

Makromolekulák

1. A σ -vázis polimerek szerkezete és fizikai tulajdonságai

Pekker Sándor

MTA SZFKI

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

Email: pekker@szfki.hu

SZFKI tanfolyam: www.szfki.hu/moodle/course/

a tanfolyam kódja: Makro2011

ELTE, 2011

TARTALOM

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

II. Rész

3. A POLIMEREK KÉMIAI SZERKEZETE

3.1. Konstitúció

az atomok molekulán belüli kapcsolódási viszonyai
polimereknél: a monomer egységek:

- típusa
- kapcsolódási sorrendje
- száma

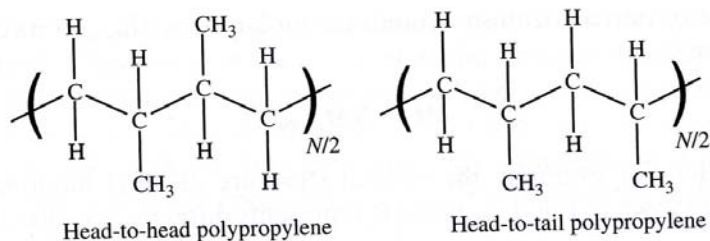
homopolimer

egyféle monomer egység

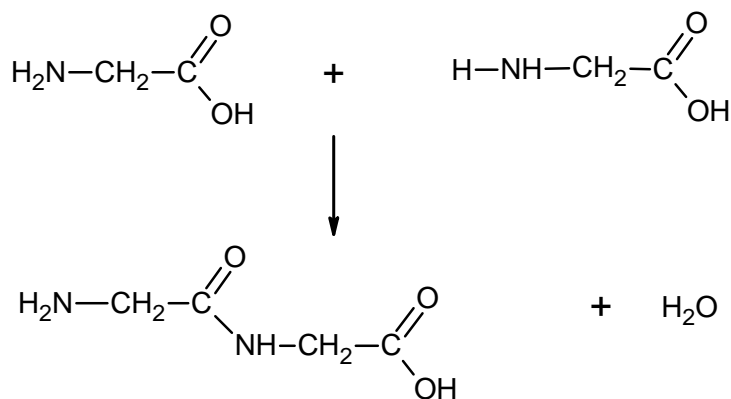
szimmetrikus monomer egység: a kémiai szerkezetet
a monomer egységek típusa
és száma jellemzi

aszimmetrikus monomer egység: a kapcsolódás irányát is
ismerni kell:
fej-láb kapcsolódás
fej-fej (láb-láb) kapcsolódás

polimerizáció:
mindkét kapcsolódás
lehetséges



polikondenzáció: csak fej-láb kapcsolódás lehetséges:

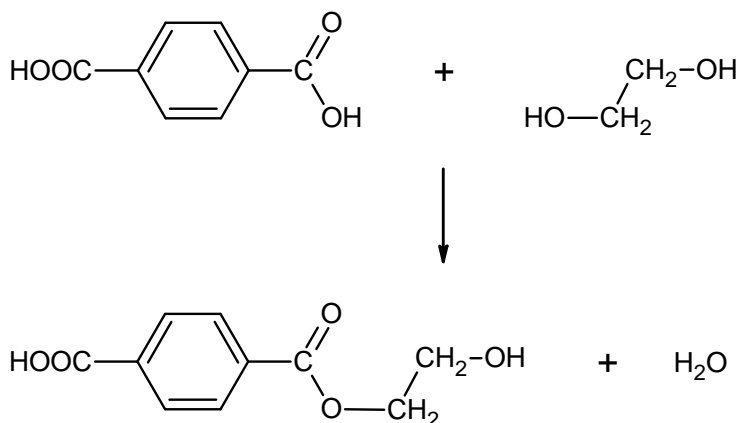


kopolimer

legalább 2 különböző monomer egység
a kapcsolódási sorrendet is meg kell adni

alternáló: -ABABABABAB-

hetero-polikondenzációnál mindig ez képződik:



statisztikus: -ABBABAAABA-

blokk-: -AAAABBAAABBBB-

ojtott: -AAAAAAAAAAAAAAAAA-
 | |
 BBBBB BBBBBBBBBBBB

B-t utólag polimerizálják A-hoz

3.2. Dimenzionalitás, alak

a monomerek funkcionalitásától függ

lineáris

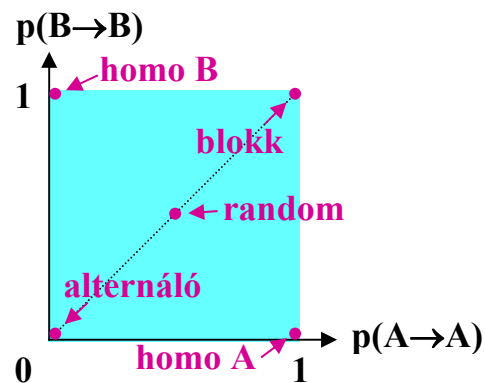
kétfunkciós monomerekből épül fel
az oldalsó csoportok mérete a monomerekével összemérhető

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, szabályos szerkezetű, fa alakú

hiperelágazós

hierarchikusan elágazó, véletlenszerű, fa alakú

térhálós

a három- vagy többfunkciós monomerek nemcsak leágazásokat hoznak

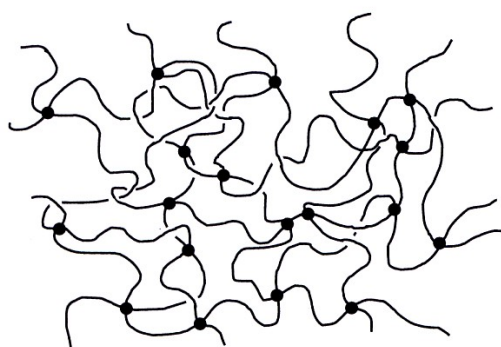
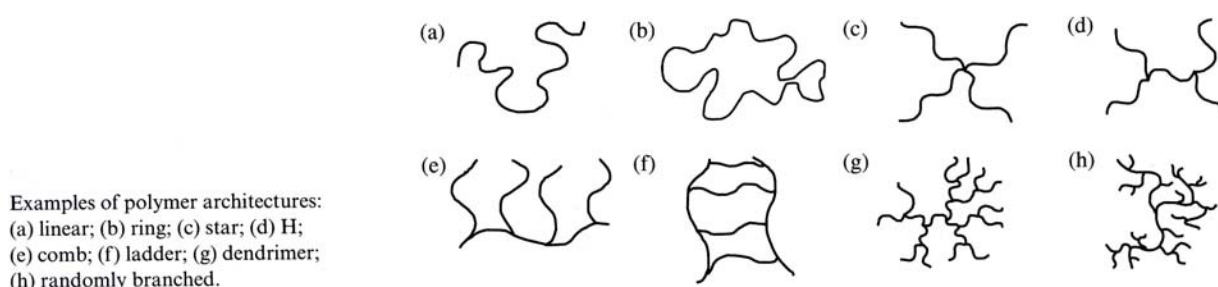
létre, hanem az egyes láncokat is összekötik

polikondenzációs reakciókra jellemző

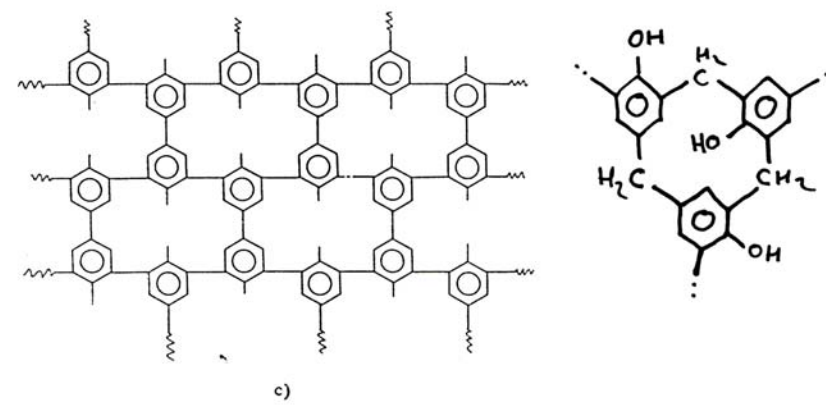
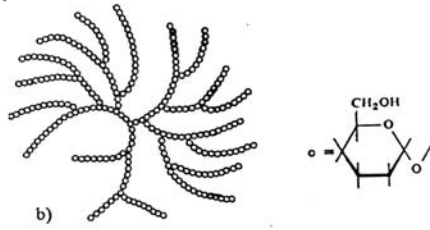
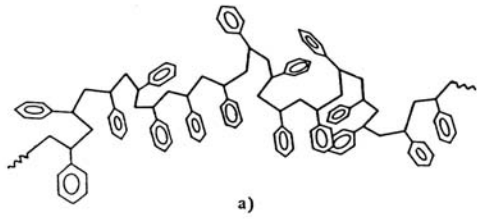
általában 3D, ritkán 2D térháló alakul ki

a molekula hagyományos fogalma értelmét veszti

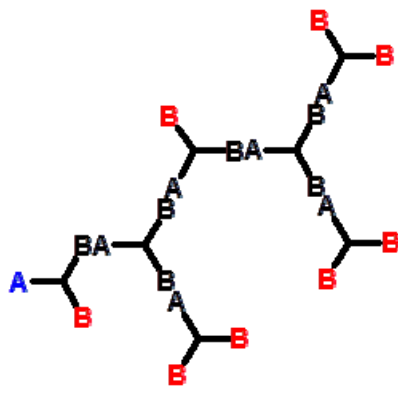
a térháló a hálóláncok hosszával jellemezhető



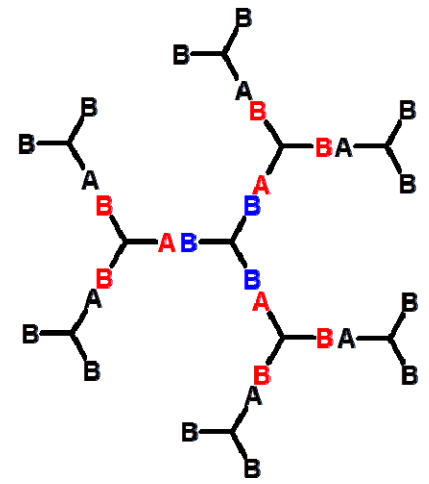
Schematic architecture of a polymer network, with the dots indicating crosslinks.



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



hiperelágazós polimer



dendrimer

4. A POLIMEREK TÉRSZERKEZETE: KONFIGURÁCIÓ

lokális térszerkezet

a vázatomokhoz kapcsolódó csoportok egymáshoz képesti térbeli elhelyezkedése

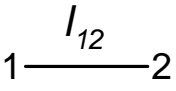
4.1. A térszerkezet leírása

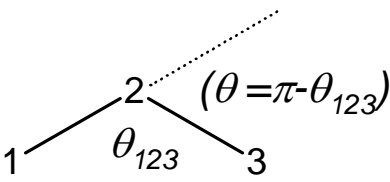
Descartes koordináták

n atom \rightarrow $3n-6$ belső szabadsági fok
 $3n$ Descartes koordináta
 kényelmetlen, nem szemléletes, túlhatározott

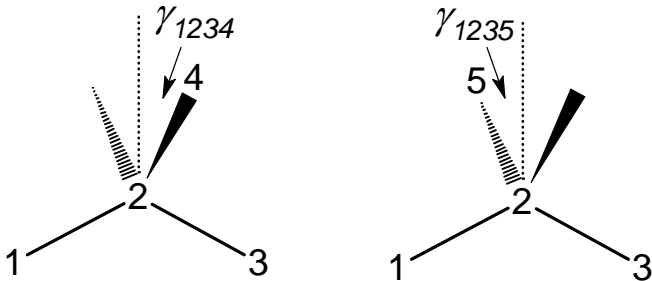
Belső koordináták

n atom \rightarrow $3n-6$ belső szabadsági fok
 $3n-6$ belső koordináta
 a lokális szimmetriát és kötésviszonyokat tükrözi
 előállítás: a Descartes koordináták lineáris kombinációjából

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

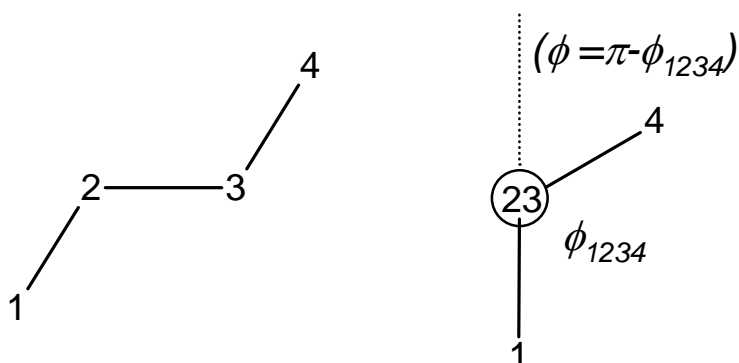
kötésszög: $\theta_{123} = \angle(2,1), (2,3)$ 

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: $\varphi_{1234} = \langle(1,2,3), (2,3,4)\rangle$



4.2. Sztereoizoméria

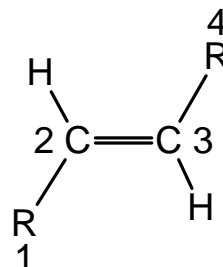
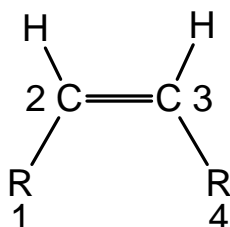
azonos konstitúció, különböző konfiguráció

cis-trans izoméria

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

cis: $\varphi_{1234} = 0^\circ$

trans: $\varphi_{1234} = 180^\circ$



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

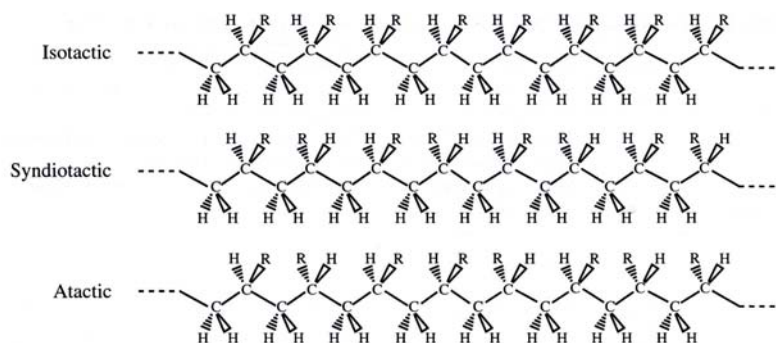
azonos oldalcsoportok a nyújtott váz síkjának azonos oldalán, $\gamma_i = \gamma_j$

szindiotaktikus

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

ataktikus

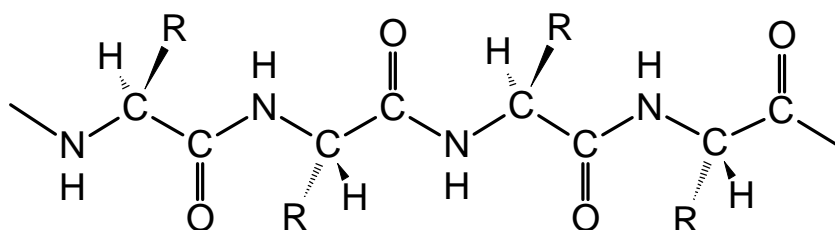
az oldalcsoportok konfigurációja szabálytalan



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

Szénvázás polimerek

polietilén

polibutadién

poliacetilén

karbin

vinilpolimerek

polipropilén

polivinilklorid, PVC

poliakrilnitril

polisztirol

polivinilalkohol

egyéb szénvázás 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: $[-C_n-O-]_n$
poli(oxi-etilén)

poliszaharidok
keményítő
cellulóz

poliészterek: $[-C_n-C(O)-O-]_n$
poli(etilén-tereftalát), terilén

polikarbonátok: $[-C_n-O-C(O)-O-]_n$

poliamidok: $[-C_n-C(O)-N(H)-]_n$
 $[-C(O)-N(H)-C_5-C(O)-N(H)-C_5-]$, 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: $[-C_n-N(H)-C(O)-O-]_n$

polisziloxánok: $[-Si(R_1)(R_2)-O-]_n$
poli(dimetil-sziloxán), szilikon

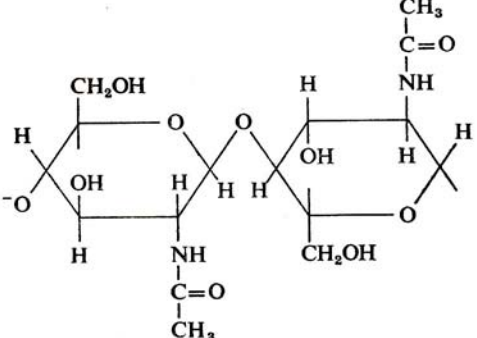
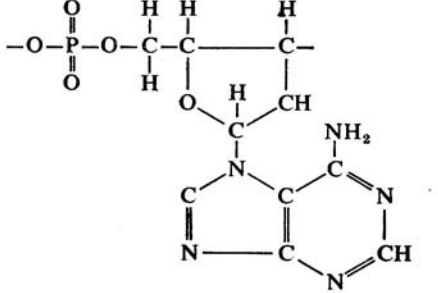
konjugált kötésűek:

polipirrol
politiofén
polianilin

2.2. táblázat. Néhány közismert polimer monomer egységének kémiai szerkezete

Monomer egység	Polimer	Elnevezés vagy ismertebb márkánév
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	polietilén	polietilén
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	polipropilén	polipropilén
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	poliizobutilén	poliizobutilén
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	poli(metil-metakrilát)	plexi
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	poli(vinil-klorid)	PVC
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	poli(tetrafluor-etilén)	teflon
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad / \quad \backslash \\ -\text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2- \end{array}$	poli(<i>cisz</i> -1,4-izoprén)	természetes gumi
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	polisztirol	polisztirol

2.2. táblázat folytatása

Monomer egység	Polimer	Elnevezés vagy ismertebb márkánév
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	poli(dimetil-sziioxán)	szilikon
$-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{H})-$	poli(hexametilén-adipamid)	nylon
$\begin{array}{cccccccc} \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & & & \\ -\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}- \\ & & & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & & \text{O} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	poli(etilén-adipát)	poliészter
$\begin{array}{cccccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{O} & & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & & & \\ -\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}- \\ & & & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & & \text{H} & & & \text{H} & \text{H} \end{array}$	poli(etilén-izocianát)	poliuretán
$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-$	poliglicin	poliglicin
	poli[β-(1,4)-N-acetil-D-glükózamin]	kitin
	poliadenilsav	poliadenilsav