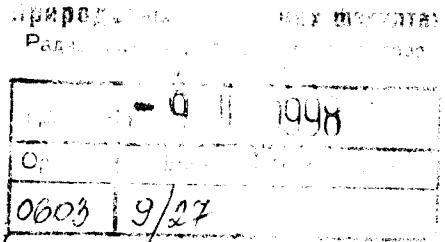


D-362



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

138,9
136,7

D I P L O M S K I R A D

TEORIJSKE VREDNOSTI TRANSPORTNIH KARAKTERISTIKA POLIMERNIH MATERIJALA SA NERAVNOMERNOM RASPODELOM MASA

MENTOR

Dr Ljiljana Mašković
vanredni profesor PMF

KANDIDAT

Nadja Dj. Marković

Novi Sad, 1998. godine

S A D R Ž A J

U V O D	1
OSNOVNE OSOBINE POLIMERNIH MATERIJALA	2
1. Procesi transporta u polimernim materijalima	6
2. Metod teorijske analize	13
3. Transportne karakteristike	18
3.a. Koeficijent difuzije	18
3.b. Koeficijent toplotne provodljivosti	24
3.c. Molekulska masa	25
4. Poredjenje teorijskih rezultata sa eksperimentom	26
Z A K L J U Č A K	29
L I T E R A T U R A	30

Strukture polimernih materijala su veoma raznovrsne, što predstavlja osnovnu teškoću pri analizi kolektivnih efekata u njima. Poznati metodi fizike kristala mogu se primeniti samo na mali broj polimera i to onih koji se javljaju u vidu opruženih konformacija sa konstantnim translacionim "korakom". Većina polimara nema translatorno invarijantne strukture i pojavljuje se u obliku razgranatih lanaca, prostornih krivih bez konstantnog "koraka" i u vidu klubastih struktura. Sve ovo ne dozvoljava da se osobine polimera analiziraju nekim opštim metodama. Veliki broj naučnika uključio se u razrešavanje ovih problema, manje ili više uspešno. Stvorene su mnoge teorije i pronadjene nove eksperimentalne tehnike, što je, više u empirijskom domenu nego u domenu teorije, dovelo do znatnog napretka u izučavanju osobina polimera.

Cilj ovog rada je teorijska analiza transportnih karakteristika polimernih materijala u čvrstom stanju, sastavljenih od molekula različitih masa. Da bi se dobile makar i kvalitativne vrednosti transportnih karakteristika biće primenjen probabilističko - statistički prilaz. Na osnovu ovog prilaza biće odredjene vrednosti koeficijenta difuzije, koeficijenta toplotne provodljivosti i molekulske mase. U radu će na početku biti izložene osnovne osobine polimernih materijala. Rad se sastoji iz četiri dela. Prvi deo rada odnosi se na procese transporta u polimernim materijalima, dok će u drugom delu biti izložen metod teorijske analize. Treći deo rada sadrži izračunavanje transportnih karakteristika. U četvrtom delu biće izvršeno testiranje dobijenih teorijskih rezultata iz trećeg dela. Vršiće se poređenje sa eksperimentalnim rezultatima drugih autora. Ovo će biti uradjeno iz sledećeg razloga: Uvedeni teorijski model je opravdan ukoliko se dobijeni rezultati slažu sa eksperimentom.

OSNOVNE OSOBINE POLIMERNIH MATERIJALA

Polimerni materijali predstavljaju kondenzovano stanje materije. Mogu biti izgradjeni od jednog ili više tipova polimera, ili kombinacijom polimera i nekih drugih materijala - kompozitni materijali (kompoziti mogu biti kombinacija metal - polimer, polimer - polimer i keramika - polimer)

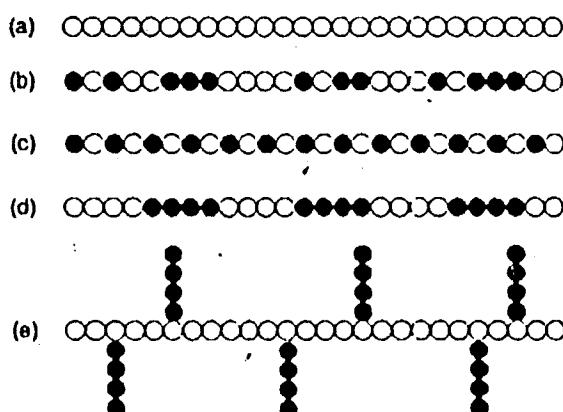
Polimeri su takve strukture koje se sastoje od dugolančanih makromolekula. Termin polimer (grčki: *poli* - mnogo, *meros* - deo) je sinonim za makromolekulsko jedinjenje.

Ovi dugolančani makromolekuli sintetizuju se od malih i srednjih molekula (monomera) postupcima polimerizacije (anjonske, katjonske, radikalske, ravnotežne i drugih), polikondenzacije ili poliadicije, pod dejstvom povišene temperature, elektromagnetskog zračenja ili katalizatora.

Makromolekul nije prosti molekul s mnogo atoma, nego je to molekul u kojem je mnogo atoma organizovano tako da čini tvorevinu izgradjenu ponavljanjem karakterističnih strukturalnih jedinica, MERA.

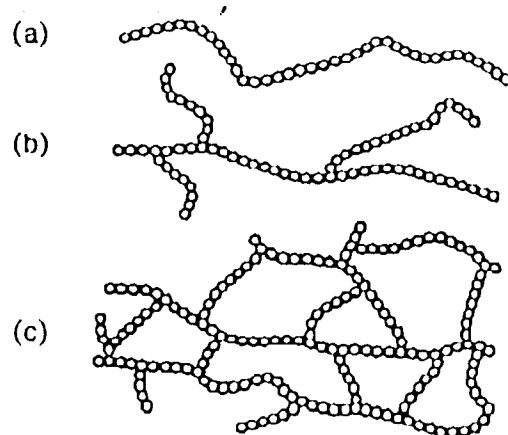
Broj mera u makromolekulu može biti od nekoliko stotina do nekoliko miliona, ali je broj tipova mera u jednom makromolekulu veoma mali. Makromolekuli koji se sastoje od manjeg broja mera (do 500) poznati su pod nazivom OLIGOMERI.

U makromolekulu je najčešće prisutan samo jedan tip mera i takav polimer je poznat pod nazivom HOMOPOLIMER, a redje su prisutna dva ili više tipova mera, koji grade takve polimere koji su poznati pod imenom KOPOLIMERI (Slika 1).



Slika 1. (a) Homopolimer, (b) Statistički (stohastički) kopolimer, (C) Regularni (alternijarajući) kopolimer, (d) Blok-kopolimer, (e) Kalemlijeni (graftovani) kopolimer

Ako su meri poredjani u jednom nizu (lancu), tada grade LINEARNI POLIMER. Ako uz glavni lanac postoje i bočni lanci, nastaje RAZGRANATI POLIMER. Nizanjem mera u trodimenzionalnoj mreži dobijaju se UMREŽENI POLIMERI (Slika 2)¹⁾.



Slika 2. (a) Linearni makromolekul, (b) Razgranati makromolekul, (c) Umreženi makromolekul

Svojstvo gipkosti makromolekula može usloviti podelu polimera na:

- ELASTOMERE ili gumolike polimere i
- PLASTIKE ili plastične mase.

Elastomer je uobičajen naziv za polimere velike gipkosti na sobnoj temperaturi. S druge strane, polimeri čiji su makromolekuli dosta kruti na sobnoj temperaturi nazivaju se plasticima. Ova podela je očigledno uslovna, pošto gipkost makromolekula veoma zavisi od temperature, tj. plastici mogu postati elastomeri pri zagrevanju, a elastomeri se mogu prevesti u plastike hladjenjem. Uslovnost ovakve podele je najizraženija kod onih polimera koji na sobnoj temperaturi ispoljavaju dvojaka svojstva, kako vezana za plastike, tako i ona vezana za gumasto stanje²⁾.

Monomeri (osnovne strukturne jedinice makromolekula) mogu biti međusobno povezani jednostrukim ($C - C$), kao i dvostrukim ($C = C$) i trostrukim ($C \equiv C$) kovalentnim hemijskim vezama. Sem ugljenikovih atoma, povezivanje monomera može biti ostvareno i posredstvom atoma azota (N), kiseonika (O), sumpora (S), itd., zavisno od strukture monomera.

Za polimere su karakteristične Van der Valsove i vodonične veze, obrazovanje π -kompleksa i jonsko uzajamno dejstvo. Zavisno od stepena uredjenja dugolančanih

makromolekula, kao i od spoljašnjih parametara (temperature, pre svega), polimeri mogu biti u dva agregatna stanja: čvrstom ili tečnom.

Kod polimera je rationalno posmatrati fenomenološki četiri fizička stanja: kristalično, staklasto, viskoelastično i tečno. U kojem će se od ovih fizičkih stanja javiti polimer zavisi od: konstitucije, konfiguracije i konformacije individualnih makromolekula i spoljašnjih uslova.

Kao što je istaknuto, polimeri se mogu nalaziti u kristaličnom stanju, ali za razliku od jonskih kristala ili metala, njihov unutrašnji atomski raspored je jako složen. Na osnovu fizičkih i hemijskih analiza dolazi se do zaključka da su polimeri u čvrstom stanju dvofazni i da se sastoje od raznih područja, koja se smenjuju kontinuirano od nečeg što je slično idealnom kristalnom stanju, do potpuno amorsnog stanja. Uz određena ograničenja, neki prirodni polimeri, kao npr. belančevine ili neki estri celuloze, mogu obrazovati mikroskopske kristale. Takodje neki sintetički polimeri, kao što su polietilen, polipropilen i dr., veoma brzo kristališu. Prelaz iz tečnog u kristalno stanje u polimerima dovodi do promene svih osobina koje zavise od pokretljivosti molekula i njihovog međusobnog rasporeda.

Jedna grupa polimera koja na temperaturi tečenja može preći u tečnokristalno stanje su tzv. TEČNOKRISTALNI POLIMERI³⁾. Tečnokristalnim stanjem se naziva stanje koje poseduje strukturu i svojstva koja se nalaze izmedju kristala i tečnosti. Takva stanja se nazivaju mezofaznim. Svojstvo koje ih određuje kao kristale je anizotropija, a svojstvo koje ih približava tečnostima je velika pokretljivost.

Visokoelastično stanje, koje je karakteristično samo za polimere, nastaje naglim hladjenjem rastopa, kao međusaza, i naziva se još i GUMASTO STANJE.

Po mnogim osobinama guma ima karakteristike čvrstog tela. Izotermska kompresibilnost gume je reda veličine $10^{-9} \text{ m}^2/\text{N}$ i odgovara tečnostima, kod gasa je približno $10^{-5} \text{ m}^2/\text{N}$, a kod metala $10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$. Koeficijent zapreminskog širenja takodje je blizak tečnostima i iznosi $6 \times 10^{-4} \text{ } 1/\text{ } ^\circ\text{C}$, dok kod gasova iznosi $3.6 \times 10^{-3} \text{ } 1/\text{ } ^\circ\text{C}$, a za metale $6 \times 10^{-6} \text{ } 1/\text{ } ^\circ\text{C}$. Guma, međutim, nema relativnu pokretljivost molekula koja omogućava tečenje kao kod tečnosti.

Posebno treba istaći da se u gumastom stanju čitavi segmenti makromolekula intenzivno termalno kreću, mada je kretanje makromolekula, kao odvojenih kinetičkih jedinica, nemoguće, jer su međumolekulske sile još uvek jake i onemogućuju kretanje⁴⁾.

Analiza gumolikog stanja polimera pokazuje da su oni u tom stanju po pokretljivosti molekula i veličini toplotnog širenja slični tečnostima, po elastičnosti podsećaju na gasove, a po jačini i postojanosti oblika na čvrsta tela.

Jedna od najznačajnijih karakteristika polimera je njegova molekulska masa. Molekulska masa je jednoznačna karakteristika pojedinog makromolekula, a polimer je najčešće polidisperzivni sistem sastavljen od makromolekula različitog stepena polimerizacije. Upravo zbog toga potrebno je takav sistem definisati pomoću dva statistička parametra: prosečne molekulske mase i raspodele molekulske masi.

Fizička svojstva polimernih materijala ispoljavaju se dejstvom spoljašnjih sila na te materijale, pa je stoga neophodno poznavati funkcije stanja koje karakterišu polimere, tj. termodinamičke veličine karakteristične za polimere. Ako je spoljašnja sila mehaničke prirode, odgovor materijala na dejstvo te sile definiše mehanička svojstva. Analogno tome, ako je spoljašnja sila električna, onda se manifestuju električna svojstva. U skladu sa tim možemo govoriti i o topotnim, optičkim i drugim svojstvima koja su bitna za primenu i preradu polimernih materijala. Posebno su značajni procesi transporta u polimerima.

1. Procesi transporta u polimernim materijalima

Procesi transporta u polimernim materijalima obuhvataju transport toplote, kretanja i mase.

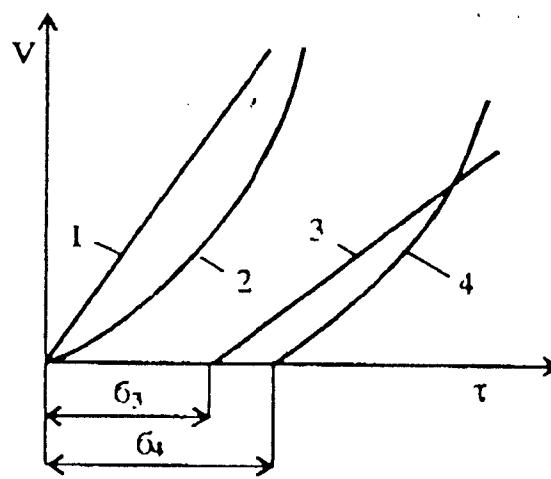
Toplotni transport u polimerima i kroz polimere igra bitnu ulogu u procesu proizvodnje i primene polimernih proizvoda. Proses toplotnog transporta može biti opisan brzinom prenosa toplote, koeficijentima toplotne i temperaturne provodnosti. Transport kretanja u polimernim materijalima uslovljen je njihovom viskoznošću. Ovde je potrebno naglasiti da se ova pojava odnosi na viskoznost rastvora i rastopa polimera i da zavisi od hemijskog sastava molekulske mase, koncentracije polimera, prirode rastvarača, brzine smicanja i hidrostatičkog pritiska. Usled kretanja tečnosti može se uporedi sa viskoznom deformacijom javiti povratna deformacija. Oblast nauke koja proučava deformaciona svojstva polimernih materijala i obuhvata sve tipove polimernih struktura od staklastih polimera do razblaženih rastvora polimera, naziva se REOLOGIJA (grčki: *reο* - teći).

Kretanje polimernih materijala i njihovih rastvora, kojim se bavi reologija, određeno je ne samo temperaturom, već i prirodom polimera, njegovom molekulskom masom i distribucijom masa, a takodje naponom i brzinom smicanja pod kojima se kreću rastvori i rastopi polimera.

Većina rastvora i rastopa polimera ne može se okarakterisati samo sopstvenom viskoznošću, već je za to potrebna kompletan kriva tečenja, koja daje zavisnost viskoznosti ili brzine smicanja od napona smicanja. Najprostiji tip tečenja prikazan je na slici 3 i predstavlja slučaj kada je napon smicanja τ u polimeru proporcionalan brzini smicanja v :

$$\tau = \eta_0 v$$

Ovaj izraz predstavlja Njutnov zakon, gde je η_0 viskoznost.



Slika 3. Različiti tipovi reoloških krivih

1. Njutnovske tečnosti,
2. Pseudoplastici,
3. Idealno plastična tela
4. Neidealno plastična tela, δ_3 i δ_4 - oblasti pomeranja idealnog i realnog gasa

Najprostija kriva tečenja karakteristična za polimere vrlo se retko sreću u praksi (kriva 1). Sa porastom napona smicanja brzina kretanja raste brže nego što sledi iz Njutnovog zakona (kriva 2), a polimeri čije se ponašanje opisuje ovom krivom nazivaju se PSEUDOPLASTIČNIM TEČNOSTIMA. Ovo ubrzano kretanje tečnosti posledica je promene u struturi koja dovodi do pada viskoznosti. Polimeri čije tečenje počinje pri bilo kojoj vrednosti napona smicanja nazivaju se viskoznim (krive 1 i 2), a oni koji se odlikuju graničnim naponima smicanja nazivaju se PLASTIČNIM (krive 3 i 4).

Za polimerne sisteme najtipičnija kriva tečenja je kriva 2 i ona se najbolje opisuje Ostvald de Vilovom formulom:

$$\tau = \eta v^n$$

gde je n koeficijent ili indeks tečenja, koji malo zavisi od brzine i napona smicanja i praktično se može smatrati konstantnim pri promeni napona ili brzine smicanja za 100 do 1000 puta.

Osobenost transporta kretanja kod polimernih sistema leži u tome što se njihovi molekuli ne mogu premeštati kao jedna celina, pa stoga ne samo elastična deformacija, nego i deformacije viskoznog tečenja, nastaju putem postepenog premeštanja segmenata makromolekula. Prelaz u susedni položaj je olakšan ukoliko je viša zaliha toplotne

energije u sistemu i ukoliko su segmenti jednog ili susednih makromolekula slabije vezani medjusobno. Opisan je verovatnoćom premeštanja segmenata:

$$W = \omega_0 e^{-\frac{U}{RT}}$$

gde su: ω_0 - sopstvena frekvencija oscilovanja segmenata oko ravnotežnog položaja

T - temperatura, U - energija veze izmedju susednih segmenata,

R - univerzalna gasna konstanta.

Verovatnoća premeštanja segmenata može biti mala ako je U veliko. Ako je broj segmenata u makromolekulima dva polimera isti, viskoznost će biti veća kod onog polimera kod koga je manja verovatnoća premeštanja segmenata u susedni položaj. Usled premeštanja segmenata makromolekul se može deformisati.

Ako se broj segmenata u makromolekulu ne menja sa temperaturom, to zakonitost koja određuje verovatnoću premeštanja segmenata određuje i zakonitost ponašanja viskoznosti. Za ovaj slučaj, po analogiji sa hemijskim reakcijama, U se naziva aktivacionom energijom viskoznog tečenja i ona predstavlja energiju koju treba da dobije segment od fluktuacije topotne energije da bi bio otkinut od susednih segmenata. To je u suštini energija koja bi bila potrebna za isparavanje supstance sa molekulskom masom ravnem molekulskoj masi segmenta iste hemijske prirode kao i polimer. Vrednosti ovih energija za neke polimere su: za polietilen 46-53 J/mol, za polistirol 92-96 J/mol, za polivinilihlorid 146 J/mol i za acetilcelulozu 292 J/mol, što se najlakše poredi sa energijom hemijske veze C - C koja iznosi 250-334 J/mol.

Aktivaciona energija pokazuje takođe i u kom stepenu viskoznost zavisi od temperature. Ukoliko je veća aktivaciona energija, utoliko se jače snižava viskoznost sa porastom temperature. Viskoznost izražava ukupne gubitke na pokretanje svih segmenata makromolekula i zbog toga zavisi od njihovog broja, tj. od molekulske mase polimera.

Raspodela molekulskih masa može se izraziti odnosom $\overline{M}_m / \overline{M}_n$ (M_m je masena srednja molekulska masa, a M_n numerička srednja molekulska masa). Ako je taj odnos izmedju 1.02 i 1.05, viskoznost polimera je konstantna i polimer se kreće kao njutnovska

tečnost. Sa porastom ovog odnosa iznad 2 dolazi do gubitka sposobnosti dela ili čitave mase polimera za dalje kretanje ili tečenje, jer se tada znatno povećava napon smicanja.

Usmereno kretanje čestica (atoma, jona ili molekula), iz oblasti njihove veće koncentracije u oblast manje koncentracije, obično se definiše kao DIFUZIJA. Postoji i opštiji, termodinamički način razmatranja, po kome se pod difuzijom podrazumeva orijentisano kretanje čestica prouzrokovano postojanjem gradijenta njihove slobodne energije. Sa atomističke tačke gledišta, difuzija može da se prikaže kao haotično toplotno kretanje čestica, pri kome dolazi do mnogobrojnih sudara čija rezultanta predstavlja usmereni i kontinuirani prenos materije iz područja veće koncentracije u područje manje koncentracije.

Proces difuzije se odigrava u sva tri agregatna stanja materije. Kod tečnosti i gasova brzina difuzije je velika jer je i pokretljivost atoma, jona i molekula velika, pa brzo dolazi do izjednačavanja koncentracije, odnosno uklanjanja gradijenta slobodne energije. Difuzija u čvrstom stanju odvija se mnogo sporije, pošto su atomi, joni i molekuli fiksirani u prostoru ili osciluju oko svog ravnotežnog položaja. Samo mali broj molekula raspolaže sa dovoljno energije da može da napusti ravnotežni položaj i započne kretanje. Dovodenje toplote sistemu ubrzava difuziju u sva tri agregatna stanja. Kod tečnosti i gasova ona povećava pokretljivost čestica, a kod čvrstog tla oscilacije atoma, jona i molekula oko ravnotežnog položaja.

Kod procesa difuzije može se razlikovati samodifuzija i uzajamna difuzija ili prosto, difuzija. Samodifuzija je neuredjeno premeštanje molekula istog materijala pod uticajem toplotnog kretanja, dok je difuzija proces uzajamnog premeštanja molekula različitog materijala, takodje pod uticajem toplotnog kretanja, sa većom uredjenosću.

Difuzija gasova i tečnosti kroz polimerne materijale od posebnog je značaja pri preradi i primeni polimernih materijala. Kao što je poznato, postoji široka primena polimera kao sorbenata za gasove, pare i tečnosti i u druge svrhe.

Ako proces prodiranja gasa u polimere nije praćen jakim medjudejstvom izmedju molekula polimera i gasa, onda je brzina prenošenja gasa kroz polimerni proizvod uglavnom odredjena brzinom difuzije, koja se može odrediti iz Fikovih zakona.

Po prvom Fikovom zakonu, količina materije koja prodje u jedinici vremena kroz jedinicu površine koja je postavljena normalno na pravac difuzije je protok I:

$$I = -D \frac{dc}{dx}$$

gde je: D - koeficijent difuzije, dc/dx - gradijent koncentracije.

Koeficijent difuzije D brojno je jednak količini materije koja difunduje pri gradijentu koncentracije jednakom jedinici i služi kao jedna od osnovnih karakteristika u praćenju difuznog procesa.

Pod transportom toplote u čvrstima i tečnim polimerima podrazumeva se transport toplote provodjenjem. Ova karakteristika pokazuje sposobnost polimernih materijala da prenose toplotu od zagrejanih delova ka manje zagrejanim. Kvantitativna karakteristika toplotne provodljivosti je koeficijent λ , koji predstavlja koeficijent proporcionalnosti izmedju količine prenete topline Q i gradijenta temperature:

$$Q = -\lambda \text{ grad}T$$

i poznat je pod nazivom KOEFICIJENT TOPLOTNE POVODLJIVOSTI.

Teorijska razmatranja prenosa topline u čvrstima polimerima, kako kristaličnim tako i staklastim, koriste principe koji su razradjeni kod čvrstih dielektrika, po kojima je toplotna provodljivost uslovljena rasprostiranjem i rasipanjem elastičnih talasa (sonona) koji uzrokuju oscilovanja čestica koji grade posmatrano telo. Za niske temperature, za koje je dužina slobodnog puta sonona mnogo veća od srednjeg rastojanja izmedju atoma i molekula, toplotna provodljivost je određena sa dva vida medjudejstva: sonon - sonon i sonon - defekat u telu. Za temperature bliske nuli koeficijent toplotne provodljivosti teži nuli. Funkcija $\lambda=f(T)$ ima maksimum za neku karakterističnu temperaturu T, tzv. Debajevu temperaturu i taj maksimum je rezultat rasipanja sonona na granicama kristala ili različitih defekata u strukturi. Iznad te temperature koeficijent toplotne provodljivosti je obrnuto сразмерan sa temperaturom, $\lambda \approx \frac{1}{T}$ i određen je uzajamnim dejstvom izmedju sonona. Sa daljim povišenjem temperature srednja dužina slobodnog puta sonona izmedju atoma i molekula postaje bliska srednjem rastojanju atoma i molekula. Toplotna provodljivost staklastih polimera i rastopa izračunava se na osnovu poluempirijskih teorija toplotne provodljivosti tečnosti, polazeći od transporta energije izmedju susednih atoma ili molekula, preko hemijskih veza i fizičkih kontakata.

Toplotna provodljivost polimera zavisi od hemijskog sastava, strukture, fizičkog stanja i temperature. Za temperaturu zavisnost toplotne provodljivosti amorfnih polimera, karakteristično je prisustvo maksimuma na temperaturi T_g (temperatura ostakljivanja). Fizički uzrok promene temperaturnog koeficijenta toplotne provodljivosti, koja je definisana odnosom $d\lambda/dT$, je nagla promena temperaturnog koeficijenta zapreminskog širenja $\Delta\gamma$, i izmedju njih je empirijski ustanovljena sledeća zavisnost:

$$\Delta \left(\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dT} \right) = -5.8\Delta\gamma$$

Toplotna provodljivost kristaličnih polimera je veća nego kod amorfnih. Kod kristaličnih polimera kao što su polietilen, poliamid 6 i dr., toplotna provodljivost opada sa povišenjem temperature, dok kod polietilenterestalata, politetrafluoretilena i dr. raste. Kod svih polimera porastom stepena kristaličnosti toplotna provodljivost se povećava sve do topljenja, kada naglo opada.

U polimerima gde je elementarna toplotna provodljivost posledica fizičkih faktora, ona zavisi od mase strukturalnih elemenata i molekulskog lanca i znatno je manja od elemenatrne toplotne provodljivosti koja potiče od hemijskih veza.

Toplotna provodljivost polimera koji su orjentisani u pravcu ose istezanja, je viša nego toplotna provodljivost tog istog polimera u izotropnom stanju. Za amorsne orjentisane polimere važi sledeća zavisnost:

$$\frac{3}{\lambda_0} = \frac{1}{\lambda_p} + \frac{2}{\lambda_n}$$

gde su: λ_0 , λ_p i λ_n - koeficijenti toplotne provodljivosti izotropnog, orjentisanog uzorka u pravcu ose istezanja i upravno na nju, respektivno.

U amornim polimerima postoji korelacija izmedju anizotropije toplotne provodljivosti i anizotropije toplotnog širenja. S obzirom na to da je anizotropija toplotne provodljivosti orjentisanih i delimično kristaličnih polimera veća nego kod amorfnih, što je usledilo zbog postojanja orjentisanih kristala u amornim područjima, za približnu ocenu toplotne provodljivosti veoma orjentisanih polimera koristi se odnos:

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_a} \approx \left(\frac{\rho_c}{\rho_a} \right)^6$$

gde su: ρ_c i ρ_a - gustine kristalnih i amornih područja, respektivno.

Ako je poznat odnos gustina kristalnih i amorfnih područja na sobnoj temperaturi, može se odrediti i odnos njihovih koeficijenata toplotne provodljivosti, koji za kristalične polimere dobija oblik:

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_a} - 1 = 5.8 \left(\frac{\rho_c}{\rho_a} - 1 \right)$$

2. Metod teorijske analize

Predmet ovog rada je teorijska analiza transportnih karakteristika polimernog materijala koji se sastoji od smeši molekula različitih masa. On ustvari predstavlja heterogenu strukturu koja nije translatorno invarijantna. Takve strukture se ne mogu analizirati metodama koje se primenjuju kod translatorno invarijantnih struktura kakvi su npr. kristali. Drugim rečima, ni jedna od poznatih teorija analize kristala nije primenljiva za analizu karakteristika polimernog materijala.

Pomoću probabilističko - statističkog prilaza određen je metod analize⁵⁾ koji može da pruži kvantitativnu sliku ponašanja fizičkih karakteristika ovih struktura. Znači treba za date uslove naći najverovatniju raspodelu masa i tada se za sve fizičke karakteristike mogu naći njihove srednje (očekivane) vrednosti.

U ovom radu posebna pažnja biće posvećena analizi transportnih karakteristika polimernih materijala sa neravnomernom raspodelom masa.

Metod teorijske analize sadrži dva dela. U prvom delu traži se stohastička raspodela masa na bazi održanja mase i održanja ukupnog broja molekula. Drugi deo je analiza dinamičke raspodele masa uz uslove održanja ukupne energije i ukupnog broja molekula, pri čemu se podrazumeva održanje ukupne oscilatorne energije polimerne (heterogene) strukture.

Polimerna struktura koja se stohastički analizira je ustvari smeša od N molekula čija je ukupna masa μ .

Broj molekula mase M_v je N_v , pa sledi zakon održanja mase:

$$\sum_{v=1}^{V_{\max}} N_v M_v = \mu \quad (2.1)$$

Takodje je očigledno da je zakon održanja broja molekula:

$$\sum_{v=1}^{V_{\max}} N_v = N \quad (2.2)$$

Koristeći Stirlingovu formulu, statistička verovatnoća je:

$$P = \frac{N!}{\prod_{v=1}^{v_{\max}} N_v!} \approx \frac{N^N}{\prod_{v=1}^{v_{\max}} N_v^{N_v}} \quad (2.3)$$

S obzirom na zakone održanja (2.1) i (2.2) treba formirati funkcional:

$$\Phi = \ln P - \alpha N - \beta \mu = N \ln N - \sum_{v=1}^{v_{\max}} (N_v \ln N_v + \alpha N_v + \beta N_v M_v) \quad (2.4)$$

varirati ga po N_v , i varijaciju izjednačiti sa nulom. Tako se dobija najverovatnija raspodela masa. Lagranžcovi množitelji α i β naknadno se određuju iz (2.1) i (2.2). Kako se varijacija Φ izjednačava sa nulom, dobija se:

$$N_v = e^{-(\alpha+1)-\beta M_v} \quad (2.5)$$

Ako (2.5) uvrstimo u (2.3) dobija se:

$$W_v = \frac{N_v}{N} = \frac{e^{-\beta M_v}}{\sum_{v=1}^{v_{\max}} e^{-\beta M_v}} \quad (2.6)$$

Da bi se odredio koeficijent β , vrednost N_v iz (2.6) uvrstiće se u (2.1). Tako se dobija:

$$\frac{d}{d\beta} \ln \sum_{v=1}^{v_{\max}} e^{-\beta M_v} = -M_0 \quad (2.7)$$

gde je: $M_0 = \frac{\mu}{N}$ (Masa koja se N puta sadrži u ukupnoj masi strukture μ).

Prelaskom na kontinualnu aproksimaciju:

$$M_v \rightarrow M ; \sum_{v=1}^{v_{\max}} \rightarrow \int_0^\infty dM \quad (2.8)$$

gde je M kontinualna varijabla koja se menja u intervalu $[0, \infty)$. Na osnovu (2.8) relacija (2.7) postaje:

$$\frac{d}{d\beta} \ln \int_0^\infty e^{-\beta M} dM = -M_0$$

odakle sledi:

$$\beta = \frac{1}{M_0} \quad (2.9)$$

Ako se β uvrsti u (2.6) i u dobijenom izrazu izvrši kontinualna aproksimacija (2.8), dobija se verovatnoća raspodele masa u obliku:

$$W(M) = \frac{1}{M_0} e^{-\frac{M}{M_0}} ; \int_0^{\infty} W(M) dM = 1 \quad (2.10)$$

Gornji izraz se odnosi na slučaj kada se problem raspodele masa razmatra čisto stohastički, a to znači bez uvođenja bilo kakvih karakteristika sistema u račun. Ovaj rezultat biće u daljem korišćen da bi se odredila realna dinamička raspodela masa posmatrane heterogene strukture.

Pretpostavimo da heterogena struktura koja je stohastički analizirana, predstavlja čvrstu supstanu koja ne poseduje osobinu translatorne invarijantnosti, pa se ne može tretirati metodama teorije kristala. S druge strane, svaki od molekula čvrste supstance ima svoj ravnotežni položaj koji je dobio na račun neke uložene energije $\theta_c = k_B T_c$, koja ga je učvrstila u tom položaju. Molekul osciluje oko svog ravnotežnog položaja i kao takav predstavlja linearni oscilator. Pošto se, kako je već naznačeno, sistem ne može analizirati metodama teorije translatorno invarijantnih struktura, ovde će biti analiziran statistički.

Pri nego što se predje na dalju analizu, potrebno je definisati modelnu energiju molekula. Pošto molekul osciluje, njegova oscilatorna energija je:

$$E_{osc} = M_v \frac{\dot{u}^2 + \Omega^2 u^2}{2} \quad (2.11)$$

gde su: u - molekulski pomeraj, Ω - frekvencija oscilatora.

Može se uzeti da je:

$$\frac{\dot{u}^2 + \Omega^2 u^2}{2} \rightarrow \frac{Q_c}{\mu} = \frac{\theta_c}{M_s} \quad (2.12)$$

jer je: $Q_c = N\theta_c$, $\mu = NM_s$

Smatrajući da molekul mase M_v može da zauzme na različitim temperaturama takve nivoe energije koji predstavljaju celobrojni umnožak veličine $M_v \frac{\theta_c}{M_s}$, za modelnu energiju oscilatora koristiće se izraz:

$$E_{osc} \rightarrow E_{vk} = M_v \frac{\theta_c}{M_s} k ; \quad k = 0,1,2,\dots \quad (2.13)$$

Statistička verovatnoća podsistema molekula mase M_v dato je sa:

$$P_v = \frac{N!}{\prod_k n_{vk}!} \approx \frac{N^{N_v}}{\prod_k n_{vk}^{n_{vk}}} \quad (2.14)$$

Najverovatniju raspodelu molekula dobijamo veriranjem funkcionala:

$$\Phi_v = \ln P_v - \alpha_v N_v - \gamma U_v = N_v \ln N_v - \sum_k (n_{vk} \ln n_{vk} + \alpha_v n_{vk} + \gamma E_{vk} n_{vk}) \quad (2.15)$$

U_v je ukupna unutrašnja energija podistema koji sačinjavaju molekuli mase M_v .

Tako nalazimo da je broj molekula koji poseduje energiju E_{vk} :

$$n_{vk} = e^{(\alpha_v + 1)} e^{-\gamma E_{vk}} \quad (2.16)$$

Ako se (2.16) uvrsti u: $\sum_k n_{vk} = N_v$, dolazi se do sledećeg izraza koji karakteriše verovatnoću da molekul mase M_v na temperaturi θ ima energiju E_{vk} :

$$\frac{n_{vk}}{N_v} = W_{vk} = \left(1 - e^{-\frac{\theta_c M_v}{\theta M_s}} \right) e^{-\frac{\theta_c M_v}{\theta M_s} k} \quad (2.17)$$

Kao i u prvom delu metoda, preći ćemo na kontinuirane varijable:

$$\begin{aligned} \frac{M_v}{M_s} &\rightarrow \frac{M}{M_s} \equiv y \quad ; \quad y \in [0, \infty) \\ k &\rightarrow x \quad ; \quad x \in [0, \infty) \\ W_{vk} &\rightarrow W(y, x) \end{aligned} \quad (2.18)$$

pa formula (2.17) postaje:

$$W(y, x) = \left(1 - e^{-\frac{\theta_c}{\theta} y} \right) e^{-\frac{\theta_c}{\theta} xy} \quad (2.19)$$

Ako se uzme da je:

$$\frac{\theta_c}{\theta} \ll 1 \quad (2.20)$$

za verovatnoću dobijamo sledeći izraz:

$$W(x, y) = \frac{\theta_c}{\theta} y e^{-\frac{\theta_c}{\theta} xy} \quad (2.21)$$

Varijabla x odrediće se iz zahteva da bude:

$$\int_0^\infty W(x, y) dy = 1 \quad (2.22)$$

i s obzirom na (2.21) sledi:

$$x = \sqrt{\frac{0}{0_c}} = \sqrt{\frac{T}{T_c}} \quad (2.23)$$

Na osnovu ovoga, konačni oblik dinamičke raspodele masa na visokim temperaturama je:

$$W(y) = \frac{T_c}{T} y e^{-\frac{y\sqrt{T_c}}{T}} ; \quad y = \frac{M}{M_s} \quad (2.24)$$

gde je T_c = temperatura očvršćavanja polimera.

Nadjena verovatnoća dinamičke raspodеле masa (2.24) biće iskorišćena da se nadju srednje vrednosti transparentnih koeficijenata, kao relevantnih fizičkih karakteristika polimerne strukture koji se sastoji od molekula različitih masa. Kako izraz za verovatnoću pokazuje ponašanje verovatnoće na višim i visokim temperaturama, tako će se i tražene karakteristike ponašati zavisnost od porasta temperature.

Ovde će u prvom redu biti procenjeno ponašanje sledećih transportnih karakteristika: koeficijenti difuzije i toplotne provodljivosti, kao i srednje vrednosti mase, zbog njihovog značaja u primeni i proizvodnji polimernih materijala.

3. Transportne karakteristike

3.a. Koeficijent difuzije

Na osnovu poznavanja verovatnoće dinamičke raspodele masa (2.24) moguće je odrediti srednju vrednost koeficijenta difuzije na višim i visokim temperaturama, preko koeficijenta difuzije sonoskog gasa za jednodimenzionale polimerne strukture sa neravnomernom raspodelom masa.

Kako je predmet naše analize makroskopski koeficijent difuzije, njega ćemo tražiti kao matematičko očekivanje koeficijenta difuzije sonoskog gasa u lancu sa neravnomernom raspodelom masa po verovatnoćama (2.24) i on je oblika:

$$D(T) = \int_0^{\infty} DW(y) dy \quad (3.a.1)$$

Koeficijent difuzije sonoskog gasa, D , u jednodimenzionalnim strukturama sa neravnomernom raspodelom masa, moguće je odrediti metodom Grinovih funkcija uz primenu translatorialnih operatora. Kao što je pokazano ⁷⁾, metod translatorialnih operatora se uspešno primenjuje prilikom analize Grinovih funkcija sistema sa ravnomernom raspodelom masa. U slučaju neravnomerne raspodele masa gde važi $N \rightarrow N_n$, primena translatorialnih operatora je neophodna jer samo ona daje algoritam po kome se Grinove funkcije mogu računati sa željenom tačnošću. U slučaju da mase zavise od indeksa čvora, Hamiltonian mehaničkih oscilacija u jednodimenzionalnoj strukturi je oblika:

$$H = \sum_n \left[\frac{p_n^2}{2M_n} + \frac{C}{2} (u_n - u_{n-1})^2 \right] \quad (3.a.2)$$

gde su: u_n - molekulski pomeraji, M_n - mase molckula

p_n - odgovarajući impulsi, C - Hikova konstanta elastičnosti na istezanje

Ovde se predpostavlja da su konstante elastičnosti jednake za sve susedne atome.

Primenom metoda dvovremenskih temperaturskih Grinovih funkcija, moguće je ispitati dinamičke i termodinamičke karakteristike sistema.

Na osnovu jednačine kretanja:

$$\dot{u}_n = \frac{p_n}{M} \quad (3.a.3)$$

$$\dot{p}_n = C(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (3.a.4)$$

u analizi ćemo startovati od Grinove funkcije koja je tipa pomeraj - pomeraj:

$$\Psi_{nm}(t) = \Theta(t) \langle [u_n(t), u_m(0)] \rangle \equiv \langle \langle u_n(t) | u_m(0) \rangle \rangle \quad (3.a.5)$$

Ako se (3.a.5) diferencira po vremenu i iskoristi jednačina kretanja (3.a.3) dobija se:

$$\frac{d}{dt} \Psi_{nm}(t) = \frac{1}{M} \Phi_{nm}(t) \quad (3.a.6)$$

gde je:

$$\Phi_{nm}(t) = \Theta(t) \langle [p_n(t), u_m(0)] \rangle \equiv \langle \langle p_n(t) | u_m(0) \rangle \rangle \quad (3.a.7)$$

Ako se (3.a.7) diferencira po t i iskoristi jednačina kretanja (3.a.4), dobija se sledeća relacija:

$$\frac{d}{dt} \Phi_{nm}(t) = -i\hbar \delta(t) \delta_{nm} + C [\Psi_{n+1,m}(t) + \Psi_{n-1,m}(t) - 2\Psi_{nm}(t)] \quad (3.a.8)$$

U jednačinama (3.a.6) i (3.a.8) izvrši se Furije - transformacija tipa:

$$\begin{aligned} \Psi_{nm}(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \tilde{\Psi}_{nm}(\omega) \\ \Phi_{nm}(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \tilde{\Phi}_{nm}(\omega) \\ \delta(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (3.a.9)$$

pa se dolazi do sledeće diferencijalne jednačine za funkciju $\tilde{\Psi}(\omega)$:

$$\tilde{\Psi}_{n+1,m}(\omega) + \tilde{\Psi}_{n-1,m}(\omega) + \left(\frac{M}{C} \omega^2 - 2 \right) \tilde{\Psi}_{nm}(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi C} \delta_{nm} \quad (3.a.10)$$

Diferencijalnu jednačinu (3.a.10) rešavaćemo primenom translatornih operatora ${}_n\hat{T}$.

Ako se uvede operator:

$${}_n\hat{T} = 2 - {}_n\hat{\tau}_1 - {}_n\hat{\tau}_{-1} \quad (3.a.11)$$

Jednačina (3.a.10) dobija oblik:

$$\left(\hat{M}_n \frac{\omega^2}{C} - {}_n\hat{T} \right) \tilde{\Psi}_{nm}(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi C} \delta_{nm} \quad (3.a.12)$$

Operator u zagradi može imati dve ekvivalentne forme: pozitivnu i negativnu. Takodje može biti napisan u inverznoj formi. Svaka od ovih formi daje isti rezultat, pa će stoga biti korišćena ona koja daje najkraći proračun. U ovim formulama, masa zavisi od indeks čvora, pa se mora tretirati kao multiplikativni operator. Takodje se vidi da operatori \hat{M}_n

i \hat{T}_n ne komutiraju. Operator $\left(\frac{\omega^2}{C} \hat{M}_n - \hat{T}_n\right)$ ima inverzni operator, ali je sasvim svejedno koji od njih će biti korišćen, jer se dolazi do istog rezultata.

Dobijeni konačni izraz za Grinovu funkciju pomeraj - pomeraj je:

$$\tilde{\Psi}_{nm}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{\hbar}{M} \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{\omega^2 - \omega_k^2} e^{ik\lambda(n-m)} \quad (3.a.13)$$

Koristeći teoremu o spektralnoj intenzivnosti⁸⁾ za funkciju $\tilde{\Psi}$ dobijamo korelacionu funkciju:

$$\begin{aligned} \langle u_m(0)u_m(t) \rangle &= \int_{-\infty}^T d\omega e^{-i\omega t} \frac{\tilde{\Psi}(\omega + i\delta) - \tilde{\Psi}(\omega - i\delta)}{\frac{\hbar\omega}{k_B}} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_k e^{ik\lambda(n-m)-i\omega_k t} \frac{\hbar}{2M\omega_k} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega_k}{2\theta} \end{aligned} \quad (3.a.14)$$

gde je uzeto da je:

$$\delta_{nm} = \frac{1}{N} \sum_k e^{ik\lambda(n-m)} ; \quad \omega_k = 2\sqrt{\frac{C}{M}} \sin \frac{\lambda_k}{2} ; \quad \theta = k_B T \quad (3.a.15)$$

Grinova funkcija Λ_{nm} tipa impuls - impuls:

$$\Lambda_{nm}(t) = \theta(t) \langle [p_n(t), p_m(0)] \rangle \equiv \langle \langle p_n(t) | p_m(0) \rangle \rangle \quad (3.a.16)$$

računa se na isti način kao i Grinova funkcija (3.a.12) tipa pomeraj - pomeraj, pa se odmah mogu pisati jednačine:

$$\left(\frac{\omega^2}{C} \hat{M}_n - \hat{T}_n \right) \tilde{\Lambda}_{nm}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \hbar \hat{M}_n \hat{T} \delta_{nm} \quad (3.a.17)$$

Konačan izraz je:

$$\tilde{\Lambda}_{nm}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{N} \sum_k e^{ik\lambda(n-m)} \frac{\hbar M \omega_k^2}{\omega^2 - \omega_k^2} \quad (3.a.18)$$

odakle sledi izraz za korelacionu funkciju:

$$\langle p_m(0)p_n(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_k e^{ik\lambda(n-m)-i\omega_k t} \frac{M\hbar\omega_k}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega_k}{2\theta} \quad (3.a.19)$$

Ovde ćemo koristiti formu oblika:

$$\left(\frac{\omega^2}{C} \hat{M}_n - \hat{T} \right)^v = \frac{C}{\omega^2} \sum_{v=0}^{\infty} \left(\frac{C}{\omega^2} \right)^v \left(\hat{M}_n^{-1} \hat{T} \right)^v \hat{M}_n^{-1} \quad (3.a.20)$$

gde je zbog nekomutativnosti operatora \hat{M}_n^{-1} i \hat{T} :

$$\left(\hat{M}_n^{-1} \hat{T} \right)^v = \hat{M}_n^{-1} \hat{T} - \hat{M}_n^{-1} \hat{T} \dots \hat{M}_n^{-1} \hat{T} \quad (3.a.21)$$

v puta

Na osnovu (3.a.12) i (3.a.20) može se pisati:

$$\tilde{\Psi}_{nm}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{\hbar}{\omega^2} \sum_{v=0}^{\infty} \left(\frac{C}{\omega^2} \right)^v \left(\hat{M}_n^{-1} \hat{T} \right)^v \hat{M}_n^{-1} \delta_{nm} \quad (3.a.22)$$

dok je na osnovu (3.a.17) i (3.a.20):

$$\tilde{\Lambda}_{nm}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{\hbar C}{\omega^2} \sum_{v=0}^{\infty} \left(\frac{C}{\omega^2} \right)^v \left(\hat{M}_n^{-1} \hat{T} \right)^v \hat{T}_n^{-1} \delta_{nm} \quad (3.a.23)$$

Funkcije $\tilde{\Psi}$ i $\tilde{\Lambda}$ biće računate aproksimativno, tako što ćemo se zadržati na prva tri člana:

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}_{nm}(\omega) \approx & \frac{i}{2\pi} \frac{\hbar}{M_n \omega^2} \left\{ \delta_{nm} + \frac{C}{\omega^2} \left(\frac{2}{M_n} \delta_{nm} - \frac{1}{M_{n+1}} \delta_{n+1,m} - \frac{1}{M_{n-1}} \delta_{n-1,m} \right) + \right. \\ & + \frac{C^2}{\omega^4} \left(\frac{4}{M_n^2} + \frac{1}{M_n M_{n+1}} + \frac{1}{M_n M_{n-1}} \right) \delta_{nm} - 2 \left(\frac{1}{M_n M_{n+1}} + \frac{1}{M_{n+1}^2} \right) \delta_{n+1,m} - 2 \left(\frac{1}{M_n M_{n-1}} + \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{M_{n-1}^2} \right) \delta_{n-1,m} + \frac{\delta_{n+2,m}}{M_{n+1} M_{n+2}} + \frac{\delta_{n-2,m}}{M_{n-1} M_{n-2}} \right\} \end{aligned} \quad (3.a.24)$$

i

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda}_{nm}(\omega) \approx & \frac{i}{2\pi} \frac{\hbar C}{\omega^2} \left\{ 2\delta_{nm} - \delta_{n+1,m} - \delta_{n-1,m} + \frac{C}{\omega^2 M_n} \left(6\delta_{nm} - 4\delta_{n+1,m} - 4\delta_{n-1,m} + \right. \right. \\ & + \delta_{n+2,m} + \delta_{n-2,m} \left. \right) + \frac{C^2}{\omega^4 M_n} \left[\left(\frac{12}{M_n} + \frac{4}{M_{n+1}} + \frac{4}{M_{n-1}} \right) \delta_{nm} - \left(\frac{8}{M_n} + \frac{6}{M_{n+1}} + \frac{1}{M_{n-1}} \right) \delta_{n+1,m} - \right. \\ & - \left(\frac{8}{M_n} + \frac{6}{M_{n-1}} + \frac{1}{M_{n+1}} \right) \delta_{n-1,m} + \left(\frac{2}{M_n} + \frac{4}{M_{n+1}} \right) \delta_{n+2,m} + \left(\frac{2}{M_n} + \frac{4}{M_{n-1}} \right) \delta_{n-2,m} - \\ & \left. \left. - \frac{\delta_{n+3,m}}{M_{n+1}} - \frac{\delta_{n-3,m}}{M_{n-1}} \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.a.25)$$

Da bi se našle srednje vrednosti na istom čvoru u (3.a.24) i (3.a.25) treba uzeti da je $n = m$. Tada sledi:

$$\begin{aligned}\tilde{\Psi}_{nm}(\omega) &= \frac{i}{2\pi} \frac{\hbar}{M_n \omega^2} \left\{ 1 + \frac{2C}{\omega^2 M_n} + \frac{C^2}{\omega^4 M_n} \left(\frac{4}{M_n} + \frac{1}{M_{n+1}} + \frac{1}{M_{n-1}} \right) \right\} = \\ &= \frac{i}{2\pi} \frac{\hbar}{M_n} \frac{\omega^2}{\omega^4 - 2\alpha_1 \omega^2 - \beta_1^2}\end{aligned}\quad (3.a.26)$$

gde su: $\alpha_1 = \frac{C}{M_n}$; $\beta_1^2 = \frac{C^2}{M_n} \left(\frac{1}{M_{n+1}} + \frac{1}{M_{n-1}} \right)$

Na sličan način je:

$$\tilde{\Lambda}_{nm}(\omega) = \frac{i}{2\pi} 2\hbar C \frac{\omega^2}{\omega^4 - 2\alpha_2 \omega^2 - \beta_2^2} \quad (3.a.27)$$

gde su: $\alpha_2 = \frac{3C}{2M_n}$; $\beta_2^2 = \frac{C^2}{M_n} \left(\frac{2}{M_{n+1}} + \frac{2}{M_{n-1}} - \frac{3}{M_n} \right)$

Rezultate do kojih smo došli za $\tilde{\Psi}_{nm}(\omega)$ i $\tilde{\Lambda}_{nm}(\omega)$, možemo iskoristiti za izračunavanje niza termodinamičkih karakteristika polimernih struktura. Kako je naš cilj određivanje srednje vrednosti koeficijenta difuzije, iskoristićemo dobijene rezultate kao analogon za izračunavanje koeficijenta difuzije fononskog gasa u jednodimenzionalnoj strukturi sa neravnomernom raspodelom masa.

Koeficijent difuzije uzećemo kao moduo srednje vrednosti:

$$D = \left| \left\langle \frac{p_n(0)}{M}, u_n(0) \right\rangle \right| \quad (3.a.28)$$

Da bi se pronašla srednja vrednost, treba naći Grinovu funkciju tipa:

$$\Gamma_{nm}(t) = \frac{1}{M} \Phi_{nm}(t) \quad (3.a.29)$$

odnosno:

$$\Gamma_{nm}(t) = \Theta(t) \left\langle \left[M_n^{-1} p_n(t), u_m(0) \right] \right\rangle \quad (3.a.30)$$

Analognim računom i u istoj aproksimaciji u kojoj su računati Ψ i Λ nalazi se:

$$\tilde{\Gamma}_{nm}(\omega) = \frac{i}{2\pi} Q_n \frac{\omega^3}{\omega^4 - 2\alpha_1 \omega^2 - \beta_1^2} ; \quad Q_n = \frac{\hbar}{iM_n} \quad (3.a.31)$$

Na osnovu ovoga nalazi se koeficijent difuzije lanca sa neravnomernom raspodelom masa:

$$D_n = \frac{\hbar}{2M_n} \quad (3.a.32)$$

Kao što se vidi, koeficijent difuzije sonorskog gasa u lancu sa neravnomernom raspodelom masa, ne zavisi od temperaturé, ali zavisi od same raspodele masa.

Za dobijanje vrednosti makroskopskog koeficijenta difuzije na višim i visokim temperaturama iskoristimo dobijenu formulu za koeficijent difuzije sonorskog gasa tako što ćemo najpre preći na kontinuum, tj. diskretnu varijablu M_n zameniti sa kontinualnom varijablom M :

$$D_n \rightarrow D(M) = \frac{\hbar}{2M} ; \quad M \in [0, \infty) \quad (3.a.33)$$

Na osnovu ranije uvedenih veličina:

$$M_s = \frac{\mu}{N} ; \quad y = \frac{M}{M_s}$$

dobija se izraz za koeficijent difuzije sonorskog gasa u kontinualnoj aproksimaciji:

$$D(M) = \frac{\hbar}{2M} = \frac{\hbar}{2M_s} \frac{1}{y} = \frac{N\hbar}{2\mu} \frac{1}{y} \quad (3.a.34)$$

Makroskopski koeficijent difuzije, odnosno njegova srednja vrednost, $\bar{D}(T)$, je matematičko očekivanje veličine $D(M)$ po verovatnoćama $W(y)$ što se svodi na sledeću formu:

$$\bar{D}(T) = \int_0^1 D(M) W(y) dy$$

Konačni rezultat za makroskopski koeficijent difuzije čvrstih polimernih materijala na visokim temperaturama, dobija se zamjenom veličina (3.a.34) i (2.24) u gornji integral, pa se dobija rešenje:

$$\bar{D}(T) = \frac{N\hbar}{2\mu} \sqrt{\frac{T_c}{T}} , \quad \text{tj. } \bar{D}(T) \sim T^{-1/2} \quad (3.a.35)$$

Analiza koeficijenta difuzije kod polimera, koja je izvršena navedenim kombinovanim metodama, pokazala je da koeficijent difuzije zavisi od temperature i da sa porastom temperature dolazi do opadanja koeficijenta difuzije po zakonu " $T^{-1/2}$ ", što

je u skladu sa empirijskim podacima dobijenim prilikom merenja na sobnim i višim temperaturama.

3.b. Koeficijent toplotne provodljivosti

Na osnovu dobijenog izraza za koeficijent difuzije, koji pokazuje kako se koeficijent difuzije ponaša u uslovima kada se temperatura menja, može se proceniti i temperaturska zavisnost koeficijenta toplotne provodljivosti heterogene strukture. Iskoristimo poznatu relaciju koja daje vezu izmedju koeficijenta toplotne provodljivosti i koeficijenta difuzije:

$$\lambda = C_v \rho D \quad (3.b.1)$$

gde je C_v - specifična toplota materijala pri stalnoj zapremini na sobnim temperaturama, ρ - gustina materijala

Da bi se odredio koeficijent toplotne provodljivosti potrebno je sem koeficijenta difuzije poznavati specifičnu toplotu i gustinu materijala ρ .

Na osnovu Dilon - Ptiovog zakona, specifična toplota na sobnim temperaturama ne zavisi od temperature. Tada je:

$$C_v = 3jR \quad (3.b.2)$$

gde je: R - univerzalna gasna konstanta, j - broj molova gasa.

Gustina materijala ρ , kao što je poznato, opada sa porastom temperature po zakonu:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{T_0}{T} ; \quad T_0 = 273.15 \text{ K} \quad (3.b.3)$$

Ako u izraz (3.b.1) uvrstimo vrednosti (3.b.2) i (3.b.3), dobijamo vrednost za koeficijent toplotne provodljivosti, λ .

Srednja vrednost koeficijenta toplotne provodljivosti, je matematičko očekivanje veličine λ po verovatnoćama $W(y)$, što se izražava formom:

$$\bar{\lambda} = \int_0^{\infty} \lambda W(y) dy = \int_0^{\infty} 3jR \rho \frac{N\hbar}{2\mu} \sqrt{\frac{T_c}{T}} \frac{T_c}{T} y e^{-y\sqrt{\frac{T_c}{T}}} dy \quad (3.b.4)$$

Rešavanjem integrala (3.b.4), dobija se izraz za srednju vrednost koeficijenta toplotne provodljivosti:

$$\bar{\lambda} = 3jR \frac{\rho_0 T_0}{T} \frac{N\hbar T_c^{\frac{1}{2}}}{2\mu T^{\frac{1}{2}}} \quad (3.b.5)$$

Kao što se vidi iz prethodnog izraza, jedini parametar, od kojeg zavisi promena koeficijenta toplotne provodljivosti je temperatura.

Koeficijent toplotne provodljivosti heterogene strukture znači, opada sa porastom temperature po zakonu:

$$\bar{\lambda}(T) \sim T^{-\frac{1}{2}}$$

Ovakva zavisnost se i mogla očekivati jer je koeficijent toplotne provodljivosti matematičko očekivanje veličine (3.b.1) po verovatnoćama $W(y)$ koji takodje opadaju sa porastom temperature.

3.c. Molekulska masa

Nadjeni izraz za verovatnoću dinamičke raspodele masa, omogućće nam da odredimo srednju vrednost mase, kao očekivanu vrednost varijable M po verovatnoćama $W(y)$:

$$\bar{M} = \int_0^{\infty} MW(y) dy = M_s \int_0^{\infty} y W(y) dy \quad (3.c.1)$$

Kada se izračuna integral, dobija se:

$$\bar{M} = 2M_s \sqrt{\frac{T}{T_c}} \quad (3.c.2)$$

Dobijeni rezultat ukazuje na činjenicu, da pri višim temperaturama, značajnu ulogu u transportnim procesima preuzimaju molekuli većih masa. Ovaj rezultat ima praktičan značaj kod procesa dopinga, jer omogućava da se za date temperature odredi optimalan tip dopinga, kako bi se postigao željeni cilj tog dopinga.

4. Poredjenje teorijskih rezultata sa eksperimentom

Nagli razvoj moderne tehnološke prerađe različitih vrsta materijala, neizbežno postavlja zahtev za poznavanje karakteristika materijala koji se koristi i prerađuje. To je naročito izraženo kod polimernih materijala čiji se broj neprestano povećava. Pored toga poznavanje karakteristika konkretnog materijala bitno je ne samo sa stanovišta izbora najpogodnijih parametara prerađe nego i sa stanovišta izbora oblasti primene datog materijala.

Temperaturska zavisnost transportnih karakteristika polimera od posebnog je značaja naročito za tehnologiju polimernih materijala.

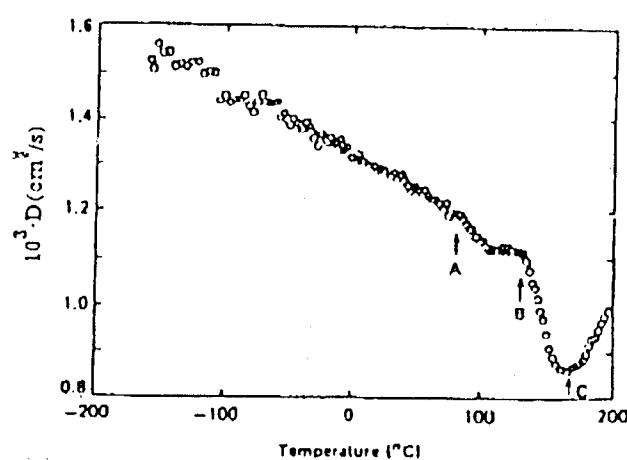
Izračunate teorijske vrednosti posebno ukazuju na ponašanje koeficijenta difuzije na višim i visokim temperaturama u čvrstim polimernim supstancama. Oblast niskih temperatura nije ovde analizirana, ali se u eksperimentalnim rezultatima zapaža da na niskim temperaturama koeficijent difuzije raste sa porastom temperature, dok na višim i visokim temperaturama opada po zakonu $T^{-1/2}$.

Postoji niz eksperimentalnih pimera koji potvrđuju ove teorijske rezultate. Eksperimentalna potvrda opadanja koeficijenta difuzije sa porastom temperature u čvrstim supstancama, data je još u radu [9], gde je pokazano da vrednost koeficijenta difuzije za tripletne eksitone opada sa porastom temperature u intervalu od 100 - 400 K. Za tripletne eksitone u antracenu¹⁰⁾ pokazano je da koeficijent difuzije opada sa porastom temperature po zakonu $1/T$. Takođe je pokazano da koeficijent difuzije slobodnih eksitona u molekularnim kristalima opada po zakonu $T^{-1/2}$ u temperaturskom intervalu 6 - 100 K¹¹⁾. Ovi navedeni eksperimentalni rezultati ukazuju na gotovo potpuno slaganje s teorijskim rezultatima dobijenim za koeficijent difuzije primenom izloženog statističkog metoda (3.a.35).

Sledeći primeri odnose se na konkretnе polimerne materijale. Analize koeficijenata difuzije u zavisnosti od temperature, u temperaturskom intervalu od 0 - 200°C dato je za polietilenpropilen - polietilenetilen (PEP - PEE), blok kopolimer¹²⁾. Primećuje se porast koeficijenta difuzije sa porastom temperature sve do 150°C, a nakon

toga dolazi do stagnacije, a potom pada koeficijent difuzije sa daljim porastom temperature.

Najočigledniji primer potvrde dobijenih rezultata nadjen je u radu [13], gde je pokazano kako koeficijent difuzije polimernih materijala, polietilen terafthalat filma zavisi od temperature u vrlo širokom temperaturskom opsegu, od -200 - 200°C. Ovde treba posebno istaći da je merenje vršeno metodom fleš radiometrije. Posmatrana termalna difuzija kod čvrstih polimera verno odražava njegovu hemijsku i molekulsku strukturu, tako da se može očekivati da ovaj metod merenja ponudi nove tehnike za analizu čvrstih polimernih materijala. Na slici 4 pokazano je opadanje koeficijenta difuzije sa porastom temperature do 165°C sa tačkama pregiba na 82°C, 130°C i 165°C. Tačka A odgovara temperaturi prelaza u staklasto stanje, dok B odgovara početku kristalizacije usled kretanja molekulskog lanca. U tački C dolazi do porasta difuzije koji nastaje usled porasta kristalizacije.



Slika 4. Koeficijent difuzije za PET film

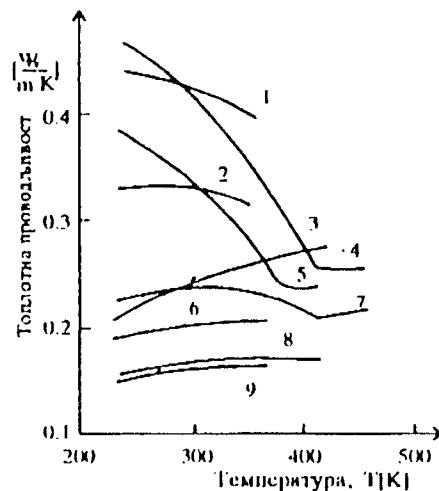
Veliki interes za dobijanje teorijskih i eksperimentalnih vrednosti koeficijenta difuzije u funkciji temperature leži u prvom redu u neophodnosti njegovog poznavanja radi lakšeg, boljeg i potpunijeg objašnjenja različitih tehničkih operacija. Uočljiva je naročita važnost zakona difuzije kod postupaka koje se služe polupropusnim membranama. Primer za ovo je hemodializa.

U nuklearnoj tehnici postale su važne neki postupci koji koriste razlike u brzini difuzije za razdvajanje izotopa.

Poznavanje toplotnih karakteristika polimernih materijala u celom području čvrstog, amorsfnog i tečnog stanja od naročitog je značaja za proces proizvodnje

polimernih materijala. Ovde ćemo se posebno osvrnuti na koeficijent toplotne provodljivosti, tako što ćemo eksperimentalno testirati dobijene teorijske vrednosti primenom statističkog rezonovanja (3.b.5).

Na slici 5 data je zavisnost koeficijenta toplotne provodljivosti u funkciji temperature za neke termoplaste¹⁴⁾.



Slika 5. Zavisnost toplotne provodljivosti termoplasta od temperature

- 1. polioksimetilen,
- 2. poliamid 66,
- 3. polikarbonat,
- 4. polietilen visoke gustine,
- 5. polietilen niske gustine,
- 6. poli(metil-metakrilat),
- 7. polipropilen,
- 8. polistiren,
- 9. poli(vinil-hlorid)

Kao što se vidi eksperimentalni rezultati ukazuju da vrednost koeficijenta toplotne provodljivosti opadaju sa porastom temperature.

Važno je istaći da čvrsti polimerni materijali imaju veće vrednosti toplotne provodljivosti od amorsnih zbog boljeg provodjenja toplote koje je posledica sredjenih kristalnih područja.

Sa stanovišta upotrebe polimernih materijala potrebno je znati da je njihova toplotna provodljivost obično za 2 reda veličine niža od toplotne provodljivosti metala.

ZAKLJUČAK

U radu su analizirane transportne karakteristike polimernih materijala u čvrstom stanju. Kako ovakvi polimerni materijali sadrže molekule različitih masa, bilo je neophodno naći verovatnoću dinamičke raspodele masa. Pokazano je da ova verovatnoća opada sa porastom temperature. Nadjena verovatnoća je omogućila da se odrede transportne karakteristike kao srednje vrednosti. Dobijene su makroskopske vrednosti za koeficijent difuzije, koeficijent toplotne provodljivosti i molekulsku masu. Posebno je značajno istaći da i ove transportne karakteristike, kao i verovatnoća zavise od temperature. Svaka od njih ima svoj zakon ponašanja sa temperaturom:

- a. $D \sim T^{1/2}$
- b. $\lambda(T) \sim T^{3/2}$
- c. $M \sim T^{1/2}$

Dobijene teorijske vrednosti i pored složenosti posmatranc polimerne strukture, pokazale su dobro slaganje sa odgovarajućim eksperimentalnim rezultatima.

LITERATURA

- [1] Перенецко И.И.; Введение в физику полимеров, Химия, Москва, 1978.
- [2] Seymour R.B. and Carraher C.E.; **Structure - Property Relationships in Polymers**, Plenum Press, New York and London, 1984.
- [3] Тарер А.А.; **Физика - химија полимеров**, Наука, Москва, 1978.
- [4] Raković D.; Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala, ETF, Beograd, 1995.
- [5] Jovović V., Davidović G., Tošić B., Mašković Lj., Kozmidis-Luburić U., Ćirić D.; **Physica**, 223, 263-271, 1996.
- [6] Mušicki Dj.; Uvod u teorijsku fiziku, Naučna knjiga, Beograd, 1969.
- [7] Jovović V., Mašković Lj., Pantić M.; BPU-3, 1998. (prihvaćeno za štampu)
- [8] Tošić B.; Statistička fizika, Novi Sad, 1978.
- [9] Ern V., Avakian P. and Merryfield R.E.; **Phys. Rev.**, 148, 862, 1966.
- [10] Ern. V., Suna A., Tomkiewitz J., Avakian P. and Groff R.P.; **Phys. Rev. B5**; 3222, 1968.
- [11] Agranovich V.M.; **Teorija eksitonov**, Nauka, Moskva, 1968.
- [12] Dalvi M.C. and Lodge T.P.; **Macromolecules**, 27, 3487-3492, 1986.
- [13] Tsutsumi N., Takizawa T. and Kiyotsukuri T.; **Polymer communications**, 29, 28-30, 1988.
- [14] Dietz W. et Junk P.B.; **Plastiques modernes et elastomers**; 28(8), 87-97, 1976.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- Redni broj:
RBR
- Identifikacioni broj:
IBR
- Tip dokumentacije: *Monografska dokumentacija*
TD
- Tip zapisa: *Tekstualni štampani materijal*
TZ
- Vrsta rada: *Diplomski rad*
VR
- Autor: *Nadja Dj. Marković, br. dos. 348/85*
AU
- Mentor: *Dr Ljiljana Mašković, vanr.prof.*
PMF Novi Sad
MN
- Naslov rada: *Teorijske vrednosti transportnih karakteristika polimernih materijala sa neravnomernom raspodelom masa*
NR
- Jezik publikacije: *Srpski (latinica)*
JP
- Jezik izvoda: *Srpski*
JI
- Zemlja publikovanja: *Jugoslavija*
ZP
- Uže geografsko područje: *Vojvodina*
UGP
- Godina: *1998.*
GO
- Izdavač: *Autorski reprint*
IZ
- Mesto i adresa: *Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad*
MA
- Fizički opis rada: *(7/30/14/0/2/3/0)*
FO
- Naučna oblast: *Fizika*
NO
- Naučna disciplina: *Fizika polimera*
ND
- Predmetna odrednica/ključne reči: *Polimerni materijali, transportne karakteristike, dinamička raspodela masa.*
PO
- Čuva se: *Biblioteka Instituta za fiziku, PMF Novi Sad.*
- Izvod: *U radu je izvršena teorijska analiza transportnih karakteristika polimernih materijala u čvrstom stanju, koji sadrže molekule različitih molekulskih masa. Primenom statističkog metoda dinamičke raspodele masa izračunate su srednje vrednosti koeficijenta difuzije, koeficijent topotne provodljivosti i molekulске mase. Pokazano je da te vrednosti zavise od temperature, tj. da opadaju sa porastom temperature u oblasti viših i visokih temperaturi. Takođe je pokazano dobro slaganje ovde dobijenih teorijskih vrednosti sa eksperimentalnim rezultatima.*
IZ
- Datum prihvatanja teme od strane Veća:
19.12.1997.
DP
- Datum odbranci:
DO
- Članovi komisije:
Predsednik:
Dr Vladimir Divjaković, redovni profesor,
PMF, Novi Sad
Članovi:
Dr Jovan Šetrajčić, redovni profesor,
PMF, Novi Sad
Dr Ljiljana Mašković, vanr. profesor,
PMF, Novi Sad
KO