

# Makromolekulák fizikája

---

- Bevezetés
- Az egyedi lánc
  - molekulaméret, láncmodell
  - a konformációt befolyásoló tényezők
  - eloszlások
- Polimer oldatok
  - kölcsönhatások
  - elegyedés
  - fázisegyensúly
- Molekulatömeg meghatározás
  - fagyáspontcsökkenés
  - forráspontemelkedés
  - ozmometria
  - fényszórás
  - szedimentáció
  - viszkozitás
  - GPC
- Entrópiarugalmas deformáció
  - termodinamika
  - összetett deformáció

# Bevezetés

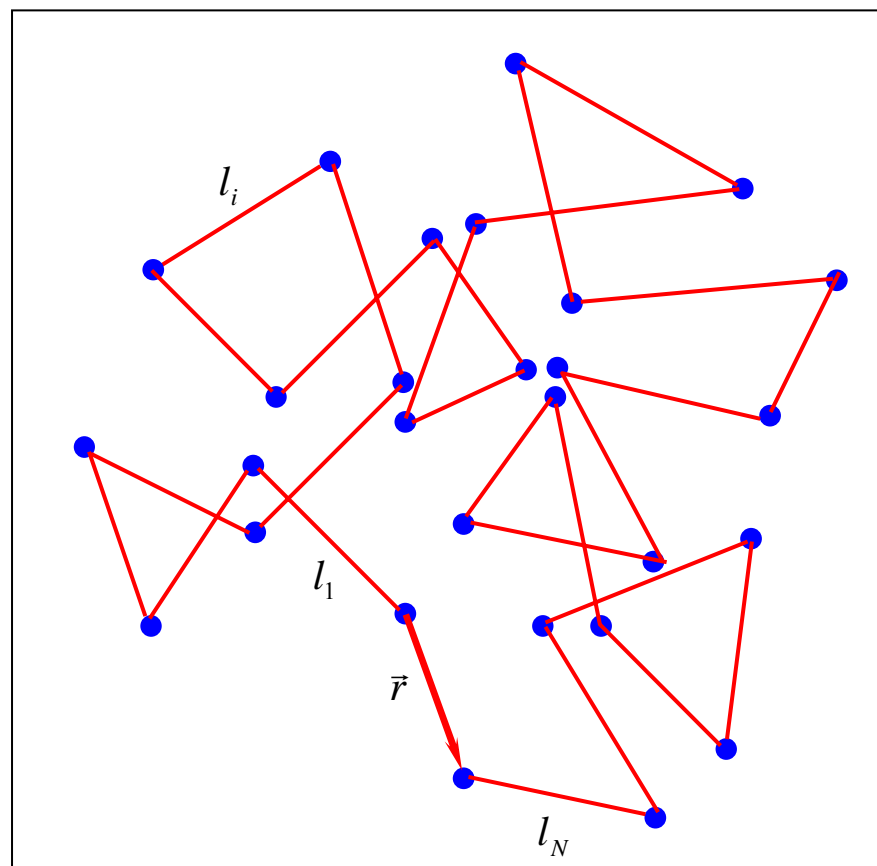
---

- Szerkezet és igénybevétel
- Időfüggő tulajdonságok
- Műanyagfizika
- Kölcsönhatások és szerepük
- fizikai és fázisállapotok

# Egyedi lánc

- Fonal alak - hajlékonyság
- A lánc alakja: konformáció
- Konformáció eloszlás
- A lánc méretének jellemzése:
  - átlagos láncvégtávolság
  - átlagos tehetetlenségi sugár

$$\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2} = \langle 6 \bar{S}^2 \rangle^{1/2}$$



# Átlagos láncvégtávolság

---

- Vektorok – láncvégtávolság  $\rightarrow$  eredő vektor

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

- Átlagos négyzetes láncvégtávolság

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

$$r^2 = N l^2 + \sum_{i < j}^N l^2 \cos \alpha_{ij}$$

- Sok elem,  $\alpha_{ij}$  és  $(\alpha_{ij} + \pi)$  elemek száma azonos,  $\cos \alpha_{ij} = -\cos (\alpha_{ij} + \pi)$ , a második tag 0

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

**Gomblyodott alak**

# Átlagos láncvégtávolság

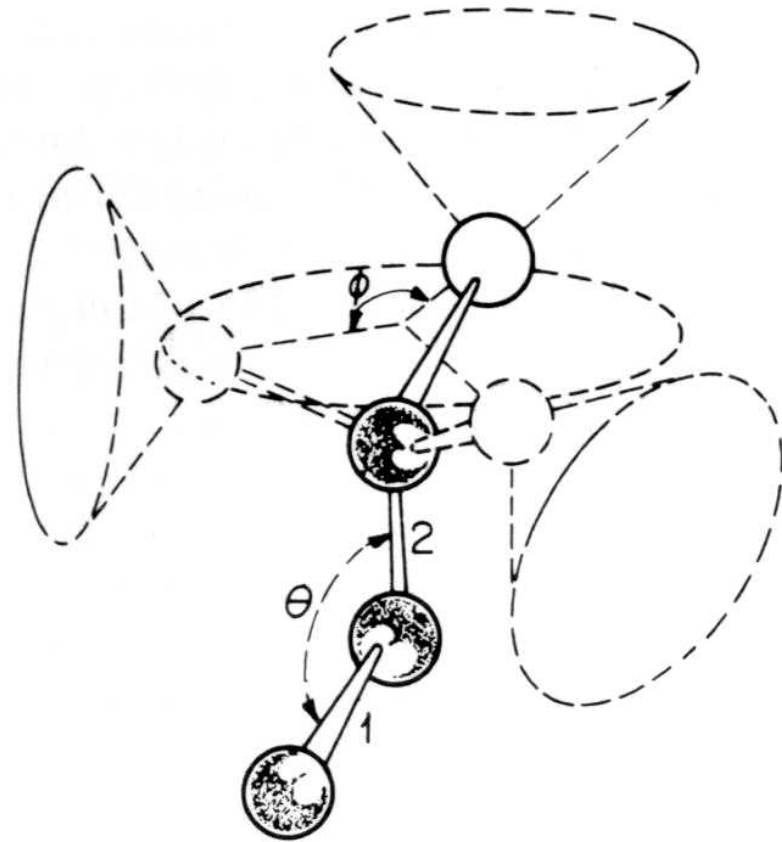
## Rögzített vegyértékszögek

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

$$\alpha = \pi - \theta$$

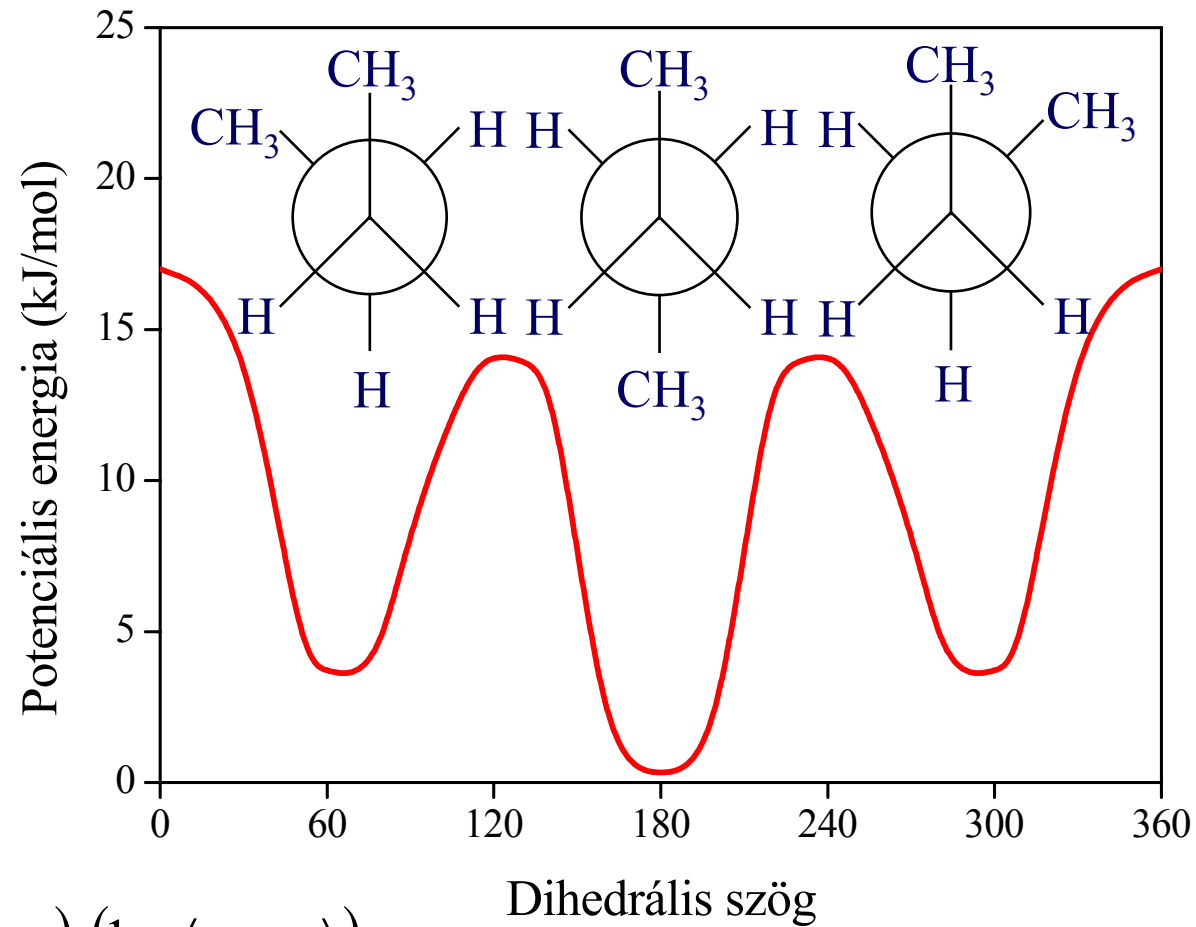
C – C kötés  $\cos \alpha \approx 1/3$

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



# Átlagos láncvégtávolság

## Gátolt rotáció



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

# Átlagos láncvégtávolság

## Gátló tényezők, statisztikus szegmens

Polimer	T (K)	$\beta$
Polipropilén	izotaktikus	4,67
	ataktikus	5,44
Poliizoprén	1-4 cisz	4,70
	1-4 transz	7,35
Polisztirol	308	10,00
PMMA	izotaktikus	10,40
	ataktikus	8,10
	szündiotaktikus	7,50

Általános alak

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

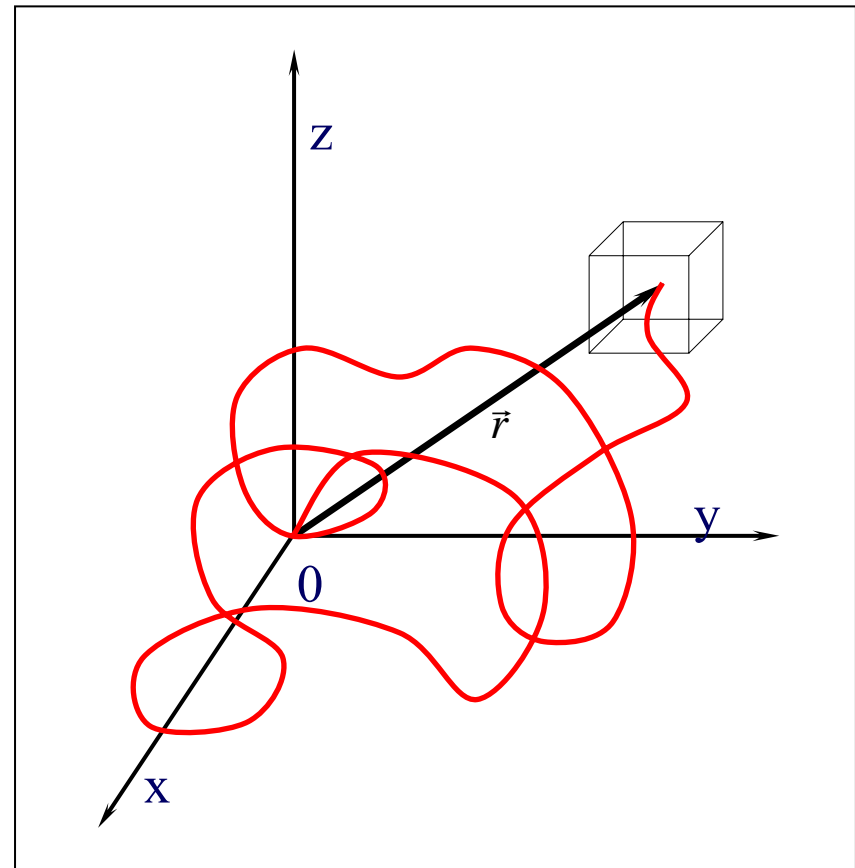
Statisztikus szegmens

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

# Konformáció eloszlás

## Valószínűségi függvények

- Rögzített láncvég
- Bolyongás
- Tartózkodási valószínűség egy adott térfogatelemben
- Szabadonkapcsolt láncmodell
- Kuhn-Guth-Mark





# Konformáció eloszlás

## Valószínűségi sűrűségfüggvény

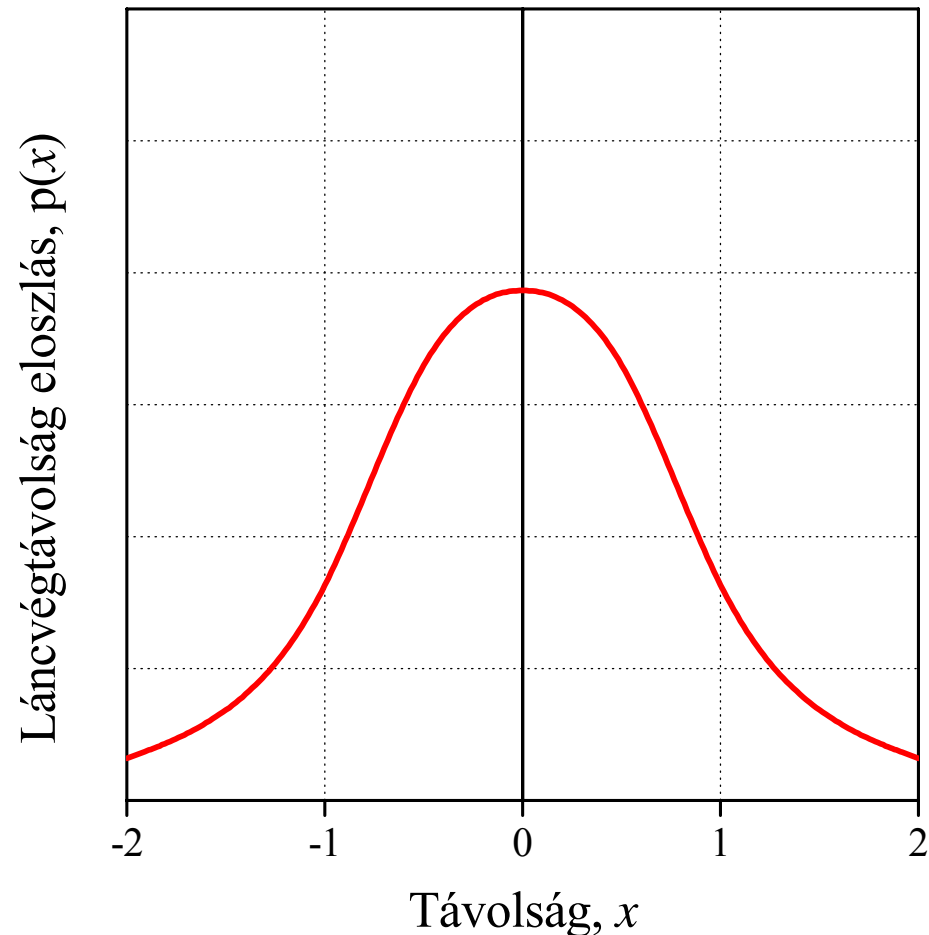
- Sűrűségfüggvény

$$p(r) = \frac{b^3}{\pi^{3/2}} e^{-b^2 r^2}$$

- Jellemző méret

$$b^2 = \frac{3}{2 N l^2}$$

- Vetület az  $x$  tengelyre
- Egy irányba eső eloszlás



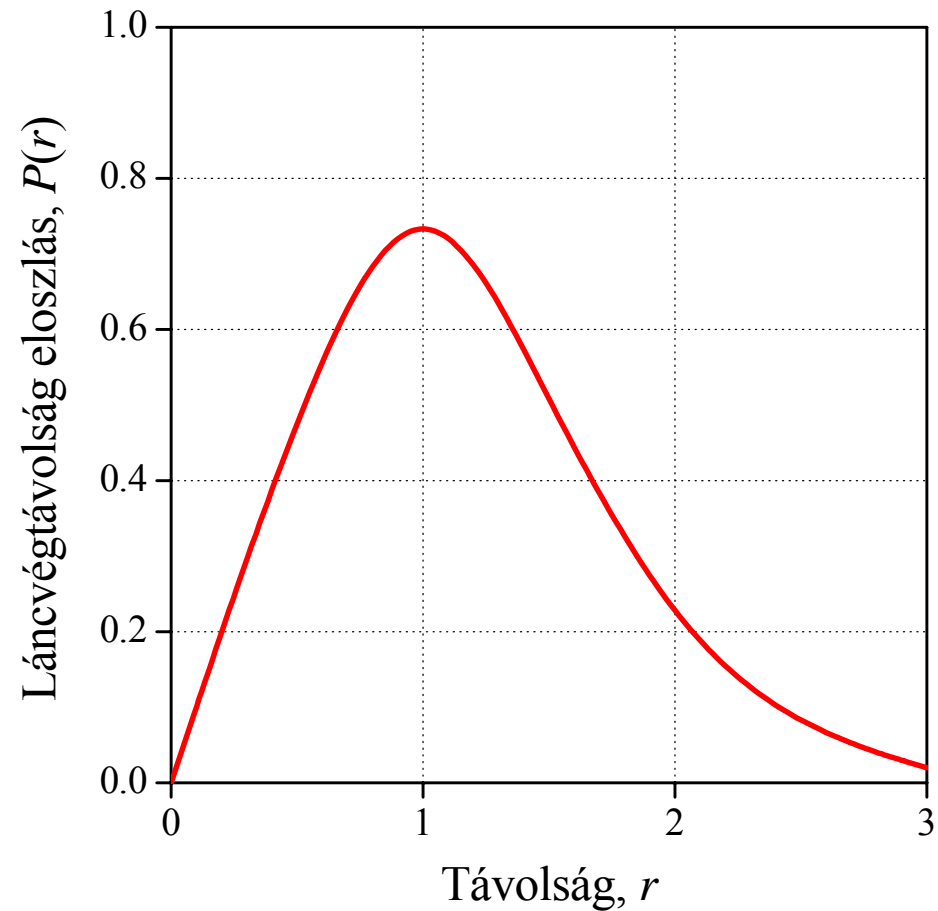
# Konformáció eloszlás

## Legvalószínűbb eloszlás

- Tartózkodási valószínűség egy térfogatelemben
- $p(r)$  és térfogat szorzata

$$P(r) = \frac{4b^3}{\pi^{1/2}} r^2 e^{-b^2 r^2}$$

- Bármelyik irányba eső eloszlás



# Konformáció eloszlás

## Legvalószínűbb eloszlás

---

- Legvalószínűbb eloszlás

$$r_v^2 = \frac{1}{b} = \frac{2 N}{3} l^2$$

- Elágazott molekulák

$$g = \frac{\bar{S}^2(\text{elágazott})}{\bar{S}^2(\text{lineáris})}$$

- Átlagos láncvégtávolság

- 5 elágazás esetén  $g = 0,7$

$$\langle \bar{r}^2 \rangle = \int_0^{\infty} r^2 P(r) dr = N l^2$$

# Polimer oldatok

## Jelentőség; kölcsönhatások

- Gyakorlati jelentőség
  - festékek ragasztók
  - oldószerállóság (DC9, hordó)
  - molekulatömeg meghatározás
- Kölcsönhatások
  - diszperziós
  - indukciós
  - orientációs
  - hidrogén híd

- Lennard – Jones potenciál

$$P = - \varepsilon \left( r^{-6} - 0,5 \lambda^6 r^{-12} \right)$$

- Potenciális energia

$$v = - 0,5 \varepsilon \sum_{r_i=0}^{r_i=\infty} \left( N r_i^{-6} - 0,5 \lambda^6 N r_i^{-12} \right)$$

- Kohéziós energiasűrűség

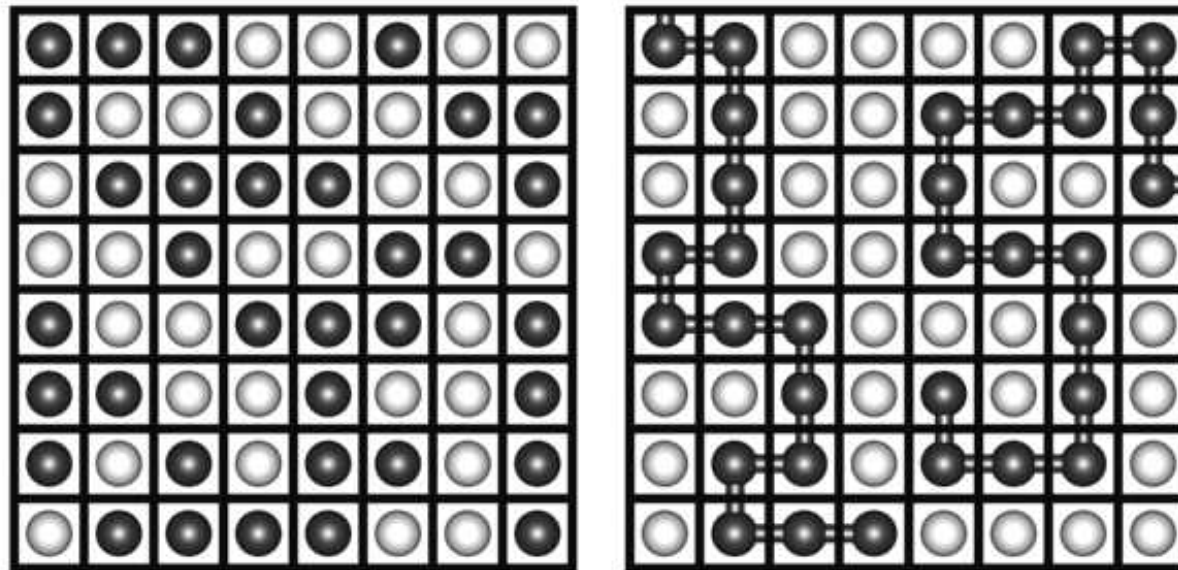
$$CED = \delta^2 = - \frac{E}{V_M} = \frac{N_0 v}{V_M} = \frac{\Delta H_v - RT}{V_M}$$

# Polimer oldatok

## Elegyíthetőség

- Feltétel

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



- Entrópiaváltozás – kismólsúlyú anyagok

$$-T\Delta S = -k T (N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2)$$

# Polimer oldatok

## Elegyíthetőség

- Elegyítési entrópia

$$\Delta S = \frac{R V}{V_0} \left[ \frac{\varphi_1}{r_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln \varphi_2 \right]$$

- Kölcsönhatás

$$\Delta U = \Delta \varepsilon_{12} = \varepsilon_{12} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})$$

- Entalpia

$$\Delta H = N_2 \varphi_1 r z \Delta \varepsilon_{12}$$

$$k T \chi_1 = z \Delta \varepsilon_{12}$$

$$\Delta H = k T \chi_1 N_1 \varphi_1$$

- Elegyítési szabadentalpia, oldhatóság

$$\Delta G = k T (N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2 + N_1 \varphi_2 \chi_1)$$

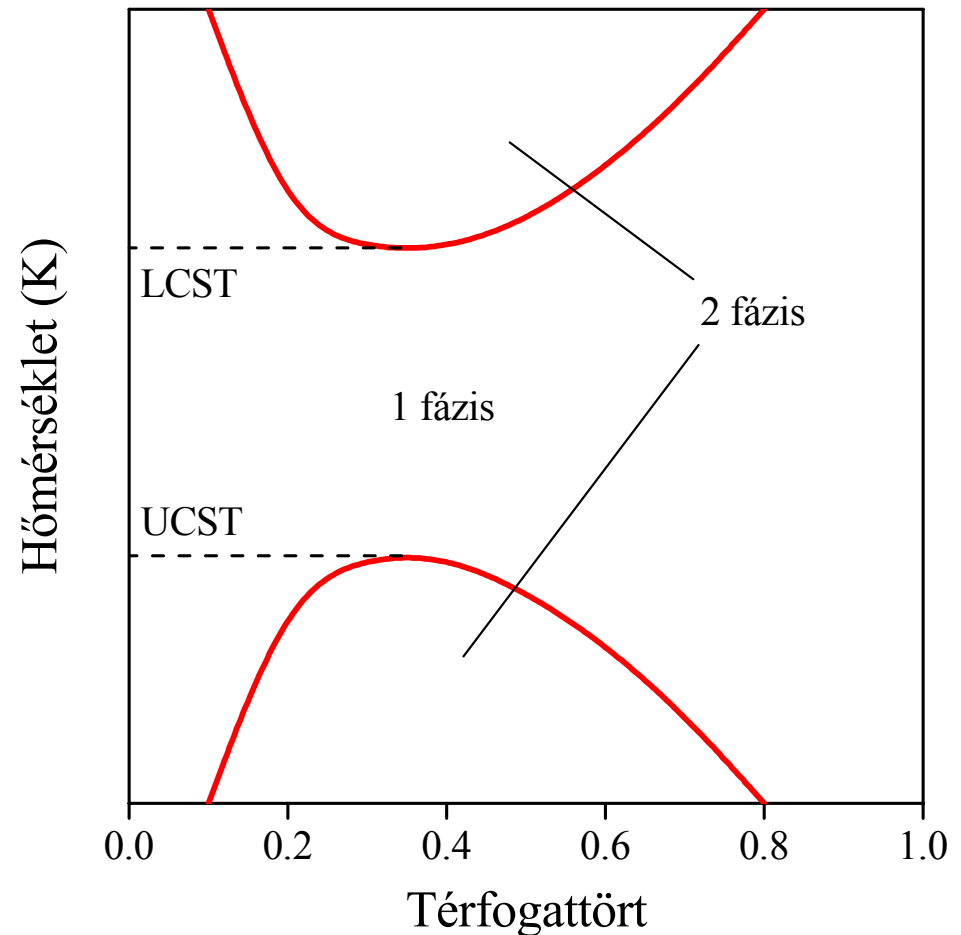
# Polimer oldatok

## Fázisdiagram

- Oldhatósági paraméter

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

- Oldhatóság
  - kis entrópia
  - gyenge kölcsönhatás
- Korlátozott elegyedés
  - UCST és LCST
  - kölcsönhatás
  - hőmérséklet
  - összetétel
  - mólsúly



# Molekulatömeg meghatározás

## Jellemzők

---

- Oldatban történik.
- Potenciálkülönbségen alapul

$$(\mu_1 - \mu_1^0) = R T \ln a_1$$

- A Flory-Huggins összefüggést alkalmazzák.
- A koncentráció függvényében végzik a mérést.
- A molekulamérettől függő mennyiségeket határoznak meg.
- A módszerek általában átlagokat adnak.
- A móltömeg meghatározásához kalibráció szükséges.
- A módszerek meghatározott tartományokban mérnek.



# Molekulatömeg meghatározás

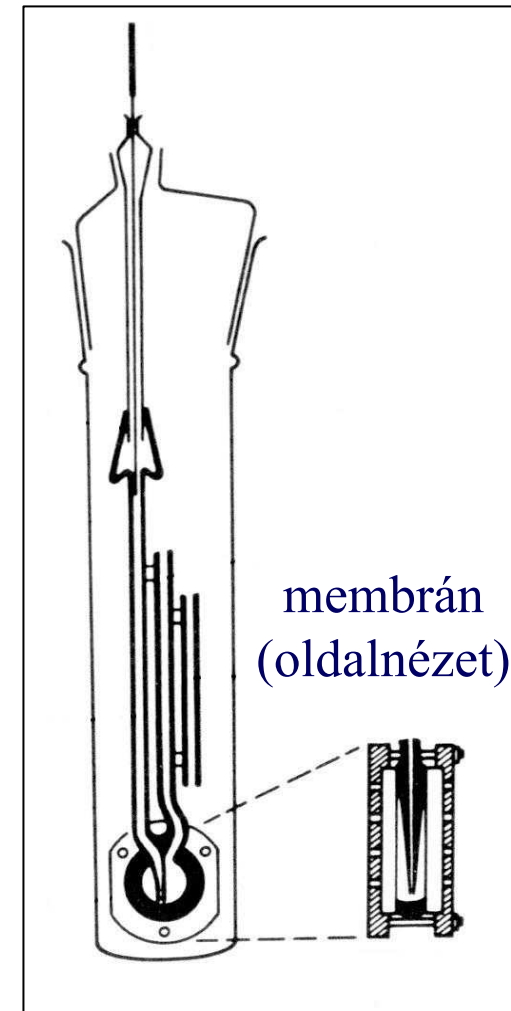
## Módszerek

- Forráspontemelkedés
- Fagyáspontcsökkenés

$$\frac{\Delta T}{c_2} = \frac{RT^2 V_1}{\Delta H_1 M_2} + \frac{RT^2 \bar{v}_2^2}{\Delta H_1} \left( \frac{1}{2} - \chi \right) c_2$$

- Ozmózisnyomás

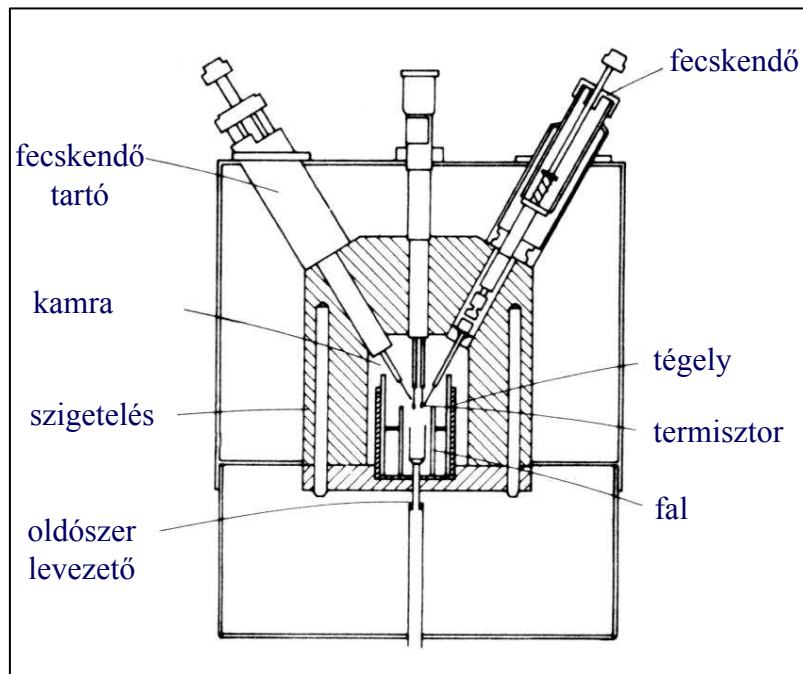
$$\frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT \bar{v}_2^2}{V_1} \left( \frac{1}{2} - \chi \right) c_2 + RT \bar{v}_2^3 c_2^2 \dots$$



# Molekulatömeg meghatározás

## Módszerek

- Gőznyomásoszmometria



$$\frac{\Delta R}{K^* c} = \frac{1}{M_n} \left( 1 + \frac{1}{2} \Gamma_2 c \right)^2$$

- Fényszórás

$$\frac{H c}{\tau} = \frac{1}{M_w} + 2 A_2 c + \dots$$

- Ultracentrifugálás  
Szedimentációs sebesség

$$M_{SD} = \frac{RT}{1 - \bar{v}_2 \rho} \frac{S}{D}$$

- Szedimentációs egyensúly

# Molekulatömeg meghatározás

## Módszerek

- Viskozitásmérés

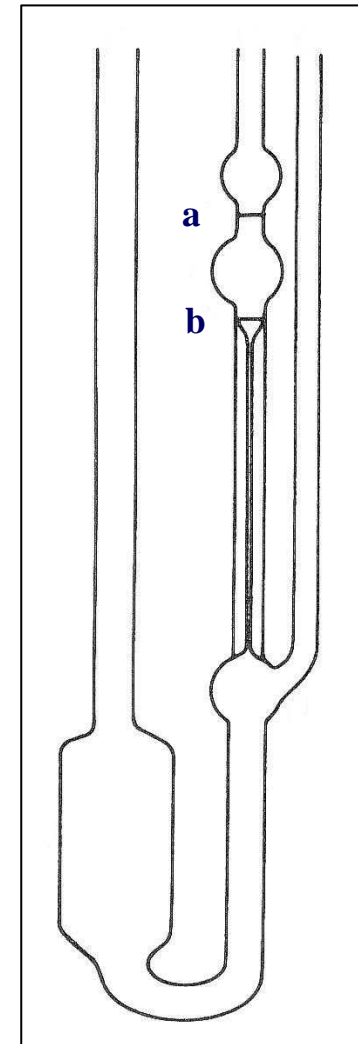
$$\eta_r = \frac{t}{t_0} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

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

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

$$\frac{\log \eta_r}{c} = [\eta] + k'' [\eta]^2 c$$

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



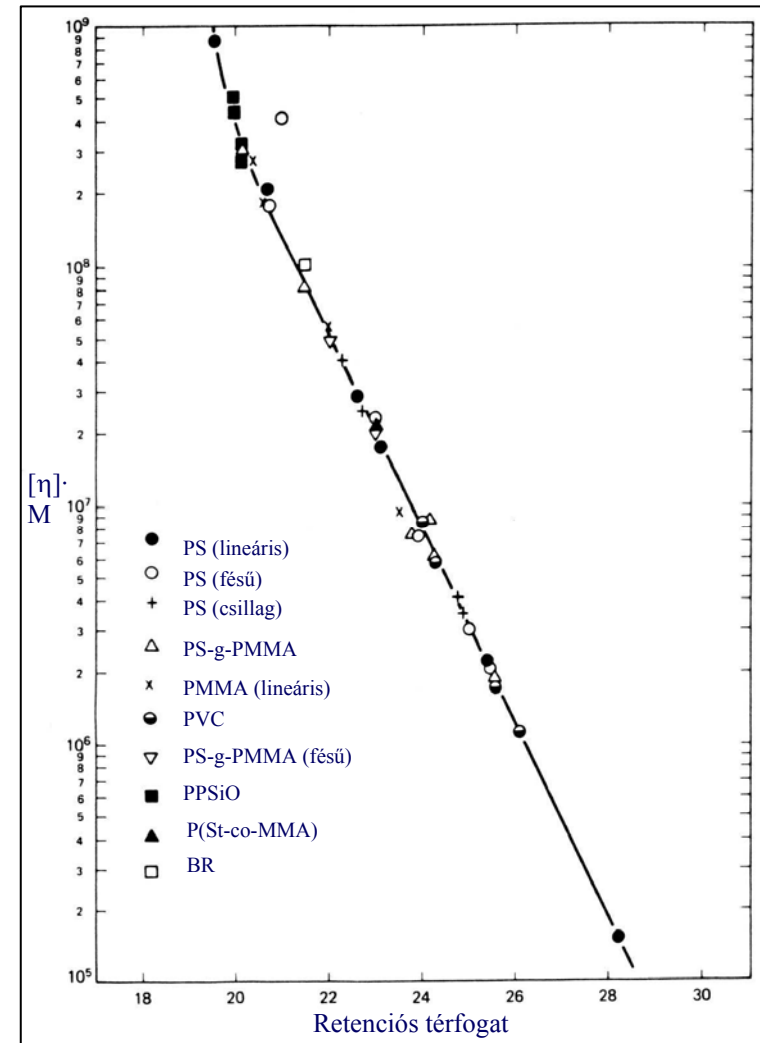
# Molekulatömeg meghatározás

## Módszerek

- Gélpermeációs kromatográfia (GPC)

$$\log[\eta]_s M_s = \log[\eta]_u M_u$$

Molekulatömeg eloszlás



# Molekulatömeg meghatározás

## Összefoglaló táblázat

Módszer	Átlag	Jelleg	Extrapoláció $c \rightarrow 0$	Tartomány $M \cdot 10^3$
Fagyáspontcsökkenés	$M_n$	abszolút	igen	25-30
Forráspontemelkedés	$M_n$	abszolút	igen	25-30
Ozmózisnyomás	$M_n$	abszolút	igen	>15
Gőznyomásoszmometria	$M_n$	relatív	igen	0,05-20
Fényszórás	$M_w$	abszolút	igen	
Centrifuga, ülepedés	$M_{SD} \sim M_w$	relatív	nem	0,1-1000
Centrifuga, egyensúly	$M_w, M_z$	relatív	igen	0,1-1000
Viszkozitás	$M_v$	relatív	igen	
GPC	eloszlás	relatív	nem	teljes

# Entrópiarugalmas deformáció

## Jellemzők; termodinamika

- Elnevezés – deformáció, entrópiacsökkenés, visszatérés az egyensúlyi helyzetbe

- Jellegzetessége

- több 100 % reverzibilis deformáció
- kis modulus
- pozitív hőmérsékletfüggés
- melegedés a deformáció során

- Termodinamika

$$A = U - TS$$

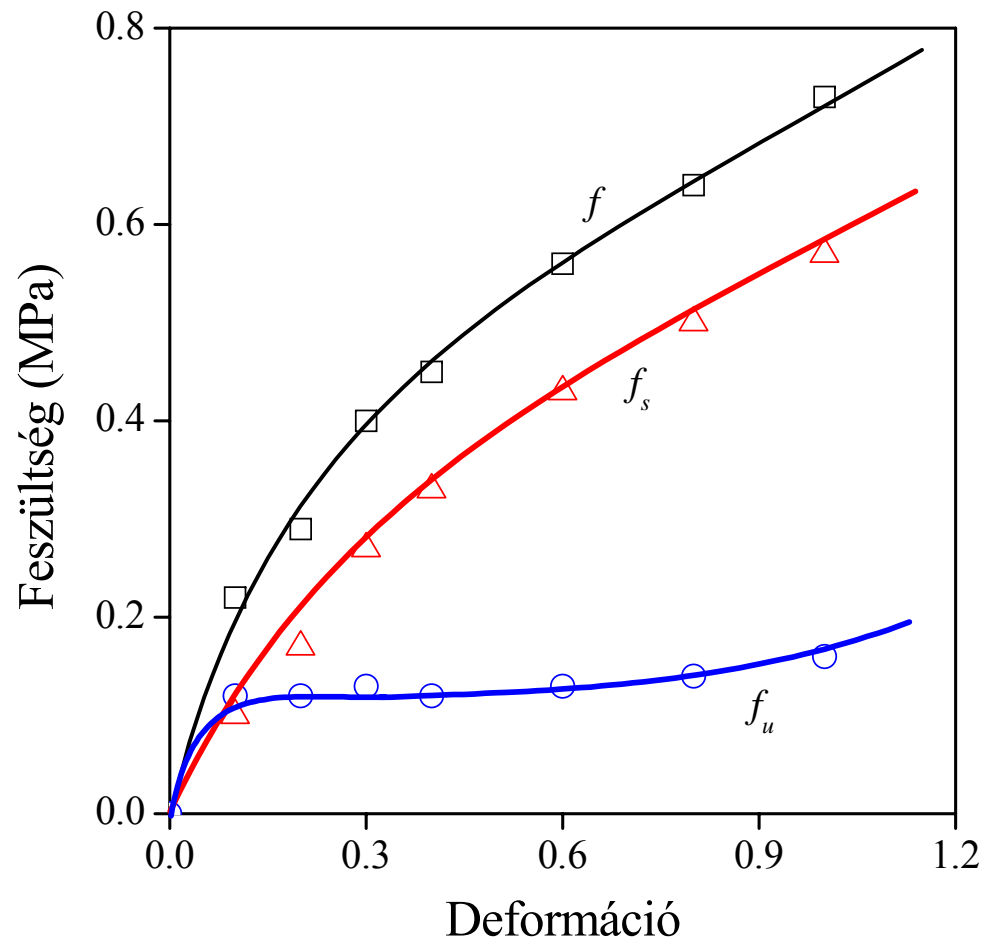
$$\left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$$

$$dA = f dl$$

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = f_U + f_S$$

# Entrópiarugalmas deformáció

A deformáció jellege



**Túnyomóan entrópiarugalmas deformáció.**

# Entrópiarugalmas deformáció

## Feszültség és deformáció

---

- Konformációváltozás  $\rightarrow$  entrópiaváltozás  $S = k \ln p$

$$S_1 = C - k b^2 r_1^2 \quad S_2 = C - k b^2 r_2^2$$

- Munka,  $A = -T\Delta S$ , affín deformáció, relatív méretváltozás  
 $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$

$$A = \frac{1}{2} N k T (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

- Egytengelyű nyújtás:  $\lambda = \lambda_1$  és  $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2}$

$$A = \frac{1}{2} N k T \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right)$$

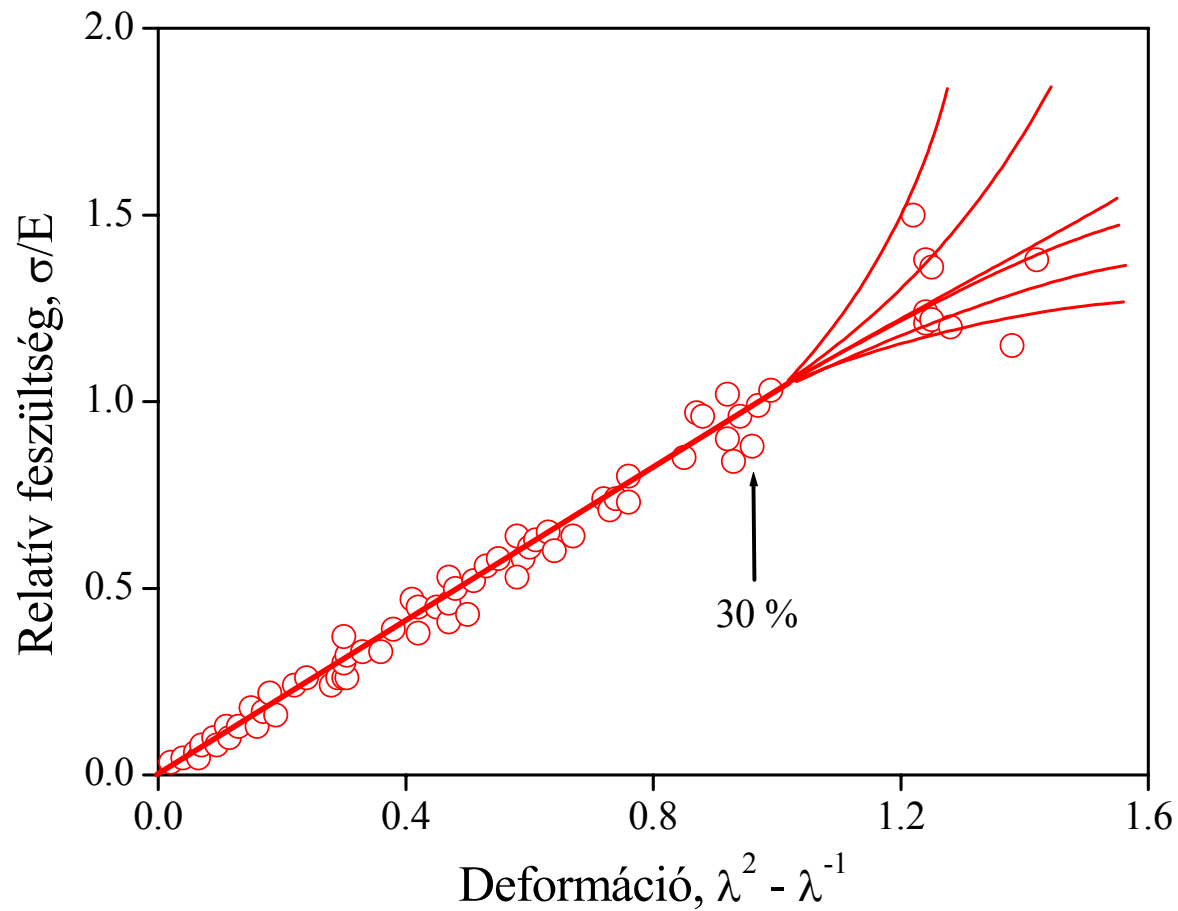
- Feszültség nyúlás összefüggés,  $f = dA/d\lambda$

$$f = G (\lambda - \lambda^{-2})$$



# Entrópiarugalmas deformáció

## Feszültség és deformáció



**A megközelítés 30 % deformációig érvényes.**