

ZÁKLADY MAKROMOLEKULÁRNÍ FYZIKÁLNÍ CHEMIE A FYZIKY
(II) STRUKTURA A VLASTNOSTI MAKROMOLEKULÁRNÍCH
LÁTEK A SOUSTAV

O b s a h

	strana
Statistická rozdělení molekulových vah (M. Kubín)	1
1.1 Charakteristika polydisperzity makromolekul	2
1.2 Statistika rozdělovacích funkcí	5
1.2.1 Střední hodnota a rozptyl	5
1.2.2 Momenty a generující funkce	6
1.2.3 Gaussovo (normální) a Poissonovo rozdělení	8
1.3 Střední molekulové váhy polymerů	10
1.3.1 Číselný a váhový průměr	10
1.3.2 Vztah mezi číselnou a váhovou distribucí	13
1.3.3 Vyšší průměry molekulové váhy	14
1.4 Výpočet distribuce z kinetiky polymerace	15
1.4.1 Polykondenzace a nejpravděpodobnější rozdělení	16
1.4.2 Radikálové polymerace	17
1.4.3 Aniontová polymerace	22
1.5 Empirické distribuční funkce	25
Seznam symbolů	27
Doporučená literatura	28
2 Statistika kopolymerizačních, konfiguračních a a konformačních sekvencí (D. Doskočilová)	29

	Strana	
2.1	Základní poznatky	29
2.2	Statistický popis řetězce složeného ze dvou typů monomerních jednotek	32
2.3	Řetězce složené z více než dvou typů monomerních jednotek	36
2.4	Nemarkovovské mechanismy	37
	Seznam symbolů	38
	Literatura	38
	Doporučená literatura	38
3	Větvené a síťované polymery (K. Dušek)	39
3.1	Úvod	39
3.2	Typy větvicích a síťovacích reakcí	39
3.2.1	Síťování existujících řetězců	40
3.2.2	Spojování reaktivních konců makromolekul (endlinking)	40
3.2.3	Síťující polyreakce vycházející z monomerů	40
3.3	Parametry charakterizující stupeň rozvětvení a síťování	41
3.4	Proces síťování a síťovací statistika	43
3.4.1	Náhodná polykondenzace	44
3.4.2	Síťování existujících řetězců	45
3.4.3	Poměry po překročení bodu gelace	47
3.4.4	Síťující kopolymerizace	51
3.5	Defekty sítě a reaktivní síťová hustota	53
	Seznam symbolů	57
	Doporučená literatura	58
4	Neporušené rozměry makromolekulárních řetězců (K. Dušek)	59
4.1	Základní pojmy	59
4.1.1	Tvar makromolekuly a její ohebnost	59

	Strana
14.2.1 Lineární translační pohyb tuhých částic	302
14.2.2 Viskozní tok suspenzí a roztoků tuhých částic	304
14.2.3 Hydrodynamika roztoků polymerů	305
14.2.3.1 Model makromolekuly. Hydrodynamická interakce	305
14.2.3.2 Model makromolekuly s ohebným řetězcem podle Kirkwooda a Risemana	309
14.2.3.3 Model hydrodynamicky ekvivalentní koule	312
14.2.3.4 Polymery s ohebným řetězem	315
14.3 Hydrodynamické jevy při působení velkých vnějších sil	316
14.3.1 Orientace makromolekul	316
14.3.2 Rotačně difúzní koeficient	318
14.3.3 Deformace makromolekul	319
Seznam symbolů	321
Literatura	323
Doporučená literatura	323
Tabulky	325
Obrázky	341

4.1.2	Neporušené rozměry	60
4.1.3	Charakterizace rozměrů řetězce	61
4.2	Modelové řetězce a neporušené rozměry	62
4.2.1	Volně spojený řetězec - Gaussovo rozdělení	62
4.2.2	Volně spojený řetězec - přesná rozdělovací funkce	67
4.2.3	Řetězce s pevnými valenčními úhly a omezenou rotací	71
4.3	Ekvivalentní řetězec a reálné řetězce	74
4.4	Rozvětvené makromolekuly	76
	Seznam symbolů	76
	Doporučená literatura	78
5	Termodynamika tuhých amorfních polymerů (J. Pouchlý)	79
5.1	Stručný úvod do statistické termodynamiky	80
5.1.1	Cíle statistické termodynamiky	80
5.1.2	Izolovaný systém; entropie	81
5.1.3	Partiční funkce Q a její vztah k volné energii	82
5.1.4	Statistický význam vnitřní energie a entropie	85
5.1.5	Pravidlo pro rozklad volné energie	89
5.2	Amorfní polymery nad teplotou skelného přechodu	90
5.2.1	Tepelný pohyb makromolekul	90
5.2.2	Stavové chování polymerů; zákon korespondujících stavů	92
5.2.3	Konformační entropie polymeru	97
5.3	Termodynamika skelného přechodu	99
5.3.1	Popis skelného přechodu	99
5.3.2	Volný objem	100
5.3.3	Hypotézy o faktorech určujících polohu skelného přechodu	102
	Seznam symbolů	104

	Strana
Literatura	105
Doporučená literatura	105
6 Elasticita polymerních řetězců s sítí (K. Dušek)	107
6.1 Elasticita gaussovského řetězce	108
6.2 Elasticita gaussovských sítí	109
Seznam symbolů	115
Doporučená literatura	117
7 Termodynamika nezřaděných roztoků polymerů (J. Pouchlý)	119
7.1 Základní vztahy	119
7.1.1 Rekapitulace základních veličin	119
7.1.2 Ideální roztok	121
7.2 Mřížkový model roztoku	123
7.2.1 Kombinatorická entropie	123
7.2.2 Mřížkový model směšovacího tepla	125
7.2.3 Parametry rozpustnosti	129
7.3 Roztoky polymerů	129
7.3.1 Mřížkový model pro kombinatorickou entropii míšení	129
7.3.2 Flory-Hugginsova rovnice	134
7.3.3 Odchyšky od ideálního chování	136
7.3.4 Vlastnosti Flory-Hugginsova interakčního parametru	137
7.3.5 Vliv polaritý složek na interakční parametr	139
7.3.6 Vliv makromolekulární struktury na interakční parametr	140
7.3.7 Rozpustnostní parametry polymerů	144
Seznam symbolů	145
Literatura	146
Doporučená literatura	146

	Strana
8 Fázové rovnováhy v polymerních soustavách (J. Pouchlý)	147
8.1 Osmotické a botnací rovnováhy	148
8.1.1 Osmotická rovnováha	148
8.1.2 Botnací rovnováha	150
8.1.3 Botnací tlak	153
8.1.4 Osmotická a botnací rovnováha v soustavě polymer-směsné rozpouštědlo	154
8.1.5 Osmotické rovnováhy v roztocích polyelektrolytů	156
8.1.6 Botnání polyelektrolytů ve vodě a v roztocích solí	158
8.2 Krystalizační rovnováha	159
8.3 Rovnováha dvou směsných amorfních fází	161
8.3.1 Monodisperzní polymer a jedno rozpouštědlo	161
8.3.2 Horní kritická rozpouštěcí teplota	165
8.3.3 Dolní kritická rozpouštěcí teplota	167
8.3.4 Polydisperzní polymer a jedno rozpouštědlo	168
8.3.5 Polymer a dvě nízkomolekulární kapaliny	171
8.3.6 Systém obsahující dva různé polymery	172
8.4 Skelný přechod v soustavě polymer-zředovadlo	172
Seznam symbolů	175
Literatura	175
Doporučená literatura	176
9 Thermodynamika zředěných roztoků polymerů (J. Pouchlý)	177
9.1 Vyloučený objem	178
9.1.1 Vyloučený objem a druhý viriální koeficient u plynu	178
9.1.2 Obecná definice vyloučeného objemu v plynné soustavě	181
9.1.3 Vyloučený objem a druhý viriální koeficient ve zředěném roztoku	183

	Strana	
9.2	Vliv vyloučeného objemu segmentů na rozměry klubka	185
9.2.1	Kvalitativní diskuse	185
9.2.2	Přibližné kvantitativní zpracování	186
9.2.3	Exaktní teorie	189
9.2.4	Teorie botnací rovnováhy	191
9.2.5	Závislost expanze klubka na kvalitě rozpouštědla, teplotě a molekulové váze	193
9.2.6	Rozměry klubka v amorfním čistém polymeru	194
9.3	Druhý viriální koeficient v roztocích polymerů	195
9.3.1	Kvalitativní úvahy	195
9.3.2	Nevhodnost Flory-Hugginsovy rovnice pro zředěné roztoky	196
9.3.3	Některé rysy kvantitativní závislosti	197
9.3.4	Výpočet pomocí volné entalpie odměšení	199
9.3.5	Závislost viriálního koeficientu na teplotě a molekulové váze	201
9.4	Složitější systémy a interakce	201
9.4.1	Zředěné roztoky polymerů ve směsných rozpouštědlech	201
9.4.2	Zředěné roztoky polyelektrolytů	202
9.4.3	Molekulární konformace kopolymerů ve zředěném roztoku	204
9.4.4	Šroubovicové konformace v molekulách polyaminokyselin	205
	Seznam symbolů pro kapitoly 7, 8 a 9	206
	Doporučená literatura	210
10	Úvod do lineárního viskoelastického chování (J. Janáček)	211
10.1	Základní pojmy	211
10.1.1	Vztah mezi napětím a deformací ideálně elastického tělesa	211
10.1.2	Relaxace napětí	212

	Strana	
10.1.2	Relaxace napětí	212
10.1.3	Creep	212
10.1.4	Jednotlivé příspěvky k napětí a k deformaci	213
10.1.5	Různé druhy deformací	214
10.1.6	Konstanty úměrnosti mezi napětím a deformací	215
10.1.7	Lineární a nelineární dofermační chování	216
10.1.8	Statické a dynamické experimenty	217
10.1.9	Komplexní modul a komplexní poddajnost	217
10.2	Viskoelastické modely, relaxační a retar- dační spektra	221
10.2.1	Fenomenologické pojetí lineární viskoelasticity	221
10.2.2	Maxwellův model	221
10.2.3	Voigtův model	222
10.2.4	Složené modely	223
10.2.5	Nekonečný počet elementů, spektra	225
10.3	Přibližné výpočty spekter	227
10.3.1	Základní představy	227
10.3.2	Některé příklady výpočtu spekter reálných polymerů	229
10.4	Časová a teplotní závislost modulu elas- ticity reálných polymerů, princip super- pozice čas-teplota	229
10.4.1	Teplotní závislost modulu elasticity	229
10.4.2	Časová závislost modulu elasticity	231
10.4.3	Ekvivalence času a teploty	232
10.4.4	Rovnice Williams-Landel-Ferryho	234
	Seznam symbolů	235
	Doporučená literatura	235
11	Struktura a lineární viskoelastické chování (J. Janáček)	237
11.1	Hlavní přechodová oblast a struktura polymerů	237

	Strana
11.1.1 Skelný přechod a volnoobjemová koncepce T_g	238
11.1.1.1 Teplota skelného přechodu	238
11.1.1.2 Volnoobjemová teorie skelného přechodu	238
11.1.2 Struktura polymerů a teplota T_g	241
11.1.3 Molekulární teorie hlavního přechodu	243
11.1.3.1 Výchozí představy molekulárních teorií	243
11.1.3.2 Aplikace Rouseovy teorie pro polymery v tuhé fázi	244
11.1.4 Vztah struktury polymerů k viskoelastickému chování v hlavní přechodové oblasti	246
11.1.4.1 Příklad zpracování experimentálních viskoelastických dat v hlavní přechodové oblasti	246
11.1.4.2 Spektra H a L.	247
11.2 Kaučukovitá oblast a struktura polymerů	248
11.2.1 Dynamické chování polymerů v kaučukovité oblasti	249
11.2.2 Příspěvky k rovnovážné poddajnosti	249
11.2.3 Dlouhočasové mechanismy měřené statickými metodami	251
11.2.4 Viskozní tok nesíťovaných polymerů	252
11.3 Struktura a relaxační chování polymerů ve skelném stavu	253
11.3.1 Ztrátová maxima pod teplotou T_g	253
11.3.2 Molekulární mechanismy sekundárních relaxací	254
11.3.3 Příklad závislosti mezi chemickým složením některých modelových polymerů a jejich relaxační chování pod teplotou T_g	257
11.3.3.1 Vliv geometrie bočních řetězců	258
11.3.3.2 Vliv intermolekulárních interakcí	259
11.3.3.3 Vliv kopolymerizace	260

	Strana
Seznam symbolů	260
Doporučená literatura	260
12 Nelineární a pevnostní chování polymerů (J. Janáček)	261
12.1 Viskoelastické chování v hlavní přechodové a kaučukovité oblasti	261
12.1.1 Křivky napětí-deformace při konstantní rychlosti deformace	262
12.1.2 Vliv teploty a rychlosti deformace	263
12.1.3 Mechanická hystereze při velkých deformacích	264
12.1.4 Statické a dynamické pokusy v nelineární deformační oblasti	265
12.2 Viskoelastické chování polymerů ve skelném stavu	265
12.2.1 Dloužení za studena při konstantní rychlosti deformace	265
12.2.2 Vliv experimentálních proměnných na vznik krčku	266
12.2.3 Dloužení za studena při konstantním zatížení	267
12.2.4 Představy o mechanismu dloužení za studena	267
12.3 Rovnovážné deformační chování polymerních sítí	269
12.3.1 Základní představy	269
12.3.2 Základní vztahy rovnovážné napětí-rovnovážná deformace	270
12.3.3 Rovnovážný stupeň nabotnění a elastické parametry sítě	272
12.3.4 Odchytky od statistické teorie	272
12.3.5 Vztah stupně chemického a fyzikálního zesíťování	273
12.3.6 Závislost napětí na teplotě	275
12.4 Pevnostní chování polymerů	275
12.4.1 Kaučukovitá oblast	276
12.4.1.1 Pevnost v tahu a koncentrace elasticity efektivních řetězců sítě	277

	Strana	
12.4.1.2	Superpozice rychlost deformace-teplota, destrukční obálky	278
12.4.1.3	Statistické aspekty pevnosti	279
12.4.1.4	Strukturní pevnost	280
12.4.2	Skelný stav	280
	Seznam symbolů	281
	Doporučená literatura	281
13	Mechanické chování krystalických polymerů a složených soustav (J. Janáček)	283
13.1	Krystalické polymery	283
13.1.1	Hlavní přechodová oblast	284
13.1.2	Kaučukovitá oblast	285
13.1.3	Skelný stav	285
13.2	Soustava polymer-zředovadlo	286
13.2.1	Hlavní přechodová oblast	287
13.2.2	Kaučukovitá oblast	288
13.2.3	Skelný stav	289
13.3	Soustava polymer-plnivo	289
13.3.1	Kaučukovitá oblast	290
13.3.1.1	Moduly plněných soustav	290
13.3.1.2	Tixotropní chování plněných soustav	291
13.3.2	Hlavní přechodová a skelná oblast	292
13.3.3	Pevnostní chování	293
	Seznam symbolů pro kapitoly 10, 11, 12 a 13	293
	Doporučená literatura pro kapitoly 10, 11, 12 a 13	298
14	Základy hydrodynamiky makromolekulárních roztoků (M. Bohdanecký)	301
14.1	Úvod	301
14.2	Hydrodynamické jevy při působení malých sil	302