

Makromolekulák

I. A σ -vázis polimerek

I. Rész: Bevezetés, A polimerek képződése, szerkezete (konstitúció)

Pekker Sándor

MTA Wigner FK SZFI

Telefon:392-2222/1845

Email: pekker.sandor@wigner.mta.hu

ELTE, 2017

alapján

AJÁNLOTT IRODALOM

- **Halász László - Zrínyi Miklós: Bevezetés a polimerfizikába, Műszaki Kiadó, Budapest, 1989.**
- Tél Tamás - Zrínyi Miklós: Bevezetés a makromolekulák fizikájába, Egyetemi jegyzet, ELTE, 1982.
- Pierre-Gilles de Gennes: Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, Ithaca and London, 1979.
- Leslie Howard Sperling: Introduction to Physical Polymer Science 2nd Ed., Wiley & Sons, New York, 1992.
- **Michael Rubinstein – Ralph H. Colby: Polymer Physics, University Press, Oxford, 2003.**
- **Kajtár Márton: Változatok négy elemre, szerves kémia Gondolat, 1984.**
- **Tananyag a vizsgához: Pekker S.: Makromolekulák I. (pdf)**

TEMATIKA

BEVEZETÉS

- A makromolekulák általános jellemzése

I. A POLIMEREK KÉPZŐDÉSE

- Polimerizáció
- Polikondenzáció
- Poliaddíció

II. A POLIMEREK SZERKEZETE

- A polimerek kémiai szerkezete: konstitúció
- A polimerek térszerkezete: konfiguráció
- A polimerek térszerkezete: konformáció

A MAKROMOLEKULÁRIS KUTATÁSOK JELENTŐSÉGE

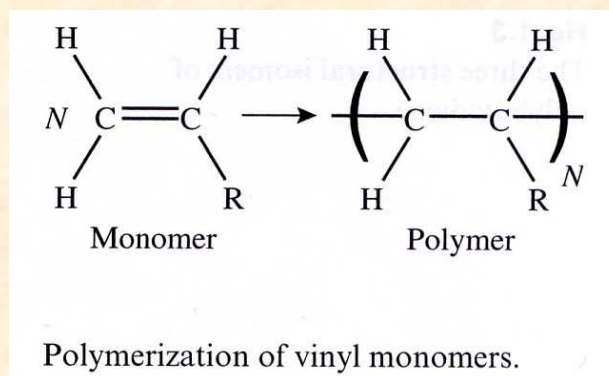
- **Gazdasági**
műanyagok, gumik, természetes- és műszálak, lakkok, ragasztók
- **Biológiai**
szerkezeti és funkcionális anyagok
az élő anyag túlnyomó része makromolekuláris gél állapotú
- **Tudományos**
kismolekulájú anyagokétól eltérő fizikai tulajdonságok Pl:
gumirugalmas állapot, polimer oldatok szerkezete

ALAPFOGALMAK

- **Makromolekula**
kovalens kötésű molekula
legalább 1000 atom
- **Polimer**
ismétlődő kis egységekből felépült makromolekula

ALAPFOGALMAK

- **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



ALAPFOGALMAK

- **Polimerizációfok**
a polimert felépítő monomer egységek száma
- **Oligomer**
kis polimerizációfok ($2 < N < 50$)
nem mutatja a polimerek sajátosságait

Kémpp Vegyszeri lexikon (1958)

Makromolekulák (óriásmolekulák; *Makromoleküle*). Staudinger szerint (Helv. chim. Acta 5, 735 [1922]) olyan molekulák, amelyeknek a molekulásúlya több mint 10 000; ide tartozik sok természetes anyag (pl. kau-

csuk, cellulóz, keményítő, glikogén, pektinek, kitinek, nukleinsavak, fehérjék, enzimek), átalakított természetes anyag (vulkanizált kaucsuk, műselyem, celofán, cserzett bőr, Lanital, galalit stb.) és szintetikus anyag (pl. polimerizációs termékek, mint a Buna, polisztirol, polimetakrilészter; polikondenzációs termékek, mint a bakelit, Nylon, Perlon, Terylene; poliadduktok, mint a poliuretán). Az óriásmolekulájú anyagok a közönséges molekulású anyagokkal szemben (molekulásúly $< 10\,000$) nem jellemezhetők olvadáspontjukkal, hanem ezekre az átlagos polimerizációs fok és molekulásúlymegoszlási görbe jellemző.

Az óriásmolekulájú anyagok beosztása (Staudinger szerint).

I. a) *Természetes anyagok:*

1. Szénhidrogének: kaucsuk, guttapercha, baláta
2. Poliszacharidok: cellulóz, keményítő, glikogén, mannán, pektin, kitin
3. Polinukleotidok (nukleinsavak)
4. Fehérjék és enzimek

I. b) *Természetes anyagok átalakulási termékei:* az 1.-ből vulkanizált kaucsuk a 2.-ből műselyem (viszkóz,) celofán, celulóznitrát

a 4.-ből cserzett bőr, Lanital, galalit

II. *Szintetikus anyagok:* műanyagok (poliplasztok) keletkezési módjuk szerint:

Polimer termékek: Buna, polisztirol, polimetakrilészterek

Polikondenzációs termékek: bakelit, Nylon, Perlon, Terylene

Poliaddíciós termékek: poliuretánok

Az óriásmolekulák esetében a molekulák alakjának (gömbalak, láncalak) sokkal fontosabb szerepe van, mint a kis molekulájú vegyületek esetében. Az óriásmolekulák molekulásúlyának felső határát nem lehet megadni. A bennük foglalt atomok száma 1500 felett a közönséges, kis molekulásúlyú anyagokban 1500 alatt van.

Irod.: Houben—Weyl—Müller, XIV (Schnitzler) makromolekuláris anyagok előállítása és átalakítása; IUPAC: Symposium on Macromolecules Stockholm—Uppsala, 1953. júl.—aug., New York Interscience, 1954; Staudinger, H. & M., makromolekulare Chemie und ihre Bedeutung in der Protoplasmologie, Wien, Springer 1954; Staudinger: Naturwissenschaften 42, 221 (1955)

Biológiai lexikon (1987)

makromolekulák: olyan anyagok, amelyek kovalens kötésekkel kialakított nagymolekulájú a kismolekulásúlyú egyszerű vegyületekkel szemben új minőségi tulajdonságokat mutat, mint amilyenek a kolloid tulajdonság, —*másodlagos szerkezet* és —*harmadlagos szerkezet*, —*kooperatív kölcsönhatások* stb. A ~ közé sorolhatók egyes anorganikus anyagok és szintetikus szerves polimerek, főleg azonban a fehérjék, nukleinsavak és poliszacharidok összefoglalására használják a biológiában.

Terméstudományi lexikon (1971)

makromolekula: (kém) kémiai anyagok olyan szerkezeti egysége, amely kémiai kötéssel egymáshoz kapcsolódó igen sok atomból áll. A ~k —*mérsúlya* néhány ezer és néhány millió között van. A bennük levő atomok nagy száma miatt sajátágaik minőségileg mások, mint a viszonylag kevés atomból álló közönséges molekuláké.

Polimerek és kismolekulájú anyagok szerkezete

Amorf

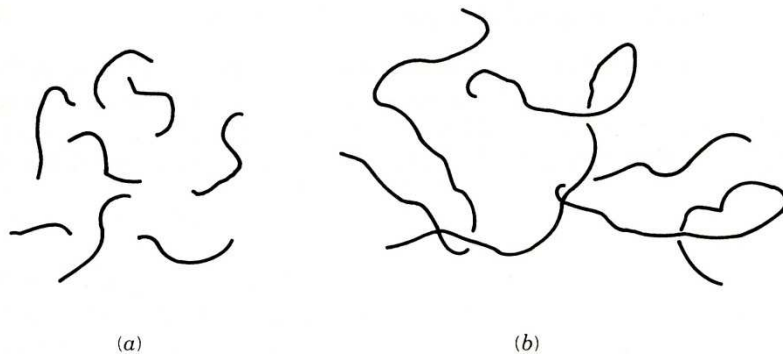


Figure 1.3 Entanglement of polymer chains. (a) Low molecular weight, no entanglement. (b) High molecular weight, chains are entangled. The transition between the two is often at about 600 backbone chain atoms.

Hurkolódás (entanglement):
a jellegzetes makromolekuláris tulajdonságok
legfőbb oka !!!

Kristályos

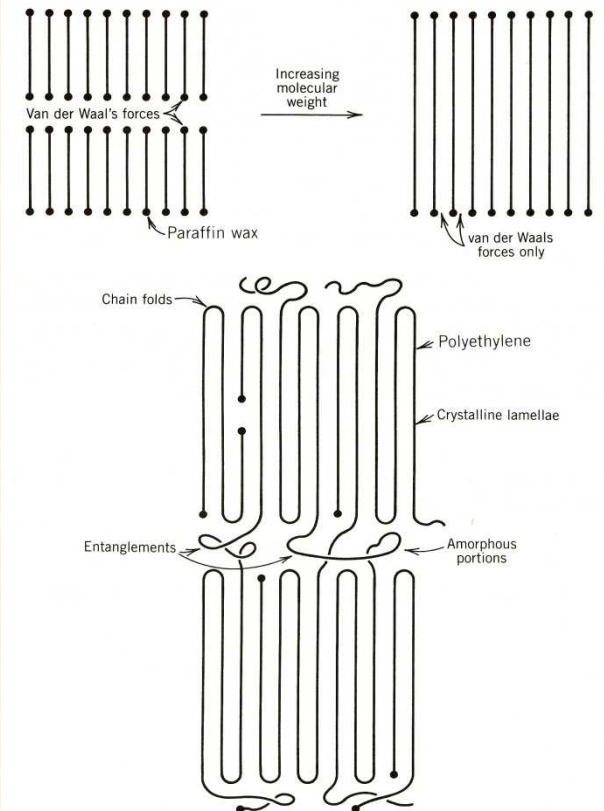


Figure 1.2 Comparison of wax and polyethylene structure and morphology.

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

TABLE 1.3
Nobel Prize Winners for Their Work with Synthetic Polymers

| Scientist(s) | Year | Area |
|---|-------------|---|
| Hermann Staudinger | 1953 | Polymer hypothesis |
| Karl Ziegler and Giulio Natta | 1963 | Stereoregulation of polymer structure |
| Paul Flory | 1974 | Organization of polymer chains |
| Bruce Merrifield | 1984 | Synthesis on a solid matrix |
| Pierre de Gennes | 1991 | Polymer structure and control at interfaces |
| A.J. Heeger, Alan Mac Diarmid, and H. Shirakawa | 2000 | Conductive polymers |

TABLE 1.1
Chronological Developments of Commercial Polymers (up to 1982)

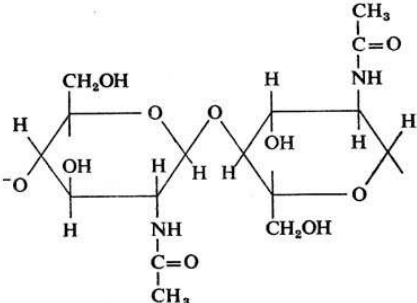
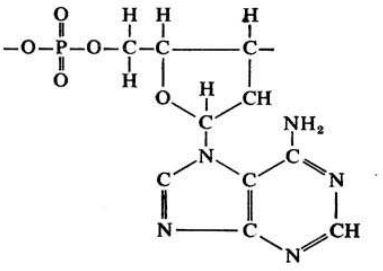
| | |
|-------------|---|
| Before 1800 | Cotton, flax, wool, and silk fibers; bitumens caulking materials; glass and hydraulic cements; leather and cellulose sheet (paper); natural rubber (<i>Hevea brasiliensis</i>), gutta percha, balata, and shellac |
| 1839 | Vulcanization of rubber (Charles Goodyear) |
| 1845 | Cellulose esters (Schonbein) |
| 1846 | Nitration of cellulose (Schonbein) |
| 1851 | Ebonite (hard rubber; Nelson Goodyear) |
| 1860 | Molding of shellac and gutta percha |
| 1868 | Celluloid (plasticized cellulose nitrate; Hyatt) |
| 1888 | Pneumatic tires (Dunlop) |
| 1889 | Cellulose nitrate photographic films (Reinchenbach) |
| 1890 | Cuprammonia rayon fibers (Despeisses) |
| 1892 | Viscose rayon fibers (Cross, Bevan, and Beadle) |
| 1903 | First tubeless tire (Litchfield of Goodyear Tire Co.) |
| 1897 | Poly(phenylene sulfide) |
| 1901 | Glyptal polyesters |
| 1907 | Phenol-formaldehyde resins (Bakelite; Baekeland) |
| 1908 | Cellulose acetate photographic fibers |
| 1912 | Regenerated cellulose sheet (cellophane) |
| 1913 | Poly(vinyl acetate) (PVAc) |
| 1914 | Simultaneous interpenetrating network (SIN) |
| 1920 | Urea-formaldehyde resins |
| 1923 | Cellulose nitrate automobile lacquers |
| 1924 | Cellulose acetate fibers |
| 1926 | Alkyd polyester (Kienle) |
| 1927 | Poly(vinyl chloride) (PVC) wall covering |
| 1927 | Cellulose acetate sheet and rods |
| 1927 | Graft copolymers |
| 1928 | Nylon (Carothers; DuPont) |
| 1929 | Polysulfide synthetic elastomer (Thiokol; Patrick) |
| 1929 | Urea-formaldehyde resins |
| 1930 | Polyethylene (Friedrich/Marvel) |
| 1931 | Poly(methyl methacrylate) (PMMA) plastics |
| 1931 | Polychloroprene elastomer (Neoprene; Carothers) |
| 1934 | Epoxy resins (Schlack) |
| 1935 | Ethylcellulose |
| 1936 | Poly(vinyl acetate) (PVAc) |

| | |
|------|--|
| 1936 | Poly(vinyl butyral) (safety glass) |
| 1937 | Polystyrene (PS) |
| 1937 | Sytrene-butadiene (Buna-S) and styrene-acrylonitrile (SAN) (Buna-N) copolymer elastomers |
| 1939 | Melamine-formaldehyde (MF) resins |
| 1939 | Nylon-6 (Schlack) |
| 1939 | Nitrile rubber (NR) |
| 1940 | Isobutylene-isoprene elastomer (butyl rubber; Sparks and Thomas) |
| 1941 | Low-density polyethylene (LDPE) |
| 1941 | Poly(ethylene terephthalate) (PET) |
| 1942 | Butyl rubber |
| 1942 | Unsaturated polyesters (Ellis and Rust) |
| 1943 | Fluorocarbon resins (Teflon; Plunket) |
| 1943 | Silicones |
| 1945 | Styrene-butadiene rubber (SBR) |
| 1946 | Polysulfide rubber (Thiokol) |
| 1948 | Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) copolymers |
| 1949 | Cyanoacrylate (Goodrich) |
| 1950 | Polyester fibers (Winfield and Dickson) |
| 1950 | Polyacrylonitrile fibers |
| 1952 | Block copolymers |
| 1953 | High-impact polystyrene (HIPS) |
| 1953 | Polycarbonates (Whinfield and Dickson) |
| 1956 | Poly(phenylene ether); poly(phenylene oxide) (PPO) (General Electric) |
| 1957 | High-density polyethylene (HDPE) |
| 1957 | Polypropylene |
| 1957 | Polycarbonate |
| 1958 | Poly(dihydroxymethylcyclohexyl terephthate) (Kodel; Eastman Kodak) |
| 1960 | Ethylene-propylene monomer (EPM) elastomers |
| 1961 | Aromatic nylons (aramids) (Nomex; DuPont) |
| 1962 | Polyimide resins |
| 1964 | Poly(phenylene oxide) |
| 1964 | Ionomers |
| 1965 | Polysulfone |
| 1965 | Styrene-butadiene block copolymers |
| 1966 | Liquid crystals |
| 1970 | Poly(butylene terephthalate) |
| 1974 | Polyacetylene |
| 1982 | Polyetherimide (General Electric) |
| 1991 | Carbon nanotubes (Iijima; NEC Lab) |

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 |
| $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \quad \text{OCH}_3 \end{array}$ | 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 |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \diagdown \\ -\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2- \end{array}$ | poli(<i>cisz</i> -1,4-izoprén) | természetes gumi |
| $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ | 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 |
| $\begin{array}{ccccccc} \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & & \\ -\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}- \\ & & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & & \text{O} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{O} \end{array}$ | poli(etilén-adipát) | poliészter |
| $\begin{array}{ccccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & & \\ -\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}- \\ & & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \end{array}$ | 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 |

A POLIMERKÉPZŐDÉS FELTÉTELEI

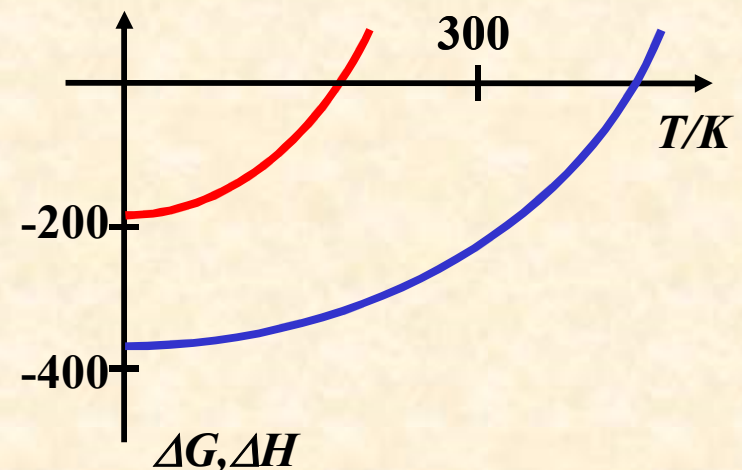
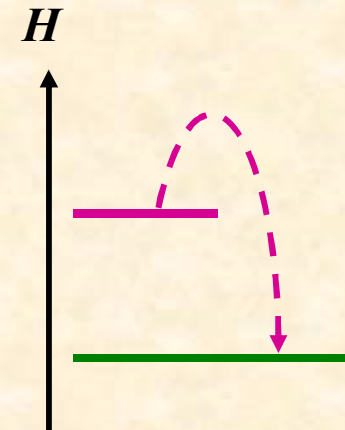
- **Termodinamikai stabilitás**
elemeihez képest **metastabil**
gátolt bomlás (kinetikai stabilitás)
a stabilitás az entrópia csökkenése
miatt csökken

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

$\Delta S < 0$, 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 POLIMERKÉPZŐDÉS FELTÉTELEI

- **Termodinamikai stabilitás**
a kiindulási anyagokhoz képest stabil

-C-C- vázak:

$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
lépésenként 1 π -kötés eltűnik,

1 σ -kötés keletkezik:

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

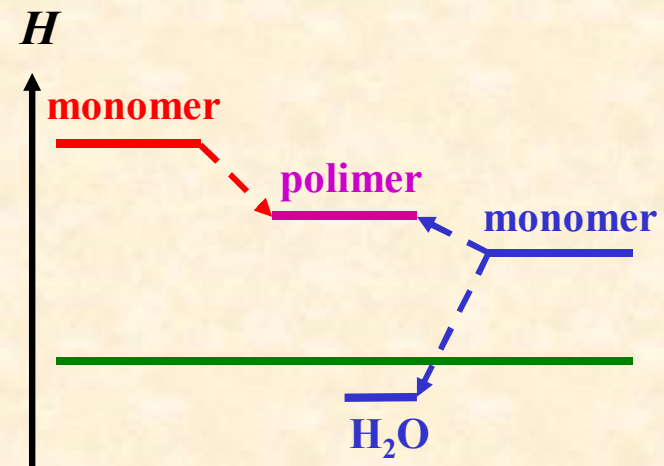
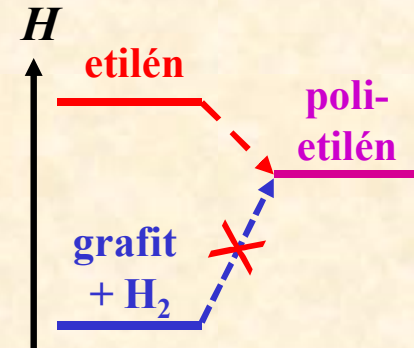
-C-O- vázak:

nagy stabilitású kis molekulájú

melléktermék: H_2O

egyensúlyra vezető reakció

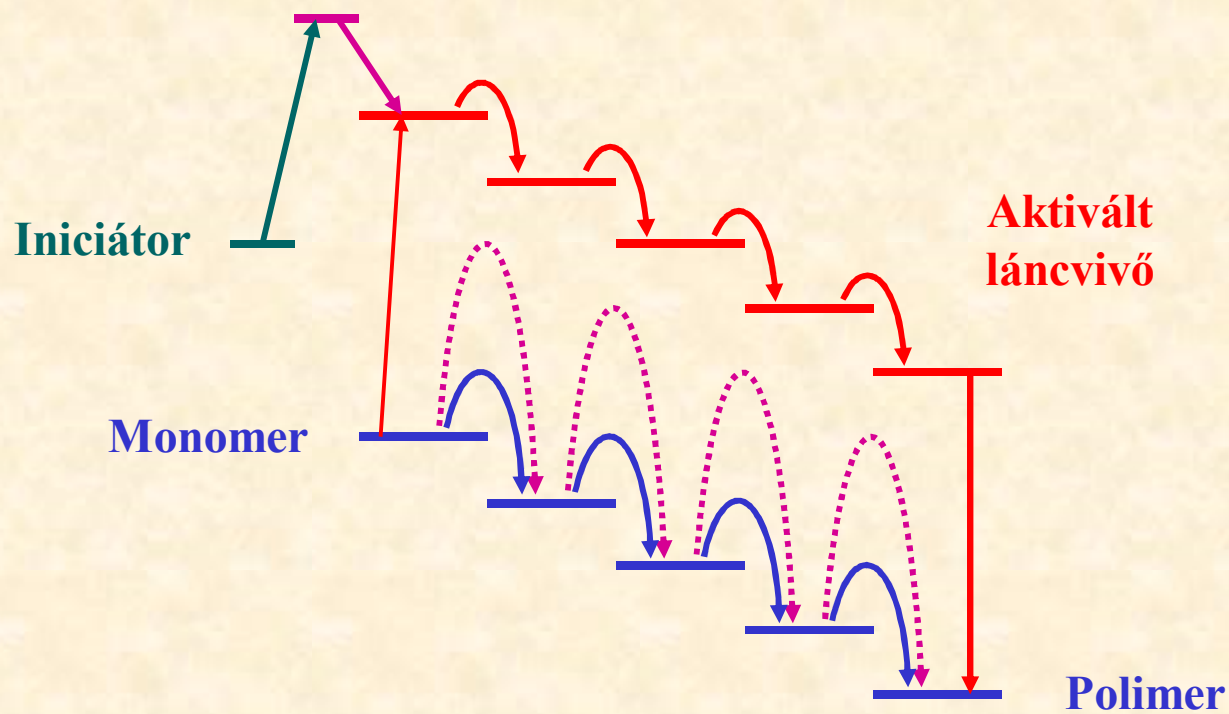
- **Topológiai feltételek**
legalább 2 reakcióképes funkciós csoport



POLIMERKÉPZŐDÉSI REAKCIÓK

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

LÉPCSŐS- ÉS LÁNCREAKCIÓK ENERGIASÉMÁJA



POLIMERIZÁCIÓ

-C-C- vázas polimerek

láncreakció, a láncvívők:

nem stabil molekulák

nagy reakcióképességű aktív centrumok

a monomerek egyenként csatlakoznak a lánchoz

az aktív centrumok jellege alapján lehet:

gyökös polimerizáció: a láncvívők szabad gyökök

ionos polimerizáció: a láncvívők anionok vagy kationok

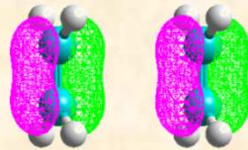
koordinációs polimerizáció, Pl. Ziegler-Natta

élő polimerizáció

POLIMERKÉPZŐDÉSI REAKCIÓK

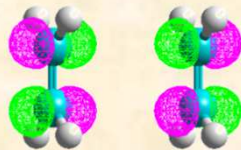
**Etilén és származékai: egyszerű lépcsős addíció nem lehetséges
(vinil vegyületek)**

HOMO pályák



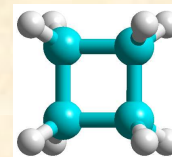
**alapállapot:
nem eléggé reakcióképes**

LUMO pályák



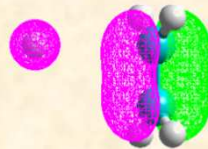
**termikus gerjesztés:
magas hőmérséklet
kontrollálatlan reakciók**

**fotogerjesztés:
dimerizáció ciklobutáná**



POLIMERKÉPZŐDÉSI REAKCIÓK

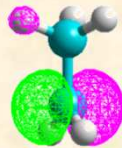
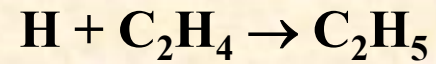
Etilén és származékai: láncreakció



inicializálás:
a reakcióképesség megnövelése

POLIMERKÉPZŐDÉSI REAKCIÓK

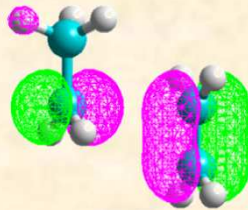
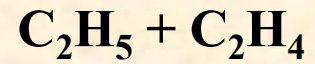
Etilén és származékai: láncreakció



**inicializálás:
a reakcióképesség megnövelése
páratlan elektron a láncvégen**

POLIMERKÉPZŐDÉSI REAKCIÓK

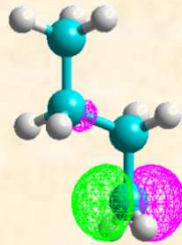
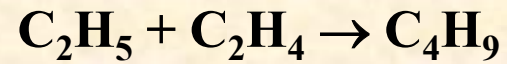
Etilén és származékai: láncreakció



láncnövekedés:
monomer addíciója
az aktivált láncvégre

POLIMERKÉPZŐDÉSI REAKCIÓK

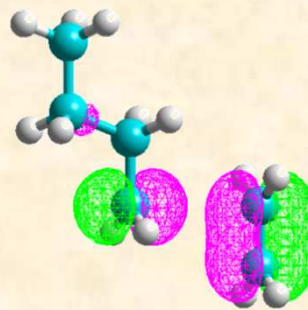
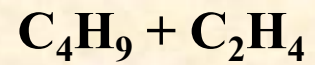
Etilén és származékai: láncreakció



láncnövekedés:
monomer addíciója
az aktivált láncvégre
páratlan elektron az új láncvégen

POLIMERKÉPZŐDÉSI REAKCIÓK

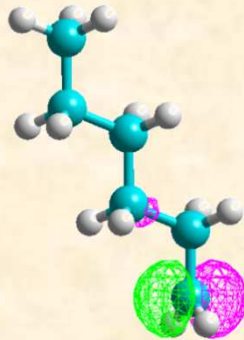
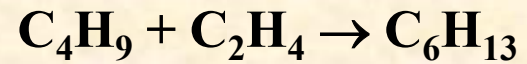
Etilén és származékai: láncreakció



láncnövekedés:
monomer addíciója
az aktivált láncvégre

POLIMERKÉPZŐDÉSI REAKCIÓK

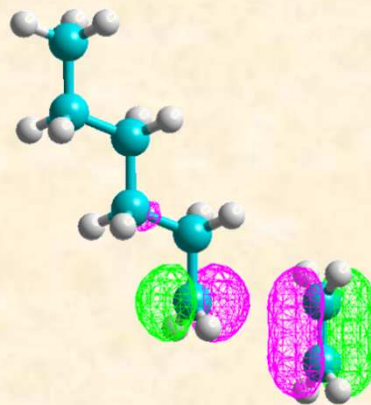
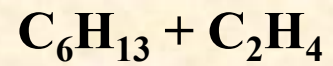
Etilén és származékai: láncreakció



láncnövekedés:
monomer addíciója
az aktivált láncvégre
páratlan elektron az új láncvégen

POLIMERKÉPZŐDÉSI REAKCIÓK

Etilén és származékai: láncreakció

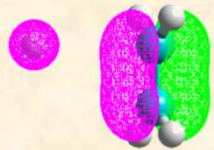


láncnövekedés:
újabb monomerek addíciója
az aktivált láncvég változatlan

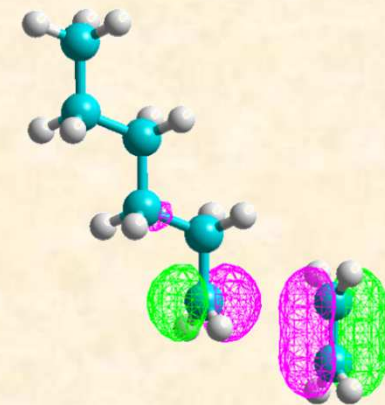
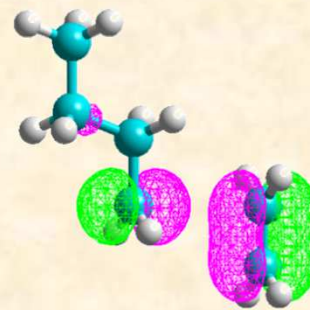
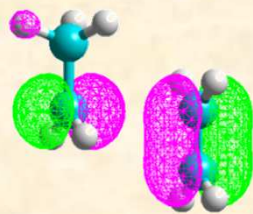
POLIMERKÉPZŐDÉSI REAKCIÓK

Etilén és származékai: láncreakció

inicializálás



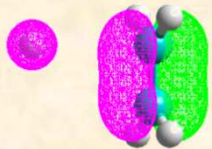
láncnövekedés



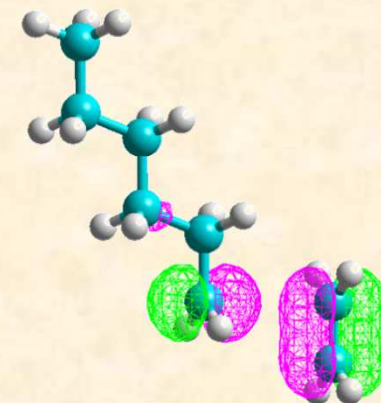
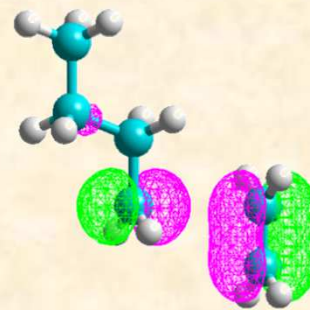
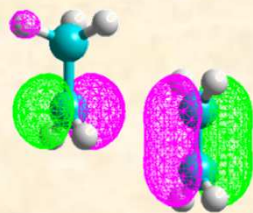
POLIMERKÉPZŐDÉSI REAKCIÓK

Etilén és származékai: láncreakció

inicializálás



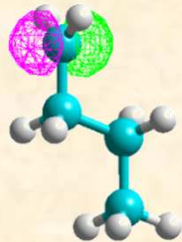
láncnövekedés



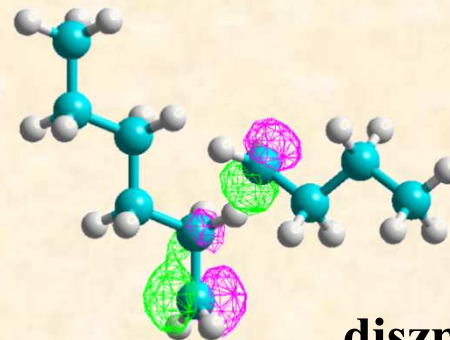
lánczáródás:



rekombináció



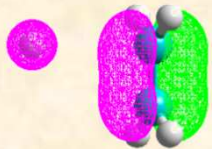
diszproporcionálódás



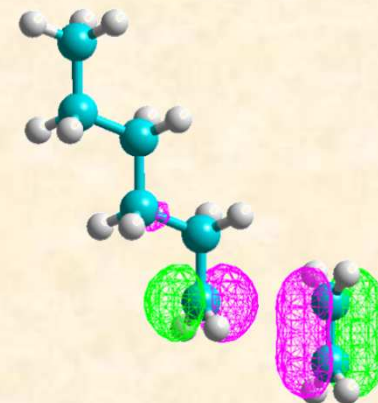
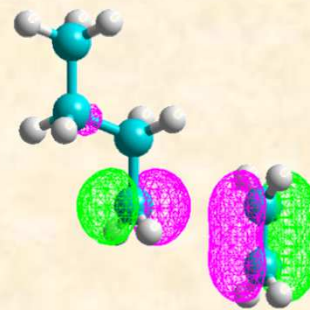
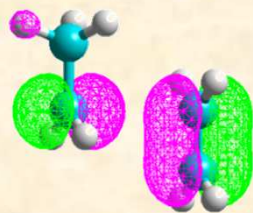
POLIMERKÉPZŐDÉSI REAKCIÓK

Etilén és származékai: láncreakció

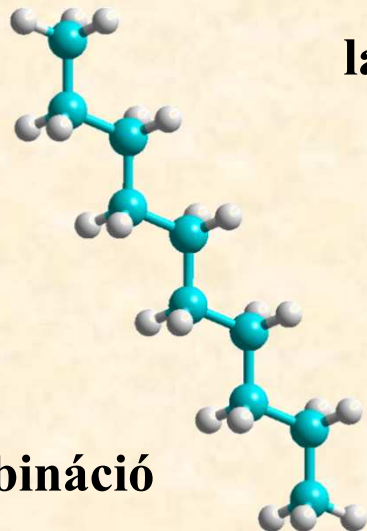
inicializálás



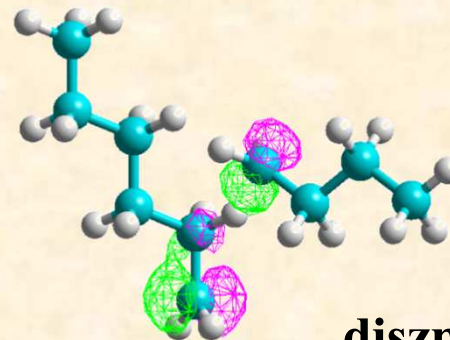
láncnövekedés



lánczáródás:



rekombináció

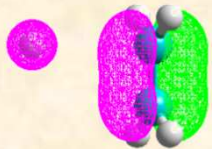


diszproporcionálódás

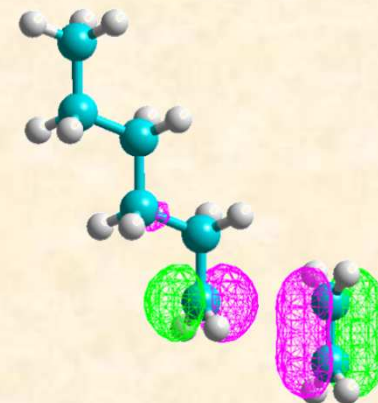
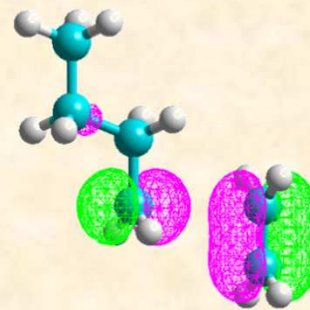
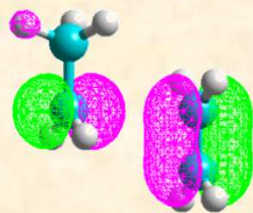
POLIMERKÉPZŐDÉSI REAKCIÓK

Etilén és származékai: láncreakció

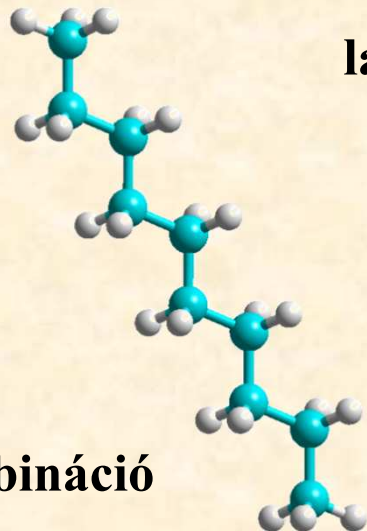
inicializálás



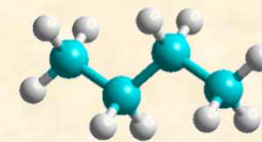
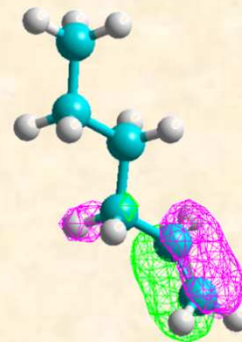
láncnövekedés



lánczáródás:



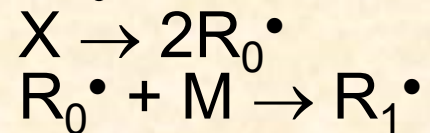
rekombináció



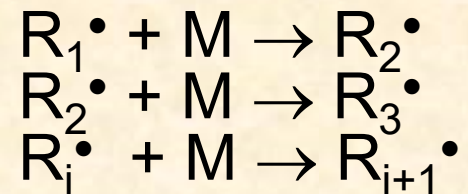
diszproporcionálódás

A GYÖKÖS POLIMERIZÁCIÓ MECHANIZMUSA

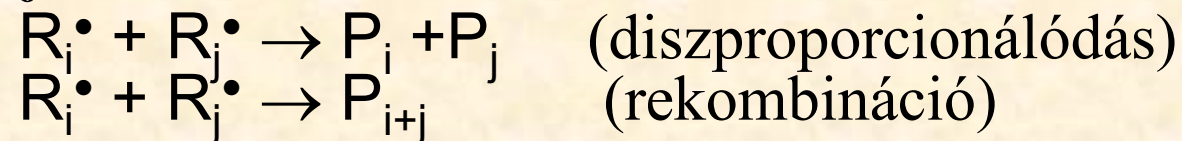
- *inicializálás*



- *láncnövekedés*

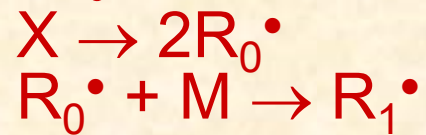


- *lánczáródás*

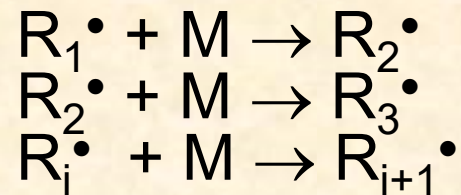


A GYÖKÖS POLIMERIZÁCIÓ MECHANIZMUSA

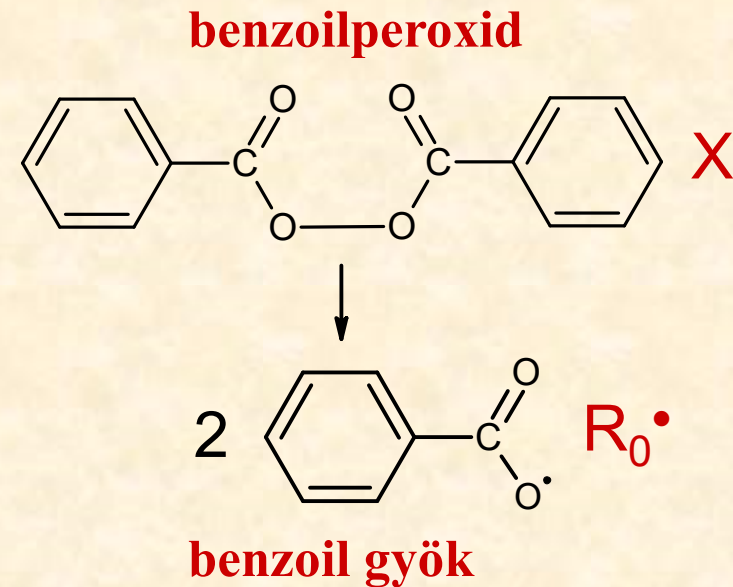
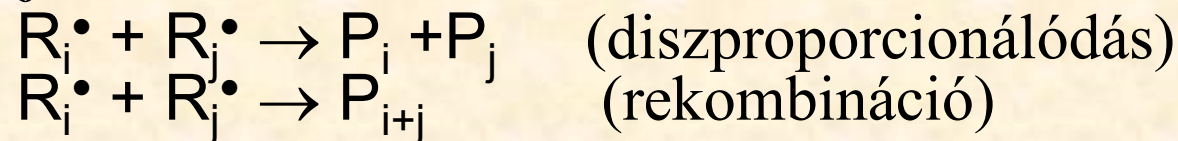
- inicializálás*



- láncnövekedés*

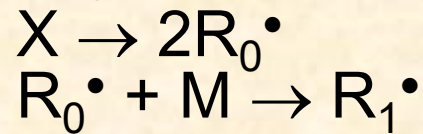


- lánczáródás*

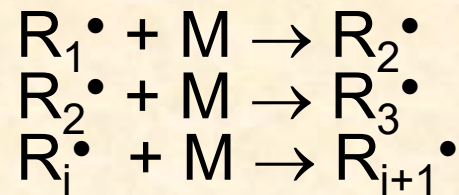


A GYÖKÖS POLIMERIZÁCIÓ MECHANIZMUSA

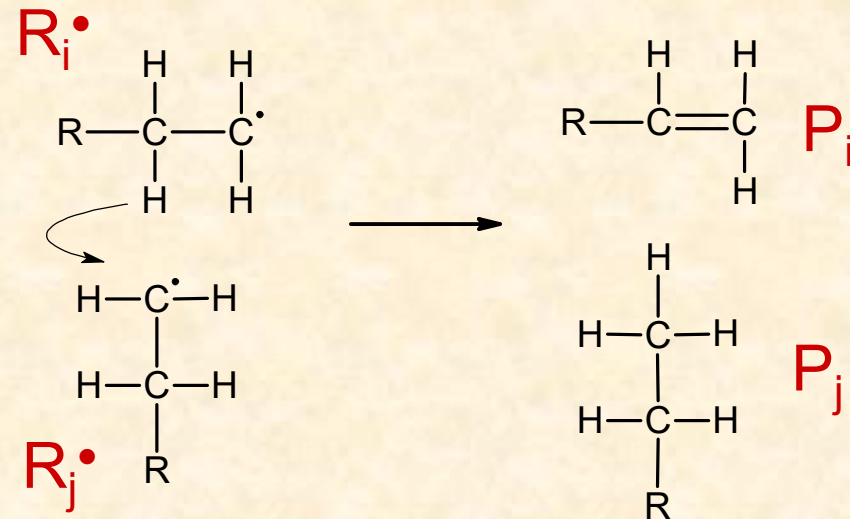
- inicializálás*



- lánchnövekedés*

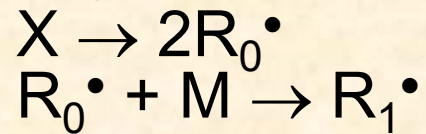


- lánctörés*

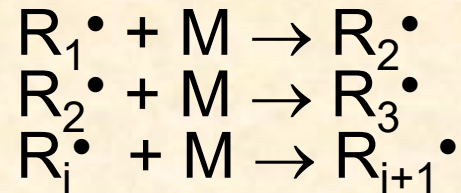


A GYÖKÖS POLIMERIZÁCIÓ MECHANIZMUSA

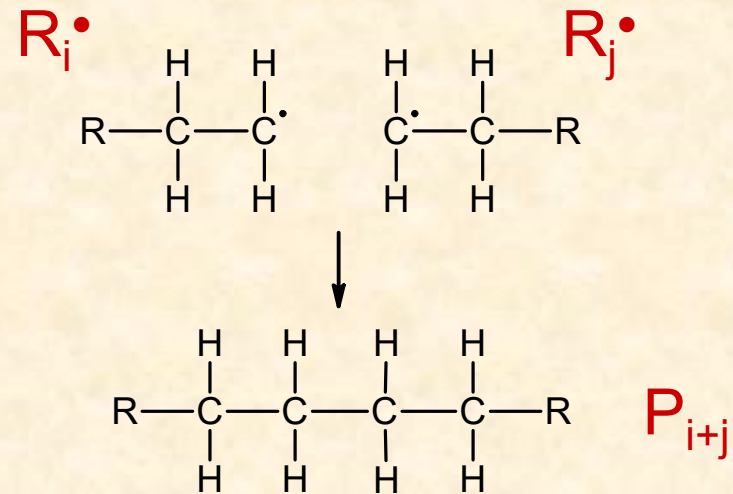
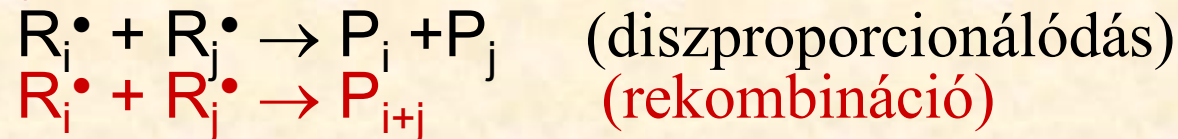
- inicializálás*



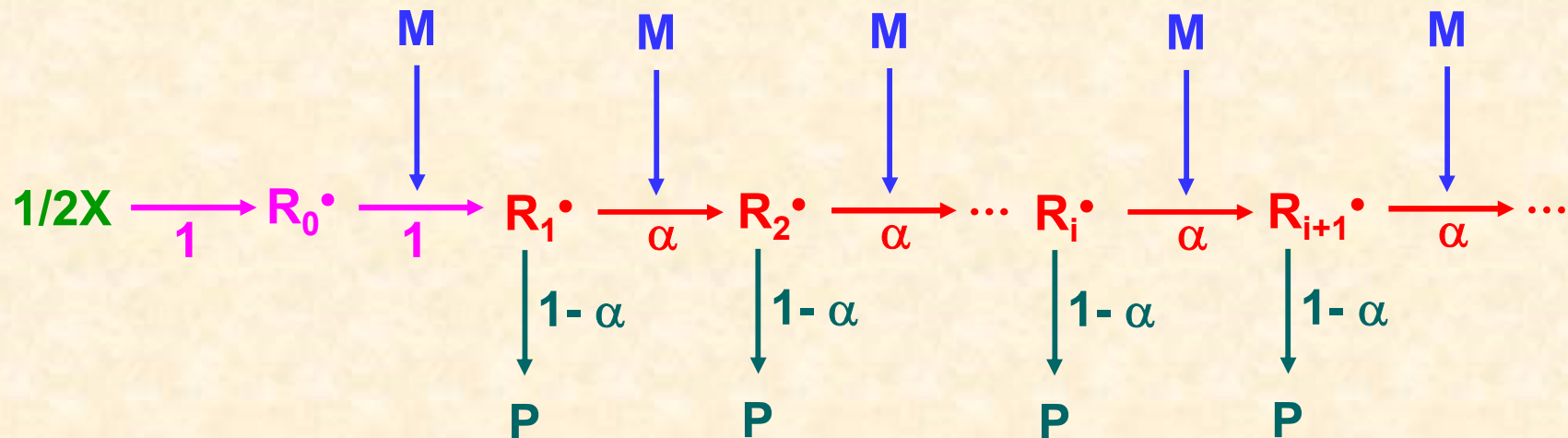
- lánchnövekedés*



- lánczáródás*



Reakcióséma:



azonos reaktivitás: $\alpha_i = \alpha_j = \alpha$

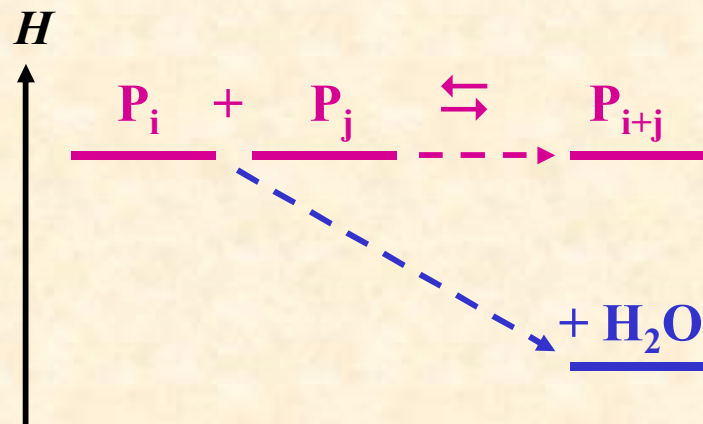
stacionaritás: $r_i(t) \approx r_i = \text{konst.}$, $\alpha_i(t) \approx \alpha_i = \text{konst.}$

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

$$\frac{r_{i+1}}{r_i} = \alpha \quad \text{geometriai eloszlás}$$

POLIKONDENZÁCIÓ

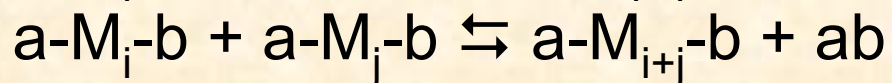
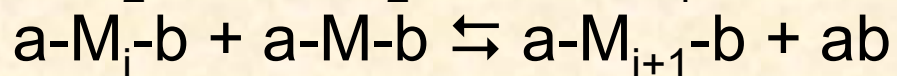
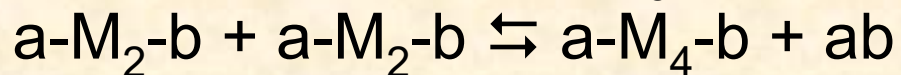
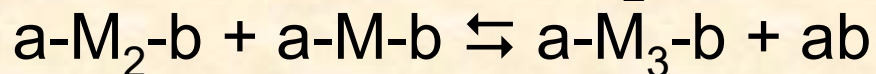
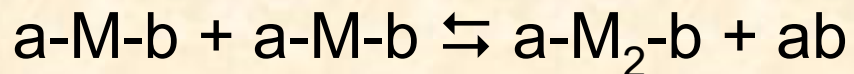
- heteroatomot (O, N, S) is tartalmazó vázak képződése
- szubsztitúciós reakció:
 kis molekulájú melléktermék (Pl: H_2O) is képződik
- egyensúlyi reakció
- lépcsős mechanizmus:
 minden lépésben stabil molekula képződik
- a képződött polimer molekulák egymással is reagálnak
- a láncok mindkét vége növekszik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



POLIKONDENZÁCIÓ

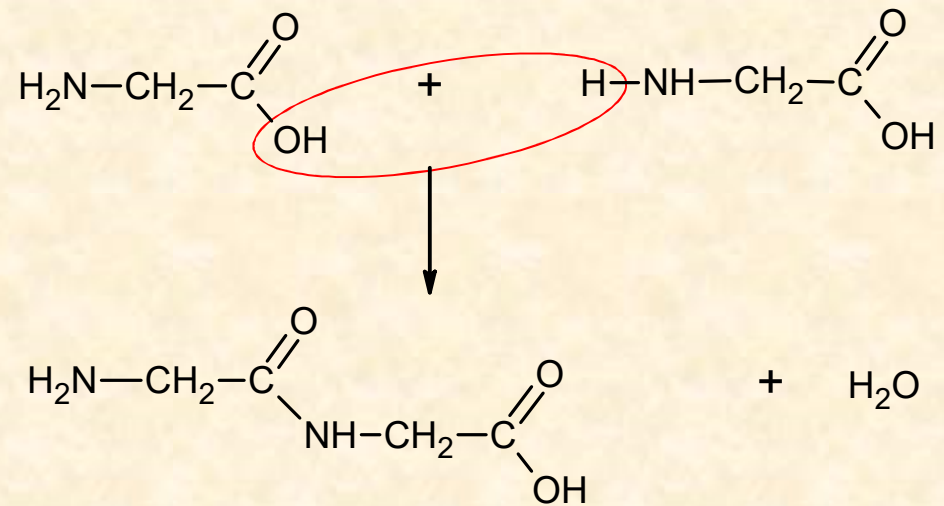
homo-polikondenzáció

a két különböző funkciós csoport ugyanazon a monomeren van



POLIKONDENZÁCIÓ

homo-polikondenzáció

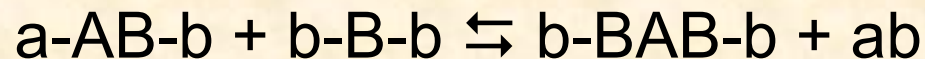
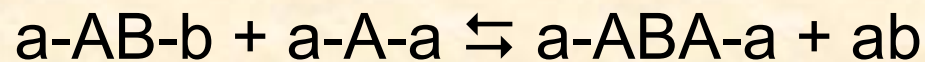
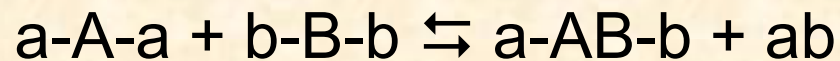


glicin polikondenzációja

POLIKONDENZÁCIÓ

hetero-polikondenzáció

a különböző funkciós csoportokat különböző monomerek tartalmazzák



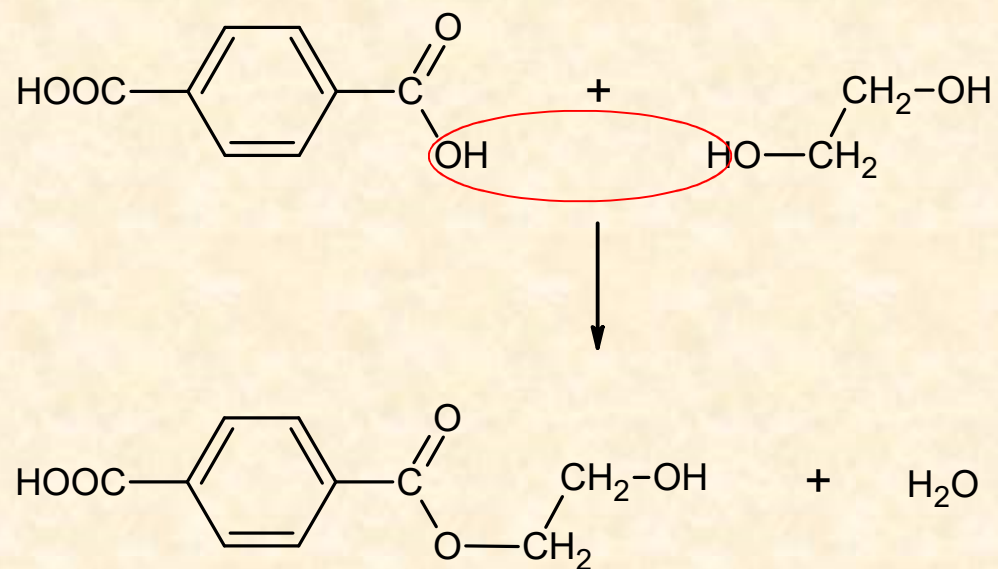
AB szabályosan váltakozik (alternáló kopolimer)

3 eltérő végződésű lánc alakul ki

a polimerizációfok függ a monomerek arányától

POLIKONDENZÁCIÓ

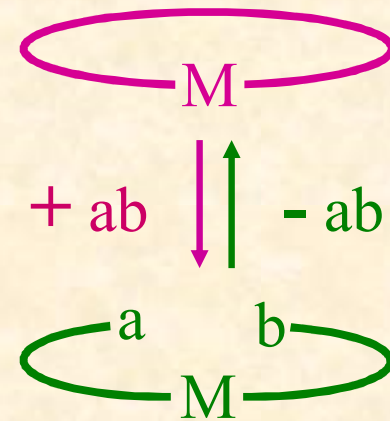
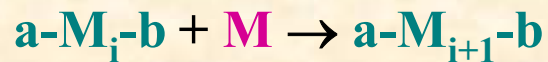
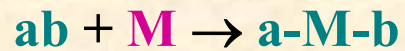
hetero-polikondenzáció



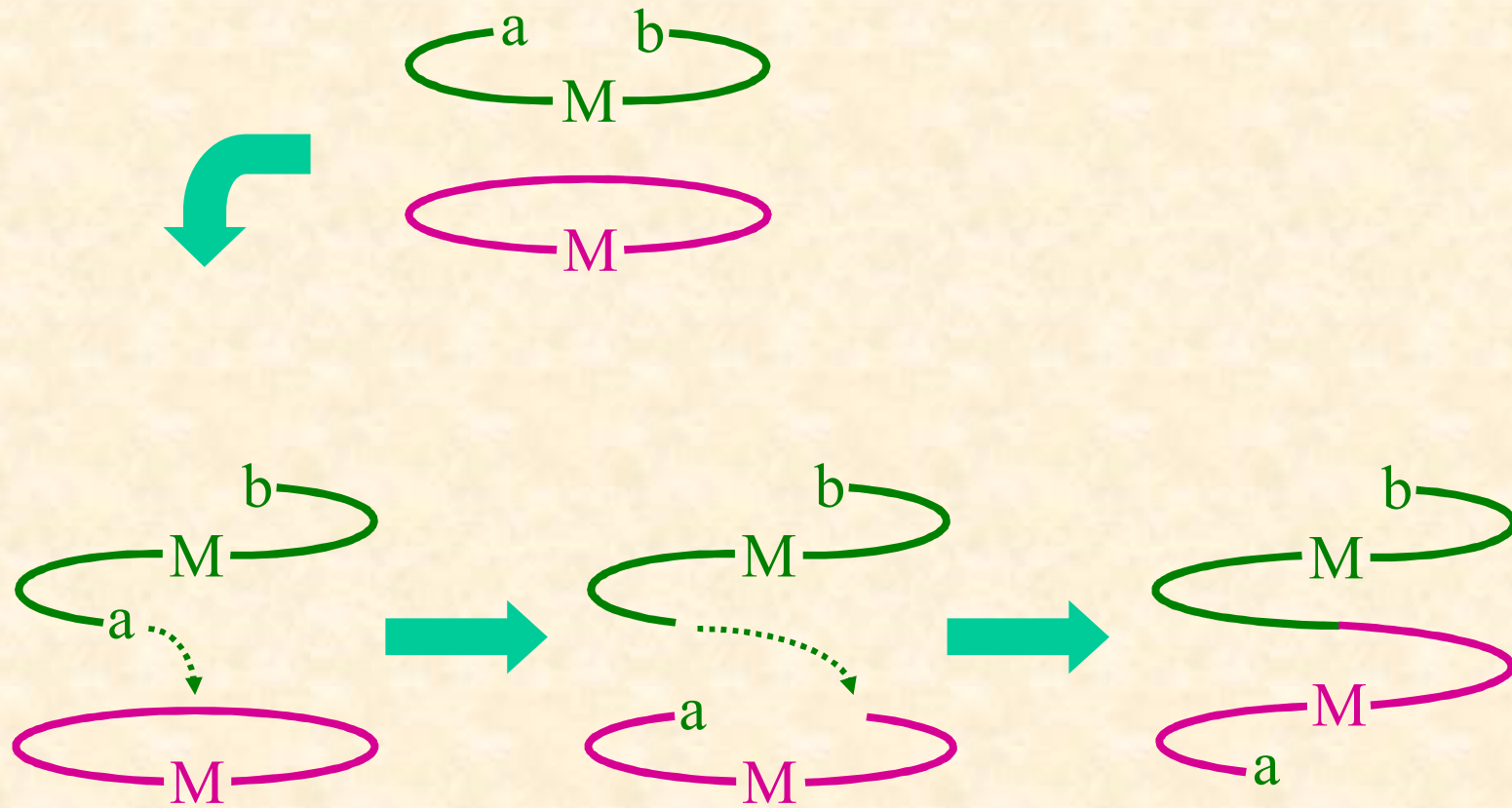
tereftálsav és etilén-glikol polikondenzációja

POLIADDÍCIÓ

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

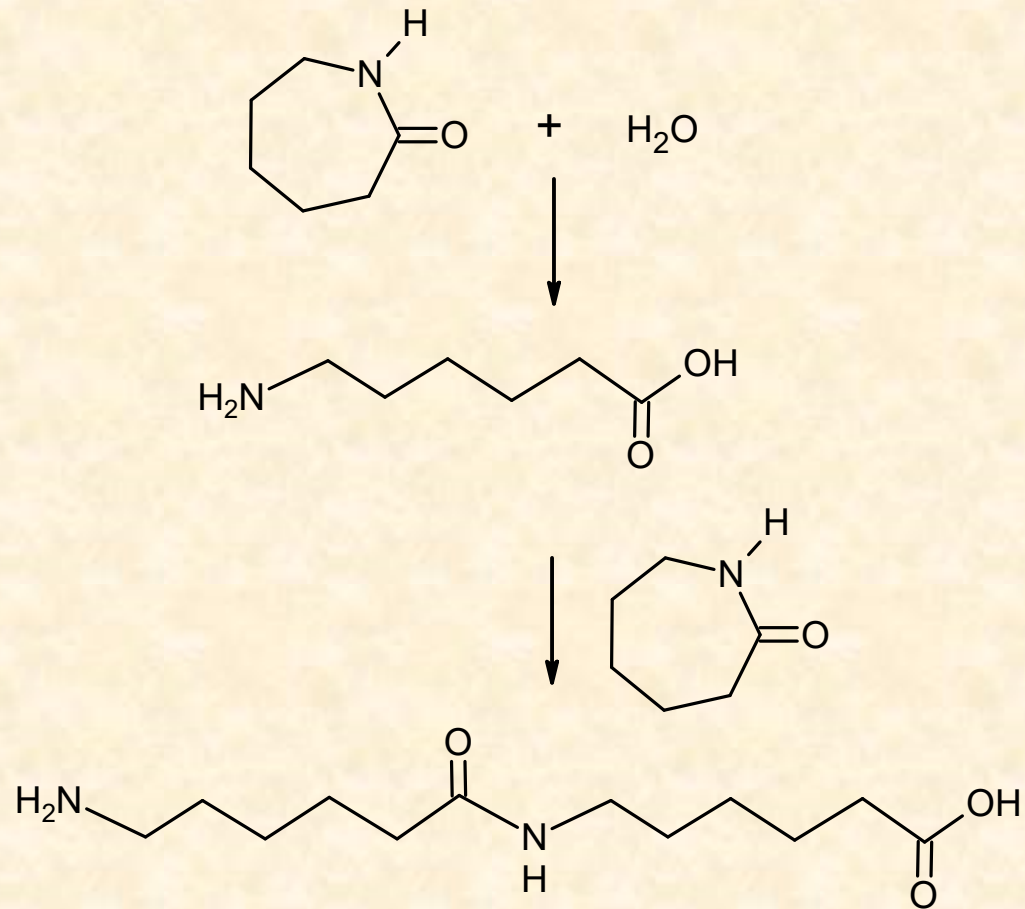


POLIADDÍCIÓ



POLIADDÍCIÓ

kaprolaktám poliaddíciója víz hatására



A POLIMEREK KÉMIAI SZERKEZETE

(Kémiai összetétel:)

csak közvetve utal a szerkezetre, Pl: $C_6H_{12}O_6$, $(C_6H_{10}O_5)_n$

Konstitúció

az atomok molekulán belüli
kapcsolódási viszonyai
konnectivitási gráf

polimereknél: a monomer egységek:
típusa, kapcsolódási sorrendje, száma

homopolimer

egyféle monomer egység

szimmetrikus: a kémiai szerkezetet

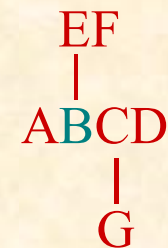
a monomer egységek típusa

és száma (polimerizációfok) egyértelműen jellemzi

aszimmetrikus: a kapcsolódás irányát is

ismerni kell: fej-láb kapcsolódás

fej-fej (láb-láb) kapcsolódás



A POLIMEREK KÉMIAI SZERKEZETE

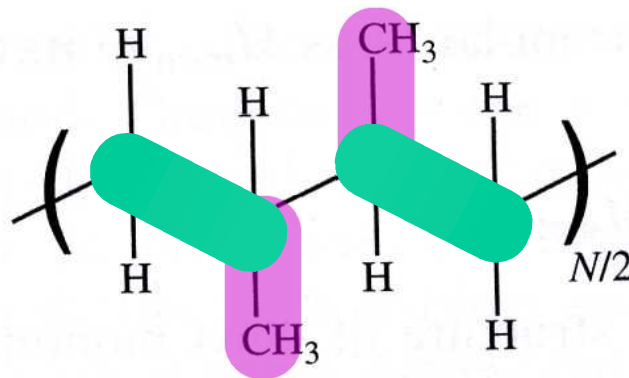
Konstitúció

homopolimer

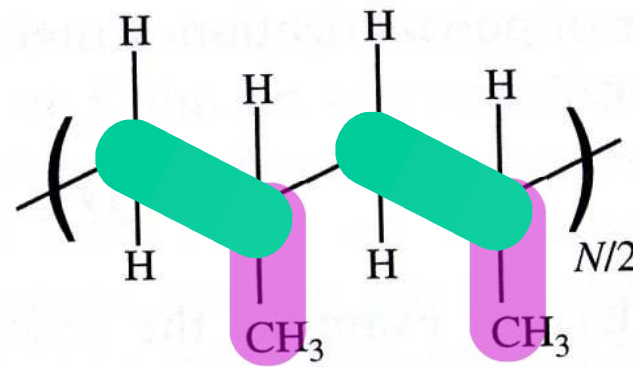
aszimmetrikus monomer egység: a kapcsolódás irányát is

ismerni kell: fej-láb kapcsolódás

fej-fej (láb-láb) kapcsolódás



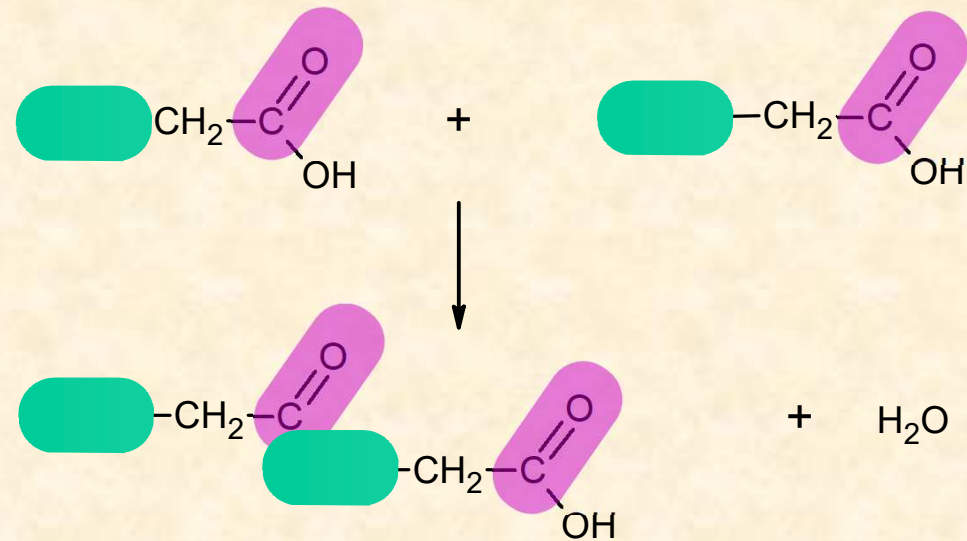
Head-to-head polypropylene



Head-to-tail polypropylene

Konstitúció homopolimer

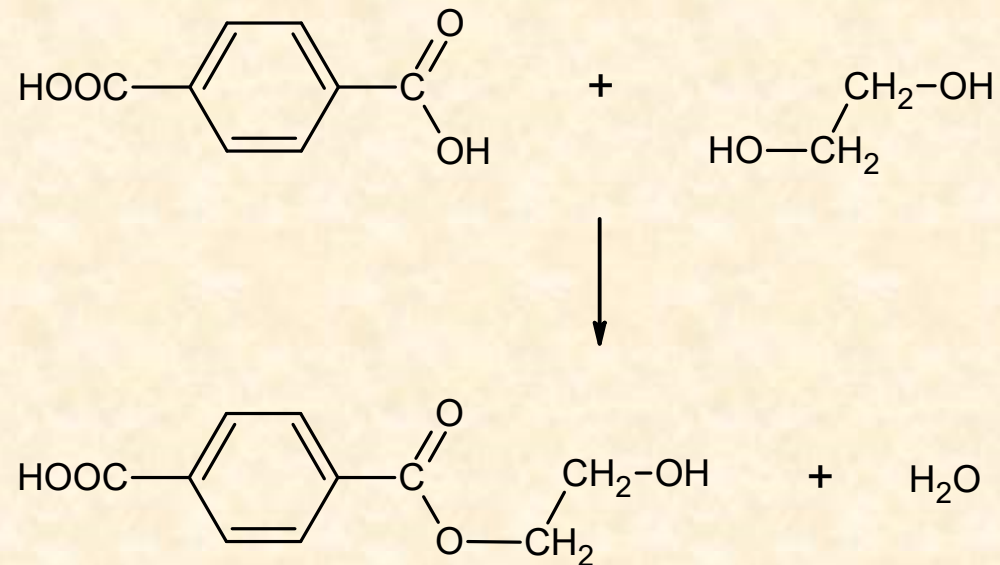
fej-láb kapcsolódás



glicin polikondenzációja

Konstitúció **kopolimer**

hetero-polikondenzáció: alternáló kopolimer



tereftálsav és etilénglikol polikondenzációja

A POLIMEREK KÉMIAI SZERKEZETE

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

A POLIMEREK KÉMIAI SZERKEZETE

Dimenzionalitás, alak

elágazó

fésűs

az oldalláncok mérete lényegesen kisebb a főláncénál

csillagszerű

nincs kitüntetett főlánc

dendrimer

hierarchikusan elágazó, rendezett fa alakú

hiperelágazásos

hierarchikusan elágazó, véletlenszerű, fa alakú

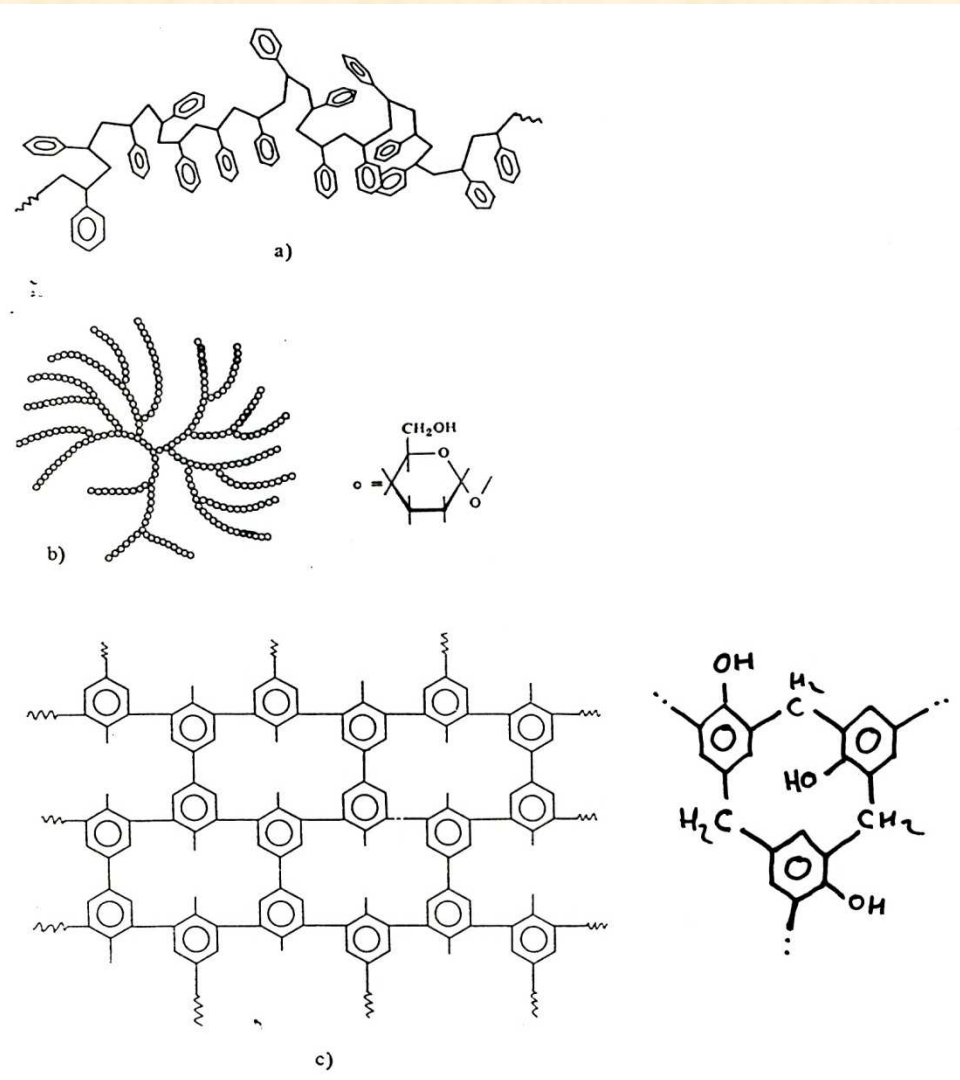
A POLIMEREK KÉMIAI SZERKEZETE

Dimenzionalitás, alak

térhálós

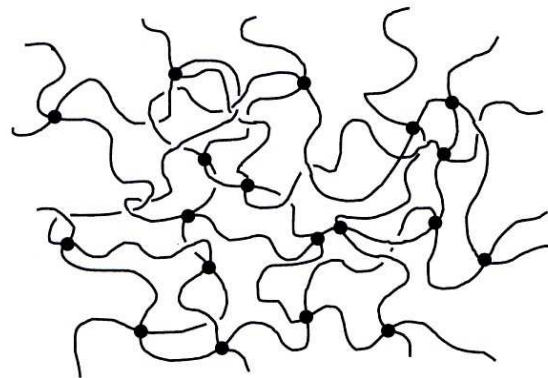
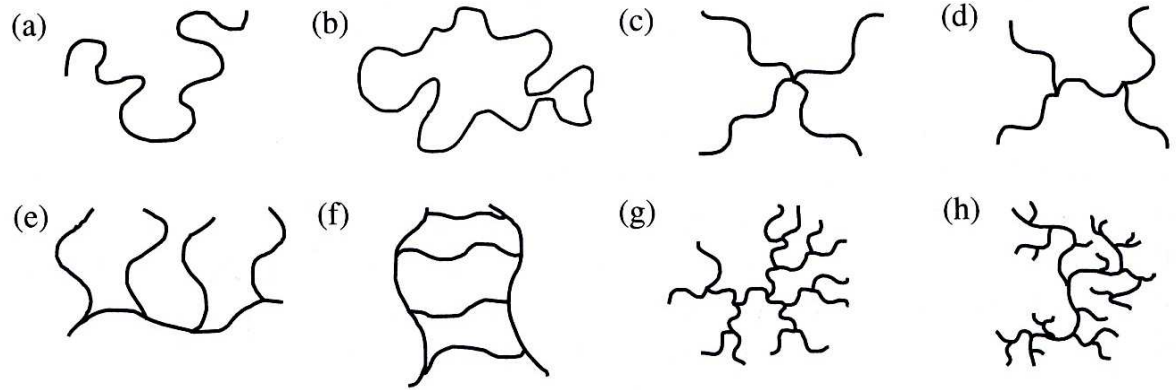
**a három- vagy többfunkciós monomerek nemcsak
leágazásokat hoznak létre, hanem
az egyes láncokat is összekötik**

**polikondenzációs reakciókra jellemző
általában 3D, ritkán 2D térháló alakul ki
a molekula hagyományos fogalma értelmét veszti
a térháló a hálóláncok hosszával jellemezhető**



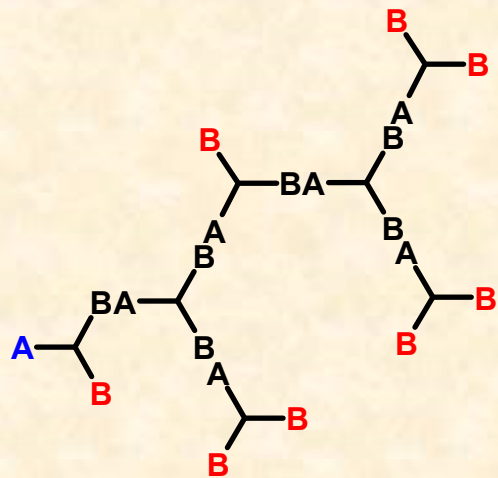
2.1. ábra. Lineáris (a), elágazó (b) és térhálós (c) polimer szerkezetének változatos képe
 a) polisztirol; b) glikogén és c) bakelit

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.

hiperelágazásos polimer



dendrimer

