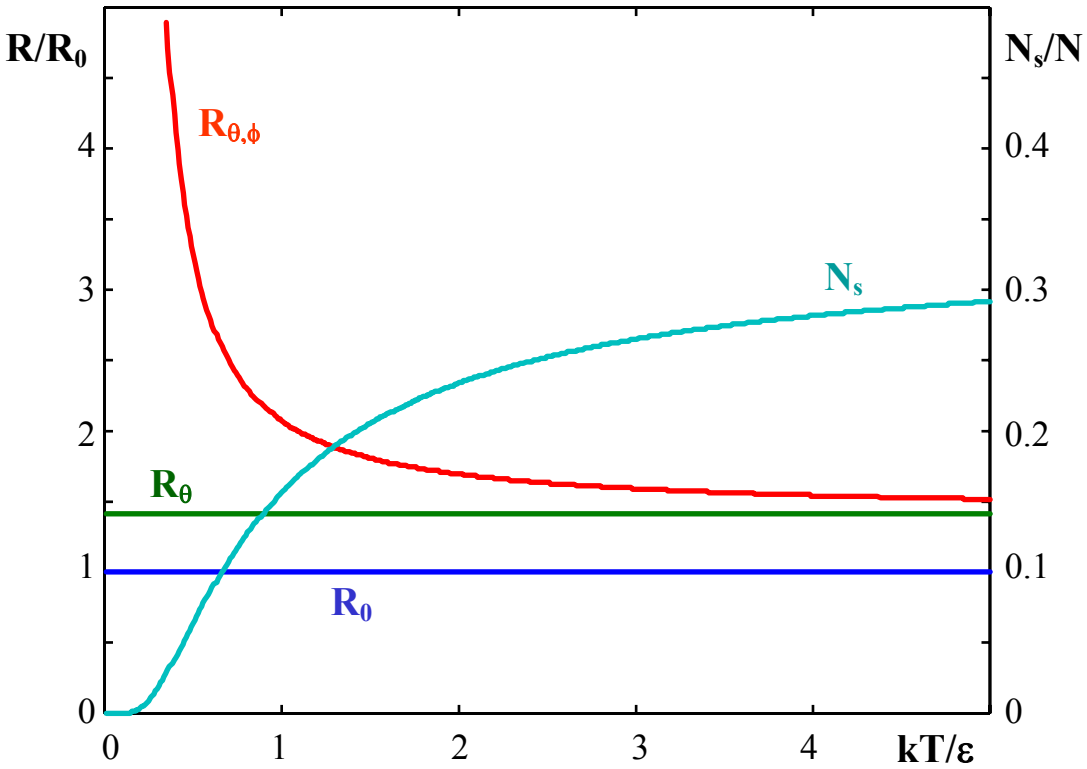
$$\langle \cos\varphi \rangle = \frac{\int_{-\pi}^{\pi} \cos\varphi \cdot e^{-E(\varphi)/kT} d\varphi}{\int_{-\pi}^{\pi} e^{-E(\varphi)/kT} d\varphi}$$

3 állapotú közelítésben: (trans: φ=0°, gauche±: φ≈±120°)

$$\langle \cos\varphi \rangle = \frac{1 + 2(-1/2) \cdot e^{-\varepsilon/kT}}{1 + 2 \cdot e^{-\varepsilon/kT}}$$

$$R_{\theta,\varphi} = \left(\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \cdot \frac{1}{3} \cdot \left(1 + 2 \cdot e^{\varepsilon/kT}\right) \right)^{1/2} R_0 = \left(\frac{2}{3} \cdot \left(1 + 2 \cdot e^{\varepsilon/kT}\right) \right)^{1/2} R_0$$

A karakterisztikus arány és az ekvivalens szegmensszám hőmérsékletfüggése polietilénben



$T \to 0$, $R_{\theta,\varphi} \to \infty$, (az üvegesedés meggátolja)

$T \to \infty$, $R_{\theta,\varphi} \to R_\theta$, szabad forgás

6.2.4. Rövidtávú kölcsönhatások együttes hatása:
bonyolultabb modellek, Pl. izotaktikus, vagy szindiotaktikus láncok átlagos láncvégtávolságára is hasonló megoldást adnak
feltétel: csak rövid távú kölcsönhatások vannak (közeli szomszédok)
szokásos elnevezés: Θ állapot
közös jellemző:
R_Θ arányos a kötéshosszal és a kötésszám négyzetgyökével:

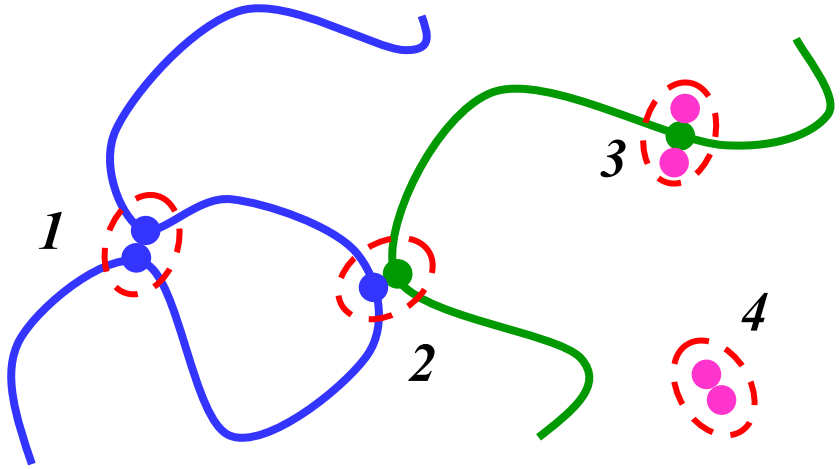
$$R_\Theta = C(T) l N^{1/2} = C(T) R_0$$

C(T) karakterisztikus arány
függ a hőmérséklettől,
vegyértékszögek, konformációs energia, kooperativitás együttes hatása összegződik benne
minél nagyobb, annál merevebb a lánc
kísérletileg is meghatározható
VIGYÁZAT! az irodalomban néha $C^2(T)$-t hívják karakterisztikus aránynak

6.2.4. A Θ állapot jellemzése

hosszútávú kölcsönhatások polimer rendszerekben:
1. saját monomer – saját monomer
2. saját monomer – idegen monomer
3. monomer – oldószer

fontos még:
4. oldószer –oldószer



egymással versengő van der Waals kölcsönhatások
plusz termikus mozgás
→ általában megszűnik az ideális állapot:
összeomlik, (effektív vonzás) vagy megduzzad (effektív taszítás) a gombolyag

Θ állapot:
a vonzó és taszító kölcsönhatások kompenzálják egymást
megmarad az ideális állapot
Példák:

a) alacsony hőmérséklet: (1) vonzás dominál → globula
magas hőmérséklet: (1) termikus taszítás dominál → duzzadt gombolyag
létezik egy Θ hőmérséklet, ahol ideális gombolyag marad

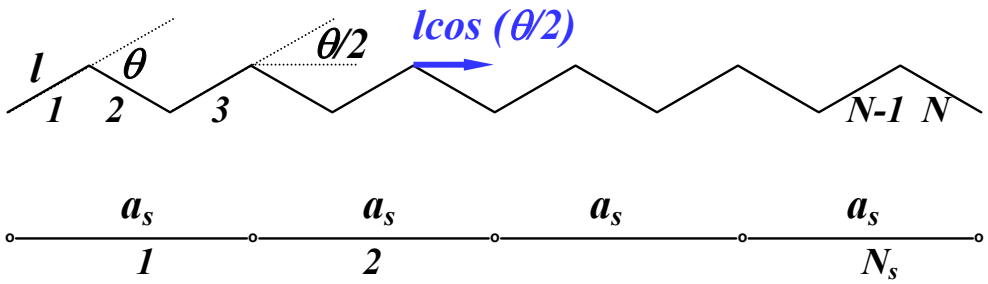
b) polimer olvadékokban (1) és (2) ellentétes hatása miatt mindig megvalósul a Θ állapot

c) rossz oldószer: (4) vonzás erősebb, mint (3)
→ kiszorítja a polimert az oldószer
→ globula
jó oldószer: (3) vonzás erősebb, mint (4)
→ duzzasztja a polimert az oldószer
oldószerkeverékek:
létezik egy Θ oldószer, amelyben ideális gombolyag marad

6.3. Ekvivalens szegmensmodell:

a C(T)-vel jellemzett, részben merev molekuláris polimer lánc helyettesítése egy ideálisan flexibilis lánccal (ekvivalens szegmenslánc, fantomlánc)
cél: elszakadás a molekuláris szerkezettől
a mezoszkópikus-, vagy nanoszerkezet egyszerű leírása
statisztikus tulajdonságok könnyebb értelmezése
követelmény: egyértelmű kapcsolat a molekuláris szerkezettel:
adja meg helyesen a gombolyag méretét és a nyújtott lánc hosszát

A nyújtott lánc molekuláris- és szegmensmodellje:



A molekuláris polimer lánc kapcsolata a vele ekvivalens szegmenslánccal:

	molekuláris polimer lánc	**ekvivalens szegmenslánc**
nyújtott lánc hossza	$R_m = lN\cos(\theta/2)$	$R_m = a_s N_s$
gombolyag átlagos láncvégtávolsága	$R_\Theta = C(T)lN^{1/2}$	$R_\Theta = a_s N_s^{1/2}$

ekvivalens szegmensszám: $$N_s = \frac{\cos^2(\theta/2)}{C^2(T)} N$$

ekvivalens szegmenshossz: $$a_s = \frac{C^2(T)}{\cos^2(\theta/2)} l$$

nyújtási arány: $$L_{\max} = R_m / R_\Theta = N_s^{1/2}$$

6.4. Láncvégvektor valószínűségi sűrűségfüggvénye:

láncvégvektor: nagy számú véletlen vektor összege
eloszlásfüggvény:
- centrális határeloszlás tétele alkalmazható
  - **Gauss eloszlás**
- analógia a bolyongási problémával:
  - szegmensszám → lépések száma
  - szegmenshossz → lépések hossza
  - 1D bolyongás eloszlásfüggvénye
  - általánosítás 3D-ra:
    - az egyes irányok függetlenek

$p(\underline{r})$ meghatározása az 1D bolyongási probléma alapján:

N: lépések száma, $N_{+/-}$: jobbra/balra lépések száma,
l: lépéshossz, x: elmozdulás

$$N = N_+ + N_- \qquad x = N_+ l - N_- l$$

$$N_+ = \frac{N}{2} + \frac{x}{2l} \qquad N_- = \frac{N}{2} - \frac{x}{2l}$$

$$\Omega(x) = \frac{N!}{N_+!N_-!} \qquad \Omega = 2^N$$

$$P(x) = \frac{\Omega(x)}{\Omega} = \frac{1}{2^N}\frac{N!}{N_+!N_-!} = \frac{1}{2^N}\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}+\frac{x}{2l}\right)!\left(\frac{N}{2}-\frac{x}{2l}\right)!}$$

$$\ln P(x) = \ln N! - \ln\left(\frac{N}{2}+\frac{x}{2l}\right)! - \ln\left(\frac{N}{2}-\frac{x}{2l}\right)! - N\ln 2$$

$$\ln N \approx (N+1/2)\ln N - N + N\ln(2\pi)^{1/2}$$

$$\ln P(x) = \ln\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} - \frac{1}{2}\left(N+\frac{x}{l}+1\right)\ln\left(1+\frac{x}{Nl}\right) - \frac{1}{2}\left(N-\frac{x}{l}+1\right)\ln\left(1-\frac{x}{Nl}\right)$$

$$\frac{x}{Nl} << 1 \qquad \ln\left(1+\frac{x}{Nl}\right) \approx \frac{x}{Nl} - \frac{1}{2}\left(\frac{x}{Nl}\right)^2$$

$$\ln P(x) = \ln\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} - \frac{x^2}{2Nl^2}$$

$$P(x) = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{x^2}{2Nl^2}\right)$$

minden második x érték nulla, attól függően, hogy N páros, vagy páratlan
ez a közelítések során elsikkadt
korrekció után az 1D sűrűségfüggvény:

$$p(x) = \frac{1}{2}P(x) = \left(\frac{1}{2\pi N}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{x^2}{2Nl^2}\right)$$

áttérés 3D-re:

a láncvégvektor eloszlásának valószínűségi sűrűségfüggvénye:
3D Gauss függvény:

$$p(\underline{r}) = \left(\frac{3}{2\pi R_\Theta^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3}{2R_\Theta^2}\underline{r}^2\right)$$

Értelmezés:
a lánc kezdőpontja az origóban,
p(r) megadja, hogy milyen valószínűséggel található a lánc végpontja egy tetszés szerinti irányba mutató *r* vektor végpontjának infinitezimális környezetében
maximumhely: $r_{max}=0$

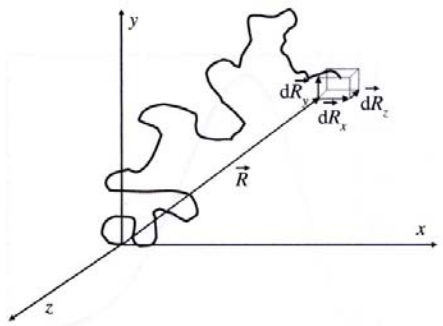
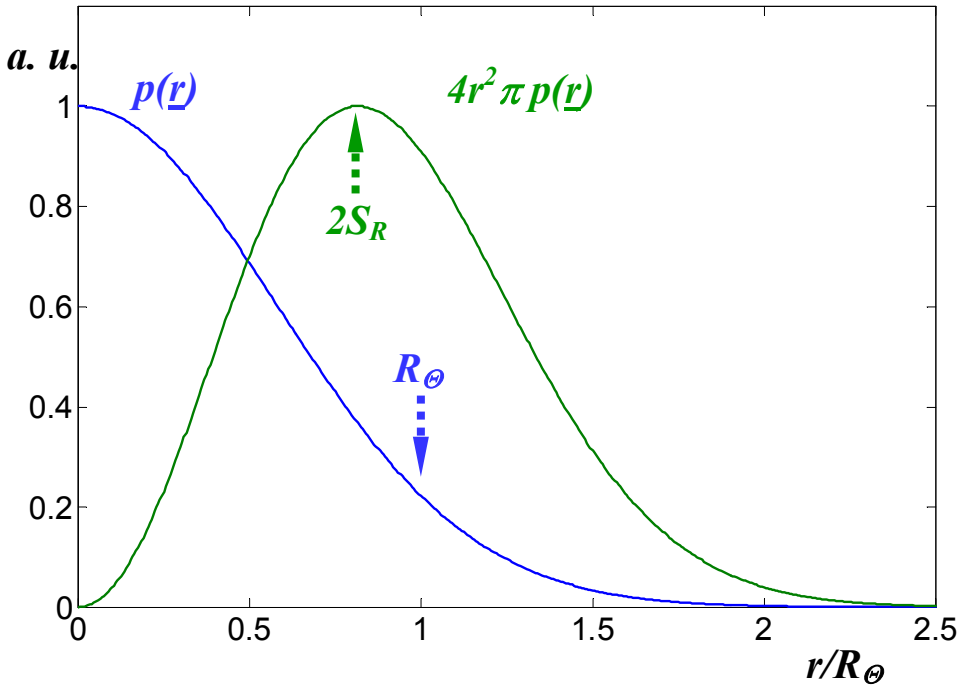


Fig. 2.11
One conformation of an ideal chain with one end at the origin and the other end within volume $dR_x\, dR_y\, dR_z$ of position $\vec{R}$.

radiális eloszlásfüggvény: $4r^2\pi \cdot p(\underline{r})$
megadja, hogy iránytól függetlenül milyen valószínűséggel esik a láncvégvektor hossza r és r+dr közé
p(r)-t megmegszorozzuk az r sugarú, infinitezimális vastagságú gömbhéj térfogatával
maximumhely: $r_{max}=2S_R$

Ideális polimer láncvégvektorának valószínűségi sűrűségfüggvénye és radiális eloszlásfüggvénye (maximumra normált)



6.5. A gumirugalmasság termodinamikai alapjai

a térfogat állandó, jellemző termodinamikai függvény a szabadenergia

$$V = const., \qquad F = F(\underline{r}, T) = U - TS$$

a visszahúzó erő a nyújtott lánc szabadenergiájából számolható

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial r}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)_T$$

f: visszahúzó erő (előjel!)

felbontható belső energiától és entrópiától származó komponensekre

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_T = f_e \qquad -T\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)_T = f_s$$

$$f = f_e + f_s$$

$$f_e = f - f_s = f + T\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)_T$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_r$$ (termodinamikai alapösszefüggés)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial r}\right) = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial r \partial T}\right) = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial r}\right)_T\right]_r = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_r$$

$$f_e = f - T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_r$$

a gumirugalmasság termodinamikai alapegyenlete
megadja az erő komponensei közti összefüggést és a hőmérsékletfüggést

6.6. Ideális polimer gombolyag szabadenergiája

az entrópia meghatározása a láncvégvektor sűrűségfüggvényéből:
p(r) definíciója

$$p(\underline{r}) = \frac{\Omega(\underline{r})}{\Omega} \qquad \Omega = \int \Omega(\underline{r}) d^3 \underline{r}$$

az entrópia statisztikus fizikai értelmezése alapján:

$$S(\underline{r}, T) = k \ln \Omega(\underline{r}, T) = S_0(T) - \frac{3}{2} k \frac{\underline{r}^2}{R_\Theta^2}$$

az $\underline{r}$=0 láncvégvektorú állapot entrópiája a legnagyobb

a konformációs energia nem túl nagy megnyúlásoknál független a megnyúlástól (Orr-féle közelítés)
3 állapotú közelítésben lásd: konformációs analízis fejezet

$$r << R_m \qquad U(\underline{r}, T) = U_0(T)$$

$$F(\underline{r}, T) = F_0 + \frac{3}{2} kT \frac{\underline{r}^2}{R_\Theta^2}$$

a visszahúzó erő arányos a megnyúlással

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial r}\right)_T = 3kT\frac{r}{R_\Theta^2}$$

D rugóállandójú rugóként viselkedik

$$f = Dr \qquad D = \frac{3kT}{R_\Theta^2} = \frac{3kT}{a_s^2 N_s} = \frac{3kT}{C^2(T)l^2 N}$$

a rugóállandó fordítva arányos a szegmensszámmal/polimerizációfokkal

hőmérsékletfüggés: (R_Θ is hőmérsékletfüggő!)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_r = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{3kTr}{R_\Theta^2}\right)_r = \frac{3kr}{R_\Theta^2}\left[1 - 2T\left(\frac{\partial \ln R_\Theta}{\partial T}\right)_r\right]$$

az energiától származó komponens is megkapható

$$f_e = f - T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_r = \frac{6kT^2 r}{R_\Theta^2}\left(\frac{\partial \ln R_\Theta}{\partial T}\right)_r = 2fT\left(\frac{\partial \ln R_\Theta}{\partial T}\right)_r$$

$$\left(\frac{\partial \ln R_\Theta}{\partial T}\right)_r = \left(\frac{\partial \ln C(T)}{\partial T}\right)_r$$

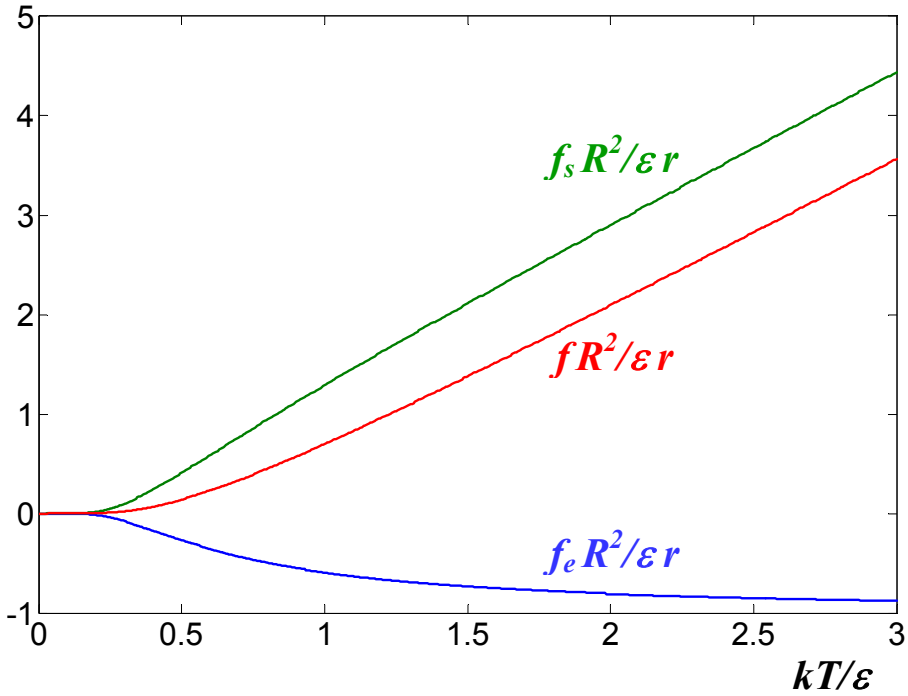
Példa: f és f_e a 3 állapotú közelítés alapján:

$$R_{\theta,\varphi} = C(T)lN^{1/2} \qquad C(T) = \left(\frac{2}{3}\cdot\left(1 + 2\cdot e^{\varepsilon/kT}\right)\right)^{1/2}$$

$$f = \frac{3kTr}{l^2 N}\cdot\frac{1}{2/3\cdot\left(1 + 2\cdot e^{\varepsilon/kT}\right)}$$

$$f_e = -\frac{3kTr}{l^2 N}\cdot\frac{3\varepsilon}{kT}\cdot\frac{e^{\varepsilon/kT}}{\left(1 + 2\cdot e^{\varepsilon/kT}\right)^2}$$

$$\frac{f_e}{f} = -\frac{2\varepsilon}{kT}\cdot\frac{e^{\varepsilon/kT}}{1 + 2\cdot e^{\varepsilon/kT}}$$


5
4
3
2
1
0
-1
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
$f_s R^2/\varepsilon r$
$f R^2/\varepsilon r$
$f_e R^2/\varepsilon r$
kT/ε