

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова
НОВИ САД

Примљено: - 5. марта 1996			
Орг. јед.	Број	Прилог	Вредност
0603	119/1		

Mr Vladan Jovović

TERMODINAMIČKE I TRANSPORTNE
OSOBINE POLIMERA

Doktorska disertacija

Novi Sad, 1996

SADRŽAJ

UVOD.....	1	
I STRUKTURNYE I MASENE KARAKTERISTIKE POLIMERA.....		2
I.1 Kratak istorijat nastanka i proizvodnje polimernih materijala.....	2	
I.2 Struktura polimera.....	8	
I.2.1 Molekulska struktura polimera.....	11	
I.2.2 Nadmolekulska struktura polimera.....	16	
I.3 Molekulska masa polimera.....	19	
II STATISTIČKI MODELI U ANALIZI POLIMERNIH MATERIJALA.....		22
II.1 Teorijske analize polimernih materijala.....	22	
II.2 Metod ekvivalentne idealne rešetke.....	25	
II.2.1 Srednja vrednost projekcije vektora \vec{A}	27	
II.3 Metod stohastičke i dinamičke raspodele masa.....	31	
II.3.1 Stohastička raspodela masa.....	31	
II.3.2 Dinamička raspodela masa.....	34	
III DINAMIČKE I TERMODINAMIČKE KARAKTERISTIKE POLIMERA NA BAZI STATISTIČKIH MODELA.....		37
III.1 Efektivna masa, brzina zvuka i Hukova konstanta elastičnosti.....	37	
III.2 Koeficijent difuzije.....	47	
III.2.1 Metod translacionih operatora u primeni na idealne jednodimenzionalne strukture.....	47	
III.2.2 Uticaj neravnomernoj raspodeli masa na termodinamiku polimera.....	53	

III.2.3 Temperaturna zavisnost koeficijenta difuzije.....	57
III.3 Masa, brzina zvuka, i koeficijent toplotne provodljivosti.....	59
IV EKSPERIMENTALNO TESTIRANJE TERMOMEHANIČIH OSOBINA POLIMERA.....	61
IV.1 Testiranje dobijenih teorijskih rezultata za koeficijent difuzije.....	62
IV.2 Testiranje dobijenih vrednosti za koeficijent toplotne provodljivosti.....	66
IV.3 Testiranje dobijenih vrednosti elastičnih osobina polimernih materijala na sopstvenim eksperimentalnim rezultatima.....	69
ZAKLJUČAK.....	74
LITERATURA.....	75

UVOD

Polimeri imaju široku neposrednu primenu i gotovo svakodnevno se proizvode novi tipovi polimernih materijala. Zbog toga je razumljivo da su oni predmet veoma intenzivnih eksperimentalnih i teorijskih istraživanja, pri čemu su eksperimentalna istraživanja daleko odmakla u odnosu na razvoj teorije polimera.

Teorijske analize polimernih materijala skopčane su sa nizom teškoća čiji je osnovni uzrok obilje najraznovrsnijih konfiguracija polimera. Najveći broj polimera nije translaciono invarijantan i ima specifičnu raspodelu masa. Ovo ne dozvoljava da se u analizi polimera koriste standardni i dobro razvijeni metodi teorije translacione invarijantnih struktura. Zbog ovoga se dosta luta u teorijskim analizama. Ponekad se koriste standardni metodi analize, kao npr. u teoriji dielektrične permeabilnosti polimera, ali su rezultati zadovoljavajući samo onda ako se može zanemariti prostorna disperzija, što drugim rečima znači prenebregavanje strukturnih specifičnosti polimera. U novije vreme u analizi se koriste metodi renormalizacione grupe [1-5], a uspešno se primenjuju i ideje skejlinga [6-11]. Takođe se koristi teorija fraktala [12-14] koja je, po svojoj suštini, teorija slučajnih prostornih distribucija. Svi pomenuti metodi zahtevaju komplikovanu matematiku i upotrebu kompjutera. Osim toga, svaki od pomenutih metoda daje rezultate za ograničen broj polimernih karakteristika ili opisuje samo deo fizičkog ponašanja polimera.

Cilj istraživanja ove disertacije je iznalaženje novih teorijskih metoda analize koji bi bili relativno prosti i u izvesnom smislu sveobuhvatni. Taj cilj je postignut prelaskom od realnih polimernih struktura na statistički ekvivalentne idealne strukture. Prelazak na ekvivalentne idealne strukture dozvolio je da se u analizi polimera primene poznati i dobro razvijeni metodi ispitivanja idealnih struktura. Predloženi prilaz daje mogućnost brze procene ponašanja polimera u različitim fizičkim uslovima. Ovim metodom takođe se brzo mogu proceniti transportne, otpornosne i ostale karakteristike polimera, zbog kojih oni imaju široku primenu.

U disertaciji su formulisani statistički ekvivalentni modeli i preko njih je izračunat ili procenjen niz dinamičkih i termodinamičkih karakteristika polimera.

Dobijeni rezultati testirani su eksperimentalno, samostalnim istraživanjem autora i poređenjem sa rezultatima drugih istraživača. Uvedeni modeli i rezultati koji su na osnovu njih dobijeni uglavnom su uspešno izdržali eksperimentalno testiranje. Slaganje teorije i eksperimenta u većini slučajeva je zadovoljavajuće.

I STRUKTURNE I MASENE KARAKTERISTIKE POLIMERA

I.1 Kratak istorijat nastanka i proizvodnje polimernih materijala

Ljudska civilizacija je prošla kroz nekoliko "doba" od kojih se svako može identifikovati sa nekim od materijala koji je bio u upotrebi. Tako je postojalo Kameno doba, pa Bronzano i Gvozdeno doba. Sada se čovečanstvo nalazi u "Multimaterijalnom dobu". Dobra ilustracija uloge koju igraju materijali u svakodnevnom životu je običan telefon. Njegove komponente (to, naravno, može da varira od modela do modela) sadrže 42 od 92 elemenata koji se pojavljuju u prirodi. Široko rasprostranjena upotreba različitih materijala u industriji dovela je do brojnih istraživanja i značajnih rezultata. Posebno su značajni veštački polimerni materijali, koji se ne smatraju samo zamenom, čak surogatom, za prirodne materijale poput drveta, prirodnih smola i vlakana, već se posmatraju kao posebna grupa materijala sa svojim sopstvenim karakteristikama.

Da bi ustanovili začetke polimernih materijala kao industrijskog proizvoda, moramo se vratiti u godinu 1843. kada je malajski hirurg dr Montgomeri izvestio da Malajci koriste gutaperku (u stvari koagulisani lateks nekih malajskih drveta) za pravljenje drški za noževe i drugih upotrebnih predmeta [15-17]. Nakon toga je formirana Gutta Percha Company za proizvodnju albuma za slike, mastionica i bilijarskih kugli. Otprilike u isto vreme Alfred Kričlou razvija novi proizvod, smešu slamene pulpe i gutaperke, presovanu sa šelakom, od koje su pravljena dugmad, kockarski rekviziti i predmeti za ličnu upotrebu, ali još uvek u vrlo ograničenom obimu. Njegova firma, Pro-phy-lac-tic Brush Company, još uvek se nalazi u mestu Florens, Masačusets, gde je on napravio prese i kalupe za presovanje smeše šelaka i gutaperke.

Za vreme Građanskog rata u SAD (1861.-1865.) nedostatak slonovače za proizvodnju bilijarskih kugli naveo je firmu Phelan & Collander da ponudi 10.000 dolara onome ko napravi zamenu za slonovaču. To je doprlo do Džona Veslija Hajata, inženjera koji je radio kao štampar u Albaniju, Njujork. Nakon nekoliko godina eksperimentisanja podneo je patentni zahtev u kojem opisuje delovanje kamfora na piroksilin, napravljen od pamuka i azotne kiseline. Ovaj materijal nije mogao da bude presovan, ali je mogao da se

seče i oblikuje na isti način kao slonovača. Na osnovu ovog svog patent-a, Hajat je formirao Albany Billiard Ball Company. Kada je fabrika preseljena iz Albanija u Njujork, ime joj je promenjeno u Celluloid Manufacturing Company. Ime "celuloid" skovao je Džonov brat Isaja Smit Hajat, koji je sarađivao na mnogim eksperimentima svog brata.

Nakon 41 godine industrija polimernih materijala je načinila novi značajan korak napred. Godine 1909. dr Leo Hendrik Bekeland, posle mnogih eksperimenata, uspeo je da dobije kontrolabilnu reakciju između fenola i formaldehida. Mnogi drugi istraživači su pokušavali da kombinuju ove materijale, ali nisu uspevali da dobiju upotrebljiv proizvod. Dr Bekeland se posvetio rešavanju problema fenolskih smola i, nakon četiri godine otkrio je značaj heksametilentetramina (urotropina) kao katalizatora i neophodnost pritiska za zaustavljanje penušanja. Dobijeni materijal, nazvan bakelit po svom pronalazaču, bio je prva sintetička smola i predstavlja začetak industrije sintetičkih plastičnih materijala.

Drugi veštačkim putem dobijeni polimerni materijali usledili su vrlo brzo za bakelitom: kazein 1919.godine; alkid i anilinformaldehid 1926.godine; celulozni acetat i polivinil-hlorid 1927. i ureaformaldehid 1929.godine. U industriji pakovanja stvarni probaj dolazi sa pronalaskom polietilena u Engleskoj. Godine 1933. hemičari koji su radili u Imperial Chemical Industries izazvali su reakciju etilena pod visokim pritiskom sa slučajno dodanom malom količinom kiseonika. Za dobijeni materijal ustanovaljeno je da ima dobra elektroizolaciona svojstva i tokom Drugog svetskog rata korišćene su velike količine tog materijala za izolaciju provodnika električne struje. Sa završetkom rata potražnja je naglo opala, pa su proizvođači počeli da tragaju za drugim vidovima upotrebe. Enoch T. Ferngren i Vilijam Kopitke su razvili metod za proizvodnju duvane plastike, to jest plastičnih predmeta dobijenih duvanjem plastike u kalupu, što je bila kombinacija ekstrudovanja (izvlačenja) i duvanja u kalupu. Tu svoju ideju prodali su 1937. godine Hartford Empire Company. Polietilen se pokazao kao idealan materijal za ovu tehnologiju, a presovane boce za u to vreme poznati Stopet dezodorans pojavile su se tokom 1947. godine.

Godine 1953. dr Karl Cigler je pronašao proces za proizvodnju polietilena korišćenjem titanijumtetrahlorida i trietil-aluminijuma kao katalizatora; ovaj proces nije zahtevao visoke pritiske za izvršenje reakcije. Kao rezultat dobijen je materijal veće gustine, koji je dopuštao duvanje plastičnih predmeta tanjih zidova, te je do 1959. već pet fabrika proizvodilo boce za deterdžent od ovog materijala. Ekstrudovani polietilenski film počeo je da se proizvodi još 1945. godine, ali je bio slabe providnosti, krt i bilo je teško štampati tekst ili sliku na njemu.

Doba od šezdesetih godina do danas predstavlja period posvemašnjeg i neprekinutog razvoja u oblasti proizvodnje polimernih materijala sa veoma izraženom tendencijom daljeg rasta.

Oko 50-60% aktuelne proizvodnje plastičnih materijala upotrebljava se za pakovanje različitih industrijskih proizvoda, poluproizvoda i sirovina. Početkom osamdesetih godina najveći deo proizvodnje, oko dva miliona tona godišnje, trošio se za proizvodnju čvrstih kontejnera različitog tipa. Oko 1,75 miliona tona se koristilo za proizvodnju plastičnih filmova. 500.000t godišnje upotrebljavalo se za oblaganje - plastifikaciju, 60.000t u vidu adheziva itd. Današnja prosečna godišnja upotreba različitih vrsta plastike u SAD data je u tabeli 1.

Ako se pogledaju količine plastike upotrebljene za pakovanje, vidi se da su poliolefini najviše korišćeni u tu svrhu. Oko 1,6 miliona tona polietilena niske gustine i oko 800.000t polietilena visoke gustine troši se na pakovanje. Takođe je znatna i upotreba drugog poliolefina - polipropilena.

Tabela 1. Prosečna godišnja upotreba različitih vrsta plastike u SAD u 1995 g. [15]

Polietilen	8.677.000 tona
Polistiren	2.681.000 tona
Polivinilhlorid	5.369.000 tona
Polipropilen	4.842.000 tona
Termoumrežavajući materijali	3.015.000 tona

Zbog širine lepeze mogućih svojstava polimerni materijali su po obimu novostvorene vrednosti u SAD dostigli nivo industrije svih metala zajedno. Njihovo veliko preim秉stvo leži u maloj specifičnoj težini i relativno niskoj ceni .

U poslednjoj deceniji ovog veka ostvaren je prodor u industriji polimera, pronalaskom veoma jakih, stabilnih i trajnih kompozitnih materijala, izuzetno jakih i toplotno izdržljivih aramidnih vlakana, visokoelastičnih elastomera i biokompatibilnih materijala. U elektrotehnici su aktuelni piezoelektrični filmovi, plastični metali i organski superprovodnici.

Nagli razvoj moderne tehnologije prerade različitih vrsta materijala, kao i razvoj industrije u celini, neizbežno postavlja zahtev za suštinskim poznavanjem karakteristika svakog pojedinog materijala koji se koristi i prerađuje. To je naročito izraženo kod nekonvencionalnih (netradicionalnih) materijala, naročito polimera, čiji se broj i assortiman neprestano povećava. Pored toga, poznavanje karakteristika konkretnog materijala bitno je

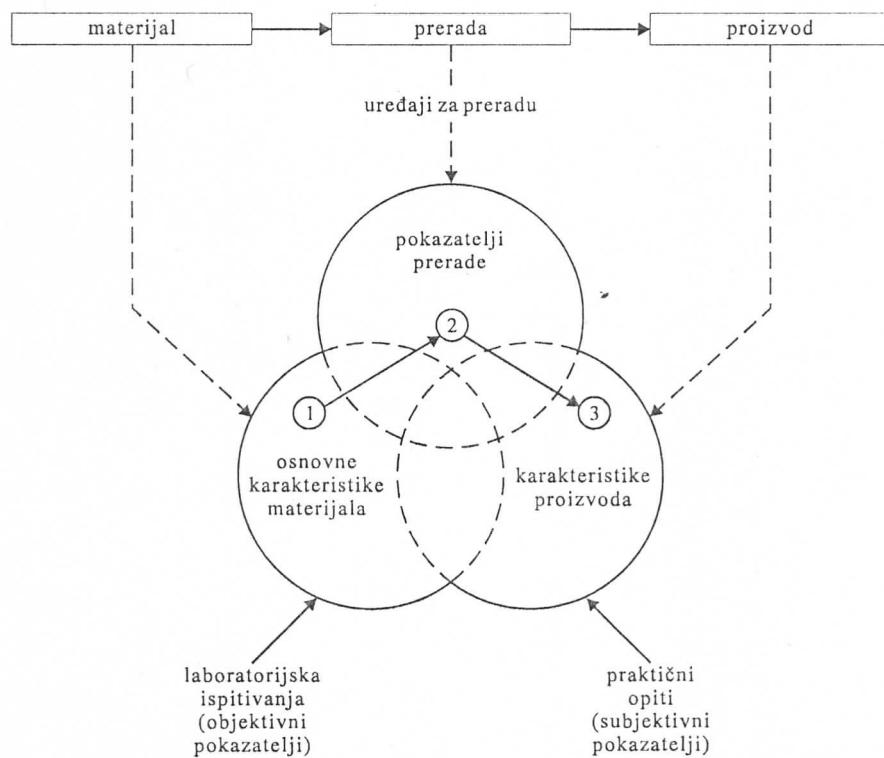
ne samo sa stanovišta izbora najpogodnijih parametara prerade ili za konstruisanje odgovarajuće opreme za preradu, nego i sa stanovišta izbora oblasti primene datog materijala.

Karakteristike (svojstva) polimera mogu se podeliti u tri međusobno povezane kategorije [18]:

- fundamentalna svojstva ,
- svojstva koja su važna u procesu prerade i
- svojstva gotovog proizvoda.

Fundamentalna svojstva se odnose na karakteristična svojstva supstance, a svojstva proizvoda se mogu odnositi još i na njegov oblik i druge geometrijske pokazatelje. Između ove dve kategorije nalaze se karakteristike važne za preradu polimera, sl. 1.

Specifičnost karakteristika polimernih materijala je u tome što na konkretno svojstvo polimera mogu da imaju odlučujući uticaj metod dobijanja, način i uslovi njegove prerade u finalni proizvod. Svojstva polimera se naročito menjaju pri orijentisanju. Promeni svojstava polimernih materijala može dati doprinos i činjenica da je te materijale najčešće potrebno pripremiti pre ispitivanja. Pri tome posebno treba imati u vidu da velika viskoznost rastvora, a naročito rastopa polimera znatno usporava sve molekulske procese u takvim materijalima. To takođe uslovjava i nisku topotnu provodnost i usporenju relaksaciju.



Slika 1. Pristup konceptu svojstva polimera [18]

Fundamentalne karakteristike su posledica hemijskog sastava i strukture supstance. Ako se isključi mogućnost razlaganja, onda se može tvrditi da hemijska struktura polimera ne zavisi od uslova njegove prerade. S druge strane, njegova fizička struktura uvek je određena predistorijom materijala [19-21]. Ovo se naročito odnosi na uzorke koji su podvrnuti ispitivanju radi određivanja mehaničkih karakteristika, pošto takav uzorak prolazi kroz više stadijuma pripreme i prerade. Međutim, standardizacijom načina pripreme uzorka i metode merenja omogućeno je dobijanje karakterističnih svojstava materijala u uporedivom obliku.

Može se reći da se svi polimeri prerađuju iz rastopa ili rastvora, primenom različitih postupaka, kao što su: formiranje iz rastvora, livenje pod pritiskom, ekstruzija, presovanje, predenje, tkanje, pletenje itd. Nezavisno od postupka, moguće je okvirno izdvojiti četiri stadijuma u toku prerade:

1. Transport materijala do uređaja za preradu (za ovaj stadijum su bitna svojstva vezana za prenos materijala).
2. Pripreme materijala za preradu (uglavnom topljenjem, rastvaranjem i homogenizovanjem smeše uz eventualni dodatak plastifikatora).
3. Formiranje samog proizvoda (uslovljeno je reološkim svojstvima).
4. Fiksiranje potrebnog oblika (toplota i reološka, a naročito transportna svojstva - kao što su topotna provodnost, brzina kristalisanja itd., su najvažnija).

U svakom od ovih stadijuma materijal biva izložen različitim uticajima, kao što su temperaturne promene i varijacije unutrašnjih i spoljašnjih napona. Svaki od tih uticaja deluje na postojeću strukturu u polimernom materijalu, izazivajući u njoj veće ili manje promene koje mogu biti praćene fizičkim i/ili hemijskim pretvaranjima.

Kod polimernih proizvoda naročito je važan uslov nepromenljivosti. To se prvenstveno odnosi na oblik proizvoda, postojanost dimenzija i konstantnost mehaničkih karakteristika (zatezna čvrstoća, udarna žilavost, otpornost na zamor i dr.), kao i na otpor delovanju okruženja (otpornost na starenje).

Svojstva proizvoda mogu da se podele na tri podgrupe, sl. 2., i to:

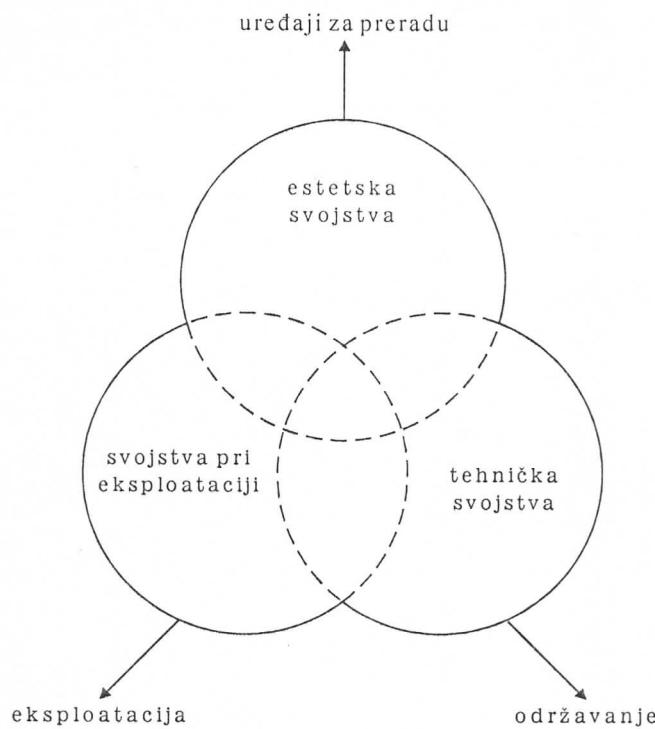
- estetska svojstva,
- tehnička svojstva i
- eksploataciona svojstva.

Većina ovih svojstava predstavlja kombinaciju fundamentalnih i dopunskih karakteristika, pri čemu su gotovo sve karakteristike proizvoda u vezi sa određenim svojstvima polimernog materijala u čvrstom stanju. Iz tih razloga, kada se govori o npr.

svojstvima vlakana ili filmova, uglavnom se govori o svojstvima polimera od koga je napravljeno vlakno ili film, imajući u vidu specifičnosti njihovih oblika.

Pošto sve osobine proizvoda zavise od izbora materijala, uslova prerade i primene, može se reći da ne postoji rđav materijal kao takav, nego samo rđavi proizvodi.

Rđavi proizvodi su rezultat pogrešnog izbora materijala, loših uslova prerade, nepravilne primene i, često, loše konstrukcije. Zato je važno biti valjano osposobljen za predviđanje eksploracionih svojstava proizvoda na osnovu merenja fundamentalnih karakteristika materijala i parametara procesa njegove prerade.



Slika 2. Šema međusobne povezanosti između svojstava proizvoda [18]

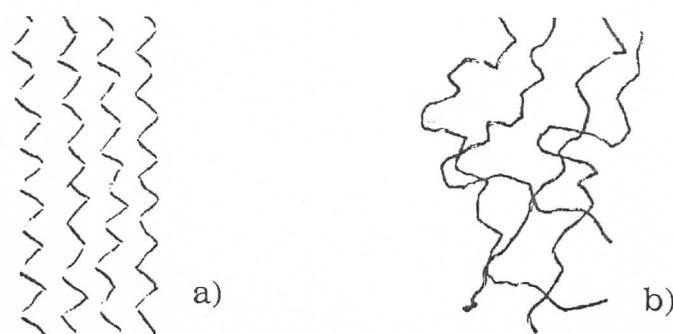
I.2 Struktura polimera

Polimeri su materijali koji se sastoje od dugolančanih makromolekula. Ovi dugolančani makromolekuli se sintetizuju od niskomolekularnih molekula (monomera) postupcima polimerizacije (anjonske, katjonske, radikalske, ravnotežne itd.), polikondenzacije ili poliadicije, pod dejstvom povišene temperature, svetlosti ili katalizatora. Pri polimerizaciji dolazi do sjedinjavanja n monomera (M), pri čemu n iznosi od nekoliko stotina do preko milion, u polimer (M_n): $n \cdot M \rightarrow M_n$; pri polikondenzaciji polimerski makromolekuli nastaju iz monomernih molekula različitog sastava pri čemu se izdvajaju i sporedni proizvodi (najčešće je to voda, a mogu biti i gasovi, kiseline itd.) [22]. Poliadacija stoji između polikondenzacije i polimerizacije, ali je bliža polikondenzaciji: sastoji se u spajanju različitih molekula, bez izdvajanja sporednih proizvoda. Polimerizacioni makromolekuli najčešće imaju znatno veću molekulsku masu od polikondenzacionih; pored toga imaju bolje elektroizolacione osobine i manju higroskopnost. Bolje elektroizolacione osobine posledica su njihove veće uređenosti, sa vrlo malo defekata u elektronskoj strukturi (nesparenih hemijskih veza), što doprinosi postojanju čisto elektronske polarizabilnosti ovakvih nepolarnih molekula, koji spadaju u klasu tzv. superdielektrika. U slučaju polarne strukture molekula (uz postojanje dipolnog momenta jedinične ćelije u odsustvu spoljašnjeg električnog polja), mogu se dobiti elektreti. S druge strane, polimerizacioni makromolekuli su podložniji degradaciji (depolimerizaciji, pod dejstvom visoke temperature, mehaničke obrade itd.) od polikondenzacionih, iz kojih se obično više ne mogu izdvojiti polazni monomeri [22].

Zavisno od stepena uređenja dugolančanih makromolekula polimeri mogu biti u kristalnom i amorfnom stanju koje može biti: staklasto, tečnokristalno ili tečno (ovo stanje se u slučaju polimera naziva viskofluidnim) i gumasto (u kojem je polimerni materijal podložan izvanredno velikim elastičnim mehaničkim deformacijama, sl.3.)

Molekuli su, u principu, definisani: sastavom (kompozicijom), strukturom (konstitucijom), odnosno načinom povezivanja elemenata u samom molekulu, konfiguracijom (prostornim rasporedom atoma ili atomskih grupa) i konformacijom

(geometrijskim oblikom molekula u prostoru), koja je uslovljena rotacijom oko postojećih veza i odgovarajućim uglovima.



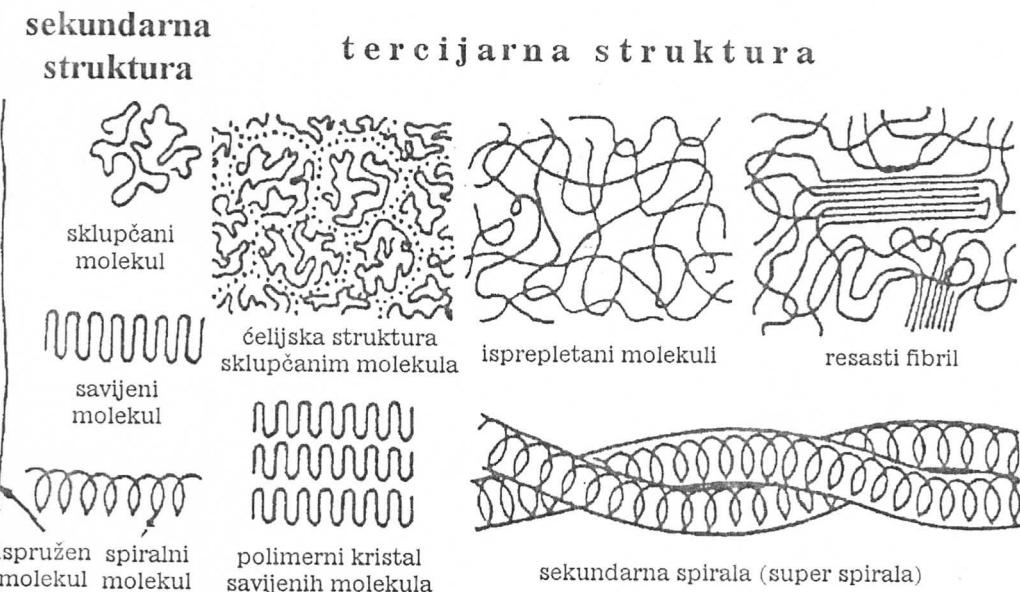
Slika 3. Idealizovani modeli makromolekulskih lanaca u gumastom polimernom stanju [22]:

- a) opruženi i
- b) nasumični (sklupčani).

Za makromolekul, kao složeni sistem atoma koji u sebi sadrži nekoliko nivoa struktuisanja, može se reći da ispoljava analogiju sa gore navedenim definicionim pojmovima vezanim za "običan" molekul. Naime, da bi se definisao makromolekul, tj. njegova struktura, potrebno je imati informaciju o sledećem: veličini makromolekula (prosečna molekulska masa i raspodela molekulskih masa), broju tipova mera u makromolekulu, konfiguraciji i konformaciji makromolekula. Očito je da se na osnovu broja mera i njihovih tipova, kao i na osnovu konfiguracije i konformacije može se stvoriti (makar) kvalitativna slika o mehaničkim svojstvima polimera. Kao alternativa podacima o veličini makromolekula, može se navesti prosečni stepen polimerizacije i raspodela po stepenima polimerizacije.

U proučavanju strukture polimera postoje dva prilaza. Prema prvom, uobičajenom kod hemičara, struktura polimera se prikazuje kao primarna, sekundarna i tercijarna, a u nekim slučajevima i kao kvarternerna struktorna makromolekula, sl. 4. [19,23].

Primarna struktura makromolekula obuhvata hemijski sastav, način povezivanja atoma i osnovnih motiva u molekul polimera i njegovu konfiguraciju i ona se direktno odražava na neke karakteristike, kao npr. na rastvorljivost i hemijsko ponašanje polimera. Sekundarna struktura predstavlja konformaciju makromolekula usled koje se mogu pojaviti različiti oblici molekula. Tercijarna struktura, koja je jako zavisna od sekundarne strukture, predstavlja skup od dva ili više elemenata sekundarne strukture, pri čemu je moguća pojava više vrsta tercijarnih strukturnih oblika. Udrživanjem dva ili više tercijarnih agregata dobija se kvarternerna molekulska struktura koja se uglavnom sreće u prirodi.



Slika 4. Šema sekundarne i tercijarne strukture makromolekula [23]

Drugi prilaz kod proučavanja strukture polimera karakterističan je za one koji se bave fizikom polimera i tu razlikujemo dve strukture: molekulsku i nadmolekulsku, tabela 2.

Tabela 2. Pregled pokazatelja strukture polimera [19]

Vrsta strukture	Pokazatelj strukture
Molekulska struktura	<ul style="list-style-type: none"> - Hemijski sastav i struktura molekula (molekulska formula i struktura skeleta molekula, položaj funkcionalnih grupa, konfiguracija, konformacija, simetrija molekula, dužina veze i veličina uglova)
Nadmolekulska struktura	<ul style="list-style-type: none"> - Kristalni sistemi i klase prostorne grupe, parametri elementarne ćelije. - Distorzija amorfognog, parakristalnog i kristalnog stanja - Usmerena orijentisanost kristalnih područja (prosta, spiralna, prstenasta i složena tekstura) - Zapreminske ili masene stepen kristalnosti - Veličina i oblik kristalnih područja (dužina, širina, debljina i oblik kristala) - Struktura amorfnih područja - Raspored kristalnih i amorfnih područja

Molekulska struktura obuhvata hemijski sastav, način povezivanja atoma i osnovnih motiva u makromolekulu, zatim konfiguraciju i konformaciju molekula kao i skupove molekula koji se ponašaju kao najviše strukturne jedinice.

Nadmolekulska struktura podrazumeva međusobni raspored molekula i način njihovog organizovanja u više strukturne organizacione oblike ili tvorevine.

I.2.1 Molekulska struktura polimera

Polimeri su materije sastavljene od makromolekula, pa se nazivaju još i makromolekulskim jedinjenjima. Kaučuk, prirodne smole, celuloza, polisaharidi, skrob, belančevine i nukleinske kiseline, odnosno pretežni deo suve materije u bilnjom i životinjskom svetu predstavljaju organska makromolekulska jedinjenja, tj. polimere. Oksidi silicijuma i aluminijuma, osnovne komponente Zemljine kore (npr. glina), takođe su polimeri, u ovom slučaju neorganski. Pri tome je važno podvući da je upravo makromolekul onaj specifični nivo strukture materije koji polimere čini posebnom klasom materije.

Tabela 3. Važniji polimeri i njihove osnovne strukturne jedinice (meri) [25]

Polimer	Mer
Polietilen	$-CH_2CH_2 -$
Polipropilen	$-CHCH_2 -$ CH_3
Poliizobuten	CH_3 $-C(CH_3)CH_2 -$ CH_3
Polibutadien	$-CH_2 - CH = CH - CH_2 -$
Poliizopren	$-CH_2 - C(CH_3) = CH - CH_2 -$
Polistiren	$-CHCH_2 -$ C_6H_5
Poliakrilonitril	$-CHCH_2 -$ CN
Polivinil alkohol	$-CHCH_2 -$ OH
Polivinil acetat	$-CHCH_2 -$ $OOCCH_3$
Polivinil hlorid	$-CHCH_2 -$ Cl

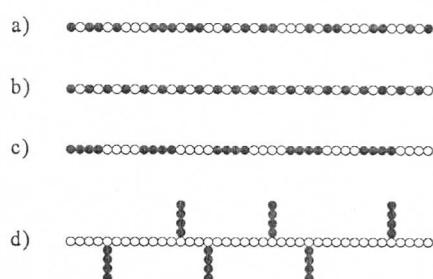


Tabela 3. - Nastavak

Polimer	Mer
Poliviniliden fluorid	$-CH_2CF_2 -$
Politetrafluoretilen	$-CF_2CF_2 -$
Polimetil akrilat	$\begin{array}{c} CH_2 \\ \\ -CHCOOCH_3 \end{array}$
Polimetilmetakrilat	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -C-CH_2- \\ \\ COOCH_3 \end{array}$
itd.	

Makromolekul je gigantski molekul sa atomima tako organizovanim da taj molekul predstavlja tvorevinu izgrađenu ponavljanjem karakterističnih strukturnih jedinica koje se zovu meri, tabela 3. U makromolekulu može biti različit broj mera: sa 2 mera ima se tzv. dimer, sa 3 trimer itd., pri čemu makromolekuli sa manjim brojem mera (do 500 [24]) imaju poseban naziv - oligomeri. Međutim, za razliku od ukupnog broja mera u polimeru, broj tipova mera u jednom makromolekulu je mali; najčešće je reč samo o jednoj vrsti mera i tada se govori o homopolimeru, a ređe su prisutne dve ili više vrste mera i onda je to kopolimer. Meri mogu biti poređani u jednom nizu (lancu) - to je linearni polimer; zatim mogu biti poređani tako da uz glavni niz postoje i bočni - razgranati polimer, a takođe mogu da budu i u trodimenzionalnoj mreži - umreženi polimeri.

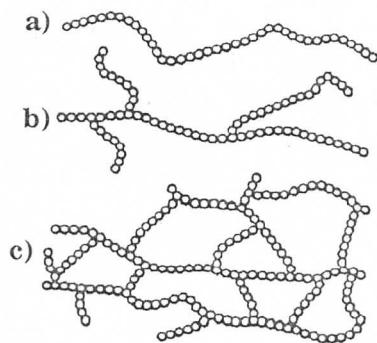
Makromolekuli homopolimera izgrađeni su samo od jednog tipa mera, a makromolekuli kopolimera imaju dva ili više tipova mera, koji mogu biti raspoređeni statistički, alternirajuće, u blokovima ili mogu biti kalemljeni. U blok-kopolimerima naizmenično se redaju grupe mera u glavnom lancu, a u kalemljenim (graftovanim) kopolimerima kratki lanci jednog tipa mera kalemljeni su na glavni lanac drugog tipa mera, sl. 5.



Slika 5. - Kopolimeri [25]:

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

Prema opštem izgledu, makromolekuli su linearni, razgranati ili umreženi, sl. 6. Linearne makromolekule imaju samo dve krajnje grupe, odnosno svaki mer u lancu je vezan samo sa dva susedna mera. U razgranatim makromolekulama na neke od mera u glavnom lancu vezani su bočni lanci. Ako su ti bočni lanci relativno kratki u poređenju sa glavnim lancem, razgranati makromolekul ima drugačija svojstva u čvrstom stanju u odnosu na linearne makromolekule. Međutim, kada dužina bočnih lanaca postane uporediva sa dužinom glavnog lanca različito je ponašanje u tečnom stanju i rastvoru. Ako se bočni lanci međusobno vežu hemijskim vezama, nestaje osnovni lanac: svi su meri spojeni u trodimenzionalnu mrežu. Umreženi polimeri imaju bitno drugačije osobine u odnosu na linearne polimere sačinjene od istih mera. Posebno se, prema opštem obliku, mogu razmatrati dvolančani linearne makromolekule u kojima su meri dva lanca vezani međusobno sa po dve hemijske veze: to je niz prstenastih struktura koje zajedno daju izgled leštvi.



Slika 6. Opšti izgled makromolekula [19,24-27]:

- a) linearni makromolekul,
- b) razgranati makromolekul i
- c) umreženi makromolekul.

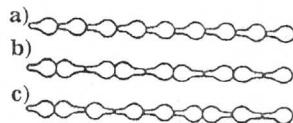
Konfiguracija makromolekula je definisana brojem tipova mera, hemijskom strukturom mera, redosledom i načinom njihovog vezivanja. Moguće je uočiti četiri hijerarhijska nivoa struktuisanja:

- konfiguraciju mera,
- bliski konfiguracijski poredak,
- daleki konfiguracijski poredak i
- konfiguraciju makromolekula u celini (makromolekulsku konfiguraciju).

Osnovu za razlikovanje tih nivoa čine fizička svojstva polimera, koja su upravo posledica razlika kod pomenutih nivoa struktuisanja.

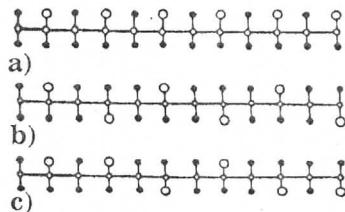
Pod konfiguracijom mera podrazumeva se prvenstveno konfiguracija bočnih molekulskih grupa, ali za složenije mere treba navesti i konfiguraciju okosnice lanca.

Ako mer nije simetričan, bliski konfiguracijski poredak (veza susednih mera) može biti raznovrstan čak i za linearne homopolimere. Tada susedni meri mogu biti vezani dvojako: regularno ("glava za rep" ili "glava za glavu") i neregularno, sl. 7. Makromolekul može, dalje, biti stereoregularan (izotaktni ili sindiotaktni) i bez stereoregularnosti (ataktni), sl.8. [19,24-27].



Slika 7. Vezivanje nesimetričnih mera:

- a) "glava za rep",
- b) "glava za glavu" i
- c) neregularno.



◦ - Atomi glavnog lanca
●, ○ - Različite bočne molekulske grupe

Slika 8. Prostorna regularnost u vezivanju nesimetričnih mera (Fišerova projekciona formula):

- a) izotaktnost,
- b) sindiotaktnost i
- c) ataktnost.

Daleki konfiguracijski poredak opisuje konfiguraciju većih delova makromolekula, koji se sastoje od nekoliko desetina ili stotina mera. Tim poretkom opisuju se, na primer, nizovi mera sa istom stereoregularnošću, tzv. stereoblokovi, i nizovi jednorodnih mera u kopolimeru.

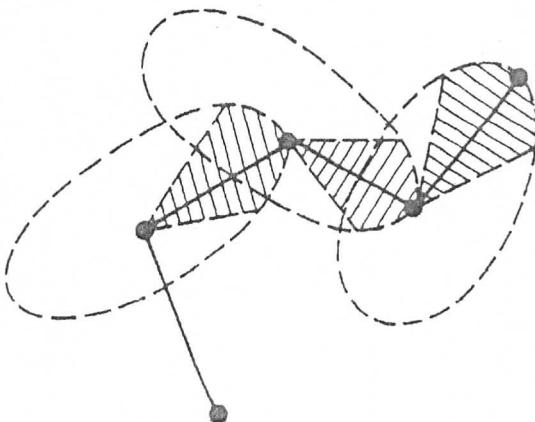
Konfiguracija makromolekula kao celine opisuje njegov oblik u prostoru. Bočni lanci u razgranatom makromolekulu mogu da, zajedno sa glavnim lancem, sačinjavaju oblike slične krstu, zvezdi, češlju, dvostranom češlju itd., a moguća je i, donekle, regularnost u tim oblicima.

Složenost, hijerarhija i superpozicija u konfiguracijskim nivoima makromolekula imaju kao posledicu veliku raznovrsnost konformacija. Energijski povoljne konformacije ostvaruju se unutrašnjim (internim) kretanjima makromolekula, prilikom kojih se koordinate centra masa makromolekula ne menjaju.

Unutar mera moguće su rotacije bočnih grupa, a u nekim složenijim merima moguće su i rotacije oko hemijskih veza atoma u osnovi lanca. Kretanja unutar mera

podsećaju na interna kretanja malih molekula, ali ona nisu nezavisna od susednih mera, pošto postoje interakcije atoma i molekulskih grupa različitih mera. Iz tog razloga za rotaciju bočnih grupa u makromolekulu postoje veća ograničenja nego za rotaciju istih grupa u polaznom monomeru.

Sposobnost makromolekula da ostvaruje različite konformacije kretanjem mera i grupa mera (segmenata makromolekula) zove se gipkost (fleksibilnost) makromolekula. Gipkost je omogućena rotacijama oko hemijskih veza u glavnom lancu, a to su veze između mera. Samo u nekim složenijim merima gipkost se može pojaviti i unutar mera. Promena konformacije makromolekula ostvaruje se nizom rotacija oko veza između mera, a sloboda takvih rotacija ograničena je interakcijama bočnih grupa, pa kretanje mera ima karakter rotacionog oscilovanja, sl. 9. Ugao čija veličina određuje granice u okviru kojih mer može rotaciono da osciluje predstavlja meru krutosti makromolekula. Maksimalna sloboda rotacije mera može se postići u vrlo razređenom rastvoru polimera, u kome molekuli rastvarača na određenoj temperaturi kompenzuju međumolekulske interakcije. Takva maksimalna sloboda rotacije dovodi linearne makromolekule u oblik statističkog klupka. Interakcije delova makromolekula, naročito stvaranje vodonikovih veza između njih, unose neki stepen dalekog poretka u konformaciju makromolekula. Stereoregularni makromolekuli uvijaju se (namotavaju) oko smera u kome se protežu da bi postigli minimum potencijalne energije interakcije bočnih grupa, stvarajući pritom pravilne spiralne konformacije različitih simetrija. Spiralna konformacija je obično praćena malim promenama konfiguracijskih parametara, tj. deformacija valentnih uglova i veza.



Slika 9. Gipkost makromolekula ostvarena nizom rotacionih oscilovanja oko veza između mera [25]

Svojstvo gipkosti makromolekula dovelo je do jedne od postojećih podela kod polimera, i to na:

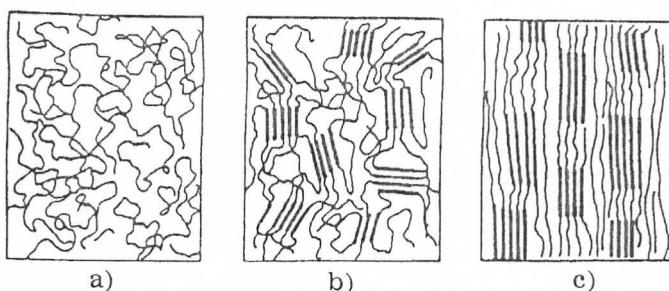
- elastomere ili gumolike polimere i
- plastike ili plastične mase.

Elastomer je uobičajeni naziv za polimere vrlo 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 hlađenjem. Uslovnost ovakve podele najizraženija je kod onih polimera koji na sobnoj temperaturi ispoljavaju dvojaka svojstva, kako ona vezana za plastike, tako i ona vezana za gumasto stanje.

Ovde je važno navesti da kad polimer odgovara na spoljnje dejstvo nekim strukturnim nivoom, nižim ili višim od makromolekula, tada se on po nizu karakteristika ne razlikuje bitno od drugih vrsta materije (keramike, stakla, metala,...). Međutim, kada na spoljašnje delovanje reaguje makromolekul, onda polimer prolazi kroz fizička stanja, u prvom redu mehanička deformacijska, koja su svojstvena samo polimerima.

I.2.2 Nadmolekulska struktura polimera

U strukturi polimera uvek postoje barem neki elementi dalekog poretku, pa se zbog toga izraz amorfni ne može doslovno primeniti na polimere. Međutim, taj se izraz koristi za polimere u kojima nema trodimenzionalne kristalne sređenosti, ali postoje niži oblici nadmolekulske organizacije. Makromolekuli se organizuju u globule, fibrile, lamele i slične strukturne oblike.



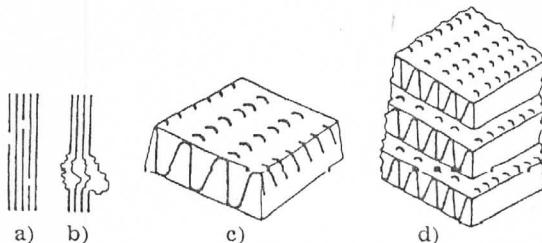
Slika 10. Nadmolekulska organizacija makromolekula u:

- a) amorfnom,
- b) kristalastom i
- c) orijentisanom kristalastom polimeru.

Elementi prave, trodimenzionalne kristalne strukture, takođe se mogu pojavljivati u izdvojenim, manjim područjima, najčešće kao sferuliti koji, sa svoje strane, mogu da se agregiraju u veće strukture. Sam sferulit sastoji se od radikalno raspoređenih lamela, o kojima će još biti govora u kontekstu nastajanja dalekog poretku u linearном polimeru.

Ako polimer ima kristalno sređena područja, onda se on naziva kristalastim. Kristalna područja u uzorku mogu dalje da se organizuju; primer za to je orijentisani kristalasti polimer, što predstavlja viši stepen sređenosti i gde za čitav uzorak postoji neki preferisani smer, tj. isti smer istaknut u svim sređenim područjima, sl. 10. [19,24-26]. Dimenzije sređenih područja često su manje od dimenzija makromolekula, što znači da isti makromolekul može svojim pojedinim delovima da pripada područjima različite sređenosti.

Pošto je dužina makromolekula mnogostruko veća od debljine lamele, to sledi da makromolekul (ili snop makromolekula) unutar lamele mora biti regularno savijen. Pretpostavlja se da rast linearog makromolekula počinje tako što se najpre stvaraju snopovi linearnih makromolekula, što je najniži stepen dalekog poretka za takve makromolekule, sl. 11. Snop makromolekula tokom kristalizacije raste kao svojevrsna kristalna rešetka. Ako se pojavi neka neregularnost, npr. neka primesa, prepreka rastu i sl., na pojedinim delovima snopa može doći do pojave nesređenih, amorfnih područja. Snop ne raste neograničeno u jednom smeru, pošto je sa stanovišta smanjenja površinske energije povoljnije da se snop nakon određene dužine (koja, npr. za polietilen iznosi 10-12nm) zaokrene i naredni deo snopa kristališe paralelno prethodnom delu, ali u suprotnom smeru. Tako se formiraju tzv. lente, koje još uvek imaju višak površinske energije, pa se udružuju u lamele. Dalje smanjenje površinske energije postiže se slaganjem jedne lamele na drugu, ali pošto ta promena nije velika, često se dešava da je jedna lamela pomaknuta u odnosu na drugu. Ako su uslovi kristalizacije vrlo povoljni, izrašće monokristali koji takođe ispoljavaju specifičnosti makromolekula kao strukturne jedinice. Monokristali polimera imaju srazmerno nisku simetriju, obično rastu izduženi u jednom smeru ili pljosnato u dva smera i lako se raspadaju u lamele.



Slika 11. Nastajanje dalekog poretka u linearnom polimeru [25]:

- a) snopovi makromolekula,
- b) neregularnost,
- c) lente udružene u lamele i
- d) monokristal polimera.

S obzirom na to da su karakteristike polimera posledica, između ostalog, i stepena sređenosti njihove strukture, a imajući u vidu veliku raznovrsnost u nivoima struktuisanja i u tipovima strukturnih jedinica, težilo se što jednostavnijem pristupu u karakterisanju

kvalitativnih pokazatelja odnosa "svojstva polimera - stepen sređenosti njihove strukture". Zato je uveden stepen kristalnosti [25]:

$$X = \frac{Y_{krist}}{Y_{monokrist}} \quad (\text{I-1.})$$

gde su: X-stepen kristalnosti, Y_{krist} -doprinos samo od strane sređenih područja nekom fizičkom svojstvu polimera koje ćemo označiti sa Y, $Y_{monokrist}$ -iznos svojstva Y za uzorak sa potpuno sređenom strukturu, tj. za monokristal.

Treba naglasiti, bez obzira na njegovu praktičnu upotrebljivost, da je stepen kristaličnosti fenomenološki parametar koji polazi od (pogrešne) pretpostavke da sređena i nesređena područja međusobno ne interaguju, a uz to i ne daje nikakve informacije o stvarnoj strukturi polimera.

U tabeli 2., koja je data ranije, dat je pregled pokazatelja strukture polimera, a u tabeli 4. su navedene metode strukturne analize polimera.

Tabela 4. Metode strukturne analize polimera [19]

Objekt ispitivanja	Tip ili veličina strukturne jedinice ili drugog objekta ispitivanja	Metode ispitivanja
Struktura molekula	< 1nm	Difrakcija X - zraka pod velikim uglom; dif. elektrona; infracrvena polarizaciona spek-troskop; NMR visokog razlaganja; spektri kombinovanog rasipanja; UV apsorpciona spektrosk.; mikrotalasna spektrosk.; ostale spektrosk.metode; rasipanje neutrona.
	Određivanje konformacije polimernog niza lanca na osnovu molek. strukture	Merenje dipolnih momenata; optička rotaciona disperzija
Nadmolekulska struktura	Reda 10 - 100 nm	Malouglo rasipanje X - zraka, neutrona
	1-100 μ m sferoliti i sl.	Elek. mikroskopija; opt. mikrosk. u polarizacionoj svetlosti i fazno - kontrastna mikrosk.; malouglo rasipanje svetlosti
	Stepen kristalnost	Difr. X-zraka; NMR širokih linija; infacrv. spektrosk.; metode merenja gustine; merenje topote topljenja; itd.
	Orijentisanost molekula - reda 100 nm -	Dvojno prelamanje; difr. X-zraka; dihromizam; infacrv. dihromizam; itd.
Konformacija polimernog lanca i srednja vrednost molekulske mase		Rasipanje svetlosti u rastvorima; merenje viskoznosti, difuzije, centrifugisanje i osmo-metrija, itd.
	Stepen razgranatosti molekula	Hem. metode analize; infacrv spektr.; merenje svojstava rastvora
	Stepen umrežavanja	Bubrenje; merenje meh. svojs. itd.

I.3. Molekulska masa polimera

Molekulska masa je jednoznačna karakteristika pojedinog makromolekula; međutim, polimer je najčešće polidisperzni sistem sastavljen od makromolekula različitog stepena polimerizacije. Upravo zbog toga je potrebno taj sistem definisati pomoću dva statistička parametra: prosečne molekulske mase i raspodele molekulskih masa. Ali ni prosečna molekulska masa nije jednoznačno definisana, zbog svoje zavisnosti od eksperimentalnog metoda kojim se određuje.

U analizama se sreću četiri srednje (prosečne) molekulske mase:

- a) Srednja brojna molekulska masa, \overline{M}_n ,
- b) Srednja masena molekulska masa, \overline{M}_m ,
- c) Z-srednja molekulska masa, \overline{M}_Z i
- d) Srednja viskozimetrijska molekulska masa, \overline{M}_v .

Navedene srednje molekulske mase imaju sledeće definicione izraze [18,25,28]:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{W}{N} \quad (\text{I-2.})$$

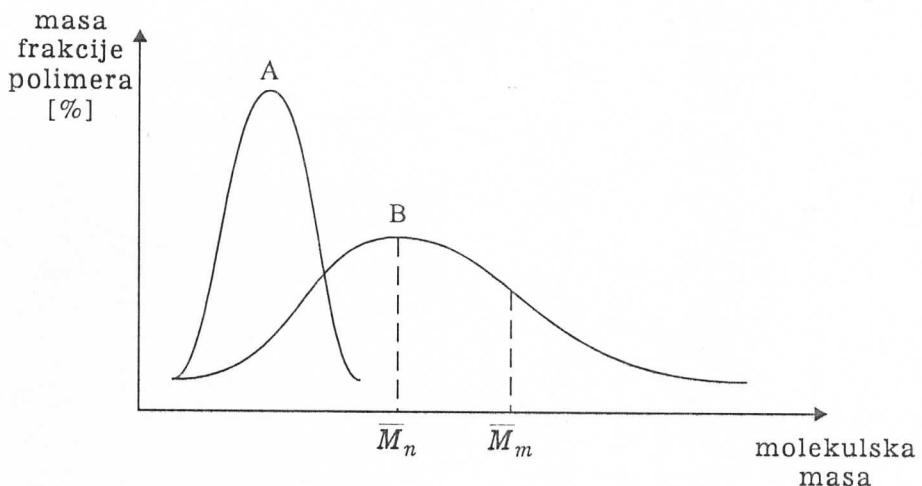
$$\overline{M}_m = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} \quad (\text{I-3.})$$

$$\overline{M}_Z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} \quad (\text{I-4.})$$

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (\text{I-5.})$$

gde su: N_i -broj molekula koji imaju masu M_i , N -ukupan broj molekula, W_i -masa svih molekula koji imaju, pojedinačno, molekulsku masu M_i , W -ukupna masa, a -konstanta.

Potpuniju predstavu o veličini makromolekula u polimeru daje kriva raspodele molekulskih masa, sl.12., koja se određuje frakcionisanjem polimera, određivanjem molekulske mase svake frakcije i učešćem (procentom) svake frakcije u masi uzorka.



Slika 12. Raspodela makromolekulskih masa [25,28]:

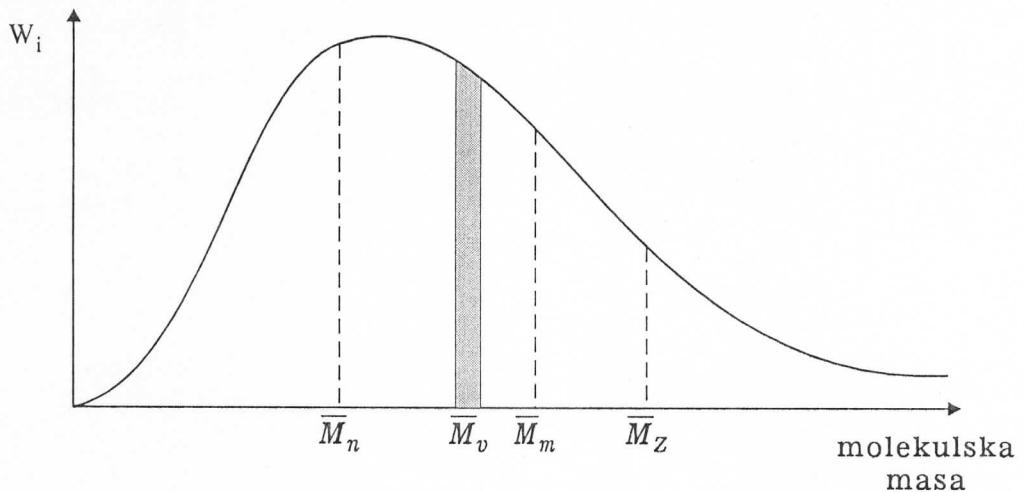
A-uska raspodela, karakteristična za neke biopolimere,
B-raspodela u sintetičkim polimerima.

Skicirani odnos, sl. 12., brojne srednje molekulske mase, \bar{M}_n , i masene srednje molekulske mase, \bar{M}_m , odgovara približno normalnoj statističkoj raspodeli molekulskih masa.

Polimeri imaju, obično, široku i nesimetričnu krivu raspodele molekulskih masa. Za bilo koji polidisperzni polimer srednje molekulske mase se raspoređuju po sledećem redosledu:

$$\bar{M}_Z > \bar{M}_m > \bar{M}_v > \bar{M}_n \quad (\text{I-6.})$$

i međusobno su jednake samo za monomolekulske frakcije polimera, sl. 13.



Slika 13. Raspodela molekulske mase u tipičnom polimeru [28]

Odnos $\overline{M}_m / \overline{M}_n$ može se uzeti kao polazna mera polidisperznosti polimera. \overline{M}_m i \overline{M}_n se međusobno razlikuju pošto molekuli daju različite doprinose u numeričkoj i masenoj raspodeli: niskomolekulske frakcije relativno su važnije u numeričkoj raspodeli, a visokomolekulske frakcije u masenoj raspodeli. Za sve polimere, kao što je već rečeno, važi da je $\overline{M}_m \geq \overline{M}_n$, a $\overline{M}_m \approx \overline{M}_n$ samo za monodisperzne polimere, npr. za biopolimere kojima se ostvaruju funkcije živih bića. Raspodele za koje je $1 < \overline{M}_m / \overline{M}_n < 2$ smatraju se uskim, a vrednost $\overline{M}_m / \overline{M}_n = 2$ odgovara normalnoj statističkoj raspodeli molekulskih masa. Taj odnos može da bude, međutim, 20, pa i više - do 50. Takođe je moguće postojanje više maksimuma u raspodeli, što se zapaža kod polimera dobijenih heterofaznim procesima, istovremenim različitim reakcijskim mehanizmima itd.

Vrednost srednje molekulske mase i stepen polidisperznosti, odnosno širina i tip krive raspodele molekulske mase polimera imaju veliki uticaj na njegova mehanička, fizička i hemijska svojstva.

II STATISTIČKI MODELI U ANALIZI POLIMERNIH MATERIJALA

II.1 Teorijske analize polimernih materijala

Prvobitne analize polimera, a u okviru fizike, bila su usmerena na proučavanje njihove strukture i mehaničkih, uglavnom elastičnih osobina, dok se sa izučavanjem transportnih i termodinamičkih osobina počelo nešto kasnije. Prvu fazu proučavanja polimera obeležava razvijanje eksperimentalnih metoda: rendgeno-strukturne analize [29-34], difrakcije neutrona [35,36], rasejanja svetlosti [37] itd., što je dato i tabelom 4. u prethodnoj glavi. Teorijske analize bivaju inicirane rezultatima eksperimentalnih istraživanja, pa se počinje sa analizama na bazi Fejmanovih dijagrama i funkcionalnih integrala [38], da bi se nakon toga najveća pažnja posvetila numeričkim metodama [39], koje su dovele do određenih rezultata, ali bez mogućnosti za određivanje nekih opštih zakonitosti u ponašanju polimera. Savremena fizika, u aktuelnom trenutku, preuzima ideju o postojanju analogije između termodinamičkog ponašanja polimera i kritičnih pojava kod faznih prelaza druge vrste, pa se koriste: razvoj Landaua po parametru uređenosti [40], teorija kritičnih koeficijenata i renormalizacione grupe [41]. Tu su, zatim, radovi o ravnotežnim [42] i transportnim [43-45] osobinama polimernih struktura, što, u celini uzev, predstavlja osnovu na kojoj je bazirana teorija polimera.

Svakako treba pomenuti izražen trend u teoriji polimera vezan za istraživanje helikoidalnih struktura - belančevina sa ATP grupama, koje zbog svoje translacione invarijantnosti omogućavaju primenu metoda za izučavanje kristalnih struktura. Predmet posebnog interesovanja u ovoj oblasti su solitonu u α -heliksima [46-55].

Strukturna raznolikost polimera uslovila je, što se vidi iz gore navedenog, korišćenje velikog broja metoda teorijske fizike, kao što su one vezane za teoriju kristala, tečne fluide, tečne kristale i amorfne strukture. Sem toga, zbog nepostojanja translacione invarijantnosti (impuls se ne održava) kod ogromne većine polimera, primenjuje se ideja slučajnih skokova i različitih raspodela, što omogućava usrednjavanje fizičkih karakteristika po slučajnim skokovima [56,57]. Svakako treba uzeti u obzir i pokušaje da se osobine polimera proučavaju metodom molekulskih orbitala [58,59], kao i rad u kome se neki polimeri tretiraju kao magnetno-feritni materijali [60].

U radovima [41, 61, 62] učinjen je interesantan pokušaj da se prelaskom na ekvivalentne pravilne rešetke dobije kvalitativna slika o dielektričnim osobinama polimera, koje se najčešće opisuju relacijama u kojima je zanemarena prostorna disperzija [63], što je posledica toga da kvaziimpuls ne predstavlja "dobar kvantni broj" upravo zbog nepostojanja translacione invarijantnosti. Zanemarivanje prostorne disperzije eliminiše strukturne probleme, i to je dobra strana ovog prilaza, ali uz postojanje jedne bitne manjkavosti koja se ogleda u nemogućnosti da se u okvirima tog prilaza opiše temperaturna zavisnost dielektrične permeabilnosti.

U [61] obrađen je model teorijskog opisivanja dielektrične permeabilnosti polimera baziran na razmatranju polimera kao jednodimenzionalne strukture, za koju se pretpostavlja da u njoj, pod dejstvom spoljašnjih polja, nastaju elementarna pobuđenja kolektivnog karaktera, te, usled translacione neinvarijantnosti, dolazi do slučajnih skokova elementarnih pobuđenja kroz strukturu. Dalje je, radi izostavljanja zavisnosti dielektrične permeabilnosti od impulsa, koji, zbog translacione neinvarijantnosti strukture, prestaje da bude relevantna karakteristika, izvršeno prevođenje (Furijeovim transformacijama) standardnog izraza za dielektričnu permeabilnost, kao funkcije frekvencije i impulsa, u konfiguracioni prostor, tj. dielektrična permeabilnost postaje funkcija slučajnih preskoka elementarnih pobuđenja. U istom radu su formulisana tri modela za srednju vrednost slučajnih preskoka elementarnih pobuđenja, u kojima su oni izraženi posredstvom strukturnih i dinamičkih parametara ekvivalentne strukture i predstavljaju funkciju temperature, a sam izraz za dielektričnu permeabilnost usrednjen je po normalnoj raspodeli, sa maksimumom na srednjem preskoku.

U ovoj disertaciji biće učinjen korak dalje u odnosu na rade [41, 42, 61, 62, 64, 65] u tom smislu što će na bazi statističkih rasuđivanja biti formulisana pravila za izračunavanje osnovnih karakteristika polimernih materijala. Razlog za upotrebu statistike je činjenica da su strukture polimernih materijala veoma raznovrsne, što predstavlja osnovnu teškoću pri analizama 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 translacione invarijantne strukture 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.

Svakodnevni porast broja struktura sa narušenom simetrijom, sa nejednakim razmacima između molekula i sa nejednakim molekulima, uzrokuje veoma velike, a ponekad i nepremostive teškoće pri teorijskom analiziranju ovakvih struktura. Iz tog razloga se smatra da je najpodesnije analizu polimernih struktura sprovesti prelaskom od neidealnih na statistički ekvivalentne idealne strukture, što može dati realnu procenu ponašanja neidealne strukture. Stoga će u ovoj disertaciji biti formulisana dva statistička

modela koji će dati kvalitativnu sliku karakteristika polimernih materijala čiji se molekuli nalaze na nejednakim rastojanjima i onih materijala koji su sačinjeni od molekula različitih masa. Pri tome, ovi modeli ne zahtevaju komplikovanu matematičku analizu, a daju realnu kvalitativnu sliku o ponašanju neidealnih struktura. Statistički modeli biće formulisani pomoću dva metoda:

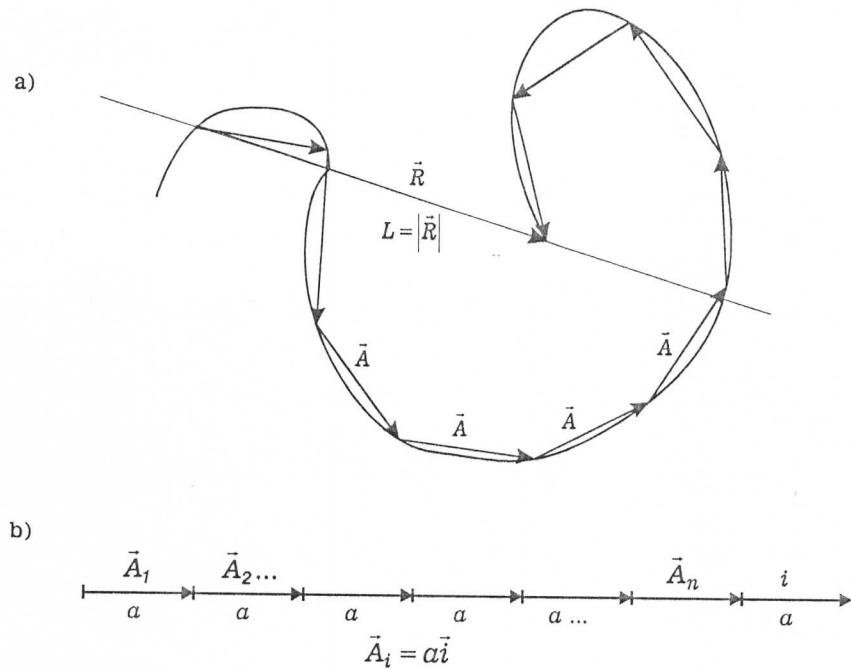
1. Metoda ekvivalentne idealne rešetke i
2. Metoda stohastičke i dinamičke raspodele masa.

II.2 Metod ekvivalentne idealne rešetke

Ideja koja će poslužiti kao osnova formulacije statističkog modela ogleda se u zamenjivanju realne polimerne strukture fizički ekvivalentnom jednodimenzionalnom strukturuom, u kojoj će se definisati veličina analogna konstanti rešetke u idealnoj jednodimenzionalnoj rešetki, kao i veličina koja će biti analogna dužini jednodimenzionalnog makromolekulskog lanca. Pri tome se polazi od pretpostavke [61] da za svaki polimer postoje u fizičkom smislu individualizovani elementi strukture dužine A, međusobno povezani izvesnim silama usled čega dolazi do kolektivizacije pobuđenja u polimernoj strukturi, gde pomenuti elementi mogu biti delovi luka ili, u slučaju spiralne konformacije, koraci spirale, pa i neki prostorno komplikovаниji oblici.

Svojstvo elementa da se pobuđuje spoljašnjim dejstvima određene energije potiče upravo od pomenute fizičke individualizovanosti, a tipičan primer je O-H-O veza kod feroelektrika, kod kojih se pobuđenje sastoji u tunelovanju protona iz jedne jame simetričnog potencijala u drugu. Ove veze predstavljaju ishodište feroelektričnih osobina, ali se može naići na situaciju da je njihov raspored takav da se u okviru trodimenzionalne strukture obrazuje substruktura odgovorna za feroelektrični fenomen, pri čemu substruktura poseduje nižu dimenzionalnost, odnosno može da bude jedno ili dvodimenzionalna. Model koji se koristi kod analize polimera ima za polaznu pretpostavku da su posmatrani elementi relativno mali (reda 10^{-9}m) i da se mogu tretirati kao sećice odgovarajućih elementarnih lukova na koje je izdeljena strukturno komplikovana prostorna kriva koja predstavlja konformaciju molekula. Dalje se pretpostavlja da su pomenute sećice vektori jednakih intenziteta: $\vec{A}_i = A\vec{a}_i$. Suma ovih vektora, $\vec{R} = \sum \vec{A}_i$, ima intenzitet $L = |\vec{R}|$ (sl. 14). Ekvivalentna jednodimenzionalna struktura ima dužinu L u kojoj je sadržan određen broj dužina A, a za pravac jednodimenzionalne strukture se, ovde, uzima pravac rezultujućeg vektora \vec{R} .

Treba naglasiti da model dat u [61] predstavlja idealizaciju polimerne konfiguracije. Naime, tu je uzeto da su sve projekcije vektora \vec{A} (slika 14.) na zadati pravac jednake, s tim da su ekstremno velike i ekstremno male vrednosti odbačene.



Slika 14. Prikaz jednodimenzionalnog modela [61]:

- a) prostorno zakriviljena konformacija i
- b) idealna pravolinjska konformacija.

U graničnom slučaju, kod idealne pravolinjske strukture, veličina A korespondirala bi konstanti rešetke a , a L dužini pravolinjskog lanca. Sa slike se može uočiti da odnos L/A opada ukoliko zakriviljenost konformacije raste. Još treba pomenuti pitanje samerljivosti veličina L i A , pošto je evidentno da A ne mora da se sadrži ceo broj puta u L , uz konstataciju da posledice nesamerljivosti neće biti uzete u obzir pošto se radi o ispitivanju optičkih (dugotalasnih) fenomena. Važno je, takođe, uočiti da određivanje odnosa L/A (eksperimentalno-teorijski) za ekvivalentni model može dati informaciju o stepenu složenosti konformacije makromolekula.

Analitičko određivanje konstante ekvivalentne rešetke i dužine lanca predstavlja veliku teškoću usled ogromnog varijeteta konformacionih formi makromolekulskog lanca, te se, zbog toga, veličine A i L tretiraju kao fenomenološki parametri.

U ovoj disertaciji koristiće se izložena osnovna ideja o zameni raznovrsnih konfiguracija ekvivalentnom jednodimenzionalnom strukturu. Treba istaći da se ovde radi o idealizovanom modelu, gde se pretpostavlja da se svi molekuli ekvivalentne jednodimenzionalne rešetke nalaze na jednakim rastojanjima. Ovakva stroga idealizacija je veoma retka, pa će u ovoj tezi biti razmatran mnogo realističniji raspored molekula u jednodimenzionalnoj ekvivalentnoj rešetki, a to je, da su molekuli raspoređeni na nejednakim rastojanjima. Napredak u odnosu na prethodno izloženi model učinjen je tako što se na bazi statističkih rasušivanja formuliše pravilo za izračunavanje srednje vrednosti projekcije vektora \bar{A} , odnosno srednjeg rastojanja između molekula, na osnovu koje je moguće računati karakteristike polimera. S toga je posebno važno izračunati srednju vrednost ovog rastojanja.

II.2.1 Srednja vrednost projekcije vektora \bar{A}

Cilj metoda statistički ekvivalentne idealne rešetke je da se od neidealne jednodimenzionalne strukture, u kojoj su razmaci između molekula nejednaki, pređe na ekvivalentnu jednodimenzionalnu strukturu sa jednakim razmacima, pri čemu se uzima da su molekulske mase jednake, primenom statističkih zakonitosti. Metod je sličan Boltzmanovom metodu koji određuje raspodelu molekula po energetskim nivoima. Ovde će se najpre formulisati statistička verovatnoća koja prebrojava molekule po različitim dužinskim razmacima. Na osnovu nje biće pronađeno srednje rastojanje između molekula, odnosno srednja vrednost projekcije vektora \bar{A} . To rastojanje se uzima kao konstanta statistički ekvivalentne idealne rešetke.

Dužinu ekvivalentnog molekulskog lanca označićemo, kao i u prethodnom modelu, sa L , a elementarno (minimalno) međumolekulska rastojanje biće označeno sa a . U svetu modela koji se koristi i koji je opisan u II.2, rastojanje a može da predstavlja minimalnu projekciju vektora \bar{A} na zadati pravac. Preko minimalnog rastojanja a , L se može izraziti kao:

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

Ovde se a priori prepostavlja da su duži L i a samerljive, što znači da je N ceo broj.

Realna rastojanja između susednih molekula (realne vrednosti projekcije vektora \bar{A}) biće označena sa A_n i biće prepostavljeno da ona predstavljaju celobrojni umnožak elementa dužine a , tj.:

$$A_n = na; \quad n = 1, 2, 3, \dots, N \quad (\text{II-2.})$$

I ovde se radi uprošćavanja analize uvodi prepostavka da je $\min A_n \equiv A_1 \equiv a$, dok je $\max A_n \equiv A_N \equiv Na \equiv L$. Pošto su $A_n \geq a$, očigledno je da je broj molekula u lancu (broj realno postojećih projekcija vektora \bar{A}), koji će biti označen sa $v+1$, manji ili najviše jednak broju $N+1$, tj. važi uslov:

$$v \leq N \quad (\text{II-3.})$$

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

$$\sum_{n=1}^N A_n N_n = L \quad (\text{II-4.})$$

Pri čemu neki od brojeva N_n mogu biti jednaki nuli. Samo ako su svi $N_n = 1$ i svi $A_n = a$ u sumi (II-4.), nijedan član nije jednak nuli.

Broj projekcija monomera, ν , može se izraziti preko N_n kao:

$$\sum_{n=1}^N N_n = \nu \quad (\text{II-5.})$$

Pri ovome, kao i u (II-4.), neki od brojeva N_n mogu biti jednaki nuli.

Na osnovu uvedenih pojmove može se izračunati srednja vrednost međumolekulskog rastojanja A_n , ili srednja vrednost projekcije vektora \vec{A} . Primjenjuje se statističko rezonovanje u duhu Boltzmanove statistike, a to znači da će se ispitivati statistička verovatnoća raspodele molekula po različitim rastojanjima. Ova verovatnoća se na osnovu opisane slike polimernog lanca daje preko poznate Stirlingove formule u obliku:

$$P = \frac{\nu!}{N_1! N_2! \dots N_n!} \approx \frac{\nu^\nu}{\prod_{n=1}^N N_n^{N_n}} \quad (\text{II-6.})$$

Najverovatnije (srednje) rastojanje se, s obzirom na (II-4.) i (II-5.), određuje iz ekstremuma funkcije:

$$\phi = \ln P - \alpha\nu - \beta L \quad (\text{II-7.})$$

Ovde su α i β neodređeni Lagranževi množitelji. S obzirom na (II-4.), (II-5.) i (II-6.) sledi:

$$\phi = \nu \ln \nu - \sum_{n=1}^N N_n \ln N_n - \alpha \sum_{n=1}^N N_n - \beta \sum_{n=1}^N A_n N_n \quad (\text{II-8.})$$

Variranjem funkcionala ϕ po brojevima N_n i izjednačavanjem varijacije sa nulom, dobija se najverovatnija raspodela. Pošto je:

$$\delta\phi = - \sum_{n=1}^N (1 + \ln N_n + \alpha + \beta A_n) \delta N_n \quad (\text{II-9.})$$

sledi:

$$N_n = e^{-(\alpha+1)-\beta A_n} \quad (\text{II-10.})$$

Iz uslova (II-5.) može se odrediti množitelj α . Zamenom (II-10.) u (II-5.) dolazi se do:

$$e^{-(\alpha+1)} = \frac{\nu}{\sum_{n=1}^N e^{-\beta A_n}} \quad (\text{II-11.})$$

Pa je najverovatnija raspodela data sa:

$$N_n = \nu \frac{e^{-\beta A_n}}{\sum_{n=1}^N e^{-\beta A_n}} \quad (\text{II-12.})$$

Na osnovu dobijenog rezultata vidi se da je verovatnoća da međumolekulsko rastojanje iznosi A_n , data sa:

$$W_n = \frac{N_n}{\nu} = \frac{e^{-\beta A_n}}{\sum_{n=1}^N e^{-\beta A_n}} = \frac{e^{-\beta a n}}{\sum_{n=1}^N e^{-\beta a n}} \quad (\text{II-13.})$$

Srednja vrednost međumolekulskog rastojanja, $\bar{A}_n \equiv \lambda$, dobija se kao matematičko očekivanje veličina A_n po verovatnoćama W_n , što se s obzirom na (II-2.), svodi na:

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

odakle je:

$$\bar{A}_n = a \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta a}} - \frac{N e^{-\beta a N}}{1 - e^{-\beta a N}} \right] = a \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta a}} - \frac{\frac{L}{a} e^{-\beta L}}{1 - e^{-\beta L}} \right] \quad (\text{II-14.})$$

Parametar β , koji ima dimenziju recipročne dužine, određuje se zamenom (II-12.) u (II-4.). Tako se dolazi do relacije:

$$\nu \frac{\sum_{n=1}^N A_n e^{-\beta A_n}}{\sum_{n=1}^N e^{-\beta A_n}} = L; \quad A_n = n a \quad (\text{II-15.})$$

Ako se uvede odnos:

$$\frac{N}{\nu} = \rho \geq 1 \quad (\text{II-16.})$$

gde je ρ fenomenološki parametar koji se za svaki lanac može odrediti na osnovu poznavanja broja monomera u lancu, $\nu+1$, dužine L i minimalne projekcije monomera.

Iz relacije (II-15.) dobija se transcendentna jednačina:

$$\frac{1}{e^x - 1} - \frac{1}{e^{Nx} - 1} = \rho - 1; \quad x = a\beta \quad (\text{II-17.})$$

iz koje se određuje parametar β .

Ako se uzme da je $N \gg 1$, onda se (II-17.) svodi na:

$$\beta = \frac{1}{a} \ln \frac{\rho}{\rho - 1} \quad (\text{II-18.})$$

U istoj aproksimaciji, $\frac{N}{e^{-Na\beta} - 1} \approx 0$, za srednje vrednosti projekcije dobija se veoma jednostavan izraz, koji se može eksperimentalno odrediti:

$$\bar{A}_n \equiv \lambda \approx \rho a \quad (\text{II-19.})$$

Dobijena vrednost, kao što se vidi, predstavlja konstantu statistički ekvivalentnog idealnog jednodimenzionalnog lanca.

Na osnovu (II.13) i (II.19) biće ispitane srednje vrednosti međumolekulske potencijala u ekvivalentnoj rešetki i analizirane posledice koje proističu iz vrednosti usrednjениh potencijala. Takođe treba još jednom, na kraju, istaći da se na osnovu ovog metoda mogu opisati karakteristike polimernih materijala za koje se prepostavlja da su oblika jednodimenzionalnih lanaca.

II.3 Metod stohastičke i dinamičke raspodela masa

Ovaj drugi metod će poslužiti za analizu struktura koje su sastavljene od molekula nejednakih masa, a koji se nalaze na jednakim rastojanjima, tako što će biti pronađena najverovatnija raspodela masa. Metod se sastoji iz dva dela. U prvom delu biće nađena stohastička raspodela masa na bazi uslova održanja mase i održanja ukupnog broja molekula. Drugi deo posvećen je analizi dinamičke raspodele masa uz uslove održanja ukupne energije i ukupnog broja molekula. Pri ovome se podrazumeva održanje ukupne oscilatorne energije ovakve heterogene smeše.

II.3.1 Stohastička raspodela masa

Posmatra se smeša sa N molekula. Ukupna masa smeše je μ . Mase molekula su međusobno različite, ali se svaki od njih može predstaviti kao celobrojni umnožak neke elementarne mase m_0 . Očigledno je da je m_0 blisko atomskoj jedinici mase, $m_0 \approx 1,67 \times 10^{-27}$ kg. Na osnovu ovoga, molekulske mase M_ν , se mogu predstaviti kao:

$$M_\nu = \nu \cdot m_0; \quad \nu = 1, 2, 3, \dots, \nu_{max} \quad (\text{II-20.})$$

Gornja granica indeksa ν , tj. ν_{max} , određuje se na osnovu granične pretpostavke da cela posmatrana struktura predstavlja jedan jedini gigantski molekul sa masom μ . Odavde sledi:

$$\nu_{max} = \frac{\mu}{m_0} > N \quad (\text{II-21.})$$

Broj molekula sa masom M_ν biće označen sa N_ν . S obzirom na ovo, važi sledeća relacija:

$$\sum_{\nu=1}^{\nu_{max}} N_\nu M_\nu = \mu \quad (\text{II-22.})$$

Takođe je očigledna relacija:

$$\sum_{\nu=1}^{\nu_{max}} N_\nu = N \quad (\text{II-23.})$$

Pre dalje analize podesno je uvesti takvu masu M_0 koja se N puta sadrži u ukupnoj masi strukture μ . Znači:

$$M_0 = \frac{\mu}{N} \quad (\text{II-24.})$$

Iz dobijenog izraza se vidi da M_0 na izvestan način predstavlja aritmetičku sredinu molekulskih masa koje su zastupljene u heterogenoj smeši.

Stohastička raspodela masa za opisani slučaj tražiće se metodama statističke fizike, a to znači da treba formirati statističku verovatnoću sistema molekula, koja predstavlja broj mikrostanja kojima se realizuje opisano makrostanje. Koristeći Stirlingovu formulu, statistička verovatnoća se može pisati kao:

$$P = \frac{N!}{\prod_{\nu=1}^{\nu_{max}} N_{\nu}!} \approx \frac{N^N}{\prod_{\nu=1}^{\nu_{max}} N_{\nu}^{N_{\nu}}} \quad (\text{II-25.})$$

S obzirom na uslove održanja (II-22.) i (II-23.), treba formirati funkcional:

$$\phi = \ln P - \alpha N - \beta \mu = N \ln N - \sum_{\nu=1}^{\nu_{max}} (N_{\nu} \ln N_{\nu} + \alpha N_{\nu} + \beta N_{\nu} M_{\nu}) \quad (\text{II-26.})$$

varirati ga po N_{ν} i varijaciju izjednačiti sa nulom. Tako se dobija najverovatnija raspodela masa. Lagranžovi množitelji α i β naknadno se određuju iz (II-22.) i (II-23.).

Ako se varijacija ϕ izjednači sa nulom, dobija se:

$$N_{\nu} = e^{-(\alpha+1)-\beta M_{\nu}} \quad (\text{II-27.})$$

Ako (II-27.) uvrstimo u (II-23.), dobija se:

$$W_{\nu} = \frac{N_{\nu}}{N} = \frac{e^{-\beta M_{\nu}}}{\sum_{\nu=1}^{\nu_{max}} e^{-\beta M_{\nu}}} \quad (\text{II-28.})$$

Da bi se odredio koeficijent β , vrednost N_{ν} iz (II-28.) uvrstiće se u (II-22.). Tako se dobija:

$$\frac{d}{d\beta} \ln \sum_{\nu=1}^{\nu_{max}} e^{-\beta M_{\nu}} = -M_0 \quad (\text{II-29.})$$

Na ovom mestu upotrebiće se kontinualna aproksimacija:

$$M_{\nu} \rightarrow M; \quad \sum_{\nu=1}^{\nu_{max}} \rightarrow \int_0^{\infty} dM \quad (\text{II-30.})$$

Ovde je M kontinualna varijabla koja se menja u intervalu $[0, \infty)$. Na osnovu (II-30.) relacija (II-29.) postaje:

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

odakle sledi:

$$\beta = \frac{1}{M_0} \quad (\text{II-31.})$$

Ako se β uvrsti u (II-28.) i u dobijenom izrazu izvrši kontinualna aproksimacija (II-30.), dobija se verovatnoća raspodele mase u obliku:

$$W(M) = \frac{1}{M_0} e^{-\frac{M}{M_0}}; \quad \int_0^\infty W(M) dM = 1 \quad (\text{II-32.})$$

Najverovatniju masu posmatranog sistema dobijamo kao matematičko očekivanje mase M po verovatnoćama $W(M)$, tj.:

$$M_s = \int_0^\infty M W(M) dM = M_0 = \frac{\mu}{N} \quad (\text{II-33.})$$

Kao što se vidi, ako se problem raspodele mase razmatra čisto stohastički, a to znači bez uvođenja bilo kakvih karakteristika sistema u račun, onda je najverovatnija masa M_s upravo jednaka masi M_0 koja predstavlja količnik ukupne mase sistema i broja molekula u sistemu. Ovaj rezultat biće u daljem korišćen da bi se odredila realna dinamička raspodela mase posmatranog heterogenog sistema.

Na kraju ovog dela celishodno je prokomentarisati rezultat (II-33.). Ovaj rezultat je dobijen na bazi čisto probabiličkog pristupa (bez uključivanja dinamičkih parametara), pa zahteva izvesna objašnjenja koja bi ga bliže povezala sa realnošću. U tom cilju možemo izvesti sledeći misaoni eksperiment. Iz rezervoara molekula u kome su sve mase zastupljene u beskonačno velikom broju, izvlače se veoma veliki broj puta uzorci mase μ sa brojem molekula N , pa se prebrojava koliko kojih molekula ima u kom uzorku. Srednji rezultat ovog velikog broja merenja (prema dobijenom rezultatu (II-33.)) bio bi sledeći: najveći broj uzoraka sastavljen je od molekula približno jednakih masa, čija je veličina μ/N . Ovaj stohastički rezultat odgovara onome što srećemo u prirodi, a to je da je najveći broj prirodnih sistema obrazovan od molekula jednakih masa (kristali, mnogi gasovi itd.).

II.3.2 Dinamička raspodela masa

Prepostavljemo da heterogena smeša koja je stohastički analizirana u prethodnom paragrafu, predstavlja čvrstu supstancu 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 naglašeno, sistem ne može analizirati metodama teorije translatorno invarijantnih struktura, ovde će biti analiziran statistički.

Pre nego što se pređe na dalju analizu, definisće se modelna energija molekula. Pošto molekul osciluje, njegova oscilatorna energija je:

$$E_{osc.} = M_\nu \frac{\dot{u}^2 + \Omega^2 u^2}{2} \quad (\text{II-34.})$$

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

U okviru modela koji se predlaže veličina $\frac{\dot{u}^2 + \Omega^2 u^2}{2}$ zamenjuje se kvadratom brzine stvaranja supstance koja se statistički posmatrano može predstaviti kao odnos ukupne energije utrošene za stvaranje čvrste supstance $Q_c = N\theta_c$ i ukupne mase supstance koja se, stohastički posmatrano, a prema rezultatima prethodnog paragrafa, može predstaviti kao $\mu = NM_s$. Znači:

$$\frac{\dot{u}^2 + \Omega^2 u^2}{2} \rightarrow \frac{Q_c}{\mu} = \frac{\theta_c}{M_s} \quad (\text{II-35.})$$

Smatrajući da molekul mase M_ν može da zauzme na različitim temperaturama takve nivo energije koji predstavljaju celobrojni umnožak veličine $M_\nu \theta_c / M_s$, za modelnu energiju oscilatora u daljem izlaganju koristimo izraz:

$$E_{osc.} \rightarrow E_{\nu k} = M_\nu \frac{\theta_c}{M_s} k; \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{II-36.})$$

Broj molekula koji poseduju energiju $E_{\nu k}$ označićemo sa $n_{\nu k}$. Pošto je broj molekula mase M_ν jednak N_ν , očigledno je da važi:

$$\sum_k n_{\nu k} = N_\nu \quad (\text{II-37.})$$

Ukupna unutrašnja energija podsistema koji sačinjavaju molekuli mase M_ν biće označena sa:

$$\mathbf{U}_\nu = \sum_k E_{\nu k} n_{\nu k} \quad (\text{II-38.})$$

Statistička verovatnoća podsistema molekula mase M_ν , data je sa:

$$P_\nu = \frac{N_\nu !}{\prod_k n_{\nu k} !} \approx \frac{N_\nu^{N_\nu}}{\prod_k n_{\nu k}^{n_{\nu k}}} \quad (\text{II-39.})$$

Najverovatniju raspodelu molekula dobijamo variranjem funkcionala:

$$\phi_\nu = \ln P_\nu - \alpha_\nu N_\nu - \gamma u_\nu = N_\nu \ln N_\nu - \sum_k (n_{\nu k} - \ln n_{\nu k} + \alpha_\nu n_{\nu k} + \gamma E_{\nu k} n_{\nu k}) \quad (\text{II-40.})$$

Tako nalazimo:

$$n_{\nu k} = e^{-(\alpha_\nu + 1)} e^{-\gamma E_{\nu k}} \quad (\text{II-41.})$$

Ako se (II-41.) uvrsti u (II-37.), dobija se:

$$\frac{n_{\nu k}}{N_\nu} = W_{\nu k} = \left(1 - e^{-\gamma \theta_C \frac{M_\nu}{M_s}} \right) e^{-\gamma \theta \frac{M_\nu}{M_s} k} \quad (\text{II-42.})$$

Lagranžev množitelj γ predstavlja recipročnu vrednost temperature, tj.:

$$\gamma = \frac{1}{\theta} = \frac{1}{k_B T} \quad (\text{II-43.})$$

Ako se (II-43.) uvrsti u (II-42.) dolazi se do sledećeg izraza koji karakteriše verovatnoću da molekul mase M_ν na temperaturi θ ima energiju $E_{\nu k}$:

$$\frac{n_{\nu k}}{N_\nu} = W_{\nu k} = \left(1 - e^{-\frac{\theta_C M_\nu}{\theta M_s}} \right) e^{-\gamma \frac{\theta_C M_\nu}{\theta M_s} k} \quad (\text{II-44.})$$

Kao i u prethodnom paragrafu, precićemo na kontinuirane varijable:

$$\frac{M_\nu}{M_s} \rightarrow \frac{M}{M_s} \equiv y; \quad y \in [0, \infty); \quad k \rightarrow x; \quad x \in [0, \infty); \quad W_{\nu k} \rightarrow W(y, x) \quad (\text{II-45.})$$

pa formula (II-44.) postaje:

$$W(y, x) = \left(1 - e^{-\frac{\theta_C}{\theta} y} \right) e^{-\frac{\theta_C}{\theta} x y} \quad (\text{II-46.})$$

Ako se uzme da je:

$$\frac{\theta_C}{\theta} \ll 1 \quad (\text{II-47.})$$

za verovatnoću dobijamo približan izraz:

$$W(y, x) = \frac{\theta_c}{\theta} y e^{-\frac{\theta_c}{\theta} xy} \quad (\text{II-48.})$$

Varijabla x odrediće se iz zahteva da bude:

$$\int_0^{\infty} W(x, y) dy = 1 \quad (\text{II-49.})$$

i s obzirom na (II-48.) sledi:

$$x = \sqrt{\frac{\theta}{\theta_c}} = \sqrt{\frac{T}{T_c}} \quad (\text{II-50.})$$

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

$$W(y) = \frac{T_c}{T} y e^{-y\sqrt{\frac{T_c}{T}}} ; \quad y = \frac{M}{M_s} \quad (\text{II-51.})$$

Nađena raspodela masa biće iskorišćena da se nađu srednje vrednosti nekih relevantnih fizičkih karakteristika heterogenog sistema na visokim temperaturama.

III DINAMIČKE I TERMODINAMIČKE KARAKTERISTIKE POLIMERA NA BAZI STATISTIČKIH MODELA

III.1. Efektivna masa, brzina zvuka i Hukova konstanta elastičnosti

Predmet naših analiza su polimerne strukture koje predstavljaju smešu molekula koji se nalaze na različitim međusobnim rastojanjima (strukture sa narušenom simetrijom). Značajno je ispitati međumolekulske sile, odnosno potencijale u ovakvim strukturama jer je na osnovu njih moguće odrediti neke važne karakteristike polimernih struktura.

Da bi se bolje shvatilo međumolekulske dejstvo, biće dat kratak opis međumolekulske sila koje vladaju između molekula na različitim rastojanjima [24,25,66-70].

Utvrdjivanje ili procena makroskopskih osobina materije na osnovu njenih mikroskopskih svojstava, tj. hemijske strukture, veoma je složen problem. Ovde bi se mogla napraviti distinkcija između dve grupe makroskopskih osobina:

- Prva grupa obuhvata osobine nastale uzajamnim delovanjem velikog broja molekula, koje se opažaju samo kada svi molekuli podležu istom procesu; u tom slučaju se osobine molekula mogu meriti, skoro neizmenjene, samo na većoj skali - tipičan primer su spektroskopske osobine koje se mogu direktno tumačiti na osnovu svojstava pojedinog molekula.
- Druga grupa obuhvata osobine nastale uz različit doprinos svakog pojedinog molekula, pa stoga može da se kaže da one predstavljaju statistički prosek s obzirom na sve posmatrane molekule - takve su npr. termodinamičke i transportne osobine kao unutrašnja energija, entropija, toplotni kapacitet, difuzija, prenos toplote itd.

Između molekula deluju određene sile, koje mogu postati jake na malim udaljenostima. Najjača međumolekulska sila je elektrostaticka privlačna sila između suprotno nai elektrisanih jona, kao npr. u kristalu natrijum-hlorida.

Neutralni molekuli drže se zajedno zahvaljujući dejstvu tzv. van der Valsovih sile. Između nepolarnih molekula ove sile mogu biti vrlo slabe, dok su jače izražene između

neutralnih ali polarnih molekula. Jedan deo takvog polarnog molekula ima delimično pozitivno, a drugi delimično negativno nanelektrisanje, pa takav molekul poseduje dipolni moment. U zavisnosti od veličine dipola i međusobne udaljenosti, suprotno nanelektrisani krajevi dipola međusobno će se privlačiti većom ili manjom silom. Unošenjem u spoljno električno polje, svi će dipoli težiti da se postave u istom smeru, tako da to omogućava eksperimentalno merenje dipolnog momenta.

Naročitu vrstu međumolekulske sila predstavlja vodonična veza, koja karakteriše niz supstanci u čvrstom i tečnom stanju i utiče na njihove osobine. Tu vezu mogu da stvore molekuli u kojima je vodonik vezan sa atomima elemenata iz druge periode periodnog sistema D.I.Mendeljejeva. Ako se u blizini takvih molekula nađu atomi sa slobodnim, odnosno nezavisnim elektronima, oni mogu da daju elektrone vodonikovom atomu stvarajući parcijalnu hemijsku vezu, koja je znatno slabija od pravih hemijskih veza, ali je jača od veza nastalih pod uticajem van der Valsovih sila. Osim što može delovati kao međumolekulska sila, vodonikova veza se javlja i unutar molekula.

Međumolekulske sile, veličina molekula i njihov oblik odlučuju, osim već pomenutih, i o mnogim drugim osobinama materije: načinu slaganja u kristale, elastičnosti, tvrdoći, brzini difuzije molekula kroz različite materijale, sposobnosti stvaranja emulzija itd.

Preko međumolekulske sila moguće je opisati i potencijale. Stepeni potencijali se vrlo često pojavljuju u polimernim sistemima. Kulonovski potencijal je tipa $1/r$, gde je r rastojanje između dva atoma. U teoriji molekularnih kristala pojavljuje se dipol-dipolni potencijal koji je tipa r^{-3} . Zbog toga će u ovom delu rada biti ispitane srednje vrednosti stepenih potencijala u ekvivalentnoj rešetki.

Primenom statističkog modela izloženog u poglavlju II.2, tj. koristeći nađenu verovatnoću (II-13.) analiziraćemo međumolekulske potencijale struktura sa nejednakim razmacima između molekula. Za strukture sa nejednakim razmacima, potencijali će biti određeni kao matematičko očekivanje po verovatnoćama (II-13.). Na osnovu ovako određenih izraza za potencijale, tj. njihovih srednjih vrednosti, mogu se izvesti zaključci kako nejednaki razmaci utiču na transfer pobuđenja, na brzinu zvuka i na elastične osobine polimernih struktura.

Kao prvi ilustrativni primer posmatraćemo kulonovski potencijal u aproksimaciji najbližih suseda, sl. 15.:

$$V_{cn} = -V_0 \frac{1}{A_n}; \quad V_0 > 0 \quad (\text{III-1.})$$

Izabrani primer je ilustrativan uglavnom u matematičkom smislu jer je za kulonovski potencijal aproksimacija najbližih suseda veoma gruba aproksimacija. Srednja vrednost (III-1.) po verovatnoćama (II-13.) data je sa:

$$\bar{V}_{cn} = \sum_{n=1}^N V_{cn} W_n = -V_0 \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{A_n} e^{-\beta A_n}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta A_n}} = V_0 \frac{\int d\beta \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta A_n}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta A_n}} \quad (\text{III-2.})$$

Pošto je $A_n = na$, suma u imeniocu (III-2.) je geometrijska progresija, pa je dalji račun veoma jednostavan. Za srednju vrednost dobija se:

$$\bar{V}_{cn} = -\frac{V_0}{a} \frac{\ln \rho}{\rho - 1} \quad (\text{III-3.})$$

Ako je $\rho \approx 1$ (mala deformacija rastojanja), iz (III-3.) sledi:

$$\bar{V}_{cn}(\rho \approx 1) = -\frac{V_0}{a} \quad (\text{III-4.})$$

dok je za $\rho >> 1$ (velika deformacija rastojanja):

$$\bar{V}_{cn}(\rho >> 1) \approx -\frac{V_0}{a} \frac{\ln \rho}{\rho} \quad (\text{III-5.})$$

Kao što se vidi, u jako deformisanim strukturama ($\rho >> 1$) kulonovski potencijal postaje znatno pliči od kulonovskog potencijala u idealnoj strukturi sa konstantom rešetke a .

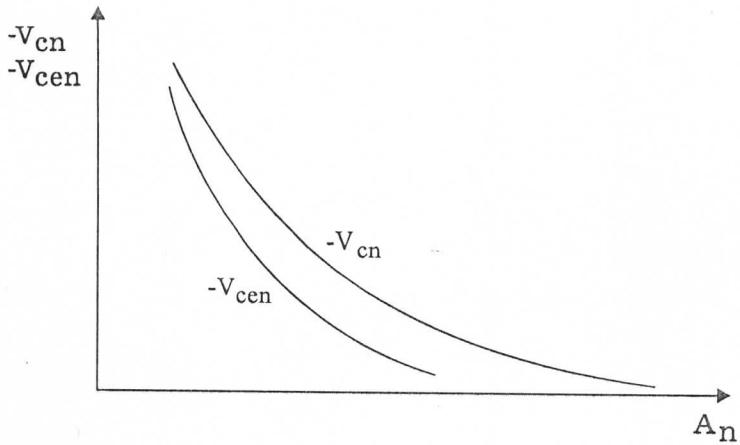
Za ekranirani kulonovski potencijal, sl. 15.:

$$V_{cen} = -V_0 \frac{1}{A_n} e^{-\frac{A_n}{A_0}} \quad (\text{III-6.})$$

aproksimacija najbližih suseda, koja se koristi u (III-6.) fizički je opravdana. Zato ćemo izračunati srednju vrednost ovog potencijala u strukturi sa nejednakim razmacima, tj.:

$$\bar{V}_{cen} = \sum_{n=1}^{\infty} V_{cen} W_n = V_0 \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \int d\beta' e^{-\beta' A_n}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta A_n}} ; \quad (\text{III-7.})$$

$$\beta' = \beta + \frac{1}{A_0}$$



Slika 15. Ilustracija promene neekraniranog, V_{cn} , i ekraniranog, V_{cen} , kulonovskog potencijala sa rastojanjem [71].

Posle elementarnog računa dolazi se do rezultata:

$$\bar{V}_{cen} = \frac{V_0}{a} \frac{1}{\rho-1} \ln \left[1 - \left(1 - \frac{1}{\rho} \right) e^{-\frac{a}{A_0}} \right] \quad (\text{III-8.})$$

Dobijeni izraz ispitivaćemo za dva granična slučaja: kada je $\rho \approx 1$ i kada je $\rho \gg 1$

Za slučaj $\rho \approx 1$, iz (III-8.) se primenom Lopitalove teoreme dolazi do rezultata:

$$\bar{V}_{cen}(\rho \approx 1) = -\frac{V_0}{a} e^{-\frac{a}{A_0}} \quad (\text{III-9.})$$

Ako je $\rho \gg 1$, tj. ako je rešetka jako deformisana, onda iz (III-8.) sledi:

$$\bar{V}_{cen} \approx \frac{V_0}{a} \frac{1}{\rho} \ln \left(1 - e^{-\frac{a}{A_0}} \right) \quad (\text{III-10.})$$

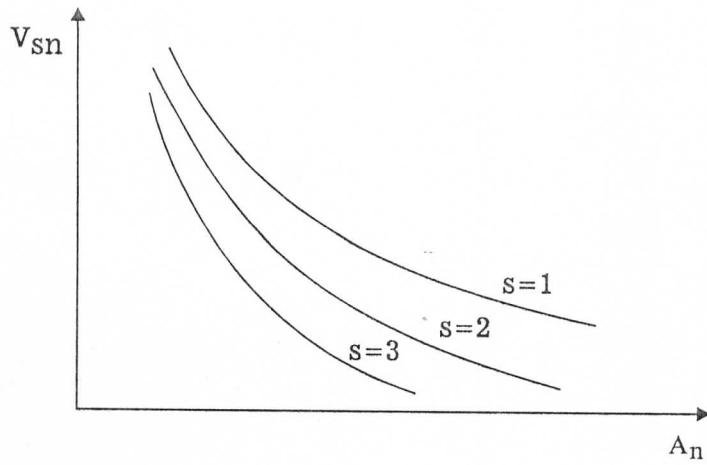
što se, uz pretpostavku $e^{-\frac{a}{A_0}} \ll 1$, svodi na:

$$\bar{V}_{cen}(\rho \gg 1) = -\frac{V_0}{a} \frac{1}{\rho} e^{-\frac{a}{A_0}} \quad (\text{III-11.})$$

Vidi se da i ovde jaka deformacija čini potencijal pličim u odnosu na idealnu strukturu sa konstantom rešetke a . Takođe treba zapaziti da u formulama (III-5.) i (III-11.), pri $\rho \gg 1$, konstanta a idealne rešetke prelazi u $\lambda = a\rho$, za koje smo videli da je konstanta statistički ekvivalentne idealne rešetke.

Razmotrićemo sada stepeni potencijal opštег tipa, sl. 16.:

$$V_{sn} = \frac{V_0}{A_n^s}; \quad s > 0 \quad (\text{III-12.})$$



Slika 16. Ilustracija promene stepenog potencijala, V_{sn} , u zavisnosti od rastojanja i vrednosti s.

Proračun srednje vrednosti ovog potencijala zahteva niz aproksimacija, koje su shvatljivije u graničnim slučajevima $\rho \approx 1$ i $\rho \gg 1$.

Ako je $\rho \approx 1$, sledi $\frac{\rho}{\rho-1} \rightarrow \infty$; $a\beta = \ln \frac{\rho}{\rho-1}$ i $e^{a\beta} - 1 \approx e^{a\beta}$. Na osnovu ovih aproksimacija izraz za srednju vrednost (III-12.), pri $\rho \approx 1$, može se pisati kao:

$$\bar{V}_{sn} = \sum_{n=1}^{\infty} V_{sn} W_n = V_0 e^{\beta a} (-1)^s \hat{I}_{\beta}^s e^{-\beta a} \quad (\text{III-13.})$$

gde je:

$$\hat{I}_{\beta}^s = \underbrace{\int d\beta \int d\beta \dots \int d\beta}_{s \text{ puta}} \quad (\text{III-14.})$$

Na osnovu (III-13.) i (III-14.) dobija se:

$$\bar{V}_{sn} (\rho \approx 1) = \frac{V_0}{a^s} \quad (\text{III-15.})$$

Za slučaj veoma deformisane rešetke, tj. $\rho \gg 1$, sledi:

$\frac{\rho}{\rho-1} \approx 1$; $\ln \frac{\rho}{\rho-1} \approx 0$ i $a\beta \approx 0$. Tada se može uzeti:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(na)^s} e^{-\beta an} \approx \frac{1}{a^s} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} = \frac{\xi_s}{a^s} \quad (\text{III-16.})$$

gde je ξ_s Rimanova ξ -funkcija. Pošto je $a\beta = \ln \frac{\rho}{\rho-1}$, sledi:

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta an} = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right)^n = \rho - 1 \approx \rho \quad (\text{III-17.})$$

Na osnovu (III-16.) i (III-17.) srednja vrednost stepenog potencijala jako deformisane strukture ima oblik:

$$\bar{V}_{sn} (\rho \gg 1) = \frac{V_0}{\rho} \frac{\xi_s}{a^s} \quad (\text{III-18.})$$

Rezultate (III-15.) i (III-18.) možemo primeniti za procenu efektivne mase eksitona. Kao što je poznato, Frenkelovi eksitoni se pojavljuju u molekularnim kristalima, gde uglavnom deluju sile dipol-dipolne interakcije [72-74]. Potencijal dipol-dipolnih sila opada sa trećim stepenom rastojanja, pa za procenu efektivne mase eksitona možemo koristiti (III-15.) i (III-18.) za $s=3$.

Efektivna masa kvazičestice u stepenom potencijalu data je izrazom:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2u_0 d^2}; \quad u_0 = \frac{V_0}{d^s}; \quad m^* = \frac{\hbar^2}{2V_0} d^{s-2} \quad (\text{III-19.})$$

gde je d konstanta rešetke.

Za slučaj eksitona $s=3$, pa je srednja efektivna masa:

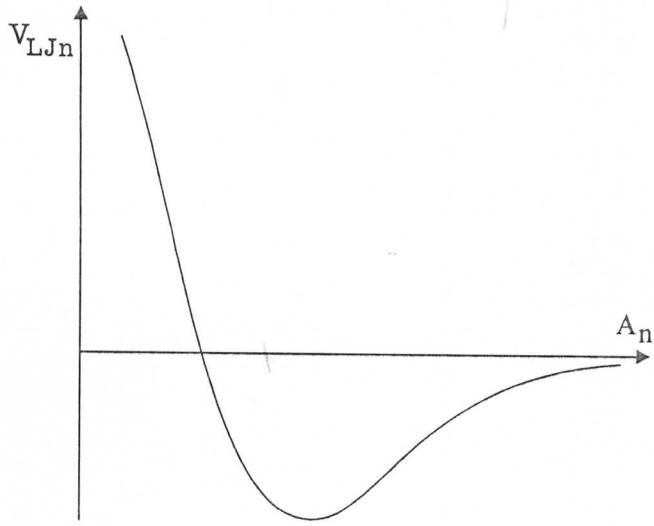
$$m_n^* = \frac{\hbar^2}{2V_0} A_n; \quad \bar{m}_n^* = \frac{\hbar^2}{2V_0} \sum_{n=1}^{\infty} A_n W_n \quad (\text{III-20.})$$

Na osnovu (III-17.) i (III-20.) za efektivnu masu eksitona u neidealnoj strukturi dobijamo izraz:

$$\bar{m}_n^* = \frac{\hbar^2}{2V_0} \rho a \quad (\text{III-21.})$$

Kao što se vidi, u deformisanoj strukturi efektivna masa eksitona je proporcionalna parametru deformacije ρ , što fizički znači da je migracija optičkog pobuđenja kroz ovaku strukturu sporija.

Formule izvedene za stepeni potencijal mogu se koristiti i kod potencijala Lenard-Džonsovog tipa, sl. 17.



Slika 17. Promena Lenard-Džonsovog potencijala , V_{LJn} , sa rastojanjem [71,75].

Ovi potencijali dati su izrazom:

$$V_{LJn} = FA_n^{-12} - GA_n^{-6} \quad (\text{III-22.})$$

gde su F i G pozitivne konstante.

Za $\rho \approx 1$ srednja vrednost potencijala (III-22.) data je izrazom:

$$\bar{V}_{LJn} (\rho \approx 1) = Fa^{-12} - Ga^{-6} \quad (\text{III-23.})$$

Za $\rho \gg 1$, kada je struktura jako deformisana, srednja vrednost potencijala (III-22.) može se dobiti u obliku:

$$\bar{V}_{LJn} (\rho \gg 1) = \tilde{F}a^{-12} - \tilde{G}a^{-6} \quad (\text{III-24.})$$

gde su:

$$\tilde{F} = \frac{F\xi_{12}}{\rho}; \quad \tilde{G} = \frac{G\xi_6}{\rho} \quad (\text{III-25.})$$

Hukova konstanta elastičnosti struktura u kojima deluju Lenard-Džonsove sile predstavlja vrednost drugog izvoda potencijala (III-22.) u tački njegovog minimuma. To znači:

$$C_H^{id} = \left. \frac{d^2}{dx^2} V_{LJ}(x) \right|_{x=\left(\frac{G}{2F}\right)^{-\frac{1}{6}}} = 32 \left(\frac{G}{2F} \right)^{\frac{4}{3}} \quad (\text{III-26.})$$

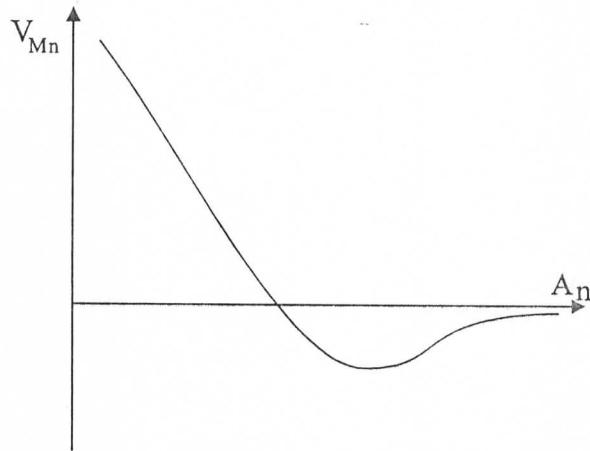
Za slučaj $\rho \approx 1$ konstanta elastičnosti je data izrazom (III-26.). Za jako deformisanu strukturu, na osnovu (III-24.) i (III-25.), sledi:

$$C_H (\rho \gg 1) = 32 \tilde{G} \left(\frac{\tilde{G}}{2\tilde{F}} \right)^{\frac{4}{3}} = \frac{\xi_6}{\rho} \left(\frac{\xi_6}{\xi_{12}} \right)^{\frac{4}{3}} C_H^{id} \quad (\text{III-27.})$$

Kao što se vidi, deformacija strukture smanjuje konstantu elastičnosti.

Morzeov potencijal, sl. 18., za najbliže susede u deformisanoj strukturi ima oblik:

$$V_{Mn} = V_0 (1 - e^{-bA_n})^2 \quad (\text{III-28.})$$



Slika 18. Promena Morzeovog potencijala, V_{Mn} , u zavisnosti od rastojanja [71].

U idealnoj strukturi Hukova konstanta elastičnosti data je kao drugi izvod Morzeovog potencijala u tački minimuma:

$$C_H^{id} = \frac{d^2}{dx^2} V_n(x) \Big|_{x=0} = 2V_0 b^2 \quad (\text{III-29.})$$

Da bi ispitali kako deformacija menja konstantu elastičnosti, potražićemo srednju vrednost potencijala, \bar{V}_{Mn} :

$$\bar{V}_{Mn} = \sum_{n=1}^{\infty} V_{Mn} W_n = V_0 \left[1 - \frac{2(e^{\beta a} - 1)}{e^{(b+\beta)a} - 1} + \frac{e^{\beta a} - 1}{e^{(2b+\beta)a} - 1} \right] \quad (\text{III-30.})$$

Razmotrićemo prvo slučaj kada je:

$$\beta \approx 1; \quad \beta a = \ln \frac{\rho}{\rho - 1} \gg 1; \quad e^{\beta a} \pm 1 \approx e^{\beta a} \quad (\text{III-31.})$$

U ovoj aproksimaciji dobija se:

$$\bar{V}_{Mn} (\rho \approx 1) \approx V_0 (1 - e^{-ba})^2 \quad (\text{III-32.})$$

pa Hukova konstanta ima vrednost datu sa (III-29.).

Ako je:

$$\rho \approx 1; \quad a\beta = \ln \frac{\rho}{\rho - 1} \approx 0; \quad e^{a\beta} - 1 = \frac{\rho}{\rho - 1} - 1 = \frac{1}{\rho - 1} \approx \frac{1}{\rho} \quad (\text{III-33.})$$

formula (III-30.) postaje:

$$\bar{V}_{Mn}(\rho \gg 1) \approx V_0 \left\{ 1 - \frac{2}{\rho} \frac{1}{e^{\beta a} - 1} + \frac{1}{\rho} \frac{1}{e^{2ba} - 1} \right\} \quad (\text{III-34.})$$

Iz dobijene formule se vidi da pri $\rho \approx 1$ srednja vrednost ima znatno različitu analitičku strukturu od analitičke strukture samog potencijala. Da bi mogli da napravimo kvalitativnu procenu uticaja jake deformacije na elastične osobine, pretpostavićemo da je $e^{ba} \gg 1$. Tada se (III-34.) svodi na:

$$\bar{V}_{Mn} \approx V_0 \left(1 - \frac{2}{\rho} e^{-ba} + \frac{1}{\rho} e^{-2ba} \right) \quad (\text{III-35.})$$

Ako za potencijal (III-35.) nađemo vrednost drugog izvoda po a u tački minimuma, dobijamo izraz za Hukovu konstantu:

$$C_H(\rho \gg 1) = \frac{1}{\rho} 2b^2 V_0 = \frac{1}{\rho} C_H(\rho \approx 1) = \frac{1}{\rho} C_H^{id} \quad (\text{III-36.})$$

Kao što se i moglo očekivati, jaka deformacija smanjuje elastičnost strukture.

Kako je brzina zvuka pri istim masama molekula idealne ($\rho \approx 1$) i ekvivalentne ($\rho \gg 1$) strukture proporcionalna korenu iz Hukove konstante ($v = a \sqrt{C_H / M}$, gde je a najbliže rastojanje između molekula, a M je molekulska masa), može se zaključiti da i neznatne izmene idealne strukture smanjuju brzinu zvuka.

Može se očekivati, takođe, da se smanjuje i Jungov moduo elastičnosti koji je proporcionalan konstanti elastičnosti i iznosi:

$$E = \frac{a^2 \rho}{M} C_H \quad (\text{III-37.})$$

gde je ρ gustina.

Ovaj mali pregled srednjih potencijala u deformisanoj strukturi pokazuje da deformacija slabi elastične osobine, a samim tim smanjuje i brzinu zvuka. Efektivne mase pobuđenja u deformisanoj strukturi znatno su veće nego u idealnoj strukturi, pa se dolazi do zaključka da je transfer pobuđenja u deformisanoj strukturi otežan u odnosu na transfer kroz idealnu strukturu.

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 neke bitne fizičke karakteristike polimernih struktura. Izložena statistička procedura u poglavljju II.2 daje mogućnost da se nađu srednje vrednosti potencijala za bilo koju vrednost $\rho \in [1, \infty)$, ali van pomenutih graničnih vrednosti za ρ račun mora biti izведен numerički, jer glomazne analitičke formule koje mogu da se napišu ne mogu da posluže za procenu fizičkih karakteristika.

U prvom slučaju je parametar deformacije ρ blizak jedinici. Sve srednje vrednosti su identične sa odgovarajućim vrednostima idealne strukture sastavljene od molekula sa jednakim međusobnim rastojanjima a . To znači da slučaj $\rho \approx 1$ odgovara strukturi koja je praktično idealna, sa konstantom rešetke a . Slučaj jake deformacije, $\rho \gg 1$, znači da je najveći broj međumolekulskih rastojanja veći od rastojanja a . Tada se dobijaju znatne promene fizičkih karakteristika koje su već komentarisane u prethodnom tekstu.

Pošto minimalno rastojanje a po rezultatima odgovara idealnoj strukturi, mogao bi se steći pogrešan utisak da je metod primenljiv samo za one strukture gde se pojavljuju veća rastojanja od minimalnog. Tipičan primer bilo bi strukture sa vakansijama. Očigledno je da metod obuhvata i sledeću situaciju tipičnu za nove superprovodnike [83-85]. Ovde postoji idealna struktura, ali su u jednom pravcu razmaci između atoma vrlo veliki. Spaterovanjem se dopunski elektroni implantiraju između slojeva u ovom pravcu. Tako se od idealne strukture u ovom pravcu pravi neidealna struktura, u kojoj se može definisati njeno najmanje rastojanje a . Kada bi i atomi matrice i implantirani atomi imali razmak a , to bi bila nova idealna struktura duž ovog pravca. U praksi to nije slučaj, pa predloženi metod u ovoj situaciji svodi neidealnu strukturu dobijenu spaterovanjem na statistički ekvivalentnu idealnu strukturu.

Treba još napomenuti da rezultati ovog poglavlja, formalno gledano, nisu izraženi preko konstante statistički ekvivalentne idealne rešetke $\lambda = \rho a$, koja je nađena u poglavlju II.2, pošto se smatralo da su formule, onako kako su navedene u III.1, jasnije za tumačenje. Očigledno je da se ove formule mogu izraziti preko λ putem proste transformacije $a \rightarrow \lambda / \rho$.

III.2 Koeficijent difuzije

Da bi se dobila kvalitativna vrednost koeficijenta difuzije, jedne od najvažnijih transportnih karakteristika polimernih sistema čiji su molekuli nejednakih masa, koriste se dva metoda. Pored izloženog metoda dinamičke raspodele masa, uvodi se i metod translacionih operatora. Najpre se, znači, izvrši mikroteorijska analiza koeficijenta difuzije, primenom metoda translacionih operatora, pa se na osnovu nje vrši makroteorijska analiza koeficijenta difuzije primenom metoda dinamičke raspodele masa, koja daje izraz za koeficijent koji se može eksperimentalno odrediti.

Većina polimernih struktura nije sastavljena od identičnih molekula, pa do narušavanja translacione invarijantnosti veoma često dolazi zbog neravnomerne raspodele masa. Prilikom analize efekata neravnomerne raspodele masa biće korišćen statistički metod stohastičke i dinamičke raspodele masa i formalizam translacionih operatora. Radi demonstracije mogućnosti ovog formalizma, on će biti primenjen na idealnu jednodimenzionalnu rešetku sa ravnomernom raspodelom masa.

Dalje će biti ispitani zakoni disperzije fononskih pobuđenja u strukturi sa neravnomernom raspodelom masa, a zatim će se izračunati osnovne termodinamičke karakteristike polimera sa neravnomernom raspodelom masa.

Kao važna transportna karakteristika sistema figuriše koeficijent difuzije, čiju ćemo temperaturnu zavisnost odrediti korišćenjem navedene analize.

III.2.1 Metod translacionih operatora u primeni na idealne jednodimenzionalne strukture

Hamiltonian u idealnoj jednodimenzionalnoj strukturi ima oblik:

$$H = \sum_n \left[\frac{p_n^2}{2M} + \frac{C}{2} (u_n - u_{n-1})^2 \right] \quad (\text{III-38.})$$

gde su: u_n -molekulski pomeraji, p_n -odgovarajući impulsi, C -Hukova konstanta elastičnosti.

Osnovne termodinamičke karakteristike sistema biće ispitane metodom dvovremenskih temperaturskih Grinovih funkcija [79-81].

Na osnovu jednačina kretanja sledi:

$$\dot{u}_n = \frac{p_n}{M} \quad (\text{III-39.})$$

i

$$\dot{p}_n = C(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (\text{III-40.})$$

U analizi ćemo krenuti od Grinove funkcije:

$$\psi_{nm}(t) = \theta(t) \langle [u_n(t), u_m(0)] \rangle \equiv \langle \langle u_n(t) | u_m(0) \rangle \rangle \quad (\text{III-41.})$$

Ako se (III-41.) diferencira po vremenu i iskoristi relacija (III-39.), dobiće se:

$$\frac{d}{dt} \psi_{nm}(t) = \frac{1}{M} \phi_{nm}(t) \quad (\text{III-42.})$$

gde je:

$$\phi_{nm}(t) = \theta(t) \langle [p_n(t), u_m(0)] \rangle \equiv \langle \langle p_n(t) | u_m(0) \rangle \rangle \quad (\text{III-43.})$$

Ako se (III-43.) diferencira po vremenu i iskoristi (III-40.), dobija se sledeća relacija:

$$\frac{d}{dt} \phi_{nm}(t) = -i\hbar\delta(t)\delta_{nm} + C[\psi_{n+1,m}(t) + \psi_{n-1,m}(t) - 2\psi_{nm}(t)] \quad (\text{III-44.})$$

U jednačinama (III-42.) i (III-44.) izvršiće se Furije transformacije tipa:

$$\begin{aligned} \psi_{nm}(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \tilde{\psi}_{nm}(\omega) \\ \phi_{nm}(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \tilde{\phi}_{nm}(\omega) \end{aligned} \quad (\text{III-45.})$$

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t}$$

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

$$\tilde{\psi}_{n+1,m}(\omega) + \tilde{\psi}_{n-1,m}(\omega) + \left(\frac{M}{C} \omega^2 - 2 \right) \tilde{\psi}_{nm}(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi C} \delta_{nm} \quad (\text{III-46.})$$

Diferencnu jednačinu (III-46.) rešavaćemo primenom translacionih operatora $n\hat{\tau}_l$ sa osobinom:

$$n\hat{\tau}_l f_{nm} = f_{n+l,m} \quad (\text{III-47.})$$

Na osnovu (III-47.) očigledno je i sledeće:

$${}_n\hat{\tau}_l^{-1} = {}_n\hat{\tau}_{-l}; \quad {}_n\hat{\tau}_l^k = {}_n\hat{\tau}_{kl} \quad (\text{III-48.})$$

Ako se uvede operator:

$${}_n\hat{T} = 2 - {}_n\hat{\tau}_1 - {}_n\hat{\tau}_{-1} \quad (\text{III-49.})$$

jednačina (III-46.) postaje:

$$\left(M \frac{\omega^2}{C} - {}_n\hat{T} \right) \tilde{\psi}_{nm}(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi C} \delta_{nm} \quad (\text{III-50.})$$

Operator na levoj strani u (III-50.) može se napisati u dve ekvivalentne formule:

$$M \frac{\omega^2}{C} - {}_n\hat{T} = \begin{cases} \frac{M\omega^2}{C} \left(1 - \frac{C}{M\omega^2} {}_n\hat{T} \right) \\ - {}_n\hat{T} \left(1 - \frac{M\omega^2}{C} {}_n\hat{T}^{-1} \right) \end{cases} \quad (\text{III-51.})$$

odakle slede dve forme za inverzni operator:

$$\left(M \frac{\omega^2}{C} - {}_n\hat{T} \right)^{-1} = \begin{cases} \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(\frac{C}{M\omega^2} {}_n\hat{T} \right)^{\nu} \frac{C}{M\omega^2} \\ - \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(\frac{M\omega^2}{C} {}_n\hat{T}^{-1} \right)^{\nu} {}_n\hat{T}^{-1} \end{cases} \quad (\text{III-52.a})$$

$$(\text{III-52.b})$$

Korišćenjem inverznih operatora, prividno dobijamo dva različita rešenja jednačine (III-50.):

$$\psi_{nm}^{(1)}(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi C} \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(\frac{C}{M\omega^2} {}_n\hat{T} \right)^{\nu} \frac{C}{M\omega^2} \delta_{nm} \quad (\text{III-53.})$$

i

$$\psi_{nm}^{(2)}(\omega) = - \frac{i\hbar}{2\pi C} \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(\frac{M\omega^2}{C} {}_n\hat{T}^{-1} \right)^{\nu} {}_n\hat{T}^{-1} \delta_{nm} \quad (\text{III-54.})$$

Ako se Kronekerov simbol predstavi kao:

$$\delta_{nm} = \frac{1}{N} \sum_k e^{ik\lambda(n-m)} \quad (\text{III-55.})$$

gde je N broj molekula u strukturi, a λ -konstanta idealne rešetke, lako se može zaključiti da je:

$${}_n\hat{T}^{\nu} e^{ik\lambda n} = \left(4 \sin^2 \frac{k\lambda}{2} \right) e^{ik\lambda n} \quad (\text{III-56.})$$

Na osnovu ovoga, uz pretpostavku da je $\left(4C \sin^2 \frac{k\lambda}{2}\right) / M\omega^2 < 1$, zaključuje se da na desnoj strani (III-53.) imamo konvergentnu geometrijsku progresiju, pa se ova jednačina svodi na:

$$\begin{aligned} \psi_{nm}^{(1)}(\omega) &= \frac{i}{2\pi} \frac{\hbar}{M} \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{\omega^2 - \omega_k^2} e^{ik\lambda(n-m)} \\ \omega_k &= 2\sqrt{\frac{C}{M}} \sin \frac{\lambda k}{2} \end{aligned} \quad (\text{III-57.})$$

Dalje ćemo razmatrati rešenje za $\psi^{(2)}$. Ako operator ${}_n\hat{T}$ predstavimo u obliku:

$${}_n\hat{T} = 2 \left[1 - \frac{1}{2} ({}_n\hat{T}_1 + {}_n\hat{T}_{-1}) \right],$$

onda je inverzni operator dat sa:

$${}_n\hat{T}^{-1} = \frac{1}{2} \sum_{\nu=2}^{\infty} \frac{1}{2^\nu} ({}_n\hat{T}_1 + {}_n\hat{T}_{-1})^\nu \quad (\text{III-58.})$$

Pošto je

$$({}_n\hat{T}_1 + {}_n\hat{T}_{-1}) e^{ikn\lambda} = e^{ikn\lambda} 2 \cos k\lambda, \text{ sledi da je:}$$

$${}_n\hat{T}^{-1} e^{ikn\lambda} = \frac{e^{ikn\lambda}}{4 \sin^2 \frac{k\lambda}{2}} \quad (\text{III-59.})$$

Ako (III-59.) uvrstimo u (III-54.) i prepostavimo da je

$$\frac{M\omega^2}{4 \sin^2 \frac{k\lambda}{2}} < 1,$$

progresija kovergira i dobija se da je:

$$\psi_{nm}^{(2)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\hbar}{M} \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{\omega^2 - \omega_k^2} e^{ik\lambda(n-m)} \quad (\text{III-60.})$$

Kao što se vidi, obe inverzne forme (III-52.) daju potpuno isti rezultat, pa će u daljim analizama biti korišćena ona forma sa kojom je proračun kraći.

Koristeći teoremu o spektralnoj intenzivnosti za funkciju ψ [82], nalazimo koreacionu funkciju:

$$\begin{aligned} < u_m(0) u_n(t) > &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \frac{\tilde{\psi}(\omega + i\delta) - \tilde{\psi}(\omega - i\delta)}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_k e^{ik\lambda(n-m) - i\omega_k t} \frac{\hbar}{2M\omega_k} \coth \frac{\hbar\omega_k}{2\theta}; \quad \theta = k_B T \end{aligned} \quad (\text{III-61.})$$

Sada možemo potražiti Grinovu funkciju:

$$\Lambda_{nm}(t) = \theta(t) \langle [p_n(t), p_m(0)] \rangle \equiv \langle [p_n(t) | p_m(0) \rangle \rangle \quad (\text{III-62.})$$

Ako se (III-62.) diferencira po vremenu i iskoristi (III-40.), dolazi se do relacije:

$$\frac{d}{dt} \Lambda_{nm}(t) = C [\Omega_{n+1,m}(t) + \Omega_{n-1,m}(t) - 2\Omega_{nm}(t)] \quad (\text{III-63.})$$

gde je:

$$\Omega_{nm}(t) = \theta(t) \langle [u_n(t), p_m(0)] \rangle \equiv \langle [u_n(t) | p_m(0) \rangle \rangle \quad (\text{III-64.})$$

Diferenciranje po vremenu relacije (III-64.), uz korišćenje (III-39.), daje:

$$\frac{d}{dt} \Omega_{nm}(t) = i\hbar\delta(t)\delta_{nm} + \frac{1}{M} \Lambda_{nm}(t) \quad (\text{III-65.})$$

Posle Furije transformacija (III-45.), jednačine za Furije-likove funkcije Λ i Ω se kombinuju i dolazi se do jednačine:

$$\left(\frac{\omega^2}{C} M - n \hat{T} \right) \tilde{\Lambda}_{nm}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \hbar M_n \hat{T} \delta_{nm} \quad (\text{III-66.})$$

Ako se primeni ranije opisani postupak računanja, dolazi se do rezultata:

$$\tilde{\Lambda}_{nm}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{N} \sum_k e^{ik\lambda(n-m)} \frac{\hbar M \omega_k^2}{\omega^2 - \omega_k^2} \quad (\text{III-67.})$$

odakle sledi izraz za korelacionu funkciju:

$$\langle p_m(0) p_n(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_k e^{ik\lambda(n-m)-i\omega_k t} \frac{M \hbar \omega_k}{2} \coth \frac{\hbar \omega_k}{2\theta}; \quad \theta = k_B T \quad (\text{III-68.})$$

Pomoću korelacionih funkcija (III-61.) i (III-68.) može se naći unutrašnja energija sistema, koja se na osnovu (III-38.) može napisati u obliku:

$$U = \langle \hat{H} \rangle =$$

$$= \sum_n \left[\frac{\langle p_n^2(0) \rangle}{2M} + C \left(\langle u_n(0) \rangle^2 - \frac{1}{2} \langle u_{n+1}(0) u_n(0) \rangle - \frac{1}{2} \langle u_{n-1}(0) u_n(0) \rangle \right) \right] \quad (\text{III-69.})$$

Ako se u formulama (III-61.) i (III-68.) stavi $t=0$, dolazi se do sledećeg izraza za unutrašnju energiju:

$$U = \frac{1}{2} \sum_k E_k \coth \frac{E_k}{2\theta} \quad (\text{III-70.})$$

gde je

$$E_k = \hbar \omega_k = 2\hbar \sqrt{\frac{C}{M}} \sin \frac{\lambda_k}{2} \quad (\text{III-71.})$$

Ako se u (III-70.) pređe od sume na integral, dolazi se do formule:

$$U = N \frac{\lambda}{\pi \hbar v} \theta^2 \int_{-\frac{\pi \hbar v}{2 \lambda \theta}}^{\frac{\pi \hbar v}{2 \lambda \theta}} dx x \coth x \quad (\text{III-72.})$$

gde je $v = \lambda \sqrt{\frac{C}{M}}$ - brzina zvuka.

Ako su temperature niske, granice integrala u (III-72.) su približno beskonačne i tada se na osnovu [83] dobija:

$$U = N \frac{\pi \lambda}{12 \hbar v} \theta^2 \quad (\text{III-73.})$$

U oblasti visokih temperatura, gde je $(E_k / \theta) \ll 1$, dobija se iz (III-69.):

$$U = N \left[\theta + \frac{1}{36} \frac{\pi^2 \hbar^2 v^2}{\lambda^2} \frac{1}{\theta} \right] \quad (\text{III-74.})$$

Ako se u poslednjoj formuli zadrži samo prvi član na desnoj strani i dobijeni izraz diferencira po temperaturi, sledi:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = C_v M k_B \quad (\text{III-75.})$$

što predstavlja Dilon-Ptiev zakon za jednu dimenziju.

Rezultate do kojih smo došli možemo iskoristiti za izračunavanje koeficijenta difuzije fononskog gasa u jednodimenzionalnoj strukturi. Koeficijent difuzije računaćemo kao moduo srednje vrednosti:

$$D = \left| \left\langle \frac{p_n(0)}{M} u_n(0) \right\rangle \right| \quad (\text{III-76.})$$

Da bi se pronašla ova srednja vrednost, treba pronaći Grinovu funkciju:

$$\Gamma_{nm}(t) = \frac{1}{M} \phi_{nm}(t) \quad (\text{III-77.})$$

Ako se u (III-42.) izvrše Furije transformacije (III-45.) i isto to učini sa (III-44.), onda se iz tako dobijenih jednačina nalazi:

$$\tilde{\phi}_{nm}(\omega) = -\frac{\hbar}{2i} \frac{i}{2\pi} \frac{1}{N} \sum_k e^{ik\lambda(n-m)} \left(\frac{1}{\omega - \omega_k} + \frac{1}{\omega + \omega_k} \right) \quad (\text{III-78.})$$

pa je na osnovu (III-77.):

$$\Gamma_{nm}(\omega) = -\frac{\hbar}{2iM} \frac{i}{2\pi} \frac{1}{N} \sum_k e^{ik\lambda(n-m)} \left(\frac{1}{\omega - \omega_k} + \frac{1}{\omega + \omega_k} \right) \quad (\text{III-79.})$$

Primenom teoreme o spektralnoj intenzivnosti na funkciju Γ , lako dobijamo:

$$D = \frac{\hbar}{2M} \quad (\text{III-80.})$$

Kao što se vidi, koeficijent difuzije fononskog gasa ne zavisi od temperature.

III.2.2 Uticaj neravnomjerne raspodele masa na termodinamiku polimera

U prethodnom odeljku demonstrirano je kako se metod translacionih operatora uspešno može primeniti prilikom analize Grinovih funkcija sistema sa ravnomernom raspodelom masa. U ovom slučaju do istih rezultata bi se došlo primenom drugih metoda. U slučaju neravnomjerne raspodele masa ($N \rightarrow N_n$) primena translacionih operatora je neophodna jer samo ona daje algoritam po kome se Grinove funkcije mogu računati sa željenom tačnošću.

U slučaju da su mase zavisne od indeksa čvora, Hamiltonian (III-38.) prelazi u:

$$H = \sum_n \left[\frac{p_n^2}{2M_n} + \frac{C}{2} (u_n - u_{n-1})^2 \right] \quad (\text{III-81.})$$

Ovde je pretpostavljeno da je konstanta elastičnosti jednaka za sve susedne atome.

Kao i u prethodnom, ispitivaćemo Grinove funkcije Ψ , koja je tipa pomeraj-pomeraj, i $\tilde{\Psi}$, koja je tipa impuls-impuls. S obzirom na (III-50.), (III-66.) i (III-81.) mogu se odmah pisati jednačine:

$$\left(\hat{M}_n \frac{\omega}{C} - n \hat{T} \right) \tilde{\Psi}(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi C} \delta_{nm} \quad (\text{III-82.})$$

$$\left(\frac{\omega^2}{C} \hat{M}_n \frac{\omega}{C} - n \hat{T} \right) \tilde{\Psi}_{nm}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \hbar \hat{M}_n n \hat{T} \delta_{nm} \quad (\text{III-83.})$$

U ovim formulama masa zavisi od indeksa čvora, pa se mora tretirati kao multiplikativni operator. Takođe je očigledno da operatori \hat{M}_n i $n \hat{T}$ ne komutiraju, pa se o ovome mora voditi računa u daljoj proceduri.

Operator $\frac{\omega^2}{C} \hat{M}_n - n \hat{T}$, kao i u slučaju ravnomerne raspodele masa, ima inverzni operator koji je dat u dve različite forme. U daljem računu biće korišćena samo jedna od

njih i to ona analogna formi (III-52.a). U prethodnom odeljku je pokazano da i (III-52.a) i (III-52.b) dovodi do istog rezultata, pa je to razlog što će biti korišćena samo jedna od mogućih formi. Ova forma je oblika:

$$\left(\frac{\omega^2}{C} \hat{M}_n -_n \hat{T} \right)^{-1} = \frac{C}{\omega^2} \sum_{v=0}^{\infty} \left(\frac{C}{\omega^2} \right)^v (\hat{M}_n^{-1} -_n \hat{T})^v \hat{M}_n^{-1} \quad (\text{III-84.})$$

gde je, zbog nekomutativnosti operatora M_n^{-1} i T :

$$(\hat{M}_n^{-1} \hat{T})^v = \underbrace{\hat{M}_n^{-1} \hat{T} \hat{M}_n^{-1} \hat{T} \dots \hat{M}_n^{-1} \hat{T}}_{v \text{ puta}} \quad (\text{III-85.})$$

Na osnovu (III-82.) i (III-84.) može se pisati:

$$\tilde{\Psi}_{nm}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{\hbar}{\omega^2} \sum_{v=0}^{\infty} \left(\frac{C}{\omega^2} \right)^v (\hat{M}_n^{-1} -_n \hat{T})^v \hat{M}_n^{-1} \delta_{nm} \quad (\text{III-86.})$$

dok (III-83.) i (III-84.) daju:

$$\tilde{\mathcal{A}}_{nm}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{\hbar C}{\omega^2} \sum_{v=0}^{\infty} \left(\frac{C}{\omega^2} \right)^v (\hat{M}_n^{-1} -_n \hat{T})^v {}_n \hat{T} \delta_{nm} \quad (\text{III-87.})$$

Beskonačni redovi u (III-86.) i (III-87.) ne mogu se tačno sumirati kao kod strukture sa ravnomernom raspodelom masa, pa će zbog toga funkcije $\tilde{\Psi}$ i $\tilde{\mathcal{A}}$ biti računate aproksimativno.

Ako se zadržimo na prva tri člana, dobijamo:

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}_{nm}(\omega) \approx & \frac{i}{2\pi} \frac{\hbar}{M_n \omega^2} \left[\delta_{nm} + \frac{C}{\omega^2} \left(\frac{2}{M_n} \delta_{nm} - \frac{1}{M_{n+1}} \delta_{n+1,m} - \frac{1}{M_{n-1}} \delta_{n-1,m} \right) + \right. \\ & + \frac{C^2}{\omega^4} \left(\frac{4}{M_n^2} + \frac{1}{M_n M_{n+1}} + \frac{1}{M_n M_{n-1}} \right) \delta_{nm} - 2 \left(\frac{1}{M_n M_{n+1}} + \frac{1}{M_{n+1}^2} \right) \delta_{n+1,m} - \\ & \left. - 2 \left(\frac{1}{M_n M_{n-1}} + \frac{1}{M_{n-1}^2} \right) \delta_{n-1,m} + \frac{\delta_{n+2,m}}{M_{n+1} M_{n+2}} + \frac{\delta_{n-2,m}}{M_{n-1} M_{n-2}} \right] \end{aligned} \quad (\text{III-88.})$$

i

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{A}}_{nm}(\omega) \approx & \frac{i}{2\pi} \frac{\hbar C}{\omega^2} \left\{ 2 \delta_{nm} - \delta_{n+1,m} - \delta_{n-1,m} + \frac{C}{\omega^2} (6 \delta_{nm} - 4 \delta_{n+1,m} - 4 \delta_{n-1,m} + \right. \\ & \left. \delta_{n+2,m} + \delta_{n-2,m}) + \frac{C^2}{\omega^4 M_n} \left[\left(\frac{12}{M_n} + \frac{4}{M_{n+1}} + \frac{4}{M_{n-1}} \right) \delta_{nm} - \right. \right. \\ & - \left(\frac{8}{M_n} + \frac{6}{M_{n+1}} + \frac{1}{M_{n-1}} \right) \delta_{n+1,m} - \left(\frac{8}{M_n} + \frac{6}{M_{n+1}} + \frac{1}{M_{n+1}} \right) \delta_{n-1,m} + \\ & \left. \left. \left(\frac{2}{M_n} + \frac{4}{M_{n+1}} \right) \delta_{n+2,m} + \left(\frac{2}{M_n} + \frac{4}{M_{n-1}} \right) \delta_{n-2,m} - \frac{\delta_{n+3,m}}{M_{n+1}} - \frac{\delta_{n-3,m}}{M_{n-1}} \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{III-89.})$$

S obzirom na (III-81.) i činjenicu da sistem smatramo beskonačnim, izraz za unutrašnju energiju sistema ima oblik:

$$U = \langle \hat{H} \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \sum_n \frac{\langle p_n(0) p_n(0) \rangle}{M_n} + 2C[\langle u_n(0) u_n(0) \rangle - \langle u_{n+1}(0) u_n(0) \rangle] \right\} \quad (\text{III-90.})$$

pa će formule (III-88.) i (III-89.) biti iskorišćene za određivanje srednjih vrednosti u (III-90.). Da bi se našle srednje vrednosti na istom čvoru u (III-88.) i (III-89.) treba uzeti $n=m$. Tada iz (III-88.) sledi:

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}_{nm}(\omega) &= \frac{i}{2\pi} \frac{\hbar}{M_n \omega^2} \left[1 + \frac{2C}{\omega^2 M_n} + \frac{2C^2}{\omega^4 M_n} \left(\frac{4}{M_n} + \frac{1}{M_{n+1}} + \frac{1}{M_{n-1}} \right) \right] = \\ &= \frac{i}{2\pi} \frac{\hbar}{M_n} \frac{\omega^2}{\omega^4 - 2\alpha_1 \omega^2 - \beta_1^2} \end{aligned} \quad (\text{III-91.})$$

gde su:

$$\alpha_1 = \frac{C}{M_n} \quad i \quad \beta_1^2 = \frac{C^2}{M_n} \left(\frac{1}{M_{n+1}} + \frac{1}{M_{n-1}} \right) \quad (\text{III-92.})$$

Na sličan način, iz formule (III-89.) sledi:

$$\tilde{\Delta}_{nm}(\omega) = \frac{i}{2\pi} 2\hbar C \frac{\omega^2}{\omega^4 - 2\alpha_2 \omega^2 - \beta_2^2} \quad (\text{III-93.})$$

gde su:

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= \frac{3C}{2M_n}; \quad \beta_2^2 = \frac{C^2}{M_n} \left(\frac{2}{M_{n+1}} + \frac{2}{M_{n-1}} - \frac{3}{M_n} \right) \\ i \quad \frac{2}{M_{n+1}} + \frac{2}{M_{n-1}} - \frac{3}{M_n} &> 0 \end{aligned} \quad (\text{III-94.})$$

Na osnovu teoreme o spektralnoj intenzivnosti, iz formula (III-91.) i (III-93.) sledi:

$$\langle u_n(0) u_n(0) \rangle = \frac{\hbar}{4M_n \sqrt{\alpha_1^2 + \beta_1^2}} \left(\Omega_{1n} \coth \frac{\hbar \Omega_{1n}}{2\theta} + \Omega_{2n} \coth \frac{\hbar \Omega_{2n}}{2\theta} \right) \quad (\text{III-95.})$$

gde su:

$$\Omega_{1n} = \sqrt{\sqrt{\alpha_1^2 + \beta_1^2} + \alpha_1}; \quad \Omega_{2n} = \sqrt{\sqrt{\alpha_1^2 + \beta_1^2} - \alpha_1} \quad (\text{III-96.})$$

i

$$\langle p_n(0) p_n(0) \rangle = \frac{\hbar C}{2\sqrt{\alpha_2^2 + \beta_2^2}} \left(\Omega_{1p} \coth \frac{\hbar \Omega_{1p}}{2\theta} + \Omega_{2p} \coth \frac{\hbar \Omega_{2p}}{2\theta} \right) \quad (\text{III-97.})$$

gde su:

$$\Omega_{1p} = \sqrt{\sqrt{\alpha_2^2 + \beta_2^2} + \alpha_2}; \quad \Omega_{2p} = \sqrt{\sqrt{\alpha_2^2 + \beta_2^2} - \alpha_2} \quad (\text{III-98.})$$

Za izračunavanje srednje vrednosti $\langle u_{n+1}(0)u_n(0) \rangle$, da bi se postigao isti stepen tačnosti kao u prethodnim formulama, u (III-86.) mora se uzeti u obzir i četvrti član na desnoj strani. Tako dobijamo:

$$\Psi_{n,n+1}(\omega) = -\frac{i}{2\pi} \frac{\hbar C}{M_n M_{n+1}} \frac{1}{\omega^4 - 2\alpha_3\omega^2 - \beta_3^2} \quad (\text{III-99.})$$

gde su:

$$\begin{aligned} \alpha_3 &= C \left(\frac{1}{M_n} + \frac{1}{M_{n+1}} \right); \quad \beta_3^2 = C^2 \left(\frac{3}{M_n M_{n+1}} - \frac{1}{M_n M_{n-1}} - \frac{1}{M_{n+1} M_{n+2}} \right) \\ i \frac{3}{M_n M_{n+1}} &> \frac{1}{M_{n-1} M_n} + \frac{1}{M_{n+1} M_{n+2}} \end{aligned} \quad (\text{III-100.})$$

Na osnovu ovoga sledi:

$$\langle u_{n+1}(0)u_n(0) \rangle = -\frac{\hbar C}{4\sqrt{\alpha_3^2 + \beta_3^2}} \frac{1}{M_n M_{n+1}} \left(\frac{1}{F_{1n}} \coth \frac{\hbar F_{1n}}{2\theta} - \frac{1}{F_{2n}} \coth \frac{\hbar F_{2n}}{2\theta} \right) \quad (\text{III-101.})$$

gde su:

$$F_{1n} = \sqrt{\sqrt{\alpha_3^2 + \beta_3^2} + \alpha_3}; \quad F_{2n} = \sqrt{\sqrt{\alpha_3^2 + \beta_3^2} - \alpha_3} \quad (\text{III-102.})$$

Zamenom (III-95.), (III-97.) i (III-101.) u (III-90.), dobija se izraz za unutrašnju energiju jednodimenzionalnog lanca sa neravnomernom raspodelom masa:

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_n \frac{\hbar C}{2M_n \sqrt{\alpha_2^2 + \beta_2^2}} \left(\Omega_{1p} \coth \frac{\hbar \Omega_{1p}}{2\theta} + \Omega_{2p} \coth \frac{\hbar \Omega_{2p}}{2\theta} \right) + \right. \\ &+ 2C \left[\frac{\hbar}{4M_n \sqrt{\alpha_1^2 + \beta_1^2}} \left(\Omega_{1n} \coth \frac{\hbar \Omega_{1n}}{2\theta} + \Omega_{2n} \coth \frac{\hbar \Omega_{2n}}{2\theta} \right) + \right. \\ &\left. \left. + \frac{\hbar C}{4\sqrt{\alpha_3^2 + \beta_3^2}} \frac{1}{M_n M_{n+1}} \left(\frac{1}{F_{1n}} \coth \frac{\hbar F_{1n}}{2\theta} - \frac{1}{F_{2n}} \coth \frac{\hbar F_{2n}}{2\theta} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{III-90.a})$$

Treba uočiti da unutrašnja energija sadrži tri periodične funkcije sa različitim periodama oscilovanja, pa se može zaključiti da neravnomerna raspodela masa dovodi do kvaziperiodičnog ponašanja unutrašnje energije, ako se ova posmatra kao funkcija temperature. Ovo kvaziperiodično ponašanje je posledica disipativnih procesa u strukturi, jer su neki polovi Grinovih funkcija čisto imaginarni. Takođe treba obratiti pažnju na to da se u izrazu za srednje vrednosti, pa i u izrazu za unutrašnju energiju, pojavljuju singulariteti za one vrednosti θ gde su argumenti trigonometrijskih kotangensnih funkcija jednaki celobrojnom umnošku π . Izraz za unutrašnju energiju strukture sa neravnomernom raspodelom masa izračunat je aproksimativno, pa zato nije očigledno da se singulariteti anuliraju. Može se, međutim, pretpostaviti takva raspodela masa kojom bi se singulariteti anulirali i u aproksimativnom izrazu. Ovakva raspodela masa predstavlja bi uslov termodinamičke stabilnosti sistema u upotrebljenoj aproksimaciji.

Da bi se izračunao koeficijent difuzije treba izračunati Grinovu funkciju:

$$P_{nm}(t) = \theta(t) \langle [M_n^{-1} p_n(t), u_n(0)] \rangle \quad (\text{III-103.})$$

Analognim računom i u istoj aproksimaciji u kojoj su računati Ψ i A , nalazi se da je:

$$P_{nm}(\omega) = \frac{i}{2\pi} Q_n \frac{\omega^3}{\omega^4 - 2\alpha_1 \omega^2 - \beta_1^2}; \quad Q_n = \frac{\hbar}{i M_n} \quad (\text{III-104.})$$

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

$$D_n = \left| \langle u_n(0) \frac{p_n(0)}{M_n} \rangle \right| = \frac{\hbar}{2M_n} \quad (\text{III-105.})$$

Kao što se vidi, koeficijent difuzije fononskog gasa u lancu sa neravnomernom raspodelom masa ne zavisi od temperature, kao i u idealnoj strukturi, ali je zavisan od raspodele masa.

III.2.3 Temperaturna zavisnost koeficijenta difuzije

Da bi dobili makroskopski izraz za koeficijent difuzije, koristićemo prethodno izloženu analizu termodinamičkih karakteristika fononskog gasa u lancima sa neravnomernom raspodelom masa, kao i statistički metod izložen u poglavlju II.3.

Rezultat (III-105.) ne može biti podvrgnut direktnom eksperimentalnom ispitivanju i kao takav nema mnogo značaja za neposrednu primenu. S druge strane, srednja vrednost koeficijenta difuzije datog u (III-105.), usrednjena po zadatoj raspodeli masa, predstavlja merljivu veličinu i kao takva pruža informaciju o transportnim osobinama posmatranog materijala.

Da bismo našli srednju vrednost makroskopskog koeficijenta difuzije, iskoristićemo formulu (III-105.) i preći na kontinuum, tj. diskretnu varijablu M_n zameniti kontinualnom varijablom M :

$$D_n \rightarrow D(M) = \frac{\hbar}{2M}; \quad M \in [0, \infty) \quad (\text{III-106.})$$

U prethodnoj glavi uvedena je dinamička raspodela zasnovana na probabilističkim analizama. Ova raspodela odnosi se na kontinuirani raspored masa i data je sa:

$$W(y) = \frac{T_c}{T} y e^{-y\sqrt{\frac{T_c}{T}}}; \quad y = \frac{\mu}{M_s} \quad (\text{II-51.})$$

gde je T_c -temperatura očvršćavanja polimera, a M_s je dato ranije kao:

$$M_s = \frac{\mu}{N} \quad (\text{II-33.})$$

gde je μ ukupna masa strukture, a N je broj molekula u strukturi.

Tako formula za $D(M)$ postaje:

$$D(M) = \frac{\hbar}{2M} = \frac{\hbar}{2M_s} \frac{1}{y} = \frac{N\hbar}{2\mu} \frac{1}{y} \quad (\text{III-107.})$$

Makroskopski koeficijent difuzije je matematičko očekivanje veličine $D(M)$ po verovatnoćama $W(y)$, što se, s obzirom na dosad rečeno, svodi na:

$$D(T) = \int_0^{\infty} D(M)W(y)dy = \frac{N\hbar}{2\mu} \frac{T_c}{T} \int_0^{\infty} e^{-y\sqrt{\frac{T_c}{T}}} dy \quad (\text{III-108.})$$

Iz (III-108.) se dobija konačni rezultat:

$$D(T) = \frac{N\hbar}{2\mu} \sqrt{\frac{T_c}{T}}, \text{ tj. } D(T) \approx T^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{III-109.})$$

Analiza koeficijenta difuzije kod polimera, koja je izvršena navedenim kombinovanim metodom, pokazala je da makroskopski 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 eksperimentalnim podacima dobijenim prilikom merenja na sobnim i višim temperaturama.

Do istog zaključka, da se koeficijent difuzije menja na visokim temperaturama po zakonu " $T^{-1/2}$ ", može se doći standardnim putem na osnovu formule $D = \tau \langle v \rangle$, gde je τ vreme relaksacije, i to tako što se prepostavi da τ slabo zavisi od temperature, dok je v brzina zvuka usrednjena po raspodeli $W(y)$.

Dobijeni rezultat je u punom skladu sa eksperimentalnim saznanjima o ponašanju koeficijenta difuzije na sobnim i višim temperaturama.

III.3 Masa, brzina zvuka i koeficijent toplotne provodljivosti

Primenom statističkog metoda iz poglavlja II.3 na supstance koje se sastoje od molekula različitih masa, moguće je odrediti srednje vrednosti mase, brzine zvuka i koeficijenta toplotne provodljivosti.

Kao prvo, izračunaćemo srednju vrednost mase kao očekivanu vrednost varijable M po verovatnoćama (II-51.):

$$M_{oček} = \int_0^{\infty} MW(y)dy = M_s \int_0^{\infty} yW(y)dy \quad (\text{III-110.})$$

Kada se na osnovu (II-51.) izračuna integral (III-110.), dobija se:

$$M_{oček} = 2M_s \sqrt{\frac{T}{T_c}} \quad (\text{III-111.})$$

Dobijeni rezultat ukazuje na činjenicu da pri višim temperaturama značajniju ulogu u fizičkim procesima preuzimaju molekuli većih masa. Ovaj rezultat može imati veliki praktični značaj, naročito kod procesa dopinga, jer omogućuje da se za date temperature odredi optimalni tip dopinga za ono što se dopingom želi postići.

Sada možemo odrediti srednju brzinu zvuka u posmatranoj heterogenoj smeši. Poćićemo od izraza za brzinu zvuka u čvrstim telima:

$$v = a \sqrt{\frac{C}{M}} \quad (\text{III-112.})$$

gde su: C -Hukova konstanta elastičnosti, M -masa molekula, a -najbliže rastojanje između dva molekula.

Srednju brzinu u posmatranoj heterogenoj smeši dobićemo usrednjavajući veličinu v po verovatnoćama $W(y)$.

Znači:

$$v_s = \int_0^{\infty} vW(y)dy = v_0 \int_0^{\infty} y^{-\frac{1}{2}} W(y)dy; \quad v_0 = a \sqrt{\frac{C}{M_s}} \quad (\text{III-113.})$$

Kada se izračuna integral, za srednju brzinu se dobija izraz:

$$v_s = \frac{\sqrt{\pi}}{2} v_o \left(\frac{T_c}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{III-114.})$$

Dobijen je, kao što se vidi, veoma zanimljiv rezultat: srednja brzina zvuka u heterogenoj smeši opada sa porastom temperature po zakonu " $T^{-1/4}$ ". Poznato je da je u gasovima brzina zvuka proporcionalna kvadratnom korenu iz temperature. Ovde imamo, u čvrstoj ali ne i homogenoj supstanci, efekat opadanja brzine zvuka sa porastom temperature. Funkciju (III-114.) bi trebalo svakako eksperimentalno testirati.

Na osnovu dobijenog zakona (III-109.) o ponašanju koeficijenta difuzije u uslovima kad se temperatura menja, može se proceniti i temperaturna zavisnost koeficijenta toplotne provodljivosti heterogenog sistema. Koristićemo poznatu vezu:

$$\lambda = C_v \rho D \quad (\text{III-115.})$$

gde je C_v specifična toplota materijala na sobnim temperaturama, a ρ je gustina materijala. Na osnovu Dilon-Ptievog zakona, C_v ne zavisi od temperature:

$$C_v = 3jR \quad (\text{III-116.})$$

gde je R univerzalna gasna konstanta, a j je broj molova. S druge strane, gustina opada sa porastom temperature po zakonu:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{T_0}{T} \quad (\text{III-117.})$$

uz $T_0=273,15\text{K}$.

Ako relacije (III-109.), (III-116.) i (III-117.) uvrstimo u relaciju (III-115.), dobiće se:

$$\lambda = 3jR \frac{\rho_0 T_0}{T} \frac{N\hbar}{2\mu} \frac{T_c^{\frac{1}{2}}}{T^{\frac{1}{2}}} \sim T^{-\frac{3}{2}} \quad (\text{III-118.})$$

Kao što se može uočiti, koeficijent toplotne provodljivosti heterogenog sistema opada po zakonu " $T^{-3/2}$ " sa porastom temperature.

Ovde je procenjeno ponašanje nekih važnijih parametara heterogene smeše, a dobijene rezultate potrebno je eksperimentalno testirati, da bi se doatile bolje vrednosti navedenih karakteristika.

Takođe treba istaći da se dinamička raspodela masa može koristiti i za izračunavanje svih drugih karakteristika heterogenih sistema koje su zavisne od molekulskega masa.

IV EKSPERIMENTALNO TESTIRANJE TERMO-MEHANIČKIH OSOBINA POLIMERA

Na bazi statističkih metoda iz glave II dobijene su teorijske vrednosti dinamičkih i termodinamičkih karakteristika polimera. Posebno je istaknuto njihovo ponašanje na višim i visokim temperaturama. Na bazi ovih rezultata moguće je izvesti zaključke o osobinama polimernih materijala. Takođe treba istaći da primena statističkih metoda omogućuje da se dobije kvalitativna slika gotovo svih karakteristika polimera. Da bi te karakteristike bile bolje određene potrebno je izvršiti eksperimentalno testiranje teorijski dobijenih rezultata.

Dobijene teorijske vrednosti niza dinamičkih i termičkih karakteristika eksperimentalno su testirane od strane autora. Osim toga, teorijski rezultati su poređeni i sa podacima drugih autora. Ova poređenja teorije sa eksperimentom biće razdeljena na tri dela.

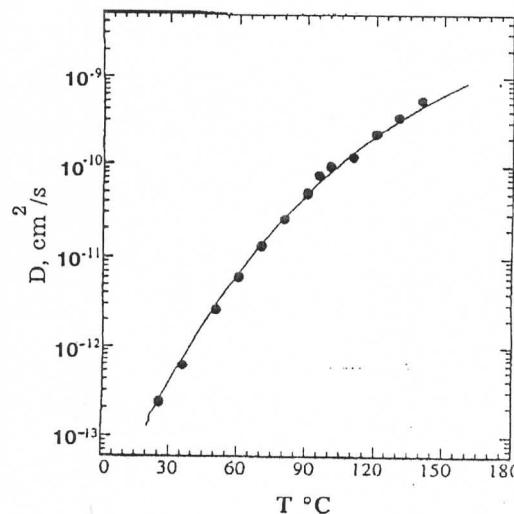
Prvi deo predstavlja testiranje teorije koeficijenta difuzije, drugi teorije koeficijenta toplotne provodnosti, dok se treći odnosi na elastične osobine polimernih materijala.

IV.1 Testiranje dobijenih teorijskih rezultata za koeficijent difuzije

U poglavlju III.2 dobijene su teorijske vrednosti za koeficijent difuzije. Ove vrednosti su dobijene za više i visoke temperature. Eksperimentalno testiranje pomenutih teorijskih rezultata biće takođe izvršeno u zavisnosti od temperature. Ovde će biti dat pregled najnovijih eksperimentalnih rezultata i njihovo slaganje sa dobijenim teorijskim vrednostima, u ovom radu.

Temperaturska zavisnost karakteristika polimera od posebnog je značaja, naročito za tehnologiju polimernih materijala. Ovde ćemo posebno ukazati na primere ponašanja koeficijenta difuzije na višim i visokim temperaturama u čvrstim polimernim supstancama, s obzirom da su teorijske vrednosti dobijene za čvrstu heterogenu smešu. Zapaža se da na niskim temperaturama koeficijent difuzije raste sa porastom temperature, a na višim i visokim temperaturama opada.

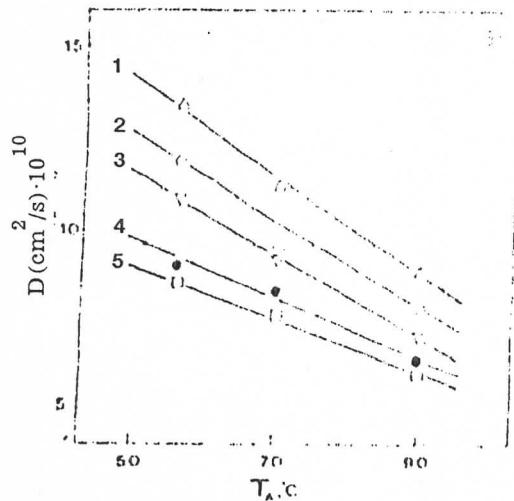
Prvi primer odnosi se na poli(etilenpropilen)-poli(etilenetilen) (PEP-PEE) blok kopolimer [84], gde je analiza koeficijenta difuzije data u zavisnosti od temperature u intervalu od 0 do 200°C, slika 19.



Slika 19. Koeficijent difuzije za PEP-PEE blok kopolimer u funkciji od temperature [84].

Na grafiku sa slike 19. primećuje se porast koeficijenta difuzije sa porastom temperature, i to do oko 150°C . Nakon toga, očigledno, dolazi do stagnacije ili do pada koeficijenta difuzije sa daljim porastom temeperature.

U radu [85] ispitivana je zavisnost koeficijenta difuzije od temperature anelacije za ataktični PS (polistiren). Primetno je da u intervalu od 56 do 90°C koeficijent difuzije opada sa porastom temperature. Ovi eksperimentalni rezultati dati su na grafiku, slika 20. i u tabeli 5.



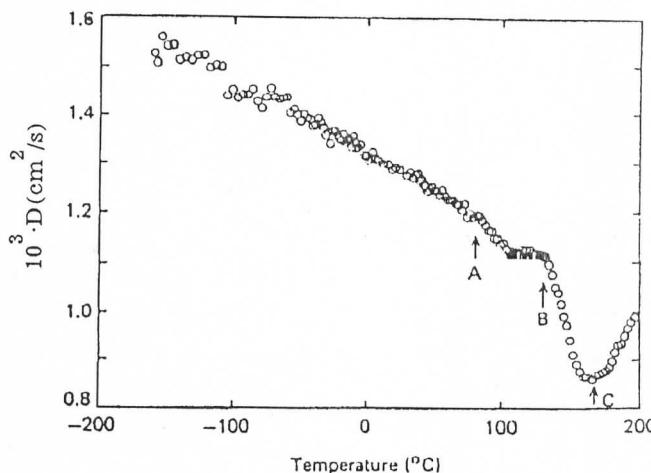
Slika 20. Koeficijent difuzije za ataktični PS kao funkcija temperature anelacije za različita vremena trajanja anelacije [85]:

- 1: $t=24\text{h}$
- 2: $t=48\text{h}$
- 3: $t=72\text{h}$
- 4: $t=96\text{h}$
- 5: $t=165\text{h}$.

Tabela 5. Koeficijent difuzije za uzorke sa različitom topotnom istorijom [85].

T_A ($^{\circ}\text{C}$)	t_A (h)	$D \times 10^{11}$ (cm^2s^{-1})
56	24	1.34
	48	1.19
	72	1.09
	96	0.89
	165	0.85
70	24	1.10
	48	0.94
	72	0.92
	96	0.83
	165	0.76
90	24	0.88
	48	0.78
	72	0.70
	96	0.63
	165	0.59

U radu [86] pokazano je kako koeficijent difuzije kod PET (polietilen tereftalat) filma zavisi od temperature, u vrlo širokom (kada su u pitanju polimerni materijali) temperaturnom opsegu od -200 do 200°C, slika 21., gde je merenje vršeno fleš radiometrijom. Posmatrana termalna difuzija kod čvrstog polimera verno odražava njegovu hemijsku, molekulsku i nadmolekulsku strukturu, tako da se može očekivati da će metod merenja termalne difuzije fleš radiometrijom ponuditi nove tehnike za analizu čvrstih polimera.



Slika 21. Koeficijent difuzije za PET-film u temperaturnom intervalu od -200 do 200°C [86].

Grafik sa slike 21. ukazuje nam na opadanje koeficijenta difuzije sa porastom temperature do oko 165°C, sa tačkama pregiba na 82, 130 i 165°C (što je prikazano strelicama na slici). Tačka A odgovara temperaturi prelaza u staklasto stanje. B može da odgovara početku kristalizacije usled kretanja molekulskog lanca. Porast difuzije u tački C nastaje usled napredovanja kristalizacije.

Eksperimentalna potvrda da koeficijent difuzije opada u čvrstim supstancama sa porastom temperature data je u [87]. Ovaj eksperiment pokazuje da vrednost koeficijenta difuzije za tripletne eksitone opada sa porastom temperature u intervalu od 100 do 400K.

U tabeli 6. biće navedene vrednosti koeficijenta difuzije u zavisnosti od temperature za tripletne eksitone u antracenu [88], gde je primetno da koeficijent difuzije opada sa porastom temperature po zakonu "1/T":

Tabela 6. Koeficijent difuzije za tripletne eksitone [88].

$T[K]$	118	160	298	371
$D \times 10^{-4} [\text{cm}^2/\text{s}]$	4.0 ± 0.5	2.5 ± 0.3	1.5 ± 0.2	1.6 ± 0.3

Takođe je pokazano [72] da koeficijent difuzije slobodnih eksitona u molekularnim kristalima opada po zakonu " $T^{-1/2}$ ", u intervalu temperature od 6 do 100K.

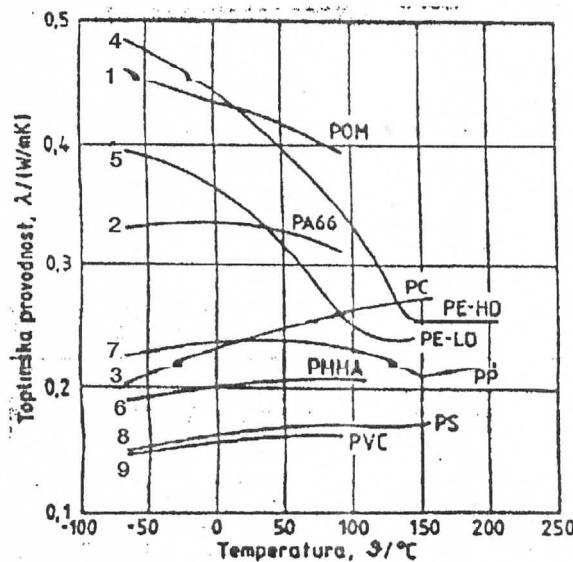
Navedeni eksperimentalni rezultati, gde se vidi da koeficijent difuzije opada sa porastom temperature po zakonu " $1/T$ " ili " $T^{-1/2}$ ", pokazuju gotovo potpuno slaganje sa teorijskim rezultatima dobijenim za koeficijent difuzije primenom statističkog metoda u poglavljiju III.2, gde koeficijent difuzije sa porastom temperature opada po zakonu " $T^{-1/2}$ ".

Ovde je potrebno napomenuti da veliki interes za dobijanje teorijskih i eksperimentalnih vrednosti koeficijenta difuzije leži u prvom redu u neophodnosti njegovog poznavanja radi lakšeg, boljeg i potpunijeg objašnjavanja različitih tehnoloških operacija. U nuklearnoj tehnici postale su, u poslednje vreme, važne neke operacije koje koriste razlike u brzini difuzije za razdvajanje izotopa. Takođe je uočljiva naročita važnost zakona difuzije kod operacija koje se služe polupropusnim membranama (primer za ovo je hemodializa).

IV.2 Testiranje dobijenih vrednosti za koeficijent toplotne provodljivosti

Kod procesa proizvodnje polimernih materijala posebno su značajne toplotne karakteristike u celom području čvrstog, amorfног i tečnog stanja. Od naročitog je značaja poznavanje sledećih toplotnih karakteristika: toplotnog istezanja i širenja, stišljivosti, specifičnog toplotnog kapaciteta, toplotne provodljivosti, specifične entalpije, temperaturne provodnosti, toplotne prodornosti itd.

U glavi III dobijena je teorijska vrednost za koeficijent toplotne provodljivosti. Ova vrednost je izračunata iz takođe teorijski dobijene vrednosti za koeficijent difuzije. Pokazano je da je koeficijent toplotne provodljivosti opada sa temperaturom po zakonu "T^{-3/2}". Poznavajući teorijsku vrednost za koeficijent toplotne provodljivosti, moguće je izračunati i druge toplotne karakteristike polimernih materijala, a primer za to je temperaturna provodnost.



Slika 22. Zavisnost toplotne provodljivosti plastomera od temperature [26, 89-91]:

- 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).

Ako se izvrši eksperimentalno testiranje navedenih teorisjkih rezultata, dolazi se do zaključka da postoji dobro slaganje jer i eksperimentalni podaci pokazuju da vrednosti ovih parametara opadaju sa porastom temeperature.

Na slici 22. [26, 89-91] data je zavisnost koeficijenta toplotne provodljivosti od temperature za neke plastomere (plastomeri ili termoplasti su polimerni materijali sa linearnim i razgranatim makromolekulima [25,26]).

Važno je istaći da čvrsti polimeri imaju veće vrednosti toplotne provodljivosti od amorfnih, zbog boljeg provođenja topline koje je posledica sređenih kristalnih podružja, što se vidi i na slici.

Kaučuci (elastomerni sastojak gumene smese - kaučuk jedan je iz grupe prirodnih polimera, s tim da postoje i sintetički kaučuci [25,26]) su loši provodnici topline, pa je njihova toplotna provodljivost od 0,1 do 0,2W/mK. Toplotna provodljivost kaučuka raste sa porastom umreženosti (rast toplotne provodljivosti je do 20%), a značajno poraste dodatkom aktivnih punilaca. Toplotna provodljivost gume (gume ili elastomeri su retko prostorno umreženi makromolekuli koji se ne tope, ali bubre [25,26]) sa porastom temperature neznatno opada.

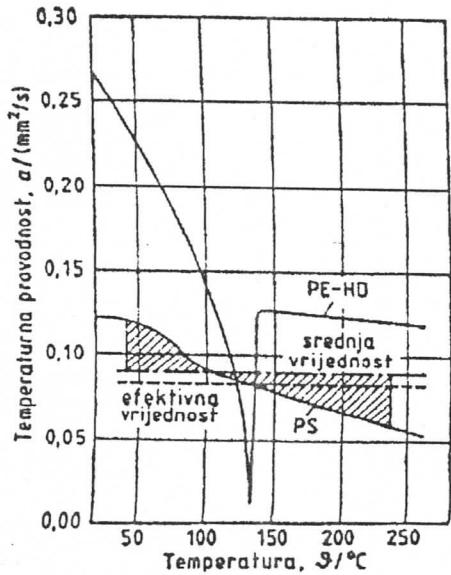
Sa stanovišta upotrebe polimernih materijala znažajno je da je njihova toplotna provodljivost obično za dva reda veličine niža od toplotne provodljivosti metala.

Poznavajući toplotnu provodljivost lako je doći do podataka za temperaturnu provodljivost. Temperaturna provodljivost je brzina promene temperature tela i iznosi [92-95]:

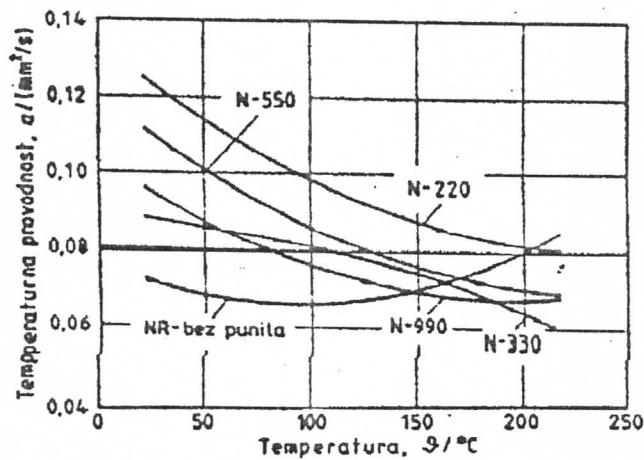
$$\chi = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (\text{IV-1.})$$

gde su: ρ -gustina materijala, a c_p -specifična toplota pri stalnom pritisku.

Određivanje temperaturne provodljivosti je prilično nesigurno, pa je uveden pojam efektivne temperaturne provodljivosti. Na slici 23. dat je prikaz stvarne temperaturne provodljivosti za PE-HD i PS [96], a na slici 24. je data zavisnost temperaturne provodljivosti umreženog prirodnog kaučuka, čistog i sa puniocima, od temperature [26].



Slika 23. Prikaz stvarne temepeaturne provodljivosti za PE-HD i PS [96].



Slika 24. Zavisnost temperaturne provodljivosti umereno umreženog prirodnog kaučuka, čistog i punjenog sa čadi različitih karakteristika (od visokoaktivnih, N-220, do niskoaktivnih, N-990) od temperature [26].

Ovi eksperimentalni podaci pokazuju da temperaturna provodljivost opada sa temperaturom, što predstavlja dobru potvrdu teorijskih rezultata. Treba napomenuti da razmatrane toplotne karakteristike predstavljaju značajne parametre za proces proizvodnje i prerade polimernih materijala.

IV.3 Testiranje dobijenih vrednosti elastičnih osobina polimernih materijala na sopstvenim eksperimentalnim rezultatima

U glavi III izračunate su teorijske vrednosti Hukove konstante elastičnosti u strukturama sa narušenom simetrijom (tipični primeri za ovakve strukture su idealne strukture sa vakansijama i čitav niz polimernih materijala). Dobijeni teorijski rezultati za Hukovu konstantu elastičnosti pokazuju da što je deformisanost strukture veća, konstanta elastičnosti je manja.

S obzirom da se smanjuje konstanta elastičnosti, biće smanjen i Jungov moduo elastičnosti, koji je proporcionalan konstanti elastičnosti.

Ove teorijske zaključke autor je eksperimentalno testirao na uzorcima ultravisokomolekularnog polietilena i Kevlara [97]. Eksperimentalno su određene vrednosti Jungovog modula elastičnosti (E), prekidne čvrstoće (σ_k) i prekidnog izduženja (ε).

Mehanička merenja vršena su na kidalicama tipa INSTRON 4301 i ZWICK 6302 za dužine uzoraka od 100mm za Kevlar, odnosno 200mm za PE, pri brzini istezanja 100mm/min. Dobijeni rezultati za silu kidanja preračunati su u napon kidanja (σ_k), uzimajući u obzir redukovani presek končastog uzorka zbog gustine pakovanja vlakana u koncu. Iz dijagrama napon/deformacija određen je Jungov moduo elastičnosti (E).

Prvi od gore pomenutih je visokomolekulski materijal relativne molekulske težine $>10^6$. Vlakno dobijeno od ovog materijala primenom "gel" tehnologije sadrži u sebi uređenu strukturu makromolekula PE u ispruženoj konformaciji, što obezbeđuje veliku jačinu i visok moduo elastičnosti ovih vlakana.

Drugi materijal, Kevlar, liotropan je tečnokristalni polimer. Njegov makromolekul je krut i ima sposobnost da iz liotropne tečnokristalne faze kristališe sa ispruženim molekulima, dajući pri tom vlakna velike jačine i visokog modula elastičnosti. I jedna i druga vlakna svrstavaju se u red linearnih polimera, s tim da treba podsetiti da su teorijska testiranja osnovnih karakteristika polimera u prethodnim glavama vršena upravo na jednodimenzionalnim polimernim strukturama.

Ove mehaničke karakteristike (E, σ_k i ε) testirane su kroz deset merenja za obe vrste vlakana, pri malim brzinama deformacije. U tabeli 7. date su srednje vrednosti ovih karakteristika.

Može se zaključiti, na osnovu dobijenih rezultata datih u tabeli 7., da ispitivani tip PE vlakana ima gotovo upola slabije mehaničke karakteristike od Kevlar vlakana. No, poređenja radi, potrebno je istaći da pri većim brzinama deformacije, reda veličine 10^3 (red balističkih brzina) PE ispoljava bolje mehaničke karakteristike [98].

Strukturne analize koje smo izvršili pokazale su da PE vlakna imaju veća odstupanja u kristaličnosti (prema izloženoj teoriji ρ je znatno veće nego kod Kevlara, pa je zbog toga i moduo elastičnosti manji).

Tabela 7. Srednje vrednosti Jungovog modula elastičnosti (E), prekidne čvrstoće (σ_k) i prekidnog izduženja (ε) za UVM-PE i Kevlar vlakna [97].

Kevlar vlakno	$E(GPa)$	$\sigma_k(GPa)$	$\varepsilon(\%)$	UVM-PE vlakno	$E(GPa)$	$\sigma_k(GPa)$	$\varepsilon(\%)$
1	56.1	2.0	3.5	1	44.0	1.7	5.0
2	63.2	1.8	3.4	2	46.0	1.7	5.0
3	54.9	1.8	4.7	3	37.5	1.4	5.0
4	58.5	1.9	5.2	4	35.9	1.4	5.0
5	59.5	1.6	4.6	5	29.7	1.1	5.0
6	61.4	2.0	5.0	6	35.7	1.6	5.0
7	64.6	1.8	4.9	7	43.2	1.7	5.5
8	59.5	1.9	5.5	8	32.0	1.3	5.5
9	56.6	2.2	4.8	9	37.8	1.6	6.0
10	55.1	1.5	4.9	10	34.0	1.2	5.0
srednja vrednost	59.1	1.9	4.7	srednja vrednost	37.6	1.5	5.2

No, pošto su naše eksperimentalne vrednosti pokazale da su, Kevlar pre svega, ali i UVM-PE materijali velike jačine i visokog modula elastičnosti, veoma je prihvatljiva i preporučljiva izrada tkanina na bazi ovih vlakana tkanjem, slaganjem ili slepljivanjem, što i nalazi veliku primenu za izradu sredstava antibalističke zaštite (pancir prsluka, šlemova, štitova itd.), koja se karakterišu relativno malom težinom i relativno visokim stepenom neprobojnosti.

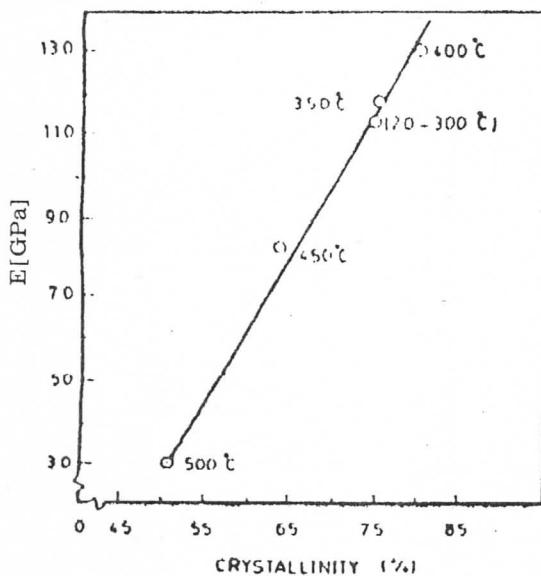
U radu [99] takođe su izvršena detaljna ispitivanja Jungovog modula elastičnosti, i to za vlakna Kevlara 49, u zavisnosti od kristaličnosti strukture, tabela 8. Pokazano je da je Jungov moduo elastičnosti proporcionalan kristaličnosti strukture, što je dato slikom 25., a može se predstaviti i sledećom empirijskom jednačinom:

$$E = 3,27C - 133 \quad (\text{IV-2.})$$

gde je E -Jungov moduo elastičnosti u GPa, a C -kristaličnost u %. Ovo je kompatibilno sa teorijskim rezultatima uvedenim za deformisanu strukturu, koji važe za dva granična slučaja: $\rho \approx 1$ i $\rho \gg 1$.

Tabela 8. Kristaličnost i Jungov moduo elastičnosti za vlakna Kevlara 49 [99].

Temperatura anelacije [°C]	Kristaličnost [%]	Jungov moduo [GPa]
20	75.5	113
150	75.7	113
200	75.7	113
250	75.6	113
300	75.5	113
350	75.8	130
400	81.0	82
450	64.0	82
500	51.0	30

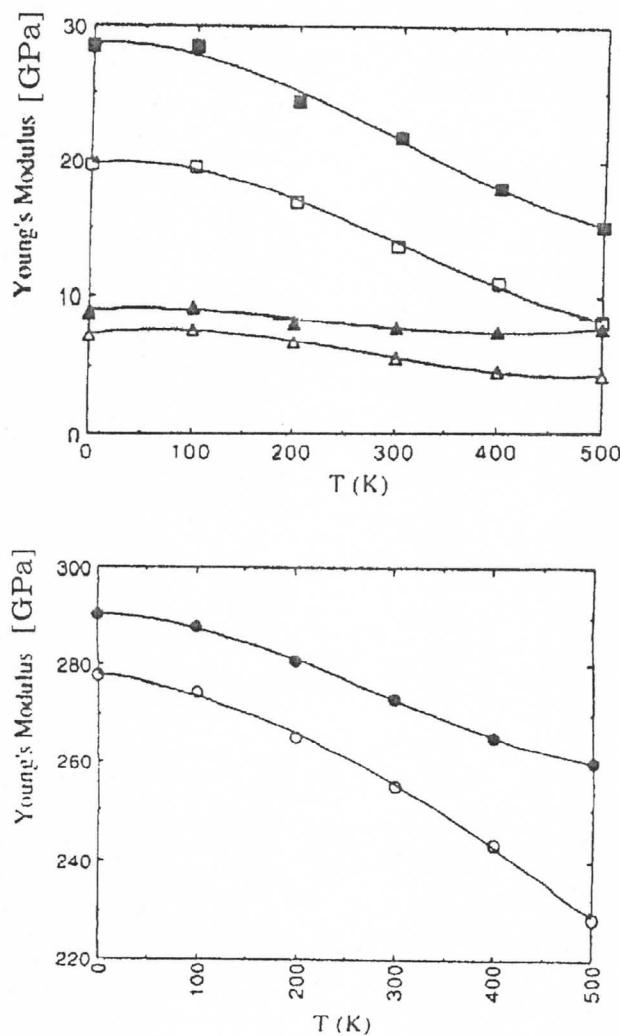


Slika 25. Zavisnost Jungovog modula elastičnosti od kristaličnosti za vlakna Kevlara 49 [99].

$\rho \approx 1$ odgovara skoro idealnoj strukturi sa konstantom rešetke λ . Slučaj $\rho \gg 1$ odgovara jekoj deformaciji, a to znači da je najveći broj međumolekulskeih rastojanja veći od rastojanja a . Na osnovu ovoga, maksimumu kristaličnosti bi odgovarao koeficijent $\rho \approx 1$, što znači da se očekuje vrlo visok moduo elastičnosti za Kevlar 49. To je i pokazano u pomenutom radu, gde je izračunata vrednost za rečeni modul 218GPa za vlakna koja se smatraju idalno kristaličnim. Međutim, vlakna Kevlara 49 pokazuju odstupanje od idealne kristaličnosti od 2,8%, što ukazuje na nešto, ali ne mnogo, niži Jungov moduo elastičnosti nego kod strukture bez odstupanja. Rezultati eksperimenta u [99], gde je za Kevlar 49 vlakno dobijeno $E = 185\text{GPa}$, predstavljaju vrlo dobru potvrdu naših teorijskih razmatranja i očekivanja u pogledu Jungovog modula elastičnosti kod struktura sa $\rho \approx 1$.

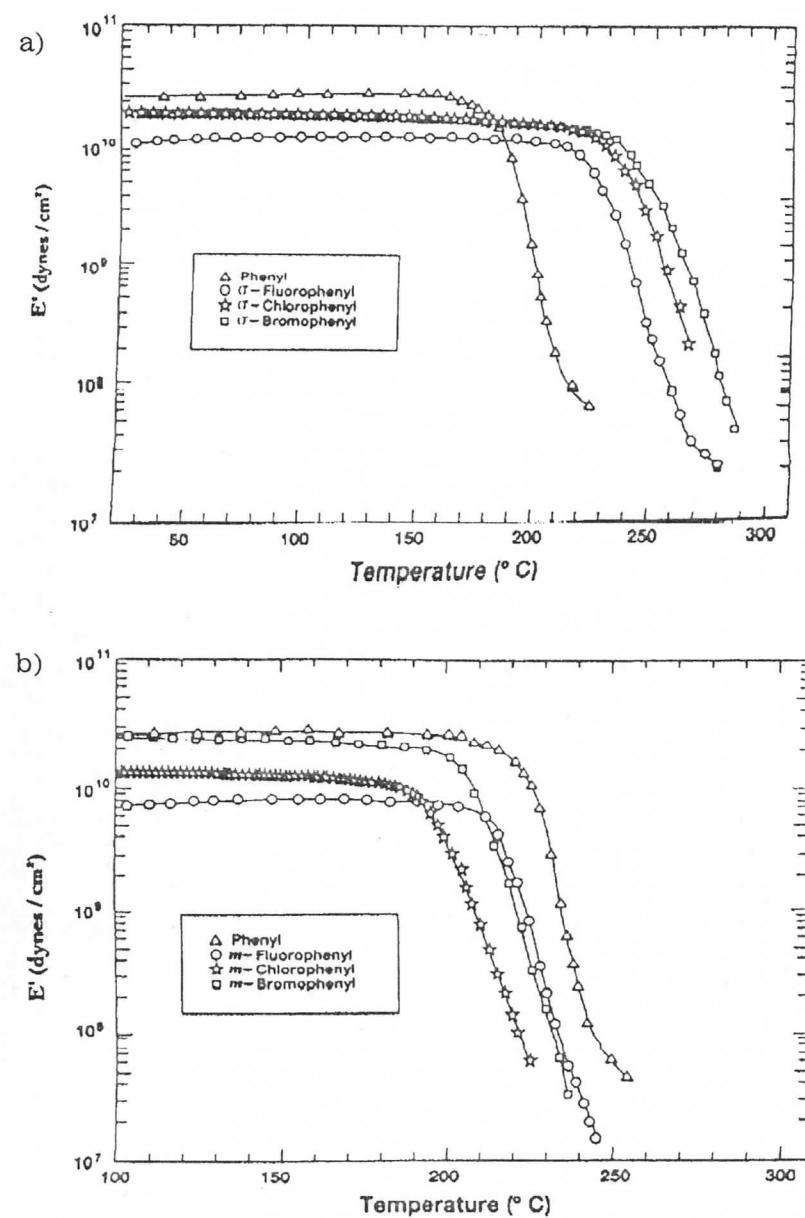
Materijali visokih performansi, sastavljeni od visokokristaličnih polimera, nalaze široku primenu zbog svojih veoma dobrih mehaničkih karakteristika i male težine, a aromatična poliamidna vlakna, kao što je Kevlar, su najčešće korišćeni polimeri ovog tipa [100]. Iako je bilo dosta uspeha u tumačenju opštih aspekata strukturnih i elastičnih svojstava polimernih kristala pomoću njihovog molekulskog sastava [101], odgovarajuće objašnjenje temperaturne zavisnosti tih svojstava je izostalo. Kako su ovi materijali našli široku primenu, a novi zahtevi koji se pred njih postavljaju u direktnoj su korelaciji sa njihovim svojstvima, poznavanje temperaturne zavisnosti tih svojstava je neophodno radi pravilnog izbora i dimenzionisanja odgovarajućeg proizvoda.

U radu [100] data je temperaturna zavisnost Jungovog modula elastičnosti (za sve tri dimenzije), za aromatični poliamid poli(p-fenilenteraftalamid) (PPTA) i poli(p-benzamid) (PBA), slika 26



Slika 26. Jungov moduo elastičnosti u funkciji od temperature [100]: boldovani simboli su za PPTA, a obični za PBA; trouglovi odgovaraju E_1 , kvadrati E_2 , krugovi E_3 .

Temperaturna zavisnost dinamičkog modula elastičnosti za orto i meta supstituisani polimer poli(N-fenil-ekso-norbornen-5,6-dikarboksimid) (PNDI) data je na slici 27.[102]. Takođe je dat, poređenja radi, i dinamički modul za nesupstituisani PNDI.



Slika 27. Dinamički modul elastičnosti u zavisnosti od temperature [102] za:
a) orto supstituisani PNDI i
b) meta supstituisani PNDI.

Kao što se iz izloženog vidi, slaganje teorije i eksperimenta je zadovoljavajuće.

ZAKLJUČAK

Rezultati disertacije mogu se rezimirati na sledeći način:

1. Radi efikasnije teorijske analize polimernih karakteristika uveden je metod statistički ekvivalentnih idealnih struktura. Za sisteme sa nejednakim razmacima između molekula i sisteme sastavljene od monomera nejednakih masa, formulisane su statističke verovatnoće raspodele uz odgovarajuće zakone održanja i na ovaj način se prešlo na ekvivalentne idealne strukture. Na ove idealne strukture primjenjeni su standardi metodi koji se koriste u teoriji kristala i izračunat je niz relevantnih karakteristika polimera. Opšti zaključak do koga se došlo je da neuređenost strukture slabi elastične, otpornosne i transportne karakteristike i smanjuje brzinu zvuka. Iz dobijenih izraza se vidi da se korigovanjem parametra neuređenosti može uticati na pomenute fizičke karakteristike u smislu njihovog poboljšanja.
2. Teorijski rezultati testirani su eksperimentalno. Autor je izveo i sopstvene eksperimente i vršio poređenje sa eksperimentalnim rezultatima drugih autora. Sopstvena eksperimentalna istraživanja autora odnosila su se na elastične osobine polimernih vlakana i rezultati eksperimenata potvrđili su teorijska predviđanja do kojih se došlo na osnovu ekvivalentnih modela. Posebna pažnja posvećena je eksperimentalnoj proveri teorijskih rezultata za transportne koeficijente. Temperaturska zavisnost koeficijenta difuzije i koeficijenta topotne provodljivosti, dobijena teorijskim razmatranjem, potvrđena je u nizu eksperimenata koji su vršeni na sobnim i višim temperaturama.

Korišćeni modeli za raspodelu masa formulisani su za oblast viših temperatura, pa se njihovo testiranje za niske temperature nije moglo izvršiti. Eksperimentalne krive u oblasti niskih temperatura imale su standardno ponašanje, tj. vrednost transportnih koeficijenata rasla je sa porastom temperature. Ovakav zaključak sledi iz teorije idealnih struktura, ali bi svakako trebalo napraviti odgovarajuću teoriju za realne polimerne strukture. Ovo će svakako biti predmet budućih istraživanja.

Kao što se vidi, teorijska istraživanja disertacije praćena su, u skladu sa mogućnostima, odgovarajućim eksperimentalnim analizama. Ovakav pristup je bio neophodan jer je, kao i uvek, uvođenje modela smeо i riskantan poduhvat, kod koga se teorija ne sme ostaviti bez odgovarajuće eksperimentalne potvrde.

LITERATURA

- [1] Wilson K. and Kogut J., Phys. Rep., 12C, 77 (1974)
- [2] Ma S.K., Rev. Mod. Phys., 45, 589 (1973)
- [3] Alexandrowicz Z., Journ. Phys. Chem., 49, 1599 (1968)
- [4] Gabay M. and Garel A., Journ. Phys. (Paris), Lett., 39L, 123 (1978)
- [5] Oosawa F., Polyelectrolytes, Marcel Dekker, New York, (1971)
- [6] De Gennes P.G. et al., Journ. Phys. (Paris), 37, 1461 (1976)
- [7] Manning G., Journ. Chem. Phys., 51, 924, 934, 3249 (1969)
- [8] Pfeuty P., Velasco R. and de Gennes P.G., Journ. Phys. (Paris), Lett., 38L, 5 (1977)
- [9] Stephen M., Phys. Lett., 53A, 363 (1975)
- [10] Riedel E. and Wegner F., Phys. Rev., B7, 248 (1973)
- [11] Abrahams E., Stephen M. and Straley J.P., Phys. Rev., B12, 256 (1975)
- [12] Mandelbrot B.B., The Fractal Geometry of Nature, Freeman, (1982)
- [13] De Gennes P.G., La Recherche 7, 919 (1976)
- [14] Gefen Y., Aharony A., Mandelbrot B. and Kirkpatrick S., Phys. Rev. Lett. 47, 1771 (1981)
- [15] Modern Plastics International, Vol. 26, 67 (1996)

- [16] Henlou J.F., Handbook of Package Engineering, McGraw-Hill Company, (1984)
- [17] Altenpohl D.G., Materials in World Perspective, Springer- Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, (1980)
- [18] Van Krevelen D.W., Properties of Polymers, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, (1979)
- [19] Jovanović R.S., Struktura i svojstva vlakana, TMF Beograd, (1981)
- [20] Brandrup J. and Immergut E.H., Polymer Handbook, Interscience Publishers, New York and London, (1965)
- [21] Gul' V.E., Struktura i prochnost polimerov, Khimiya, Moskva, (1971)
- [22] Raković D., Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala, ETF Beograd, (1995)
- [23] Schultz J.M., Polymer Materials Science, Prentice-Hill, Inc. Engelwood Ciffs, New Jersey, (1974)
- [24] Tager A.A., Fizika-himija polimerov, Nauka, Moskva, (1978)
- [25] Tehnička Enciklopedija, sv. 10, JLZ, (1986)
- [26] Čatić I., Uvod u proizvodnju polimernih tvorevina, Društvo plastičara i gumaraca, Zagreb, (1990)
- [27] Perepechko I.I., Vvedenie v fiziku polimerov, Khimija, Moskva, (1978)
- [28] Sperling L., Introduction to Polymer Physics,
- [29] Marshall W. and Lovesey S., Theory of Neutron Scattering, Oxford University Press, London, (1971)
- [30] Maconnachie A. and Richards R.W., Polymer, 19,739 (1978)
- [31] Stacy K.A., Light Scattering in Physical Chemistry, Academic Press, New York, (1956)

- [32] Toshio K., Yuko Y., Akihiro S. and Porter S.R., Journal of App. Polymer Sci., Vol. 43, 429 (1991)
- [33] Rutledge G.C. and Suter U.W., American Chemical Society, Macromolecules, Vol. 24, No. 8, 1934 (1991)
- [34] Mitsuyoshi F. and Wakino T., Journal of App. Polymer Sci. Vol. 43, 97 (1991)
- [35] Shultz J.M., Lin J.S. and Hendricks W., Journal of Polymer Sci., Pol. phys. edition, Vol. 19, 609 (1981)
- [36] Willis A.J., Capaccio G., and Ward I.M., Journal of Polym. Sci., Pol. phys. edition, Vol. 18, 493 (1980)
- [37] Weidinger A. and Hermans P.H., Macromol. Chem., Vol. 50, 98 (1961)
- [38] Edwards S.F., Fluides Molecularies, Gordon and Breach, New York, (1976)
- [39] Domb C., Adv. Chem. Phys., 15, 229 (1969)
- [40] Landau L.D., ZHETF, T7., 18 (1937)
- [41] Stanley H.E., Introduction to Phase Transitions on Critical Phenomena, Oxford University Press, London, (1972)
- [42] Flory P., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, (1971)
- [43] Fery J.D. Viscoelastic Properties of Polymers, John Wiley & Sons, New York, (1971)
- [44] Stockmayer W.H., Fluides Molecularies, Gordon and Breach, New York, (1976)
- [45] Graessley W., Adv. Polym. Sci., 16, (1974)
- [46] Davydov A.S., Solitony v molekulyarnikh sistemakh, Naukovaya dumka, Kiev, (1984)

- [47] Davydov A.S., Biologiya i kvantovaya mehanika, Naukovaya dumka, Kiev, (1979)
- [48] Davydov A.S., Phys. Sci., 20, (1979)
- [49] Davydov A.S., Uspekhi fizicheskikh nauk, 138 (1982)
- [50] Scott A.C., Phys. Rew. A 26, (1982)
- [51] Scott A.C., Phys. Sci., 29, (1984)
- [52] Scott A.C., Davydov's Solitons, Phys. Reports, 217, No. 1, 1 (1992)
- [53] Tošić B.S., Mašković Lj., Kapor D., Kneoević G. and Eirić D., Physica A 186 (1992)
- [54] Tošić, B., Mašković Lj., tkrinjar M., Kapor D. and Kneoević G., J. Phys., Condensed Mattter 3, (1991)
- [55] Ichinose S., Phys. Stat. Sol(b)., Vol. 164, No. 1, (1991)
- [56] Rapaso E.P., de Oliveira S.M., Nemirovsky A.M. and Coutinho M.D., American Journal of Phisics, Vol. 59, No. 7. (1991)
- [57] Lifshitz I.M., Grosberg A.Yu. and Khohlov A.R., Reviews of Modern Physics, Vol. 50, No. 3, (1978)
- [58] March N. and Tosi M., Liquid Crystals and Low-Dimensional Solids, Plenum Press, New York & London, (1984)
- [59] Ladik J., Suhai S. and Seel M., Biopolymer Electronic Phenomena, Plenum Press, New York & London, (1984)
- [60] Gang Su, De-sheng Xue, Fa-Shenl and Mo-Lin Ge, Phys. Stat. Sol(b)., Vol. 166, No. 2, (1991)
- [61] Škrbić Ž., Doktorska disertacija, PMF, Novi Sad, (1993)
- [62] De Gennes P.G., Idei Skeilinga v Fiziki Polimerov, Mir, Moskva, (1982)

- [63] Heeger A.J., Kivelson S. and Shriffer J.R., W.,P.,SU., Vol. 60, No. 3 (1988)
- [64] Klimontovich J.L., Statistichkaya Fizika, Nauka, Moskva (1982)
- [65] Tošić B.S., Mašković Lj.D., Kozmidis-Luburić U.F. and Davidović-Ristovski G., Macromolecules, New Jersey, (1994)
- [66] Grdenić D., Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb, (1975)
- [67] Sivuhin D.V., Obshchiy kurs fiziki, Nauka, Moskva, (1989)
- [68] Gleston S., Udōbenik fizičke hemije, Naučna knjiga, Beograd, (1970)
- [69] Trinajstić N., Molekularne orbite u kemiji, Školska knjiga, Zagreb, (1974)
- [70] Filipović I. i Lipanović S., Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, (1982)
- [71] Milić B., Osnove fizike gasne plazme, Naučna knjiga, Beograd, (1977)
- [72] Agranovich V.M., Teorija eksitonov, Nauka, Moskva, (1968)
- [73] Davydov A.S., Teorija molekulyarnikh eksitonov, Nauka, Moskva, (1968)
- [74] Knox P., Teorija eksitonov, Mir, Moskva, (1966)
- [75] Ashcroft N.W. and Mermin N.D., Solid State Physics, Holt, Rinehart & Winston, New York, (1976)
- [76] Bednorz J.G. and Muller K.A., Z.Phys. B, 64, (1986)
- [77] Chu C.W., Hou P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J. and Wang Y.Q., Phys. Rev. Lett., 58, 405 (1987)
- [78] Shong Z.Z. and Hesman A.M., Nature bf 55, 332 (1988)
- [79] Tyablikov S.V., The Methods of Quantum Theory in Magnetism, Nauka, Moscow, (1965)

- [80] Bogolyubov N.N., Collected Papers, Naukovaya Dumka, Kiev, (1971)
- [81] Zubarev D.N., Sov. Phys. - Uspekhi 3, 320, (1960)
- [82] Tošić B.S., Statistička fizika, Novi Sad, (1978)
- [83] Gradshteyn J.S. and Ryzhik Z.M., Tables of Integrals, Sums, Series and Products, Fizmatgiz, Moscow, (1962)
- [84] Dalvi M.C. and Lodge T.P., Macromolecules, 27, 3487-3492, (1989)
- [85] Tsitsilianis C., Polymer Communications, 30, 331-333, (1989)
- [86] Tsutsumi N., Takizawa T. and Kiyotsukuri T., Polymer Communications, 29, 28-30, (1988)
- [87] Ern V., Avakian P. and Merrifield R.E., Phys. Rev. 148, 862, (1966)
- [88] Ern V., Suna A., Tomkiewitz J., Avakian P. and Groff R.P., Phys. Rev. B5, 3222, (1972)
- [89] Player O., Praktische Rheologie fur Kunststoff-schmeizen, Zechner & Huthing Verlag, Speyer, (1970)
- [90] Dietz W. et Junk P.B., Plastiques modernes et elastomeres 28(8)87-97, (1976)
- [91] Chatain M., Zbornik radova 3. savetovanja o proizvodnji, primeni i preradi polimernih materijala, P 02/1-13, Zagreb, (1977)
- [92] Knappe W., Zbornik radova 2. savetovanja o proizvodnji, primeni i preradi polimernih materijala, P 5/1-6, Zagreb, (1975)
- [93] Player O., Praktische Rheologie fur Kunststoff-schmeizen, Zechner & Huthing Verlag, Speyer, (1970)
- [94] Menges G., Werkstoffkunde der Kunststoffe, W. de Gruyter & Co., Berlin, (1970)
- [95] Menges G., Wubken G. and Čatić I., Plastverarbeiter 25(1,2,3) 17-21, 84-88, 155-158, (1974)

- [97] Maksimović R., Divjaković V., Mašković Lj., Škrbić d. i Kovačević V., Zbornik radova Policijske akademije, 1,111- 116, (1995)
- [98] Prevoršek D.C., Chain H.B. and Murthy S., Polym. Sci. and Eng., 70, 43, (1994)
- [99] Hindle A.M. and Abdo Sh.M., Polymer Communications, 30, 184-185, (1989)
- [100] Lacks D.J. and Rutledge G.C., Macromolecules, 27, 7201, (1994)
- [101] Tashiro K., Prog. Polym. Sci., 18, 377, (1993)
- [102] Asrar J., Macromolecules, 27, 4040, (1994)

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: Doktorska disertacija
VR

Autor: Vladan Jovović
AU

Mentor: Prof.dr Ljiljana Mašković
MN

Naslov rada: Termodinamičke i transportne osobine polimera
NR

Jezik publikacije: Srpski, latinica
JP

Jezik izvoda: Srpski, engleski
JI

Zemlja publikovanja: Jugoslavija
ZP

Uže geografsko područje: Srbija, Vojvodina, Novi Sad
UGP

Godina: 1996.
GO

Izdavač: Autorski reprint
IZ

Mesto i adresa: Institut za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad,
MA Trg Dositeja Obradovića 4

Fizički opis rada: Rad ima 4 glave, 81 stranu, 102 reference, 8 tabela i 27 slika
FO

Naučna oblast: Fizika
NO

Naučna disciplina: Fizika kondenzovane materije
ND

Predmetna odrednica/ključne reči: Termodinamika, termodinamičke osobine,
PO transportne osobine, polimeri

UDK:

Čuva se:
ČU

Važna napomena:
VN

Izvod:

IZ U disertaciji je, radi efikasnije teorijske analize polimernih karakteristika, uveden metod statistički ekvivalentnih idealnih struktura. Predložen je postupak koji omogućava zamenu translatorno neinvarijantne jednodimenzionalne strukture sa nejednakim razmacima između suseda statistički ekvivalentnom idealnom strukturom sa jednakim razmacima između susednih molekula. Postupak statističkog usrednjavanja međumolekulskog rastojanja primenjen je na neke tipične međumolekulske potencijale radi procene njegove fizičke opravdanosti. Zaključeno je da neidealnost strukture otežava transport elementarnih pobjuđenja u odnosu na isti transport kroz idealnu strukturu. Takođe je, radi definisanja statističkog metoda analize maseno heterogenih struktura, autor formulisao stohastičku i dinamičku distribuciju masa u tim strukturama. Izvedeni izrazi upotrebljeni su za računanje nekih osnovnih karakteristika heterogenih struktura na sobnoj i višim temperaturama. Rezultati dobijeni za te karakteristike nalaze se u granicama očekivanih vrednosti.

Datum prihvatanja teme od strane NN: 18.01.1995.
DP

Datum odbrane:
DO

Članovi komisije:
KO

Predsednik: Dr Bratislav Tošić, redovni profesor,
Prirodno - matematički fakultet, Novi Sad

Član: Dr Ljiljana Mašković, vanredni profesor, mentor,
Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad

Član: Dr Vladimir Divjaković, redovni profesor,
Prirodno- matematički fakultet, Novi Sad

Član: Dr Dragoslav Stoilković, vanredni profesor,
Tehnološki fakultet, Novi Sad

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF NATURAL SCIENCES & MATHEMATICS
KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:
ANO

Identification number:
INO

Document type: Monograph
DT

Type of record: Printed text
TR

Contents code: Doctoral thesis
CC

Author: Vladan Jovović
AU

Mentor: Prof.dr Ljiljana Mašković
MN

Title: Thermodinamic and transport properties of polymers
TI

Language of text: Serbian, Latin
LT

Language of abstract: Serbian, English
LA

Country of publication: Yugoslavia
CP

Locality of publication: Serbia, Voivodina, Novi Sad
LP

Publication year: 1996
PY

Publisher: Author's reprint
PU

Publishing place: Institute of Physics, Faculty of natural sciences & mathematics,
PP Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4

Physical description: 4 chapters, 81 pages, 102 references, 8 tables and 27 pictures
PD

Scientific field: Physics
SF

Scientific discipline: Physics of condensed matter
SD

Subject/key words: Thermodynamics, thermodynamic properties, transport properties,
SKW polymers

UC:

Holding data:
HD

Note:
N

Abstract:

AB A procedure is proposed enabling the substitution of a translationally non-invarijant one-dimensional structure with unequal neighbouring spacing by a statistically equivalent ideal structure with equal spacing between neighbouring molecules. A procedure of statistical averaging of the intermolecular spacing is applied to some typical intermolecular potentials in order to estimate its physical plausibility. The conclusion is that non-ideality of the structure makes the transport of elementary excitations more difficult with respect to the same transport through the ideal structure. Also, in order to define a statistical method of the analysis of mass heterogeneous structures, the author has formulated stochastic and dynamic mass distribution in these structures. The expressions derived were used to calculate some of the basic characteristics of the heterogeneous structures at room and higher temperatures. The results for these characteristics lie within the boundaries of physically expected values.

Accepted by the Scientific Board on: 01/18/1995
ASB

Defended:
DE

Thesis defend board:
DB

President: Dr Bratislav Tošić, Professor,
Faculty of natural sciences & mathematics, Novi Sad

Member: Dr Ljiljana Mašković, Associate Professor, mentor,
Faculty of natural sciences & mathematics, Novi Sad

Member: Dr Vladimir Divjaković, Professor,
Faculty of natural sciences & mathematics, Novi Sad

Member: Dr Dragoslav Stoiljković, Associate Professor,
Faculty of technology, Novi Sad