

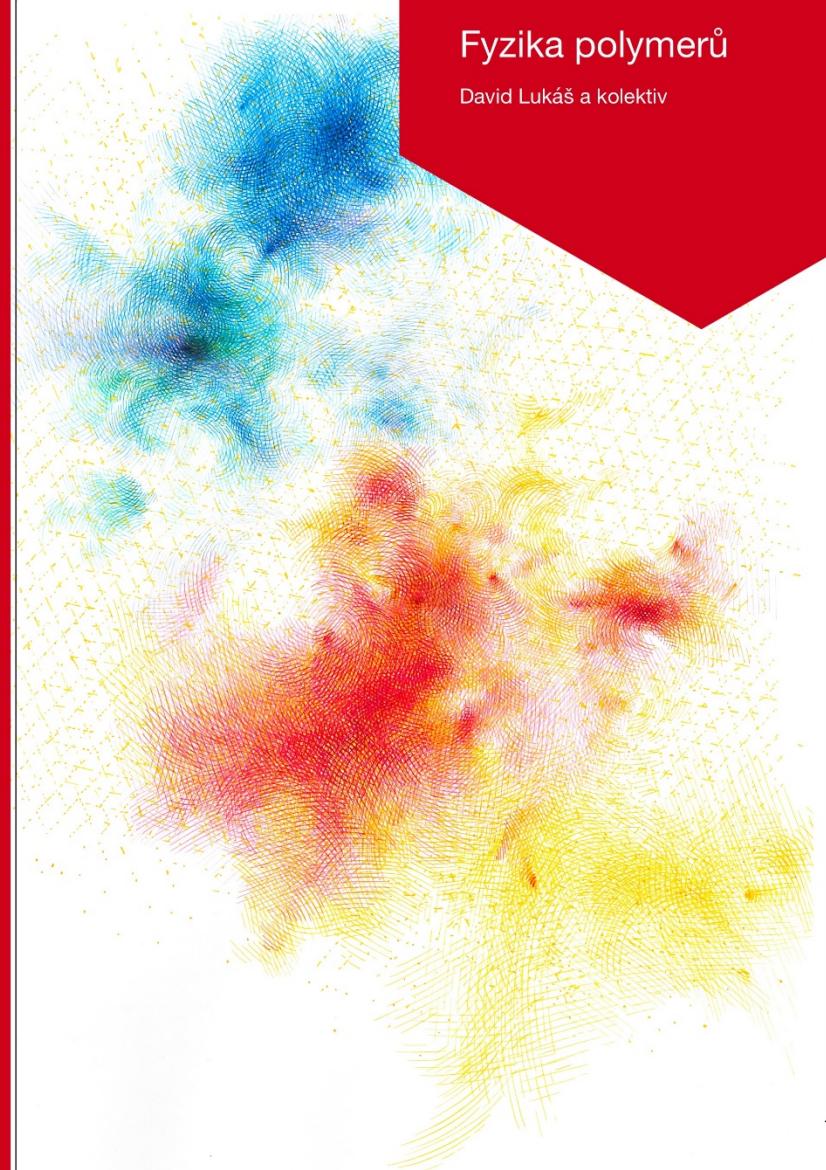
Název projektu	Inovace předmětu Fyzika polymerů		
Cíl projektu	Cílem projektu je inovace učebního textu (skript). Inovací se zde rozumí významná úprava stávajícího textu skript provedená na základě zkušeností získaných z předchozích 5 let přednášení stejnojmenného předmětu. Jedná se zejména o doplnění kapitol o nové informace a nové varianty výkladu, typografickou úpravu a změny a doplnění obrázků. Tisk skript je zamýšlen ve formě knihy.		
<u>Indikátor(y)</u>	Počáteční stav	Předpokládaný konečný stav	Konečný stav
	Existující skripta vydaná Vydavatelstvím Technická univerzita v Liberci	Vydaný text ve formě učebnice dělený na 6 kapitol.	Tiskem vydaný text ve formě učebnice dělený na 4 kapitoly.

Řešitel/koordinátor	Prof. RNDr. David Lukáš, CSc.		
Dílčí řešitel	Ing. Petr Mikeš, Ph.D.,		
Spolupracovníci	Doc. Ing. Eva Kuželeová Koštáková, Ph.D., Ing. Věra Jenčová, Ph.D., Ing. Nikifor Asatiani		
Rozpočet pro TUL 2018	Přiděleno (Kč)	Čerpání (Kč)	Hrazeno pracovištěm (Kč)
23.833.000 Kč	50 000,- Kč	50 000,- Kč	

Text vznikal na Technické univerzitě v Liberci postupně od roku 2007 z přesvědčení, že studentům bude důležitým vkladem k rozvoji chápání polymerních materiálů z pohledu soudobého materiálového inženýrství. Moderní technologie, jakými je například výroba nanovláken, doslova nutí k prohloubení znalostí nejenom v oblasti polymerní chemie, ale také polymerní fyziky.

David Lukáš a kolektiv

Fyzika polymerů



Fyzika polymerů

David Lukáš a kolektiv

1. VLASTNOSTI IZOLOVANÝCH POLYMERNÍCH MOLEKUL **3**

- 1.1 Mřížové modely polymerů /6
 - 1.2 Ideální řetězec a odhad jeho velikosti /9
 - 1.3 Pravděpodobnost prostorového rozložení segmentů ideálního řetězce /14
 - 1.4 Interakce druhých po sobě následujících segmentů /17
 - 1.5 Gaussův řetězec, model korálků a pružin /24
 - 1.6 Vztah velikosti gyračního poloměru a délky ideálního řetězce /27
 - 1.7 Řetězec s interakcí na dlouhou vzdálenost /31
 - 1.8 Interakce řetězce s rozpouštědlem /37
 - 1.9 Teplota θ a přechod klubko globule /47
 - 1.10 Vnitřní podobnost, škálovací invariance a univerzalita řetězců /52
- CVIČENÍ KE KAPITOLE 1 /56

2. KONCENTROVANÉ POLYMERNÍ ROZTOKY A TAVENINY **62**

- 2.1 Floryho-Hugginsova teorie /65
 - 2.2 Stabilita polymerní směsi /75
 - 2.3 Fázové diagramy /80
 - 2.4 Chemický potenciál a osmotický tlak /84
 - 2.5 Blokové kopolymery a charakteristický rozměr domén /91
- CVIČENÍ KE KAPITOLE 2 /95

3. TEORIE ROZPUSTNOSTI POLYMERŮ **97**

- 3.1 Hildebrandovy parametry rozpustnosti /98
 - 3.2 Komponenty parametrů rozpustnosti a mezimolekulární interakce /106
 - 3.3 Tři Hansenovy parametry rozpustnosti /115
 - 3.4 Zlomkové parametry rozpustnosti a Teasovy grafy /124
 - 3.5 Typy rozpouštědel /129
 - 3.6 Směsná rozpouštědla /134
 - 3.7 Zdravotní rizika spojená s používáním rozpouštědel /137
- CVIČENÍ KE KAPITOLE 3 /143

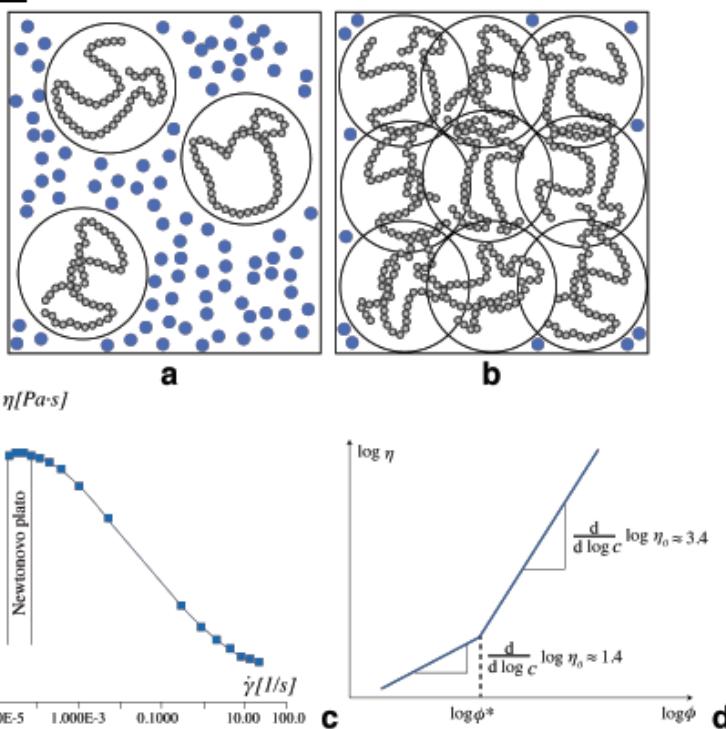
4. ZÁKLADY STATISTICKÉ FYZIKY **146**

- 4.1 Statistická fyzika /146
 - 4.2 Jednoduchý kvantový model jako Markovovo náhodné pole /148
 - 4.3 Mikrokanonický soubor - izolovaný systém /163
 - 4.4 Kanonický soubor – dva systémy v tepelném kontaktu /166
 - 4.5 Grandkanonický soubor – dva systémy v difúzním kontaktu /170
 - 4.6 Statistické sumy a potenciály /173
- CVIČENÍ KE KAPITOLE 4 /179

KONCENTROVANÉ POLYMERNÍ ROZTOKY A TAVENINY

Predchozí kapitola byla věnována chování izolovaných polymerních molekul, které můžeme pozorovat ve velmi zředěných roztocích (dilute solution). Se zvýšující se koncentrací polymeru ϕ v roztoku dochází v tak zvaných polo-zředěných roztocích (semi-dilute solution) k překryvání polymerních řetězců a k jejich vzájemnému proplétání, jak ukazuje obr. 2.1a,b. *Kritická koncentrace* (critical concentration), při které dochází k proplétání polymerních řetězců (entanglement), se nazírá ϕ^* .

Obr 2.1



Ve zředěných roztocích jsou polymerní řetězce odděleny jeden od druhého (a). Po překročení kritické koncentrace ϕ^* se řetězce začínají vzájemně proplétat (b). Newtonovo plato dynamické viskozity η při nízkých hodnotách smykové rychlosti $\dot{\gamma}$ (c). Obvyklá závislost dynamické viskozity η pro roztoky polymerů v okolí kritické koncentrace ϕ^* (d).

lokalních podmíněných pravděpodobnosti $\sum_{1 \leq i \leq n} \ln [p(x_i)]$. To je také důvod, proc budeme i „klanové funkce“ u Markovových nahodnych polí s interakcemi hledat v podobě logaritmů pravděpodobnosti.

Získané speciální řešení studovaného problému (4.3) připouští i nulové hodnoty jednotlivých lokálních pravděpodobností $p(x_i)$. Je-li nejaka z lokálních pravděpodobností nulova, $p(x_i) = 0$, pak nutně musí být i globalní pravděpodobnost takové konfigurace také nulova, $P(\vec{x}) = 0$. Tato poznámka nám napomůže později rozšírit Hammersleyho-Cliffordovu větu i na mikrokanonické a kanonicke statistické systémy častic, pro které, jak již bylo řeceno dříve, platí zákony zachování častic nebo energie, popřípadě obojího najednou.

Pokud připustíme v Markovově nahodném poli klany vyššího radu než jedna, pak se situace komplikuje. Není intuitivně jasné, jak v tomto případě zvolit klanové funkce, abychom z nich mohli zkonstruovat globalní pravděpodobnosti $P(\vec{x})$. Jednoduchou cestu vedoucí k nalezení takových klanových funkcí násel v roce 1974 britský statistik J. Besag (Besag 1974). Jeho odvození je sestaveno z nasledujících kroků:

- 1) Bez ztraty obecnosti můžeme jednu z globalních konfigurací \vec{x} systému označit za „nulovou“, $\vec{x} = \vec{0}$. Její nahodně proměnné x_i nesou hodnotu „nula“ ve vsech uzlech systému, tj. $x_i = 0$ pro $i \in \{1,2,3,\dots,n\}$.
- 2) Zavedeme funkci $Q(\vec{x})$ jako logaritmus „normované“ globalní pravděpodobnosti $\frac{P(\vec{x})}{P(\vec{0})}$.

R 4.4

$$Q(\vec{x}) = \ln \left[\frac{P(\vec{x})}{P(\vec{0})} \right].$$

Funkci Q nazývame *energetickou funkci*. Z relace (4.4) ihned plyne $Q(\vec{0}) = 0$.

Poznámka: Relaci (4.4) můžeme formalně prepsat do podoby Boltzmannova rozdělení,

$$P(\vec{x}) = P(\vec{0}) \exp[Q(\vec{x})] = \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{E(\vec{x})}{k_B T} \right)$$

kde $P(\vec{0})$ ma význam reciproke hodnoty statisticke sumy Z a $Q(\vec{x})$ odpovídá zaporně vzaté normované energii systému, $-E(\vec{x})/(k_B T)$.