

## ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ

### 1. Κατανομή χρόνων χαλάρωσης

Το φάσμα Rouse : Το μοντέλο δίνει φάσμα χρόνων  $\lambda_i$ , και μέτρων  $G_i = G = nkT$  για όλα τα  $i$ .

❖ Φάσμα χρόνων χαλάρωσης (ελέγξιμο πειραματικά).

Πείραμα: Small amplitude Oscillatory shear

Παράδειγμα : Cone-and-plate rheometer

Oscillation of cone  $\Rightarrow$  shear becomes a sinusoidal function of time :  $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$

( $\gamma_0$ =strain amplitude;  $\omega$ = frequency)

Η απόκριση της διατμητικής τάσης για ένα single mode, say mode  $i$ , του Rouse μοντέλου είναι :

$$\tau = \gamma_0 \left[ G_i \frac{\omega^2 \lambda_i^2}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \sin \omega t + G_i \frac{\omega \lambda_i}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \cos \omega t \right]$$

❖  $\tau \sim \gamma_0$  (ανεξάρτητα από το πόσο μεγάλο είναι το  $\gamma_0$ )

[Μη ρεαλιστικό; ισχύει μόνο για μικρά  $\gamma_0$ ]

Η περιοχή μικρών  $\gamma_0$  (όπου πράγματι  $\tau \sim \gamma_0$ ) είναι η περιοχή γραμμικής ιξωδοελαστικότητας. Από την άνω εξίσωση  $\Rightarrow$  το γραμμικό ιξωδοελαστικό  $\tau$  έχει δύο όρους (εκτός ορίου γραμμικής ιξωδοελαστικότητας, higher powers of  $\gamma_0$  appear, as well as higher harmonics (higher powers of  $\sin \omega t$  and  $\cos \omega t$ )).

Γενικά έχουμε :

$$\tau = \gamma_0 [G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t]$$

↓  
αποθήκευση

↓  
απώλεια

↓  
in-phase with  $\gamma$  strain

↘  
out of phase with  $\gamma$  or in-phase with strain rate

- Τέλεια ελαστικό υλικό (stores all mechanical energy imported to it)  $\Rightarrow G''=0$

- Newtonian liquid (instantly loses all mechanical energy)  $\Rightarrow G' = 0$

Για το Rouse model (εξίσωση 11) βρίσκουμε :

$$G'(\omega) = \sum_i G_i \frac{\omega^2 \lambda_i^2}{1 + \omega^2 \lambda_i^2}$$

$$G''(\omega) = \sum_i G_i \frac{\omega \lambda_i}{1 + \omega^2 \lambda_i^2}$$

- ❖  $G'$ ,  $G''$  determined from  $G_i$ ,  $\lambda_i \Rightarrow$  by the relaxation spectrum

$\Rightarrow$  Μοντέλο  $\rightarrow G_i$ ,  $\lambda_i$  (14)

$\Rightarrow$  Πείραμα  $\rightarrow$  DFS (dynamic frequency sweep), fit discrete representation of relaxation spectrum

- ❖  $G''$  (contribution of mode  $i$ ) is maximum όταν  $\omega = 1/\lambda_i$

Thus,  $G''$  sensitive to relaxation process with relaxation times around  $1/\omega$

Prediction Low frequencies:  $G' \sim \omega^2$

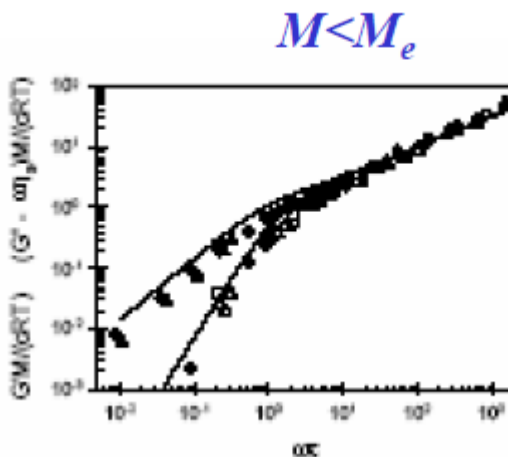
(terminal zone)  $G'' \sim \omega$

high  $\omega$  :  $G' = G'' \sim \omega^{1/2}$

(consequence of spacing of  $\lambda_i$ 's in

Rouse model,  $\lambda_i \sim 1/i^2$ )

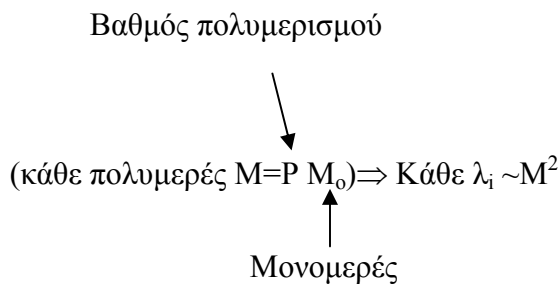
If, in general,  $\lambda_i \sim 1/i^p$  and  $G_i = G \neq f(i)$ , then  $G' \sim G'' \sim \omega^{1/p}$



### Η επίδραση της πολυδιασποράς :

Το μοντέλο Rouse εφαρμόζεται σε monodisperse διάλυμα πολυμερικών μορίων. Αφού στο μοντέλο αυτό κάθε μόριο δρα ανεξάρτητα από τα άλλα, η επίδραση της πολυδιασποράς μπορεί να ληφθεί υπ' υπόψη με απλή άθροιση των συνεισφορών στην τάση από κάθε μοριακό-βάρος συστατικό, με κατάλληλο στατιστικό βάρος.

$$\text{Σύμφωνα με την εξίσωση } \lambda_i \approx \frac{\zeta P^2 l^2}{6\pi^2 i^2 kT} = \frac{6(\eta - \eta_s)}{\pi^2 i^2 \nu kT},$$



❖ Η μετάβαση από terminal προς high-frequency συμπεριφορά γίνεται σε μια συχνότητα  $\omega$  που εξαρτάται από το μοριακό βάρος.

Σε ένα διάλυμα που είναι polydisperse, η θέση της μετάβασης είναι –κατά συνέπεια– διαφορετική για κάθε συστατικό, και έτσι το άθροισμα όλων των συνεισφορών αμβλύνει (broadens) την μετάβαση σε ένα range συχνοτήτων, του οποίου το breadth εξαρτάται από τον βαθμό πολυμερισμού.

### **2. Υπέρθωση χρόνου-θερμοκρασίας (Time-Temperature Superposition, TTS):**

Από την εξίσωση

$$\lambda_i \approx \frac{\zeta (N+1)^2}{4\pi^2 \beta^2 i^2 kT}, \quad G_i = G = \nu kT$$

φαίνεται ότι κάθε  $\lambda_i$  και  $G_i$  έχουν εξάρτηση από την απόλυτη θερμοκρασία  $T$ . Για το  $\lambda_i$  η πιο σημαντική θερμοκρασιακή εξάρτηση  $\Delta \ln \lambda_i$  είναι το  $1/T$  αλλά αυτή μέσα από την

τριβή  $\zeta_0(T)$ . Πάντως, το βασικό είναι ότι η εξάρτηση αυτή είναι η ΙΔΙΑ ΓΙΑ ΚΑΘΕ  $\lambda_i$ . Αυτό σημαίνει ότι σε log-log plot μια αλλαγή σε  $T$  μετατοπίζει (shifts equally) με τον ίδιο τρόπο/ποσοστό στον άξονα συχνοτήτων. Επίσης μετατοπίζονται τα μέτρα λόγω εξάρτησης του  $G_i$  από  $T, \nu$ . Ομως, η μετατόπιση στον άξονα των μέτρων είναι συχνά αμελητέα αφού αύξηση του  $T$  μειώνει την πυκνότητα  $\nu$  λόγω volume expansion, έτσι υπάρχει αλληλοαναίρεση των δύο effects.

Συνεπώς, οι καμπύλες  $G'(\omega)$  και  $G''(\omega)$  μπορούν να υπερθεθούν (σε διαφορετικές θερμοκρασίες) με μετατόπιση στον άξονα  $\omega$ . Αυτή είναι η αρχή υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας (TTS), που δεν περιορίζεται μόνο σε μοντέλα Rouse αλλά είναι γενική και για τήγματα και πυκνά διαλύματα. Πολλοί περιορισμοί, θερμοδυναμική etc, ακόμα και στα αραιά διαλύματα, η ποιότητα διαλύτη, μπορεί να επηρεάσουν την TTS.

Όταν ισχύει η TTS, έχουμε θερμορολογικά απλό ρευστό. Αυτό χρησιμοποιείται στο πείραμα για την «επέκταση» της δυναμικής απόκρισης του πολυμερούς. Αυτό οδηγεί στην δημιουργία master curves  $G', G''$  vs  $a_T \omega$

$\omega$ =Reduced frequency

$a_T$  (Shift factor) : παράγοντας μετατόπισης

Αφού η χαλάρωση είναι μια θερμικά ενεργοποιημένη διαδικασία,  $a_T \sim \exp\left(\frac{1}{T}\right)$  περίπου, εκτός κοντά σε μεταπτώσεις (π.χ.  $T_g$ ), που έχει stronger dependence on  $T$ , π.χ. WLF. Από τα master curves, μπορούμε να πάρουμε την κατανομή των  $\lambda_i$ 's (χρόνων χαλάρωσης).

Γιατί το TTS ισχύει για όλα τα πολυμερή ακόμα και αυτά που δεν περιγράφονται από το Rouse model: Rouse  $\Rightarrow$  motion of simple beads. Αργότερα processes απλά απαιτούν μεγαλύτερη συνεργατικότητα (cooperativity) ή coordination of the movement of many beads. Έτσι οι ρυθμοί των αργών modes είναι, όπως και των γρήγορων, ανάλογοι της διάχυσης του bead, controlled by  $\zeta$ . Στα «κανονικά» πολυμερή οι αργές κινήσεις είναι κατά βάση συνεργατικοί συνδυασμοί των γρηγορότερων glassy modes. Έτσι, πάντα οι ρυθμοί τους είναι ανάλογοι των ρυθμών των γρηγορών glassy modes, και αλλάζουν με  $T$  στον ίδιο βαθμό όπως οι ρυθμοί των glassy modes.

⇒ Μη-γραμμική TTS ισχύει επίσης.