

# FIZIKA POLIMERA

Ivan Božović

Odsek za fizičke i meteorološke nauke, PMF Beograd

## I UVOD: POLIMERI I POLIMERNI MATERIJALI

*Polimerni materijal* je supstanca koja se sastoji od *polimera*, makromolekula koji sadrže veliki broj jednakih izgradjivačkih delova (*monomera*). Medju najpoznatije polimerne materijale spadaju sintetski, industrijski proizvodi kao polietilen, polipropilen, PVC (polivinilhlorid), najloni (alifatični poliamidi), terilen (polietilen tereftalat), poliuretani, pleksiglas (polimetil metakrilat), ali isto tako i neki prirodni sastojci kao celuloza i šećeri (polisaharidi), belančevine (polipeptidi, proteini), RNK i DNK (polinukleotidi), prirodna guma i gutaperka (polizopreni) kao i njihove preradjevine - pamuk, barut, celuloid i mnogi drugi.

*Nauka o polimerima* je veoma mlada - hipotezu (dugo osporavanu) o postojanju makromolekula izrekao je Staudinger<sup>†</sup> pre svega šest decenija. Danas se već smatra da većina hemijskih supstanci (uključujući i elementarni P, As, Sb, S, Se, Te,...) može pod povoljnim uslovima da polimerizuje, tako da se može govoriti o *polimernom stanju materije*<sup>1</sup>.

### *U veku plastike*

Proizvodnja sintetskih plastičnih masa, vlakana i prediva, veštačke gume, smola i adheziva dostigla je danas ogromne razmere - samo u SAD se za godinu dana proivede<sup>2</sup> preko 10 milijardi kilograma gume i plastičnih masa! Industrijski proizvodi sačinjeni u celosti ili delimično od polimernih materijala prožimaju toliko svakodnevicu savremenog čoveka da je Mark<sup>††</sup> mogao s pravom uskliknuti<sup>3</sup> da već živimo u Plastičnom Dobu<sup>†††</sup>.

---

<sup>†</sup> Hermann STAUDINGER (1881-1965), nemački istraživač, proučavao makromolekule i polimere; dobio Nobelovu nagradu za hemiju 1953.

### *Svojstva i sastav polimernih materijala*

Najčešće korišćeni polimerni materijali imaju povoljne mehaničke osobine (elastičnost, plastičnost, čvrstoću, tvrdoću), hemijsku stabilnost (u odnosu na vazduh, vodu, razne hemijske agense; nezapaljivost), dobri su termički i električni izolatori, male su specifične težine - i relativno niske cene. To su uglavnom organski polimeri (izgradjeni od C, H, O, N, S i halogena) nekoliko jeftinih monomera: etilena, propilena, izobutilena, butadiena, stirena, izoprena, hloroprena, formaldehida, vinil hlorida, akrilonitrila itd.<sup>4</sup> Često se koriste kopolimeri (regularni, stohastički, blok- i graft-kopolimeri) i terpolimeri, smeše, punila i dodaci, zatim različite vrste hemijske i fizičke obrade kojima se modifikuje struktura na različitim nivoima - od umrežavanja do razvlačenja i upredanja.

### *Sadržaj i cilj rada*

Spektakularan prodor ostvaren je u poslednjoj deceniji u industriji polimera pronalascima, razvojem i masovnom proizvodnjom (i) kompozitnih konstrukcionih plastičnih masa velike tvrdoće, čvrstoće, stabilnosti i trajnosti (ii) aramidskih vlakana izuzetne jačine i termičke izdržljivosti (iii) elastomera kojima vazduh zatvoren u ćelije tankih zidova obezbeđuje veoma visoku elastičnost (iv) biokompatibilnih materijala<sup>4</sup>.

U ovom prikazu, međjutim, pažnja će biti usmerena na nekoliko polimera koji još ne spadaju u predhodnu kategoriju najkomercijalnijih industrijskih proizvoda, ali čija neobična svojstva (plastični metali, piezoelektrični filmovi, organski superprovodnici) najavljuju novu tehnološku revoluciju u elektronici i šire, i koji su poslednjih godina u samoj žiži interesovanja fizičara čvrstog stanja širom sveta. Pošto ukratko prikažemo (u II delu) savremena shvatanja o strukturnoj organizaciji polimernih materijala, pokušaćemo (u III i IV delu) da opišemo neke od tih neobičnih osobina i objasnimo ih (kvalitativno) koristeći uvedene strukturne koncepte.

---

<sup>††</sup> Hermann MARK (1895), nemački i američki naučnik, na čelu istraživačkog tima kompanije I G Farben, sintetizovao je u toku samo tri godine (1929-1932) preko 1000 novih polimera (uključujući polivinile, pleksiglas, polistiren, poliakrilike,...) - dakle, jedan dnevno! Odredio je strukturu svile, gume, celuloze, štirka, uree itd. i prvi kvantitativno odredio anomalnu disperziju i polarizaciju X-zraka.

Dozvoljeni obim rada zahtevao je da argumentaciju svedemo na minimum (uglavnom navodjenje tipa eksperimenta koji daje odgovarajuću informaciju). Umesto ekstenzivnih lista polimera - koje bi, svakako, bolje ilustrovale razmatrane relacije struktura/osobine - navodićemo jedan ili dva reprezentativna primera. Konačno, mora izostati prikaz mnogih drugih atraktivnih fenomena koji se zbivaju u polimerima - specifičnih reakcija na osvetljavanje i ozračivanje (uključujući fotoprovodnost, fotohemijske procese, foto-mehaničku konverziju energije,...), termo- i hemijsko-mehaničke konverzije (veštački mišići!), bio-kompatibilnosti (plastični krvni sudovi, srce, kosti,...) - i mnogih drugih. Izbor je pao na pojave otkrivene poslednjih godina, izuzetnog aplikativnog ali i konceptualnog značaja.

---

††† Podrazumevajući pod tim doba kome je upotreba plastičnih masa osnovno karakteristično obeležje, u odnosu na prethodna. Ako "plastično doba" definišemo strožije kao period u kome su polimerni materijali upotrebljavani više od ma kojih drugih, ono nam tek predstoji. Međutim, zemlje visoko razvijene tehnologije nisu od toga doba predaleko. Industrija guma i plastičnih masa SAD brojala je u 1977 godini 7227 preduzeća sa 832000 zaposlenih i ostvarila  $2,76 \times 10^{10}$  \$ novostvorene vrednosti, što je sasvim blisko obimu i efektu proizvodnje svih metala zajedno (7375 preduzeća, 1,114000 zaposlenih;  $3,76 \times 10^{10}$  \$). Međutim, za poslednjih 30 godina (1950-1980) godišnja proizvodnja guma i plastike uvećala se za 8,9 puta a proizvodnja metala za samo 3,2 puta<sup>2</sup>.

## II STRUKTURA POLIMERNIH MATERIJALA

Polimerni materijali ispoljavaju veliku raznovrsnost strukturne organizacije: između makroskopskih monokristala polidiacetilena i "idealno" amornog polistirena postoji gusta paleta polimera kod kojih se elementi uredjenosti (tj. približnosti nekom idealizovanom, visokosimetričnom modelu) javljaju u različitom stepenu i na raznim nivoima. Postojanje hijerarhije strukturnih nivoa zahteva korišćenje velikog arsenala eksperimentalnih tehnika, sa karakterističnim skalama posmatranja u opsegu od delova angstroma (rasejavanje tvrdih X-zraka) do delova milimetra (optička mikroskopija).

### *Hemijska, prostorna i elektronska struktura monomera*

Strukturu jednog monomera odredjuju broj i vrste atoma od kojih je sastavljen, i njihov prostorni raspored, uključujući dužine kovalentnih veza (tipično 1-1,5 Å) i uglove među njima. Nekoliko najinteresantnijih primera prikazano je na sl.1-3.

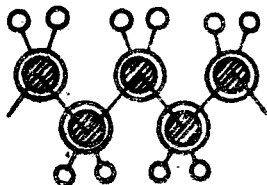
Poznavanje sastava prekursora i mehanizma polimerizacije omogućava približno odredjenje strukture polimera; detaljnija informacija dobija se rentgenskom i neutronskom difrakcijom (na kristaliničnim uzorcima) ili spektroskopskim metodama, baziranim na zavisnosti karakterističnih energija prelaza posmatranog fragmenta (jednog jezgra ili grupe atoma) od njegovog hemijskog okruženja. U NMR<sup>†</sup> spektroskopiji posmatraju se prelazi između stanja različite orijentacije spina jezgra; u ESCA (tj. XPS), UPS i EELS<sup>†</sup> elektronski nivoi a u infracrvenoj (IC) i Ramanskoj spektroskopiji<sup>5</sup> karakteristične vibracije atomskih grupa (napr. C-C, CH<sub>3</sub> itd.).

Dešifrovanje strukture na osnovu snimljenog spektra zahteva izračunavanja teorijskih spektara za seriju strukturnih modela, često izuzetno složena i uz primenu metoda Veštačke inteligencije<sup>5</sup>. Razvitak Kvantne teorije polimera i moćna savremena računarska tehnika omogućavaju izračunavanja elektronskih spektara (zonalne strukture) polimera<sup>6</sup> i detaljne topografije elektronske gustine, na Hartree-Fock nivou pa čak i još tačnije; eksperimentalne metode odredjivanja elektronske strukture se tek razvijaju.

---

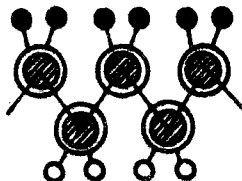
<sup>†</sup> NMR = nuklearna magnetna rezonancija; ESCA = elektronska spektroskopija za hemijsku analizu, sinonim za XPS = rentgenska fotoelektronska spektroskopija; slično, UPS = ultravioletna fotoelektronska spektroskopija; EELS = spektroskopija gubitaka energije elektrona.

**POLIETILEN**



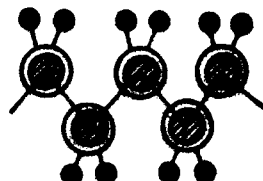
(a)

**POLIVINILIDEN  
DIFLUORID**



(b)

**POLITETRA-  
FLUORETILEN**

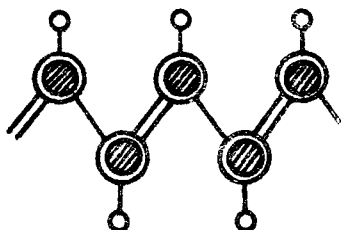


(c)

- = UGLJENIK
- = VODONIK
- = FLUOR

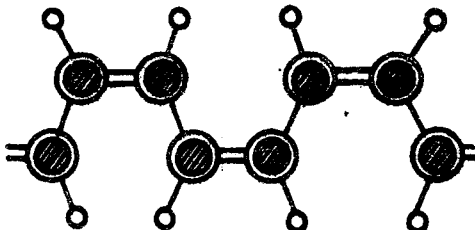
SLIKA 1

**TRANS-POLIACETILEN**



(a)

**CIS-POLIACETILEN**



(b)

**POLISUMPORNITRID**



(c)

- = UGLJENIK
- = VODONIK
- = AZOT
- Ⓢ = SUMPOR

SLIKA 2



Sastav i struktura monomera bitno utiču, direktno ili indirektno (odredjujući ili ograničavajući organizaciju na višim nivoima) na mnoga hemijska i fizička svojstva polimernih materijala. Primera radi, polietilen (sl. 1a) je dvostruko lakši, ima dvostruko veću specifičnu toplotu i veći indeks prelamanja od teflona (politetrafluoroetilen, sl. 1c) koji je znatno hemijski otporniji (zapravo neverovatno inertan - nijedna tečnost ga ne rastvara; sve samo klizi po njemu), izdržava dvostruko višu (u °C) temperaturu i ima 100 puta viši specifični otpor ( $>10^{18} \Omega \text{cm}$ ); oba su nepolarna dok je poliviniliden difluorid, intermedijer po strukturi (sl. 1b), veoma polaran, izuzetan piezo- i piro-elektrik. Trans- i cis-izomeri poliacetilena (sl. 2a) su izolatori a polisumpornitrid (sl. 2b) metal i superprovodnik, itd.

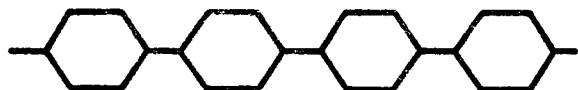
*Hemijski sastav polimera, razgranatost, stereoregularnost, stepen polimerizacije*

Globalnu hemijsku strukturu jednog polimera odredjuju broj i vrsta monomera od kojih se sastoji i način na koji su oni medjusobno vezani i povezani. Stepem hemijske homogenosti i prostorne uredjenosti variraju u širokom opsegu. Polimer može biti izgradjen od samo jedne vrste monomera (homopolimer), dve vrste koje alterniraju pravilno (regularni kopolimer), u sekvencama (blok-kopolimer) ili bez reda (stohastički kopolimer), tri vrste (terpolimer) itd. DNK je gradjena od četiri (aperiodično redjane) baze a proteini od dvadesetak amino kiselina. Polimer može da bude linearan, razgranat ili umrežen (sl. 6a-f); u ovom tekstu reč je uglavnom o linearnim homopolimerima. Asimetrični monomeri mogu se nadovezivati pravilno (stereoregularni polimeri - izotaktički, sindiotaktički, ...) ili bez reda (ataktički). Konačno, stepen polimerizacije (broj monomera) može u jednom uzorku varirati i za par redova veličine.

Svaki od ovih aspekata strukture utiče na fizička svojstva polimernog materijala. Razgranati polietilen topi se na znatno nižoj temperaturi od nerazgranatog. Elastomeri su razgranati; vulkanizacijom (zagrevanjem uz dodavanje sumpora da se stvore brojne poprečne veze) prirodnog kaučuka dobija se pri niskim koncentracijama (2-3%) sumpora meka i fleksibilna guma a pri visokim (32%) tvrdi ebonit. Rastegljive i čvrste polipropilenske folije koje svakodnevno koristimo sačinjene su od izotaktičkog polimera; ataktični polipropilen je lepljiv i beskoristan. Temperatura topljenja parafina raste sa stepenom polimerizacije  $n$ : parafini od  $n=1$  do  $n=4$  su gasovi, od  $n=5$  do  $n=17$  tečnosti, od  $n=18$  do  $n=30$  čvrsti voskovi itd. Od  $n$  zavise i rastvorljivost, viskoznost, elastičnost i rasejavanje svetlosti, što se i koristi za odredjivanje (srednje) molekulske težine polimera; za odredji-

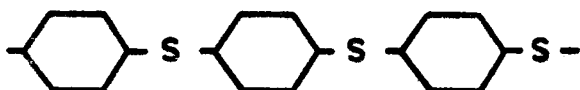


POLI(P-FENILEN)



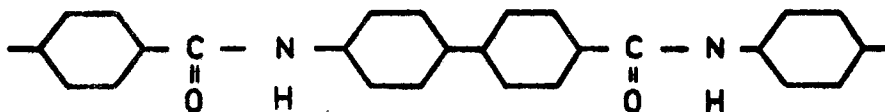
(a)

POLI(P-FENILEN SULFID)



(b)

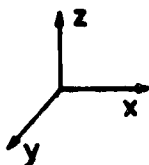
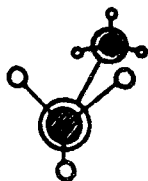
POLI(P-FENILEN TEREFTALAMID)



(c)

SLIKA 3

TRANS



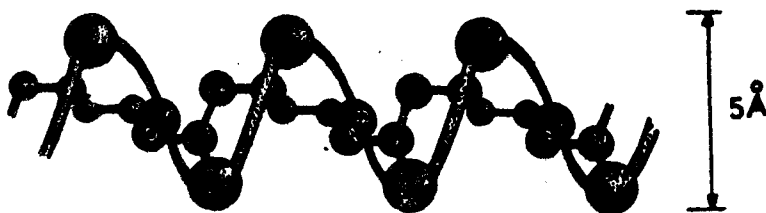
CIS



⊙ = UGLJENIK

○ = VODONIK

SLIKA 4



SLIKA 5

vanje profila distribucije molekulskih težina koriste se selektivna sedimentacija (putem ultracentrifugiranja), selektivna difuzija (hromatografijom) i selektivno rastvaranje. Sa druge strane već samo ime "polimer" sugerira da postoji niz intenzivnih fizičkih svojstava koja saturiraju iznad neke vrednosti  $n$ , i da je tada uticaj krajevnih grupa zanemarljiv. Na primer, infra-crveni (i Ramanski) spektri parafina sa  $n=10$ ,  $n=15$  i  $n=100$  skoro su identični.

Stepen kontrole molekularne arhitektonike kojim danas vladaju makromolekularni hemičari izaziva ushićenje - linearnost, stereoregularnost<sup>†</sup>, stepen polimerizacije itd. podešavaju se po želji, u skladu sa sve rafiniranijim zahtevima savremene tehnologije.

#### *Lokalna i globalna konformacija polimera*

Fragmenti molekula povezani jednostrukim hemijskim vezama mogu da rotiraju oko ose koja sadrži tu vezu. Na sl. 4a dve  $\text{CH}_3$  grupe etana su jedna naspram druge (u cis-konformaciji) a na sl. 4b je jedna rotirana za  $60^\circ$  u odnosu na drugu (u energetski najpovoljnijoj, trans-konformaciji -  $11,3 \text{ J/mol}$  niže od cis- položaja). Minimumi potencijalne energije odredjuju stabilne konformacije molekula; za mnoge stereoregularne polimere one su teorijski izračunate ili/i eksperimentalno određene i najčešće su to spirale (heli-koide) kao na sl. 5, koraka tipično  $3-20 \text{ \AA}$  (što odgovara skali difrakcionih i spektroskopskih eksperimenata; napr. ESCA<sup>6</sup> je osetljiva na promenu lokalne konformacije). Rasporedi atoma često su veoma simetrični pa je moguće već na osnovu simetrije izvesti korisne *a priori* informacije o vibracionim i elektronskim spektrima<sup>7</sup> (pravila selekcije za razne procese,...).

Kod realnih polimera javljaju se različiti konformacioni defekti u manjoj ili većoj meri, zavisno od temperature. Mogući su i strukturni fazni prelazi uz promenu lokalne konformacije: politetrafluoroetilen prelazi na  $19^\circ\text{C}$  iz  $13_{11}$  helikoidalne konformacije u spiralu  $15_{13}$  koja se gubi na  $30^\circ\text{C}$  (postaje nedefinisana usled intenzivnih torzionih oscilacija, libracija).

Na grubljoj skali posmatranja - recimo stotinak angstroma po podeoku (oblast talasnih dužina ultraljubičaste svetlosti) - detalji hemijske

---

<sup>†</sup> Stereospecifične katalizatore otkrio je Karl ZIEGLER (1898-1973); na polimere ih je odmah primenio Giulio NATTA (1903). Ovo otkriće (za koje im je dodeljena Nobelova nagrada 1963) omogućilo je sintezu - a danas već i masovnu industrijsku proizvodnju - velikog broja stereoregularnih polimera.



strukture i lokalne konformacije se gube i vidimo *globalnu konformaciju* polimernog lanca, kao na sl.6a-d. Polimeri mogu biti relativno nesavijljivi (ako sadrže aromatske prstenove ili dvostruke hemijske veze; primer su aramidi, sl.3c) - i veoma savijljivi (polietilen, teflon,...) tako da se u razblaženom rastvoru mogu saviti kao na sl.6c ili 6d.

Pošavši od prostog mehaničkog modela fleksibilnog lanca Flory<sup>†</sup> je zasnovao Statističku fiziku polimera<sup>8</sup>, proširenu kasnije radovima S.Edwards-a, I.Lifšica i drugih (tako da se uračuna krutost valentnih uglova, izuzimanje određene zapremine,...). Energetska i entropijska razmatranja omogućila su kvantitativnu deskripciju viskoznosti, difuzije, termodinamičkog ponašanja uključujući fazne prelaze, rasejanja svetlosti i dr., za polimere u rastvorima i rastopima. Najnoviji krupan prodor potiče od de Gennes-a<sup>††</sup> koji je uveo reptacioni model (jedan fleksibilni lanac kreće se kroz mrežu drugih, fiksiranih lanaca), kao i koncepte skaliranja i kritičnih indeksa, metodu renormalizacije grupe itd.<sup>9</sup> Konceptualni i aplikativni značaj ovog pravca istraživanja je veliki, ali nas će u ovom radu zanimati pre svega čvrsti (kristalni ili amorfni) polimerni materijali.

#### *Nadmolekularna organizacija: kristalinični i amorfni polimerni materijali*

Makroskopski polimerni uzorak sastoji se od mnoštva makromolekularnih lanaca koje na okupu drži privlačenje permanentnih ili trenutnih električnih dipola, vodonične veze itd. Te su interakcije znatno slabije od kovalentnih veza unutar lanaca (tako da rastvaranje ili topljenje najčešće ne razara same makromolekule); tipično rastojanje među lancima je 3-4 Å i više. U idealno uredjenom uzorku lanci su potpuno opruženi i naslagani paralelno kao na sl.7a, ali se takva struktura veoma retko ostvaruje; približnu realizaciju (uz razuredjenost krajeva, obične kristalne i posebne makromolekulske lokalne defekte) srećemo kod monokristala polidiacetilena, polioksimetilena i polisumpornitrida. Suprotno, rasejanje neutrona na amorfnim, staklastim uzorcima polistirena pokazuje odsustvo bilo kakve uredjenosti.

---

<sup>†</sup> Paul J. FLORY (1910), profesor fizičke hemije na Stanford univerzitetu. Proučavao viskozno tečenje polimera, sastav i svojstva guma, plastika, vlakana, filmova, zatim proteine itd; Nobelovu nagradu dobio 1974 godine.

<sup>††</sup> Pierre-Gilles de GENNES (1932) jedan je od vodećih evropskih teorijskih fizičara. Dao je značajne doprinose u više oblasti - o magnetizmu, superprovodnosti, tečnim kristalima, a u novije vreme i o rastvorima i rastopima polimera.

Između ovih ekstrema postoji bogatstvo intermedijernih formi, različitog stepena i oblika uredjenosti i nereda, u čijem je poznavanju ostvaren krupan napredak radovima A. Keller-a<sup>†</sup>, B. Wunderlich-a, L. Mandelkern-a, A. Peterlina<sup>††</sup> i drugih<sup>1,10</sup>.

Pri kristalizaciji iz rastvora ili rastopa pod normalnim uslovima fleksibilni polimerni lanci se savijaju i formiraju *lamelle* (pločice) kao na sl.7b. Debljina pločica (tipično par stotina angstrema) je uniformna i raste sa temperaturom putem specifičnog, zmijolikog kretanja lanaca. Neuredjenost se na ovom nivou manifestuje formiranjem amorfne sloja uz bazne plosni lamelle, u kome razlikujemo doprinose od nesusednih ulazaka, labavih petlji i slobodnih krajeva lanaca (sl.8a-c).

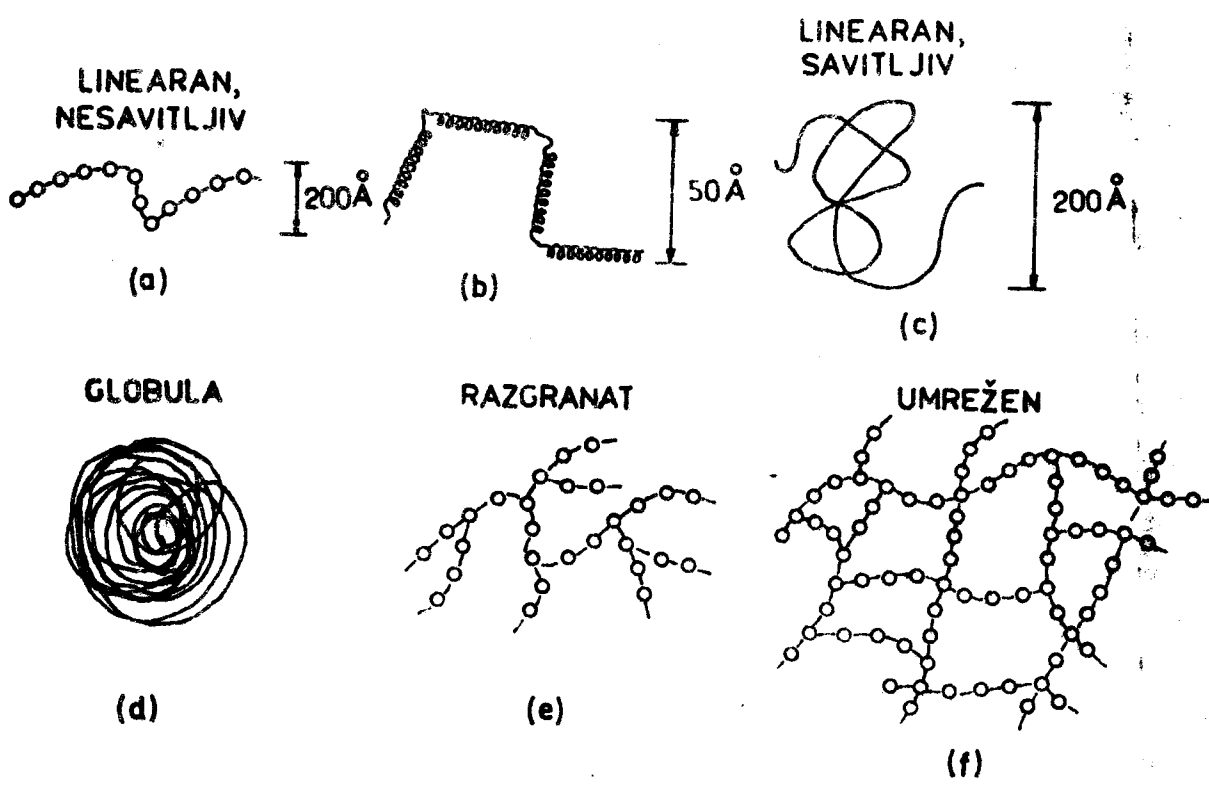
Pločice se zatim redjaju u lamelarne agregate, kao na sl.9. Vezivni molekuli između lamela doprinose amorfnoj fazi (ali, kao i u prethodnom slučaju, uz ograničenu slobodu oblika i kretanja) i u velikoj meri određuju koheziju agregata; to je osnov Peterlinovog modela koji objašnjava svojstva orijentisanog kristaliničnog polimernog materijala.

Zavisno od sastava, stepena polimerizacije, temperature, pritiska itd. kristalizacijom polimera mogu se dobiti monokristali (tipično mikronskih dimenzija) različitog habitusa (lamelarni, terasasti, oblika šuplje piramide, dendritski,...), fibrilarni kristali (tipično debljine reda mikrona, dužine reda delova milimetra) obrazovani od desetina tanjih mikrofibrila, itd. Orijetisani polimerni uzorak kristalizuje u formi duhovito prozvanoj "ražnjići" (shish-kebab model, sl.10): bočne pločice nanizane su na centralnu

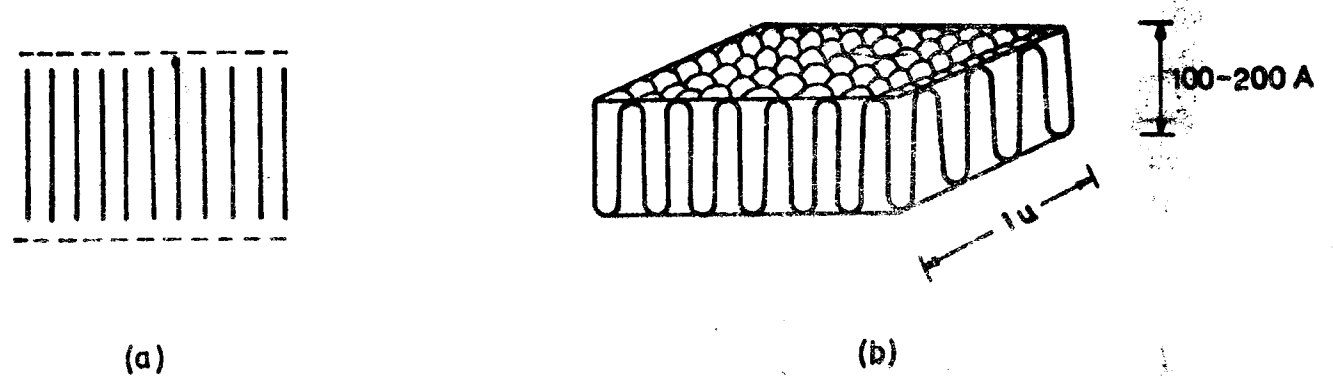
---

<sup>†</sup> Andrew KELLER, rođen 1925 u Madjarskoj, od 1948 živi i radi u Engleskoj (H.H.Wills Physics Lab., Bristol), FRS, FPI, dobitnik Swinburne-ove nagrade i drugih priznanja. Uprkos opšte prihvaćenom uverenju da polimeri ne kristališu uspeo je 1957 da odgaji monokristal polietilena velik desetak mikrona. Dao je veliki doprinos upoznavanju strukturne organizacije polimernih materijala i razumevanju procesa kristalizacije.

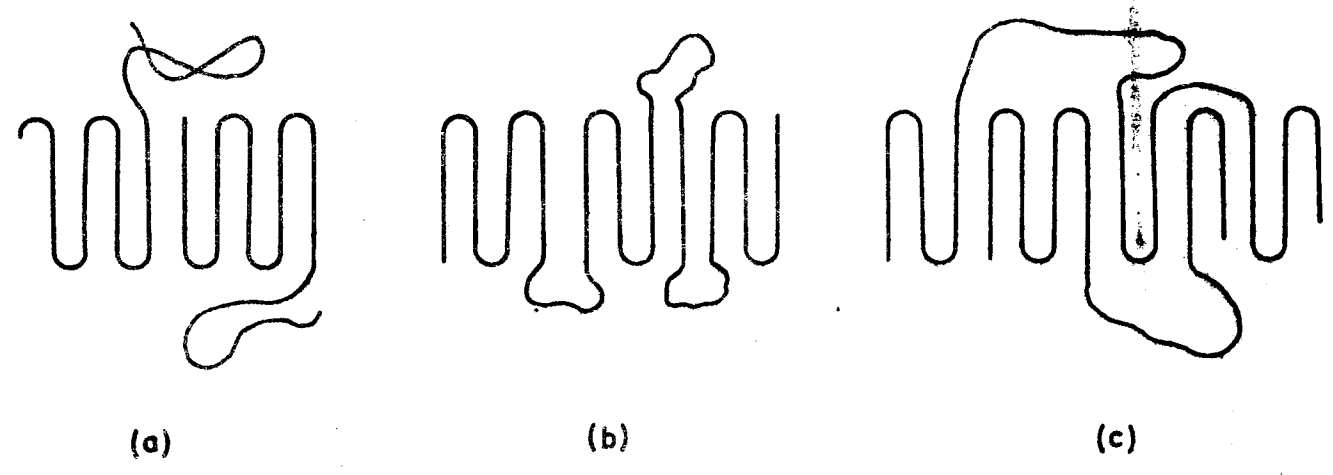
<sup>††</sup> Anton PETERLIN, rođen 1908 u Ljubljani, jedan je od doajena svetske nauke o polimerima. Od 1949 do 1959 bio je direktor "Jožef Štefan" instituta u Ljubljani, od 1961 do 1973 direktor Camille Dreyfus laboratorije u SAD, a od 1973 radi u Nacionalnom birou za standarde SAD. Član više akademija i dobitnik mnogih priznanja, objavio je oko 360 naučnih publikacija o morfološkim, mehaničkim, termalnim, akustičkim i optičkim svojstvima polimera.



SLIKA 6



SLIKA 7



SLIKA 8

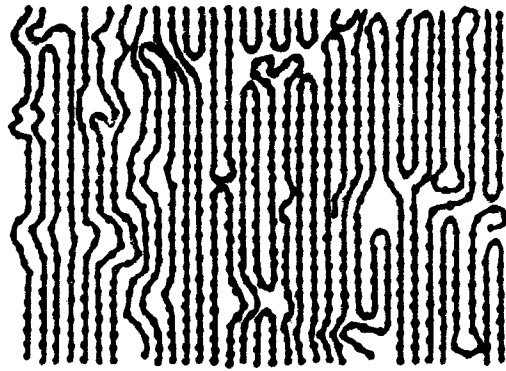
nit koju čine dugi, opruženi makromolekuli. U odsustvu orijentacije javlja-ju se sferuliti (sl.11) izgradjeni od lamelarnih ili fibrilarnih kristalita, dijametra 10-1000 mikrona. Redjanjem sferulita ili vlakana na razne načine (sl.12a,b) obrtauju se materijali različite teksture. Konačno, kristalinične oblasti se mogu smenjivati sa potpuno amornim regionima (napr. pri prerano zaustavljenoj kristalizaciji); stepen kristaliničnosti uzorka može pri tom varirati u širokom opsegu.

Elementi uredjenosti i neuredjenosti mogu se pojaviti i u obrnutim uloga. Protein sklopčan u globulu čini ogroman, asimetrični i amorfni strukturni motiv; pravilnim redjanjem ovakvih ćelija formiraju se globularni kristali (napr. kod duvanskog mozaičnog virusa). Cilindri (dijametra oko 150 Å) potpuno amornog polistirena mogu se u gumastoj matrici polibutadiena urediti<sup>10</sup> u savršen heksagonalni "kristal" konstante rešetke oko 250 Å.

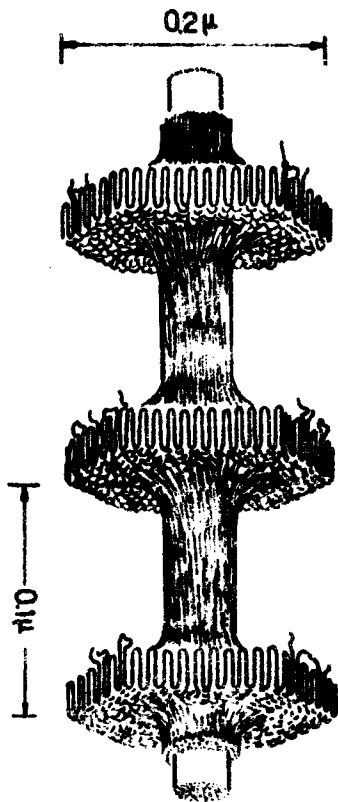
Pobrojani strukturni elementi mogu se proučavati različitim eksperimentalnim tehnikama - optičkom mikroskopijom (najčešće polarizovanom svetlošću,  $\lambda=0,4 - 0,8\mu\text{m}$ ) za objekte veličine reda  $1\mu\text{m} - 0,1\text{mm}$ , elektronskom mikroskopijom ( $\lambda = 0,03 - 0,06\text{Å}$  za elektrone od 40-150 KeV; uvećanje je 3000-100000 puta) za objekte od nekoliko angstrema do jednog mikrona. Difrakcijom X-zraka ( $\lambda = 1,54\text{Å}$  za  $K_{\alpha}$  liniju bakarne antikatode), neutrona ( $\lambda = 1-2\text{Å}$ , kod hladnih i do  $10\text{Å}$ ) ili elektrona, odredjuje se iz Bragg-ovog uslova  $n\lambda = 2d \sin\alpha$  konstanta rešetke  $d$  strutura koje su periodične. Rentgenska kristalografija je najšire dostupna;  $\alpha$  je reda uglovnog stepena (LAXS) ako je  $d$  translacioni period kristala, odnosno reda uglovnog minuta (SAXS) ako je  $d$  debljina lamelle. Sinhrotronski izvori visokog intenziteta zračenja omogućavaju veoma brzo snimanje difraktograma i praćenje dinamike promene strukture uzorka - napr. u toku procesa mehaničkog deformisanja<sup>11</sup>. Korisne strukturne informacije daje i niskofrekventna Ramanska spektroskopija (posmatraju se longitudinalni akustički modovi;  $\lambda$  je reda stotine Å) itd.

Rastvorljivost, optička svojstva i u najvećoj meri mehanička svojstva (čvrstoća, tvrdoća, elastičnost, viskoznost, zamor, ...) polimernih materijala zavise od pobrojanih oblika i nivoa nadmolekularne organizacije; stoga se mogu čisto fizičkom obradom (zagrevanjem, presovanjem, razvlačenjem, istiskivanjem,...) kontrolisati i varirati u širokom opsegu. Na primer, visoko orijentisani makroskopski uzorci, sa manje ili više opruženim i paralelnim lancima, mogu se dobiti:

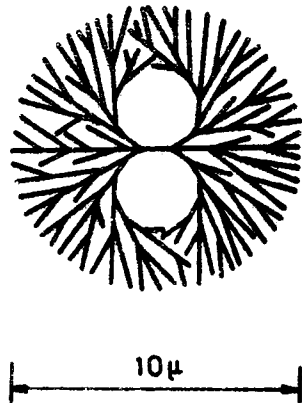
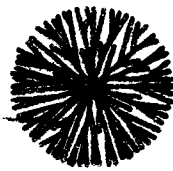
- (a) polimerizacijom ( $\gamma$ -zracima, termalno,...) monokristala monomera - u retkim slučajevima potpune kompatibilnosti geometrije monomera i polimera,
- (b) simultanom polimerizacijom i kristalizacijom,
- (c) kristalizacijom pod visokim hidrostatičkim pritiskom (napr.  $5 \times 10^8\text{ N/m}^2$ )



SLIKA 9



SLIKA 10



SLIKA 11



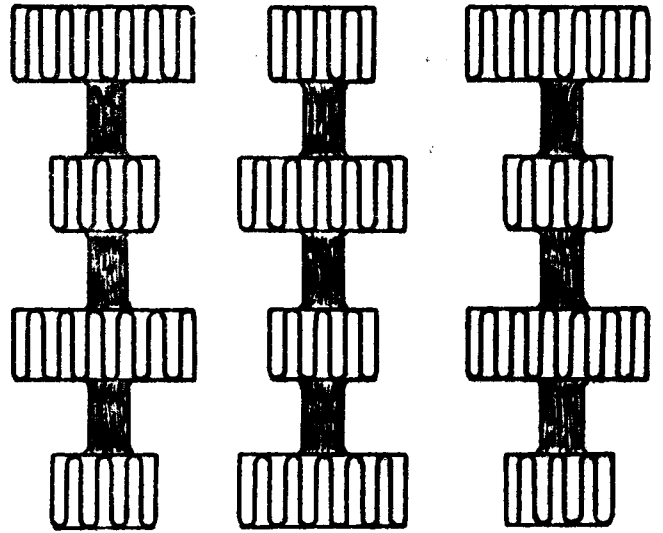
za polietilen<sup>10</sup>),

- (d) ultravisokim razvlačenjem (do 30 : 1 i više),
- (e) kristalizacijom polimera sa nesavitljivim lancima, prethodno orijentisanih tečenjem ili pritiskom.

Monokristali polidiacetilena, polisumpornitrida i polioksimetilena dobijeni metodom (a) ispoljavaju visoku optičku i električnu anizotropiju. Postupkom (d) u Bristolskoj laboratoriji nedavno je dobijen<sup>10</sup> visoko orijentisani polietilen jači od čelika. Najjača industrijski proizvedena vlakna - aramidi Kevlar 29 i Kevlar 49 - su polimerni materijali iz klase (d). Ovi polimeri (na sl.3c prikazan je poliparafenilen tereftalamid) su nesavitljivi, čemu doprinose i brojne vodonične veze između CO i NH grupa susjednih lanaca (sl.13); materijal<sup>12</sup> izdržava 900°C i jači je od čelika (ima Young-ov moduo  $Y = 2,6 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$  i napon kidanja  $\sigma = 3,8 \times 10^9 \text{ N/m}^2$  u odnosu na  $Y = 1,95 - 2,06 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ ,  $\sigma = 0,2 - 2,9 \times 10^9 \text{ N/m}^2$  za razne vrste čelika) iako mu je gustina svega 1,43 - 1,46 gr/cm<sup>3</sup>, dakle skoro pet i po puta manja! (Laboratorijski su proizvedena<sup>4</sup> još jača vlakna, od C, SiC i B, koja trpe i do 2000°C!)

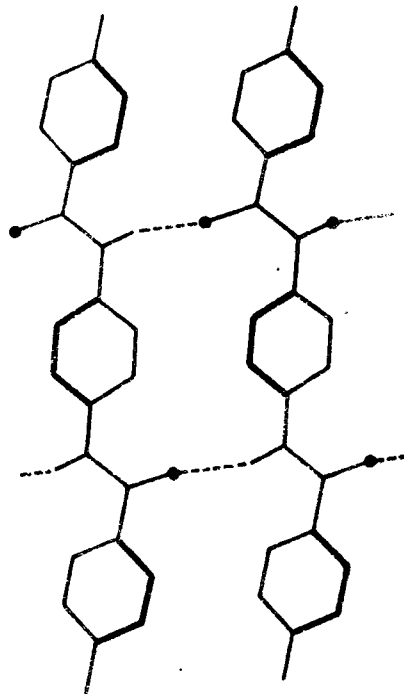


(a)



(b)

SLIKA 12



SLIKA 13

### III PROVODNI POLIMERI

#### *Geneza i značaj*

U istoriji fizike kondenzovanog stanja materije retko se događalo da jedna čisto teorijska hipoteza pokrene takvu lavinu eksperimentalnih otkrića kao što je to učinio rad<sup>13</sup> W.A. Little-a, objavljen 1964 godine, u kome se predviđa visokotemperaturna superprovodnost u linearnim organskim lancima sa polarizabilnim bočnim grupama. Ideja je veoma jednostavna: BCS teorija za temperaturu prelaza u superprovodno stanje daje izraz  $T_c = 1,14 \theta_D \exp(-1/\lambda_p)$  gde je  $k\theta_D$  tipična energija fonona ( $\theta_D$  je Debye-ova temperatura) a  $\lambda_p$  konstanta elektron-fonon sprege. Na osnovu  $T_c = 1,14 E_e/k \exp(-1/\lambda_e)$  gde je  $E_e$  tipična energija eksitona a  $\lambda_e$  konstanta elektron-eksiton interakcije, i uz procenu  $\lambda_e \sim \lambda_p$ ,  $E_e \gg k\theta_D$  Little zaključuje da se u ovakvim sistemima može realizovati superprovodnost na sobnoj temperaturi (i višim!).

Interes istraživača za kvazi-jednodimenzionalne provodnike od tada je prosto eksplodirao. Sintetizovano je i svestrano ispitano mnogo desetina ovakvih materijala, objavljene su stotine naučnih radova<sup>14</sup> i otkriveni mnogi interesantni fenomeni - anizotropnost i preko 1:100 000, Peierls-ovi prelazi, talasi gustine naelektrisanja i spinske gustine, Fröhlich-ovi modovi, nelinearni transport, solitoni - ali ne i visokotemperaturna (niti pak eksitonska) superprovodnost. Veliko uzbuđenje izazvano saopštenjem<sup>15</sup> o superprovodnim fluktuacijama na -60 K u organskom kvazi-1D provodniku TTF-TCNQ ubrzo se stišalo jer se ispostavilo da je u pitanju konačan (doduše visok,  $\sigma \sim 11\,000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) pik provodnosti. Prvi pravi superprovodnik medju ovim materijalima otkriven<sup>16</sup> je tek 1977 godine: neorganski polimer  $(\text{SN})_n$ , sl.2b, koji je na sobnoj temperaturi metal sa  $\sigma \sim 2000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  postaje superprovodan ispod  $T_c = 0,3\text{ K}$ . Sasvim nedavno pronadjeni su i prvi organski superprovodnici: 1980 godine  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  koji ima<sup>17</sup>  $T_c = 1,2\text{ K}$  pod visokim pritiskom ( $p = 6,5 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ ) a 1981 godine i  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  koji ima<sup>18</sup>  $T_c = 1,2-1,4\text{ K}$  pri normalnom atmosferskom pritisku.

Još jedno uzbuđenje je donela 1977 godina: provodnost filmova od poli-acetilena (koje je Shirakawa prvi načinio 1974) može se naporavanjem donora (alkalnih metala) ili akceptora (halogena,  $\text{AsF}_5$ ) menjati od ispod  $10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  do preko  $2000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , dakle za 12 redova veličine<sup>19</sup>! Otvarajući veliku međunarodnu konferenciju o kvazi-jednodimenzionalnim provodnicima u Dubrovniku 1979 J.Bardeen<sup>†</sup>, doajen svetske fizike čvrstog stanja, svrstao je<sup>20</sup> ovo medju najznačajnija otkrića učinjena poslednjih godina.

Medjutim, vreme provodnih polimera tek dolazi. U poslednje dve godine sintetizovano je, uglavnom u istraživačkim laboratorijama velikih koncerna (Allied Corp., IBM, Xerox, Bell) više desetina polimera koji se mogu uspešno dopirati. Provodnost poliparafenilena (sl.3a) menja se<sup>21</sup> pri dopiranju sa  $\text{AsF}_5$  (Allied, 1979) u opsegu od 18 redova veličine ! Cilj trke je sinteza što provodnijeg polimera - ali uz to i hemijski stabilnog, dobrih mehaničkih osobina, lako obradivog i jeftinog. Elektrohemijski dobijeni<sup>22</sup> polipirol (IBM-San Jose, 1979) je posle inicijalne oksidacije neograničeno stabilan na vazduhu. Poliparafenilen sulfid, koji je već proizvodjen komercijalno i koji je obradiv (topljenjem, rastvaranjem) može se takodje dopirati<sup>23</sup>, do  $\sigma > 1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  (Allied i IBM-San Jose, 1980, istovremeno !). I mnogi drugi; za sada su to uglavnom derivati<sup>24</sup> poliacetilena, polifenilena i polifenilen halkogenida, i nijedan još ne poseduje sve željene osobine istovremeno.

Aplikativni i komercijalni značaj koji mogu imati plastični metali, tanke metalne membrane velike površine itd. sigurno je veliki; Bardeen je, medjutim, imao na umu i veliki konceptualni značaj ovih otkrića. Zaista, prema većini udžbenika čvrsti provodnici su samo metalni elementi i njihove legure; ova je slika danas bitno promenjena - lista provodnika (sl.14) sadrži organske polimere kao  $(\text{CH})_n$ , neorganske polimere kao  $(\text{SN})_n$ , molekularne kristale kao TTF-TCNQ i jonske kristale kao  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_{0.3}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , koji bi do nedavno svi bili *a priori* smatrani izolatorima.

*Objašnjenje: elektronska struktura, prostorna struktura,...*

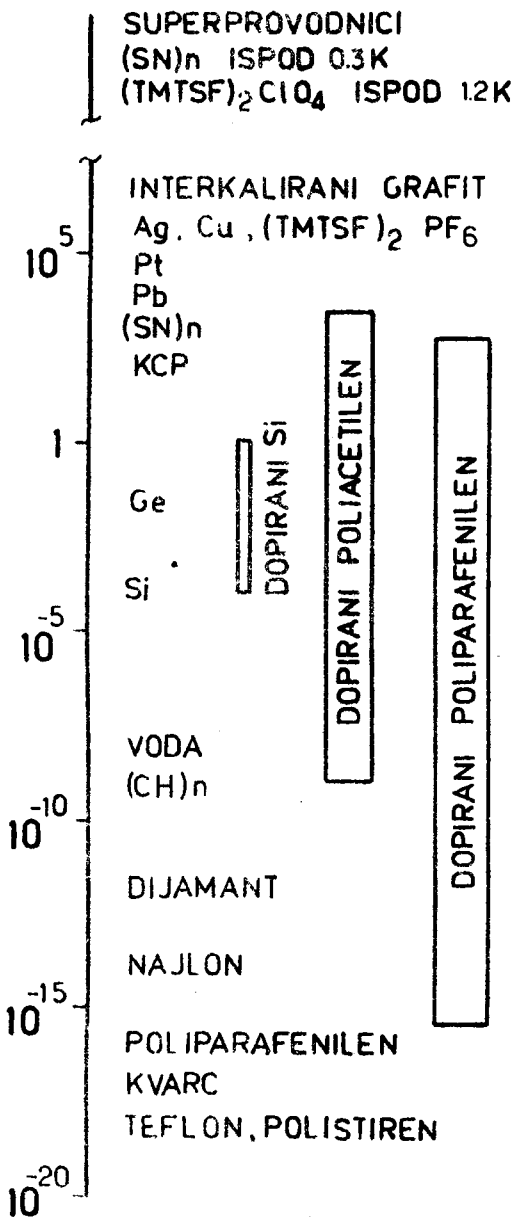
Moramo odmah priznati da je glavni prodor do sada ostvaren zahvaljujući efikasnom molekularnom inženjeringu - veštini da se sintetišu novi sistemi željene strukture i modifikuju stari supstitucijom jednih delova molekula drugim<sup>††</sup>. Teorija za sada dosta zaostaje; posebno izmiču dva esencijalna pitanja - zašto je dopiranje tako efikasno, i koji će novi polimeri (i u kojoj meri) biti provodni? Neke su činjenice ipak poznate:

- između molekula dopanta i polimera dolazi do transfera naelektrisanja
- elektroni (ili šupljine) su delokalizovani i kreću se duž polimernih lanaca.

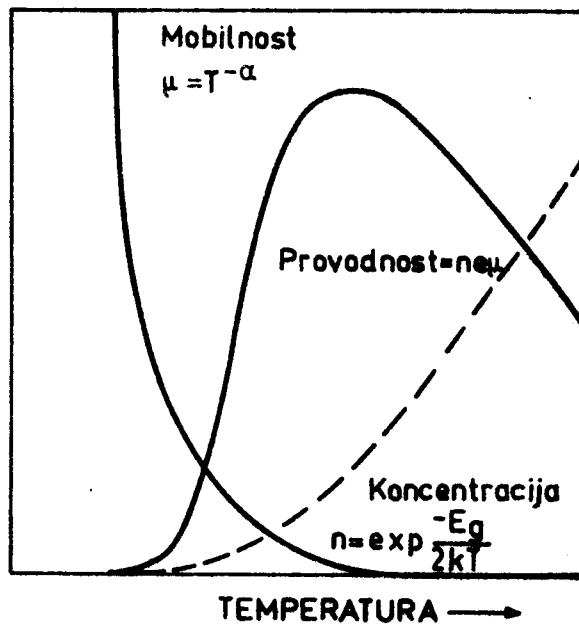
---

<sup>†</sup> John BARDEEN (1908) američki teorijski fizičar, jedini dvostruki dobitnik Nobelove nagrade za fiziku: 1956 sa W. Shockley-em i W.H. Brattain-om za otkriće tranzistora, i 1972 sa J.R. Schrieffer-om i L.N. Cooper-om za objašnjenje superprovodnosti. U poslednje vreme bavi se - kao i Schrieffer - fizikom kvazi-1D provodnika.

ELEKTRIČNA PROVDNOST  
(u  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )



SLIKA 14



SLIKA 15



SLIKA 16



Znak nosilaca naelektrisanja odredjen eksperimentalno u svim primerima bio je u skladu sa ovim tvrdjenjem: negativan ukoliko je dopant donor (K, Na, ...), pozitivan ako je akceptor ( $I_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $AsF_5$ , ...). Za dobru provodnost potrebna je visoka koncentracija  $n$  nosilaca velike mobilnosti  $\mu$  (sl.15). Stoga se smatra povoljnim da polimer ima nizak jonizacioni potencijal  $I_p$  (da  $n$  bude veliko), da bude što regularniji hemijski i prostorno (jer defekti lokalizuju nosioce), planaran i što veće širine  $\Delta W$  elektronskih zona (da  $\mu$  bude veliko).

Kvantno-teorijska izračunavanja elektronske zonalne strukture omogućavaju da se  $I_p$ ,  $\Delta W$  i širina energetskog procepa  $E_g$  procene za sve pomenute polimere<sup>26</sup>, i tako objasni i predvidi njihova provodnost. Medjutim, dva ozbiljna problema ograničavaju uspeh ovakvih predvidjanja. Prvo, dosadašnja izračunavanja (osim par izuzetaka) su vršena za *nedopirane* polimere, što ima smisla ukoliko se hemijska, prostorna i elektronska struktura polimera *ne menjaju bitno* prilikom dopiranja. Ta je pretpostavka razumna kod klasičnih poluprovodnika (Si, Ge, ...) sa veoma niskim koncentracijama dopanta, ali ovde su one visoke, i do 50% (tako da termin "dopiranje" ima u fizici provodnih polimera značenje znatno šire od konvencionalnog). Teorijska<sup>27</sup> i eksperimentalna (EELS)<sup>28</sup> istraživanja poliacetilena dopiranog litijumom ukazuju na promene u prostornoj strukturi (izjednačavanje dužina C-C veza) i elektronskoj zonalnoj strukturi (zatvaranje energetskog procepa  $E_g$ ) već pri transferu naelektrisanja od svega 0,1e po atomu dopanta. (Uzgrēd, ovaj smo mehanizam povećanja provodnosti poliacetilena sugerirali<sup>20</sup> još 1979, na osnovu čisto simetrijskih argumenata). Kod nekih polimera javljaju se pri dopiranju čak i ireverzibilne hemijske promene, koje se zadržavaju i posle kompenzacije: napr.  $AsF_5$  dopiranje izaziva trajno vezivanje

††

*Pokušaj da fusnotama skiciramo biografsku mapu fizike polimera sukobljava se ovde sa činjenicom preovladavanja novog stila rada - u timovima od desetak i više istraživača. Stoga je ovde ispravno pobrojati najistaknutije ekipe: Allied Corporation - Morristown (R.Baughmann, R.R.Chance, L.W.Shacklette, D.M.Ivory, ...); IBM - San Jose (G.B.Street, T.C.Clarke, H.Morawitz, R.L.Green, P.M.Grant, I.P.Batra, ...); IBM Watson - Yorktown Heights (Y.Tomkiewicz, T.D.Shultz, P.E.Seiden, ...); Xerox Webster - Rochester (M.J.Rice, A.J.Epstein, E.M.Conwell, C.Duke, W.R.Salaneck, ...); Pennsylvania univerzitet (A.J.Heeger, A.G.McDiarmid, A.F.Garito, ...). Bitan doprinos daju i drugi istraživački centri u SAD, Zapadnoj Evropi, Japanu i SSSR.*

fenil grupa susednih lanaca polimetafenilena<sup>29</sup>. Dakle, potrebna su izračunavanja na *dopiranim* polimerima, što bi u principu bilo moguće kada bi se znale njihove strukture - i tu je, u ovom trenutku, usko grlo celog projekta. Neuredjenost uzoraka (još pojačana nehomogenim dopiranjem) ograničava upotrebljivost difrakcionih metoda, a široka apsorpcija u infracrvenoj oblasti onemogućava IC spektroskopiju; bez svojih najefikasnijih orudja strukturna istraživanja su veoma otežana pa su strukture dopiranih polimera za sada uglavnom nepoznate.

Dakle, prva prepreka uspehu teorijskih analiza i predikcija ustvari potiče od nemoći eksperimenta da obezbedi neophodne ulazne podatke. Drugi problem je konceptualan i tiče se manjkavosti same teorije: pitanje je koliko su Born-Openheimer-ova i jednoelektronska aproksimacija uopšte primenljive, odnosno kakva je uloga elektron-fononske i elektron-elektronske interakcije u ovim sistemima<sup>30</sup>. Na primer, Peierls-ov prelaz kod kvazi-1D provodnika (opažen<sup>31</sup> prvi put 1973 kod KCP) nastaje usled strukturne nestabilnosti Jahn-Teller-ovog tipa, uzrokovane elektron-fonon spregom. U traženju šireg konceptualnog okvira predloženo je više neperturbativnih pristupa; posebnu pažnju je izazvao *solitonski model* provodjenja u poliacetilenu, koji su razradili<sup>32</sup> J.R.Schrieffer, M.J.Rice, S.Brazovskii i drugi. Strukturni defekt koji se sastoji u promeni faze alterniranja C=C i C-C veza, kao na sl.16 (realno je ekstenzija defekta veća, oko 5-7 veza ulevo i udesno), može da propagira kao solitonski talas - stabilna niskoenergetska eksitacija. Odustvo Pauli-eve (spinske) susceptibilnosti i činjenica da se intenzitet ESR signala ne menja pri kompenzaciji<sup>33</sup> zaista ukazuju na transport naelektrisanja nosiocima *bez spina*, barem u delu opsega koncentracija (1-7%) dopanta. (Još neobičnije, kod Peierls-ovih sistema samerljivosti 3 - kao što je napr. TTF - TCNQ na pritiscima iznad  $1,9 \times 10^9$  N/m<sup>2</sup> - solitoni nose frakcionalna naelektrisanja<sup>34</sup>,  $+ e/3$  i  $+ 2e/3$ !).

#### *Budućnost fizike provodnih polimera*

Preostalo je još mnogo toga da se shvati, ispita i isproba - napr. novi polimeri, novi dopanti. Postizanje pune kontrole svojstava zahteva razumevanje uticaja strukture različitih nivoa - elektronske, hemijske i prostorne strukture monomera, vrste i rasporeda dopanata, konformacije lanaca, nadmolekularne organizacije uključujući morfologiju - koje za sada ne posedujemo. Nekoliko pravaca istraživanja se nameću:

- dobiti visoko uredjene uzorke uspešno dopiranih polimera. (Očigledna je ideja da se pokuša sa monokristalima polidiacetilena, zbog konju-

gacije i delokalizacije elektrona; međutim, sterične smetnje - zbog velikih bočnih grupa - onemogućavaju efikasan transfer naelektrisanja između dopanta i ovih polimera, pa je koncentracija nosilaca nedovoljna za visoku provodnost.)

- razviti metode ispitivanja strukture neuredjenih uzoraka; (Za mnoge primene poželjno je da materijal bude elastičan, plastičan itd. pa je izvestan stepen neuredjenosti i amorfности neophodan.)
- razviti teorijske modele za opis provodnosti u neuredjenim polimernim materijalima.

#### *Primene: tehnološka revolucija?*

Konačno, pomenimo neke od realizovanih ili očekivanih primena provodnih polimera. Reverzibilno n i p elektrohemijsko dopiranje poliacetilenskih filmova omogućilo je proizvodnju baterija sa plastičnim elektrodama<sup>35</sup>, koje se mogu mnogo puta ponovo puniti. Mala gustina ( $0,4 \text{ gr/cm}^3$ ) i velika površina filmova (uvećana efektivno više hiljada puta mnoštvom šupljina u fibrilarnoj arhitekturi materijala; teorijska gustina je  $1,2 \text{ gr/cm}^3$ ) čine plastične baterije znatno lakšim i snažnijim od konvencionalnih. Komercijalna proizvodnja je već počela (u Japanu); govori se i o primeni za pokretanje lakih motornih vozila. Patenti bazirani na provodnim polimerima uključuju prevlake (lakove) koje štite od statičkog naelektrisanja, solarne ćelije, elektronske komponente (n-p diode i foto-diode,...); pominje se i ometanje radara. Upotreba za senzore i prekidače, koji reaguju na prisustvo vode, vazduha, određenih gasova, na promene električnog polja, temperature, pritiska itd, kao i za nelinearne elemente elektronskih kola, očekuju se u skoroj budućnosti<sup>36</sup>. Pronalazači, konstruktori i stratezi industrijske proizvodnje kojima su potrebni materijali visoke provodnosti, elastični i plastični tako da se mogu razvlačiti u tanke filmove, adhezivni, vodootporni, neoksidujuć, proizvedeni od jeftinih sirovina uz mali utrošak energije i bez zagađenja sredine, lako obradivi - mogu sa sigurnošću u narednih nekoliko godina očekivati razvoj polimernih materijala sa barem većinom ovih svojstava.

#### IV PIEZOELEKTRIČNI I PIROELEKTRIČNI POLIMERI

Odavno je poznato da izvesni kristali (kvarc, Senjetova so,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{BaTiO}_2$ , ...) u električnom polju menjaju dimenzije - izdužuju se u jednom pravcu a skraćuju u drugom; i obratno, pod pritiskom se u njima javlja električno polje. Ovaj fenomen možemo kvantitativno okarakterisati napr. piezoelektričnim koeficijentima  $d_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial \sigma_j}\right)_{E,T}$  gde je  $\vec{D} = \sum D_i \vec{e}_i$  jačina električne indukcije a  $\vec{\sigma} = \sum \sigma_j \vec{e}_j$  napon rastezanja ili sabijanja (pritisak). Slično, piroelektrični koeficijenti  $p_i = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T}\right)_{E,\sigma}$  karakterišu pojavu naelektrisanja na površini kristala uzrokovanu promenom temperature T. Manje je poznato da u red najizrazitijih piezo- i piroelektrika spadaju i neki polimeri; u nastavku ćemo govoriti o najboljem od njih, poliviniliden fluoridu (PVDF, sl.1b).

##### *Piezo- i piroelektrična svojstva PVDF elektreta*

Ako se PVDF film razvlačenjem (4 : 1) orijentiše, zagreje do 100 - 150°C pa hladi u jakom električnom polju (koje u praksi može dostići i 1000 kV/cm; kao elektrode najčešće služe slojevi metala - Al, Ni-Cr, Ag, Au - napareni sa obe strane filma) dobija se trajno polarizovan polimerni *elektret*, stabilan više godina na sobnoj temperaturi.

Piezoelektričnost PVDF elektreta otkrivena je 1969, a piroelektričnost 1972 godine<sup>33</sup> ali je od tada tehnološki proces znatno usavršen; danas komercijalni PVDF filmovi (Kureha, Solef X8N, Solef X10N, ...) imaju  $d_{33} = 2-4 \times 10^{-11}$  C/N (uporedivo sa monokristalom  $\text{LiNbO}_3$ ) i  $P_3 = 5 \times 10^{-5}$  C/m<sup>2</sup>K (veći od kvarca). Ako ovakav film zagrevamo (ili razvlačimo)  $d_{33}$  opada kao što i očekujemo; međjutim, ako ga zatim ohladimo (ili otpustimo napon istezanja) primetićemo da je proces reverzibilan - ponovo se uspostavlja prvobitna polarizacija. Dakle, postoji bitna razlika u ponašanju polimernih elektreta i klasičnih feroelektrika<sup>33</sup>.

##### *Objašnjenje: elektronska i prostorna struktura; kristalni i amorfni regioni*

Monomer PVDF (sl.1b) je veoma polaran: topografija elektronske gustine ukazuje na dipolni moment od - 3 debye po monomeru (poredjenja radi, molekul  $\text{H}_2\text{O}$  ima 1,8 debye). Konformacije lanaca na sobnoj temperaturi su TT (polar-nija) ili TGTG<sup>-</sup> (manje polarna). ( T = trans, G = gauche.) U filmovima PVDF postoje kristalinični (sa više mogućih faza<sup>37</sup>) i amorfni regioni. Kristalizacija iz rastopa pod normalnim uslovima daje  $\alpha$ -fazu, sa dva antiparalelna

lanca po elementarnoj ćeliji, koja je centrosimetrična i stoga nepolarna. Zagrevanje (da se struktura "razdrma" tj. da frekvence konformacionog tuneliranja postanu dovoljno visoke) i razvlačenje indukuju prelaz u  $\beta$ -fazu<sup>37</sup>, sa jednim TT lancem po elementarnoj ćeliji, koja nema centar simetrije i veoma je polarna. I u amorfnoj fazi lanci su u sličnoj konformaciji, uz lateralnu neuredjenost (koja nije potpuna već samo delimična i ograničena). Električno polje orijentiše dipole i u kristalnoj i u neuredjenoj fazi<sup>38</sup>; ponašanje elektreta pri relaksaciji ukazuje na bitnu ulogu piezoelektrične aktivnosti amorfnih regiona. Mnoge detalje ovog složenog fenomena tek treba razjasniti<sup>39</sup>.

#### *Primene PVDF elektreta*<sup>40</sup>

Piezoelektrični koeficijent PVDF još uvek je desetak puta manji nego kod najboljih neorganskih materijala; piroelektrični koeficijent mu je manji za par redova veličine. Medjutim, PVDF ima i bitne prednosti - oblik može biti proizvoljan (uključujući i tanke filmove velike površine), debljina može varirati od 2 mm do svega 5  $\mu$ m; tri puta je lakši, deset puta dielektrički čvršći (izdržava i preko 1000 kV/cm), boljih mehaničkih osobina - i znatno jeftiniji. Stoga je već našao mnoge primene; koristi se za slušalice i zvučnike (princip: usled elektrostrikcije se menja radijus krivine konveksne membrane i generišu sferni akustični talasi) kao i za merenje pritiska, mikrofone, ultrasonične ekrane velike površine, akustoelektrične pretvarače izuzetne osetljivosti (koristi se obrnuti efekat: deformisanje membrane generiše električni impuls). Piroelektričnost se koristi kod toplotnih senzora (koji mogu da detektuju prisustvo čoveka u sobi), IC detektora itd; budućnost će sigurno doneti i nove primene.

---

Konačno, pomenimo da su i uniaksijalno orijentisani polipeptidni filmovi piezoelektrični<sup>41</sup>; efekat je najizraženiji pri razvlačenju u pravcu koji sa osom orijentacije lanaca zaklapa ugao od 45°. To otvara niz interesantnih pitanja iz biofizike - o efektima dugog dometa, o prenosu informacije i energije kroz interfacijalne slojeve, itd.



## DODATAK : FIZIKA POLIMERA U JUGOSLAVIJI

Ako izuzmemo pionirski rad A. Peterlina, fizika polimera u nas čini tek prve, nesigurne korake; u nju skoro ništa nije investirano, uprkos činjenici da smo (i pored povoljne sirovinske baze) veliki uvoznik polimernih materijala i proizvoda.

U Zagrebu radi Anton Rubčić koji se sa G. Zerbi-em uspešno bavio vibracionom spektroskopijom; tu je i Goran Ungar, iz škole A. Keller-a. Znatno je bolja situacija u susednoj oblasti kvazi 1D provodnika: Slaven Barišić, jedan od vodećih teoretičara ove oblasti, sa Aleksandrom Bjelišem i drugim saradnicima, zatim jaka grupa eksperimentatora (J.R. Cooper, M. Miljak, D. Djurek, B. Korin, S. Tomić, M. Prester, K. Franulović,...).

U Beogradu od skora eksperimentiše sa modifikovanjem osobina polimera zračenjem Jovan Konstantinović (sa saradnicima R. Sparavalom, D. Rodićem,...), saradjujući sa de Gennes-om i njegovom školom, u kojoj je lepe rezultate na rastvorima polimera dobio Petar Vidaković. Teorijski rad obuhvata studije eksitona u polimerima (G. Davidović, Lj. Ristovski) i simetrije polimera (I. Božović, M. Damnjanović, M. Vujičić, F. Herbut); problematika se postepeno širi ka elektronskim spektrima (u saradnji sa J. Delhalle-om, J-L Brédas-om i drugima sa Univerziteta Namur u Belgiji) i vibracionim spektrima polimera (uz pomoć L. Gribova i njegove ekipe, u kojoj trenutno radi i D. Raković).

Izvesni rezultati o optičkim svojstvima nekih polimera dobijeni su u Skoplju ( . Andonovski,...).

I to je uglavnom sve; potpuniji prikaz trebalo bi da obuhvati i relevantne rezultate hemičara (D. Fleš u Zagrebu, M. Jačović u Beogradu,...), tehnologa itd.

## NAPOMENE

Najpre, želim da se zahvalim na razumevanju svim onim istraživačima koji su mi ljubazno poslali svoje radove, uključujući i mnoge još neobjavljene ili interne (R. Baughman, A. Heeger, A. Epstein, S. Barišić, A. Keller, A. Peterlin, L. Gribov, S. Palit, D. Basset, M. Northolt, H. Zachmann, M. Dobb, E. Sacher, Y. Wada i mnogi drugi). Bez te pomoći prikaz stanja u fizici polimera pisan u našim uslovima bio bi zastareo već pri rođenju - ako ne i sasvim nemoguć.

Veliki uticaj na formiranje mog mišljenja u ovoj oblasti imala su predavanja L. Gribova, A. Keller-a, P. Flory-a, A. Peterlina, Y. Wada-e i razgovori sa njima, kao i sa svim mojim saradnicima (F. Herbut, M. Vujičić, M. Dامنjanović, N. Božović, J. Delhalle, D. Raković, U. Mioč,...), od nekadašnjih profesora do sadašnjih studenata. Deo njihovih verovanja ogleda se i u ovom radu.

Konačno, iskreno izvinjenje istraživačima čija imena nisu pomenuta, posebno u prikazu fizike polimera kod nas. Na taj nezahvalan zadatak pristao sam samo stoga što verujem da je ikakva informacija bolja od nikakve, i da se preko pobrojanih može stići i do eventualno izostavljenih.

LITERATURA

1. H-G Elias Macromolecules 1&2 (Plenum: New York) 1977  
 A Tager Physical chemistry of polymers (Mir: Moscow) 1978  
 F Rodriguez Principles of polymer systems (McGraw-Hill: New York) 1970
2. The World Almanac (Newspaper Enterprise Assoc: New York) 1980  
Encyclopedia Americana (Americana Corp: Danbury) 1979
3. H Mark Giant molecules (Time-Life: New York) 1966
4. S R Palit High polymer applications: present trend & near future Journ. Sci. & Industr. Research 33 (1974) 73-5
5. L A Gribov Teoriya infrakrasnih spektrov polimerov (Nauka: Moskva) 1977  
 L A Gribov, M E Elyashberg, V V Serov On the solution of one classical problem in vibrational spectroscopy Journ. Mol. Structure 50 (1978) 371-87  
 Radova iz ove oblasti veoma je mnogo; pored Lava Gribova klasične doprinose dali su G Zerbi, H Tadokoro, T Miyazawa, S Krimm, R Zbinden i drugi.
6. Recent advances in the quantum theory of polymers eds J-M André, J-L Brédas, J Delhalle, J Ladik, G Leroy, C Moser: Lecture Notes in Physics 113 (Springer: Berlin) 1980  
Quantum theory of polymers eds J-M André, J Delhalle, J Ladik (D Reidel: Dordrecht) 1978  
Electronic structure of polymers and molecular crystals eds J-M André, J Ladik, J Delhalle (Plenum: New York) 1975  
 J Delhalle, R Montigny, C Demanet, J-M André Conformational origin of peak structure arising in the XPS spectrum of an isotactic polypropylene Theor. Chim. Acta 50 (1979) 343-9  
 J-M André Quantum mechanical methods for regular polymers Advances in Quantum Chemistry (1981) u štampi
7. M Vujičić, I Božović, F Herbut Symmetry groups of polymer molecules J. Phys. A 10 (1977) 1271-9  
 I Božović, M Vujičić, F Herbut Irreducible representations of the symmetry groups of polymer molecules I J. Phys. A 11 (1978) 2133-47  
 I Božović, M Vujičić Irreducible representations of the symmetry groups of polymer molecules II J. Phys. A 14 (1981) 777-95  
 I Božović, N Božović " III Consequences of time reversal symmetry

J.Phys.A 14 (1981) 1825-34

I Božović, J Delhalle, M Damjanović A posteriori symmetry analysis of polymer electron band structures Int.Journ.Quant.Chem (1981) u štampi

M Damjanović, M Vujičić Magnetic line groups Phys.Rev.B (1982) u štampi

I Božović, M Vujičić, F Herbut, M Damjanović Group theory in band structure calculations of polymers u ref.6. Lecture Notes in Physics 113 (1980) 80-91

8. P J Flory Statistical mechanics of chain molecules (Wiley Interscience: New York) 1969

M V Voljkenštein Konfiguracionnaya statistika polimernih cepej (AN SSSR : Moskva) 1959

9. P-G de Gennes Theoretical methods of polymer statistics Riv.Nuovo Cimento 7 (1977) 363-78

P-G de Gennes Brownian motions of flexible polymer chains Nature 282 (1979) 367-70

P-G de Gennes Scaling concepts in polymer physics (Cornell Univ.Press : Ithaca) 1979

10. A Keller Organization of macromolecules in the solid state: a personal approach J.Polym.Sci.Symp. 51 (1975) 7-44

A Keller Polymeric structure I, II Lecture notes, Spring college on the Physics of polymers, liquid crystals and low-dimensional solids ICTP, Trieste, Italy (1980)

A Peterlin Morphology and mechanical properties of crystalline polymers Macromol.Chem. 8 (1973) 277-304

A Peterlin Molecular model of fracture of fibrous polymeric material Fracture 1 (1977) 471-85

A Peterlin Chain folding in lamellar crystals Macromolecules 13 (1980) 777-82

B Wunderlich Macromolecular Physics (Academic: New York) 1976

D C Basset Chain-extended polyethylene in context: a review Polymer 17 (1976) 460-70

11. G Elsner, H G Zachmann, J R Milch Study of the crystallization process of oriented poly(ethylene terephthalate) by means of synchrotron radiation Makromol.Chem. 182 (1981) 657-63

G Elsner, M H J Koch, J Bordas, H G Zachmann Time resolved small angle scattering during isothermal crystallization of unoriented poly(ethylene terephthalate) using synchrotron radiation Makrom.Chem. 182

(1981) 1263-9

12. M G Northolt Tensile deformation of poly(p-phenylene terephthalamide) fibres, an experimental and theoretical analysis Polymer 21 (1980) 1199-204

M G Northolt, J J Van Aartsen Chain orientation distribution and elastic properties of poly(p-phenylene terephthalamide), a "rigid rod" polymer J Polym.Sci.Symp. 58 (1977) 283-96

M G Northolt X-ray diffraction study of poly(p-phenylene terephthalamide) fibres European Polymer Journal 10 (1974) 799-804

M G Dobb, D J Johnson, B P Saville Structural aspects of high modulus polyamide fibres Phil.Trans.R.Soc.London A 294 (1979) 483-5

Takođe, izlaganja M G Northolt-a i M G Dobb-a na 11-toj EPS konferenciji o svojstvima orijentisanih polimera )Leeds, 7-10.4.1981) i izlaganje A Keller-a u Trstu 1980 (ref.10).

Podaci za čelik uzeti su iz

Tablici fizičkih veličin red. I K Kikoin (Atomizdat: Moskva) 1976 str. 38-9

13. W A Little Possibility of synthesizing an organic superconductor Phys.Rev-A 134 (1964) 1416-24

14. Broj naučnih radova iz ove oblasti verovatno znatno premaša i hiljadu; stotinak radova može se naći već u zborniku radova konferencije u Dubrovniku 1979 (ref.20). Značajna zbirna dela iz ove oblasti štampana poslednjih par godina uključuju još i

Physics in one dimension eds. J Bernasconi, T Schneider (Springer: Berlin) 1981

Conductive polymers ed R B Seymour (Plenum: New York) 1981

Highly conducting 1D solids ed J Devreese (Plenum: New York) 1979

Molecular metals ed W E Hatfield (Plenum: New York) 1979

Low dimensional solids ed L Alcacer (D.Reidel: Dordrecht) 1979

Synthesis and properties of low-dimensional solids eds J S Miller, A J Epstein (New York Academy of Science) 1978

Chemistry and physics of 1D metals ed H J Keller (Plenum: New York) 1977

Organic conductors and semiconductors eds L Pal, G Grüner, A Jánossy, J Sólyom, Lecture Notes in Physics 65 (Springer: Berlin) 1977

Očekuju se uskoro i zbornici škole u Trstu 1980 i konferencija u Helsin-

gor-u 1980 i Boulder-u 1981.

Za ovu problematiku odskora postoji poseban odeljak u Physics Abstracts, i poseban časopis, Synthetic Metals (USA)

15. L B Coleman, M J Cohen, D J Sandman, F G Yamagishi, A F Garito, A J Heeger Superconducting fluctuations and the Peierls instability in an organic solid Sol.St.Comm. 12 (1973) 1125-32
16. R L Greene, G B Street, L J Suter Superconductivity in poly(sulfur nitride) (SN)<sub>x</sub>, Phys.Rev.Lett. 34 (1975) 577
17. D Jérôme, A Mazaud, M Ribault, K Bechgaard, J. Physique Lett. 41 (1980) 95  
K Andres, F Wudl, D B McWhan, G A Thomas, D Nalewaiek, A L Stevens, Phys.Rev.Lett. 45 (1980) 1449  
R L Greene, E M Engler, Phys.Rev.Lett. 45 (1980) 1587
18. K Bechgaard, K Carneiro, M Olsen, F B Rasmussen, C Jacobsen Zero-pressure organic superconductor: Di(tetramethyl tetraselenafulvalenium)-perchlorate [(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>], Phys.Rev.Lett. 46 (1981) 852-55
19. H Shirakawa, E J Luis, A G McDiarmid, C K Chiang, A J Heeger Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene (CH)<sub>x</sub> J.Chem.Soc.Chem.Comm. 578 (1977)
20. Quasi 1D conductors I & II eds S Barišić, A Bjeliš, J R Cooper, B Leontić, Lecture Notes in Physics 95 & 96 (Springer: Berlin) 1980
21. D M Ivory, G G Miller, J M Sowa, L W Shacklette, R R Chance, R H Baughman Highly conducting charge-transfer complexes of poly(p-phenylene) J.Chem.Phys. 71 (1979) 1506-7
22. A F Diaz, K K Kanazawa, G P Gardini Electrochemical polymerization of pyrrole J.Chem.Soc.Chem.Comm. 635 (1979)  
K K Kanazawa, A F Diaz, R H Geiss, W D Gill, J F Kwak, J A Logan, J F Rabolt, G B Street Organic metals: polypyrrole, a stable synthetic "metallic" polymer ibid 854 (1979)
23. J F Rabolt, T C Clarke, K K Kanazawa, J R Reynolds, G B Street Organic metals: poly(p-phenylene sulfide) hexafluoroarsenate J.Chem.Soc.Chem.Comm. 347 (1980)

R R Chance, L W Shacklette, G G Miller, D M Ivory, J M Sowa, R L Elsenbaumer, R H Baughman Highly conducting charge-transfer complexes of a processible polymer: poly(p-phenylene sulfide) ibid 348 (1980)

(Obratite pažnju na to da su dva konkurentska tima nezavisno saopštila isto otkriće u dva susedna članka u istom časopisu!)

24. R H Baughman, J-L Brédas, R R Chance, H Eckhardt, R L Elsenbaumer, D M Ivory, G G Miller, A F Preziosi, L W Shacklette Macromolecular metals and semiconductors: a comparative study u ref. 14 Conductive polymers ed R B Seymour (1981) 137-48

R H Baughman, J-L Brédas, R R Chance, R L Elsenbaumer, L W Shacklette Structural basis for semiconducting and metallic polymer/dopant systems p.1-59 (predato za štampu)

25. A J Epstein, J S Miller Linear-chain conductors Sci.Am. 241 (1979)52-61

26. J-L Brédas, R R Chance, R H Baughman, R Silbey Ab initio effective Hamiltonian study of the electronic properties of conjugated polymers J.Chem.Phys. (u štampi)

27. J-L Brédas, R R Chance, R H Baughman, R Silbey Nonempirical studies of the electronic properties of highly conducting polymers Int.J. Quant.Chem.Symp. 15 (1981) u štampi

J-L Brédas, R R Chance, R Silbey Theoretical study of charge transfer and bond alternation in doped polyacetylene J.Phys.Chem. 85 (1981) 756-8

28. J J Ritsko Core excitons in polyacetylene: evidence for a closed-gap metallic state Phys. Rev.Lett. 46 (1981) 849-51

29. R H Baughman, R R Chance, H Eckhardt, R L Elsenbaumer, J E Frommer, D M Ivory, G G Miller, A F Preziosi, L W Shacklette Conducting polymers - synthesis, properties and device potential p.1-4, saopštenje pripremljeno za konferenciju ACS u Las Vegasu, marta 1982

30. S Barišić Électrons et phonons dans l'approximation des liaisons fortes Ann.Phys. 7 (1972) 23-58

W J Emery Theory of the 1D electron gas u ref.14 Highly conducting 1D solids ed J Devreese (1979) 247-303



- B J Sólyom The Fermi gas model of 1D conductors Advances in physics 28 (1979) 201-303
- A A Ovčinnikov, I I Ukrainskij, G F Kvencelj Teoriya odnomernih Mottovskih poluprovodnikov i elektronnaya struktura dlinnih molekul s sopryazhennimi svyazyami Usp.fiz.nauk 108 (1972) 81-111
31. R Comés, M Lambert, H-R Zeller A low temperature phase transitions in the one-dimensional conductor  $K_2Pt(CN)_4Br_{0,30} \times H_2O$  Phys.stat.sol.B 58 (1973) 587-92
32. S Brazovskij Elektronnie vozbuždeniya v sostoyanii Pajerlsa-Freliha, Pisma v ŽETF 28 (1978) 656-60
- W P Su, J R Schrieffer, A J Heeger Solitons in polyacetylene Phys.Rev.Lett. 42 (1979) 1698-701
- M J Rice Charged  $\pi$  phase kinks in lightly doped polyacetylene Phys.Lett.A 71 (1979) 152-4
33. J Mort Polymers as electronic materials Advances in physics 29 (1980) 367-408
34. W P Su, J R Schrieffer Fractionally charged excitations in charge-density -wave systems with commensurability 3 Phys.Rev.Lett. 46 (1981) 738-41
35. B J Feder Using plastics in batteries New York Times 17.9.1981
- D MacInnes jr, M A Druy, P J Nigrey, D P Nairns, A G McDiarmid, A J Heeger Organic batteries: reversible n- and p- type electrochemical doping of polyacetylene,  $(CH)_x$  J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1326 (1981)
36. H Shirakawa, S Ikeda, M Aizawa, J Yoshitake, S Suzuki Polyacetylene film: a new electrode material for photoenergy conversion Synth.Metals 4 (1981) 43-9
- S Yoshimura Potential applications of molecular metals u ref.14 Molecular metals ed W E Hatfield (1979) 471-89
- E M Engler, W B Fox, L V Interrante, J S Miller, F Wudl, S Yoshimura, A Heeger, R H Baughman Potential technology directions of molecular metals ibid 541-3
37. P T A Klaase, J van Turnhout Dielectric piezo- and pyroelectric properties of the three crystalline forms of PVDF Commun. 000609 Centraal Lab. TNO, Delft 1981



38. Y Wada, R Hayakawa A model theory of piezo- and pyroelectricity of PVDF electret Ferroelectrics 34 (1981) u štampi
39. W T Chen, E Sacher, D H Strope J J Woods The piezo- and pyroelectric properties of polyvinylidene fluoride (1981) 1-25, pripremljeno za štampu
- Takodje, saopštenja koja su na 11-toj konferenciji EPS o fizici makromolekula u Leeds-u (7-10.4.1981) izlagali Y Wada, M C Booth, P Pantelis, I M Ward, P T A Klaase i E Sacher.
40. F Micheron Piezoelectricity in PVDF and applications Leeds 1981
41. Y Wada Piezoelectricity and pyroelectricity in oriented polymers Leeds 1981