

# Makromolekulák

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

Pekker Sándor  
MTA SZFKI

### TARTALOM

#### III. Rész

#### 5. A POLIMEREK TÉRSZERKEZETE: KONFORMÁCIÓ

5.3.2. Kooperativitás

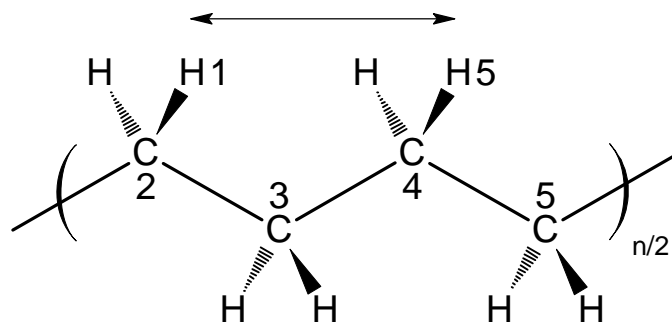
5.3.3. Rendezett globális konformációk: hélix- és cikcakk szerkezetek

5.3.4. A polimer láncok hajlékonysága, üvegesedés

#### 5.3.2. Kooperativitás

##### Oldalcsoportok kooperativitása

nyújtott polietilén:



$$d(\text{H1H5})=d(\text{C2C4})=2.5\text{\AA}$$

$$d(\text{HH van der Waals})=2.4\text{\AA}$$

→ vonzó kölcsönhatás

H → F csere:

politetrafluoroetilén (PTFE, teflon):

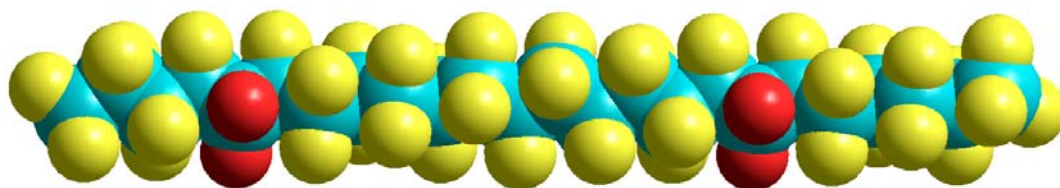
$$d(\text{F1F5})=d(\text{C2C4})=2.5\text{\AA}$$

$$d(\text{FF van der Waals})=2.7\text{\AA}$$

→ taszító kölcsönhatás

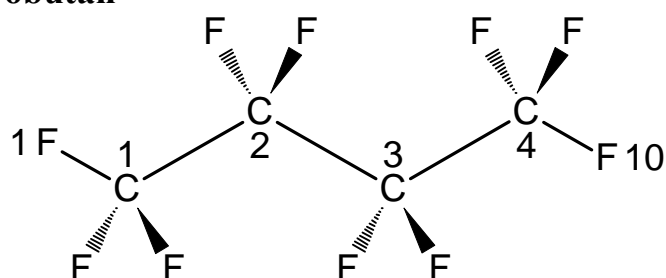
→ a lánc elcsavarodik

## A PTFE lánc stabil konformációja: 1\*13/6 helix



csavarodó lánc, periodicitás: 13 vázatom

Modell: **perfluorobután**



18 T. W. BATES AND W. H. STOCKMAYER

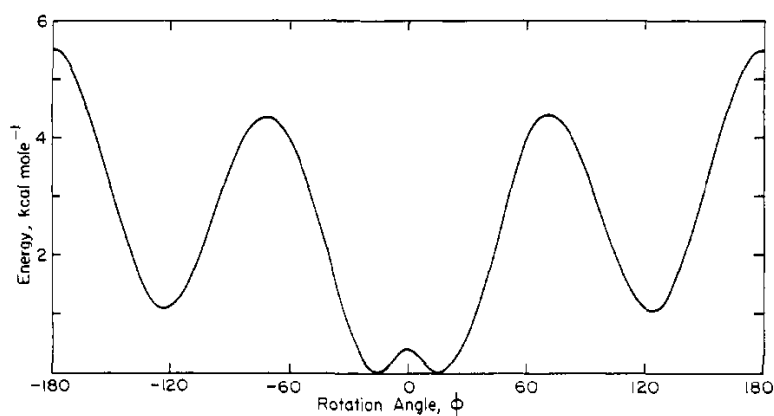
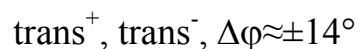


Figure 1. Potential energy for C-C bonds in perfluoroalkanes. The curve was calculated by means of eq 5 with  $E_1 = 4.0$ ,  $E_3 = 1.5$ , and  $E(0) = 0.4$  kcal mole<sup>-1</sup>.

a trans konformáció felhasad:



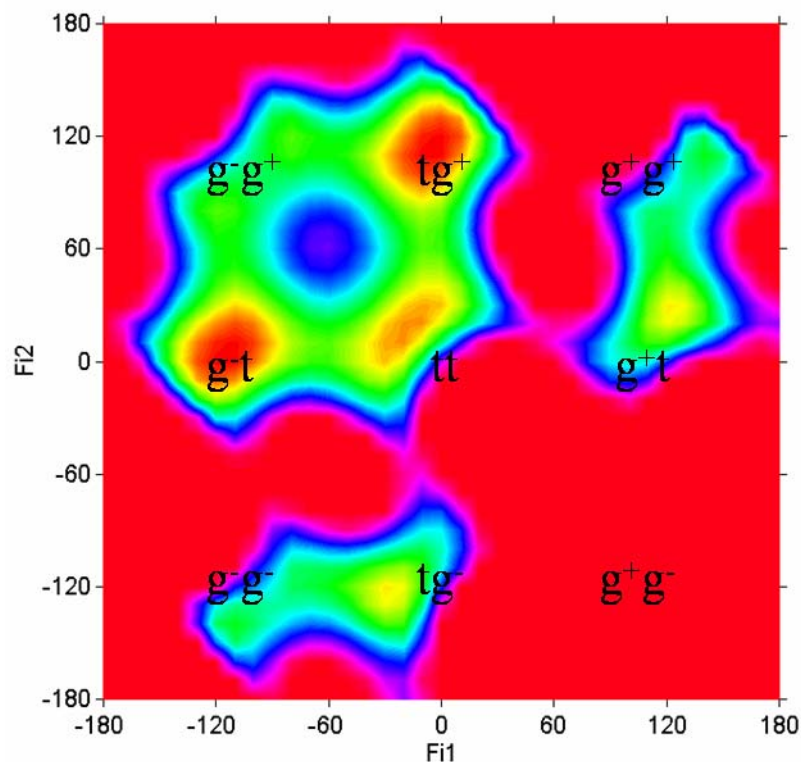
minden más X atom, vagy oldalcsoport:

nincs stabil megoldás,  $(\text{CX}_2)_n$  nem létezik

## Kooperativitás vinil-polimerekben:

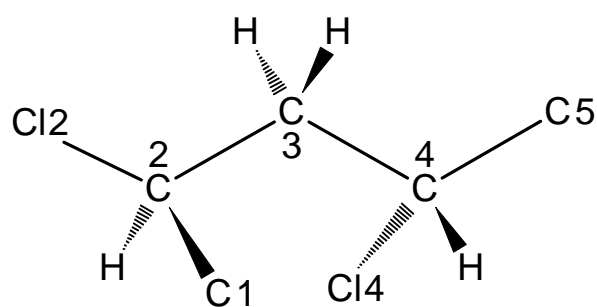
oldalcsoportok és vázatomok együttes kooperatív hatása

### PVC modellek konformációs energiái

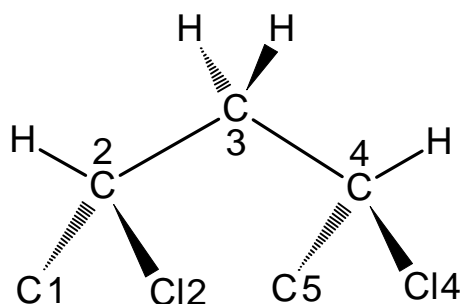


**2,4-diklórpentán (izotaktikus modell)**

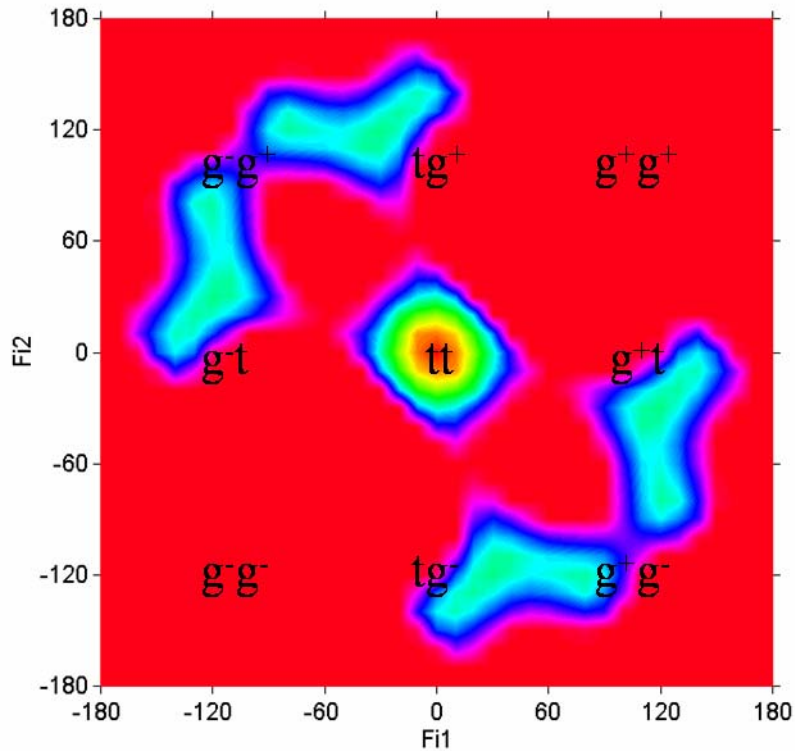
$g^-t$ : kedvező 1-5 kölcsönhatások  
→ legstabilabb konformer



$g^+g^-$ : erősen taszító 1-5 kölcsönhatások:  
 $d(\text{Cl2Cl4})=d(\text{C1C5})=2.5\text{Å}$   
 $d(\text{CC van der Waals})=3.4\text{Å}$   
 $d(\text{ClCl van der Waals})=3.6\text{Å}$   
→ nem stabil konformáció

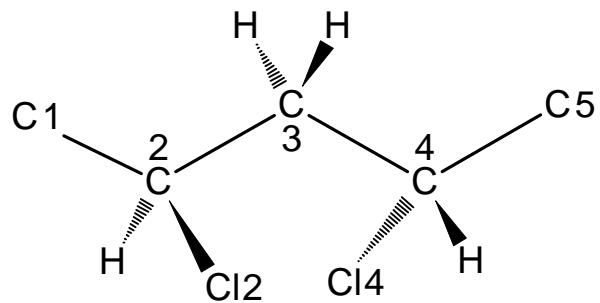


## PVC modellek konformációs energiái

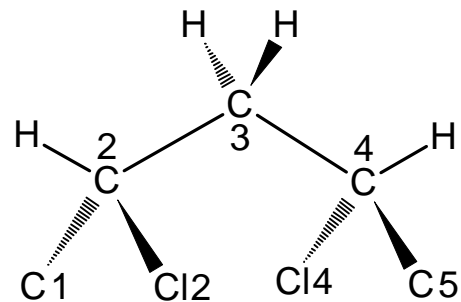


### 2,4-diklórpentán (szindiotaktikus modell)

tt: kedvező 1-5 kölcsönhatások  
→ legstabilabb konformer



$g^+g^+$ : erősen taszító 1-5 kölcsönhatások:  
 $d(C1Cl4)=d(Cl2C5)=2.5\text{Å}$   
 $d(CCl \text{ van der Waals})=3.5\text{Å}$   
 → nem stabil konformáció



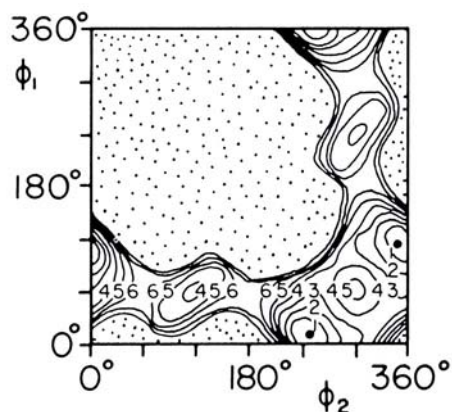


Fig. II.27 Potential Energy (kcal/mole) of Isotactic d Polypropylene as a Function of Rotation Angles.  $\phi_1$ ,  $[\text{CH}_2\text{—CHCH}_3]$  and  $\phi_2$ ,  $[\text{CHCH}_3\text{—CH}_2]$ . According to Natta *et. al.* (1960b, 1962). Potential energy is set zero at the minima. Dotted area indicates a potential energy above 8 kcal/mole.

### 5.3.3. Rendezett globális konformációk: hélix- és cikcakk szerkezetek

periodikusan ismétlődő lokális konformációk:

zárt gyűrű, cikcakk, vagy hélix

mindegyik egy globális konformációnak felel meg

az  $E(\varphi_i, \varphi_{i+1})$  diagramokból meghatározhatók

**polipeptid  
β-redő**

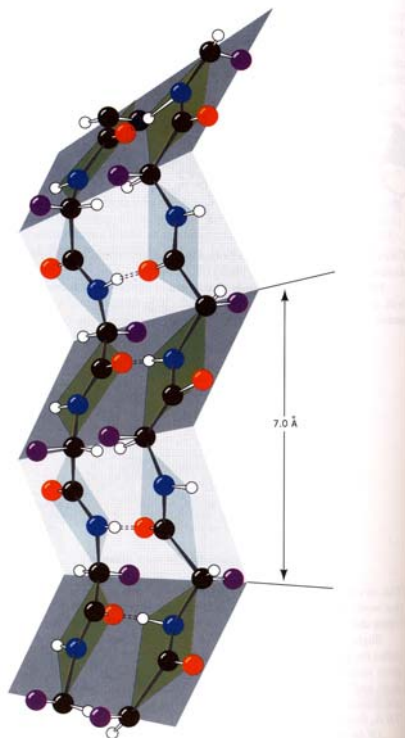


FIGURE 24.9 The  $\beta$ -pleated sheet or  $\beta$  configuration of a protein. (Figure copyrighted © by Irving Geis. From D. Voet and J. G. Voet, *Biochemistry*, 2nd ed., Wiley, New York, 1995. Used with permission.)

**polipeptid  
α-hélix**

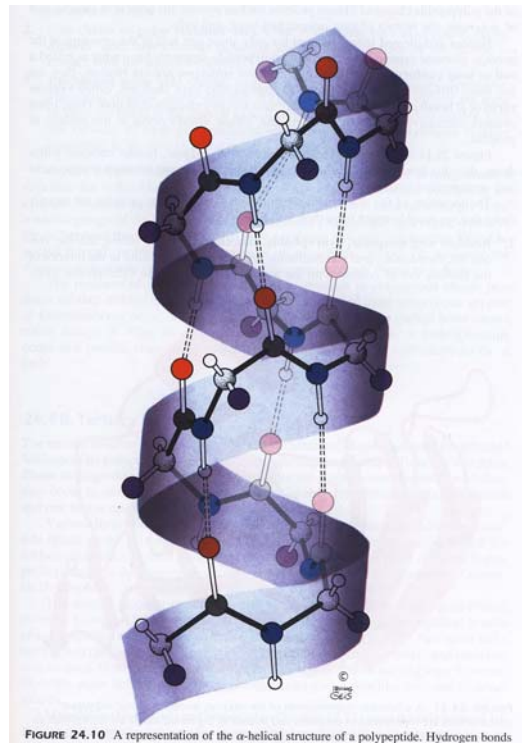
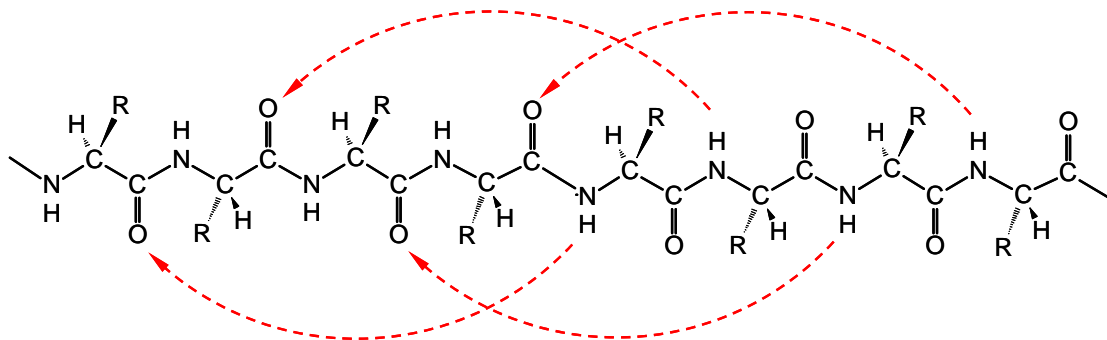


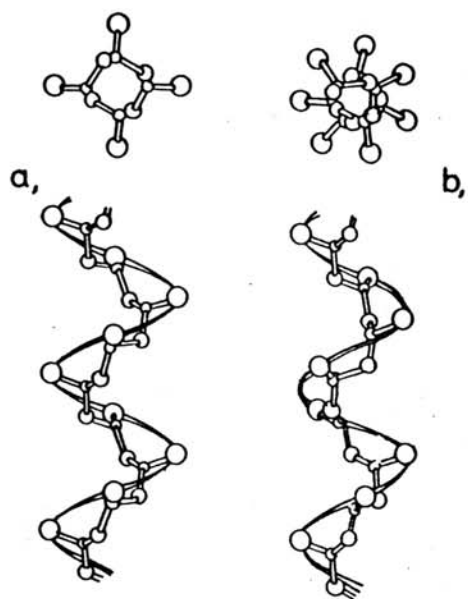
FIGURE 24.10 A representation of the  $\alpha$ -helical structure of a polypeptide. Hydrogen bonds are denoted by dotted lines. (Figure copyrighted © by Irving Geis. From D. Voet and J. G. Voet, *Biochemistry*, 2nd ed., Wiley, New York, 1995. Used with permission.)

H-hidak az  $\alpha$ -helix szerkezetében:

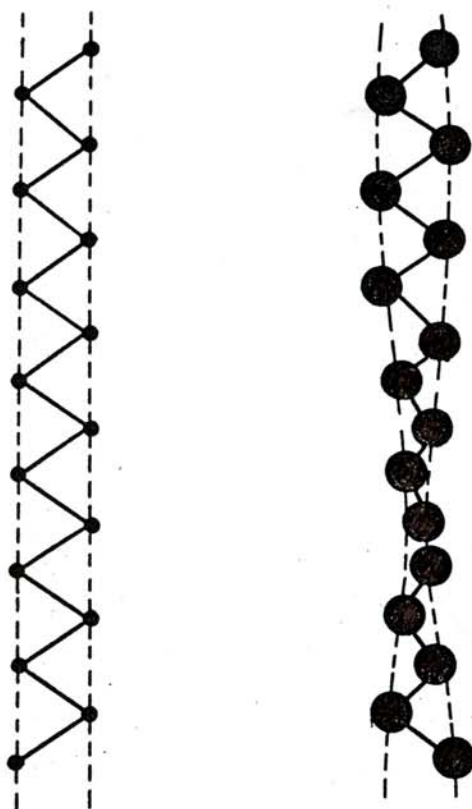
12. szomszéd kölcsönhatás

erős kooperativitás → stabil globális konformáció





Az izotaktikus polipropilén kétfajta hélix szerkezete: a, menetenként négy, b, menetenként három és fél monomer



A kristályos polietilén és a TEFLON makromolekuláinak konformációi. • a  $\text{CH}_2$ , míg ● a  $\text{CF}_2$  csoportokat jelöli

## Polimer hélixek jellemzése:

az atomok koncentrikus hengerek palástján helyezkednek el  
a szimmetrikusan ekvivalens atomok hélix burkológörbét írják le  
az összes hélix menetemelkedése egyforma

egyszerűsítés: csak a vázatomok helyzetét vizsgáljuk  
szimmetrikusan különböző vázatomok száma:  $A$

elfordulás szöge:  $\omega$

két egymást követő, szimmetrikusan ekvivalens atom  
tengelyre merőleges síkban  
tengelytől mért szög

kommenzurábilis hélix:

$$p\omega = 2n\pi$$

$p, n$ , természetes számok,

az atomok helyzete a hélixen periodikusan ismétlődik

az ismétlődés periodusa:  $p$

az ismétlődés alatt megtett fordulatok száma:  $n$

$$\omega = 2n\pi/p$$

$$p \geq n$$

az atomok a burkoló hengerbe írt  $p$  oldalú hasáb élein  
helyezkednek el

ábrázolás: az elmozdulásvektor vetülete

a tengelyre merőleges síkban:

zárt  $p$ -szög, vagy csillag

jelölés:  $A^*p/n$

ellenkező kiralitású hélix:  $A^*p/(p-n)$

cikcakk szerkezet:

speciális hélix:  $p=1, 2, A^*p > 1$

a kristályszerkezet stabilizálja a rendezett konformációkat

Példák: polietilén:  $1^*2/1$ , cikcakk

polioximetilén:  $2^*1/1$ , cikcakk

teflon:  $1^*13/6$ , hélix

izotaktikus vinilpolimerek:  $2^*3/1, 2^*7/2, 2^*4/1$ , hélix

polipeptid,  $\alpha$ -hélix:  $3^*18/5$

polipeptid,  $\beta$ -redő:  $3^*2/1$ , cikcakk



by Cochran *et al.* (1952). An enumeration of the important helical groups has been given by Klug *et al.* (1958).

The nomenclature of a helix could be the conventional crystallographic screw axis designation derived in Sect. 2.2.3. The rotational symmetry operation of Eq. (3) transforming one point of the helix into another is a rotation about the helix axis  $z$  by the angle

$$\Delta\phi = 2\pi/u \quad (23)$$

where  $u$  is the periodicity about the axis of rotation generating the helix. The translational symmetry operation of Eq. (3) which completes the screw axis operation is a translation parallel to the  $z$  axis by the amount

$$\Delta z = \gamma(c/u) \quad (24)$$

where  $c$  is the crystallographic identity period along  $z$ . The helix is designated by the screw axis symbol  $u_\gamma$ , where  $\gamma$  can be an integer from 1 to  $u - 1$  for different screw axes of periodicity  $u$ . For the description of polymer helices this system of nomenclature is inconvenient since the generating helical motion generally does not follow the molecular helix, as will be shown below on the example of polytetrafluoroethylene.

A more convenient system is based on the generalized helical lattice outlined above. The helical point net is generated by successive rotations around the helix axis by the angle

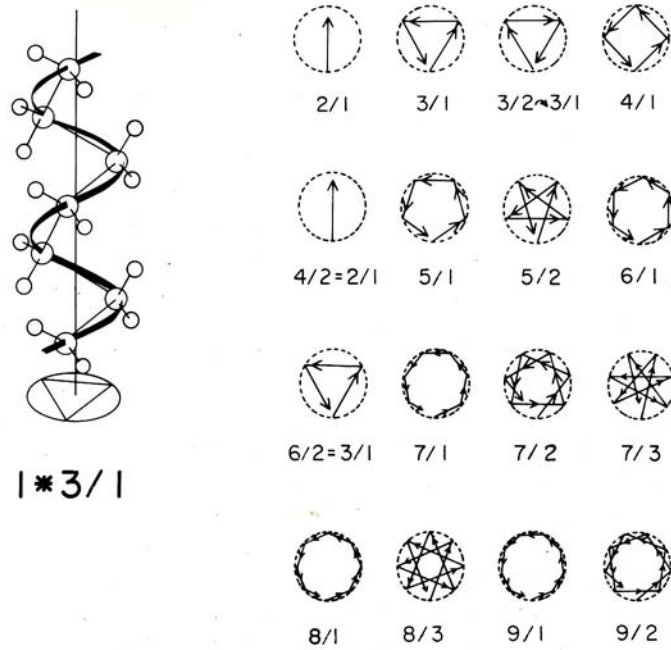
$$\Delta\phi = 2\pi t/u \quad (25)$$

where  $t$  is the number of turns of the helix in the identity period  $c$ . The simultaneous translational progress along the  $z$  axis per step is

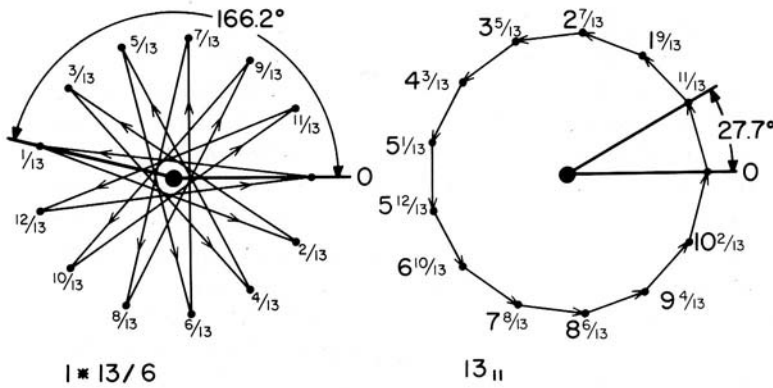
$$\Delta z = c/u \quad (26)$$

The repeated operations  $\Delta\phi \cdot \Delta z$  generate successive lattice positions which coincide with successive units of the helical molecule. The nomenclature of the helix usually includes also the number of chain atoms per repeating unit which make up the motif of the helix (class of the helix). The symbol for the helix in point net notation is  $A * u/t$ ; it represents a helix of the class  $A$  (helix with motifs of  $A$  chain atoms) which has  $u$  motifs and  $t$  turns of the helix per translatory identity period  $c$  along the helix axis  $z$ . A number of  $1 * u/t$  helices are illustrated in Fig. II.24 in point net projection.

The polytetrafluoroethylene helix in a crystal below 293°K can be written as  $1 * 13/6$ , in accord with the small rotation away from the all-trans conformation of polyethylene (helix  $1 * 2/1$ ), as was discussed above. A comparison of the screw axis notation, which is  $13_{11}$  for the polytetrafluoroethylene helix, and the point net notation is given in Fig. II.25. It shows clearly how the point net gives a more advantageous description of the molecular conformation. A more detailed discussion of the point net description of helices has



**Fig. II.24** Perspective Drawing of a  $1 * 3/1$  Helix and Point Net Projections of Several Typical Helical Conformations. (Drawing courtesy of R. L. McCullough.)



**Fig. II.25** The Polytetrafluoroethylene Helix.

Left. Point net projection of the  $1 * 13/6$  helix of polytetrafluoroethylene. Each successive step involves rotation by  $166.2^\circ$  and motion in the  $z$  direction of  $1/13$  of the unit cell length. Right. Projection of the equivalent  $13_{11}$  screw axis of polytetrafluoroethylene. Each successive step involves rotation by  $27.7^\circ$  and motion in the  $z$  direction of  $11/13$  of the unit cell length. Note that the screw axis generates only one motif per unit cell. The others can be generated for example by unit length translations along  $z$ .

### 5.3.4. A polimer láncok hajlékonysága, üvegesedés

a konformációk közti energiagátak és a termikus energia viszonyától függ

- $kT \ll \Delta$  merev láncok  
kristályos  
üvegállapotú
- $kT \geq \Delta$  hajlékony láncok  
gyorsan változó konformációk
- $\Delta$  függ az oldalcsoportok  
méretétől  
egymástól való távolságától  
polaritásától
- $\Delta$  meghatározható az  $E(\varphi_i, \varphi_{i+1})$  diagramokból  
jól korrelál  $T_g$ -vel

Példák az alábbi táblázat alapján:

polaritás és méret hatása:

PE, PP, PiBu, PS

PVC, PVF, PAN

oldalcsoportok távolsága

PiBu, polidimetilsziloxán, kaucsuk

legalacsonyabb  $T_g$ : PTFE

$t^+$   $t^-$  felhasadás hatása

2.5. táblázat. Különböző szerkezetű polimerek  $T_g$  üvegesedési hőmérséklete

i. izotaktikus, s: szindiotaktikus, a: ataktikus

Polimer	A monomer egység konstitúciója	$T_g$ , °C
Polietilén	$-\text{CH}_2-$	kb. -120
Polipropilén	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	-20
Poliizobutilén	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-$	kb. -70
Polisztirol	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	+100
Poli( <i>p</i> -vinil-benzil-alkohol)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}}-$	+140
Poli(vinil-karbazol)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_8\text{H}_6\text{N}}{\text{CH}}-$	+150, 208
Poliakrilsav	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-$	+105
Poli(metil-akrilát)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}-$	+7
Poli(etil-akrilát)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-$	-20

Polimer	A monomer egység konstitúciója	T <sub>g</sub> , °C
Poli(butil-akrilát)	$  \begin{array}{c}  -\text{CH}_2-\text{CH}- \\    \\  \text{COOC}_4\text{H}_9  \end{array}  $	-40
Poli(metil-metakrilát)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{C}- \\    \\  \text{COOCH}_3  \end{array}  $	+100
Poli(etil-metakrilát)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{C}- \\    \\  \text{COOC}_2\text{H}_5  \end{array}  $	+50
Poli(butil-metakrilát)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{C}- \\    \\  \text{COOC}_4\text{H}_9  \end{array}  $	+8
Poli(vinil-klorid) (PVC)	$  \begin{array}{c}  -\text{CH}_2-\text{CH}- \\    \\  \text{Cl}  \end{array}  $	+80
Poli(vinilidén-klorid)	$  \begin{array}{c}  \text{Cl} \\    \\  -\text{CH}_2-\text{CH}- \\    \\  \text{Cl}  \end{array}  $	-17
Poli(vinil-fluorid)	$  \begin{array}{c}  -\text{CH}_2-\text{CH}- \\    \\  \text{F}  \end{array}  $	-20
Poli(vinilidén-fluorid)	$  \begin{array}{c}  \text{F} \\    \\  -\text{CH}_2-\text{C}- \\    \\  \text{F}  \end{array}  $	-35
Poli(tetrafluor-etilén) (teflon)	$  \begin{array}{c}  \text{F} \quad \text{F} \\    \quad   \\  -\text{C}-\text{C}- \\    \quad   \\  \text{F} \quad \text{F}  \end{array}  $	-150
Polibutadién	$  -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-  $	-40

## 2.5. táblázat folytatása

Polimer	A monomer egység konstitúciója	T <sub>g</sub> , °C
Poli( <i>cisz</i> -izoprén) (kaucsuk)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}=\text{CH}- \\   \quad \quad   \\ -\text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2- \end{array}$	-70
Poli( <i>transz</i> -izoprén)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_2- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \quad / \quad \quad \diagdown \\ -\text{CH}_2 \quad \quad \quad \end{array}$	+70
Poli(oxi-metilén)	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	-85
Poli(oxi-propilén)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-80
Poli(dimetil-sziloxán)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-120
Polietilénadipát	$\sim (\text{CH}_2)_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$	-70
Polikaprolaktám (nylon-6)	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	50
Poli(vinil-alkohol)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{OH} \end{array}$	85
Poliakrilnitril	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	104