

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Antonín Havránek
Polymery a fyzika

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 42 (1997), No. 6, 270--282

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/138093>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1997

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

do rozvoje země a přesvědčí o své užitečnosti. Za nezbytné rovněž považují zlepšení vzájemné komunikace jednak mezi reprezentanty přírodních a společenských věd, jednak mezi představiteli vysokých škol a Akademie věd ČR. Za optimální považují vybudování společné základny pro základní výzkum a pro postgraduální výchovu bez ohledu na institucionální příslušnost. Jsem přesvědčen, že úroveň vzdělání je jednou ze základních deviz národa, přímo určující úroveň jeho společenského života. Je třeba si uvědomit, že tato deviza může být snadno a rychle zmařena, její obnova však představuje dlouhodobý proces.

Při studiu historie přírodních a exaktních věd jsem se přesvědčil, že kampaně zpochybňující jejich význam se periodicky objevují a jsou vždy spojeny s určitými dekadentními tendencemi v dané společnosti. Takto chápu i současný proces hledání dalších perspektiv západní civilizace, poznamenané patrně trvale neudržitelným akcentem na konzumní životní styl.

L i t e r a t u r a

- [1] *Školství v pohybu — výroční zpráva o stavu a rozvoji výchovně-vzdělávací soustavy v letech 1995/96*. MŠMT ČR a Ústav pro informace ve vzdělávání, 1996.
- [2] P. AVERBUCH: *Jobs — A Crisis for Everyone*. Europhysics News, 27 (1996), 166.

V Praze dne 3. července 1997

Polymery a fyzika

Antonín Havránek, Praha

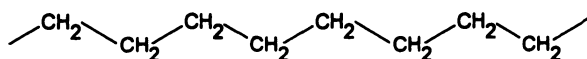
1. Úvod

Systematický vědecký výzkum látek začal u látek jednoduchých. V osmnáctém a devatenáctém století byly stanoveny základní zákony pro chování plynů, nalezena pravidla pro fázové přechody mezi plynným, kapalným a pevným skupenstvím. Byly stanoveny krystalické struktury různých minerálů. Chemici stanovili molekulové hmotnosti, sumární i strukturální vzorce řady látek, včetně látek organických. Některé látky se však zkoumání v rámci již uvedených pojmů vyhýbaly. Je např. těžké najít fázový přechod pro dřevo, najít vlnu v plynné fázi, stanovit molekulovou hmotnost

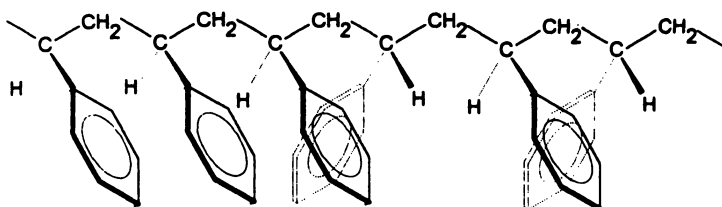
Doc. RNDr. ANTONÍN HAVRÁNEK, CSc. (1934), pracuje na katedře fyziky polymerů MFF UK, V Holešovičkách 2, 180 00 Praha 8.

živé tkáně. Řekneme-li o sousedovi, že je v kapalně fázi, sdělení má společenský a ne fyzikální význam. Látky, o kterých jsme doposud mluvili, mají původ v živé přírodě. S problémy při aplikaci jednoduchých fyzikálních a chemických představ se však setkáváme i u jednodušších látek, jakými jsou např. anorganická a organická skla a synteticky vyrobené plastické hmoty. Rozhlédneme-li se kolem sebe, zjistíme, že látek, které nemají tři zřetelně určená skupenství, je asi většina. Jejich zkoumání se až do našeho století fyzika i chemie vyhýbaly. Fyzici je sice užívali jako technologický materiál (jantar, ebonit a pod.), ale jejich strukturu nezkoumali. Látky, které dnes nazýváme polymerními, při chemických reakcích někdy náhodou vznikaly. Byly označovány jako nerozpustný produkt, a někdy i horšími výrazy, a dále se o nich neuvažovalo.

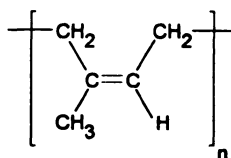
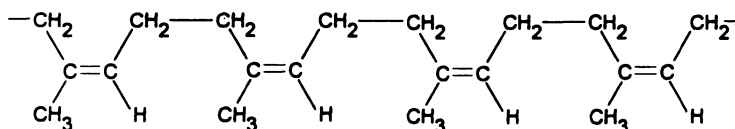
Polyethylen



Polystyren



Polyisopren



Obr. 1. Příklady strukturních vzorců polymerů.

První krok k rigoróznímu zkoumání látek, které se nesnadno zařazovaly do stávajících vědeckých škatulek, učinil ve dvacátých letech našeho století profesor H. Staudinger [1], který probojoval představu polymerního strukturního vzorce dnes obecně uznávanou (viz obr. 1). Za vytvoření této představy získal v roce 1953 Nobelovu cenu

za chemii. Značný interval mezi zveřejněním základních prací a získáním ceny ukazuje, jak se vždy těžce proti konzervatismu probojovává zásadně nová představa. V čem odporovala polymerní molekula normě slušné molekuly, si blíže objasníme v následující kapitole.

Po vytvoření chemického pojmu polymerní molekuly nastává velký rozvoj fyzikální chemie polymerů, jejíž první etapa vývoje je mistrně shrnuta v knize [2] druhého nositele Nobelovy ceny za chemii (1974) z oboru polymerů P. J. Floryho. Kniha se sice jmenuje *Principles of Polymer Chemistry*, ale je výchozí knihou i pro fyziku polymerů, zvláště pro tu její část, kde hledáme vztah mezi strukturou a vlastnostmi polymerů. Výzkum polymerů je typicky interdisciplinární obor, kde chemie a fyzika musí co nejlépe spolupracovat a často je nutná úzká spolupráce s biologi, lékaři, matematiky, informatiky, technologi a dalšími specialisty.

Původním úkolem fyziky polymerů bylo popsat zvláštní chování těchto průmyslově stále více využívaných látek. Zvláštností je např. možnost velkých vratných deformací kaučukovitých látek, výrazná časová závislost vztahu deformace a napětí, spjitý přechod mezi kapalným a pevným stavem, výrazná frekvenční závislost elektrické permitivity, deformační dvojlom a dvojlom za toku, složitá nadmolekulární struktura s mnoha mezistavy mezi krystalickou a amorfni fází. Při popisu těchto zvláštností se rozvinula řada fenomenologických teorií, např. viskoelastická, reologie, termodynamika nerovnovážných procesů, fyzikální kinetika, morfologie. Dalším úkolem fyziky polymerů je hledání vztahu mezi strukturou polymerů a jejich vlastnostmi. Vytvářejí se zde modely vyhovující pozorovaným jevům a respektující chemickou strukturu polymerů. Vytvořené fenomenologické (popisné) i strukturní teorie je možno použít i v jiných partiích fyziky a fyzika polymerů tak přispívá k prohloubení obecných fyzikálních představ. Zvláště nápadný je vliv fyziky polymerů na rozvoj reologie (nauka o vztahu deformace, napětí a rychlosti deformace v různých látkách) a morfologie (obecná nauka o struktuře látek).

2. Polymer

Proč bylo obtížné přijmout polymery se vzorci typu uvedeného v obr. 1 do rodiny slušných chemických látek? Největší problém činí skutečnost, že počet článků polymerního řetězce je proměnný; číslo n (řádek 4, obr. 1) značí počet opakujících se jednotek (merů) je molekulu od molekuly různé. Jednotlivé molekuly polymerní látky jsou různě velké, látku nemůžeme charakterizovat pevnou molekulovou hmotností, ale musíme znát celou distribuci molekulových hmotností. Polymerní látky nemají ani přesný strukturní vzorec, jaký i složité organické molekuly mají. Individuální organické molekuly se liší nanejvýš několika málo časově stabilními isomerními (např. cis-, trans-) stavy. Volná rotace kolem jednoduchých vazeb umožní polymerní molekule v časovém průběhu procházet nejrůznějšími rotačně isomerními stavy. Polymerní látka je Staudingerovým přístupem zavedena jako směs různě velkých molekul se značně proměnným tvarem. To bylo zprvu těžko přijatelné, ale později se ukázalo, že přijetí nové koncepce umožní přirozeně vysvětlit řadu specifických vlastností polymerů. Vy-

světlení provedla fyzikální chemie, respektive fyzika polymerů [2]. Rozvinuta byla pro studium polymerů, ale je použitelná i pro další neklasické látky. Mnoho látek tvořících živé organismy má polymerní strukturu, označujeme je jako biopolymery. Při výkladu jejich chování, např. při výkladu genetického kódu, je polymerní charakter chování těchto látek vždy implicitně přítomen.

3. Reologie

Pryž [guma — síťovaný polyisopren¹] je typickým představitelem této skupiny látek] bývá už od nejútlejšího dětského věku pokládána za vzor elasticity. Přitom pružnostní chování pryže není vystiženo *Hookovým zákonem*, který je pro většinu populace školou indukovaným základním zákonem elasticity. Proč nemůžeme popsat chování pryže Hookovým zákonem? Hookův zákon, vhodný především pro popis deformačního chování kovů, předpokládá, že deformace jsou malé (do 1 až 2%), úměrné napětí a deformace nastává okamžitě po zavedení napětí. Klasická teorie pružnosti, pro niž je Hookův zákon základním zákonem vystihujícím chování látky, navíc předpokládá, že při aplikaci podmínek rovnováhy nemusíme rozlišovat mezi výchozím a deformovaným stavem. Nic z toho není ani přibližně pro pryže splněno.

Pryž je možné až sedminásobně prodloužit a napětí potřebné k jednotkové deformaci je pro různě prodloužený vzorek (v různých místech deformační křivky) různé. Rovnováhu mezi působícími silami a ve vzorku vzniklými napětími je nutné uvažovat v deformovaném stavu. Mohou vznikat pseudorovnovážné stavy, např. když pryžovou hadici obrátíme vnějškem dovnitř nebo když obdobnou operaci provedeme s gumovým těsnicím kroužkem kruhového průřezu. Těsnicí kroužek zaujme tvar znázorněný na obr. 2, o čemž se čtenář může snadno sám přesvědčit. K vystižení rovnovážného deformačního chování pryží je třeba užít *teorii velkých deformací*, při jejímž rozvoji hrálo zkoumání pryží [3], [4] velmi podstatnou roli.



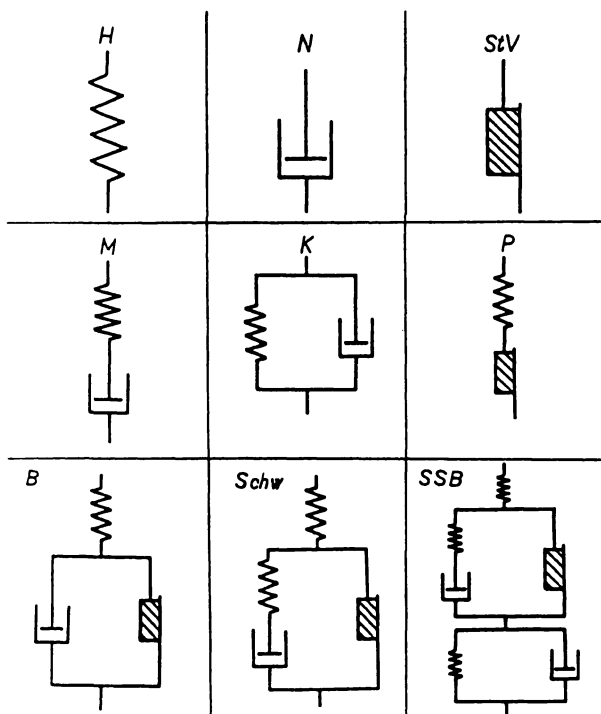
Obr. 2. Pryžový těsnicí O-kroužek a) v základním rovnovážném stavu a b) v pseudorovnovážném stavu po překroucení naznačeným způsobem.

Namísto okamžitého zaujetí rovnovážné deformace po zavedení napětí je pro polymerní materiály typické pomalé zaujímání rovnovážného stavu (projevuje se nejen

¹) Polyisopren znázorněný na obr. 1 je síťován nejběžněji sirtým (vulkanizace) můstkem, vytvořeným navázáním síry na dvojně vazby přítomné v sousedních řetězcích. Vytvoří se tak síťovaný polymer, v podstatě jedna velká makromolekula tvořící celý blok pryže.

v mechanickém chování). I zde pro objasnění pomůže jednoduchý pokus: Pytlík z polymerního materiálu zmačkáme v ruce a pak uvolníme. Napětí klesne na nulu a pytlík se začne *pomalou* rozbíhat — *pomalou* mění svůj deformační stav. Při popisu deformačního chování polymerních látek je třeba uvažovat *časovou závislost vztahu deformace a napětí*. Vystižení této časové závislosti lze provést, kombinujeme-li tokové chování viskózních kapalin (při toku deformace roste s časem) s elastickým chováním (deformace závislá pouze na napětí) pevných látek. Teorie časové závislosti vztahu deformace a napětí se proto nazývá *viskoelasticita* [5].

Teorie viskoelasticity, teorie plasticity, která je též blízká polymerním látkám (říká se jim někdy plastické hmoty), a uvážení nelinearity (např. v teorii velkých deformací) při vztahu napětí, deformace a rychlosti deformace jsou výchozími body pro vytvoření obecné teorie pružnostního chování látek, pro vytvoření *reologie* [6]. Pro reologii (z řeckého $\rho\alpha\nu\tau\alpha$ $\rho\epsilon\iota$ = vše teče) je charakteristické, že při popisu deformačního chování látek neklade ostrou hranici mezi pevnou látkou a kapalinou. Neostrá hranice mezi

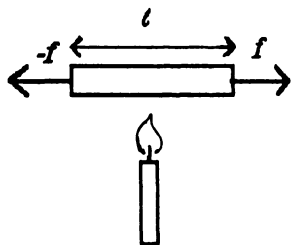


Obr. 3. Příklady reologických modelů. V horním řádku modely jednoduchých látek: H – Hookova pružina modelující ideálně elastickou látku, N – Newtonův píst modelující ideálně viskózní kapalinu, StV – Saint Venantův model vystihující chování ideálně plastické látky smykovým třením, kde blok se uvede do pohybu až po překročení prahové síly. V druhém řádku jsou základní viskoelastické modely: M – Maxwellův, K – Kelvinův a P – Prandtlův model ideálně plastické látky. V třetím řádku B – Binghamův model plastické kapaliny, Schw – Schwedofův model užívaný pro želatinu a SSB – Schofieldův a Scott Blairův model užívaný pro modelování moučného těsta.

kapalinou a pevnou látkou je typická pro polymery (i další neklasické látky), a proto je reologie pro popis jejich pružnostního chování vhodná. Pro kvalitativní vystižení časové závislosti vztahu deformace a napětí v různých látkách vytváří reologie modely, z nichž některé jsou znázorněny na obr. 3. U modelu si musíme vždy představovat, že na jeho konce působí napětí (síla), a sledujeme časový průběh jeho deformace (prodloužení), který odpovídá hlavním rysům chování modelované látky.

4. Termodynamika deformace, entropická pružina

Další nekonvenčnost deformačního chování pryží tkví v jeho teplotní závislosti. *Pryž prodloužená o více než asi 10 % se s růstem teploty zkracuje.* Termodynamickému rozboru této anomálie se nyní věnujeme. Na obr. 4 je znázorněn systém, který při termodynamickém rozboru deformace budeme vyšetřovat. Je to vzorek látky V , který



Obr. 4. Zahřívání vzorku, který napěťová síla f udržuje na konstantní délce l .

zahříváme a jehož délku l udržujeme konstantní působením napěťové síly f proměnné velikosti působící na obou koncích vzorku. Ze základní termodynamické rovnice pro vratné děje (spojení první a druhé věty termodynamické) mezi teplotou T , entropií S , vnitřní energií U a vykonanou prací W ,

$$T dS = dU + dW, \quad (1)$$

v našem případě, kdy vykonaná práce $dW = -f dl$, plyne pro sílu f vyjádření

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T. \quad (2)$$

Rovnice (2) rozkládá působící sílu na část způsobenou změnou vnitřní energie s délkou a část způsobenou změnou entropie s délkou, neboli jak se zpravidla říká, *rozkládá deformaci na energetickou a entropickou část.* Abychom mohli tyto části z experimentu znázorněného na obr. 4 určit, použijeme ještě výsledku

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l, \quad (3)$$

který plyne ze záměnnosti druhých parciálních derivací volné energie našeho systému. Nyní můžeme pro energetickou a entropickou část deformace napsat vyjádření:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T &= f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T &= - \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l. \end{aligned} \quad (4)$$

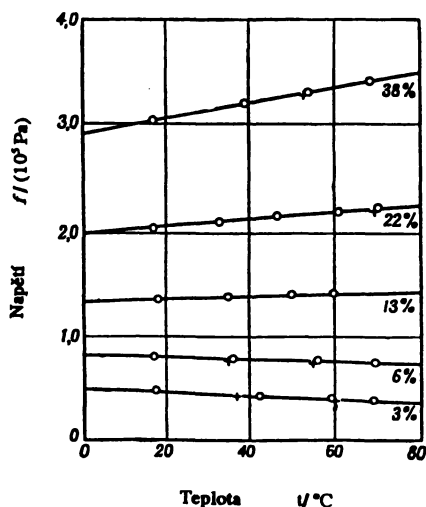
Pravé strany rovnic, tj. sílu f napínající vzorek, její teplotní závislost $(\partial f/\partial T)_l$ a samotnou teplotu T , lze z experimentu (obr. 4) snadno stanovit a rozklad provést. Pro kovové materiály je, jak známo, $(\partial f/\partial T)_l < 0$ a z rovnice (4) pak plyne

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T \gg \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T \quad (\text{platí pro kov}). \quad (5)$$

Pro deformaci kovových materiálů má rozhodující význam změna vnitřní energie a z toho také vycházíme při tvorbě strukturálních modelů deformačního chování kovů. Pro větší deformace pryžových materiálů je $(\partial f/\partial T)_l > 0$. Dokonce pro pryže z přírodního kaučuku experimentálně zjištěné závislosti síly na teplotě ($f = f(T)$) při konstantní deformaci větší než asi 10 % mají přibližně podobu vějíře vycházejícího z absolutní nuly. Prodloužíme-li přímky $f = f(t)$ z obr. 5, protínají se přímky získané pro větší deformace vzorku v okolí teploty -273°C . Závislosti $f = f(t)$ pak pro absolutní teplotu T v dobrém přiblížení můžeme psát jako přímou úměru

$$f = KT, \quad (6)$$

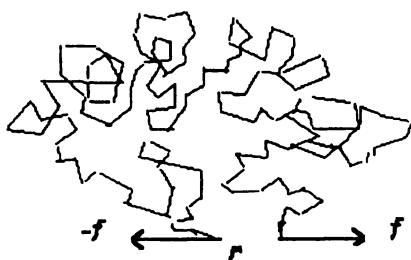
kde koeficient K roste s velikostí deformace. Když tuto závislost dosadíme do první z rovnic (4), zjistíme, že její pravá strana je nulová, protože z (6) přirozeně plyne



Obr. 5. Teplotní závislost síly f udržující konstantní délku vzorku při různých protaženích. Velikost protažení (deformace) je u jednotlivých přímek udána v procentech původní délky vzorku.

$(\partial f / \partial T)_l = K$. Při této idealizaci by tedy deformace pryže z přírodního kaučuku měla čistě entropický charakter. Ve skutečnosti jistá energetická část je i v kaučuku, ale entropický charakter naprosto převažuje a je tedy vhodné tento charakter promítnout do strukturního modelu popisujícího deformace pryží. Výsledkem provedené úvahy tedy je, že anomální teplotní závislost napětí v deformovaném vzorku ukazuje na entropický charakter deformace pryží.

Strukturní vzorec polymerů, především volná rotace kolem jednoduchých vazeb, která umožňuje pohled na polymerní molekulu jako na řetězec složený ze značně pohyblivých článků, spolu s entropickým charakterem deformace pryží vedly k vytvoření gaussovského modelu polymerního klubka (obr. 6). Tento model, zde zdůvodněný pro pryže, je výchozím modelem celé fyziky polymerů [2, 3, 7–11].



Obr. 6. Gaussovo klubko jako entropická pružina.

V gaussovském modelu si představujeme, že polymerní řetězec je složen z n na sebe navazujících úseček délky l , přičemž úhel, který spolu svírají dvě po sobě následující úsečky (články řetězce), je zcela libovolný a v průběhu času se může libovolně měnit. Takový model nerespektuje žádné stereochemické zákony. Přesto na jeho základě lze vysvětlit řadu specifických vlastností polymerních materiálů včetně schopnosti vytvářet velké mechanicky vratné deformace entropického charakteru. Položíme-li počátek řetězce (počátek prvního článku) do počátku soustavy souřadné, je hustota pravděpodobnosti w , že konec řetězce (konec n -tého článku) se bude nacházet v místě o souřadnicích x, z, y , rovna

$$w = \frac{b^3}{\pi^{3/2}} e^{-b^2(x^2+y^2+z^2)} = \frac{b^3}{\pi^{3/2}} e^{-b^2r^2}, \quad (7)$$

kde

$$b = \sqrt{\frac{3}{2nl^2}}. \quad (8)$$

Užijeme-li dále Boltzmannův vztah

$$S = k \ln w, \quad (9)$$

spojující entropii s pravděpodobností stavu²⁾ a promítneme-li do rovnice (2) skutečnost, že všechny stavy (konfigurace) gaussovského klubka mají stejnou energii,

²⁾ Užijeme-li pro pravděpodobnost jinou charakteristiku, než je hustota pravděpodobnosti, bude se entropie vztažená k této charakteristice lišit od zde zavedené pouze nepodstatnou aditivní konstantou.

dostaneme pro sílu f udržující konce molekuly ve vzdálenosti r vztah

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)_T = 2kTb^2r. \quad (10)$$

Tato síla úměrná vzdálenosti konců řetězce r vyrovnává snahu molekuly dostat se z méně pravděpodobného do více pravděpodobného stavu. Z rovnice (7) plyne, že hustota pravděpodobnosti w je největší pro $r = 0$ a se stoupajícím r klesá. Uvedené skutečnosti se shrnují v představu, že polymerní klubko tvoří *entropickou pružinu*. K prodloužení klubka (zvětšení vzdálenosti konců řetězce r) musíme na klubko působit silou f úměrnou r podobně, jako u kovové pružiny dosáhneme silou f deformaci úměrnou této síle. V případě klubka jde deformace na úkor entropie, v případě kovové pružiny na úkor vnitřní energie.

Model polymerního klubka spolu s představou entropické pružiny je základem teorie polymerních roztoků [2, 12–15]. Model klubka odpovídající teorii náhodné procházky (*random walk*) při zpřesňování modifikujeme jednak směrem registrujícím vyloučený objem (*self avoiding walk*), jednak zahrnutím omezujících vlivů na krátkou vzdálenost (respektování valenčních úhlů, brzděná rotace, konfigurační statistika [11, 16]). Pojem entropické pružiny se užívá především při výkladu viskoelastických jevů. Přímá aplikace na výklad elastického chování pryží vyžaduje ještě i užití teorie polymerních sítí [3, 17, 18].

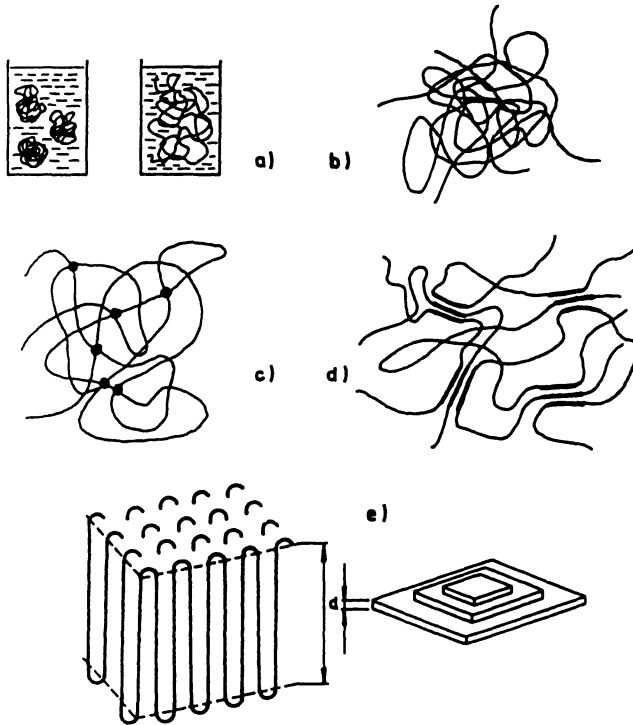
V sedmdesátých letech byl objeven úzký vztah mezi polymerní statistikou a teorií fázových přechodů. To umožnilo použít metodu řádové analýzy — *scaling concept* — právě rozpracovávanou v teorii fázových přechodů ke studiu polymerů [19]. Autor posledně citované knihy Pierre-Gilles de Gennes byl v roce 1991 odměněn Nobelovou cenou za fyziku³), přičemž přínos k rozvoji fyziky polymerů byl jedním z hlavních důvodů k udělení ceny.

5. Morfologie

Klasická fyzika rozlišuje skupenství pevné, kapalné, plynné a mezi nimi ostré fázové přechody. Studium polymerů navozuje zjištění, že situace v reálném světě je složitější. Reologie stírá rozdíly mezi kapalnou a pevnou fází, fázový přechod je nahrazen *skelným přechodem*, který uvažuje strukturní přechod jako kinetický děj, který probíhá v určitém teplotním intervalu. V poslední době se ukazuje, že takový typ strukturního přechodu je často nutno uvažovat i v *klasických pevných látkách* (plastické krystaly, keramiky, ale též např. spinová skla) [20].

Termodynamický pojem fáze byl v souvislosti se studiem polymerů rozšířen i dalším směrem. S polymery se setkáváme v nejrůznějších strukturních uspořádáních. V roztocích zředěných a koncentrovaných, v polymerních taveninách, kde převažující kapalný nebo pevný charakter látky závisí na silách bránících vzájemnému posuvu makromolekul neboli na její viskozitě, v polymerních sítích, v částečně krystalickém

³) K této příležitosti vyšla v PMFA o P. G. de Gennesovi stať M. Marvana (Pokroky MFA, 37 (1992), 305).

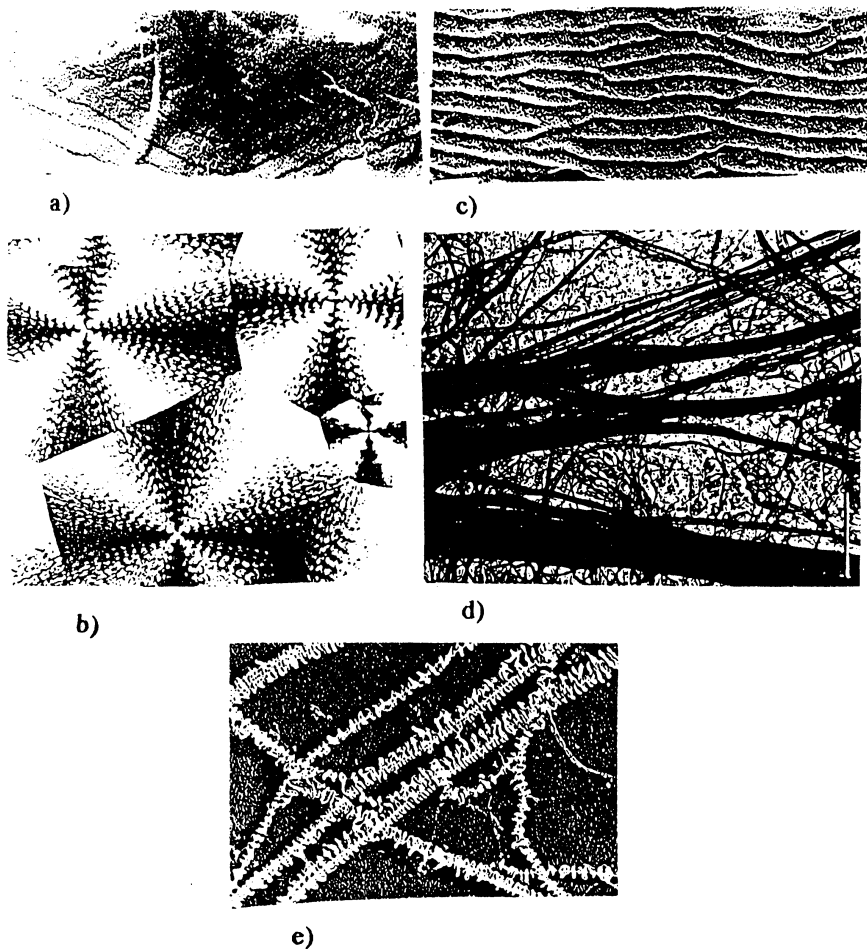


Obr. 7. Schematické znázornění a) polymerního roztoku zředěného (izolují se polymerní klubka) a koncentrovaného, b) polymerní taveniny, c) polymerní sítě, d) částečně krystalické (semikrystalické) látky s fibrilárním krystalickým uspořádáním, e) lamelárního krystalického uspořádání spolu se schematickým znázorněním polymerního monokrystalu (*d* je tloušťka lamely).

nebo i v téměř zcela čistém krystalickém uspořádání. Schematicky jsou tato uspořádání znázorněna na obr. 7. Pro různá strukturní uspořádání se užívá i označení různé morfologické stavy nebo stručně různé morfologie. Samotný název *morfologie*, označující sledování nadmolekulárních struktur především rozbořem obrázků pořízených elektronovou i optickou mikroskopií, byl poprvé použit v souvislosti s polymery jako označení mikrosymposia organizovaného na Ústavu makromolekulární chemie (ÚMCh) ČSAV v sedmdesátých letech dr. Pelzbauerem⁴⁾. Studium struktur — morfologií polymerů [21] značně obohacuje původní jednoduché dělení látek na *amorní* a *krystalické* a přispívá k obecnějším pohledům na strukturní pravidelnost.

Jaké jsou nejdůležitější z těchto nových pohledů? Především klasickému fyzikovi příšerně znějící pojem *stupeň krystalinity* charakterizující stupeň uspořádání látky, v které se střídají krystalické, amorní a přechodové oblasti. Nové prvky krystalického

⁴⁾ RNDr. Zdeněk Pelzbauer, CSc. (1934–1991), vedoucí oddělení elektronové mikroskopie na ÚMCh ČSAV v Praze.



Obr. 8. Optické a elektronově mikroskopické snímky různých polymerních morfologií: a) polymerní monokrystal, b) sferulity, c) lamelární struktura, d) fibrilární struktura, e) šiškebab.

uspořádání, jakými jsou např. *lamela*, *fibrila*, *sferulit*, *šiškebab* (obr. 8), které vysvětlují, jak polymerní molekuly při zachování své chemické struktury mohou různým způsobem vytvářet v látce uspořádané oblasti a jak přecházejí z neuspořádaných do uspořádaných oblastí. Zajímavá je i mechanicky indukovaná rekrystalizace — *dloužení*, které se užívá k zpevnění téměř všech vláken užívaných v textilním průmyslu a kterou si též můžeme předvést jednoduchým domácím pokusem, varhánkováním tenké polymerní fólie při protahování mezi dvěma prsty (lze použít např. pytlík na rohlíky získaný při nákupu). S polymerní strukturou úzce souvisí nový prvek pravidelnosti — *pravidelnost po řetězci*. Význačným rysem této pravidelnosti je, že vzhledem k ohebnosti polymerního řetězce jde o *pravidelnost bez nutné tvarové stálosti*.

Pravidelnost po řetězci se může projevovat různým způsobem. Např. v polyisoprenu, tak jak je nakreslen v obr. 1, je zcela pravidelný sled bočních skupin na uhlíkatém řetězci. Takovému uspořádání říkáme hlava–pata. Přehodíme-li v některém článku řetězce (meru) pořadí skupin CH_3 a H, dostaneme na jednom konci uspořádání hlava–hlava, na druhém konci pata–pata. U polystyrenu je v obr. 1 naznačeno, že fenylová boční skupina může být buď před, nebo za nákresnou. Vezmeme-li naznačený řetězec jako celek, jsou polohy jeho bočních skupin náhodné. Takový řetězec označujeme jako *ataktický*. Je-li v celém řetězci uspořádání jako u prvních tří merů zleva, mluvíme o *isotaktickém* řetězci. Střídá-li se podél řetězce pravidelně poloha boční skupiny před a za nákresnou, mluvíme o *syndiotaktickém* řetězci. Důležité je, že u polymerů strukturně podobných polystyrenu (vinylové polymery) je možné při použití speciálních katalysátorů (Ziegler–Nattovy katalysátory) syntetizovat vedle běžné ataktické formy i formu isotaktickou a syndiotaktickou [22]. Vzniklé tři formy polymerů mají výrazně odlišné vlastnosti dané vytvořenou pravidelností po řetězci, přičemž jejich morfologie se nemusí lišit.

Nejvýznamnější aplikace pravidelnosti po řetězci je v biologických systémech [23]. Biopolymery mají svou genezi (předáváním genetického kódu) zajištěnu daleko vyšší pravidelnost po řetězci než syntetické polymery. Tato pravidelnost po řetězci umožní vznik dalších pravidelných struktur na nadmolekulární úrovni. Nejznámějším příkladem je *dvoušroubovice DNA*, jejíž vznik je podmíněn zcela pravidelným uspořádáním dusíkatých bází podél obou řetězců tvořících šroubovici. Důsledkem této pravidelnosti je i sled (primární až quarterní) struktur bílkovin, který určuje jejich prostorové uspořádání. S jistou nadsázkou můžeme říci, že jejím důsledkem jsou i běžně známé pravidelnosti typu: *Uši a nosy všech lidí jsou podobné, ale žádné dvě uši a žádné dva nosy nejsou zcela stejné*. Přitom uši i nosy lze značně deformovat a jejich tvar zůstává i po deformaci vcelku nezměněn. Domnívám se, že i k chápání této liberální pravidelnosti, která je snad ještě důležitější než krásně přesná pravidelnost krystalů, výzkum polymerů přispěl.

6. Závěr

Pokusil jsem se ukázat na několika příkladech, jak fyzika přispěla k vybudování polymerní vědy a jak zpětně výzkum polymerů přispěl k rozvoji fyziky a obohatil ji o nové obecně platné představy. Výběrem odkazové literatury chci čtenáři umožnit hlubší pohled na naznačené problémy. Pro mladé čtenáře, kterým by se jevila problematika polymerní fyziky natolik zajímavá, že by ji chtěli systematicky studovat, uvedu naše hlavní střediska polymerního výzkumu. V Praze působí od roku 1959 Ústav makromolekulární chemie ČSAV, nyní AV ČR, který založil světově uznávaný polymerní vědec prof. Otto Wichterle, vynálezce kontaktních čoček, druhý předseda AV ČR po roce 1989. Tento ústav je v celém světě známým centrem polymerního výzkumu a každoročně pořádá mikrosymposia a diskusní konference na vybraná polymerní témata. V letošním roce probíhá mikrosymposium s číslem 38 a diskusní konference s číslem 17. Na základě obecně fyzikálního vzdělání lze fyziku polymerů

studovat na Matematicko-fyzikální fakultě (MFF) UK jako specializaci zaměřením fyziky molekulárních a biologických struktur. Katedra fyziky polymerů působí na MFF od roku 1973. Kromě magisterského studia lze na katedře absolvovat i postgraduální doktorandské studium, ke kterému se mohou přihlásit absolventi magisterského studia nejen fyziky, ale i příbuzných oborů. V polymerní vědě s chemickým zaměřením se lze vzdělávat např. na Přírodovědecké fakultě UK na katedře fyzikální a makromolekulární chemie, na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze, na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně a na Fakultě technologické Vysokého učení v Brně, která má sídlo ve Zlíně.

L i t e r a t u r a

- [1] STAUDINGER H.: Ber. dtsch. Chem. Ges. 53 (1920), 1073, a 59 (1926), 3091.
- [2] FLORY P. J.: *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca 1953.
- [3] TRELOAR L. R. G.: *The Physics of Rubber Elasticity* (3. vydání). Clarendon Press, Oxford 1975.
- [4] RIVLIN R. S.: *Large Elastic Deformations*. In: *Rheology I*, red.: EIRICH F. R., Academic Press, New York 1956.
- [5] FERRY J. D.: *Viscoelastic Properties of Polymers* (3. vydání). Wiley, New York 1980.
- [6] VINOGRADOV G. V., MALKIN A. J.: *Rheology of Polymers*. Mir, Moskva a Springer, Berlin 1980.
- [7] SPERLING L. H.: *Introduction to Physical Polymer Science* (2. vydání). Wiley, New York 1992.
- [8] EISELE U.: *Introduction to Polymer Physics*. Springer, Berlin 1990.
- [9] STROBL G.: *The Physics of Polymers*. Springer, Berlin 1996.
- [10] MEISSNER B., ZILVAR V.: *Fyzika polymerů*. SNTL, Praha 1987.
- [11] HAVRÁNEK A.: *Fyzika polymerů*. Universita Karlova, Praha 1984.
- [12] YAMAKAWA H.: *Modern Theory of Polymer Solutions*. Harper and Row, New York 1971.
- [13] BIRD R. B., ARMSTRONG R. C., HASSAGER O.: *Dynamics of Polymeric Liquids II*. Wiley, New York 1977.
- [14] DOI M., EDWARDS S. F.: *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon Press, Oxford 1986.
- [15] JACQUES DES CLOIZEAUX, JANNIK G.: *Polymer Solutions*. Clarendon Press, Oxford 1990.
- [16] FLORY P. J.: *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Wiley, New York 1969.
- [17] DUŠEK K.: *Statistika tvorby sesíťovaných polymerů*. Edice Macro, ÚMCh, Praha 1978.
- [18] ILAVSKÝ M.: *Effect of Phase Transition on Swelling and Mechanical Behavior of Synthetic Hydrogels*. V: *Responsive Gels*, red.: K. DUŠEK, *Advances in Polymer Science 109* (1993), str. 173.
- [19] PIERRE-GILLES DE GENNES: *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca 1979.
- [20] HAVRÁNEK A., MARVAN M.: *Glass Transition in Inorganic Glasses, Polymers, and Crystals*. *Ferroelectrics 176* (1996), 25.
- [21] WUNDERLICH B.: *Macromolecular Physics I., Crystal Structure, Morphology, Defects*. Academic Press, New York 1973.
- [22] GAYLORD N. G., MARK N. F.: *Polymery s řízenou propagací*. SNTL, Praha 1962 (překlad anglického originálu — Interscience Publ., New York 1959).
- [23] KALOUS V., PAVLÍČEK Z.: *Biofyzikální chemie*. SNTL, Praha 1980.