

Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αιγαίου**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Ελαστικές ιδιότητες ενός μορίου ελαστομερούς

Οι ελαστικές ιδιότητες των ελαστομερών είναι μοναδικές μεταξύ των υλικών. Το μέτρο του Young και το μέτρο διάτμησης είναι *τρεις ή τέσσερις τάξεις μεγέθους χαμηλότερο* από ό,τι στα μέταλλα και τα κεραμικά, ενώ ο λόγος του Poisson είναι σχεδόν 0.5 κι έτσι το μέτρο όγκου είναι σχετικά μεγάλο, κοντά σε αυτό των υγρών. Οι δύο πιο χαρακτηριστικές ελαστικές του ιδιότητες είναι η τεράστια έκταση (έως 400% σε σύγκριση με το 0.1% των κρυσταλλικών στερεών ή 1% των κοινών πολυμερών) και η αύξηση της ακαμψίας με την θερμοκρασία. Αυτά είναι χαρακτηριστικά που παρατηρούνται σε αέριο που συμπιέζεται.

Οι ομοιοπολικοί δεσμοί που απαρτίζουν τα μακρομόρια του ελαστομερούς είναι πολύ άκαμπτοι επομένως η ευκαμψία του υλικού δεν προέρχεται από την έκταση ή την κάμψη των δεσμών, αλλά από την εύκολη περιστροφή του μορίου γύρω από τους σκελετικούς δεσμούς. Μέσω αυτής της περιστροφής, όταν το υλικό εφελκύεται αλλάζει σταδιακά η διαμόρφωση της αλυσίδας (“ξετυλίγεται”) και οι αλυσίδες τείνουν να ευθυγραμμιστούν με την διεύθυνση εφελκυσμού. Η αύξηση της θερμοκρασίας τείνει να αυξήσει την αταξία, δηλ., να αντισταθεί στην ευθυγράμμιση, κι έτσι η ακαμψία του υλικού αυξάνεται.

Αν οι αλυσίδες ήταν διακριτές τότε το υλικό θα συμπεριφερόταν σαν παχύρευστο υγρό (όπως το καουτσούκ). Για να αποκτήσει τις ελαστομερικές ιδιότητες θα πρέπει να σχηματιστούν δεσμοί διασταύρωσης μεταξύ τμημάτων της ίδιας ή διαφορετικών αλυσίδων. Στην συνέχεια θα εξεταστεί η ελαστική συμπεριφορά των τμημάτων αυτών μέσω της κατανομής του μήκους μεταξύ των άκρων τους (της απόστασης μεταξύ διαδοχικών δεσμών διασταύρωσης).

Τυχαίος περίπατος

Ο τυχαίος περίπατος είναι μια μαθηματική κατασκευή που μπορεί να μοντελοποιήσει την κατανομή του μήκους μεταξύ των άκρων μιας πολυμερικής αλυσίδας. Έστω ότι η αλυσίδα αποτελείται από N δεσμούς με μήκος λ , οι οποίοι μπορούν να περιστραφούν ελεύθερα γύρω από τα άτομα¹. Ποιο είναι το πιθανότερο μήκος μεταξύ των άκρων της αλυσίδας;

Χάριν ευκολίας ας θεωρηθεί ένας τυχαίος περίπατος σε μία διάσταση. Σε αυτήν την περίπτωση τα βήματα του τυχαίου περιπάτου γίνονται πάνω σε μια ευθεία. Έστω ότι ο αριθμός βημάτων στην μία κατεύθυνση είναι N_o και στην αντίθετη N_a . Αν με x παριστάνεται η απόσταση μεταξύ της αρχής και του τέλους του περιπάτου τότε

$$x = N_o \lambda - N_a \lambda ,$$

με $N = N_o + N_a$. Επομένως

$$N_o = \frac{1}{2} \left(N + \frac{x}{\lambda} \right) ,$$

$$N_a = \frac{1}{2} \left(N - \frac{x}{\lambda} \right) .$$

Αυτή η απόσταση επιτυγχάνεται με όποιο τρόπο κι αν γίνουν τα βήματα προς την ορθή και την αντίθετη κατεύθυνση. Ο αριθμός των τρόπων που μπορεί να γίνει η επιλογή των βημάτων είναι

$$W = \frac{N!}{N_o! N_a!} .$$

Χωρίς να θίγεται η γενικότητα μπορεί να υποθεθεί ότι το N είναι άρτιος ώστε τα N_o, N_a να είναι ακέραιοι. Κάνοντας χρήση της προσέγγισης του *Stirling*, $\ln N! \approx N \ln N - N$, και θεωρώντας ότι $x \ll N\lambda$ (δηλ., η απόσταση των άκρων του τμήματος του της αλυσίδας είναι πολύ μικρότερη από το μήκος πλήρους έκτασής του) προκύπτει ότι

$$\ln W = N \ln 2 - \frac{x^2}{2 N \lambda^2} \quad \text{ή}$$

¹ Στην βιβλιογραφία αυτό το είδος μοντέλο της αλυσίδας αναφέρεται ως *freely-jointed chain model*.

$$W = B \exp(-\beta_1^2 x^2) ,$$

όπου $\beta_1 = 1/(2N\lambda^2)$. Η πιθανότητα $P(x)$ τα άκρα να έχουν απόσταση x είναι ευθέως ανάλογη του W και επομένως

$$P(x) = C \exp(-\beta_1^2 x^2) .$$

Η σταθερά C μπορεί να υπολογιστεί από το ολοκλήρωμα της πιθανότητας

$$\sum_{x=-N\lambda}^{x=N\lambda} P(x) = 1 \approx \int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx .$$

Ο υπολογισμός δίνει $C = \beta_1/\pi^{1/2}$.

Σε ένα τριδιάστατο τυχαίο περίπατο, θεωρώντας ότι το ένα άκρο είναι στην αρχή των αξόνων, η πιθανότητα το άλλο άκρο να βρίσκεται σε συντεταγμένες (x, y, z) ακολουθεί γκαουσιανή κατανομή²

$$P(x, y, z) = \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \exp[-\beta^2(x^2 + y^2 + z^2)] ,$$

όπου

$$\beta^2 = \frac{3}{2} \frac{1}{N\lambda^2} .$$

Για τον υπολογισμό της σχέσης μεταξύ δύναμης και έκτασης ενδιαφέρει μόνο ο εκθετικός παράγοντας. Έτσι, για μήκος r ενός τμήματος της αλυσίδας η πιθανότητα είναι

$$P(r) = A \exp(-\beta^2 r^2) .$$

Αν το ένα άκρο είναι σταθερό, η πιθανότητα το άλλο να βρεθεί σε στοιχειώδη όγκο $d\tau$ είναι

$$P d\tau = A \exp(-\beta^2 r^2) d\tau .$$

Η πυκνότητα πιθανότητας είναι μέγιστη όταν $r = 0$, δηλ., όταν τα άκρα του τμήματος ταυτίζονται.

Αυτό είναι αναμενόμενο γιατί σε έναν τυχαίο περίπατο τα βήματα προς οποιαδήποτε κατεύθυνση είναι ισοπίθανα, επομένως ένας μεγάλος αριθμός βημάτων θα περιέχει τόσα προς μια κατεύθυνση όσα και προ την αντίθετη. Αυτό δεν σημαίνει ότι η πιθανότερη απόσταση μεταξύ των άκρων είναι

² Η απόδειξη περιέχεται σε πολλά βιβλία στατιστικής φυσικής – βλ. για παράδειγμα T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*.

μηδέν. Αν σημασία έχει μόνο το μήκος r κι όχι η διεύθυνση τότε μπορεί να υπολογιστεί ο αριθμός των άκρων Π που βρίσκονται σε ένα σφαιρικό κέλυφος με όγκο $4\pi r^2 dr$

$$\Pi dr = A 4\pi r^2 \exp(-\beta^2 r^2) dr .$$

Το μέγιστο εμφανίζεται σε απόσταση

$$r_m = \frac{1}{\beta} = \lambda \left(\frac{2}{3} N \right)^{1/2} .$$

Εντροπικά ελατήρια

Η πυκνότητα πιθανότητας P καθορίζει την εντροπία (διαμόρφωσης) του τμήματος της αλυσίδας

$$S = k \ln P = \text{σταθερά} - k \beta^2 r^2 .$$

Αν ασκηθεί μια εφελκυστική δύναμη f στο τμήμα της αλυσίδας κατά την διεύθυνση r , με αποτέλεσμα η αλυσίδα να εκταθεί κατά dr , το έργο που κάνει η δύναμη είναι $f dr$. Αν δεν προκαλείται αλλαγή στον όγκο, το έργο θα είναι ίσο με την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας

Helmholtz

$$f dr = dA = d(U - TS) .$$

Για ισόθερμη έκταση

$$f = \frac{\partial U}{\partial r} - T \frac{\partial S}{\partial r} = \frac{\partial U}{\partial r} + 2kT \beta^2 r .$$

Ο όρος αναφέρεται στην μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας της αλυσίδας καθώς “ξεδιπλώνεται” κατά την έκταση και αλλάζει διαμόρφωση. Καθώς το μοντέλο είναι ελεύθερης περιστροφής, αυτή η ενέργεια μπορεί να αγνοηθεί. Τότε η δύναμη συναρτήσει της απόστασης είναι

$$f = 2kT \beta^2 r .$$

Αυτή η σχέση αναδεικνύει την αναλογία μεταξύ δύναμης και έκτασης (νόμος του Hooke).

Επιπλέον, παρουσιάζει την δύναμη ανάλογη της θερμοκρασίας (θερμαινόμενα τα ελαστομερή γίνονται πιο άκαμπτα) και αντιστρόφως ανάλογη του N (όσο πιο πυκνοί είναι οι δεσμοί διασταύρωσης τόσο μεγαλύτερη η αντίσταση σε ελαστική παραμόρφωση).

Η παραπάνω συζήτηση αφορά την αντίσταση του τμήματος της αλυσίδας σε έκταση: όποιο κι αν είναι το μήκος του τείνει πάντα να συρρικνωθεί. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να επεκταθεί και στην περίπτωση της θλίψης. Επειδή τα ελαστομερή είναι τριδιάστατα δίκτυα, ακόμη κι όταν βρίσκεται σε θλίψη, εξαιτίας της μεγάλης τιμής του λόγου του Poisson, το συνολικό αποτέλεσμα είναι η έκταση των αλυσίδων. Επομένως, το υλικό αντιστέκεται τόσο στον εφελκυσμό όσο και στην θλίψη με τρόπο που εξηγήθηκε στην περίπτωση του μεμονωμένου τμήματος αλυσίδας του ελαστομερούς.