
SPIS TREŚCI

Przedmowa	11
Wykaz skrótów	13
1. Struktura makrocząsteczek	15
1.1. Podstawowe definicje	15
1.2. Przegląd struktury chemicznej i własności wybranych polimerów	17
1.3. Synteza polimerów	22
1.4. Stereoizomeria i konfiguracja	23
1.5. Konformacja	26
1.6. Rotacja wewnętrzna w polimerach	28
1.7. Konformacje makrocząsteczki	30
1.8. Statystyka konformacyjna łańcucha	30
1.8.1. Łańcuch idealnie giętki	30
1.8.2. Rozkład prawdopodobieństwa	33
1.8.3. Modele łańcuchów o ograniczonej giętkości	35
1.9. Makrocząsteczka jako układ kooperatywny	37
1.9.1. Giętkość łańcucha	38
1.9.2. Własności lokalne i globalne	39
1.10. Łańcuchy nieidealne	39
1.10.1. Oddziaływanie bliskiego i dalekiego zasięgu	40
1.10.2. Wpływ rozpuszczalnika na konformację łańcucha	41
1.10.3. Temperatura θ	42
1.10.4. Doświadczalne wyznaczanie kwadratu odległości końców łańcucha $\langle r^2 \rangle$	44
1.11. Uporządkowane konformacje makrocząsteczek	45
1.11.1. Konformacje białek i polipeptydów	47
1.11.2. Konformacja DNA	50
Literatura źródłowa	51
2. Przemiany fazowe	53
2.1. Równowaga termodynamiczna	54
2.1.1. Wykresy fazowe	55
2.2. Klasyfikacja przemian fazowych według Ehrenfesta	56
2.2.1. Przemiany fazowe pierwszego rodzaju	57
2.2.2. Przemiany fazowe drugiego rodzaju	59
2.2.3. Współczesna klasyfikacja przemian fazowych	61
2.2.3.1. Parametr uporządkowania	62

2.3. Wykładniki krytyczne	64
2.3.1. Wykładniki krytyczne dla układów magnetycznych	66
2.3.2. Zasada skalowania (podobieństwa)	68
2.3.3. Zasada uniwersalności	69
2.4. Fluktuacje i ich korelacje	71
2.4.1. Funkcja korelacji	71
2.4.2. Promień korelacji ξ	73
2.5. Model Isinga	73
2.6. Przejścia konformacyjne helisa-kłębek	75
2.6.1. Mechanizm przemiany helisa-kłębek	76
2.6.2. Przemiany fazowe w układzie jednowymiarowym	78
Literatura źródłowa	79
3. Perkolacja i fraktale	80
3.1. Model perkolacji	81
3.2. Droga perkolacji	83
3.3. Parametry krytyczne perkolacji	85
3.3.1. Zasady podobieństwa i uniwersalności	87
3.4. Fraktale	88
3.4.1. Wymiar fraktalny	89
3.5. Fraktale matematyczne	91
3.5.1. Definicja wymiaru fraktalnego	94
3.6. Fraktale fizyczne	95
Literatura źródłowa	98
4. Żele polimerowe	99
4.1. Metody otrzymywania żeli	100
4.1.1. Metody chemiczne	100
4.1.2. Żele termicznie odwracalne (fizyczne)	102
4.2. Żele „silne” i „słabe”	104
4.3. Przemiana zol-żel	106
4.4. Klasyczna teoria żelowania	107
4.4.1. Perkolacyjna teoria żelowania	108
4.4.2. Żelowanie i zasada uniwersalności	114
4.5. Lepkość i elastyczność	115
4.6. Uwagi końcowe o teorii żelowania	118
4.7. Badania eksperymentalne procesów żelowania	118
Literatura źródłowa	119
5. Uporządkowanie w stanie amorficznym	121
5.1. Modele uporządkowania	121
5.2. Zasada najgęstszej upakowania	126
5.3. Radialna funkcja rozkładu	127
5.4. Związek między natężeniem rentgenowskiego promieniowania rozproszonego i radialną funkcją rozkładu	130
5.4.1. Radialna funkcja rozkładu dla cząsteczek wieloatomowych	132
5.4.2. Wyniki badań eksperymentalnych funkcji RDF	135
5.5. Metody doświadczalne	136
5.5.1. Rozpraszanie neutronów	140
5.5.2. Mikrodyfrakcja fotoelektronów EXAFS 169	141
5.5.3. Małokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego	143
5.6. Konformacja makrocząsteczek w stanie amorficznym	145
5.6.1. Makrocząsteczki izolowane	145
5.6.2. Efekty objętości wyłączonej	146

5.6.3. Konformacja makrocząsteczki w roztworze	147
5.6.4. Konformacja makrocząsteczki w fazie skondensowanej	148
5.6.5. Wykres Guiniera	152
5.6.6. Małąkątowe rozpraszanie neutronów	153
Literatura źródłowa	156
6. Stan szklisty	158
6.1. Przejście w stan szklisty	159
6.1.1. Asymetria przy chłodzeniu i ogrzewaniu	162
6.1.2. Zjawiska nieliniowe w procesie zeszklenia	163
6.1.3. Wpływ deformacji na temperaturę zaszklenia	164
6.1.4. Metody pomiaru T_g	165
6.2. Termodynamika zeszklenia	167
6.2.1. Paradoks Kauzmana	169
6.2.2. Właściwości szkieł	170
6.3. Teoretyczne modele przemiany w stan szklisty	171
6.3.1. Teoria Gibbsa i Di Marzio	172
6.3.2. Objętość swobodna i temperatura zeszklenia	174
6.3.2.1. Objętość swobodna	174
6.3.2.2. Wpływ objętości swobodnej na zjawisko zeszklenia	176
6.3.3. Relaksacyjna teoria zjawiska zeszklenia	177
6.3.3.1. Model wieloparametrowy (model KAHR)	179
6.4. Zmiany strukturalne w szkle	183
6.4.1. Starzenie fizyczne	183
6.4.2. Symulacja komputerowa	183
6.4.3. Wpływ składu chemicznego polimeru na T_g	183
6.4.4. Przejścia relaksacyjne	185
6.5. Czynniki wpływające na T_g	186
6.5.1. Wpływ masy cząsteczkowej	186
6.5.2. Wpływ usieciowania na T_g	187
6.5.3. Wpływ deformacji na T_g	187
6.5.4. Wpływ składu na T_g	188
6.5.5. Wpływ krystaliczności i orientacji na T_g	190
Literatura źródłowa	191
7. Mieszaniny polimerów	193
7.1. Mieszalność polimerów	193
7.1.1. Teoria Flory'ego-Hugginsa	194
7.2. Równowagi fazowe	196
7.3. Teoria równania stanu	200
7.4. Metody przygotowania mieszanin polimerowych	201
7.5. Kinetyka podziału fazowego	203
7.5.1. Zarodkowanie i wzrost	203
7.5.2. Podział spinodalny	204
7.5.2.1. Metody badania kinetyki podziału fazowego	206
7.6. Sposoby określania jednorodności mieszaniny	206
7.6.1. Pomiar temperatury zeszklenia T_g	207
7.6.2. Jądrowy rezonans magnetyczny	208
7.6.3. Metody rozproszeniowe	211
Literatura źródłowa	213
8. Zjawiska powierzchniowe	215
8.1. Napięcie powierzchniowe i powierzchniowa energia swobodna	215
8.2. Kąt zwilżania	218
8.3. Zależność napięcia powierzchniowego od masy cząsteczkowej i temperatury	221

8.4.	Ciśnienie pod zakrzywioną powierzchnią	222
8.5.	Pomiar napięcia powierzchniowego stopionych polimerów	224
8.5.1.	Metoda Wilhelmgiego	224
8.5.2.	Metoda wiszącej kropli	225
8.5.3.	Metoda leżącej kropli	226
8.5.4.	Pomiar kąta zwilżania	229
8.6.	Zjawisko histerezy zwilżania	230
8.7.	Spontaniczne rozpyływanie się stopionych polimerów po powierzchniach stałych	232
8.8.	Adhezja	234
8.9.	Adsorpcja	236
8.9.1.	Izotermy adsorpcji	238
8.9.2.	Elipsometria	239
8.9.3.	Metoda quasi-sprężystego rozpraszania promieniowania laserowego	240
8.9.4.	Wiskozymetria	241
8.9.5.	Małokątowe rozpraszanie neutronów	241
8.10.	Odwrotna chromatografia gazowa	241
	Literatura źródłowa	245
9.	Struktura molekularna powierzchni	248
9.1.	Warstwa powierzchniowa	248
9.2.	Zjawisko rekonstrukcji powierzchni	252
9.2.1.	Transkrystalizacja	252
9.3.	Spektroskopia fotoelektronowa	253
9.3.1.	Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)	254
9.3.1.1.	Zastosowanie spektroskopii XPS	256
9.3.2.	Spektroskopia mas jonów wtórnych (SIMS)	258
9.4.	Skaningowa mikroskopia tunelowa	260
9.4.1.	Zasada działania mikroskopu tunelowego	262
9.4.2.	Urządzenia skaningowe	263
9.4.3.	Otrzymywanie obrazu	264
9.4.4.	Mikroskop sił atomowych (AFM)	266
9.5.	Niektóre wyniki badań powierzchni polimerów	269
9.6.	Szorstkość powierzchni	271
9.6.1.	Fraktale masowe i powierzchniowe	273
9.6.2.	Wyznaczanie wymiaru fraktalnego metodą adsorpcji	274
9.6.3.	Wyznaczanie wymiaru fraktalnego metodami rozpraszania promieniowania elektromagnetycznego	276
	Literatura źródłowa	279
10.	Topnienie polimerów	282
10.1.	Temperatura topnienia	282
10.1.1.	Struktura krystaliczna polimerów a proces topnienia	285
10.2.	Metody pomiaru temperatury topnienia	286
10.3.	Wpływ niektórych czynników na temperaturę topnienia	289
10.4.	Równowagowa temperatura topnienia	292
10.5.	Topnienie polimerów częściowo krystalicznych	293
10.5.1.	Wpływ masy cząsteczkowej	295
10.5.2.	Topnienie kopolimerów	295
10.5.3.	Mieszaniny polimer-rozpuszczalnik	298
10.5.3.1.	Roztwory rozcieńczone	300
10.5.4.	Mieszaniny polimer-polimer	301
10.6.	Topnienie nierównowagowe	302
10.7.	Fizyka procesu topnienia	303
	Literatura źródłowa	305

11. Sieci polimerowe	306
11.1. Sieciowanie	308
11.2. Własności mechaniczne	310
11.2.1. Prawo Hooke'a	311
11.2.2. Uogólnione prawo Hooke'a	313
11.3. Elastyczność kauczuku	317
11.3.1. Sprężystość łańcucha makrocząsteczki	318
11.4. Charakterystyka sieci polimerowych	319
11.4.1. Statystyczna teoria elastyczności	319
11.4.2. Porównanie teorii z doświadczeniem	323
11.4.2. Sieci rzeczywiste	325
11.5. Termoelastyczność	327
11.5.1. Równania termoelastyczne	327
11.5.1. Pomiary termoelastyczne	329
Literatura źródłowa	331
12. Wybrane własności stopionych polimerów	333
12.1. Wstęp	333
12.2. Definicje	334
12.3. Przepływ cieczy	337
12.3.1. Przepływ rozciągający	338
12.3.2. Ciecze nienewtonowskie	339
12.3.2.1. Tiksotropia i reopeksja	343
12.4. Lepkosprężystość liniowa	344
12.4.1. Relaksacja naprężenia	346
12.4.2. Pełzanie	347
12.4.3. Zasada superpozycji Boltzmann'a	348
12.4.4. Eksperymenty dynamiczne	349
12.5. Modele mechaniczne	352
12.5.1. Widma czasów relaksacji i retardacji	354
12.6. Interpretacja molekularna	357
12.6.1. Model Rouse'a	359
12.6.2. Splątania	361
Literatura źródłowa	362
Skorowidz	364