

# Makromolekulák

## *1. A $\sigma$ -vázás polimerek szerkezete és fizikai tulajdonságai*

**Pekker Sándor**

MTA SZFKI

Telefon:392-2222/1845, Fax:392-2219,

Email: [pekker@szfki.hu](mailto:pekker@szfki.hu)

SZFKI tanfolyam: [www.szfki.hu/moodle/course/](http://www.szfki.hu/moodle/course/)

a tanfolyam kódja: Makro2011

ELTE, 2011

### **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 2<sup>nd</sup> 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.
7. Kajtár Márton: Változatok négy elemre, szerves kémia, Gondolat 1984.

### **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

# TARTALOM

## *I. Rész*

### 1. BEVEZETÉS

- 1.1. A makromolekuláris kutatások jelentősége
- 1.2. Történeti áttekintés
- 1.3. Alapfogalmak

### 2. A POLIMEREK KÉPZŐDÉSE

- 2.1. A polimerképződés feltételei
- 2.2. Polimerizáció
- 2.3. Polikondenzáció
- 2.4. Poliaddíció

## *II. Rész*

### 3. A POLIMEREK KÉMIAI SZERKEZETE

- 3.1. Konstitúció
- 3.2. Dimenzionalitás, alak

### 4. A POLIMEREK TÉRSZERKEZETE: KONFIGURÁCIÓ

- 4.1. A térszerkezet leírása
- 4.2. Sztereoizoméria

## *III. Rész*

### 5. A POLIMEREK TÉRSZERKEZETE: KONFORMÁCIÓ

- 5.1. Konformációs analízis
- 5.2. Polimerek konformációs analízise
- 5.3. Modellanyagok konformációs analízise
  - 5.3.1. Lokális konformációk vizsgálata
  - 5.3.2. Kooperativitás
  - 5.3.3. Rendezett globális konformációk: hélix- és cikcakk szerkezetek
  - 5.3.4. A polimer láncok hajlékonysága, üvegesedés

## *IV. Rész*

### 6. AZ IDEÁLIS POLIMER GOMBOLYAG

- 6.1. Polimer gombolyag mezoszkópikus szerkezetének jellemzése
- 6.2. Ideális makromolekula közelítés, szegmensmodell:
  - 6.2.1. Egyszerű, vagy primitív szegmensmodell
  - 6.2.2. Vegyértékszögek hatása
  - 6.2.3. Torziós szögek hatása
  - 6.2.4. Rövidtávú kölcsönhatások együttes hatása
  - 6.2.5. A  $\Theta$  állapot jellemzése
- 6.3. Ekvivalens szegmensmodell
- 6.4. Láncvégvektor valószínűségi sűrűségfüggvénye
- 6.5. A gumirugalmasság termodinamikai alapjai
- 6.6. Ideális polimer gombolyag szabadenergiája

# I. Rész

## 1. BEVEZETÉS

### 1.1. A makromolekuláris kutatások jelentősége

#### gazdasági

műanyagok, gumik, természetes- és műszálak  
lakkok, ragasztók

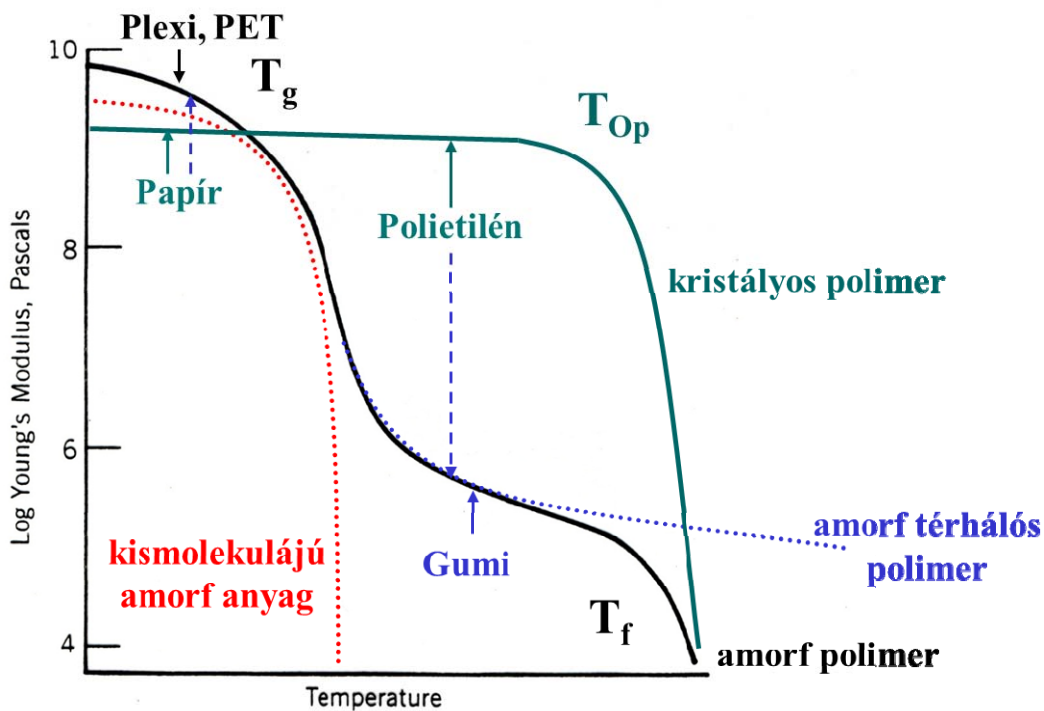
#### biológiai

az élő anyag túlnyomó része makromolekuláris gél állapotú

#### tudományos

kismolekulájú anyagokétól eltérő fizikai tulajdonságok  
Pl: gumirugalmas állapot

### Példa: A polimerek termomechanikai sajátosságai



Idealized modulus – temperature behavior of an amorphous polymer.

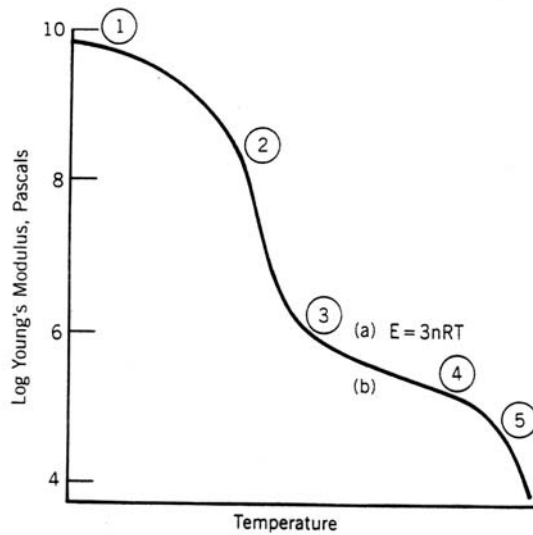


Figure 1.6 Idealized modulus – temperature behavior of an amorphous polymer.

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- <i>stat</i> -styrene)	Rubber bands
④ Rubbery flow	Chicle <sup>a</sup>	Chewing gum
⑤ Viscous flow	Poly(dimethyl siloxane)	Lubricant

<sup>a</sup>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)

## 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

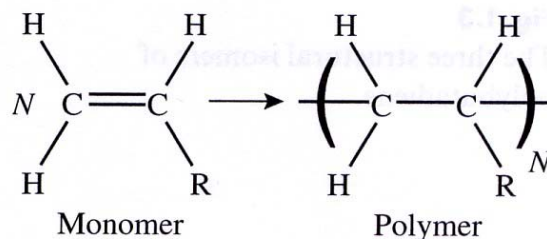
önálló kis molekula, belőle származtatható a polimer  
szerkezete mindig, de sok esetben összetétele is eltér a monomer  
egységétől

### polimerizációfok

a polimert felépítő monomer egységek száma

### oligomer

kis polimerizációfok ( $2 < N < 50$ )  
nem mutatja a polimerek sajátosságait



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

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

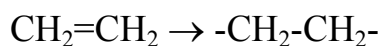
$\Delta S < 0$ , ezért  $\Delta H < 0$  (exoterm)

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:



lépésenként 1  $\pi$ -kötés eltűnik, 1  $\sigma$ -kötés  
keletkezik:

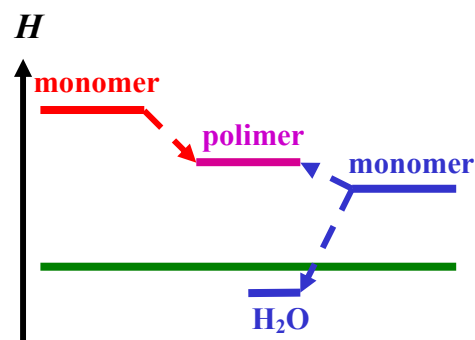
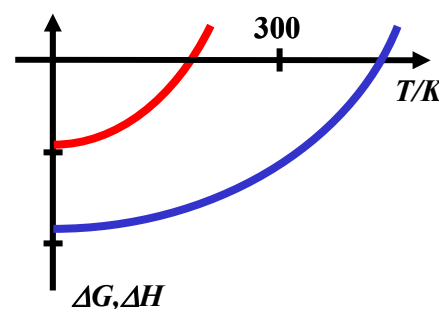
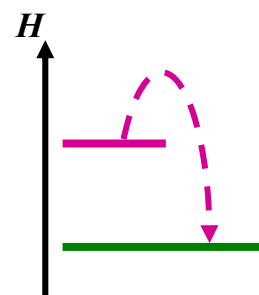
$$\Delta H = -347 + 265 = -82 \text{ kJ/mol}$$

-C-O- vázak:

nagy stabilitású kis molekulájú

melléktermék:  $\text{H}_2\text{O}$

egyensúlyra vezető reakció



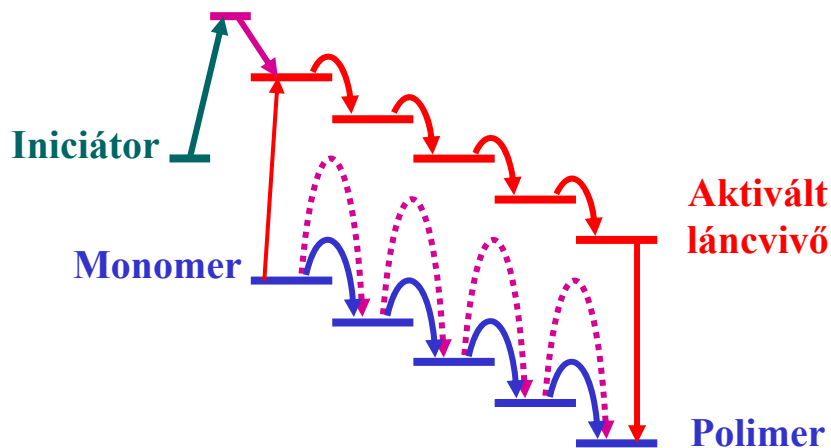
#### topológiai feltételek

legalább 2 reakcióképes funkciós csoport

### Polimerképződési reakciók

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

## Lépcsős- és láncreakció energiasémája:



## 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 lánczáródás

nem stacionárius

a polimerizációfok időben nő

monodiszperz

## A láncreakció elektronszerkezeti magyarázata

Etilén (és származékai): egyszerű lépcsős reakció nem lehetséges		
$C_2H_4 + C_2H_4$ HOMO pályák		alapállapot: nem eléggé reakcióképes
$C_2H_4 + C_2H_4$ LUMO pályák		termikus gerjesztés: magas hőmérséklet, kontrollálatlan reakciók; fotogerjesztés: dimerizáció ciklobutáná

**láncreakció:** (Egyszerűsített példa: inicializálás H atommal)

<b>Inicializálás</b>		
$H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5\cdot$ reakcióképes láncvég létrehozása		

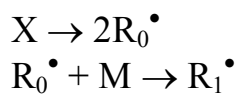
<b>Láncnövekedés</b>			
újabb monomerek kapcsolódása; változatlan reakcióképességű láncvég $C_{2i}H_{4i+1}\cdot + C_2H_4 \rightarrow C_{2(i+1)}H_{4(i+1)+1}\cdot$			

<b>Lánczáródás: aktivitás elvesztése, stabilis molekulák képződése</b>		
<b>rekombináció:</b> az aktív láncvégek összenőnek $C_{2i}H_{4i+1}\cdot + C_{2j}H_{4j+1}\cdot \rightarrow C_{2(i+j)}H_{4(i+j)+2}$		
<b>diszproporcionálódás:</b> H-transzfer, egy telítetlen és egy telített molekula képződik $C_{2i}H_{4i+1}\cdot + C_{2j}H_{4j+1}\cdot \rightarrow C_{2i}H_{4i} + C_{2j}H_{4j+2}$		

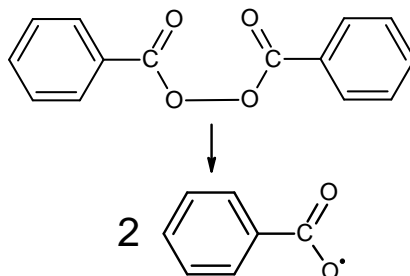


## A gyökös polimerizáció mechanizmusa

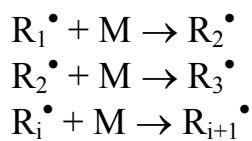
### inicializálás



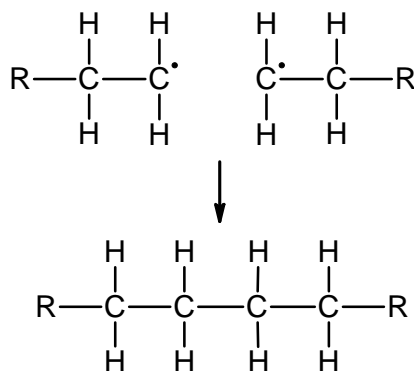
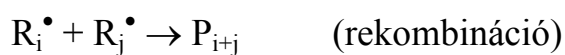
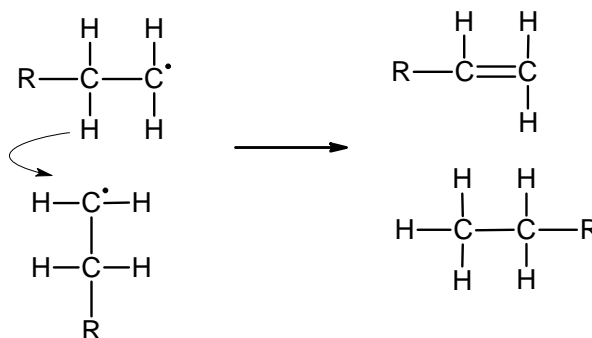
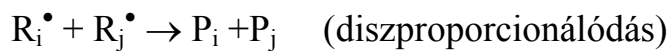
tipikus iniciátor: benzoilperoxid:



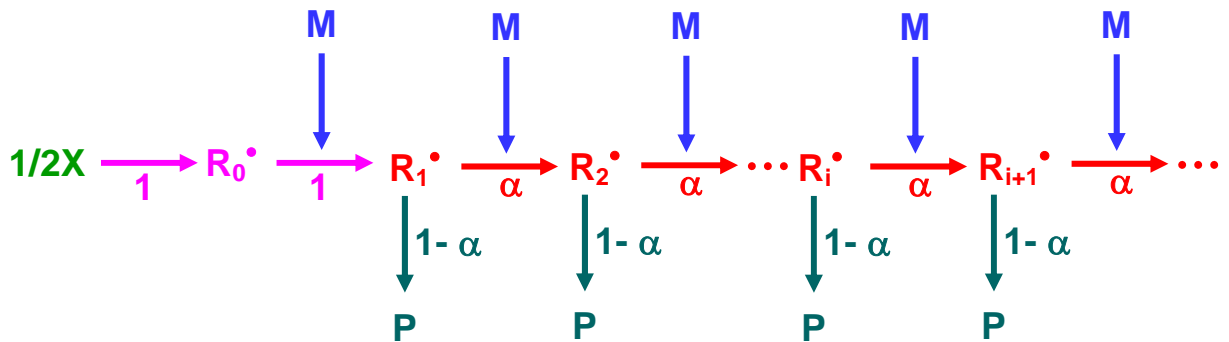
### láncnövekedés



### lánczáródás



## 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 aktív centrumok koncentrációeloszlása

a láncnövekedés és a lánczáródás párhuzamos folyamatok

$\alpha$ : 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

$\gamma_i$ : 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

$$\begin{aligned} \gamma_i^{(r)} &= \frac{\sum_{l=1}^{i-1} f_l f_{i-l}}{\sum_{i=2}^{\infty} \sum_{l=1}^{i-1} f_l f_{i-l}} = \frac{\sum_{l=1}^{i-1} (1-\alpha)\alpha^{l-1} (1-\alpha)\alpha^{i-l-1}}{\sum_{i=2}^{\infty} \sum_{l=1}^{i-1} (1-\alpha)\alpha^{l-1} (1-\alpha)\alpha^{i-l-1}} = \frac{(1-\alpha)^2 (i-1)\alpha^{i-2}}{\sum_{i=2}^{\infty} (1-\alpha)^2 (i-1)\alpha^{i-2}} = \\ &= \frac{(i-1)\alpha^{i-2}}{\sum_{i=2}^{\infty} (i-1)\alpha^{i-2}} = \frac{(i-1)\alpha^{i-2}}{\sum_{i=2}^{\infty} \frac{d}{d\alpha} \alpha^{i-1}} = \frac{(i-1)\alpha^{i-2}}{\frac{d}{d\alpha} \sum_{i=2}^{\infty} \alpha^{i-1}} = \frac{(i-1)\alpha^{i-2}}{\frac{d}{d\alpha} \left( \frac{\alpha}{1-\alpha} \right)} = (1-\alpha)^2 (i-1)\alpha^{i-2} \end{aligned}$$

## Átlagos polimerizációfok

**számátlag** (az eloszlás első momentuma, vagy várható értéke)

$$N_n = \frac{\sum_i \gamma_i i}{\sum_i \gamma_i} = \frac{M_1}{M_0} = M_1 \quad N_n^{(d)} = \frac{1}{1-\alpha} \quad N_n^{(r)} = \frac{2}{1-\alpha}$$

$$\begin{aligned} N_n^{(d)} &= \sum_{i=1}^{\infty} i(1-\alpha)\alpha^{i-1} = (1-\alpha) \sum_{i=1}^{\infty} i\alpha^{i-1} = (1-\alpha) \sum_{i=1}^{\infty} \frac{d}{d\alpha} \alpha^i = \\ &= (1-\alpha) \frac{d}{d\alpha} \sum_{i=1}^{\infty} \alpha^i = (1-\alpha) \frac{d}{d\alpha} \left( \frac{\alpha}{1-\alpha} \right) = \frac{1}{1-\alpha} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_n^{(r)} &= \sum_{i=2}^{\infty} i(1-\alpha)^2 (i-1)\alpha^{i-2} = (1-\alpha)^2 \sum_{i=2}^{\infty} i(i-1)\alpha^{i-2} = \\ &= (1-\alpha)^2 \sum_{i=2}^{\infty} \frac{d^2}{d\alpha^2} \alpha^i = (1-\alpha)^2 \frac{d^2}{d\alpha^2} \sum_{i=2}^{\infty} \alpha^i = \\ &= (1-\alpha)^2 \frac{d^2}{d\alpha^2} \left( \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \right) = (1-\alpha)^2 \frac{2}{(1-\alpha)^3} = \frac{2}{1-\alpha} \end{aligned}$$

**súlyozott átlagok** (a gyakoriságok súlyozása:  $\gamma_i \rightarrow \eta_i \gamma_i$ )

$$N_\eta = \frac{\sum_i \eta_i \gamma_i i}{\sum_i \eta_i \gamma_i} \quad \begin{array}{l} \text{(számátlag: } \eta_i=1) \\ \text{súlyátlag: } \eta_i=i \\ \text{z-átlag: } \eta_i=i^2 \end{array}$$

**súlyátlag** (a második momentum és az első momentum hányadosa)

$$N_w = \frac{\sum_i \gamma_i i^2}{\sum_i \gamma_i i} = \frac{M_2}{M_1} \quad N_w^{(d)} = \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \quad N_w^{(r)} = \frac{2 + \alpha}{1 - \alpha}$$

$0 < 1 - \alpha \ll 1$  tipikusan:  $0.99 < \alpha < 0.9999$

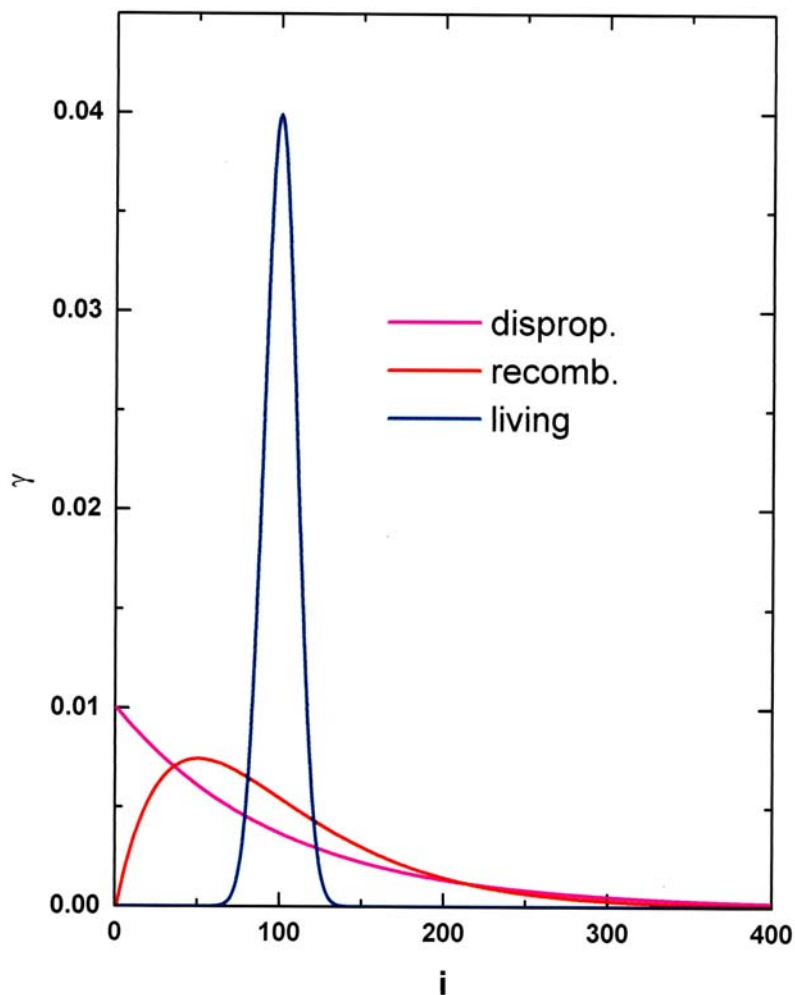
**polidiszperzitási index,  $I_{PD}$** : (a súlyátlag és a számátlag hányadosa, azaz a második momentum és az első momentum négyzetének hányadosa)

$I_{PD} = N_w / N_n = M_2 / M_1^2$  az eloszlás szélességére jellemző

diszproporcionálódás:  $I_{PD} = N_w / N_n = 1 + \alpha \approx 2$

rekombináció:  $I_{PD} = N_w / N_{nn} = (2 + \alpha) / 2 \approx 3/2$

## Polimerek differenciális eloszlásfüggvénye



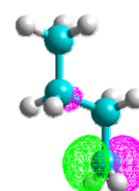
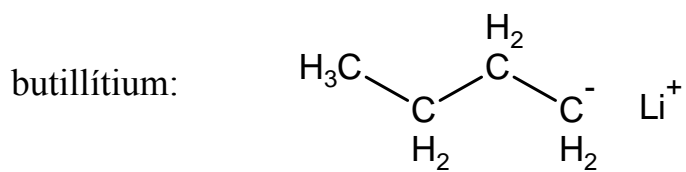
**A polimerláncok eloszlásfüggvénye élő polimerizáció esetén:**

ionos polimerizáció

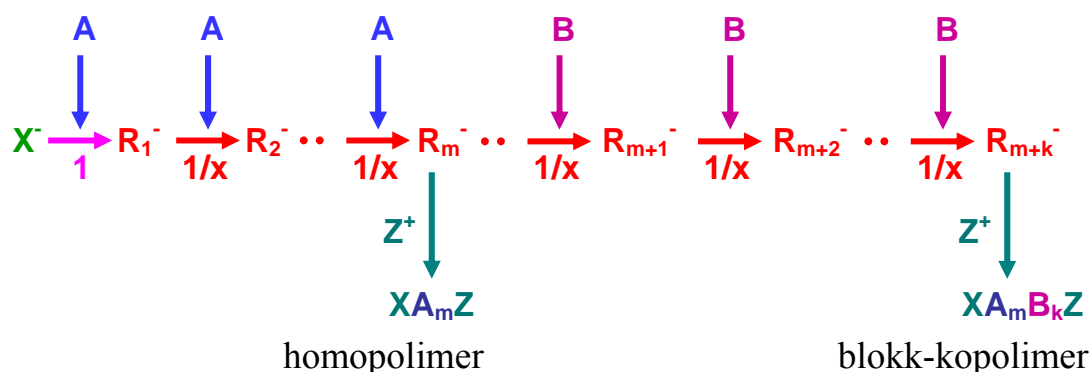
a Coulomb tasztítás miatt nincs lánczáródás

tipikus iniciátor: butillitium

az inicializálás és a láncnövekedés időben elkülönül



## Az élő polimerizáció (és blokk-kopolimerizáció) reakciósémája:



x: az iniciátor ionok száma

m: a(z A) monomerek száma

egy adott lánc elemi lépésenként:  $1/x$  valószínűséggel nő

$1-1/x$  valószínűséggel nem változik

→ a polimerizációfok eloszlása binomiális:

$$\gamma_i^{(l)} = \binom{m}{i} \left(\frac{1}{x}\right)^i \left(1 - \frac{1}{x}\right)^{m-i}$$

$x \gg 1$ ,  $m \gg 1$  és  $m/x = N_n = \text{konstans}$  feltételek miatt:

→ közelítés Poisson eloszlással:

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

számátlag:  $N_n = m/x$

súlyátlag:  $N_w = N_n + 1$

polidiszperzitási index:  $I_{PD} = N_w/N_n = 1 + 1/N_n$

## 2.3. Polikondenzáció

heteroatomot (O, N, S) is tartalmazó vázak képződése

kis molekulájú melléktermék (Pl:  $H_2O$ ) is képződik

egyensúlyi reakció

lépcsős mechanizmus:

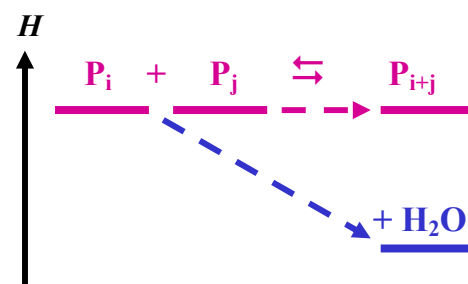
minden lépésben stabil molekula képződik

a képződött polimer molekulák egymással is reagálnak

a láncok mindkét vége növekszik

a polimerizációfok időben nő

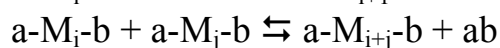
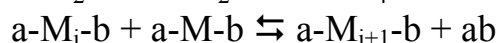
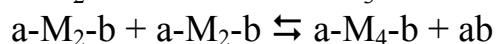
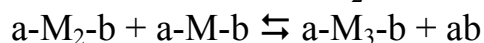
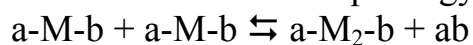
kétféle funkciós csoport reagál egymással



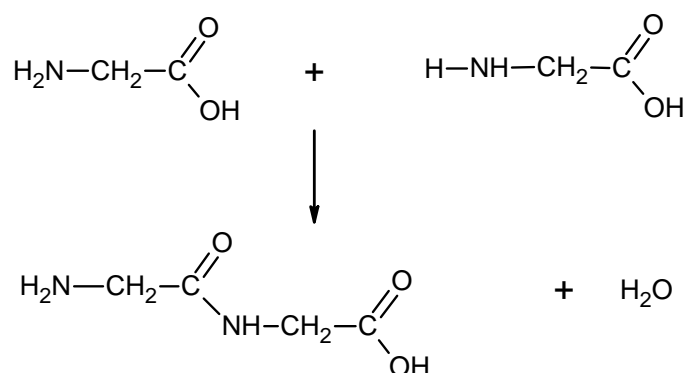
szubsztitúciós reakció

### homo-polikondenzáció

a két különböző funkciós csoport ugyanazon a monomeren van

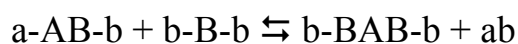
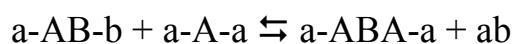
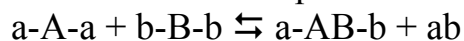


Pl. glicin (egyszerűsített) polikondenzációja:



### hetero-polikondenzáció

a különböző funkciós csoportokat különböző monomerek tartalmazzák

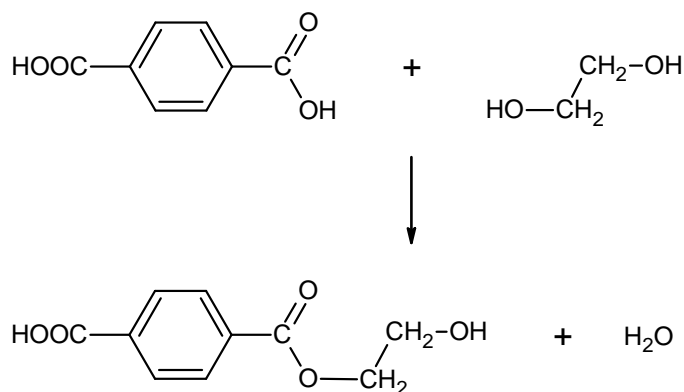


AB szabályosan váltakozik (alternáló kopolimer)

3 eltérő végződésű lánc alakul ki

a polimerizációfok függ a monomerek arányától

Pl. tereftálsav és etilén-glikol  
(egyszerűsített)  
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:

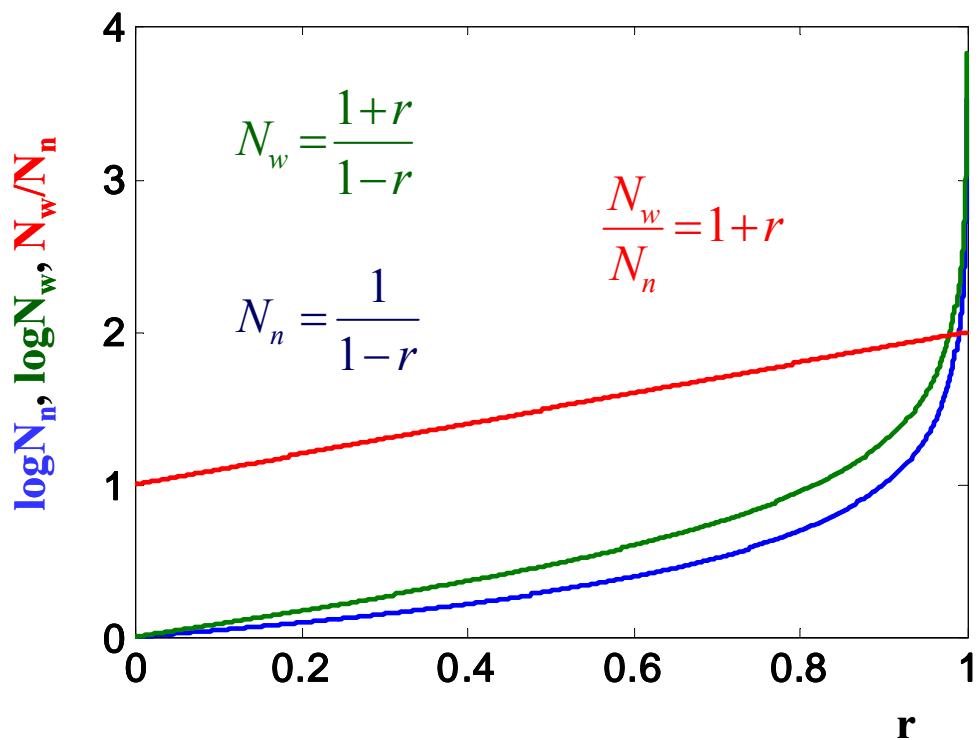
$$n_i = n(1 - r)r^{i-1}$$

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

az eloszlás megegyezik a polimerizációs reakcióra

diszproporcionálódásos lánczáródás esetén kapott eloszlással

A **számátlag** és **súlyátlag** polimerizációfok, valamint a **polidiszperzitási index** függése a reakciófoktól homopolikondenzáció esetén



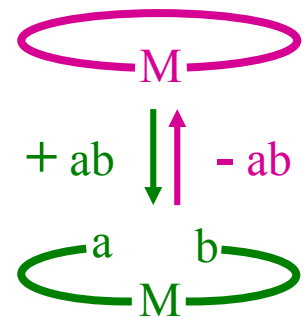
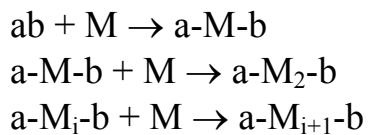


**homo-polikondenzáció: analóg kombinatorikai feladat:**

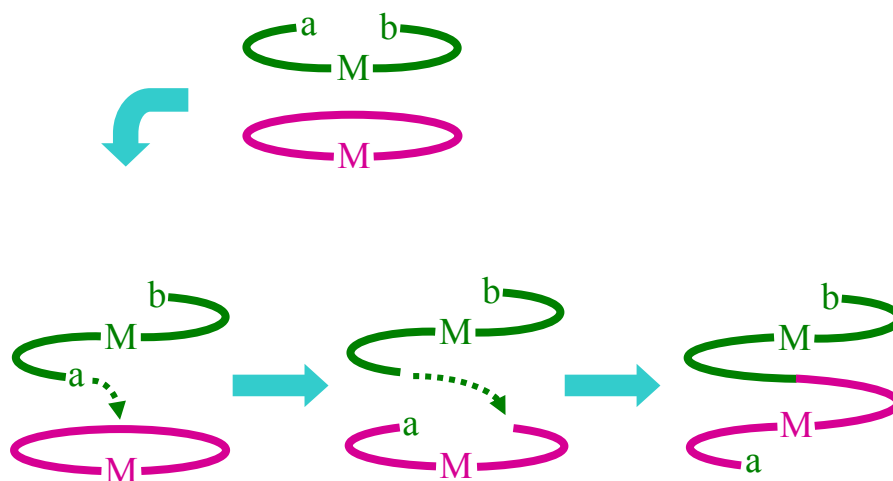
$n_0$  golyó (monomer) egy-egy dobozban (funkciós csoport)  
lépésenként 2 dobozt kiválasztunk, tartalmukat átöntjük az egyik dobozba  
(polimer), a felesleges dobozt (kilépő kis molekula) eldobjuk,  
amikor  $n$  doboz marad, vizsgáljuk az egyes dobozokban lévő golyók  
számának (polimerizációfok) eloszlását  
 $r$  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**

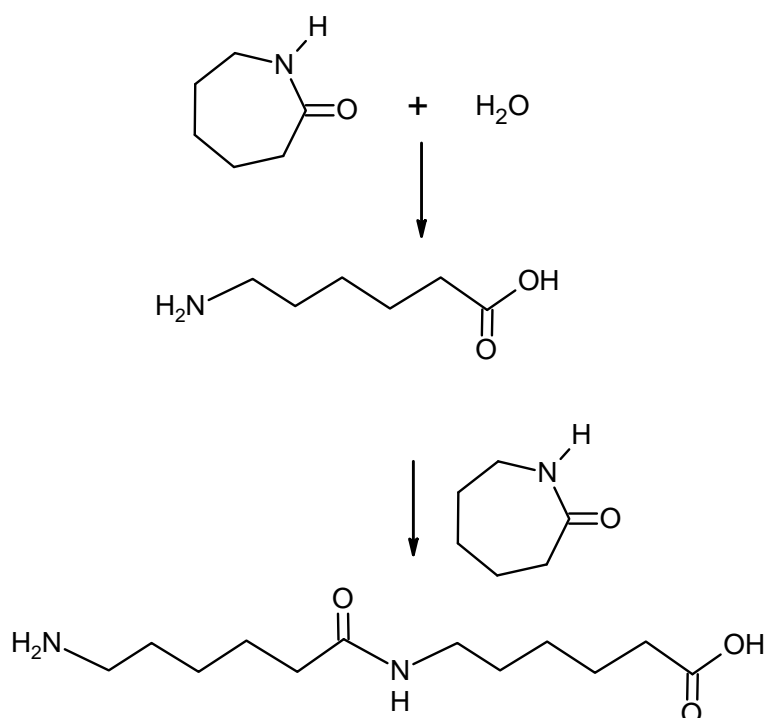
átmenet a polimerizáció és a polikondenzáció között  
addíció, a polimerizációhoz hasonlóan  
lépcsős reakció, mint a polikondenzáció  
jellegzetes lépés a végcsoportok átrendeződése



**A poliaddíció láncnövekedési lépése sematikususan:**

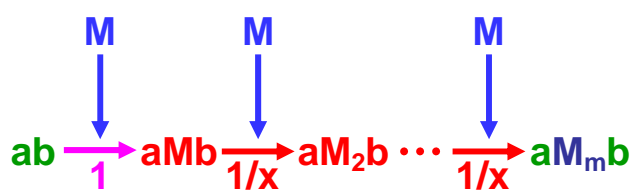


PI. kaprolaktám poliaddíciója víz hatására:



**A polimerizációfok eloszlásfüggvénye poliaddíció esetén:**  
 az élő polimerizációhoz hasonló mechanizmus  
 (ha a párhuzamos polikondenzáció elhanyagolható)

**Reakcióséma:**



$x=[ab]$ : az aktiváló kis molekulák száma

$m$ : a monomerek száma

egy adott lánc elemi lépésenként:  $1/x$  valószínűséggel nő

$1-1/x$  valószínűséggel nem változik

→ a polimerizációfok eloszlása binomiális:

$$\gamma_i^{(poladd)} = \binom{m}{i} \left(\frac{1}{x}\right)^i \left(1 - \frac{1}{x}\right)^{m-i}$$

$x \gg 1$ ,  $m \gg 1$  és  $m/x = N_n = \text{konstans}$  feltételek miatt:  
→ közelítés Poisson eloszlással:

$$\gamma_i^{(poladd)} = \exp(-N_n) \frac{N_n^i}{i!} \approx \frac{\exp(i - N_n)}{\sqrt{2\pi i}} \left(\frac{N_n}{i}\right)^i$$

számátlag:  $N_n = m/x$

súlyátlag:  $N_w = N_n + 1$

polidiszperzitási index:  $I_{PD} = N_w/N_n = 1 + 1/N_n$