



Reologi och Mjuka Material

Nanomaterial Föreläsning 1/4

Andreas Dahlin

adahlin@chalmers.se
<http://www.adahlin.com/>

2021-05-20

Kemi & Material



Översikt

Vissa material är *mjuka*, d.v.s. "vätskeliknande" eller åtminstone *elastiska*.

- Hur karakteriseras ett mjukt material genom *reologi*?
- Vad är icke-Newtonska vätskor?
- Vad är *viskoelasticitet* och *relaxationstid*?
- Teori för gummielasticitet (kvantitativt).
- Teori för polymera materials relaxationstid (kvantitativt).

2021-05-20

Kemi & Material





Plastic Fantastic

Plaster består av polymerer!

- Rör.
- Möbler.
- Fordon.
- Verktyg.



Tupperware
<http://www.tupperware.com/>

Inte lika hållbart som metaller och inte lika snyggt som trä...

Men bra nog för det mesta, billigt, enkelt att tillverka och har låg densitet.

2021-05-20

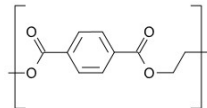
Kemi & Material



Video: Miljövänlig PET

Vi behöver lära oss tillverka plaster från förnyelsebara källor (istället för olja) samt återvinna den effektivt.

Polyethylene terephthalate (PET) används idag till de flesta flaskor för dryck.



2021-05-20

Kemi & Material





Reologi

Reologi behandlar deformation och flöde av materia.

Ett fast material motstår mekanisk spänning utan att deformeras irreversibelt.

Hårt: Motsatsen till mjuk, hög spänning krävs för deformation.

Fragilt: Liten deformation och det går sönder! (Normalt inte så användbart.)

Elastiskt: Stor deformation möjlig, men när spänningen släpper återgår materialet till sin ursprungliga form. Materialet lagrar mekanisk energi.

Plasticitet innebär att materialet inte återgår till sin ursprungliga form. Energin blir värme genom friktion inuti. Detta är i stort sett samma sak som en väldigt högviskös vätska!



Kemi & Material



2021-05-20



Repetition: Elasticitet och Viskositet

Ett material med tjocklek d sitter fast mellan två plattor med area A . Vi drar en av plattorna åt sidan med kraft F . *Skjuvspänningen* är då $\sigma = F/A$ (ett "tryck").

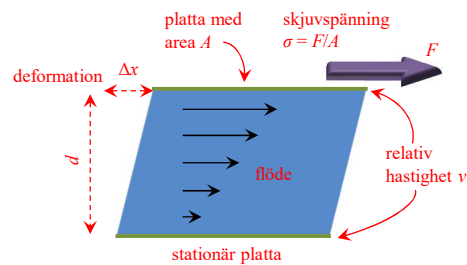
Materialet "följer med" plattorna som rör sig relativt varandra med hastighet v .

Elastiskt fast material enligt Hook:
Dimensionslös *deformation* $e = \Delta x/d$
linjär mot σ med *modul* G :

$$\sigma = G e$$

Viskös vätska enligt Newton:
Deformationens tidsderivata
(gradienten av flödeshastigheten) linjär
mot σ med *viskositet* η :

$$\sigma = \eta \frac{v}{d} = \eta \frac{\partial e}{\partial t}$$



2021-05-20

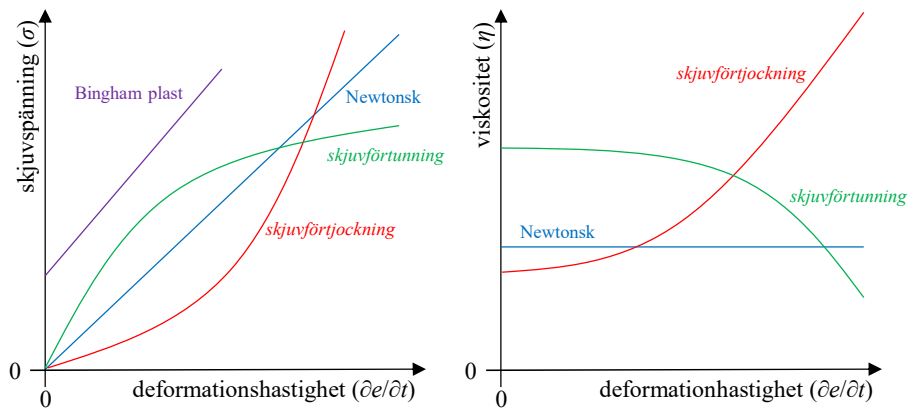
Kemi & Material



Icke-Newtonska Vätskor

Viskositeten kan ändras med deformationshastigheten!

$$\sigma = \eta \left(\frac{\partial e}{\partial t} \right) \times \frac{\partial e}{\partial t}$$



2021-05-20

Kemi & Material



Exempel

Skjuvförtunnande:



Heinz
<http://www.heinz.com/>

Bingham plast: Tröskelvärde i spänning!



Wikipedia: Mayonnaise



wiseGEEK
<http://www.wisegeek.com/>

2021-05-20

Kemi & Material





Video: Oobleck

Majsstärkelse (50%) i vatten ger skjuvförtjockning.

Blandningen beter sig som ett fast material vid tillräckligt snabb deformation!



2021-05-20

Kemi & Material



Tidsberoende Viskositet

Viskositeten kan ibland ändras med tiden som blandningen utsätts för skjuvspänning:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \quad \eta = \eta(t)$$

Komplicerat och handlar om strukturella förändringar orskade av skjuvnigen.

Viktigt att inse att detta inte är samma sak som skjuvförtunning/förtjockning.

Ökning av $\eta(t)$: vispning av grädde!

Minskning av $\eta(t)$: omrörning i yoghurt!



Kemi & Material



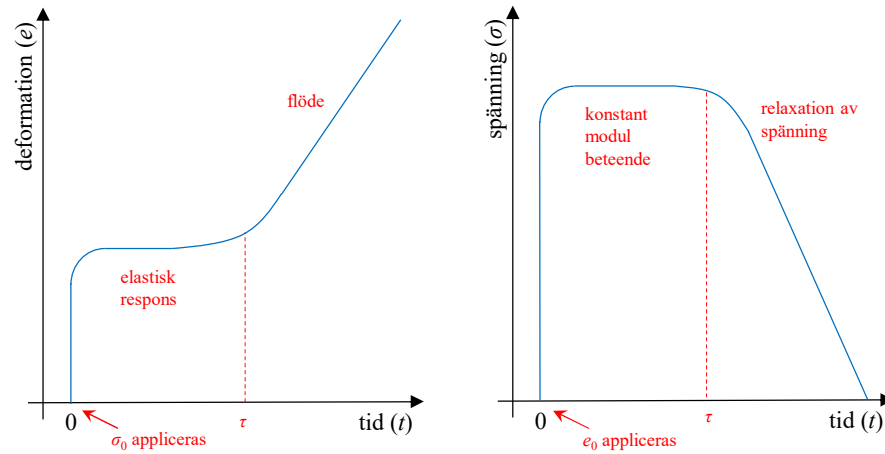
2021-05-20





Viskoelasticitet

Materialet kan vara både fast och vätska. Beteendet beror på tiden spänningen verkar över. Övergången sker vid en *relaxationstid* τ .



2021-05-20

Kemi & Material



Demonstration: Silly Putty



Bromma Kortförlag
<http://www.brommakortforlag.se/>

2021-05-20

Kemi & Material





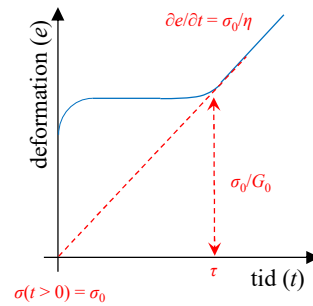
Maxwells Uppskattning

Vi kan få en grov uppskattning av viskositeten som beskriver flödet hos ett viskoelastiskt material som utsätts för spänning över lång tid.

Om G_0 beskriver det elastiska svaret för korta tider av spänning (snabb deformation) gäller:

$$\eta \approx G_0 \tau$$

Detta är "åtminstone korrekt med avseende på dimensioner" (Jones, Soft Condensed Matter).



2021-05-20

Kemi & Material



13



Experiment: Ändpunktsavstånd

Vad påverkar avståndet från början till slutet av en polymermolekyl?

2021-05-20

Kemi & Material



14



Fria Kedjemodellen

Polymerer bildar "nystan" eftersom det är osannolikt att de sträcker ut sig helt.

Entropin är lägre ju längre avståndet är mellan ändpunkterna eftersom det då blir färre möjliga konfigurationer.



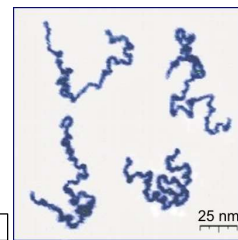
Enklaste modellen för slumpvariabeln r är baserad på *fria kedjesegment*.

Vid varje anslutningspunkt fås en helt ny riktning åt vilket håll som helst och oberoende av tidigare riktning.

Matematisk beskrivning med vektorer:

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^N \vec{a}_i$$

Wikipedia: Polymer



2021-05-20

Kemi & Material



15



En Polymers Storlek

Beloppet av "slumpvektorn" r kan skrivas som skalärprodukter:

$$|\vec{r}|^2 = \vec{r} \cdot \vec{r} = \sum_{i=1}^N \vec{a}_i \cdot \sum_{j=1}^N \vec{a}_j = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j = \sum_{i=1}^N \vec{a}_i \cdot \vec{a}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j$$

Om vi tar förväntansvärdet måste skalärprodukten för $i \neq j$ alltid vara noll. Endast självprodukter blir relevanta:

$$\langle |\vec{r}|^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{a}_i \cdot \vec{a}_i \right\rangle + 0 = N|\vec{a}|^2$$

Om vi skippar vektorerna kan vi skriva avstånden som:

$$\langle r \rangle = R = aN^{1/2}$$

Notera att R är förväntansvärdet av ändpunktsavståndet som är slumpvariabeln r .

2021-05-20

Kemi & Material



16



Fördelning av Ändpunktsavstånd

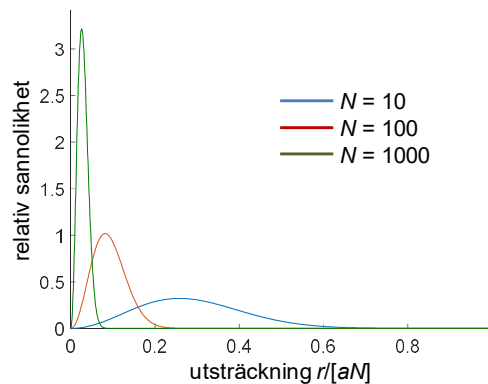
Sannolikhetsfördelningen för r är ungefär *Gaussisk* för stora N (utan härledning):

$$p(r, N) = \left[\frac{3}{2\pi Na^2} \right]^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2Na^2}\right)$$

Notera att dimensionen är invers volym! Sannolikheten fås genom en volymintegrering:

$$dP = 4\pi r^2 p(r) dr$$

Sannolikhetsfördelningen (ej Gaussisk) plottas här mot normaliserad utsträckning för olika värden på N .



2021-05-20

Kemi & Material



17

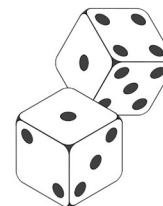


Repetition: Entropi

Entropi handlar om antalet *mikrotillstånd* associerade med ett visst *makrotillstånd*. Vi kan observera makrotillstånd men inte mikrotillstånd. Entropi är brist på information!

Exempel: Två tärningar ger 36 mikrotillstånd med samma sannolikhet. Anta att vi bara läser av summan. Entropin blir då högst för tillstånd 7 och lägst för 2 och 12.

	1	2	3	4	5	6
1	(2)	3	4	5	6	7
2	3	4	5	6	7	8
3	4	5	6	7	8	9
4	5	6	7	8	9	10
5	6	7	8	9	10	11
6	7	8	9	10	11	(12)



2021-05-20

Kemi & Material



18



Boltzmanns Entropi (Statistisk Mekanik)

Mest generella formeln:

$$S = -k_B \sum_{i=1}^n p_i \log(p_i)$$

Sannolikheten för mikrotillstånd i är p_i . Boltzmanns konstant $k_B = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ relaterar entropi, fri energi och temperatur.

Om vi har $n = W$ mikrotillstånd med samma sannolikhet $p = 1/W$ så fås den berömda formeln:

$$S = -k_B \sum_{i=1}^W \frac{1}{W} \log\left(\frac{1}{W}\right) = k_B \sum_{i=1}^W \frac{1}{W} \log(W) = k_B \log(W)$$

Logaritmiska beroendet kommer från kombinatorik: Om vi har W_A tillstånd i system A och W_B tillstånd i system B blir totala antalet tillstånd $W_A W_B$, men entropin kan adderas: $S_A + S_B = k_B \log(W_A) + k_B \log(W_B) = k_B \log(W_A W_B)$

2021-05-20

Kemi & Material



Wikipedia: Ludwig Boltzmann



19



Test: Entropi

Alice och Bob har två barn...

I: Åtminstone ett av barnen är en flicka.
P(båda barnen är flickor)?

I: Det äldre barnet är en flicka.
P(det yngre barnet är också en flicka)?

I: (inget mer)
P(båda barnen är flickor)?

2021-05-20

Kemi & Material



20



Från Sannolikhet till Antal Konfigurationer

Vi vill ha antalet konfigurationer W för ett visst r . Sannolikhetsfördelningen måste kunna skrivas som:

$$p(r, N) = \frac{W(r, N)}{\int_0^\infty W(r, N) dr}$$

Nu kan vi använda Boltzmanns formel:

$$S(r) = k_B \log(W(r, N)) = k_B \log \left(p(r, N) \int_0^\infty W(r, N) dr \right) =$$

$$k_B \log(p(r, N)) + k_B \log \left(\int_0^\infty W(r, N) dr \right) =$$

$$k_B \log \left(\left[\frac{3}{2\pi N a^2} \right]^{3/2} \exp \left(-\frac{3r^2}{2N a^2} \right) \right) + k_B \log \left(\int_0^\infty W(r, N) dr \right) =$$

2021-05-20

Kemi & Material



21



Konfigurationsentropi

Studera uttrycket vi har:

$$k_B \log \left(\left[\frac{3}{2\pi N a^2} \right]^{3/2} \right) - \frac{3k_B r^2}{2N a^2} + k_B \log \left(\int_0^\infty W(r, N) dr \right)$$

innehåller ej r

innehåller förvisso r men
beror ej på det i slutändan

Vi kan alltså skriva:

$$S(r) = \text{konstant} - \frac{3k_B r^2}{2N a^2}$$

Nu är det bara ett problem: En riktig polymer har inte punkter där den kan rotera fritt och stela pinnar däremellan. De kemiska bindningarna är mer komplicerade!

2021-05-20

Kemi & Material



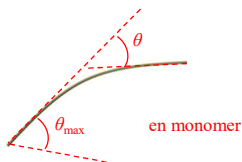
22



Kuhn-Längd

Det finns alltid någon flexibilitet i en molekylkedja länkad med kovalenta bindningar!

Det måste således finnas ett visst avstånd längs polymeren, en *Kuhn-längd* b , som motsvarar avståndet för ett segment i fria kedjemodellen.



Efter några monomerer är $\theta > \theta_{\max}$ möjligt.

Efter tillräckligt många monomerer är $\theta = 180^\circ$ möjligt.

Kuhn-längd är i princip samma sak som *persistenslängd* (men en faktor två högre).

2021-05-20

Kemi & Material



Monomerlängd och Flexibilitet

Vi låter N beteckna antalet kemiska monomerer som bestäms utifrån molekylvikt M och en monomervikt m som: $N = M/m$

Vi låter a beteckna monomerernas längd (kan uppskattas från bindingsgeometri).

Kuhn-längden b är inte samma sak som a och svårare att bestämma!

Florys kvot beskriver förhållandet mellan a och b . Man finner alltid att $b > a$.

Table 2.1 Characteristic ratios, Kuhn lengths, and molar masses of Kuhn monomers for common polymers $[b/a]^2$

Polymer	Structure	C_∞	b (Å)	ρ (g cm ⁻³)	M_0 (g mol ⁻¹)
1,4-Polyisoprene (PI)	$-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3))-$	4.6	8.2	0.830	113
1,4-Polybutadiene (PB)	$-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)-$	5.3	9.6	0.826	105
Polypropylene (PP)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3))-$	5.9	11	0.791	180
Poly(ethylene oxide) (PEO)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$	6.7	11	1.064	137
Poly(dimethyl siloxane) (PDMS)	$-(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)-$	6.8	13	0.895	381
Polyethylene (PE)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-$	7.4	14	0.784	150
Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	$-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3))-$	9.0	17	1.13	655
Atactic polystyrene (PS)	$-(\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5)-$	9.5	18	0.969	720

Rubinstein & Colby
Polymer Physics Oxford 2003

2021-05-20

Kemi & Material





Omskalning

För att fria kedjemodellen ska gälla måste den bygga på Kuhn-längder! Vi byter ut a till b samt N till antalet Kuhn-längder som är $r_{\max}/b = aN/b$. Den korrekta entropin blir då:

$$S(r) = \text{konstant} - \frac{3k_B r^2}{2abN}$$

För förväntansvärdet på ändpunktsavståndet:

$$\langle r \rangle = R = b \times \left[\frac{aN}{b} \right]^{1/2} = [abN]^{1/2}$$

För att kunna förutspå ändpunktsavstånd och entropi måste vi alltså veta:

- Monomerernas längd a .
 - Antal monomerer N .
 - Kuhn-längden b .
- } eller kedjans längd aN

2021-05-20

Kemi & Material



Polymerer som Entropiska Fjädrar

När vi har entropin som funktion av ändpunktsavstånd kan vi få fria energin:

$$E(r) = -TS(r) = \frac{3k_B T r^2}{2abN} + \text{konstant}$$

Kraften som krävs för att dra i polymeren är:

$$F(r) = \frac{\partial E}{\partial r} = \frac{3k_B T r}{abN}$$

Man får en "fjäderkonstant":

$$\frac{\partial^2 E}{\partial r^2} = \frac{\partial F}{\partial r} = \frac{3k_B T}{abN}$$

lättare att dra i
långa polymerer



Wikipedia: Spring

2021-05-20

Kemi & Material





Korslänkning

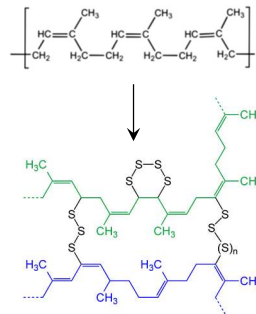
Vi vet nu att enskilda polymerer beter sig som entropiska fjädrar.

Nu föreställer vi oss ett material som består av *korslänkade* polymerer, ett *gummi*.

Klassiska exemplet: Vulkanisering av poly(cis-isoprene), Goodyear på 1800 talet.
Upphettnings med 10% svavel ger diverse svavelbryggor.



Wikipedia: Rubber



Kemi & Material



Goodyear
<http://www.goodyear.eu/>

2021-05-20



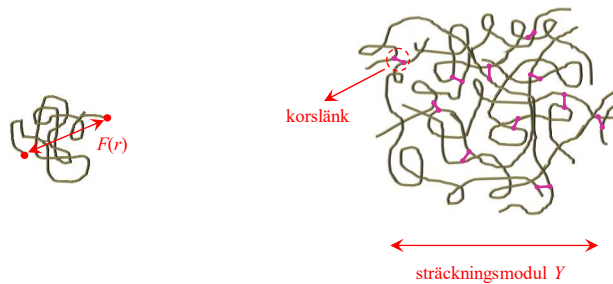
27



Gummielasticitet

Hur vet vi gummi materialets sträckmodul och hur kontrollerar vi den?

Jätteviktigt för tillämpningar av gummi material!



2021-05-20

Kemi & Material



28



Deformation

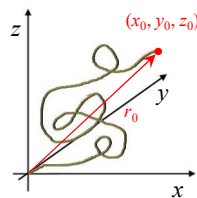
Vi antar *regelbunden deformation*: Korslänkarna följer med hela materialets sträckning.

Betrakta en del av en polymer mellan två korslänkar. Vi sätter startpunkten i origo på ett 3D koordinatsystem. Den andra har koordinater x_0, y_0, z_0 . Ändpunktsavståndet är då:

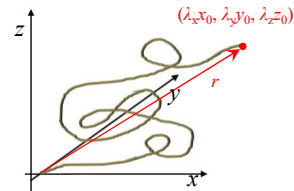
$$r_0 = [x_0^2 + y_0^2 + z_0^2]^{1/2}$$

Deformationen representeras av dimensionslösa parametrarna λ_x, λ_y och λ_z ($\lambda = 1$ innebär ingen deformation). Det nya ändpunktsavståndet är:

$$r = [\lambda_x^2 x_0^2 + \lambda_y^2 y_0^2 + \lambda_z^2 z_0^2]^{1/2}$$



Kemi & Material



2021-05-20



Entropiminskning från Sträckning

Anta att N_{del} är antalet monomerer mellan korslänkningspunkterna (ett medelvärde). Från konfigurationsentropin får vi:

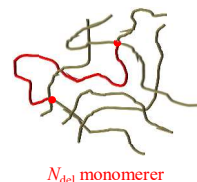
$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{del}} &= -\frac{3k_B r^2}{2abN_{\text{del}}} + \frac{3k_B r_0^2}{2abN_{\text{del}}} = -\frac{3k_B}{2abN_{\text{del}}} [\lambda_x^2 x_0^2 + \lambda_y^2 y_0^2 + \lambda_z^2 z_0^2 - x_0^2 - y_0^2 - z_0^2] \\ &= -\frac{3k_B}{2abN_{\text{del}}} [x_0^2 [1 - \lambda_x^2] + y_0^2 [1 - \lambda_y^2] + z_0^2 [1 - \lambda_z^2]] \end{aligned}$$

Enligt fria kedjemodellen gäller för osträckt polymer att $\langle r_0^2 \rangle = abN_{\text{del}}$ och således:

$$\langle x_0^2 \rangle = \langle y_0^2 \rangle = \langle z_0^2 \rangle = \frac{abN_{\text{del}}}{3}$$

Hur tar vi hänsyn till alla de andra polymererna i gummimaterialet?

Om materialets densitet är ρ så blir det $\rho/[mN_{\text{del}}]$ polymerdelar per enhetsvolym.



2021-05-20

Kemi & Material

30



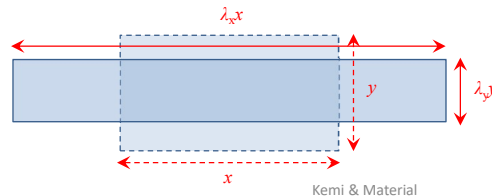
Inkompressibel Töjning

Entropiförlusten per volym V fås genom att $abN_{\text{del}}/3$ används för x_0^2 , y_0^2 och z_0^2 samt $\rho/[mN_{\text{del}}]$ som antal sträckbara polymerdelar i V :

$$\begin{aligned}\frac{\Delta S}{V} &= \Delta S_{\text{del}} \frac{\rho}{mN_{\text{de}}} = \frac{3\rho k_B}{2mabN_{\text{del}}^2} \left[\frac{abN_{\text{de}}}{3} [1 - \lambda_x^2] + \frac{abN_{\text{del}}}{3} [1 - \lambda_y^2] + \frac{abN_{\text{de}}}{3} [1 - \lambda_z^2] \right] \\ &= \frac{\rho k_B}{2mN_{\text{del}}} \left[[1 - \lambda_x^2] + [1 - \lambda_y^2] + [1 - \lambda_z^2] \right] = \frac{\rho k_B}{2mN_{\text{del}}} [3 - \lambda_x^2 - \lambda_y^2 - \lambda_z^2]\end{aligned}$$

Notera att a och b försvinner!

Anta att vi sträcker i x -led. För ett *inkompressibelt* gummi (konstant ρ) måste totala volymen bevaras och $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$. För *isotrop* beteende har vi $\lambda_x = \lambda$ och $\lambda_y = \lambda_z = 1/\lambda^{1/2}$.



2021-05-20

Kemi & Material



31



Varierande Modul

Vi kan nu uttrycka energiförändringen per volym till följd av sträckning:

$$\frac{\Delta E}{V} = -\frac{T\Delta S}{V} = \frac{\rho k_B T}{2mN_{\text{del}}} \left[\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right]$$

Notera att $\lambda = 1 + e$ (deformationen) och således:

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{\rho k_B T}{2mN_{\text{del}}} \left[[1 + e]^2 + \frac{2}{1 + e} - 3 \right]$$

Efter lite fundering inses att energi per volym är ju samma sak som tryck! Den mekaniska spänningen när man drar i gummimaterialet blir alltså:

$$\sigma = \frac{\partial \Delta E / V}{\partial e} = \frac{\rho k_B T}{mN_{\text{del}}} \left[1 + e - \frac{1}{[1 + e]^2} \right]$$

Stämmer inte med Hooks beskrivning, som förutspår linjärt svar! (Här betecknar σ dragspänning, inte skjuvning.)

Sträckmodulen (Y) är inte definierad (eller åtminstone inte konstant).

2021-05-20

Kemi & Material



32



Sträckmodul för Liten Töjning

Linjär expansion av $\sigma(e)$ runt $e = 0$:

$$\sigma(e) \approx \sigma(0) + \left\{ \frac{\partial \sigma}{\partial e} \right\}_{e=0} \times e$$

Första derivatan och konstanta termen blir:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial e} = \frac{\rho k_B T}{m N_{\text{del}}} \left[\frac{2}{[1+e]^3} + 1 \right] \quad \sigma(0) = \frac{\rho k_B T}{m N_{\text{del}}} \left[1 + 0 - \frac{1}{[1+0]^2} \right] = 0$$

Vi har nu en approximation för låga e :

$$\sigma(e) \approx 0 + \left\{ \frac{\partial \sigma}{\partial e} \right\}_{e=0} \times e = \frac{\rho k_B T}{m N_{\text{del}}} \left[\frac{2}{[1+0]^3} + 1 \right] \times e = \frac{3\rho k_B T}{m N_{\text{del}}} e$$

Vi kan också uppskatta sträckmodulen:

$$Y = \frac{3\rho k_B T}{m N_{\text{del}}}$$

2021-05-20

Kemi & Material



33



Summering av Gummielasticitet

Summa summarum är gummin ganska märkliga material:

- Densiteten påverkar hur lätt det är att dra ut ett gummiband, inte den kemiska kompositionen och inte ens polymerens flexibilitet!
- Korslänkarnas täthet bestämmer modulen (N_{del}), inte polymeriseringsindex N . (Det är här vi kemister kan påverka!)
- Gummi blir svårare att deformera vid högre T och materialet krymper när det värms upp.
- Materialet har inte en konstant modul (svarar inte linjärt), åtminstone inte för större deformationer.

Vid för mycket korslänkar fungerar dock inte modellen eftersom vår beskrivning av polymerer bygger på statistik (många steg i kedjan) och de roliga egenskaperna försvinner.

2021-05-20

Kemi & Material



34



Experiment: Bestäm Modul



2021-05-20

Kemi & Material



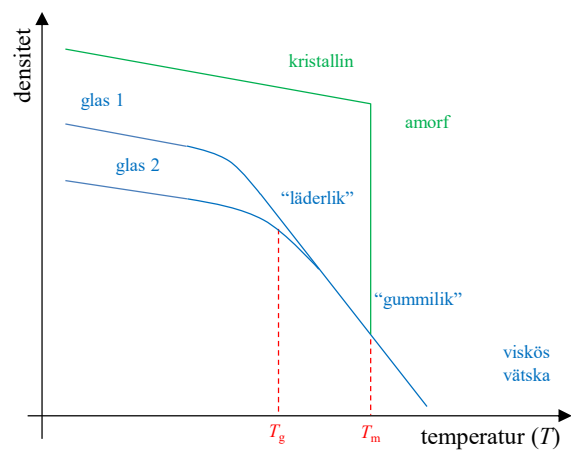
Tillstånd hos Polymermaterial

Nästan aldrig vanlig solid eller vätska!

Delvis kristallin för $T < T_m$.

Glas för $T < T_g$.

Viskoelastisk för $T > T_m$.



2021-05-20

Kemi & Material

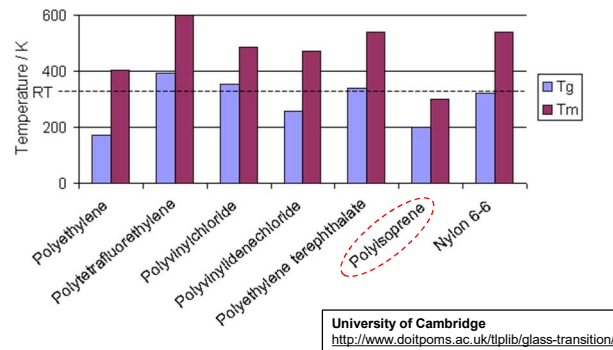




Glasövergång och Smälttemperatur

Stor variation för olika polymerer!

Även viss variation för samma polymer p.g.a. egenskaper såsom förgrening, polydispersitet etc.



2021-05-20

Kemi & Material



37



Viskoelasticitet hos Polymerer

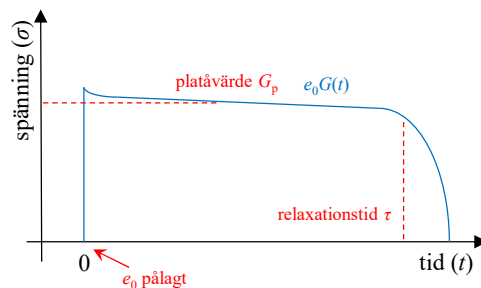
När $T > T_m$ är polymerer utan korslänkar som regel viskoelastiska.

Vi kan definiera en *relaxationsprocess* där spänningen avtar med tiden efter en momentan deformation e_0 pålagd vid $t = 0$:

$$\sigma(t) = e_0 G(t)$$

$G(t)$ kommer att påvisa två viktiga parametrar som beskriver reologin:

- Platåvärde G_p .
- Relaxationstid τ .



2021-05-20

Kemi & Material



38



Intrassling

I en polymersmälta är molekylerna fria att röra sig, men de är väldigt ihoptrasslade!

Viskoelasticiteten beror på att de måste ta sig loss från varandra!

Platåvärdet beror inte på N ,
“graden av intrassling” blir
densamma så fort kedjorna är
hyfsat långa.

Flödet startar efter relaxationstiden
 τ som beror mycket starkt på N !

platåvärde

Table 9.1 Entanglement parameters for flexible linear polymer melts

Polymer	G_e (MPa)	M_e (g mol ⁻¹)	N_e	b (Å)	a (Å)	v_0 (Å ³)	P_e
Polyethylene at 140 °C	2.60	1000	7	14	36	320	21
Poly(ethylene oxide) at 140 °C	1.80	2000	15	11	40	210	21
1,4-Polybutadiene at 25 °C	1.15	1900	18	10	41	190	19
Polypropylene at 140 °C	0.47	5800	32	11	62	380	20
1,4-Polyisoprene at 25 °C	0.35	6400	56	8.2	62	210	20
Polyisobutylene at 25 °C	0.32	7100	26	13	64	500	20
Polydimethylsiloxane at 25 °C	0.20	12000	32	13	74	650	20
Polystyrene at 140 °C	0.20	17000	23	18	85	1200	22
Polyvinylcyclohexane at 160 °C	0.068	49000	81	14	130	1100	22

Rubinstein, Colby
Polymer Physics Oxford 2003

2021-05-20

Kemi & Material



39



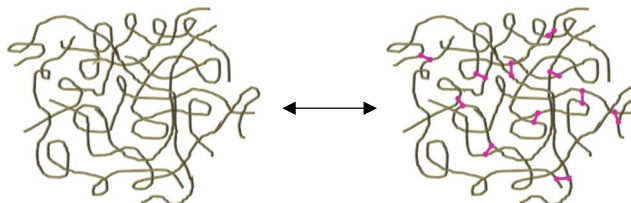
Gummiliknande Polymersmältor

Det elastiska beteendet under korta tider kan behandlas på samma sätt som för ett gummi. Intrasslingen fungerar som korslänkar och platåmodulen är ungefär densamma som för ett gummi med låg täthet av korslänkar.

$$G_p = \frac{\rho k_B T}{m N_{\text{int}}}$$

Vi har nu N_{int} , antalet monomerer mellan intrasslingspunkter! Faktorn 3 är borta eftersom formeln beskriver effekten av skjuvspänning. (Poissons kvot för inkompressibelt isotropt material).

G_p bestäms lämpligen experimentellt. Poängen är att notera vad platåmodulen beror på!



2021-05-20

Kemi & Material



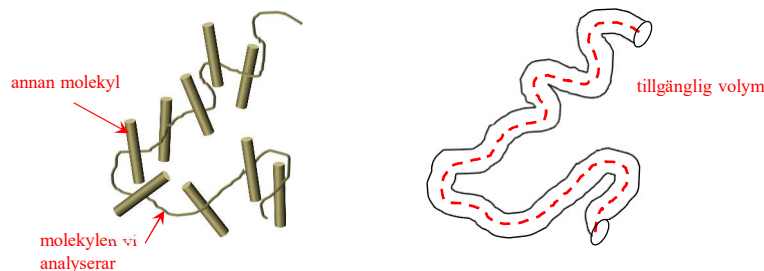
40



Reptationsteori

Hur kan vi bestämma relaxationstiden och dess beroende på N ? Viktigt för att karakterisera polymermaterial!

Vi kan betrakta volymen som en polymer befinner sig i som ett slumpvis format rör med samma längd som konturlängden (aN).



2021-05-20

Kemi & Material



41



Repetition: Brownsk Rörelse

Ficks lagar beskriver makroskopisk diffusion (många partiklar). En enskild partikel (mikroskopisk diffusion) uppvisar slumpvis *Brownsk rörelse*.

Förväntansvärdet på avståndet som partikeln förflyttar sig kan beskrivas. En faktor 2, 4 eller 6 dyker upp beroende på om man tittar i en, två eller tre dimensioner:

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = 2Dt$$

Antar här att partikeln befann sig på position $x = y = z = 0$ vid $t = 0$. Matematiskt är detta samma sak som fria kedjemodellen!

Einstein relaterade diffusionskonstanten till *frikoefficienten* f för partikeln:

$$Df = k_B T$$

Friktionen beror i sin tur på mediets viskositet η och partikelns dimensioner. För hård sfär med radie R utsatt för *laminärt* flöde kan Stokes formel användas:

$$f = 6\pi\eta R$$

2021-05-20

Kemi & Material



42



Diffusion i "Rör"

Antag att vi har diffusion för polymeren i en dimension "längs med röret". Einsteins samband ger då:

$$D_{\text{pol}} = \frac{k_B T}{N f_{\text{seg}}}$$

Här är f_{seg} en lite speciell friktionskoefficient för monomerernas friktion mot andra polymerer. Totala friktionen fås rimligtvis genom multiplikation med N .

Längden som polymeren ska diffundera för att ta sig loss från intrasslingen är aN . Då blir tiden enligt Brownsk rörelse:

$$\tau = \frac{[aN]^2}{2D_{\text{pol}}} = \frac{f_{\text{seg}} a^2 N^3}{2k_B T}$$

Svårt att veta värdet på f_{seg} men vi får skalningen:

$$\tau \propto N^3$$



2021-05-20

Kemi & Material



43



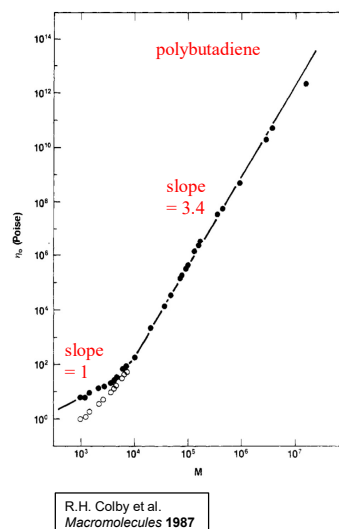
Riktiga Relaxationstider

Experimentellt fås att τ inte riktigt är proportionell mot N^3 utan snarare $N^{3.4}$.

Modellen är inte perfekt (t.ex. så rör ju alla polymerer på sig samtidigt).

För tillräckligt låg N finns dock ingen intrassling och τ är istället proportionell mot N .

Notera att i figuren visas viskositet (som kan mätas) och inte τ ...



2021-05-20

Kemi & Material



44



Uppskattning av Viskositet

Viskositeten som beskriver flödet när $\partial e / \partial t$ blivit konstant kan uppskattas med Maxwell:

$$\eta_0 \approx G_p \tau$$

Viskositeten η_0 beskriver alltså det långsamma flödet hos polymermaterialet när det utsätts för konstant spänning över lång tid, t.ex. genom gravitation!

Eftersom vi vet hur G_p och τ beror på N så blir η_0 proportionell mot N^3 (eller exponent 3.4).

Sen ska man inte glömma bort temperaturberoendet, men vi hoppar över det här..

2021-05-20

Kemi & Material



Oscillerande Spänning-Deformation

Ett viktigt scenario är oscillerande deformation: $e(t) = e_0 \sin(\omega t)$

Spänningen kan uttryckas med en fasfördröjning δ : $\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$

En komplex modul G^* kan beskriva materialets reologi:

$$\operatorname{Re}(G^*) = \frac{\sigma_0}{e_0} \cos(\delta) \quad \operatorname{Im}(G^*) = \frac{\sigma_0}{e_0} \sin(\delta) \quad \tan(\delta) = \frac{\operatorname{Im}(G^*)}{\operatorname{Re}(G^*)}$$

Relation till relaxationsmodulen via transform:

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^\infty \exp(-i\omega t) G(t) dt$$

Notera att $\operatorname{Re}(G^*)$ representerar det elastiska svaret och energilagring, medan $\operatorname{Im}(G^*)$ representerar viskösa svaret och friktionsförluster av energi.

När $\omega \rightarrow \infty$ förväntas $\operatorname{Im}(G^*) = \delta = 0$ för alla material eftersom beståndsdelarna inte hinner röra sig. Dessutom gäller för rena vätskor att $\operatorname{Re}(G^*) \rightarrow 0$ och $\delta = \pi/2$ för alla ω . Beteendet bestäms generellt av τ^{-1} i jämförelse med ω !

2021-05-20

Kemi & Material





Linjär Viskoelasticitet

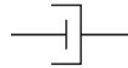
Vi har nu jobbat under antagandet om *linjär viskoelasticitet*: Alla spänning-deformation processer är oberoende av varandra. Svaret på en pålagd spänning beror inte på vad materialet har utsatts för tidigare!

Oftast inte jättebra approximation för polymermaterial men det blir så svårt annars...

Många spenderar sina liv med att beskriva viskoelasticitet bättre med avancerade modeller av elastiska och dämpande element, ungefär som kondensatorer och resistorer i elektriska kretsar!



fjäder (kondensator)
energilagring



dämpare (resistor)
energiförlust

2021-05-20

Kemi & Material



Uppgifter: Gummi

En smälta polyisopren vid rumstemperatur innehåller molekyler med molekylvikt 20 kg/mol. Antag att en monomer är 4 Å och att Kuhnlängden är 4 nm. Vad är det förväntade avståndet mellan en molekyls ändpunkter?

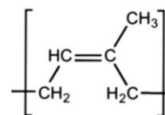
22 nm

Vilken kraft krävs för att sträcka ut en polyisoprenmolekyl till dubbla förväntade ändpunktsavståndet? Vad är energikostnaden för arbetet och vad beror den på?

1.1 pN, 19 zJ vid rumstemperatur (endast beroende på T)

Smältan vulkaniseras och gummimaterialet har en densitet på 1.5 g/cm³. Hur många korslänkar bildas i medel på varje molekyl om tøjmodulen är 10 MPa?

18



2021-05-20

Kemi & Material





Uppgifter: Viskoelasticitet

Polydimetylsiloxan flödar långsamt genom en tratt. Viskositeten uppskattas till 10^6 Pas och platåmodulen är 200 kPa. Kan man knåda en studsboll av materialet?

Ja troligen eftersom materialet är mjukt och relaxationstiden bör vara ca 5 s.

Ge en riktlinje för hur molekylvikten ska ändras för att få ungefär samma viskoelastiska beteende vid 127 °C som vid rumstemperatur?

Den ska ökas med 10%.

Antag att relaxationsmodulen (mycket grovt) kan beskrivas som: $G(t) = G_p \exp(-t/\tau)$
Vid vilken frekvens blir fasförskjutningen 45°?

$\omega = 1/\tau$

