

Polimerek szerkezete, oldhatósága és mechanikai tulajdonságai

Juriga Dávid

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet, Nanokémiai Kutatócsoport



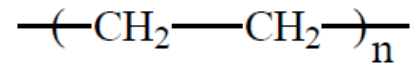
SEMMELWEIS
EGYETEM 1769

Makromolekulák, polimerek

- **Makromolekula:** 5000Da-nál nagyobb, ismétlődő egységekből felépített szerves vagy szervetlen molekula
- **Oligomer:** Ismétlődő egységek száma kevesebb mint 10
- Ismétlődő egység és monomer nem feltétlenül azonos

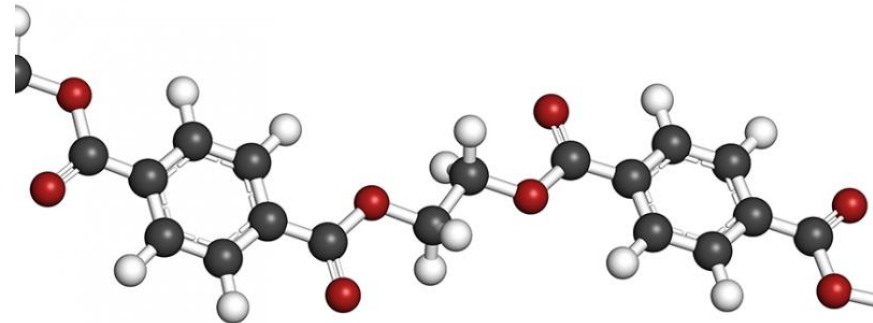


monomer



ismétlődő egység

- **Polimer:** gyűjtőfogalom az összes nagy molekulatömegű vegyületre (pl: fehérje, Polietilén, Epoxi)
- **Műanyag:** Polimerek mellett egyéb adalékanyagokat is tartalmaz



Polimerek előállítása

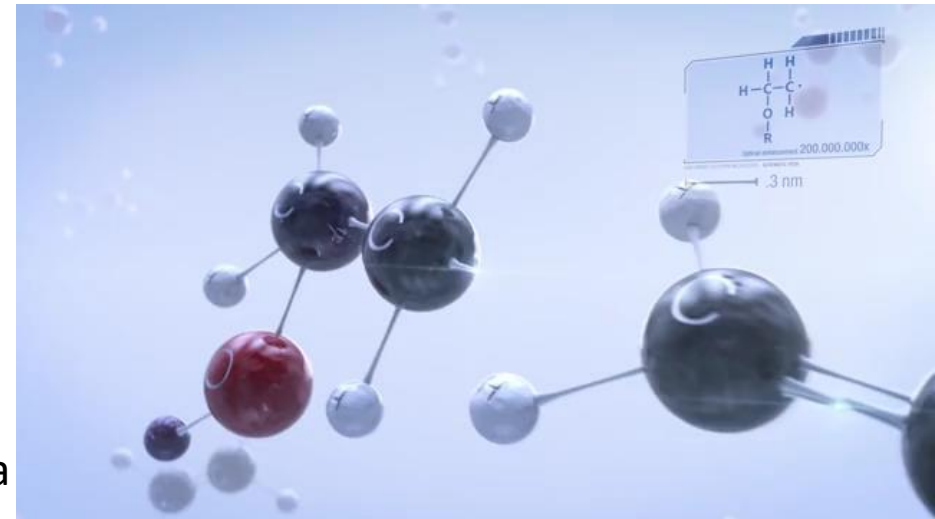
A reakció típusa és jellege	Addíció	Szubsztitúció
Láncreakció	Polimerizáció	
Lépcsős reakció	Poliaddíció	Polikondenzáció

Láncreakció: A monomer molekulák gyors láncreakcióban egymáshoz kapcsolódnak. A polimer molekulatömege a reakció folyamán állandó.

A növekvő láncok száma nagyon alacsony

Lépcsős reakció: A makromolekula mérete folyamatosan növekszik.

A monomerek hamar elfogynak és nagy molekula csak a reakció végén keletkezik.

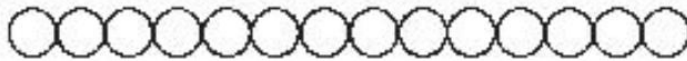


Polimerek csoportosítása I.

Őket felépítő monomerek szerint:

Homo- és Kopolimerek

Homopolimer



Kopolimerek

Statisztikus



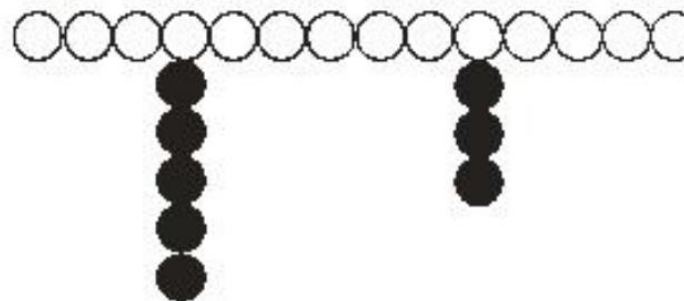
Alt-mald



Blakk



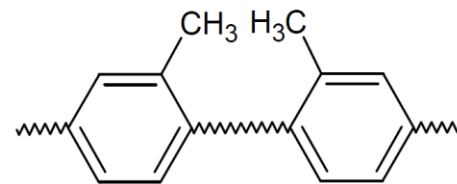
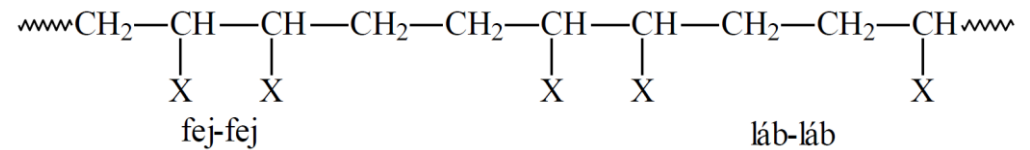
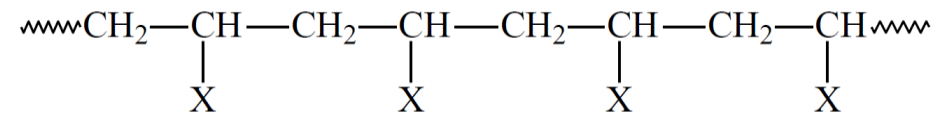
Ojtott



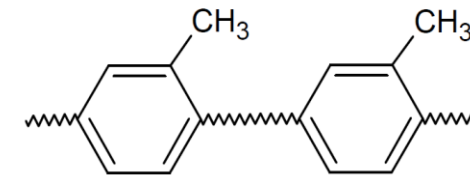
Orientációjuk szerint:

Fej-láb, Fej-fej, Láb-láb

Fej-láb



(head-to-head)



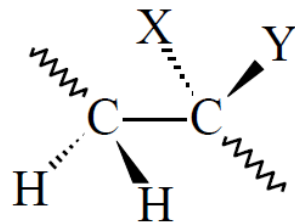
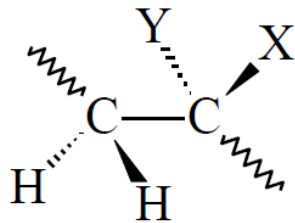
(head-to-tail)

Polimerek csoportosítása II.

- Izoméria

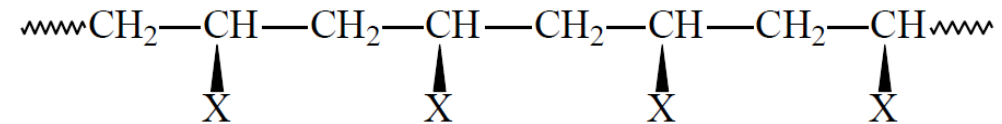
Aszimmetrikus C atomot tartalmazó
polimer (pl.: vinil polimerek)

Enantiomerek

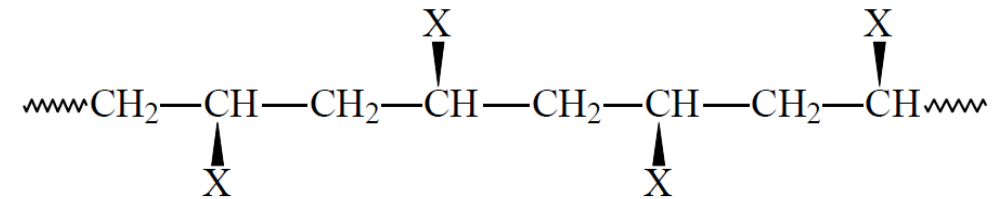


Nincs optikai aktivitás!

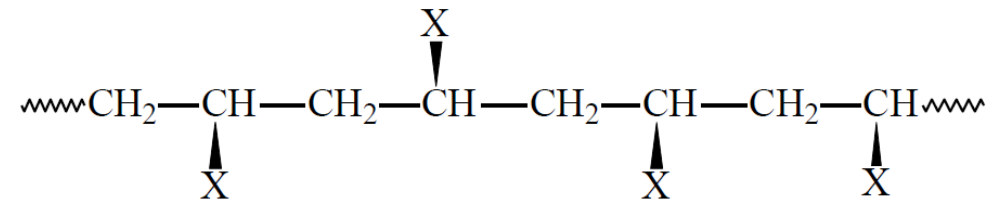
Egyetlen szubsztituenst
tartalmaz
Izotaktikus



Szündiotaktikus



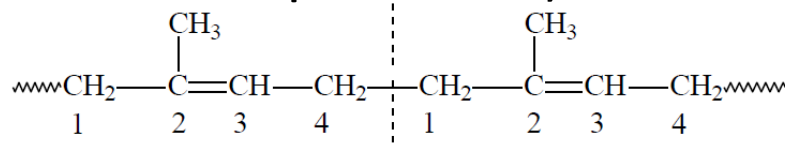
Ataktikus



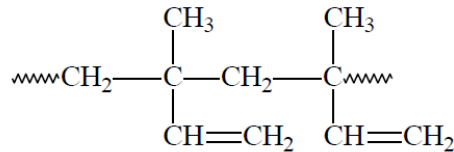
Izo- és szündiotaktikus
legtöbbször kristályos!

Polimerek csoportosítása III.

- Izoméria II
Konjugált diének (1-4 és 1-2 kapcsolódás)

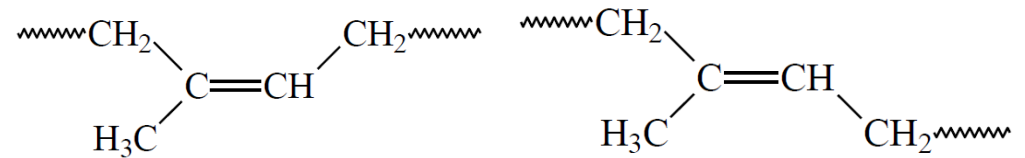


1-4 kapcsolódás



1-2 kapcsolódás

Cisz- és transz izoméria



cisz-1,4 poliizoprén

transz-1,4 poliizoprén

Lineáris molekula

Rövid láncú elágazás

Hosszú láncú elágazás

Térhálós polimer

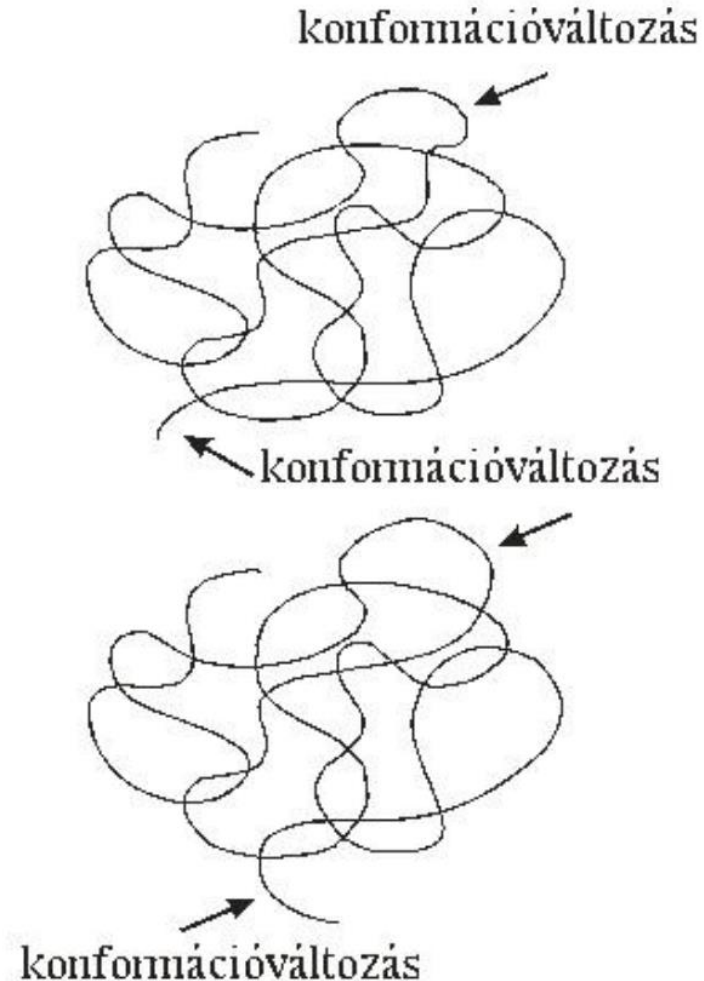
Alak:

Polimer láncok
elágazottságának száma és
mértéke meghatározza a
polimer makroszkopikus
szerkezetét és
tulajdonságait!

Polimerek csoportosítása IV.

A polimer lánc valamilyen körülmények között felvett alakja

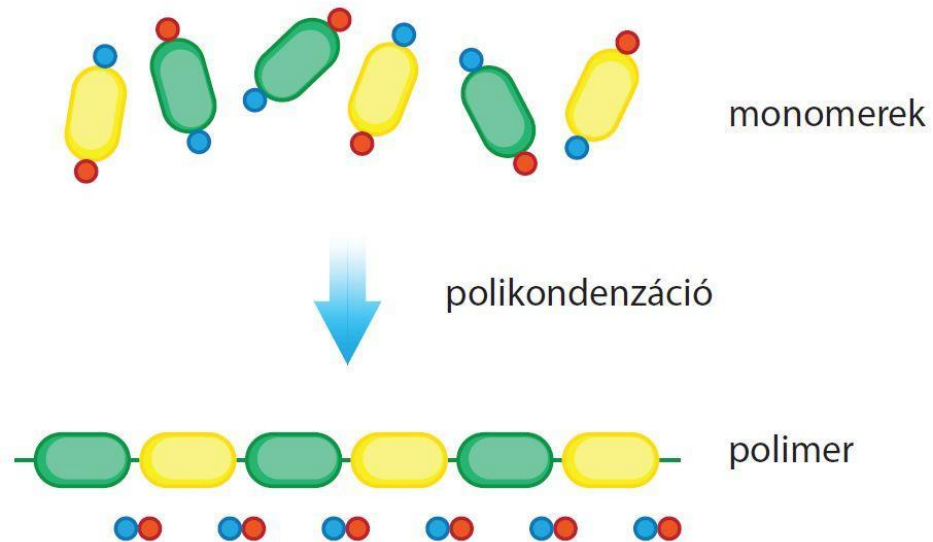
- polimerekben láncok nem kinyújtva, egymással párhuzamosan helyezkednek el
- a monomerek egymáshoz viszonyított helyzetét a vegyértékszögek, valamint a vegyértékszög körüli rotációt gátló energetikai és szférikus hatások határozzák meg
- külső erők távollétében a láncok gombolyodott formát vesznek fel
- láncalak adott körülmények között: *konformáció*
- lehetséges alakok összessége: *konformáció-eloszlásnak*



Polimerek képződése-Lépcsős polimerizáció

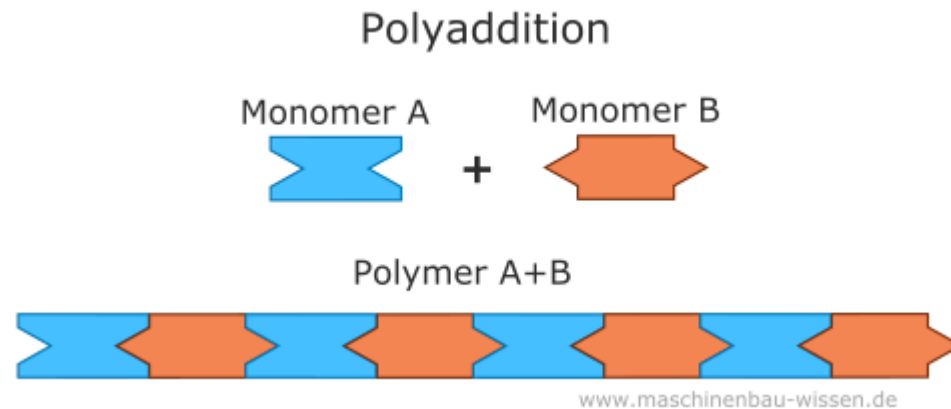
• Polikondenzáció

- Kismolekulájú melléktermék keletkezése
- Nincs láncreakció: Izolálható molekulák
- Lassú (lépések egyesével)
- Általános képlet:
 $x-R-y + x-R'-y \rightarrow x-R-R'-y+xy$
 $x-R-R'-y + x-R-y \rightarrow x-R-R'-R-y+xy$
- Folyamatos energiabevitel
- Két kondenzációra képes csoport
- Pl: Fenoplasztok, poliészterek



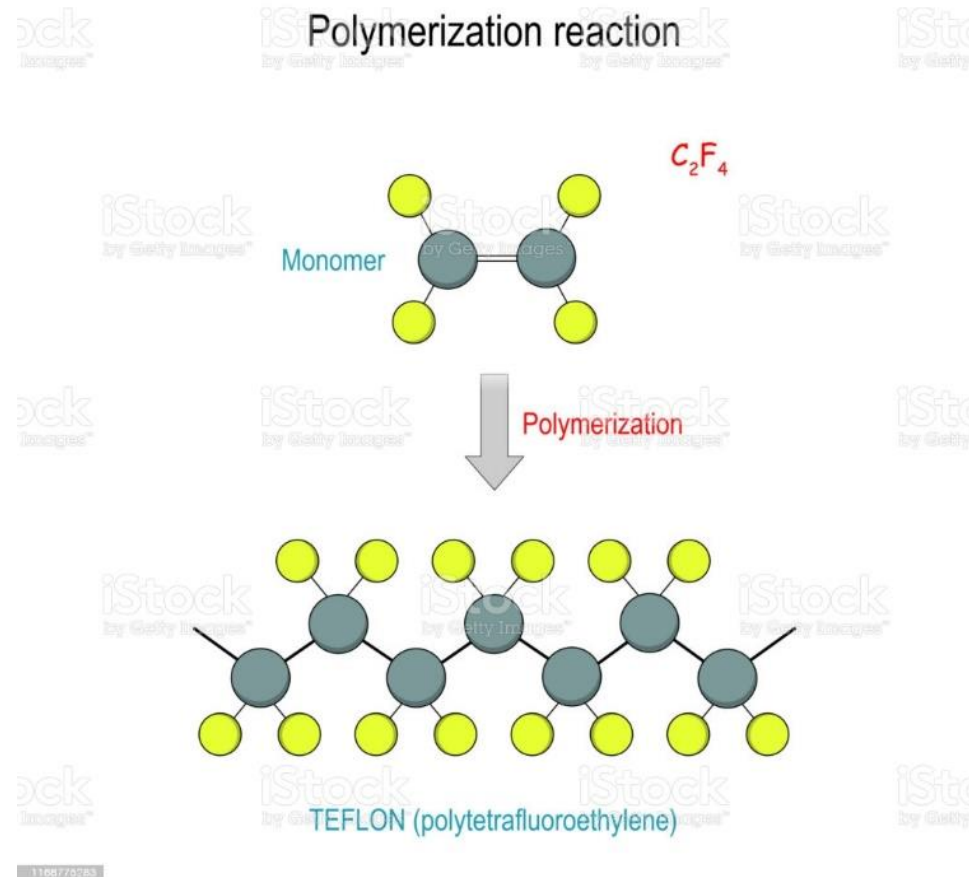
• Poliaddíció

- Nincs melléktermék
- Nincs láncreakció: Izolálható molekulák
- Lassú (lépések egyesével)
- Általános képlet:
 $nA + nB \rightarrow (AB)_n$
- Két kondenzációra képes csoport
- Pl: Epoxi, Poliuretán



Polimerek képződése-Láncpolimerizáció

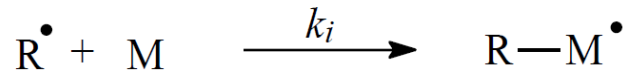
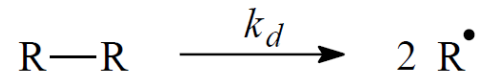
- Láncpolimerizáció általános jellemzése
 - Gyors láncreakció
 - Nincs melléktermék
 - Nincs segédanyag
- Láncreakció lépései
 - Inicializálás: Indító lépés
 - Láncnövekedés
 - Lánczáródás (láncátadás)
- Leghatékonyabb eljárás!
- Típusai:
 - Gyökös
 - Ionos
 - Anionos
 - Kationos



Láncpolimerizáció lépései-Inicializálás

- Láncnövekedésre képes centrum kialakítása
 - Fizikai inicializálás (UV, UH, Hő)
 - Kémiai inicializálás: Reaktív anyagokkal reagáltatás

Gyökös Polimerizáció



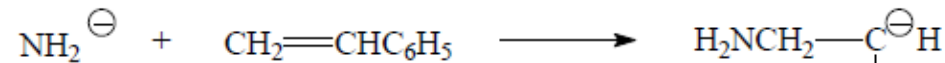
Pl: Peroxidok

Két gyök is keletkezik

Iniciátor bomlása lassabb

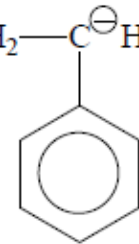
Anionos Polimerizáció

Kokatalizátor képződés



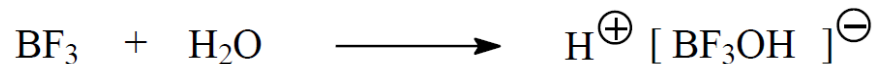
Pl: KNH_2

Kokatalizátor kell (Víz)



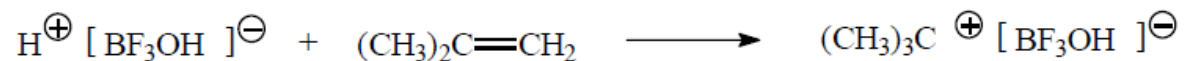
Kationos Polimerizáció

Kokatalizátor képződés



Pl: Lewis savak

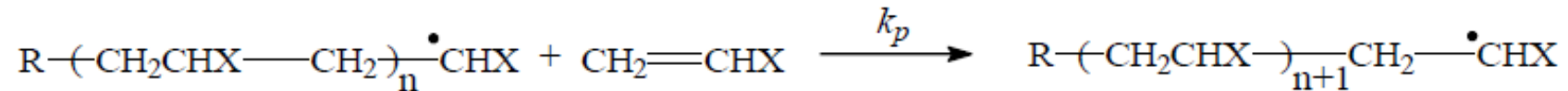
Kokatalizátor kell (Víz)



Láncpolimerizáció lépései-Láncnövekedés

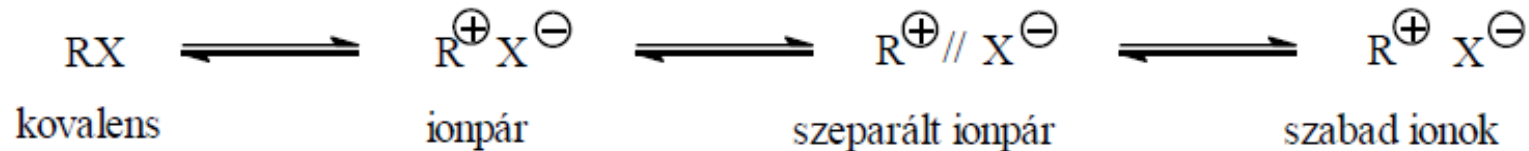
- A létrejött aktív centrumon a polimer lánc növekedése

Gyökös polimerizáció



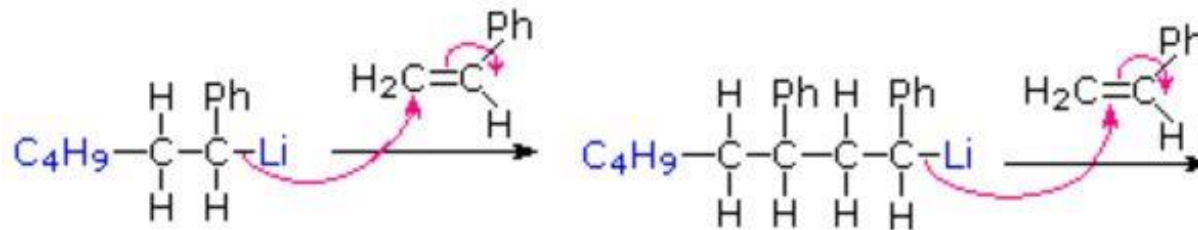
-Gyors reakció, Rövid élettartam

Kationos polimerizáció



-Sok paraméter (hőmérséklet, oldószer, stb.) befolyásolja

Anionos polimerizáció



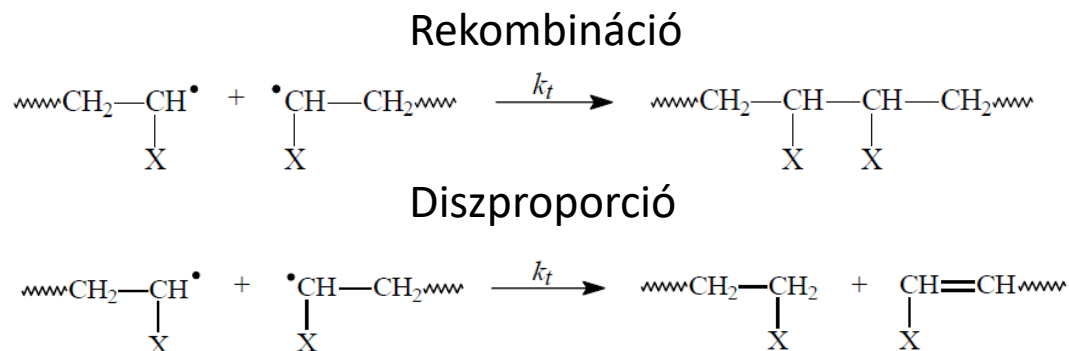
-Megállhat oldószerre történő átadással

Láncpolimerizáció lépései-Lánczáródás

- Az aktív centrum inaktívvá válik valamilyen módon

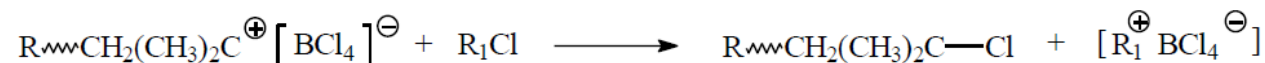
Gyökös polimerizáció

- Két makrogyök összekapcsolódása
- Makrogyök-iniciátor
- Inhibítor (más molekula)
- Szennyező



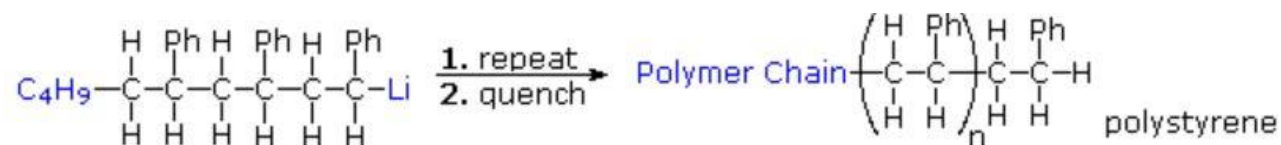
Kationos polimerizáció

- Nem tisztázott mechanizmus
- Érzékeny (pl.: vízre)
- Pl: Telekelikus polimerek

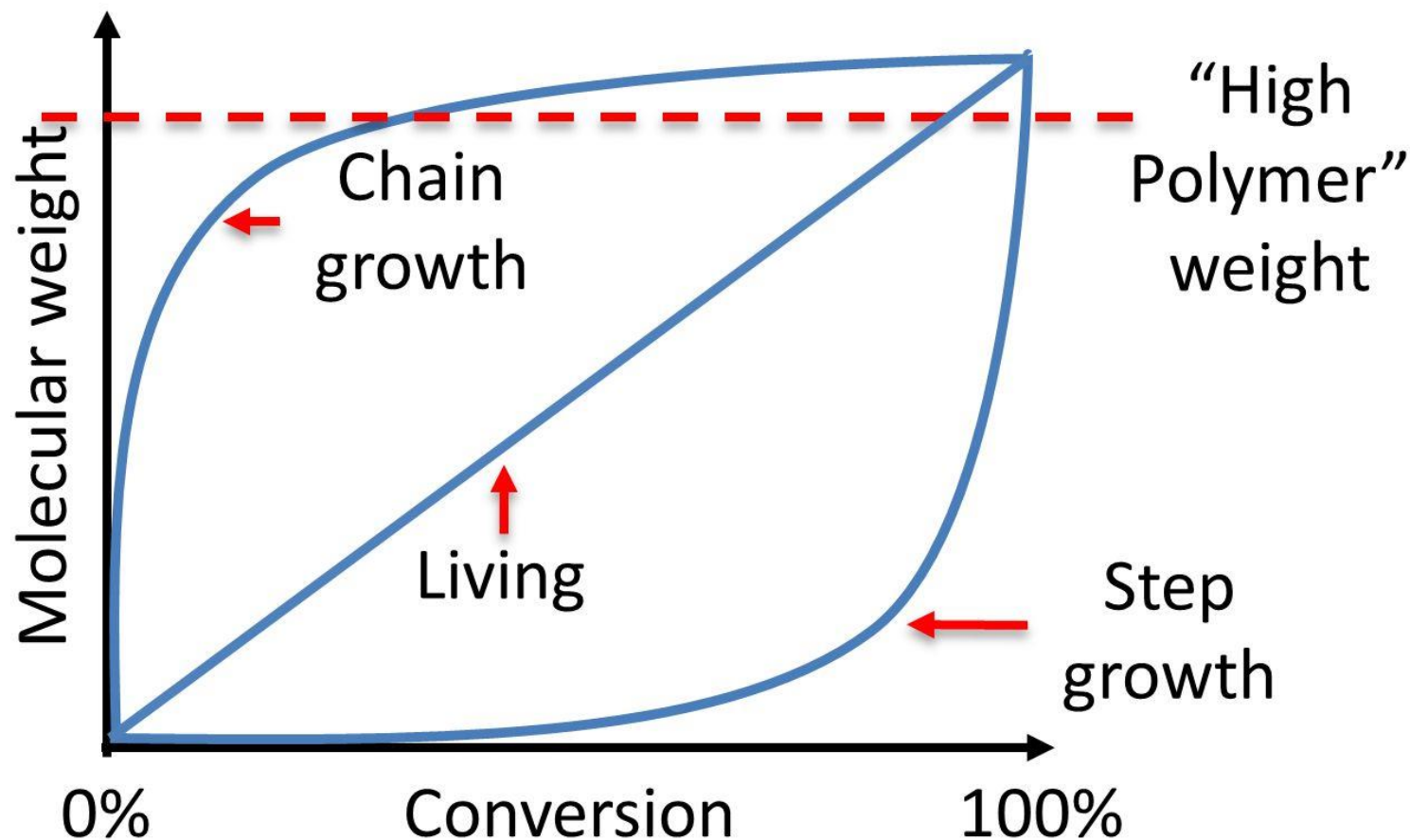


Anionos polimerizáció

- Nem tisztázott mechanizmus
- Érzékeny (pl.: vízre)
- Tiszta körülmények között:
Élő polimerizáció



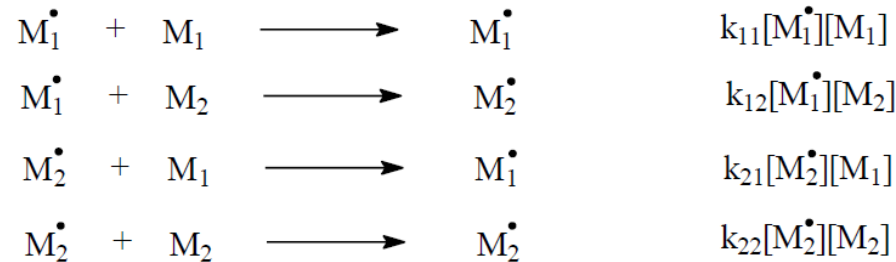
Molekulatömeg változása a konverzió függvényében a különböző polimerizációs eljárások során



Kopolimerizáció

- Két vagy több különböző ismétlődő egységből áll

Két monomer esetén (M_1 és M_2) esetén a reakciók:



Az összetételt a relatív sebességek határozzák meg

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

$r_1 > 1$, M_1 inkább önmagával reagál

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

$r_2 > 1$, M_2 inkább önmagával reagál

$r_1 = r_2$ Alternáló kopolimerek

Homopolimer



Kopolimerek

Statisztikus



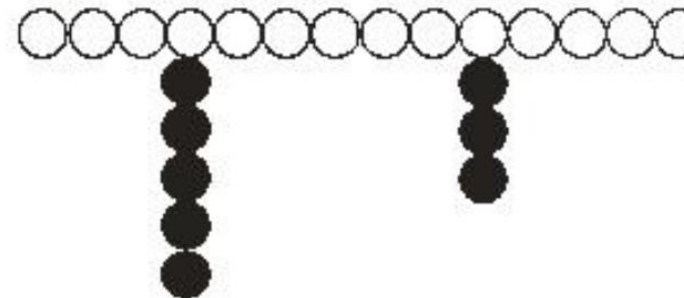
Alternáló



Blokk



Ojtott



Polimerek molekulatömege

- Átlagos molekulatömeg + molekulatömeg eloszlás

Szám szerinti átlagos molekulatömeg:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

A molekulák számától függő tulajdonság mérésén (pl.: ozmózisnyomás)

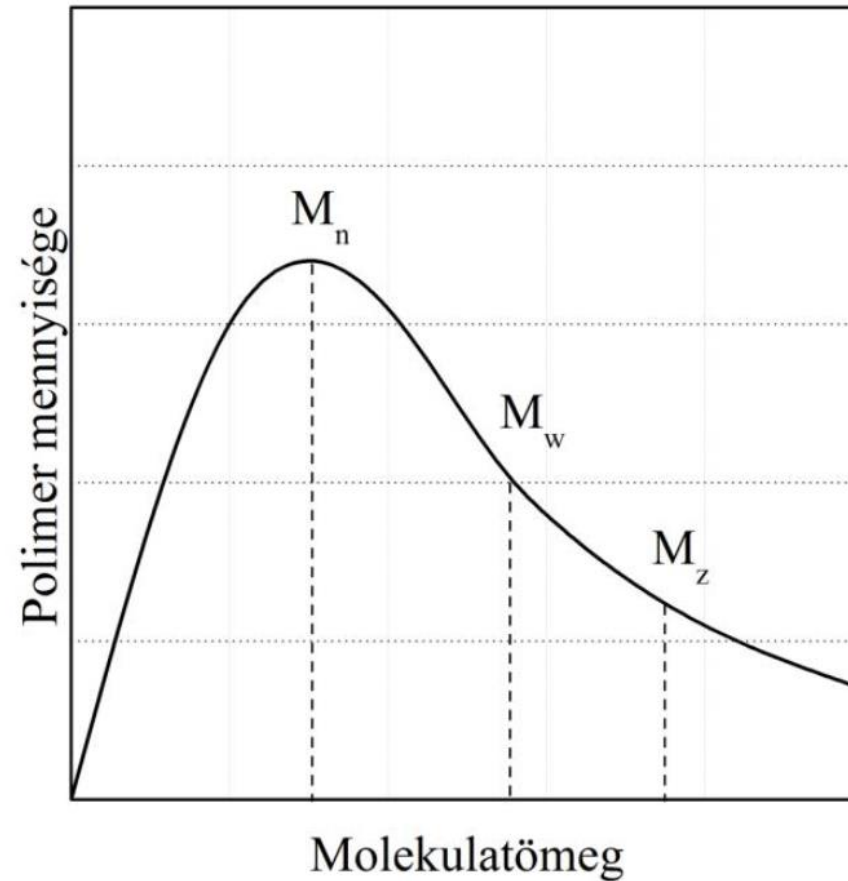
Tömeg szerinti átlagos molekulatömeg:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}$$

A molekulák méretétől függő tulajdonság mérésén (pl.: fényszóródás)

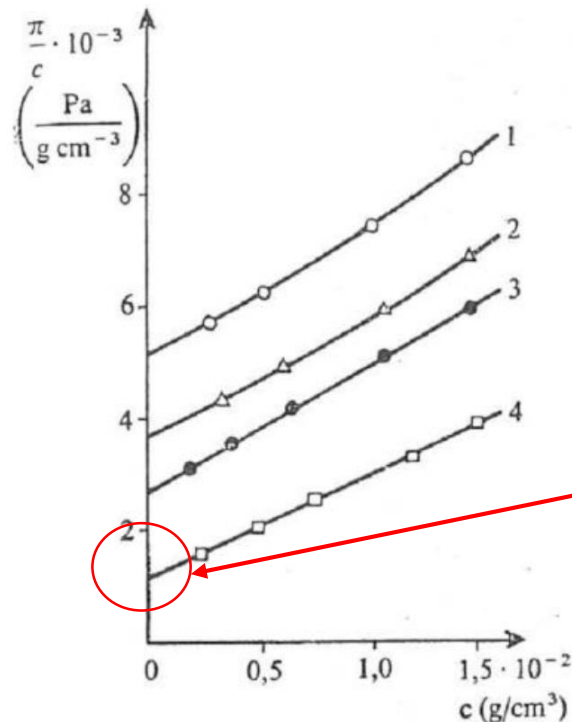
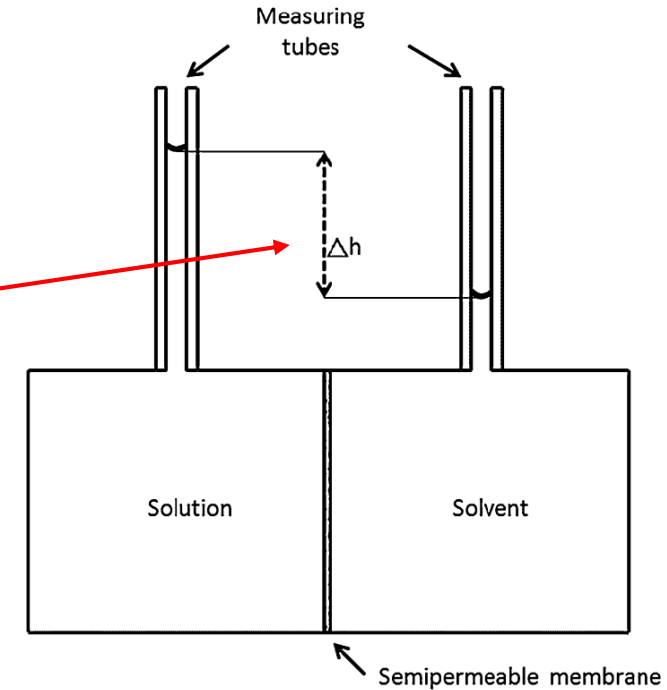
Polidiszperzitás:

$$PD = \frac{M_w}{M_n}$$



Molekulatömeg meghatározás ozmométerrel

- Féligáteresztő hártya a polimer oldat és az oldószer között
- Mérjük az ozmózisnyomást (π) és számoljuk a koncentrációra normált redukált ozmózis nyomást (π/c)



$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + B^*c$$

0-ra extrapolált érték (tengelymetszet)

M_n : Tömegátlag szerinti molekulatömeg

Molekulatömeg meghatározás viszkozitás méréssel

Oldószer-polimer közötti kölcsönhatás miatt viszkozitás nő, amely függ a koncentrációtól

Relatív viszkozitás

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} = \frac{\eta}{\eta_0} \longrightarrow \begin{array}{l} \text{Oldat viszkozitás} \\ \text{Oldószer viszkozitás} \end{array}$$

Specifikus viszkozitás

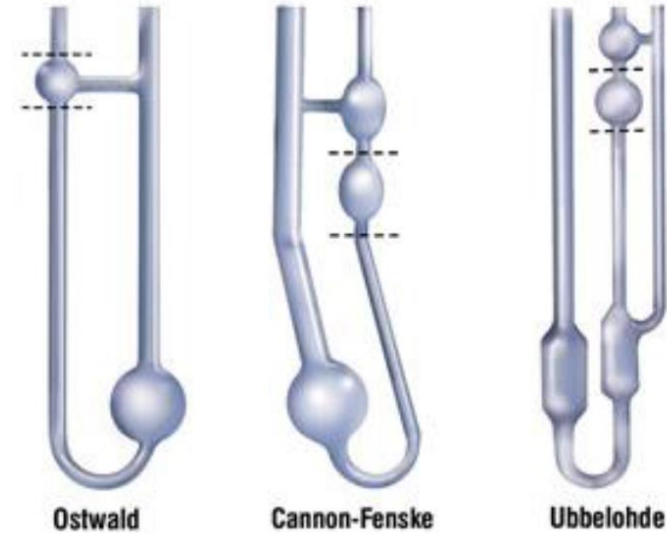
$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t - t_0}{t_0}$$

Határviszkozitás

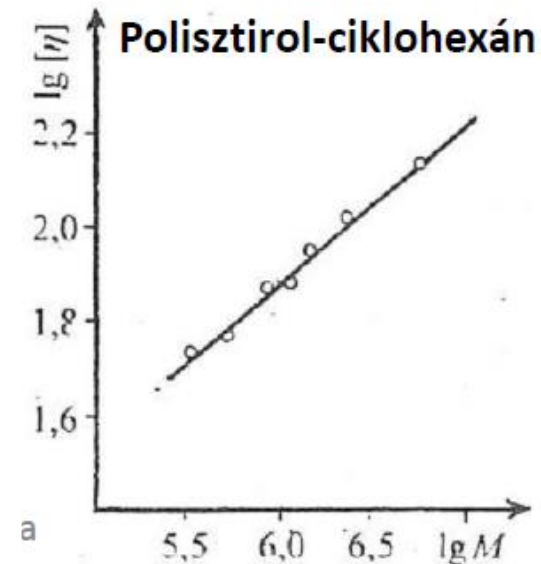
$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c$$

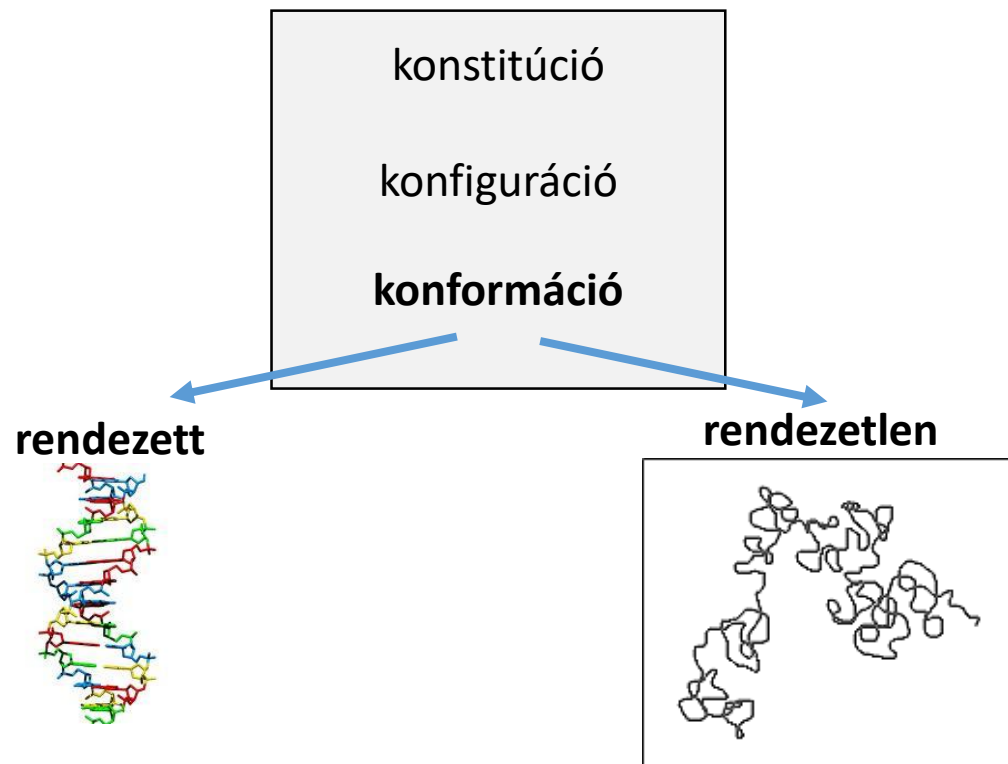
Mark-Houwink egyenlet

$$[\eta] = k M_v^\alpha$$



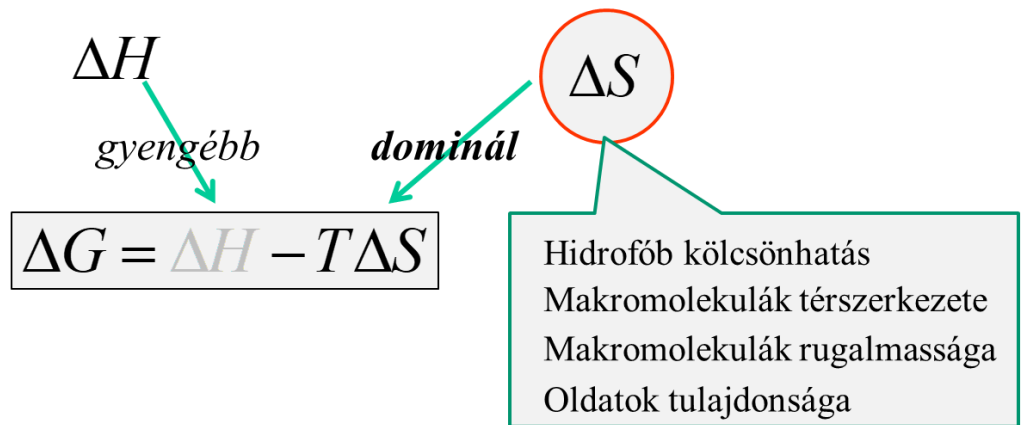
Átfolyási idő mérésére alkalmas
viszkoziméterek





A kémiai szerkezettől
függő energia

Rendezettségben tárolt
energia



energia	entrópia
megmaradó	nem megmaradó
változása ismert	absz. értéke ismert
TD I. főtétele	TD II. főtétele
	TD III. főtétele
$dU = Td\mathbf{S} - pdV + \sum \mu_i dn_i$	<div style="border: 1px solid black; padding: 10px; display: inline-block;"> $S = k_B \ln \Omega$ </div>
$\Delta S = \Delta S_{konfig} + \Delta S_{term}$	
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="color: red; font-weight: bold; font-size: 1.2em; margin-right: 10px;">entrópia változás</div> <div style="display: flex; flex-direction: column; gap: 10px;"> <div>\nearrow termikus kölcsönhatás</div> <div>\nearrow mechanikai kölcsönhatás</div> <div>\nearrow kémiai átalakulás</div> <div>\nearrow fázisátalakulás</div> <div>\nearrow felületi kölcsönhatás</div> <div>\nearrow konformáció változás</div> </div> </div>	

Entrópia növekedéssel járó folyamatok



Entrópia a rendezetlenség mértéke?



IGEN!



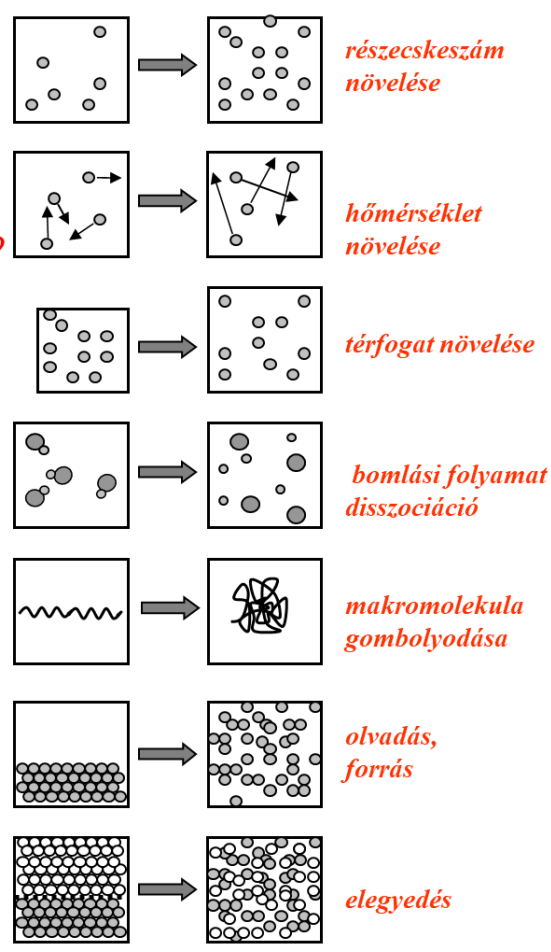
Boltzmann összefüggés:

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \longrightarrow k_B = \frac{R}{N_{Av}}$$

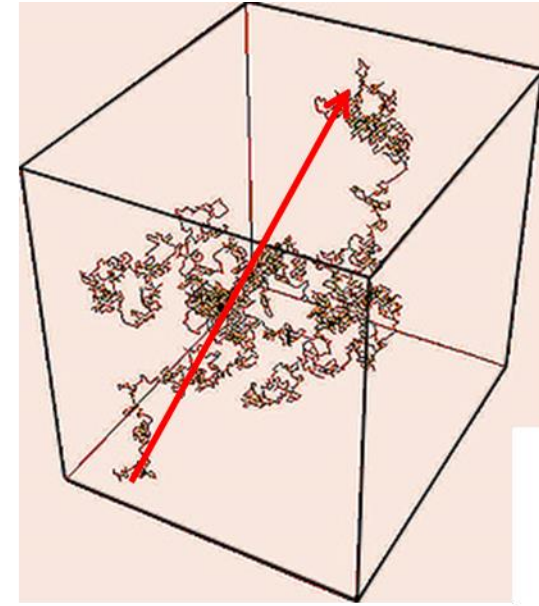
termodinamikai valószínűség: $\Omega \gg 1$

Az **termodinamikai valószínűség** megadja az adott **makroállapot**hoz tartozó **mikroállapotok** számát.



makroállapot: láncvégtávolság

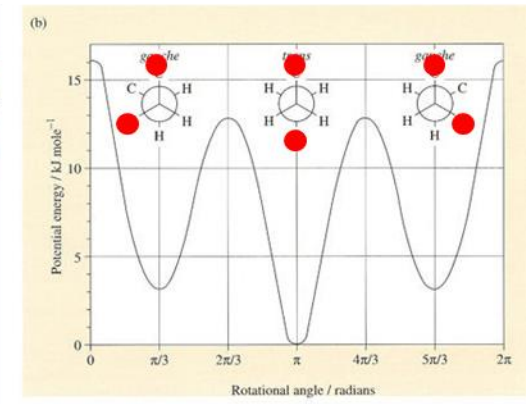
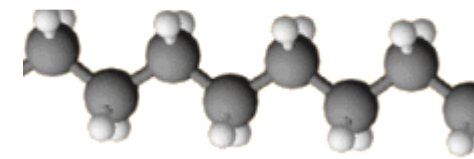
mikroállapot: lehetséges konformációk száma



gombolyag, g

$$S = k_B \ln \Omega$$

nyújtott, ny



$$N_{C-C} = 10^4$$

$$\Omega_g = 3^{10000}$$

$$S_g = k_B T \ln(3^{10000})$$

$$S_g = 10^4 k_B T \ln 3$$

$$N_{C-C} = 10^4$$

$$\Omega_{ny} = 1$$

$$S_{ny} = k_B T \ln 1$$

$$S_{ny} = 0$$

Polimerek térszerkezete I.

Szabadon kapcsolt láncmodell

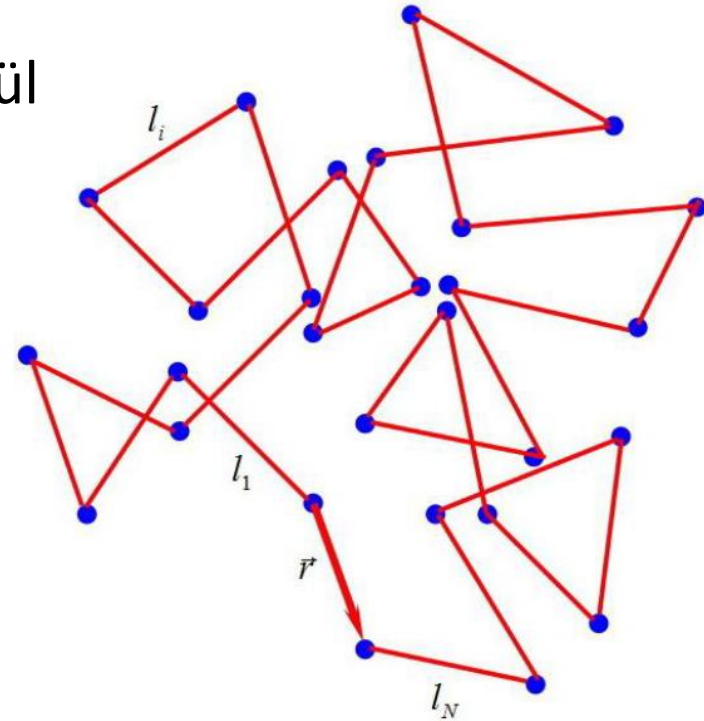
A molekula N darab / hosszúságú elemből áll
 Szabad elfordulás a kapcsolódási pontok körül
 Nincs intramolekuláris kölcsönhatás
 Minden konformáció egyenértékű

Átlagos láncvégtávolság

$$\vec{r} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_i + \dots + \vec{l}_N$$

Négyzetes láncvégtávolság

$$\vec{r}^2 = \vec{r} \cdot \vec{r} = \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_1 + \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_i \cdot \vec{l}_i + \dots + \vec{l}_N \cdot \vec{l}_N + 2 \sum_{i < j} \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j$$



$$r^2 = \underbrace{N l^2}_{\text{Minden konformációra ugyanaz}} + \underbrace{\sum_{i < j} l^2 \cos \alpha_{ij}}_{\text{Konformációnként változik}}$$

Összes konformációt összegezve

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = N l^2$$

Polimerek térszerkezete II.

Kötésszögek

A kötések által bezárt szögek rögzítettek

Csak a rögzített szögek körül mehet végbe a rotáció

Szabad rotáció abban a térben ahol nincs kölcsönhatás

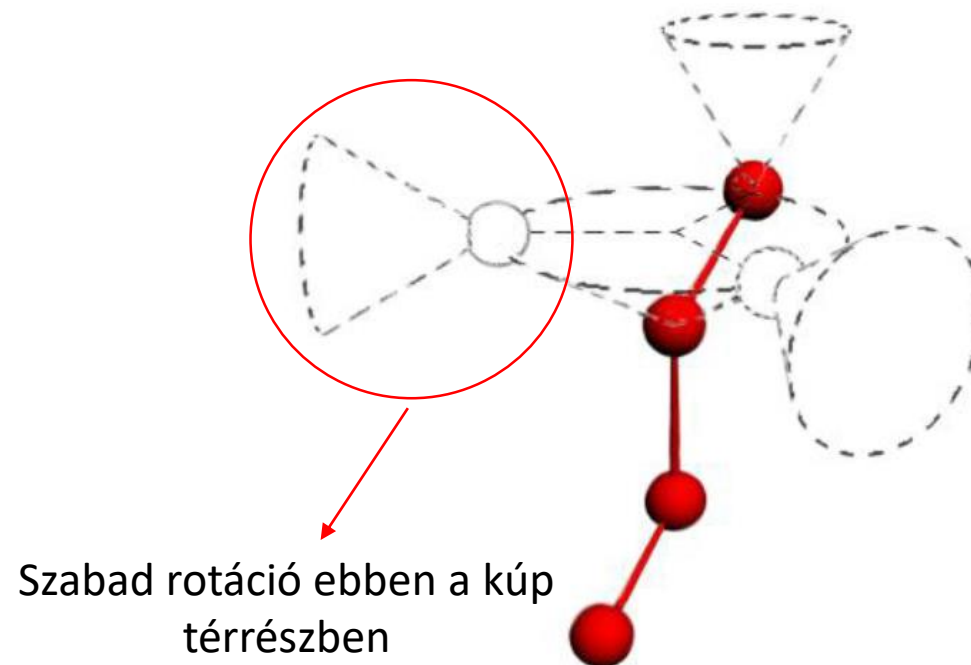
Minden konformáció azonos E-jú

Átlagos láncvégtávolság

$$\langle \bar{r}^2 \rangle = N l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha}$$

C-C kötésnél $\cos \alpha \approx 1/3$ -ad
ezért a láncvégtávolság

$$\langle \bar{r}^2 \rangle = 2 N l^2$$

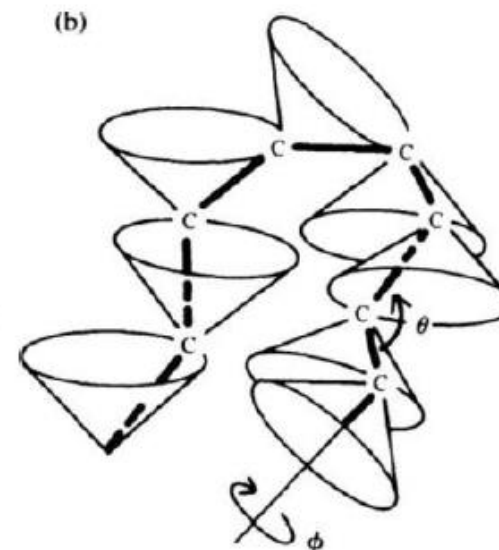
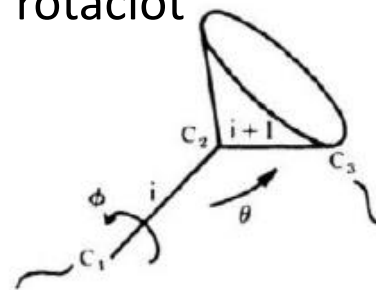


Polimerek térszerkezete III. Gátolt rotáció

Szubsztituensek és sztérikus kh.-ok gátolják a rotációt

Különböző E-jú konformációk

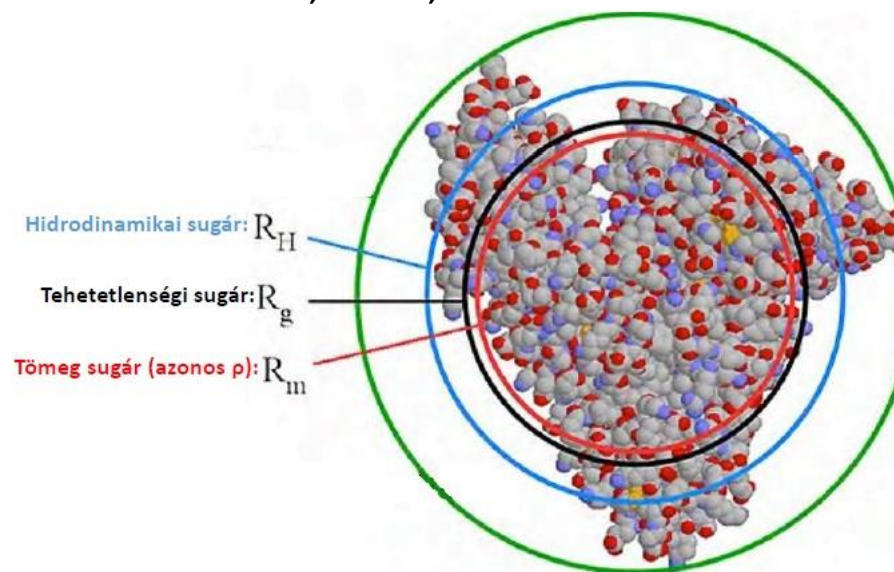
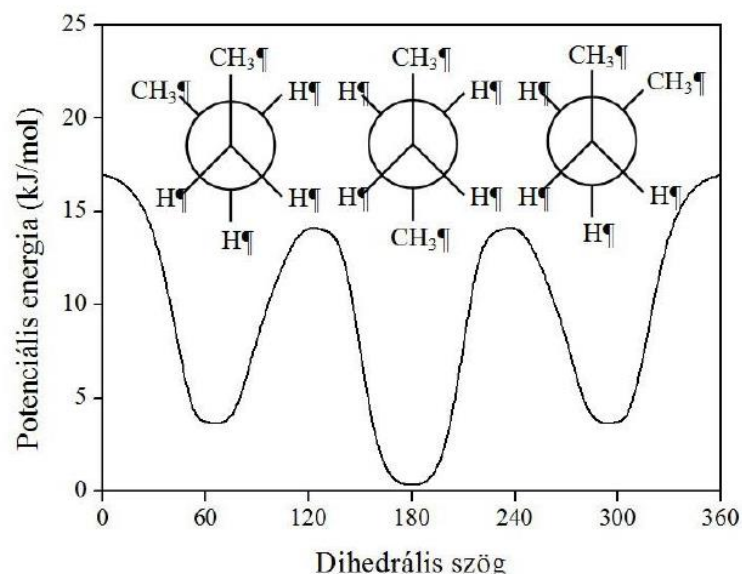
$$\langle \bar{r}^2 \rangle = N l^2 \frac{(1 + \cos \alpha)}{(1 - \cos \alpha)} \frac{(1 + \langle \overline{\cos \phi} \rangle)}{(1 - \langle \overline{\cos \phi} \rangle)}$$



Belső átfordulásra jellemző szög átlagos értékének koszinusza

$$\langle \bar{r}^2 \rangle = K_m N l^2$$

K_m : Lánc merevsége, lánc finomszerkezete, kh.-k, stb

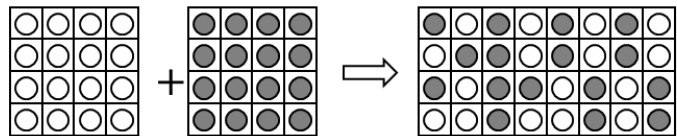


Polimerek oldhatósága-az entrópia szerepe

Az elegyedés (keveredés) mindig entrópia növekedéssel jár!

Az elegyedési entrópia ideális esetben

konfigurációs entrópia



$$\Omega_A = 1$$

$$\Omega_B = 1$$

$$\Omega_{AB} \gg 1$$

$$S_A = 0$$

$$S_B = 0$$

$$S_{AB} > 1$$

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$\Omega_{AB} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$$

$$x_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad x_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}$$

$$\Delta S_{N_{Av}} = k_B \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \approx -k_B (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

A faktoriálisok kiszámítását segíti a Stirling közelítés!

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

A moláris elegyedési entrópia: $N_A + N_B = N_{Av}$

$$\Delta_e S_m = S_{AB} - (S_A + S_B) \rightarrow \Delta_e S_{m,id} \approx -R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta_e H = 0$$

$$\Delta_e V = 0$$

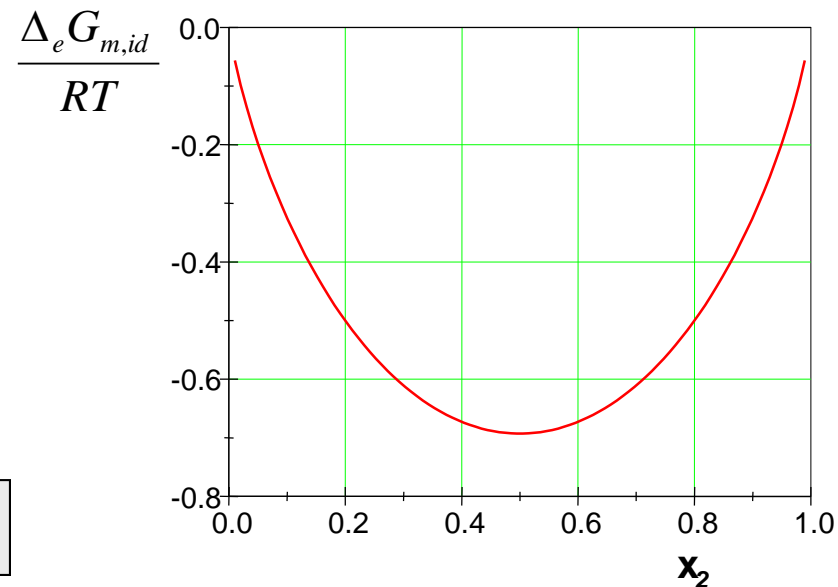
$$\Delta_e S = \Delta_e S_{id}$$

$$\Delta_e G_{id} = -T \Delta_e S_{id}$$

$$\Delta_e S_{m,id} \approx -R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

A moláris elegyedési szabadentalpia:

$$\Delta_e G_{m,id} = -T \Delta_e S_{m,id} = RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$



A hasznosítható energia két formája

A kémiai szerkezettől
függő energia

Rendezettségben tárolt
energia

ΔH

gyengébb

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

dominál

ΔS

Hidrofób kölcsönhatás
Makromolekulák térszerkezete
Makromolekulák rugalmassága
Oldatok tulajdonsága

Hidrofób kölcsönhatás

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

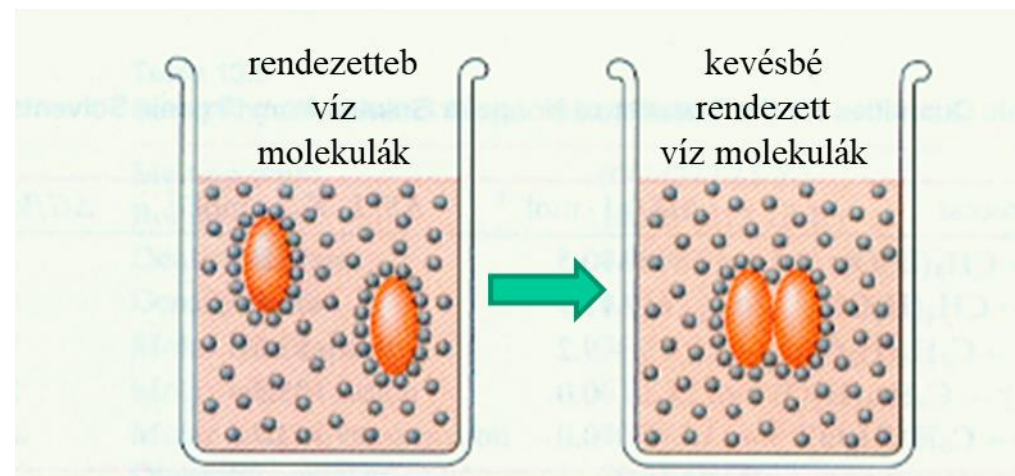
$$\Delta H \leq 0 \quad \Delta H \geq 0$$

hajtóerő

$$\Delta S > 0$$

$$\Delta G < 0$$

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



$$\Delta S > 0 \rightarrow \Delta G < 0$$

Polimerek oldhatósága I.

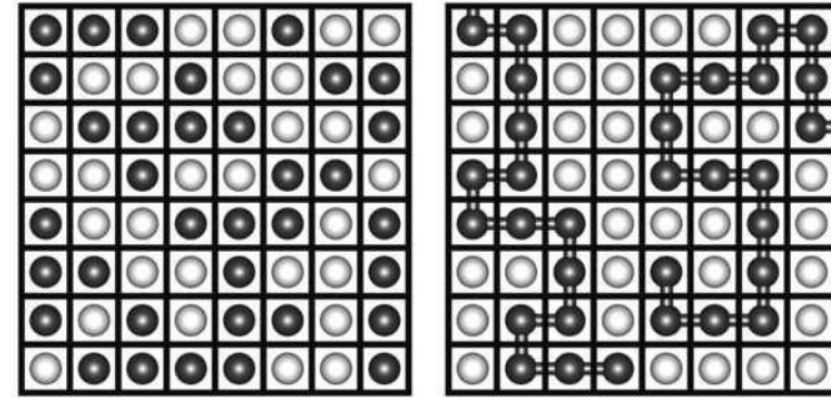
Elegyítési szabadentalpia negatív **hajtóerő**

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

$$\Delta G < 0$$

Oldószer térfogataránya polimer térfogataránya

$$\phi_1 = \frac{V_1}{V} = \frac{n_1}{n_1 + n_2 N} \quad \phi_2 = \frac{V_2}{V} = \frac{n_2 N}{n_1 + n_2 N}$$



Kismolekulás anyagokhoz képest ΔS kisebb

$$\Delta S_{mix,id} = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$$

Elegyítési entrópia növekedés nem mindig elegendő

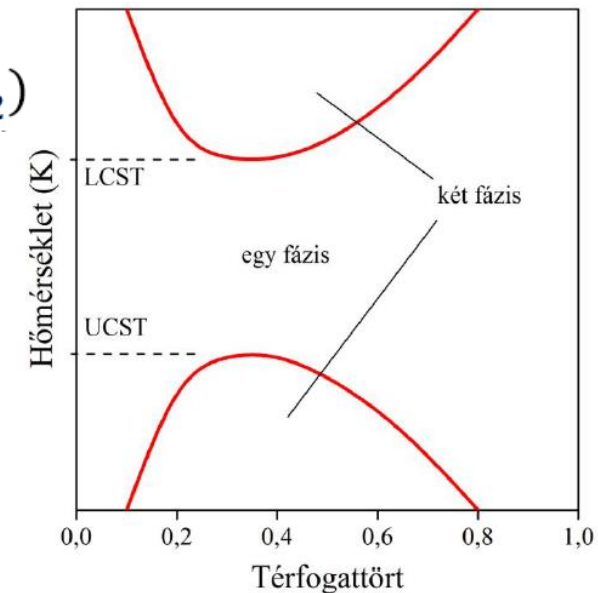
Egyéb kölcsönhatások (pl: hidrofób kh.) is kellenek

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix,id} = RT(n_1 \chi_{12} \phi_2 + n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$$

Polimer-oldószer kh. Paraméter

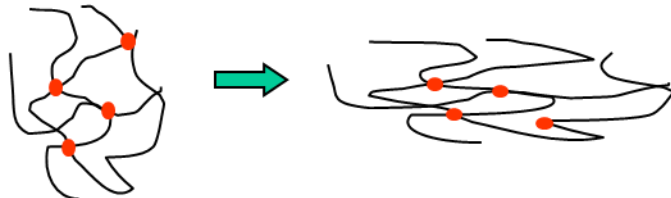
$$\chi_{12} = \frac{V_0}{R T} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Polimer oldatok
általános fázisdiagramja



MAKROMOLEKULÁK RUGALMASSÁGA

Entrópia rugalmasság



$$\Delta S_{\text{konfig}} < 0$$

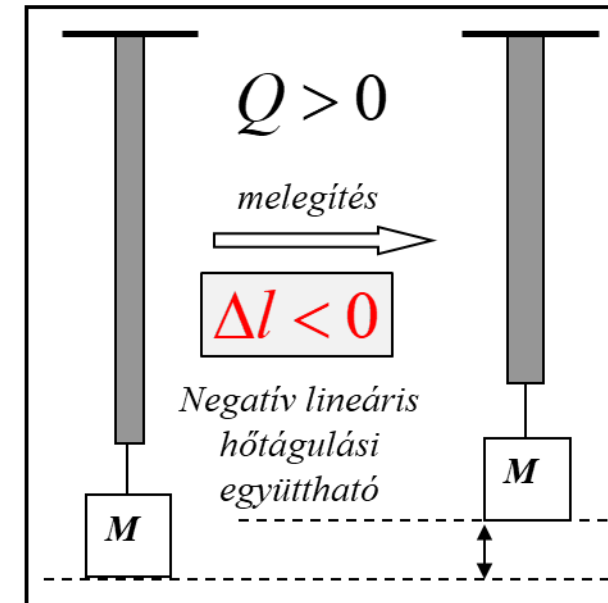
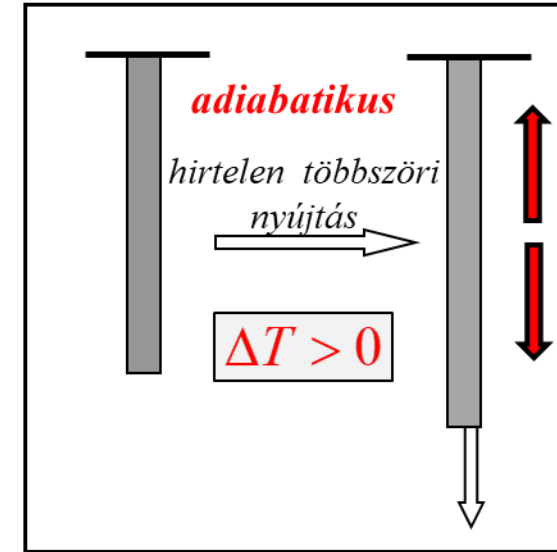
$$\Delta S = \Delta S_{\text{konfig}} + \Delta S_{\text{term}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{\text{term}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{term}} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{\text{konfig}}$$

nyújtott \Rightarrow gombolyodott

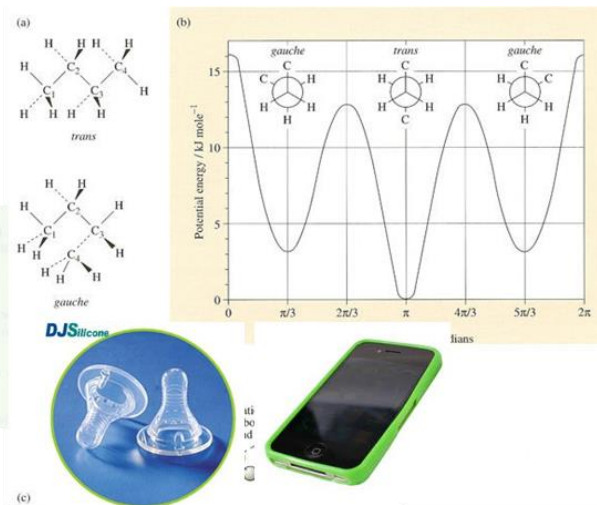
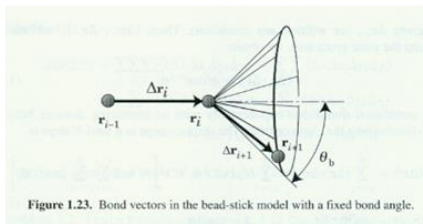
$$\Delta S_{\text{konfig}} > 0$$

összehúzódás

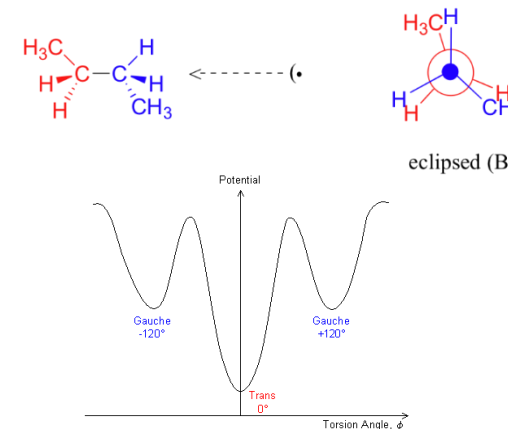


Hajlékony láncú polimerek

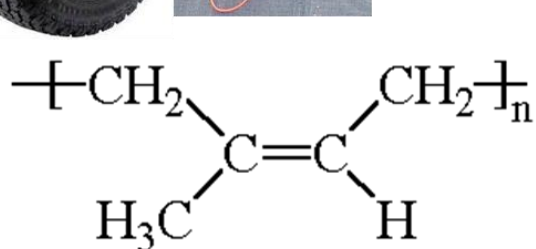
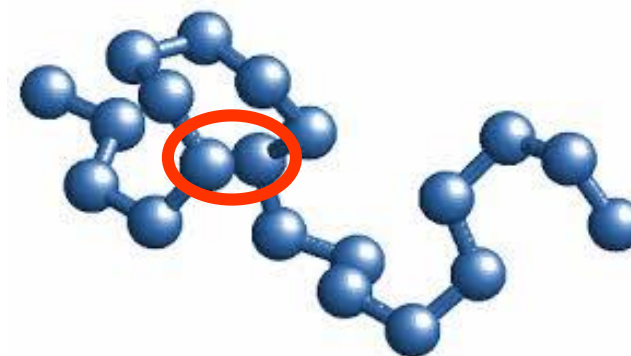
Mitől függ a rugalmasság?



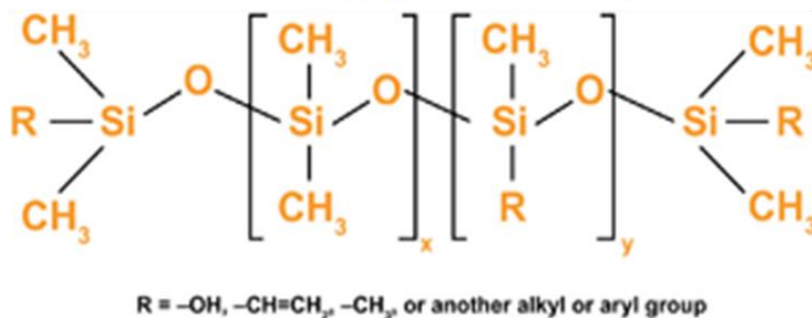
Rövidtávú kölcsönhatások



Hosszútávú kölcsönhatások

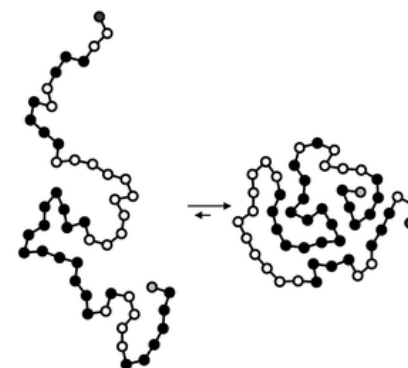


kaucsuk,
polyisoprene



szilikon gumi,
polidimetilsziloxán

A rotáló egységek közötti távolság növelése kedvez a hajlékonyságnak!



Hidrofób kölcsönhatások

Polimerek és állapotaik

Dr. Hargitay Hajnalka
polimertechnika előadása alapján

- Hőmérséklettől függő tulajdonságok:
 - **Halmazállapot:** gáz, folyadék, szilárd
 - **Fázisállapot (rendezettség):** amorf, üveges
 - **Fizikai állapot:** Azonos fázisállapotú, de fizikai szerkezetében és a molekulaláncok hőmozgásának típusában eltérő polimer állapotok.

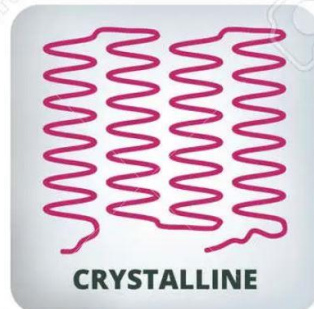
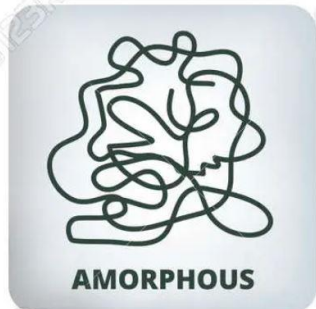
Fázisállapotok:

Amorf állapot:

- Ömledék: szabad rotáció, a makromolekulák folytonos mozgása lehetséges
- Üveg: nincs rotáció, a kötések körüli rotációhoz szükséges energia (alacsony hőmérsékleten) nem áll rendelkezésre.

Semi Kristályos állapot

Kristályos állapot



Kristályosság:

A polimerkristály elemi cellájának rácspontjaiban nem egyes atomok, hanem a polimerlánc nagyobb egységei találhatók. A polimerek kristályossága (soha) nem teljes, a hosszútávú rendezettség nem terjed ki az anyag egészére; a „kristályos” polimerek kétfázisú rendszerek (amorf + kristályos fázis) Egy makromolekula több kristályos és amorf tartomány része lehet.

Növekvő kristályossági fok:

- növekvő szakítószilárdság és merevség (modulus),
- kisebb duzzadás oldószerekben,
- jobb gáz- és gőzzáró képesség,
- csökkenő ütésállóság, szakadási nyúlás és átlátszóság,
- növekvő hajlam a vetemedésre.

Polimerek fizikai állapotai

Dr. Hargitay Hajnalka
polimertechnika előadása alapján

Fizikai állapotok

Üveges állapot: A makromolekula és egyes részei csak rezgő mozgásra képesek. Nagy merevség, szilárdság, külső erő hatására energiarugalmas def.

Nagyrugalmas állapot: Mikro-Brown mozgás, molekulák tömegközéppontja rögzített, nagymértékű reverzibilis deformáció

Ömledékállapot: A molekulák egymáshoz képest elmozdulnak, Mikro-Brown mozgás, rugalmas deformáció.

Polimerek szegmensmozgása:
Az **atomok és oldalgyökök emelkedő hőmérséklettel** egyre erőteljesebb hőmozgás hatására a főlánc egyes részei, a *szegmensek* lánc tagok módjára csuklósan átbillenő, a vegyértékkúpok mentén **rotációs hőmozgásba** kezdenek az **üvegedési hőmérséklet felett**. Egyes láncszakaszok kiegyenesednek, mások összegombolyodnak, és a molekulalánc komformációja véletlenszerűen, de folyamatosan változik.

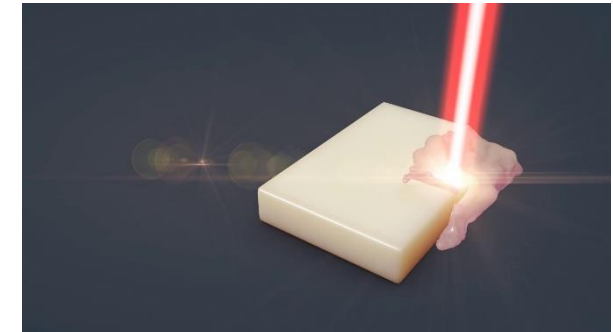
Üveges



Nagyrugalmas



Ömledék



Polimerek mechanikai tulajdonságai

Üveges állapot: a Makromolekula merev, energiarugalmas deformáció

Hőmérséklet emelése: Nagyrugalmas állapot

Nagyrugalmas állapotban nagymértékű rugalmas deformáció

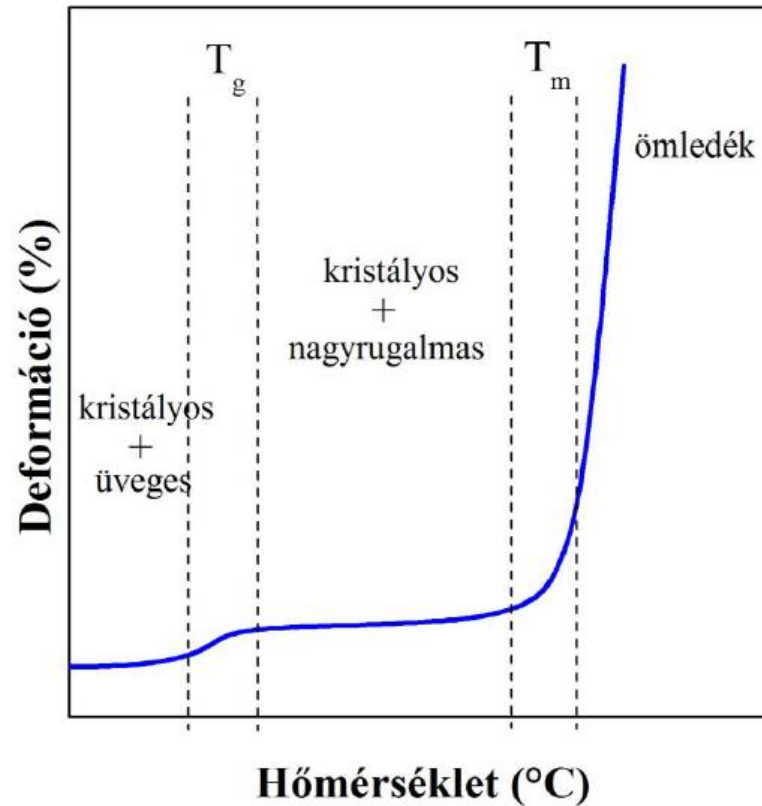
T további növelésével ömledék állapot

T_g : Üvegesedési hőmérséklet

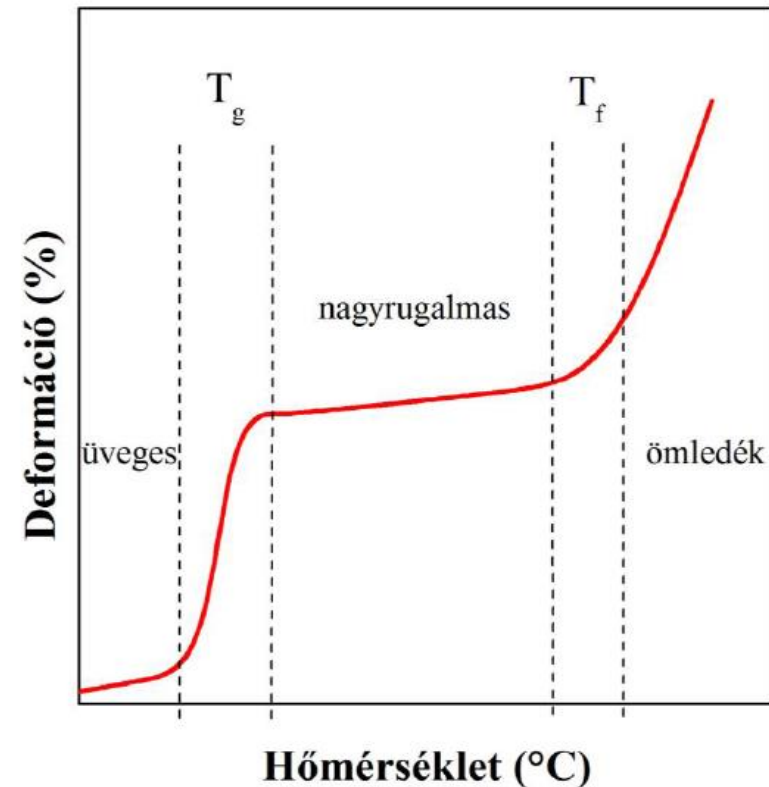
T_m : Kristályolvadási hőmérséklet

T_f : Folyási hőmérséklet

Kristályos polimer



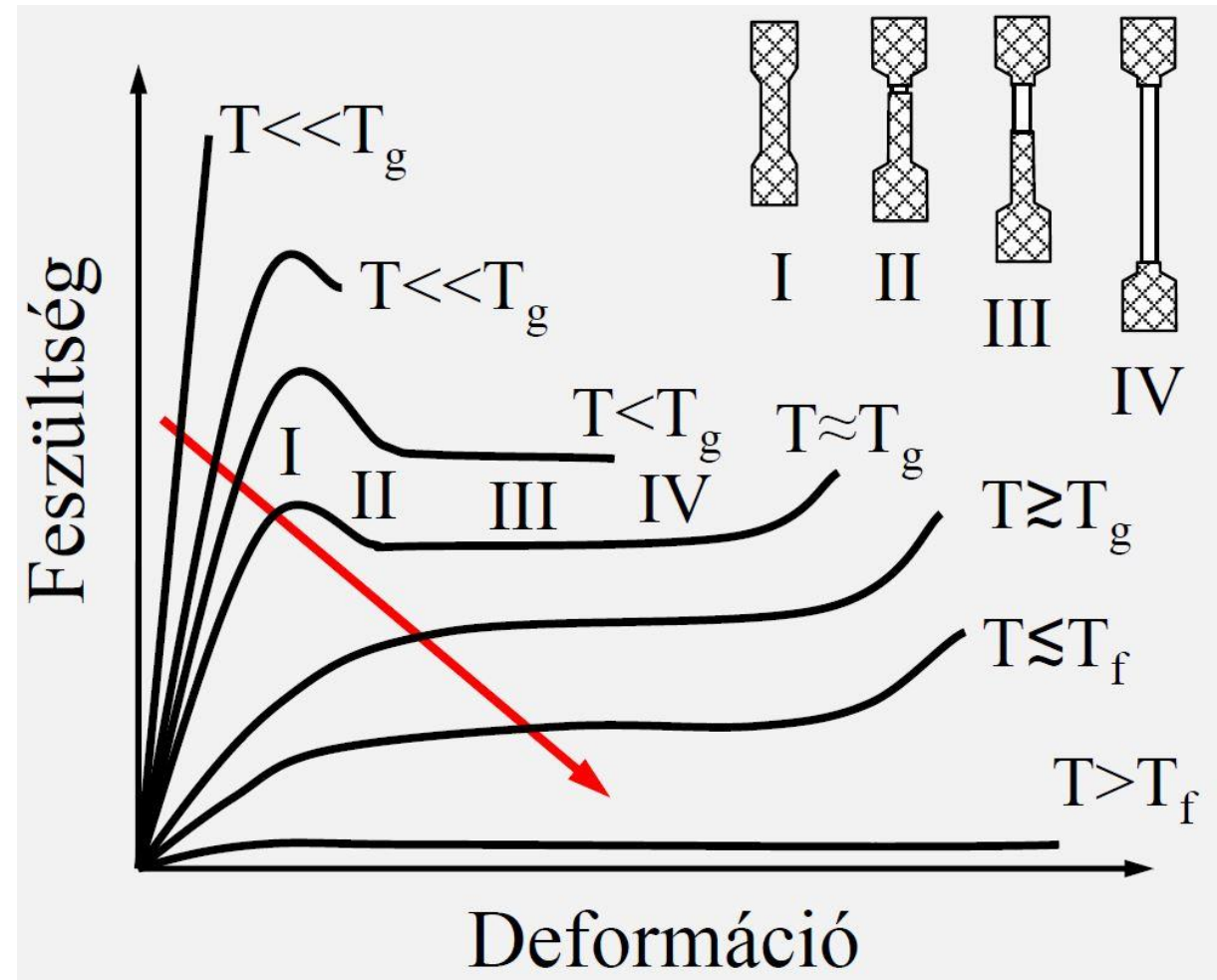
Amorf polimer



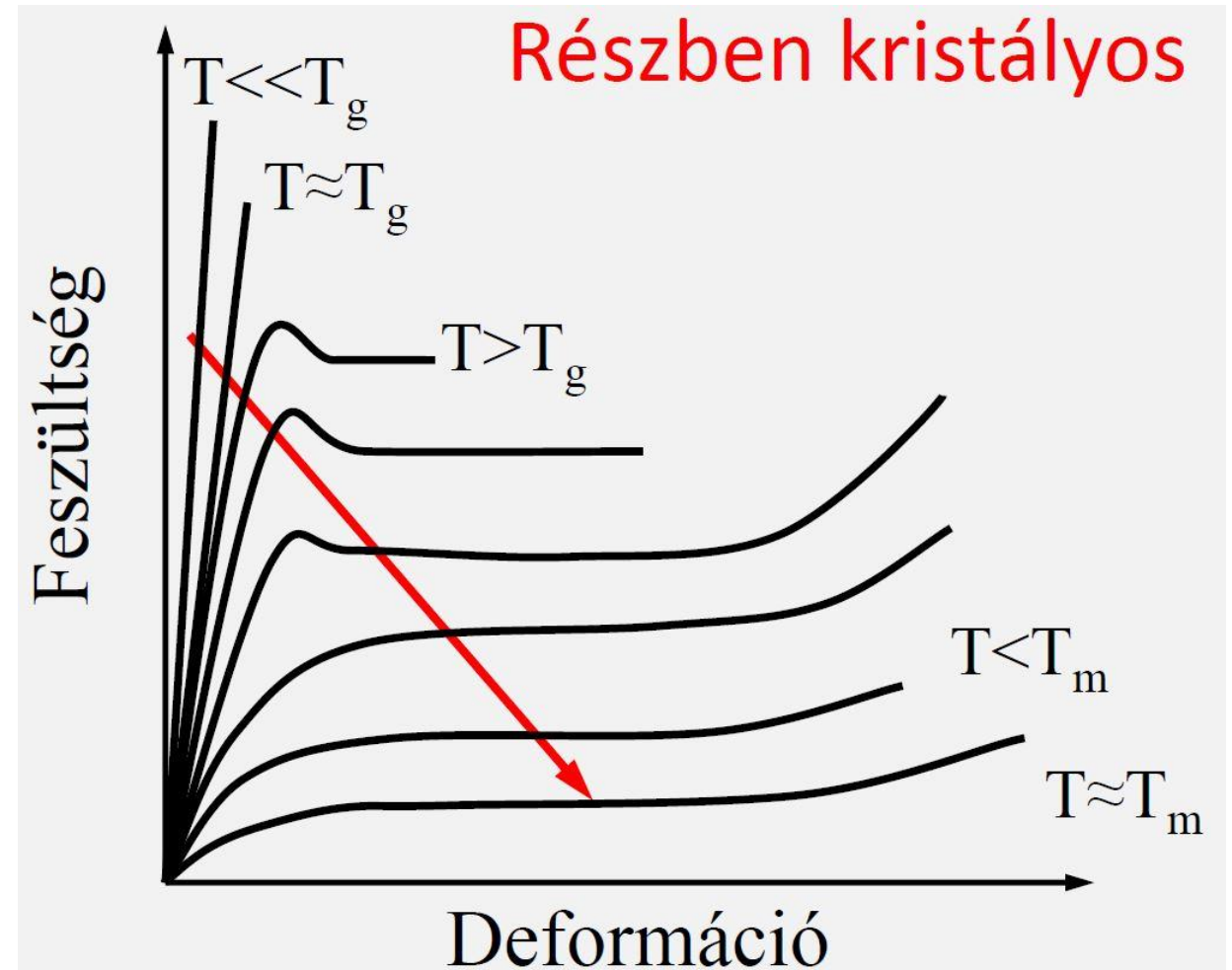
Polimerek mechanikai tulajdonságai

Dr. Hargitay Hajnalka
polimertechnika előadása alapján

Amorf polimer



Kristályos polimer



Polimerek deformációja és folyása

-**Energia rugalmas deformáció:** Pillanatnyi rugalmas def. (Hooke-törvény)

Reverzibilis, üvegszerű állapot

-**Entrópiarugalmas deformáció:** Késleltetett rugalmas def.

Lassú visszarendeződés szegmensmozgással, Nagy rugalmas állapot

-**Viszkózus deformáció:** Maradó def.

Tömegközéppontok elmozdulnak

A 3 együttesen jellemzi a deformációt!

Folyás:

Polimerek viszkozitása függ az időtől és a nyíróerőktől

Nyírás szerinti csoportosítás:

-Newtoni folyadék: Nyírásfüggés nincs

-Bingham-folyadék: A folyás egy küszöbfesz. után indul meg

-Dilatáns folyadék: A nyírással a viszkozitás nő (elasztomerek)

-Pseudoplasztikus: Nyírás hatására a viszkozitás csökken

