

D-345

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова
Н О В И С А Д

Примљено: 24. маја 1996			
Орг. јед.	Број	Класа	Вредност
0603	9/119		

ELASTIČNE OSOBINE
POLIMERNIH MATERIJALA

- DIPLOMSKI RAD -

Mentor:

Prof. dr Ljiljana Mašković

Student:

Hristina E. Marcikić

Novi Sad, 1996.

SADRŽAJ

UVOD.....	1
I POJAM, PODELA I STRUKTURA POLIMERA.....	3
II METOD TEORIJSKE ANALIZE	8
II 1. METOD EKVIVALENTNE IDEALNE REŠETKE.....	8
II 2. STATISTIČKA VEROVATNOĆA RASPODELE MOLEKULA.....	9
III ELASTIČNE OSOBINE POLIMERNIH MATERIJALA NA BAZI SREDNJIH VREDNOSTI POTENCIJALA.....	15
III 1. MEDUMOLEKULSKE SILE I POTENCIJALI	15
III 2. SREDNJA VREDNOST LENARD-DŽONSOVOG POTENCIJALA I KONSTANTA ELASTIČNOSTI	17
III 3. SREDNJA VREDNOST MORZEVOG POTENCIJALA I KONSTANTA ELASTIČNOSTI	22
IV EKSPERIMENTALNA POTVRDA DOBIJENIH TEORIJSKIH REZULTATA.....	27
ZAKLJUČAK.....	32
LITERATURA	33

UVOD

U ovom radu biće analizirane elastične osobine polimernih materijala koje predstavljaju strukture koje uglavnom ne održavaju translatornu invarijantnost. Zbog toga je teorijska analiza ovakvih struktura veoma otežana. Da bi se dobila samo kvalitativna slika osobina ovakvih struktura neophodno je formulirati novi metod teorijske analize.

Polimerna struktura je veoma složena tj. sastoji se iz velikog broja molekula koji se nalaze na različitim rastojanjima. Radi jednostavnije analize može se pretpostaviti da su svi molekuli jednakih masa, ali da se nalaze na različitim međusobnim rastojanjima. Ovakve strukture mogu se nazvati i strukture sa narušenom simetrijom, gde narušenje simetrije predstavlja različitost rastojanja.

Analiza ovakvih struktura može se izvršiti primenom statističkog metoda koji se sastoji u prelasku od realne deformisane strukture, gde su razmaci između molekula različiti, na statistički ekvivalentnu jednodimenzionalnu strukturu sa jednakim razmacima [1]. Metod zahteva da se najpre formuliše statistička verovatnoća koja prebrojava molekule po različitim dužinskim razmacima. Na osnovu nađene verovatnoće nalazi se srednja vrednost rastojanja između molekula i ona se uzima za konstantu statistički ekvivalentne idealne strukture. Opisani postupak će omogućiti da se ispituju neki karakteristični potencijali kao što su Lenard-Džonsov i Morzeov potencijal, koji će poslužiti za određivanje Hukove konstante elastičnosti.

U prvom delu rada biće navedene osnovne osobine polimernih materijala, kao i njihova podela i struktura.

Drugi deo, sadrži predloženi metod teorijske analize tj. metod ekvivalentne idealne rešetke, pomoću kojeg će se dobiti statistička verovatnoća raspodele molekula i srednja vrednost međumolekulskog rastojanja koje treba da predstavlja konstantu statistički ekvivalentne idealne rešetke.

U trećem delu rada biće procenjene elastične osobine polimernih materijala, na bazi karakterističnih međumolekulskih potencijala, kakvi su Lenard-Džonsov i Morzeov potencijal. Biće izračunate vrednosti za Hukovu konstantu elastičnosti u dva granična slučaja (idealne i neidealne strukture), što će pokazati ponašanje elastičnih osobina u zavisnosti od narušenja simetrije.

U poslednjoj IV glavi rada biće date eksperimentalne potvrde dobijenih teorijskih rezultata (glava III).

U zaključku će biti izneti dobijeni rezultati za elastične osobine polimernih struktura, dobijenih teorijskim putem i njihovo poređenje sa eksperimentom.

I POJAM, PODELA I STRUKTURA POLIMERA

Polimeri su materijali sastavljeni od dugolančanih makromolekula. Mogu biti organskog i neorganskog porekla. U kategoriju organskih ulaze: kaučuk, prirodne smole, belančevine, skrob itd. dok je najpoznatiji neorganski glina, kao i drugi oksidi aluminijuma i silicijuma.

Makromolekul koji gradi polimer, sastoji se od sistema atoma tzv. mera koji se u makromolekulu ponavljaju na određeni način.

Neki važniji polimeri sa svojim osnovnim strukturalnim jedinicama dati su u Tabeli 1.,[2]

Tabela 1. Polimeri i njihovi meri.

POLIMER	MER
POLIETILEN	$—CH_2CH_2—$
POLIPROPILEN	$—CHCH_2—$ CH ₃
POLIVINIL ALKOHOL	$—CHCH_2—$ OH
POLIVINIL HLORID	$—CHCH_2—$ Cl

U makromolekulu mogu postojati dva mera, tada za polimer kažemo da je dimer, tri mera, tada se radi o trimeru, itd. Oni makromolekuli, sa manjim brojem mera (do petsto) zovu se oligomeri.

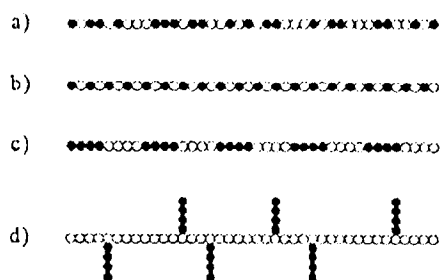
Može se desiti da su ove meri u makromolekulu međusobno različiti, pa tako razlikujemo:

- a) Homopolimer - sa jednom vrstom mere,
- b) Kopolimer - više vrsta mera (dve ili više).

Kod kopolimera meri mogu biti raspoređeni na sledeći način, sl. 1:

- a) statistički,
- b) alternirajući,
- c) blok - kopolimeri,
- d) kalemljeni, kopolimer.

U blok - kopolimerima naizmenično se ređaju grupe mera u glavnom lancu, a u kalemljenim kopolimerima kratki lanci jednog tipa mera kalemljeni su na glavni lanac drugog tipa mera.

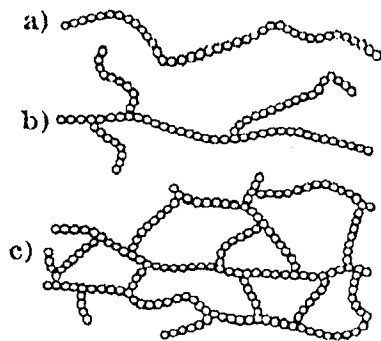


Slika 1. Kopolimeri (prikazani su respektivno prethodno navedenij podeli)

Prema opštem izgledu makromolekuli mogu biti:

- 1) linearni,
- 2) razgranati,
- 3) umreženi.

Kod linearnih, svaki mer u lancu je vezan sa dva susedna mera. Za razgranate je karakteristično da je na neki od mera u glavnom lancu vezan bočni lanac. Pri čemu, ako su bočni lanci kratki, razlika između polimera makromolekuli sa linearnim makromolekulom i polimeri sa razgranatim makromolekulima jeste u čvrstoj fazi dok se razlika u sva tri agregatna stanja između istih potiče produžavanjem bočnih lanaca (bočni lanac \approx glavnom lancu). Ukoliko se bočni lanci vežu nekom hemijskom vezom dobija se mreža, a za makromolekule tada kažemo da su umreženi, slika 2,[3].



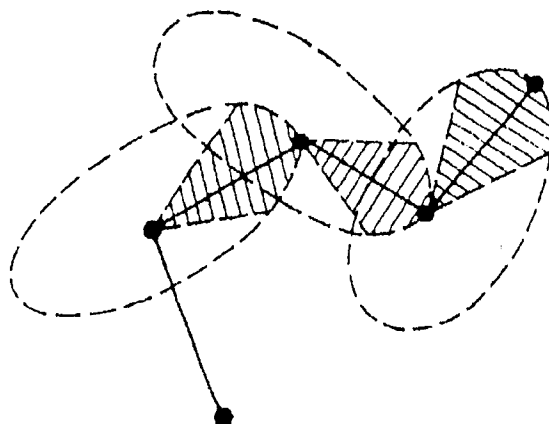
Slika2. Opšti izgled makromolekula. (a. linearan; b. razgranati; c. umreženi).

Postoji mogućnost da mer koji gradi molekul nije simetričan, tada veza susednih mera može biti dvojaka:

- regularna (glava - glava, glava - rep)
- neregularna (bilo kako).

Unutar makromolekula moguća su kretanja koja se ostvaruju između mera. Tako razlikujemo rotacije bočnih grupa, a samo kod složenijih moguće su rotacije oko hemijskih veza atoma unutar lanca. Ova kretanja su zavisna od susednih mera, zbog interakcije između atoma raličitih mera. U zavisnosti od kretanja mera i grupe mera u makromolekulu, makromolekul ostvaruje različit geometrijski raspored u prostoru tj. konformaciju. Pri tome se ostvaruju one konformacije koje su energetski povoljnije. Pri ovom kretaju se koordinate

centra mase makromolekula ne menjaju. Ova sposobnost makromolekula da ostvaruje različite konformacije kretanjem mera, zove se gipkost makromolekula. Gipkost je omogućena rotacijom oko veza između mera (kod složenijih će postojati gipkost unutar mera). Ovo kretanje mera oko veza između mera, koje je ograničeno interakcijama bočnih grupa ima karakter rotacionog oscilovanja, slika 3.



Slika 3. Gipkost makromolekula ostvarena rotacionim oscilovanjem.

Ugao oscilovanja predstavlja meru krutosti makromolekula. Povećanje ugla oscilovanja postiže se razređivanjem polimera, pri čemu makromolekuli rastvarača kompenzuju međumolekulske kompenzacije. Na taj način se linearan makromolekul dovodi u oblik statističkog klupka. Uvijanje se ostvaruje u smeru minimuma potencijalne energije. Na taj način se ostvaruju spiralni oblici različitih simetrija.

U zavisnosti od gipkosti polimere delimo na:

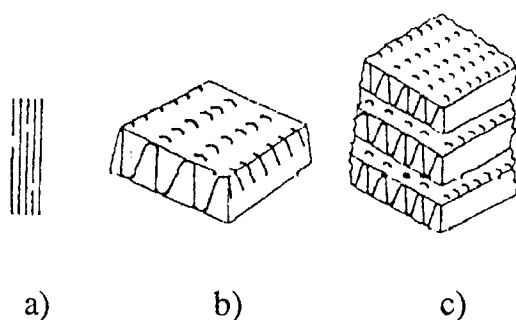
- a) elastomere i
- b) plastike.

Za elastomere je karakteristična velika gipkost, dok su plastici kruti. Ova podela važi samo na sobnoj temperaturi. Sa povećanjem temperature plastici postaju elastomeri, a elastomeri prelaze u plastike snižavanjem temperature.

I sami makromolekuli u polimeru mogu se organizovati na različite načine. Tako mogu postojati različiti strukturni oblici kao što su globule, fibrili, lamele, spirale, itd.

Smatra se da pri kristlizaciji, od snopova makromolekula dobijamo veće savijene makromolekule, čijim se udruživanjem u lamele dobija monokristal polimera, slika 4.

Polimer pri tome može biti kako kristlast, tako i amorfan. Kod kristalaste strukture postoje kristalno sređena područja, ali su dimenzije sređenih područja manje od dimenzija makromolekula, tako da makromolekul pripada područjima različite uredenosti.



Slika 4. Nastajanje poretka u linearnom polimeru

- a) snopovi makromolekula,*
- b) lente udružene u lamele,*
- c) monokristal polimera.*

II METOD TEORIJSKE ANALIZE

II 1. Metod ekvivalentne idealne rešetke

Strukture polimernih materijala veoma su raznovrsne i ova činjenica predstavlja osnovnu teškoću pri analizi kolektivnih efekata u ovim strukturama. Metodi fizike kristala mogu se primeniti samo na mali broj polimera i to onih koji se javljaju u vidu pravolinijskih lanaca ili u vidu spiralnih struktura sa konstantnim "korakom". Većina ostalih polimera nema translatorno - invarijantnu strukturu i pojavljuje se u obliku razgranatih lanaca, prostornih krivih bez konstantnog "koraka", zatim u vidu klubastih struktura ili u amorfnom vidu. Sve ovo ne dozvoljava da se fizičke karakteristike polimera analiziraju nekim koliko-toliko opštim metodama.

U analizi polimerne strukture koristiće se statistički metod tj. metod ekvivalentne idealne rešetke.

Metod ne zahteva komplikovanu matematičku analizu, a daje realno kvalitativnu ocenu ponašanja polimerne strukture. Analize će biti usmerene na elastične osobine polimera. Ideja se sastoji u prelasku od realne, deformisane strukture, na statistički ekvivalentnu idealnu strukturu.

Uopšteno posmatrano u neidealnim strukturama razmaci između molekula nisu međusobno jednaki.

Posmatraćemo zato sistem identičnih molekula raspoređenih u jednodimenzionalnom lancu na nejednakim rastojanjima. Tipičan primer za ovakvu strukturu su idealne strukture sa vakansijama, ali je takva situacija moguća i u polimernim lancima.

U radu [4] je učinjen interesantan pokušaj koji se sastojao u tome što su prostorne polimerne strukture zamenjivane ekvivalentnim jednodimenzionalnim

strukturama, i to tako što su segmenti realne strukture projektovani na neki zadati pravac. Tako su dobijene jednodimenzionalne strukture sastavljene od projekcija nejednakih dužina. Za sve slučajeve metod koji će dalje biti izložen treba da pruži dobru kvalitativnu sliku ponašanja ovakvih struktura.

Sušтина prelaska od neidealne strukture u kojoj su razmaci nejednaki, na ekvivalentnu strukturu sa jednakim razmacima, sastoji se u primeni statističkih principa. Grupe molekula locirane su na jednakim razmacima pa se može formulisati statistička verovatnoća koja prebrojava molekule po različitim dužinskim razmacima. Metod je analogan Bolcmanovom metodu [5] koji određuje raspodelu molekula po energetskim nivoima. Na osnovu nađene verovatnoće da između određenog broja molekula postoji određeni razmak, moguće je odrediti srednje rastojanje između molekula i ono se uzima kao konstanta statistički ekvivalentne idealne rešetke.

Nađena verovatnoća biće iskorišćena za ispitivanje srednje vrednosti potencijala koji su karakteristični za polimerne strukture (Lenard-Džonsov i Morzeov potencijal), a na osnovu njih moguće je izvesti zaključke o elastičnim osobinama polimernih struktura.

II 2. Statistička verovatnoća raspodele molekula

Ovde će biti formulisana statistička verovatnoća koja prebrojava molekule (monomere) po različitim dužinskim razmacima.

Ako elementarno (minimalno) međumolekulsko rastojanje u idealnoj jednodimenzionalnoj rešetci, koje je dobijeno projekcijom vektora \vec{A} na zadati pravac označimo sa a , dužinu ekvivalentnog molekuskog lanca sa L , tada se L , može definisati kao celobrojni umnožak elementarnog rastojanja a :

$$L=Na \quad (\text{II 1.})$$

,gde je N ceo broj.

Realna rastojanja između susednih molekula su označena sa:

$$A_n = na, \quad n=1,2,\dots,N$$

pri čemu se pretpostavlja da je:

$$\min A_n = a,$$

$$\max A_n = L.$$

Ako se broj projekcija monomera dužine A_n označi sa N_n , može se pisati da je

$$L = \sum_{n=1}^N A_n N_n \quad (\text{II 2.})$$

Kako je $A_n \geq a$, znači da je broj realno postojećih projekcija, označen sa $v+1$, manji ili najviše jednak broju $N+1$ tj. važi uslov:

$$v \leq N,$$

tada će broj međumolekulskih rastojanja v , biti:

$$\sum_{n=1}^N N_n = v \quad (\text{II 3.})$$

Na osnovu uvedenih pojmova može se izračunati statistička verovatnoća raspodele molekula po različitim rastojanjima preko Stirlingove formule koja je data u obliku:

$$P = \frac{v!}{N_1! N_2! \dots N_n!} \approx \frac{v^v}{\prod_{n=1}^N N_n^{N_n}} \quad (\text{II 4.})$$

Najverovatnije (srednje) rastojanje dobiće se iz ekstremuma funkcije:

$$\Phi = \ln P - \alpha v - \beta L$$

, gde su α, β Lagranžovi množitelji.

Zamenom izraza (II 2.) i (II 3.) u (II 4.) sledi:

$$\Phi = \ln \left[\frac{v^v}{\prod_{n=1}^N N_n^{N_n}} \right] - \alpha \sum_{n=1}^N N_n - \beta \sum_{n=1}^N A_n N_n$$

$$\Phi = v \ln v - \sum_{n=1}^N N_n \ln N_n - \alpha \sum_{n=1}^N N_n - \beta \sum_{n=1}^N A_n N_n$$

(II 5.)

Variiranjem funkcionala Φ po brojevima N_n i izjednačavanjem varijacije sa nulom dobija se najverovatnija raspodela:

$$\delta \Phi = - \sum_{n=1}^N (1 + \ln N_n + \alpha + \beta A_n) \delta N_n = 0$$

$$N_n = e^{-(1+\alpha)-\beta A_n} \quad (\text{II 6.})$$

Zamenom jednačine (II 6.) u (II 3.) dobiće se množitelj α :

$$\sum e^{-(1+\alpha)-\beta A_n} = v$$

$$e^{-(1+\alpha)} \sum_{n=1}^N e^{-\beta A_n} = v$$

$$e^{-(1+\alpha)} = \frac{v}{\sum_{n=1}^N e^{-\beta A_n}} \quad (\text{II 7.})$$

Tada se najverovatnija raspodela dobija, zamenom (II 7.) u (II 6.) i iznosi:

$$N_n = \frac{v}{\sum_{n=1}^N e^{-\beta A_n}} e^{-\beta A_n} \quad (\text{II 8.})$$

Verovatnoća da međumolekulsko rastojanje iznosi A_n je:

$$W_n = \frac{N_n}{V} = \frac{e^{-\beta A_n}}{\sum_{n=1}^N e^{-\beta A_n}} = \frac{e^{-\beta an}}{\sum_{n=1}^N e^{-\beta an}} \quad (\text{II 9.})$$

Dobijeni izraz za verovatnoću, poslužiće nam da izračunamo srednje vrednosti međumolekulskih potencijala, kao i vrednost srednjeg rastojanja između molekula. Izračunavanja srednje vrednosti međumolekulskog rastojanja je veoma bitno, jer su predmet naših analiza elastične osobine polimernih struktura, čiji se molekuli nalaze na različitim međusobnim rastojanjima.

Srednja vrednost međumolekulskog rastojanja, $\bar{A}_n \equiv \lambda$ dobija se kao matematičko očekivanje veličina A_n , po verovatnoćama W_n :

$$\bar{A}_n \equiv \lambda = \sum_{n=1}^N A_n W_n = \frac{\sum_{n=1}^N n a e^{-\beta na}}{\sum_{n=1}^N e^{-\beta na}} = -\frac{d}{d\beta} \ln \sum_{n=1}^N e^{-\beta na}$$

Parametar β koji ima dimenzije recipročne dužine određuje se zamenom (II 8.) u (II 2.):

$$Na = L = \sum_{n=1}^N A_n N_n = \frac{\sum_{n=1}^N A_n v e^{-\beta A_n}}{\sum_{n=1}^N e^{-\beta A_n}} = v \frac{\sum_{n=1}^N A_n e^{-\beta A_n}}{\sum_{n=1}^N e^{-\beta A_n}} ; \quad A_n = na \quad (\text{II 10.})$$

Veličinu N/v označimo sa ρ . Ona predstavlja fenomenološki parametar, koji se za svaki lanac može odrediti na osnovu poznavanja broja monomera u lancu, dužine L i minimalne projekcije monomera, a .

$$\frac{N}{v} = \rho \geq 1 \quad (\text{II 11.})$$

Za $N \rightarrow \infty$ relacija (II 10.) prelazi u:

$$\begin{aligned} \rho a &= -\frac{d}{d\beta} \ln \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta a n} \\ \rho a &= -\frac{d}{d\beta} \ln [e^{-\beta a} + e^{-2\beta a} + \dots] = -\frac{d}{d\beta} \ln e^{-\beta a} [1 + e^{-\beta a} + \dots] \\ &= -\frac{d}{d\beta} \ln \frac{e^{-\beta a}}{1 - e^{-\beta a}} \\ \rho a &= -\frac{d}{d\beta} \ln \frac{1}{e^{\beta a} - 1} \\ \rho a &= -\frac{d}{d\beta} [\ln 1 - \ln(e^{\beta a} - 1)] = \frac{d}{d\beta} \ln(e^{\beta a} - 1) \end{aligned}$$

Nalaženjem izvoda po β dobija se:

$$\begin{aligned} \rho a &= \frac{a e^{\beta a}}{e^{\beta a} - 1} \\ \rho &= \frac{e^{\beta a}}{e^{\beta a} - 1} = \frac{1}{1 - e^{-\beta a}} \end{aligned} \quad (\text{II 12.})$$

$$\begin{aligned} 1 - e^{-\beta a} &= \frac{1}{\rho}; e^{-\beta a} = 1 - \frac{1}{\rho}; -\beta a = \ln \frac{\rho - 1}{\rho} \\ \beta &= \frac{1}{a} \ln \frac{\rho}{\rho - 1} \end{aligned} \quad (\text{II 13.})$$

Za srednju vrednost međumolekulskog rastojanja koristeći prethodni račun dobijamo sledeći izraz:

$$\overline{A}_n \equiv \lambda = -\frac{d}{d\beta} \ln \sum_{n=1}^N e^{-\beta a n} = a \frac{e^{\beta a}}{e^{\beta a} - 1}$$

i s obzirom na (II 12.) dobija se:

$$\overline{A}_n \equiv \lambda = \rho \cdot a \quad (\text{II 14.})$$

Ova vrednost predstavlja konstantu statistički ekvivalentnog idealnog jednodimenzionalnog lanca, koja se veoma jednostavno eksperimentalno može odrediti.

Koristeći nađenu verovatnoću (II 9.) analiziraćemo međumolekulske potencijale struktura sa nejednakim razmacima između molekula. Ovi potencijali će biti određeni kao matematičko očekivanje po verovatnoćama (II 9.). Na osnovu ovako određenih izraza mogu se izvesti zaključci kako nejednaki razmaci utiču na elastične osobine polimernih materijala.

III ELASTIČNE OSOBINE POLIMERNIH MATERIJALA NA BAZI SREDNJIH VREDNOSTI POTENCIJALA

III 1. Međumolekulske sile i potencijali

U složenim strukturama kao što su polimeri u kojima je narušena simetrija veoma je teško utvrditi i proceniti makroskopske osobine materije na osnovu njenih mikroskopskih svojstava.

Obično postoji klasifikacija na dve grupe makroskopskih osobina. U prvu grupu spadaju spektroskopske osobine, kao posledica kolektivnih efekata (efekata nastalim uzajamnim dejstvom velikog broja molekula, koje se opažaju samo kada svi molekuli podležu istom procesu). Drugu grupu karakterišu termo-dinamičke transportne osobine (unutrašnja energija, entropija, difuzija,...) koje su posledica individualnih efekata (nastaju uz različit doprinos svakog pojedinog molekula i predstavljaju statistički prosek svih molekula).

Da bi se definisale makroskopske osobine materijala treba poći pre svega od međumolekulskih sila. Međumolekulske sile odlučuju ne samo o prethodno klasifikovanim makroskopskim osobinama, već i o mnogim drugim kao što su: način slaganja u kristale, brzinu difuzije molekula kroz različite materijale, tvrdoći,... i elastičnosti o kojoj će u ovom radu biti više reči.

U polimernoj strukturi deluju sledeće međumolekulske sile[6-8]:

1. Kulonova sila.

Ova elektrostatička privlačna sila je sila koja dejstvuje između suprotno naelektrisanih jona. Ona je najjača.

2. Van der Valsova sila.

Ova sila deluje između neutralnih molekula, koji predstavljaju

kratkotrajne dipole (objasnio London) usled čega se javlja sila proporcionalna recipročnoj vrednosti trećeg stepena rastojanja. Slabija je od kulonovske.

3. Međumolekulske sile nastale usled vodonične veze.

Vodoničnu vezu gradi vodonik sa još dva atoma iz II grupe periodnog sistema elemenata.

Vodonik u vezi skraćuje Van der Valsov radijus, a vodonikov elektron kruži oko oba atoma (tačnije negativnih jona). Ako se u blizini ovakvog molekula nađu atomi sa slobodnim e⁻-nima, daju e⁻-ne vodoniku gradeći vodoničnu vezu. Ova veza je slabija od Van der Valsove.

Poznavajući ove međumolekulske sile, moguće je na osnovu statističkog modela, tj. verovatnoće dobijene u glavi II, naći međumolekulske potencijale struktura sa nejednakim razmacima između molekula. (strukture sa narušenom simetrijom). Za strukture sa nejednakim međumolekulskim rastojanjem tražićemo srednju vrednost potencijala, koji se dobija kao matematičko očekivanje po verovatnoćama W_n :

$$\bar{V}_n = \sum_{n=1}^N V_n W_n \quad (\text{III 1.})$$

Najkarakterističniji potencijali koji vladaju između molekula (monomera) u polimernoj strukturi su : kulonovski potencijal, ekranirani potencijal, stepeni potencijal, Lenard-Džonsov i Morzeov potencijal.

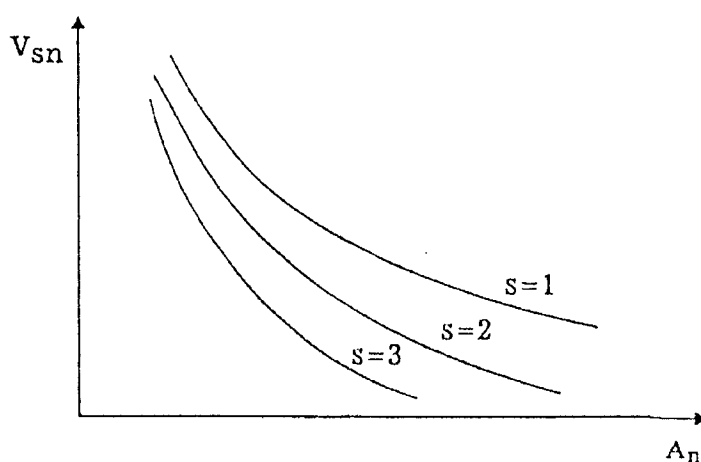
Obzirom da je težište ovog rada na elastičnim osobinama polimernih struktura, potrebno je ispitati Lenard-Džonsov i Morzeov potencijal, iz kojih se lako dobija vrednost za Hukovu konstantu elastičnosti, odnosno lako se izvode zaključci kako deformacija strukture utiče na elastične osobine materijala (deformaciju predstavlja različitost u rastojanjima između molekula).

III 2. Srednja vrednost Lenard-Džonsovog potencijala i konstanta elastičnosti

Da bi se odredila srednja vrednost Lenard-Džonsovog potencijala, najzgodnije je najpre ispitati srednju vrednost stepenog potencijala.

Opšti potencijal stepenog tipa, u aproksimaciji najbližih suseda je oblika:

$$V_{sn} = \frac{V_0}{A_n^s}, s > 0 \quad (\text{III.2})$$



Grafik 1. Promena stepenog potencijala V_{sn} u zavisnosti od rastojanja A_n i vrednosti s .

Za proračun srednje vrednosti ovog potencijala potrebno je uvesti niz aproksimacija koje su shvatljive u graničnim slučajevima za $\rho \approx 1$, što karakteriše idealnu strukturu i za $\rho \gg 1$, za deformisanu (neidealnu) strukturu.

Ovo se radi sa ciljem da se kvalitativno proceni uticaj deformacije (nejednakost rastojanja) na elastične osobine polimernih materijala.

Za pronalaženje srednje vrednosti potencijala za bilo koje vrednosti parametra $\rho \in (1, \infty)$ potrebna je primena numerike, što neće biti predmet ovog rada.

Da bi dobili srednju vrednost stepenog potencijala (III 2.) korišćićemo izraz (III 1.) za srednju vrednost, uz korišćenje relacije za verovatnoću (II 9.):

$$\bar{V}_{sn} = \sum_{n=1}^N V_{sn} W_n = \frac{V_0 \cdot \sum_{n=1}^N \frac{1}{A_n^s} e^{-\beta \cdot A_n}}{\sum_{n=1}^N e^{-\beta A_n}} \quad (\text{III 3.})$$

ako se zna da je $A_n = na$, i uzevši da $N \rightarrow \infty$ izraz (III 3.) prelazi u:

$$\bar{V}_{sn} = \frac{V_0 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(na)^s} e^{-\beta an}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta an}} \quad (\text{III 4.})$$

Da bi se dobila srednja vrednost potencijala u graničnom slučaju, za $\rho \approx 1$, potrebno je uvesti sledeće aproksimacije:

$$\text{za } \rho \approx 1 \Leftrightarrow \frac{\rho}{\rho-1} \rightarrow \infty, a\beta = \ln \frac{\rho}{\rho-1} \gg 1 \quad \text{i} \quad e^{a\beta} - 1 \approx e^{a\beta}$$

Uzimajući da je: $I_{\beta}^s = \int d\beta \int d\beta \dots \int d\beta$, očigledno je:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(na)^s} e^{-\beta an} = (-1)^s I_{\beta}^s \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta an}.$$

Na osnovu ovih relacija, i uzimajući u obzir razvoj sume:

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta an} \text{ u red, pri čemu je } \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta an} \approx \frac{1}{e^{\beta a} - 1} \text{ za (III 4.) se dobija:}$$

$$\bar{V}_{sn}(\rho \approx 1) = \frac{V_0}{a^s} \quad (\text{III 5.})$$

Za slučaj veoma deformisane rešetke tj. ($\rho \gg 1$) neophodno je uvesti sledeće aproksimacije:

$$\text{za } \rho \gg 1 \Leftrightarrow \frac{\rho}{\rho-1} \approx 1, \ln \frac{\rho}{\rho-1} \approx 0 \quad \text{i} \quad a\beta \approx 0$$

Na osnovu ovih aproksimacija može se uzeti:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(na)^s} e^{-\beta an} \approx \frac{1}{a^s} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} = \frac{\zeta_s}{a^s} \quad (\text{III 6.})$$

gde je ζ_s Rimanova zeta funkcija. Pošto je $a\beta \approx \ln \frac{\rho}{\rho-1}$ sledi da:

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta an} = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\rho}{\rho-1} \right)^n = \rho - 1 \approx \rho \quad (\text{III 7.})$$

Na osnovu (III 6.) i (III 7.) relacija za srednju vrednost potencijala (III 4.) za slučaj deformisane strukture ima sledeći oblik:

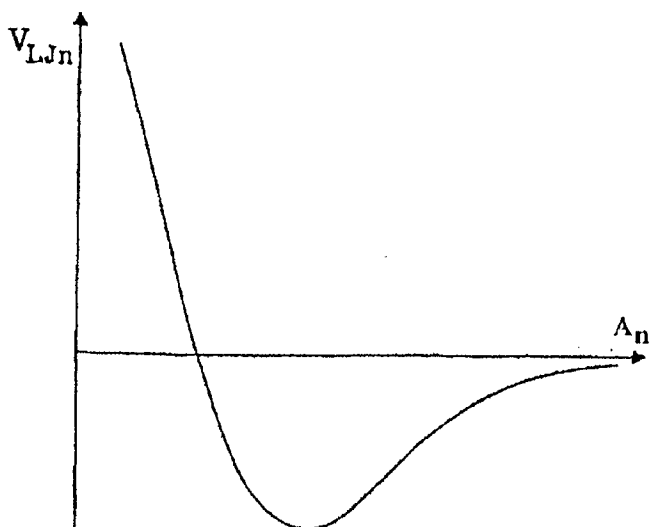
$$\bar{V}_{sn}(\rho \gg 1) = \frac{V_0 \zeta_s}{\rho a^s} \quad (\text{III 8.})$$

Formule (III 5.) i (III 8.) izvedene za stepeni potencijal mogu se koristiti i kod potencijala Lenard-Džonsovog tipa[9].

Lenard-Džonsov potencijal u aproksimaciji najbližih suseda je oblika:

$$V_{Ln} = FA_n^{-12} - GA_n^{-6}, \quad F, G > 0 \quad (\text{III 9.})$$

$$A_n = na, \quad n=1, \dots, N$$



Grafik 2. Promena Lenard-Džonsovog potencijala V_{LJn} sa rastojanjem A_n .

Srednja vrednost ovog potencijala se takođe dobija kao matematičko očekivanje po verovatnoćama, (II.9):

$$\bar{V}_{LJn} = \sum_{n=1}^N V_{LJn} W_{LJn} = \frac{F \sum_{n=1}^{\infty} A_n^{-12} e^{-\beta a n} - G \sum_{n=1}^{\infty} A_n^{-6} e^{-\beta a n}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta a n}} \quad (\text{III } 10.)$$

Pri čemu je izraz (III 10.) dobijen za $N \rightarrow \infty$.

Može se napisati i u formi:

$$\bar{V}_{LJn} = \frac{F(-1)^{-12} I_{\beta}^{-12} \frac{1}{e^{\beta a} - 1}}{\frac{1}{e^{\beta a} - 1}} + \frac{G(-1)^6 I_{\beta}^{-6} \frac{1}{e^{\beta a} - 1}}{\frac{1}{e^{\beta a} - 1}} \quad (\text{III } 11.)$$

Za granični slučaj $\rho \approx 1$, tj. slučaj idealne strukture, uz već poznate aproksimacije uvedene kod stepenog potencijala, vrednost Lenard-Džonsovog potencijala je:

$$\bar{V}_{L'}(\rho \approx 1) = \frac{F}{a^{12}} + \frac{G}{a^6} \quad (\text{III } 12.)$$

Za slučaj jako deformisane strukture tj. $\rho \gg 1$, Lenard-Džonsov potencijal je:

$$\bar{V}_{L'}(\rho \gg 1) = \frac{\tilde{F}}{a^{12}} + \frac{\tilde{G}}{a^6} \quad (\text{III } 13.)$$

,gde su novi parametri:

$$\tilde{F} = \frac{F\zeta_{12}}{\rho} \quad i \quad \tilde{G} = \frac{G\zeta_6}{\rho} \quad (\text{III } 14.)$$

U slučaju kada je $\rho \approx 1$, srednje vrednosti potencijala su identične sa odgovarajućim vrednostima idealne strukture sastavljene od molekula sa međusobno jednakim rastojanjima a . Slučaj jake deformacije, $\rho \gg 1$, znači da je najveći broj međumolekulskih rastojanja veći od rastojanja a . Tada se dobijaju znatne promene elastičnih osobina pomenutih materijala.

Kako nejednaka rastojanja između molekula utiču na elastične osobine, najlakše se može zaključiti nalaženjem vrednosti za Hukovu konstantu elastičnosti.

Hukova konstanta elastičnosti struktura u kojima deluju Lenard-Džonsove sile predstavlja vrednosti drugog izvoda potencijala u tački njegovog minimuma.

Najpre ćemo potražiti tačku minimuma potencijala kao njegov prvi izvod izjednačen sa nulom:

$$\frac{d}{da} \bar{V}_{L'} = -12Fa^{-13} - 6Ga^{-7} = 0$$

odakle je $a = \left(\frac{G}{2F} \right)^{\frac{1}{6}}$ traženi minimum.

Hukova konstanta je:

$$C_H = \left. \frac{d^2 \overline{V_{LJ}}(a)}{da^2} \right|_{a=\left(\frac{G}{2F}\right)^{\frac{1}{6}}} = 32G \left(\frac{G}{2F}\right)^{\frac{4}{3}} = C_H(\rho \approx 1)$$

(III 15.)

Ova vrednost se poklapa sa vrednošću Hukove konstante za idealnu strukturu.

Za slučaj jake deformacije Hukova konstanta elastičnosti je:

$$C_H(\rho \gg 1) = 32 \tilde{G} \left(\frac{\tilde{G}}{2\tilde{F}}\right)^{\frac{4}{3}} = \frac{\zeta_6}{\rho} \left(\frac{\zeta_{12}}{\zeta_6}\right)^{\frac{4}{3}} C_H(\rho \approx 1)$$

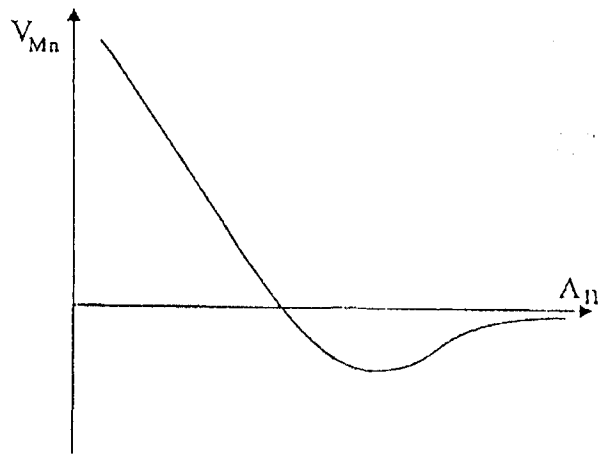
(III 16.)

Kao što se vidi deformacija strukture smanjuje konstantu elastičnosti. Hukova konstanta se menja i pri najmanjim izmenama idealne strukture.

III 3. Srednja vrednost Morzeovog potencijala i konstanta elastičnosti

Morzeov potencijal [10] za najbliže susede u deformisanoj strukturi ima oblik:

$$V_{Mn} = V_0 (1 - e^{-bA_n})^2 \quad \text{(III 17.)}$$



Grafik 3. Promena Morzeovog potencijala V_{Mn} u zavisnosti od rastojanja A_n .

Da bi smo ispitali kako deformacija menja konstantu elastičnosti, potražićemo srednju vrednost Morzeovog potencijala:

$$\bar{V}_{Mn} = \sum_{n=1}^{\infty} V_{Mn} W_n$$

gde je verovatnoća:

$$W_n = \frac{e^{-\beta A_n}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta A_n}}, \quad A_n = na,$$

$$n = 1, \dots, N, \quad N \rightarrow \infty$$

Zamenom W_n i V_{mn} u izraz za srednju vrednost Morzeovog potencijala, dobija se:

$$\bar{V}_{Mn} = V_0 \frac{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta A_n}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta A_n}} - 2V_0 \frac{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-b A_n} e^{-\beta A_n}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta A_n}} + V_0 \frac{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-2b A_n} e^{-\beta A_n}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta A_n}}.$$

Kako je:

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta A_n} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n\beta a} = \frac{e^{-\beta a}}{1 - e^{-\beta a}} = \frac{1}{e^{\beta a} - 1}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-(b+\beta) A_n} = \frac{1}{e^{(b+\beta) a} - 1}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-(2b+\beta) A_n} = \frac{1}{e^{(2b+\beta) a} - 1}$$

sledi da je:

$$\bar{V}_{Mn} = V_0 \left[1 - \frac{2(e^{\beta a} - 1)}{e^{(b+\beta) a} - 1} + \frac{e^{\beta a} - 1}{e^{(2b+\beta) a} - 1} \right] \quad (\text{III } 18.)$$

Za slučaj idealne strukture, $\rho \approx 1$, uvode se sledeće aproksimacije:

$$\rho \approx 1, \quad \beta a = \ln \frac{\rho}{\rho - 1} \gg 1, \quad e^{\beta a} \pm 1 \approx e^{\beta a}$$

U ovoj aproksimaciji, srednja vrednost Morzeovog potencijala (III 18.) je:

$$\bar{V}_{Mn}(\rho \approx 1) = V_0 (1 - e^{-ba})^2 \quad (\text{III } 19.)$$

U idealnoj strukturi Hukova konstanta elastičnosti data je kao drugi izvod Mozeovog potencijala u tački minimuma, koji je određen iz uslova:

$$\frac{d\bar{V}_{Mn}}{da} = 2V_0 b (e^{-ba} - e^{-2ba}) = 0$$

$$\text{pa je: } 1 - e^{ba} = 0 \Rightarrow e^{ba} = 1 \Rightarrow a = 0.$$

Tada je:

$$C_H(\rho \approx 1) = \frac{d^2}{da^2} \bar{V}_M(a) \Big|_{a=0} = 2V_0 b^2. \quad (\text{III } 20.)$$

Srednja vrednost Morzeovog potencijala za slučaj jake deformacije, $\rho \gg 1$, dobija se zamenom sledećih aproksimacija u jednačinu (III 18.):

$$\rho \gg 1, \quad a\beta = \ln \frac{\rho}{\rho-1} \approx 0, \quad e^{a\beta} - 1 = \frac{\rho}{\rho-1} \approx \frac{1}{\rho}$$

pa je vrednost Morzeovog potencijala:

$$\bar{V}_{Mn}(\rho \gg 1) \approx V_0 \left(1 - \frac{2}{\rho} \frac{1}{e^{ba} - 1} + \frac{1}{\rho} \frac{1}{e^{2ba} - 1} \right). \quad (\text{III 21.})$$

Iz dobijene formule se vidi da pri $\rho \gg 1$, srednja vrednost ima znatno različitu analitičku strukturu od analitičke strukture samog potencijala.

Da bi smo mogli da napravimo kvalitativnu procenu uticaja jake deformacije na elastične osobine, pretpostavićemo da je $e^{ba} \gg 1$, $e^{ba} - 1 \approx e^{ba}$.

Tada je:

$$\bar{V}_{Mn}(\rho \gg 1) \approx V_0 \left(1 - \frac{2}{\rho} e^{-ba} + \frac{1}{\rho} e^{-2ba} \right) \quad (\text{III 22.})$$

Hukova konstanta elastičnosti predstavlja, kao što je ranije pomenuto, drugi izvod potencijala u tački minimuma.

Najpre potražimo vrednost prvog izvoda po a , tj. tačku minimuma po obrascu:

$$\frac{d}{da} \bar{V}_{Mn} = \frac{2b}{\rho} V_0 e^{-ba} (1 - e^{-ba}) = 0$$

odakle je $e^{ba} = 1$, a tačka minimuma $a = 0$.

Izraz za Hukovu konstantu iznosi:

$$C_H(\rho \gg 1) = \frac{d^2}{da^2} \bar{V}_{Mn}(\rho \gg 1) \Big|_{a=0} = \frac{1}{\rho} 2b^2 V_0$$

ili

$$C_H(\rho \gg 1) = \frac{1}{\rho} C_H(\rho \approx 1). \quad (\text{III 23.})$$

Vidi se da jaka deformacija smanjuje elastičnost struktura u kojima deluju Morzeove sile.

Nekada je praktičnije deformaciju izražavati preko modula elastičnosti. Ovo se lako postiže, ako se zna konstanta elastičnosti.

Izraz za Jangov moduo elastičnosti je dat u obliku:

$$E = \frac{a^2 \rho}{M} C_H \quad (\text{III 24.})$$

gde je ρ gustina, M molekulska masa, a je najmanje rastojanje između molekula i C_H Hukova konstanta elastičnosti.

Kao što se vidi, iz izraza (III 24.) Jangov modul elastičnosti je proporcionalan Hukovoj konstanti elastičnosti, što znači da će se on sa povećanjem deformiteta strukture smanjivati.

Treba još napomenuti da svi izvedeni rezultati važe za granične slučajeve $\rho \approx 1$ i $\rho \gg 1$. Ovo je rađeno sa ciljem da se kvalitativno proceni uticaj deformacije na elastične karakteristike materijala. Izložena procedura daje mogućnost da se nađu srednje vrednosti potencijala za bilo koju vrednost $\rho \in (1-\infty)$. Van pomenutih graničnih vrednosti za ρ , račun mora biti izveden numerički, što u ovom radu nije učinjeno.

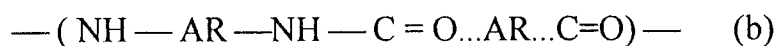
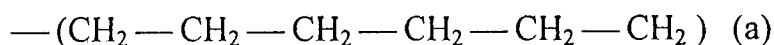
IV EKSPERIMENTALNA POTVRDA DOBIJENIH TEORIJSKIH REZULTATA

Da bi se dobila kompletna slika o elastičnim karakteristikama polimernih materijala neophodna je i eksperimentalna potvrda dobijenih teorijskih rezultata.

Teorijski zaključci iz glave III, eksperimentalno su testirani na vlaknima ultravisokomolekularnog polietilena (UVM-PE) i KEVLAR-a [11]. Ispitan je moduo elastičnosti za ove materijale, Tabela 2., gde je data srednja vrednost modula elastičnosti u deset merenja za (UVM-PE) i KEVLAR vlakna.

Prvi od gore pomenutih materijala je visokomolekulski materijal, relativne molekulske težine $> 10^6$. Vlakno dobijeno od ovog materijala primenom "gel" tehnologije sadrže u sebi uređenu strukturu makromolekula PE u kristalno ispruženoj formi što obezbeđuje visok moduo elastičnosti ovakvih vlakana.

KEVLAR je liotropan tečno kristalni polimer koji pripada klasi aromatičnih materijala. Struktura monomerne jedinice koja ulazi u sastav makromolekula KEVLAR-a slična je strukturi monomera kod NYLON-a, ali se od nje razlikuje po tome što su gipki alifatični segmenti NYLON-a omeđeni kružnim aromatičnim prstenima (AR), kod KEVLAR-a. Ovo prouzrokuje krutost makromolekula KEVLAR-a i njegovu sposobnost da iz liotropne tečne kristalne faze kristališe, posle odstranjivanja rastvarača sa ispruženim molekulima, dajući pri tome vlakna velike jačine i visokog modula elastičnosti.



a) prikaz jednog dela polietilenskog lanca

b) prikaz monomerne jedinice KEVLAR-a

I jedan i drugi materijal spadaju u red linearnih polimera, pa je poređenje teorijskih rezultata dobijenih takođe za linearne strukture sa njima veoma pogodno.

Tabela 2. Srednje vrednosti Jangovog modula elastičnosti (E)

KEVLAR VLAKNO	E(GP _v)	POLIETILEN VLAKNO	E(GP _a)
1	56.1	1	44.0
2	63.2	2	46.0
3	54.9	3	37.5
4	58.5	4	35.9
5	59.5	5	29.7
6	61.4	6	35.7
7	64.6	7	43.2
8	59.5	8	32.0
9	56.6	9	37.8
10	55.1	10	34.0
SREDNJA VREDNOST	59.1	SREDNJA VREDNOST	37.6

Pokazano je da KEVLAR ima znatno veći moduo elastičnosti od PE vlakana. Strukturne analize pokazuju da PE vlakna imaju veća odstupanja u kristaličnosti (prema izloženoj teoriji ρ je znatno veće nego kod KEVLAR-a) pa je zbog toga i moduo elastičnosti manji, što se vidi iz Tabele 2. Navedeni eksperimentalni rezultati pokazuju visok stepen slaganja sa dobijenim teorijskim rezultatima, koji su dobijeni na bazi statističkog metoda za dva granična slučaja ($\rho \approx 1$ i $\rho \gg 1$).

Dobijeni teorijski i eksperimentalni rezultati za moduo elastičnosti kod vlakana PE i KEVLAR-a, čine ove materijale veoma prihvatljive za izradu tkanina na bazi ovih vlakana, njihovim kombinovanjem u vidu tkanja,

slepljivanja ili slaganja. Ovako dobijeni materijali su relativno manje težine, što je od velikog značaja za bilo koji vid njihove primene.

U radu [12] su takođe izvršena detaljna ispitivanja modula elastičnosti u cilju potvrde dobijenih teorijskih rezultata.

Izvršena su merenja Jangovog modula elastičnosti vlakna KEVLAR 49 u zavisnosti od kristaličnosti strukture, Tabela 3. Pokazano je da je Jangov moduo elastičnosti proporcionalan kristaličnosti strukture, grafik 4.

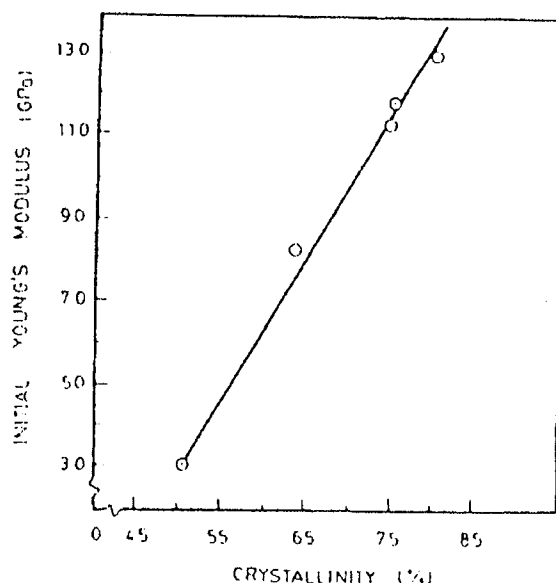
Tabela 3. Kristaličnost i Jangov moduo elastičnosti za vlakna Kevlara 49

C[%]	E[GP _a]
75.5	113
75.7	113
75.7	113
75.6	113
75.5	113
75.8	130
81.0	82
64.0	82
51.0	30

Ovo je kompatibilno sa teorijskim rezultatima iz glave III, gde bi molekulske kristaličnosti odgovarao koeficijent koji definiše deformaciju $\rho \approx 1$ i tada bi KEVLAR 49 imao najveći moduo elastičnosti.

Odstupanje od idealne kristaličnosti kod KEVLAR-a 49 prema [13] iznosi 2.8%. Dobijena je vrednost za moduo elastičnosti $E=218\text{GPa}$ za vlakna koja se smatraju idealno kristaličnim. Iako vlakna KEVLAR 49 pokazuju

odstupanja sa 2.8% od idealne kristaličnosti očekuje se smanjenje Jangovog modula elastičnosti. Ovo je eksperimentalno potvrđeno, jer je izmerena vrednost za moduo elastičnosti $E=185\text{GPa}$. Može se zaključiti da je KEVLAR materijal sa visokim Jangovim modulom elastičnosti.



Grafik 4. Zavisnost Jangovog modula elastičnosti od kristaličnosti za KEVLAR 49

Moglo bi se zaključiti da su eksperimentalna istraživanja u radovima [11-13] pokazala da moduo elastičnosti raste kada je $\rho \approx 1$, a opada kada deformacija raste ($\rho \gg 1$).

Ovi eksperimentalni rezultati izloženi u ovom radu potvrđuju teorijska ispitivanja elastičnih osobina polimernih materijala.

ZAKLJUČAK

U radu su dobijene vrednosti za konstantu elastičnosti koje su računane na osnovu srednjih vrednosti za Lenard-Džonsov i Morzeov potencijal.

Rezultati za konstante elastičnosti strukture sa narušenom simetrijom dobijeni su za dva granična slučaja. U prvom slučaju, parametar ρ je blizak jedinici. Tada su sve srednje vrednosti identične sa odgovarajućim vrednostima idealne strukture sastavljene od molekula sa međusobno jednakim rastojanjima a . To znači da $\rho \approx 1$ odgovara skoro idealnoj strukturi sa konstantom rešetke λ . Slučaj jake deformacije, $\rho \gg 1$, znači da je najveći broj međumolekulskih rastojanja veći od rastojanja a . Tada se dobijaju znatne promene elastičnih osobina materijala.

Teorijska analiza elastičnih osobina polimernih materijala, našla je značajnu potvrdu u eksperimentalnim radovima [11-13]. Na taj način je u potpunosti potvrđena opravdanost uvođenja novog teorijskog modela na bazi statističkog metoda.

LITERATURA

- [1] B.S.Tošić, L.J.D.Mašković, U.F. Kuzmidis-Luburić, V.Jovović, G. Davidović, Phys A, 216, 478-488 (1995).
- [2] Tehnička Enciklopedija, sv. 10, JLZ, (1986)
- [3] Tager A.A., Fizika-hemija polimerov, Nauka, Moskva, (1978)
- [4] Škrbić Ž., Doktorska disertacija, PMF, Novi Sad, (1993)
- [5] Tošić B.S., Statistička fizika, Novi Sad, (1978)
- [6] Grdenić D., Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb, (1975)
- [7] Sivuhin D.V., Obshchiy kurs fiziki, Nauka, Moskva, (1989)
- [8] Gleston S., Udžbenik fizičke hemije, Naučna knjiga, Beograd, (1970)
- [9] J.E. Lennard-Jones, A.E. Ingram. Proc. Roy. Soc. A 107, 636, London (1925).
- [10] V.A. Kuprievich, Davydov's Soliton Revisited, Plenum Press New York, 199-207 (1990)
- [11] Maksimović R., Divjaković V., Mašković Lj., Škrbić Ž. i Kovačević V., Zbornik radova Policijske akademije, 1, 111-116, (1995)
- [12] Hindelah A.M. and Abdo Sh. M., Polymer Communications, 30, 184-185, (1989)
- [13] A.M. Hindelah, R. Hoscmann, G. Hinrichsen and H. Springer, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn., submitted