

Vernetzte Polymere & hochelastische Elastomerwerkstoffe:

*Von der Statistischen Mechanik zur
Kontinuumsmechanik mit Hilfe der Quantenmechanik*

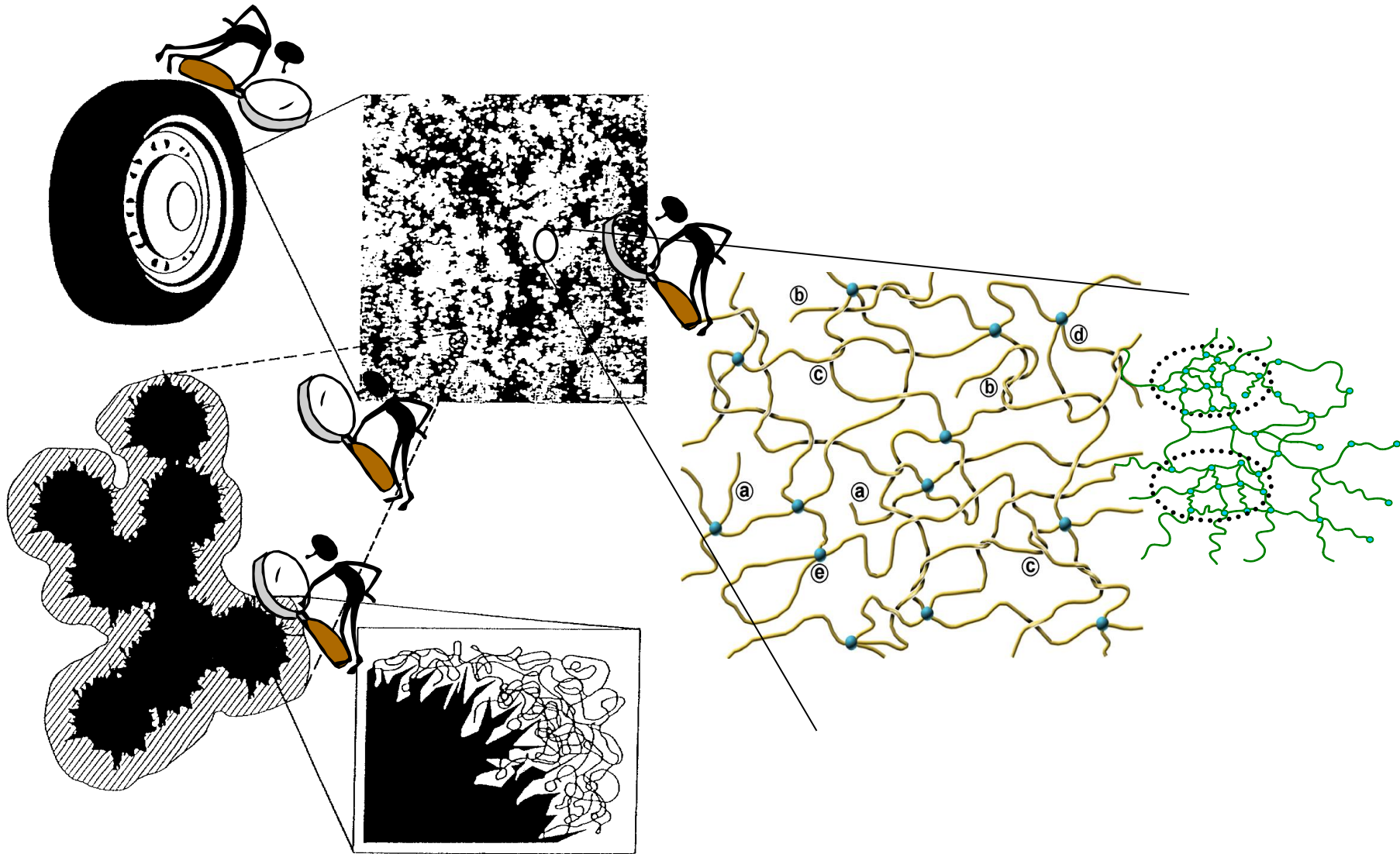
Gert Heinrich

Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.

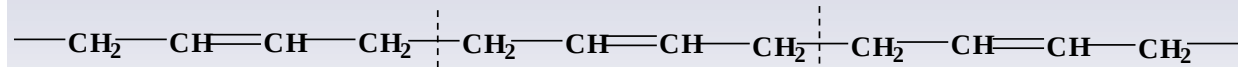


Doktorandenkolleg
„Rheologie komplexer Systeme“

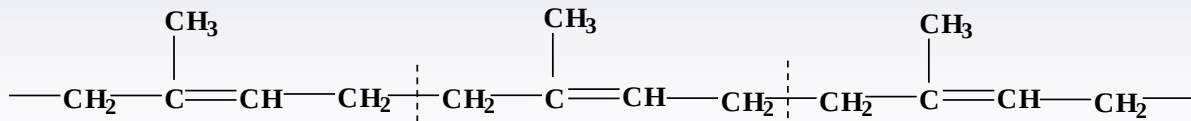
25. Mai 2011



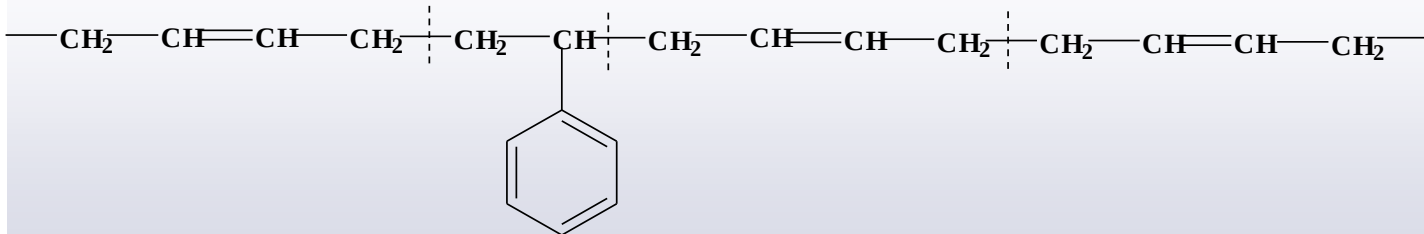
Glastemperatur



T_g [°C]
BR - 105



NR - 65



SBR - 45

Die chemische Struktur der Polymere interessiert uns jetzt weniger!

➔ **G. Heinrich: Elastomere Nanokomposite: Trends und Charakterisierung**
2. Mai 2011, Leibniz Universität Hannover, Zentrum für Festkörperchemie und Neue Materialien

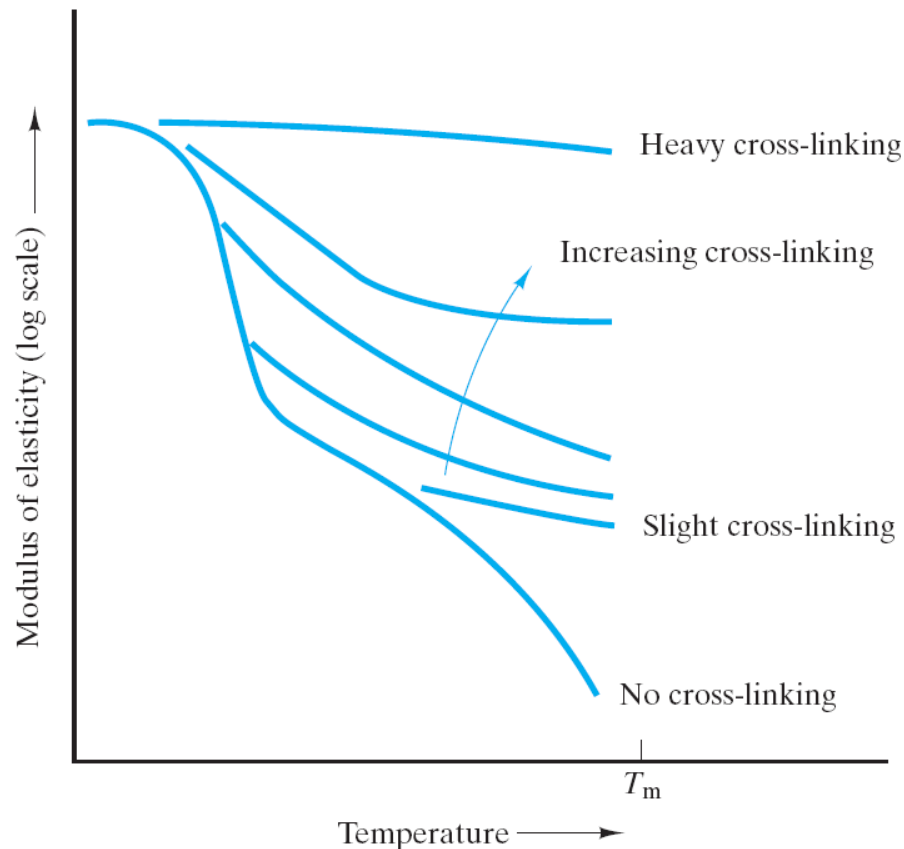
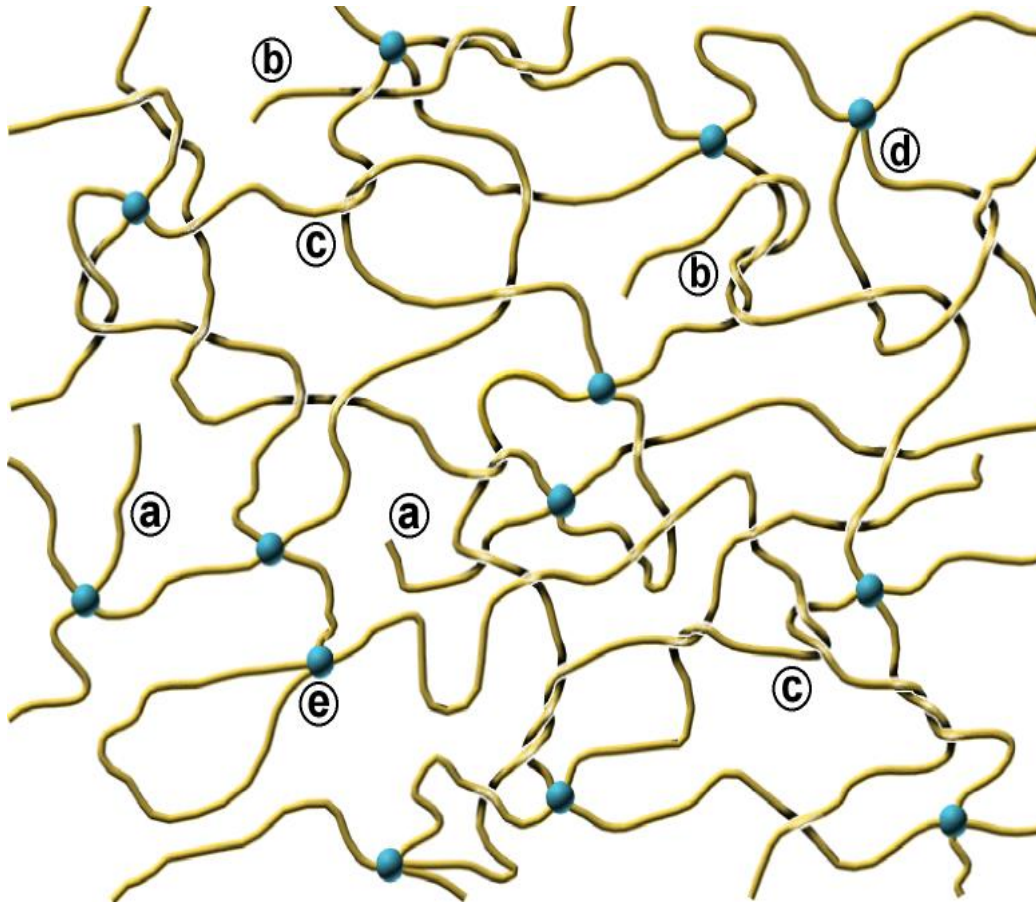


Figure 6-47 Increased cross-linking of a thermoplastic polymer produces increased rigidity of the material.

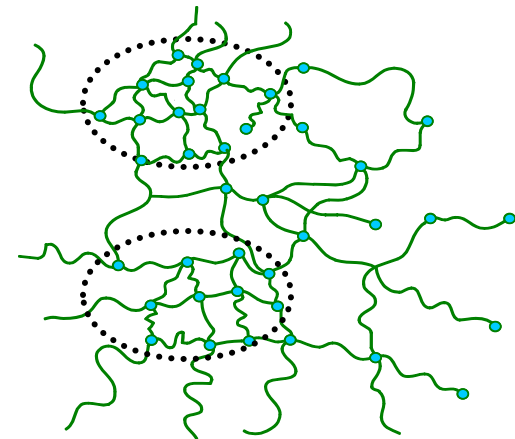


Die anwendungstechnischen Eigenschaften der Elastomere interessieren uns
jetzt auch nicht !

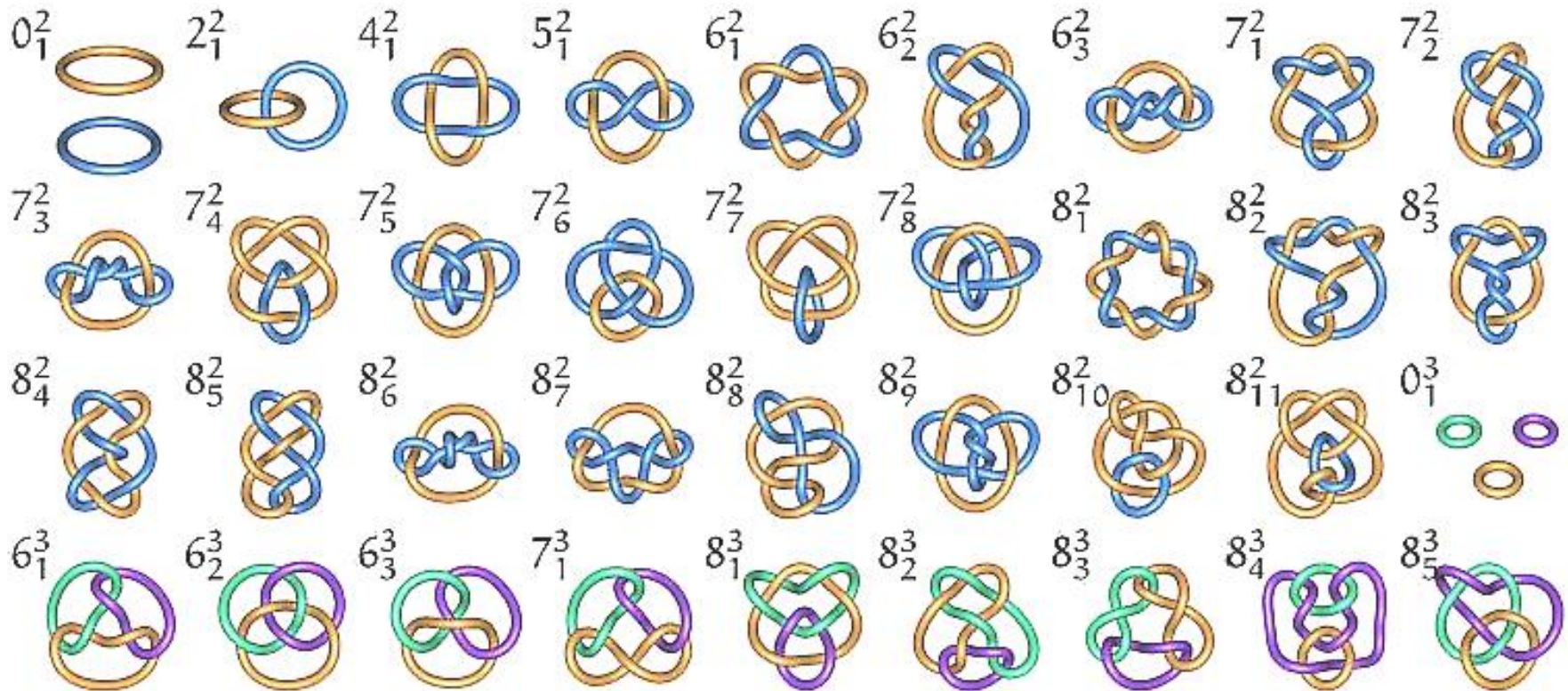
➔ G. Heinrich: Neue Elastomere Werkstoffe für innovative Bauteile, 27. Mai 2011, Leichtbausymposium Dresden



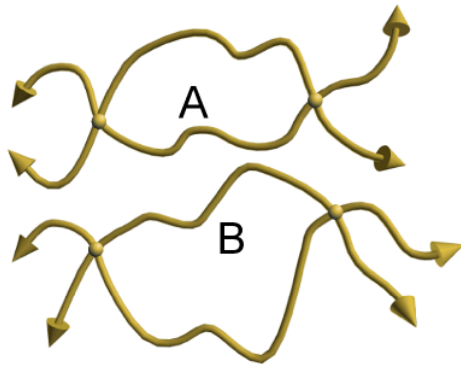
- (a, b) **freihängende Enden**;
- (b) **temporäre Verschlaufungen**;
- (c) **gefangene Verschlaufungen**;
- (d, e) **geschlossene Zyklen**.



+ Heterogenitäten der
räumlichen Netzknotenverteilung



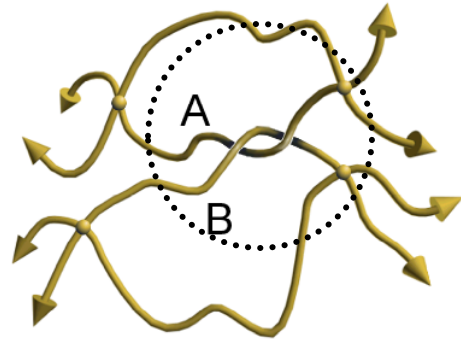
Die Größenverteilung der Ringstrukturen bestimmt die Möglichkeiten für Entanglements in einem Netzwerk.



**Topologische
Invariante**
Inv



$$\text{Inv}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \oint \oint (\mathbf{dR}_1 \times \mathbf{dR}_2) \cdot \nabla \frac{1}{|\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1|} = \pm 4\pi n$$

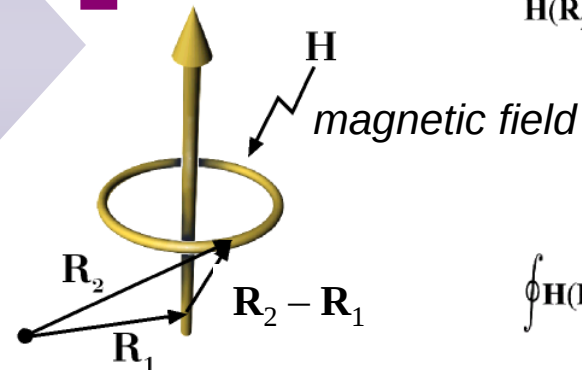


**Biot-Savart
Gesetz
&
4. Maxwell-
gleichung**

electric current

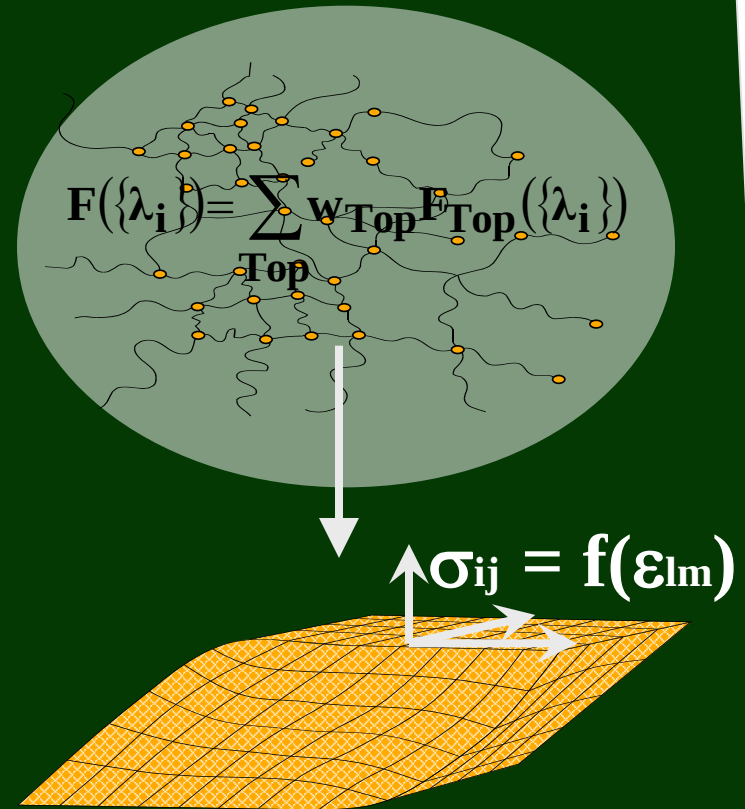
$$d\mathbf{H} = \frac{I}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1|^3} \mathbf{dR}_1 \times (\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{R}_2) = \oint d\mathbf{H}$$



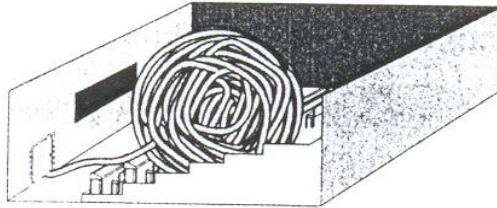
$$\oint \mathbf{H}(\mathbf{R}_2) \cdot d\mathbf{R}_2 = \pm I \cdot n$$

*Polymere:
einige
interessante
universelle
Eigenschaften
und Aspekte*



Attraktive Wechselwirkung:

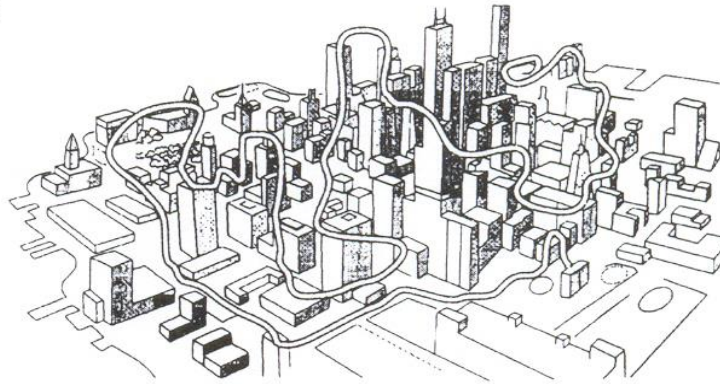
Die Kette passt in einen
Hörsaal



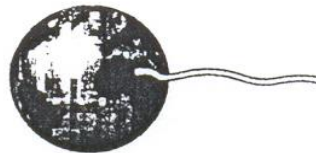
(c)

Kurzreichweitige Abstoßung:

Die Kette hat die Größe
einer Stadt.



(d)

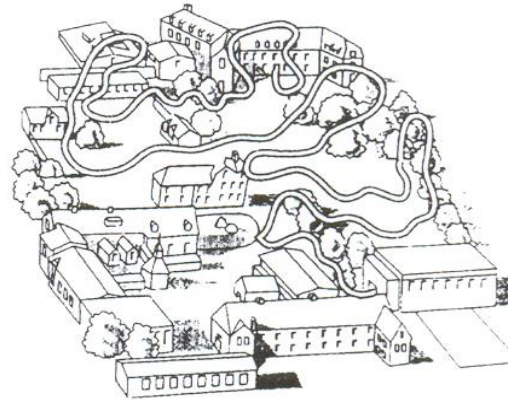


Langreichweitige Wechselwirkung:

Die Kette reicht ein Viertel des Wegs bis zum Mond

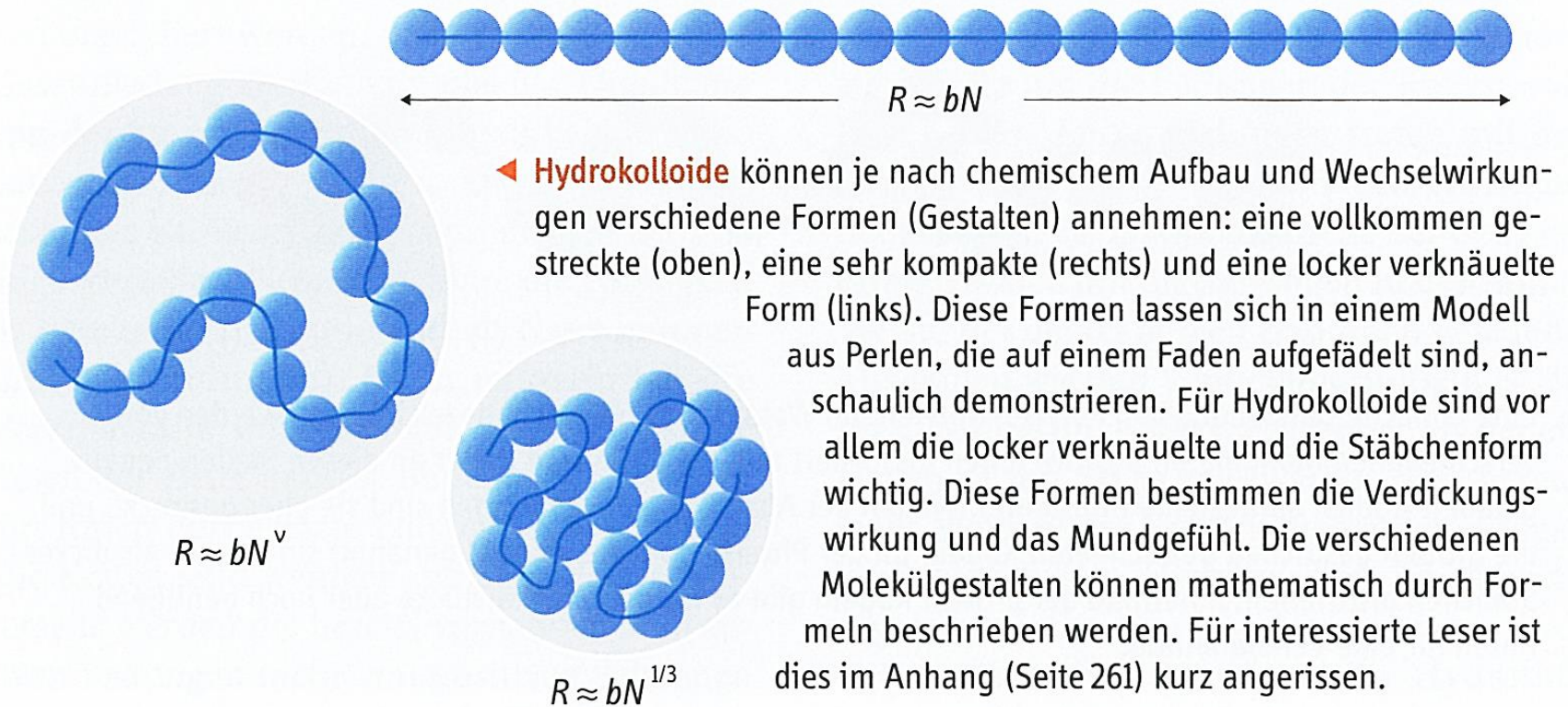
Keine effektive Wechselwirkung:

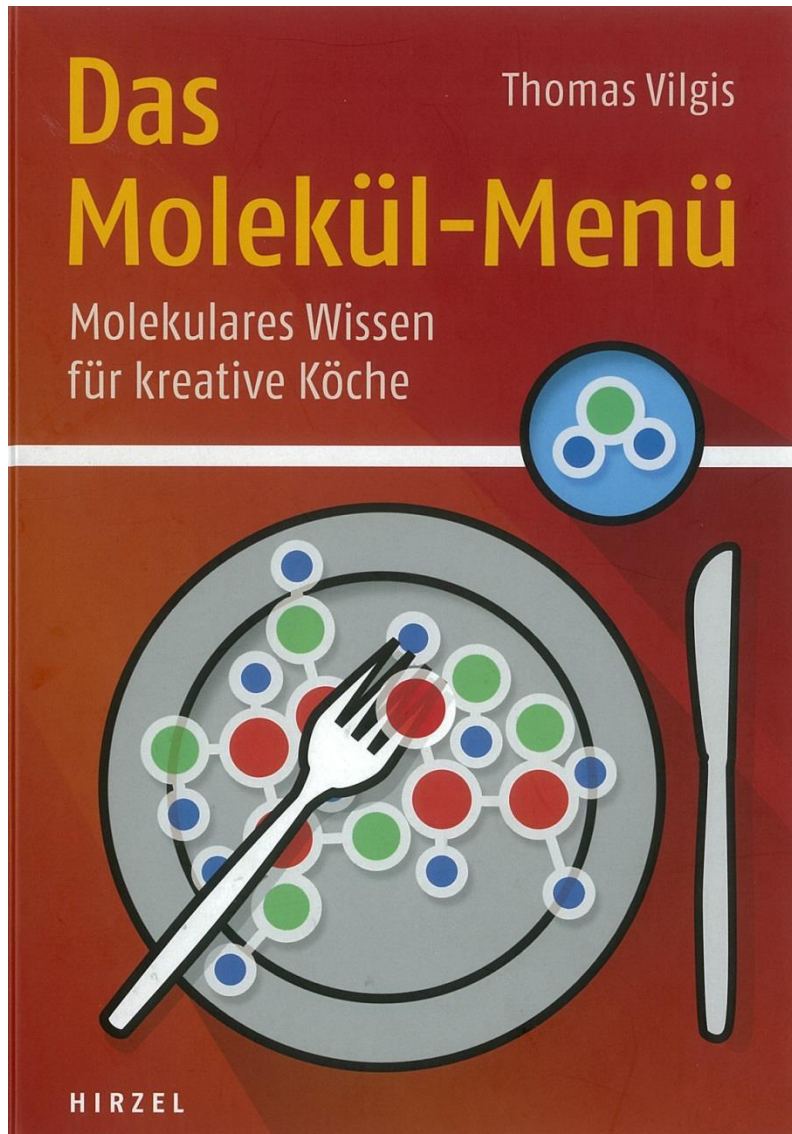
die Kette hat die
Ausdehnung einer
Universität



Die Konformation eines
Polymers wird durch seine
Wechselwirkungen vorgegeben.

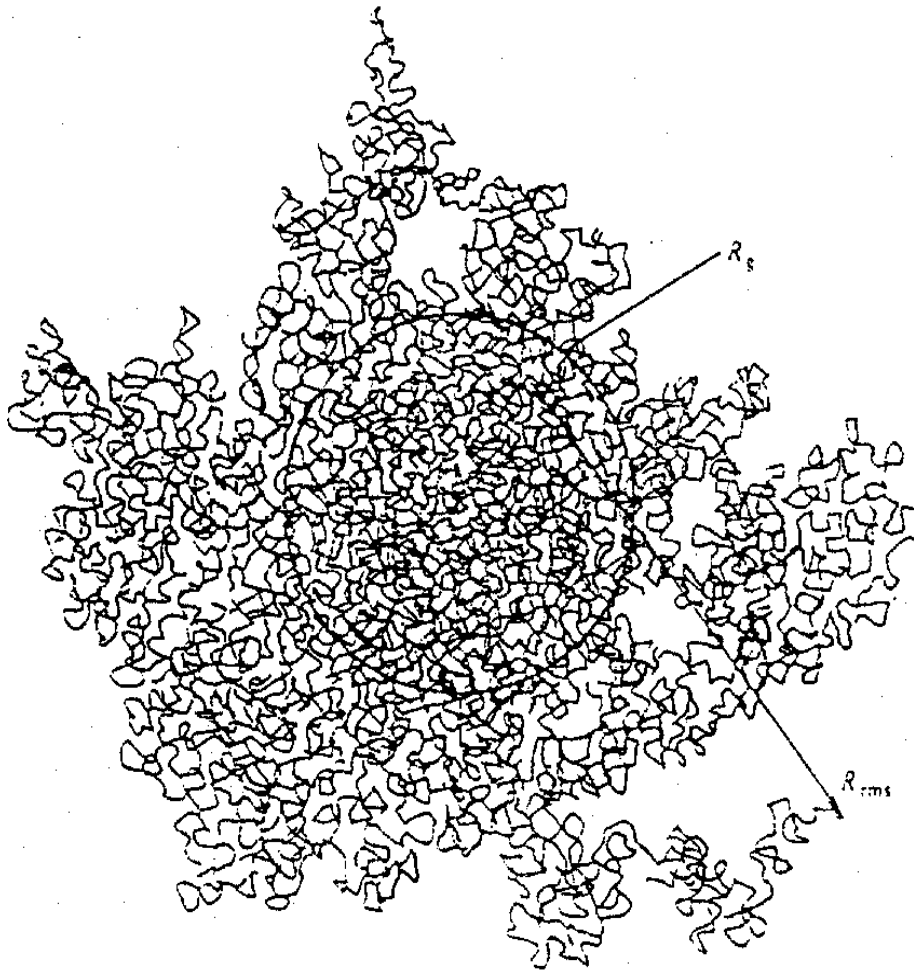
Das wird hier illustriert mit einer
Kette von 10^{10} Monomeren von
je 1 cm, an Hand von vier
Wechselwirkungstypen.





„Jedes Lebens- und Genussmittel besteht aus Molekülen mit ganz bestimmten Funktionen. Wer sie erkennt, erfährt auch viel über unsere Nahrung – und über die verschiedenen Kochtechniken. Dieses Buch ist eine Reise in die molekulare Welt der Speisen. Vieles scheint uns alltäglich, aber es lässt tiefer blicken, als wir zunächst ahnen. Überall eröffnen sich neue Zugänge zu den Geheimnissen der Zubereitung köstlicher Gerichte. Kochen mit Verstand ist viel einfacher als man denkt! Mit Erfahrung und Phantasie lässt sich aus wenigen Zutaten ohne großen Zeitaufwand immer ein schmackhaftes Menü bereiten.“

(Einbandtext)

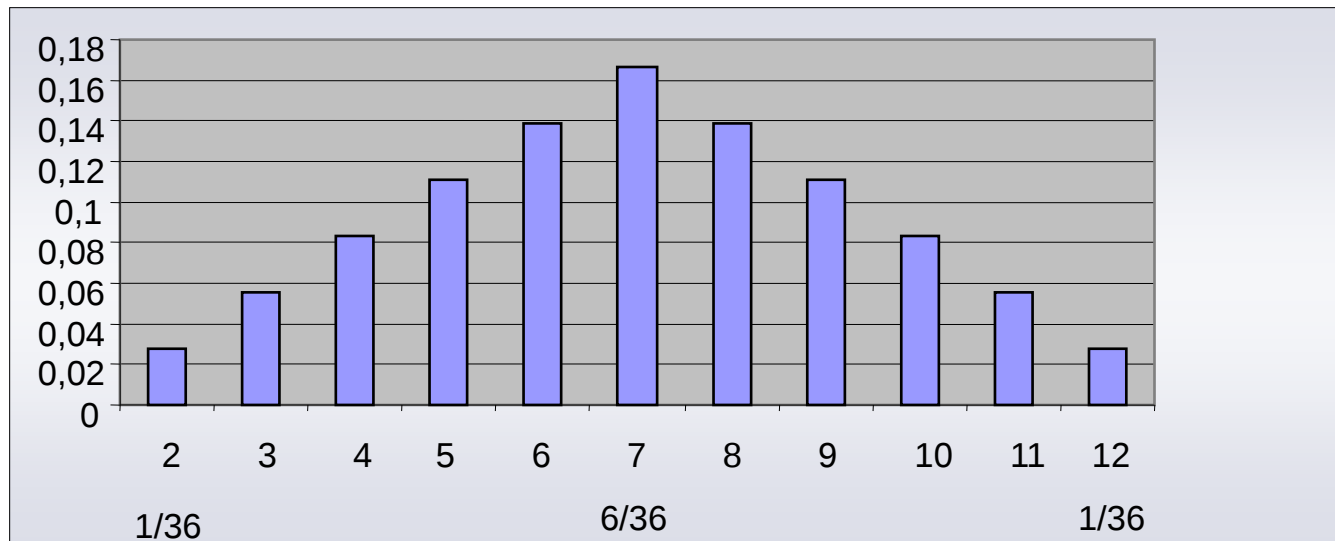


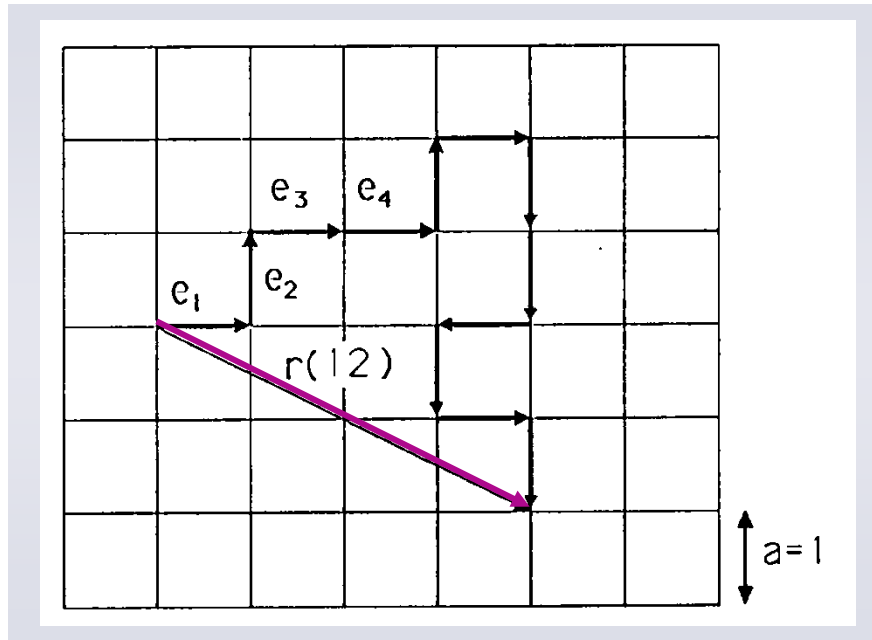
Ein ungeordneter dreidimensionaler Knäuel. Dieses Beispiel besteht aus etwa 4000 Bausteinen. Der quadratisch gemittelte Abstand der Enden (R_{rms} und R_g) ist eingezeichnet.

Wieviele Polymerkonformationen? Würfelspiel!



Augensumme zweier idealer Würfel				
Augensumme	Augenpaare	günst. Fälle	Wahrscheinlichkeiten	
2	(1,1)	1	1/36	0,027778
3	(2,1),(1,2)	2	2/36	0,055556
4	(3,1),(2,2),(1,3)	3	3/36	0,083333
5	(4,1),(3,2),(2,3),(1,4)	4	4/36	0,111111
6	(5,1),(4,2),(3,3),(2,4),(1,5)	5	5/36	0,138889
7	(6,1),(5,2),(4,3),(3,4),(2,5),(1,6)	6	6/36	0,166667
8	(6,2),(5,3),(4,4),(3,5),(2,6)	5	5/36	0,138889
9	(6,3),(5,4),(4,5),(3,6)	4	4/36	0,111111
10	(6,4),(5,5),(4,6)	3	3/36	0,083333
11	(6,5),(5,6)	2	2/36	0,055556
12	(6,6)	1	1/36	0,027778
	Summen	36		1

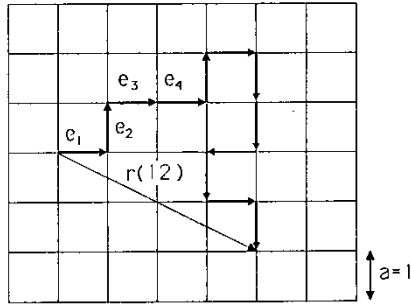




Beispiel eines Zufallsweges auf einem quadratischen Gitter. Die Gitterkonstante $a=1$ ist gleich der Schrittlänge des Weges.

Eine (orientierungslose) Ameise bewegen sich rein zufällig auf einem Gitter. Wird der Startpunkt zur Zeit $t=0$ bei $\vec{r}(0)=0$ gewählt, so gilt für den zurückgelegten $\vec{r}(t)$ Weg nach t Zeitschritten:

$$\vec{r}(t) = a \sum_{\tau=1}^t \vec{e}_{\tau}$$



Der **im Mittel zurückgelegte Weg** berechnet sich aus der Wurzel der quadratischen Verschiebung $\langle r^2(t) \rangle^{1/2}$, wobei die Mittelwertbildung $\langle \dots \rangle$ über viele (alle) **Zufallswege** erfolgt:

Kettenkonformationen



$$\begin{aligned} \langle r^2(t) \rangle &= a^2 \sum_{\tau, \tau'=1}^t \langle \vec{e}_{\tau} \cdot \vec{e}_{\tau'} \rangle \\ &= a^2 t + \sum_{\tau \neq \tau'} \langle \vec{e}_{\tau} \cdot \vec{e}_{\tau'} \rangle \\ &= a^2 t \end{aligned}$$

Das Produkt unterschiedlicher Einheitsvektoren $\vec{e}_{\tau}$ verschwindet, da diese unkorreliert sind, d.h. zufällig in eine beliebige Richtung zeigen.

$$\langle \vec{e}_{\tau} \cdot \vec{e}_{\tau'} \rangle = \delta_{\tau, \tau'}$$

Die Zufallswegstatistik hängt eng zusammen mit dem Fickschen Diffusionsgesetz für d Raumdimensionen (Brownsche Bewegung):

$$\langle r^2 \rangle = 2 d D t$$

Das Skalengesetz gilt unabhängig von der Dimension des Raumes für beliebige Gittertypen!

Fraktale Dimension und Selbstähnlichkeit von Zufallsweg-Trajektorien

Die **fraktale Dimension** beschreibt die Änderung der Länge (Masse) M des Zufallsweges mit dem geometrischen Abstand $\mathbf{R} \equiv \langle r^2 \rangle^{1/2}$

Da die Länge des Weges proportional zur Anzahl der Schritte ist ($M \sim N$) ergibt sich mit

$$R^2 = \langle r^2 \rangle = a^2 N \quad d.h. \quad R = a\sqrt{N}$$

für Zufallswege in beliebig vielen Raumdimensionen für die **fraktale Dimension** d_f :

$$M \sim R^2 \quad \Rightarrow \quad d_f = 2$$

Die Trajektorie eines Zufallsweges ist ein gutes Modell für die Knäuelbildung einer flexiblen, linearen Polymerkette, d.h. die fraktale Dimension eines Polymerknäuels ist $d_f = 2$. Dabei sind **Überschneidungen der Kette zugelassen.**



Einschub

Ziel:

Beschreibung scheinbar schlecht definierter, ungeordneter, irregulärer (chaotischer) Strukturen.

Beispiele:

Küstenlinien, Gebirgszüge,
Landschaften, **Straßen**
dendritische Strukturen (Blitze)
Wolken
Cluster
Polymere
Ruße

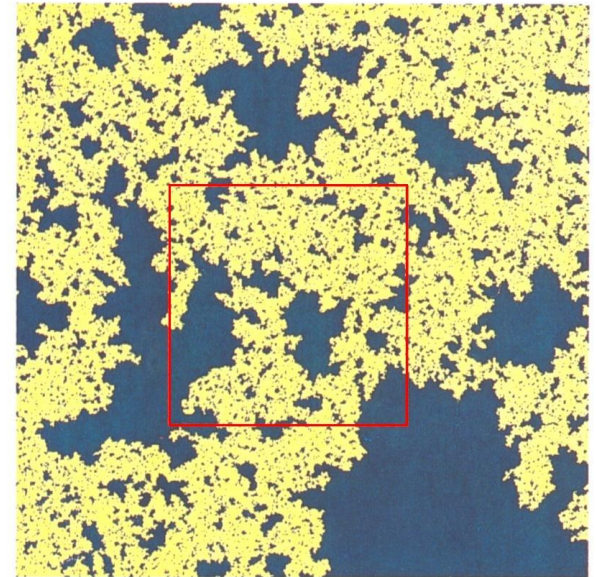
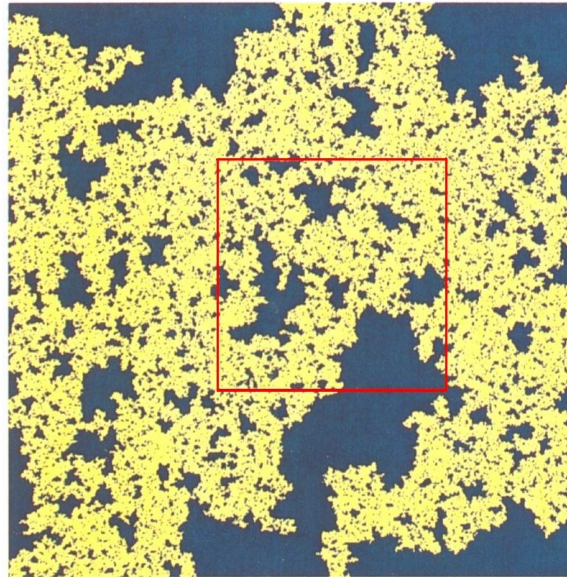
Brown'sche Bewegungen
kritische Fluktuation bei Phasenübergängen
Proteine
Bruchflächen
Baum der Arterien des Menschen
Säugetiergehirne
chaotische dynamische Systeme

Schlüssel zur erfolgreichen Beschreibung:

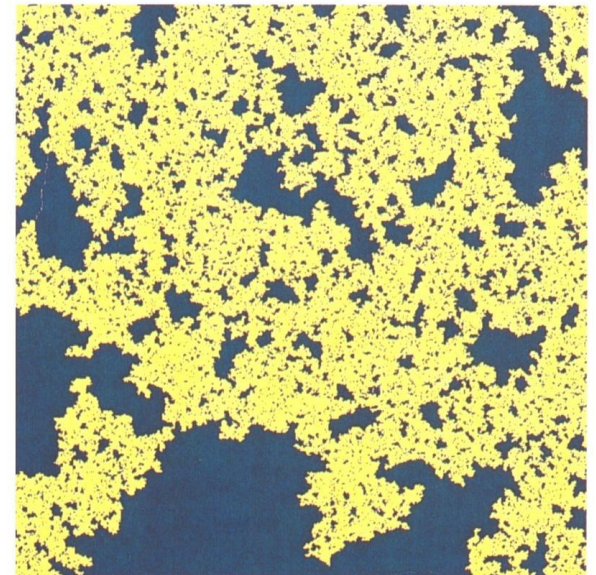
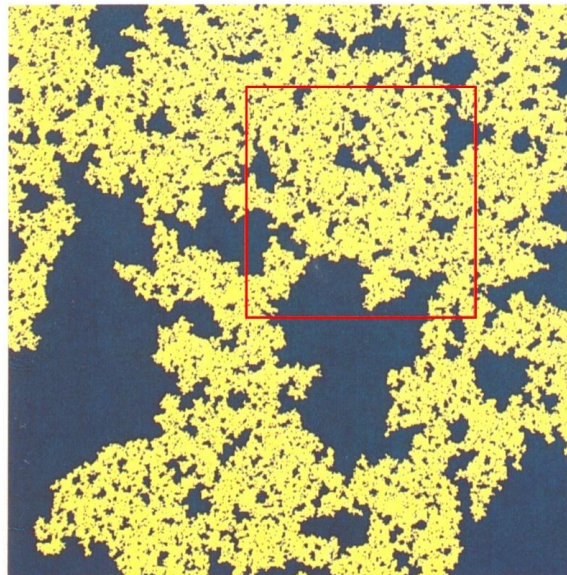
→ innere Symmetrie (= **Selbstähnlichkeit**)

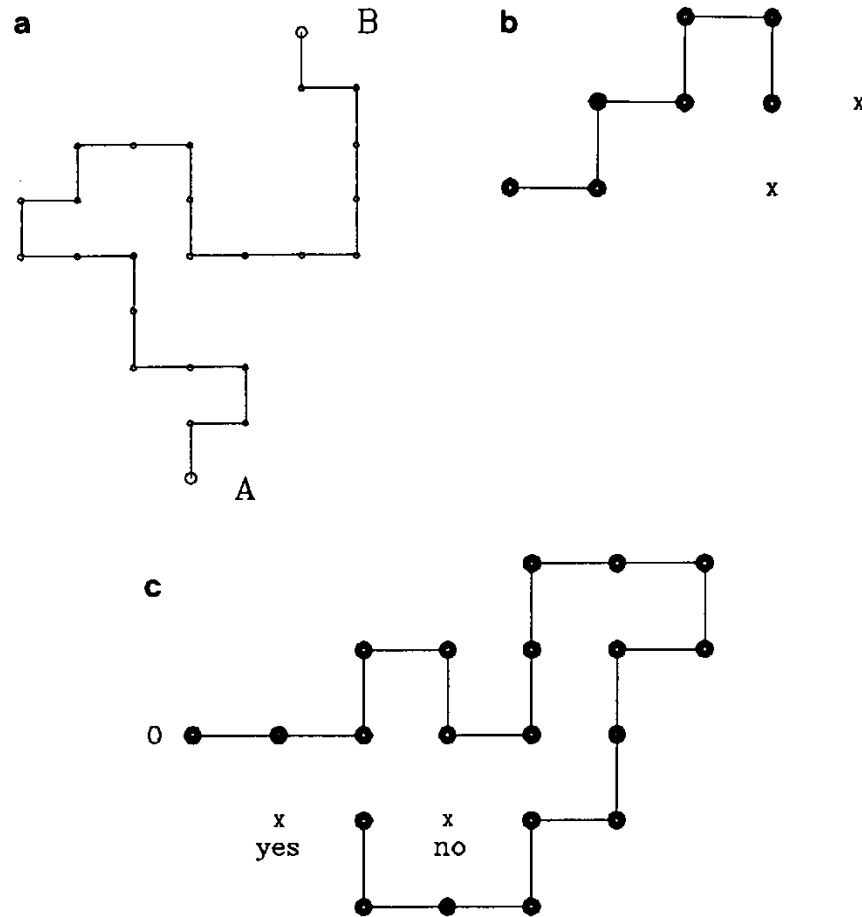
Selbstähnliche Strukturen beinhalten fraktale Dimensionen als versteckte Symmetrie der Unregelmäßigkeiten.

Für $p = p_c$ besteht der Perkulationscluster (unendlicher Cluster) aus einem einzigen fraktalen Gebilde „unendlicher“ Größe, welches das gesamte Gitter durchdringt.



Sukzessive Vergrößerung des Bereichs im roten Rahmen von links oben nach rechts unten dokumentiert Selbstähnlichkeit im statistischen Sinne.





Die Kreuze unter **(b)** kennzeichnen verfügbare Gitterpunkte, **(c)** skizziert die Problematik des Einfangs, das vor allem bei $d = 2$ auftritt.

Selbstvermeidende (nicht-überschneidende) Zufallswege sind weniger kompakt als überschneidende Zufallswege, da die Trajektorien schneller auseinanderlaufen.

Der **Endenabstand** R skaliert mit der Länge M bzw. Anzahl N der Schritte (P. J. Flory 1944):

$$M \sim N \sim R^{d_f}$$

mit $d_f = (d+2)/3$ für Raumdimensionen $d \leq 4$ und
 $d_f = 2$ für Raumdimensionen $d > 4$

➡ $d_f = 5/3$ in $d = 3$

➡ bei vier oder mehr Dimensionen wird die fraktale Dimension gleich der von überschneidenden Zufallswegen (d. h. Überschneidungen lassen sich rein statistisch vernachlässigen).

Selbstvermeidende Zufallswege werden als Modell für Polymerketten in einem guten Lösungsmittel verwendet. Die Ketten sind dann solvatisiert, was deren Querschnitt vergrößert und Selbstüberschneidungen verhindert.

$$R = aN^\nu \quad \nu = \frac{1}{d_f}$$

$$R \sim \frac{1}{\tau^\nu} \quad \tau \equiv \frac{1}{N} \quad \text{und} \quad \tau \rightarrow 0$$



Universelles Verhalten von langen Makromolekülen

$$N \rightarrow \infty; \quad \tau \rightarrow 0$$

Viele Konformationen!

Große Fluktuationen!

Konkrete (molekulare / chemische) Details (in a) unwichtig!



Universelles Verhalten von langen Makromolekülen

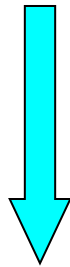
$$N \rightarrow \infty; \quad \tau \rightarrow 0$$

Viele Konformationen!

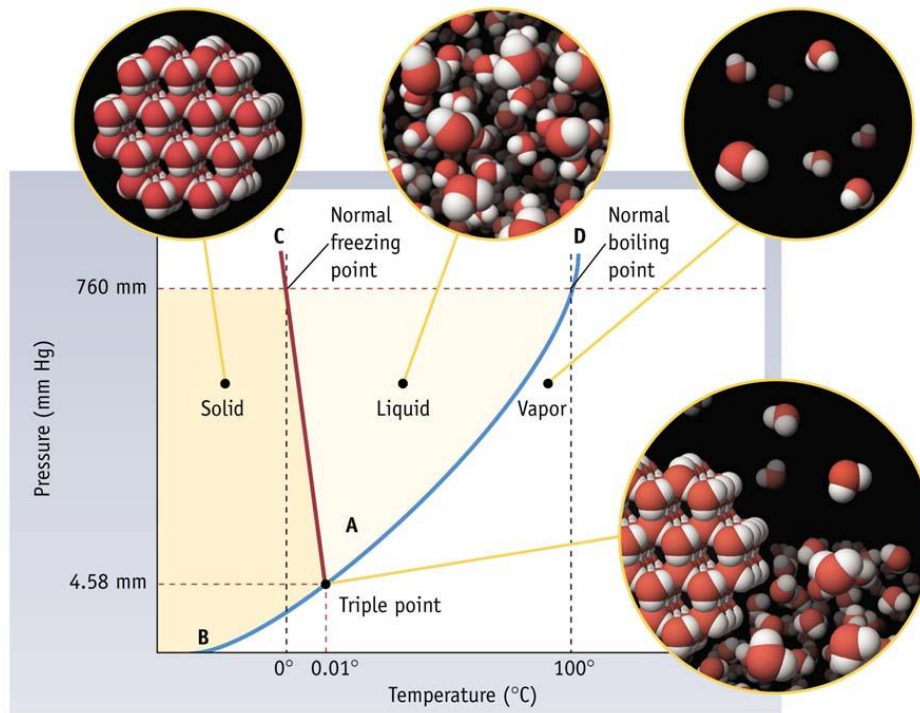
Große Fluktuationen!

Konkrete (molekulare / chemische) Details (in *a*) unwichtig!

Physik ist hier wichtig!

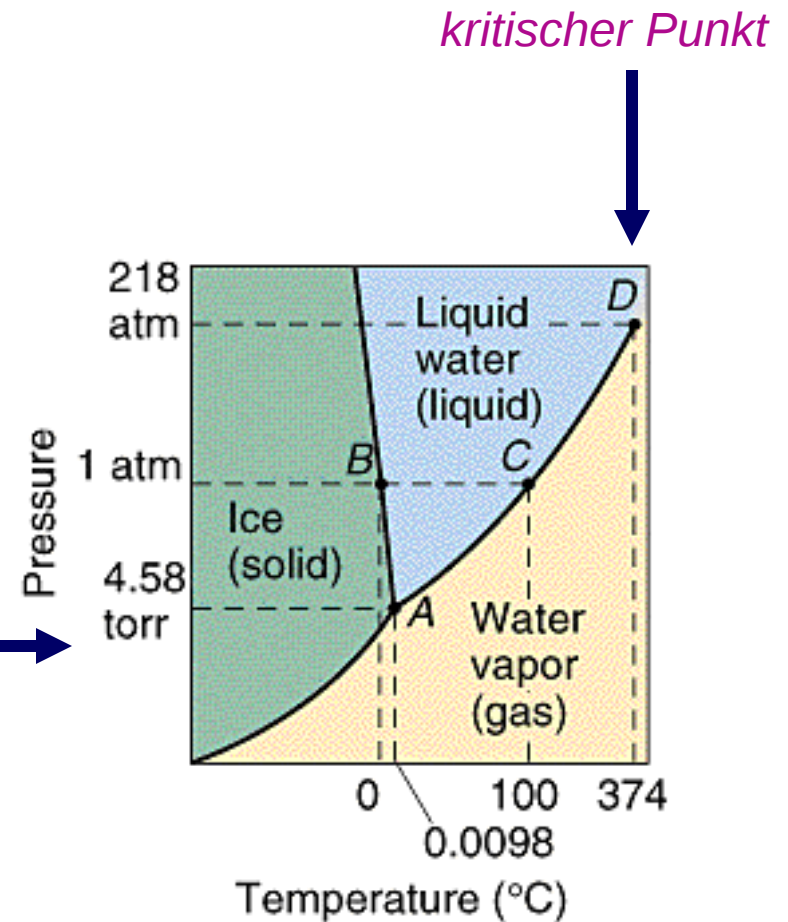


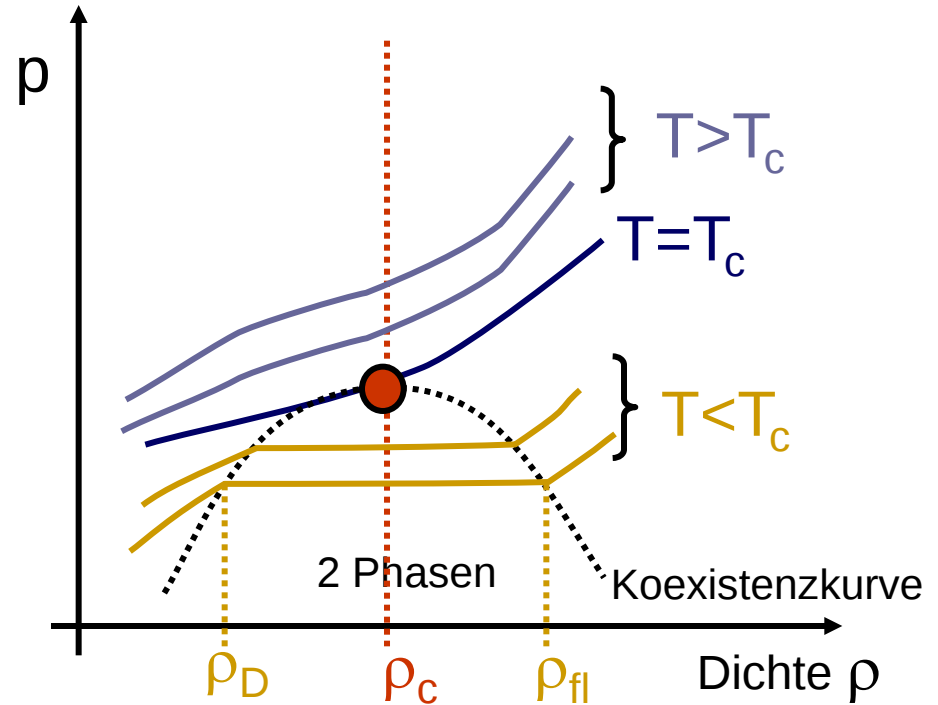
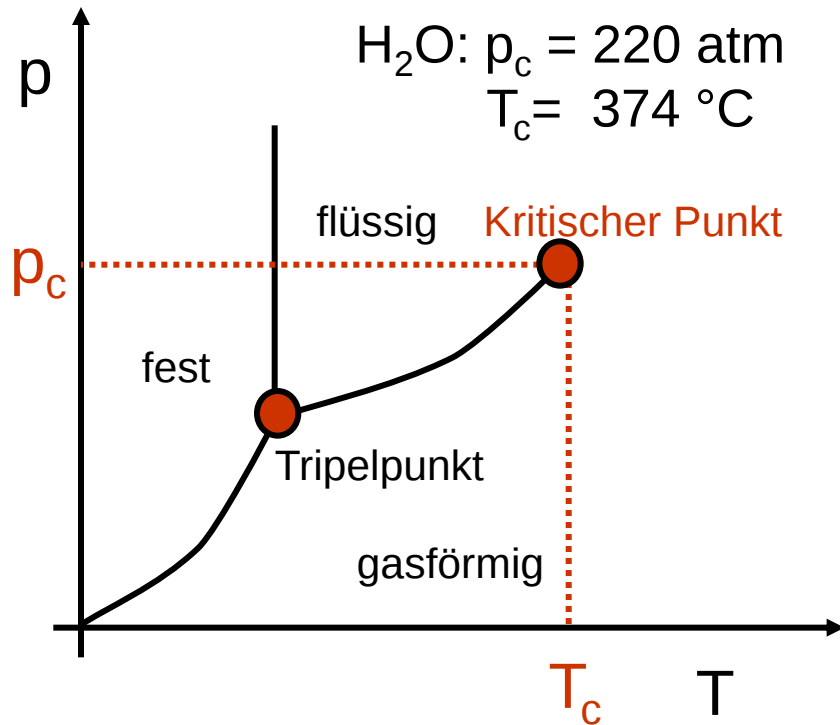
So etwas Ähnliches kennen wir doch schon !



© 2003 Thomson - Brooks/Cole

Tripelpunkt



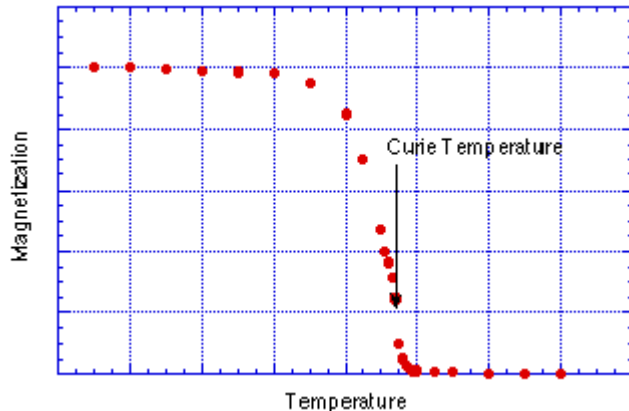


Isotherme Kompressibilität

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{T,N}$$

divergiert am kritischen Punkt

If we measure the magnetization of a magnetic material as a function of temperature the plot looks something like this:



$$M = M_0 \tau^{0.37}$$

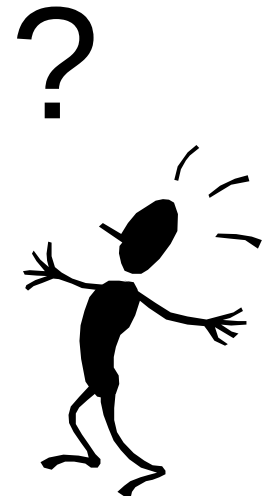
$$\tau = (T - T_c) / T_c$$

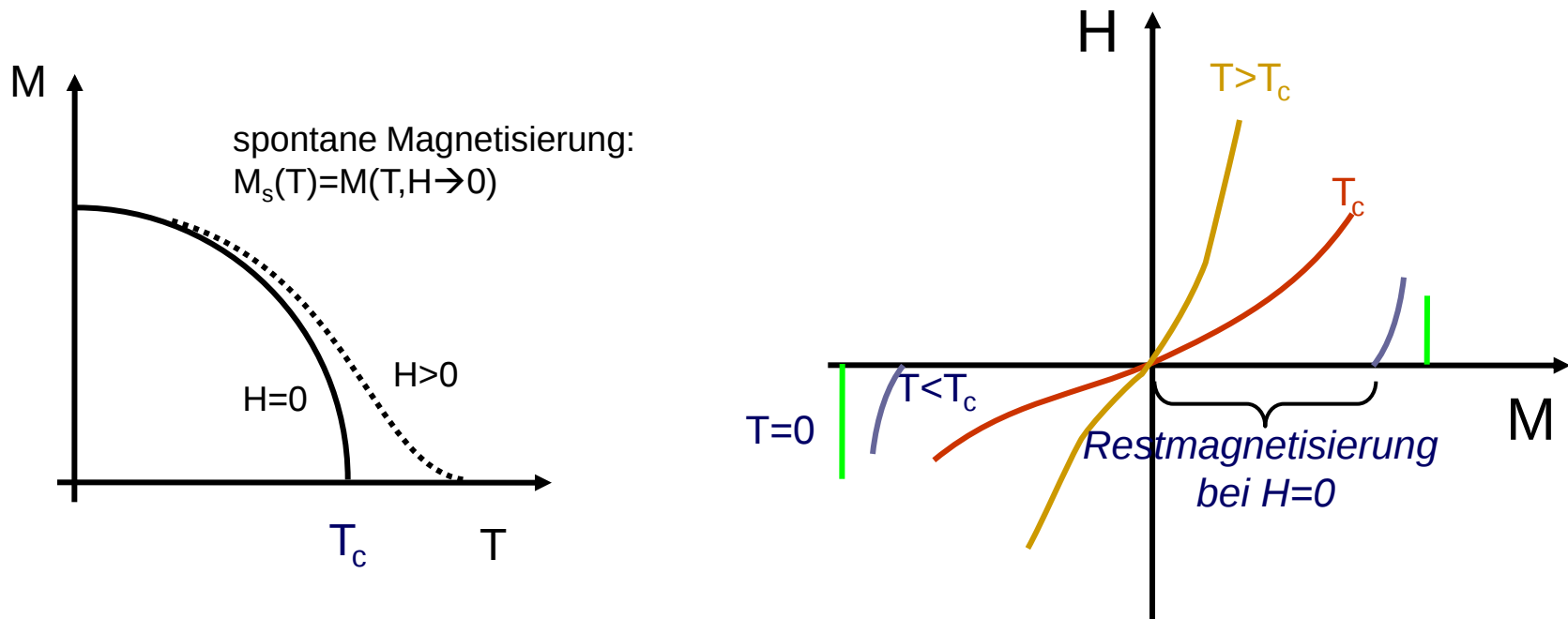
Now we focus on the area just near the transition, say within 1% of the critical temperature. If we try to fit the M vs T data, we find that the best fit is to a power law: $M = M_0 \tau^{0.37}$ where $\tau = (T - T_c) / T_c$ is called the **reduced temperature**. What is remarkable?

As nearly as could be measured, the exponent is nearly the same for iron, nickel, cobalt, gadolinium... all of the ferromagnetic elements.

Now the amazing part begins. If we plot the order parameter for our other transition, $\rho(\text{liquid}) - \rho(\text{gas})$, vs T we find the same thing. The difference goes to zero at the critical point according to a power law in the reduced temperature. The really amazing thing is

the exponent is the same, about 0.37





Isotherme magnetische Suszeptibilität:

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \longrightarrow \infty \quad \text{bei } H=0$$

$$\chi_T^{-1} = 0 \quad \text{bei } H=0 \text{ am kritischen Punkt}$$

Bei gegebenem T erfolgen PÜ durch Änderung „äußerer Felder“ p bzw. H

1. Zwei verschiedene Phasen koexistieren nur unterhalb von T_c .
Die Koexistenz zweier Phasen erfordert, daß
 - $p = p_{\text{Sättigung}}$
 - $H = 0$
2. $T < T_c$: ρ bzw, M ändern sich sprunghaft ► **diskontinuierlicher Phasenübergang**
 $T = T_c$: ρ bzw, M ändern sich stetig
 aber β_c , χ_c divergieren ► **kontinuierlicher Phasenübergang**

Ordnungsparameter:

$$\Delta\rho \equiv \rho_{Fl} - \rho_D, \quad \Delta\rho \sim (-\tau)^\beta$$

$$M \sim (-\tau)^\beta$$

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c} \quad \beta_{MF} = 0.5$$

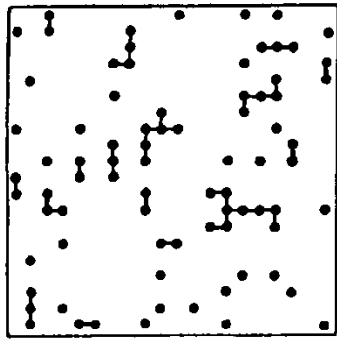
$$\rho \longleftrightarrow M$$

$$p \longleftrightarrow H$$

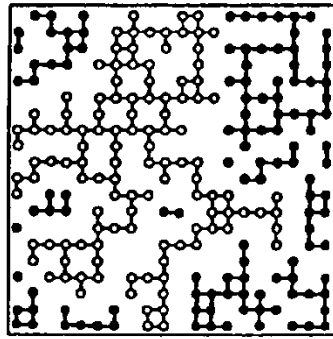
$$T \longleftrightarrow T$$

$$\beta_T \longleftrightarrow \chi_T$$

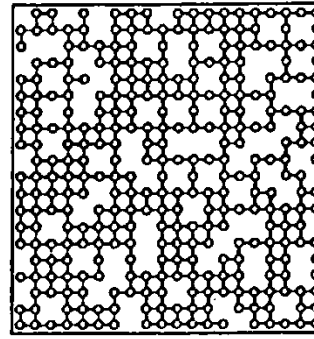
Beispiel: Perkolation auf einem quadratischen Gitter für drei Besetzungswahrscheinlichkeiten



$p=0,20$



$p=p_c=0,59$



$p=0,80$

- : endliche Cluster;
- ✂ : unendlicher Cluster

Der Perkolationsübergang bei der kritischen Besetzung $p = p_c$ ist durch universelle Skalengesetze mit kritischen Exponenten, die nur von der Raumdimension d abhängen gekennzeichnet.

Skalen- gesetze:

1. Perkulationswahrscheinlichkeit P_∞
(Anteil der Partikel im unendlichen Cluster)
2. **Korrelationslänge** ξ (Mittlerer Abstand der Partikel in den endlichen Clustern)
3. Partikelanzahl $N(r)$ oder Masse $M(r)$:
mit $d_f = d - \beta/\nu$ als universelle fraktale Dimension.
4. Mittlere Clustergröße S (2. Moment der Größenverteilung der endlichen Cluster)

$$P_\infty \sim (p - p_c)^\beta \quad \text{für } p > p_c$$

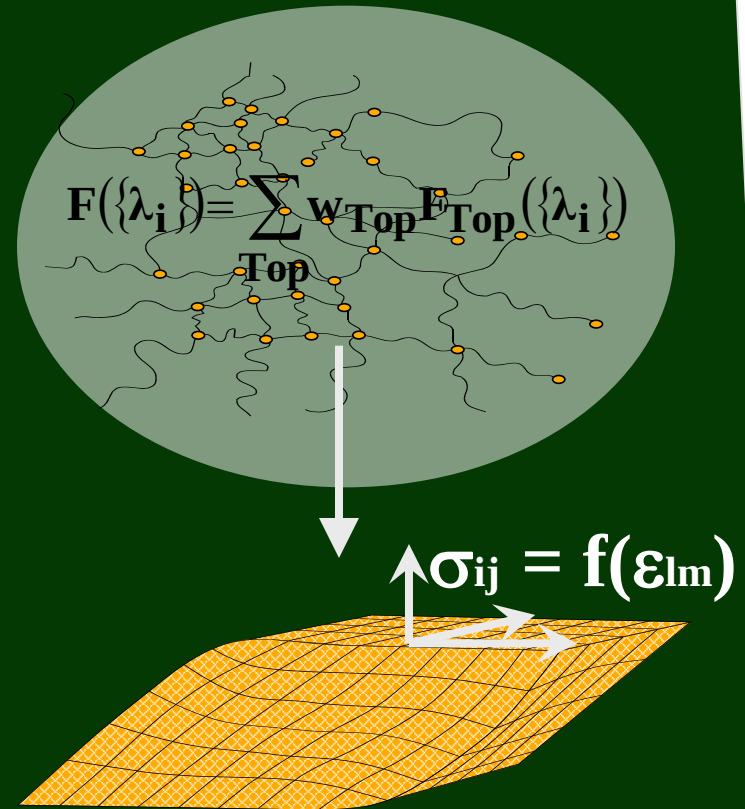
$$\xi \sim |p - p_c|^{-\nu} \quad \text{für } p < p_c \text{ und } p > p_c$$

$$N(r) \sim M(r) \sim \begin{cases} r^{d_f} & \text{für } r \ll \xi \text{ (selbstähnlich)} \\ r^d & \text{für } r \gg \xi \text{ (homogen)} \end{cases}$$

$$S \sim |p - p_c|^{-\gamma} \quad \text{für } p < p_c \text{ und } p > p_c$$

Die kritische Besetzung p_c ist nicht universell, sondern hängt vom Gittertyp ab. (z.B. : $p_c \approx 0,593$ für quadratische Gitter und $p_c = 0,5$ für Dreiecksgitter, ...)

Polymere bilden Netzwerke: Physik der Gel- Bildung



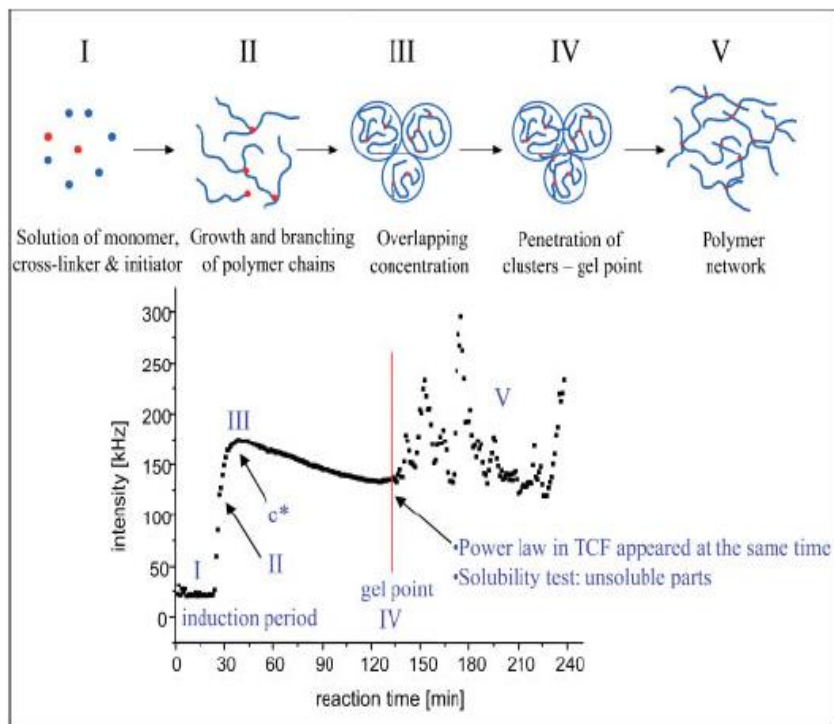
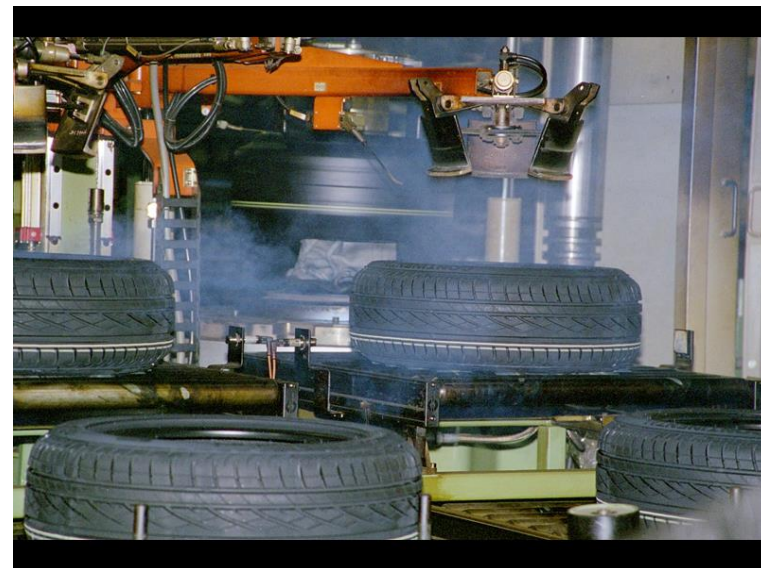


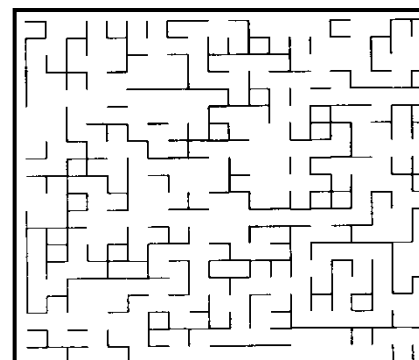
Figure 2. Light scattered intensity profile and the scheme of the different gelation stages during cross-linking process of the [VCL/HEMA/AMA] - system at a scattering angle of $\theta = 90^\circ$ at 60°C . Adapted with permission from ref.^[50], copyright (2007) by WILEY-VCH.

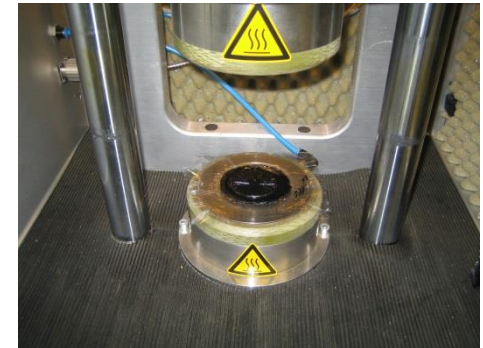
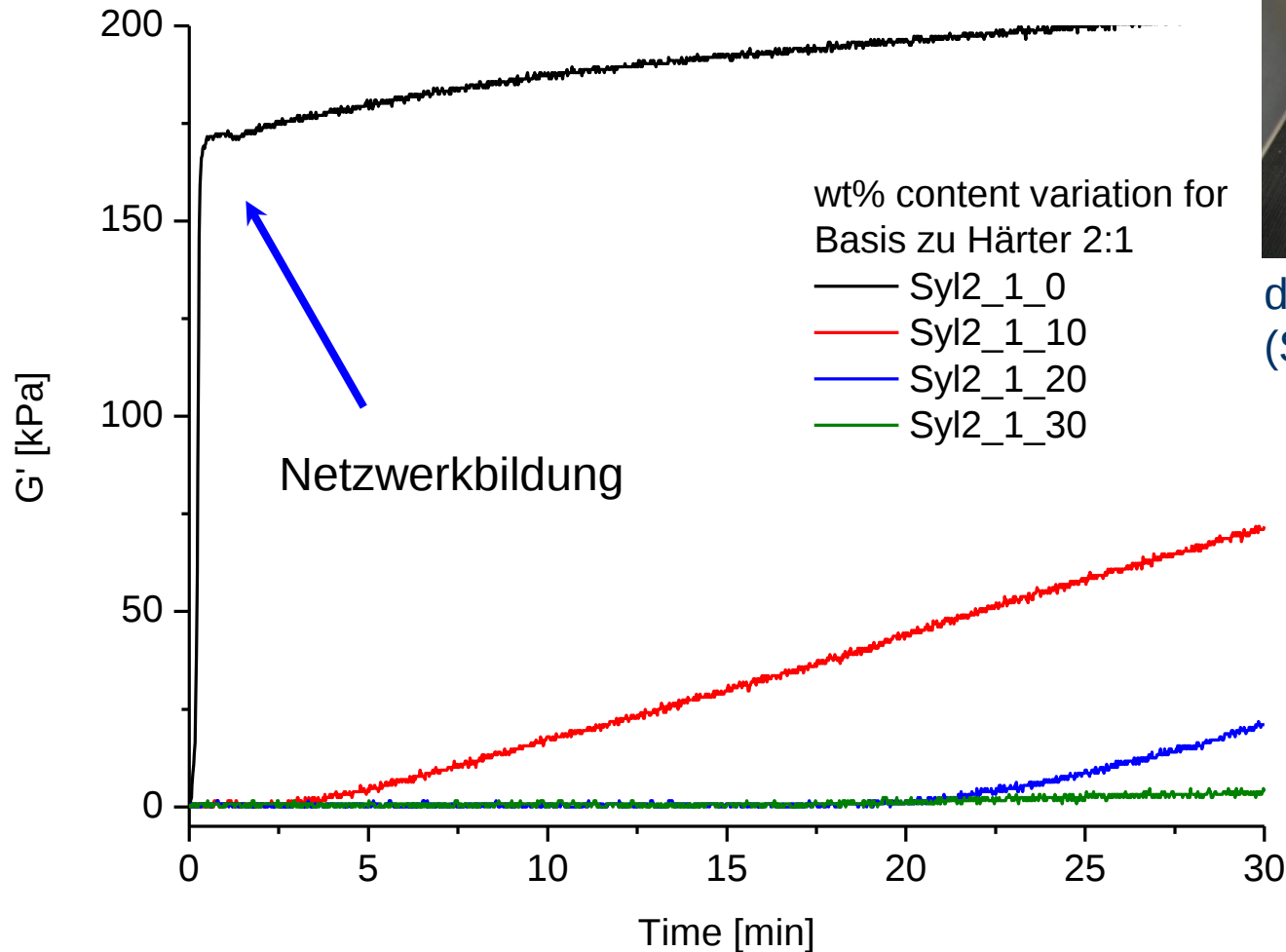
Macromol. Chem. Phys. 2007, 208,

Dr. Sven Richter 2007



Different kinds of network formation

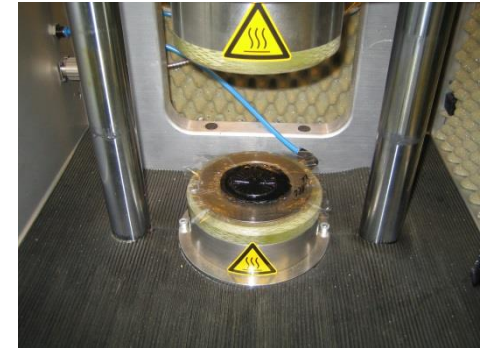
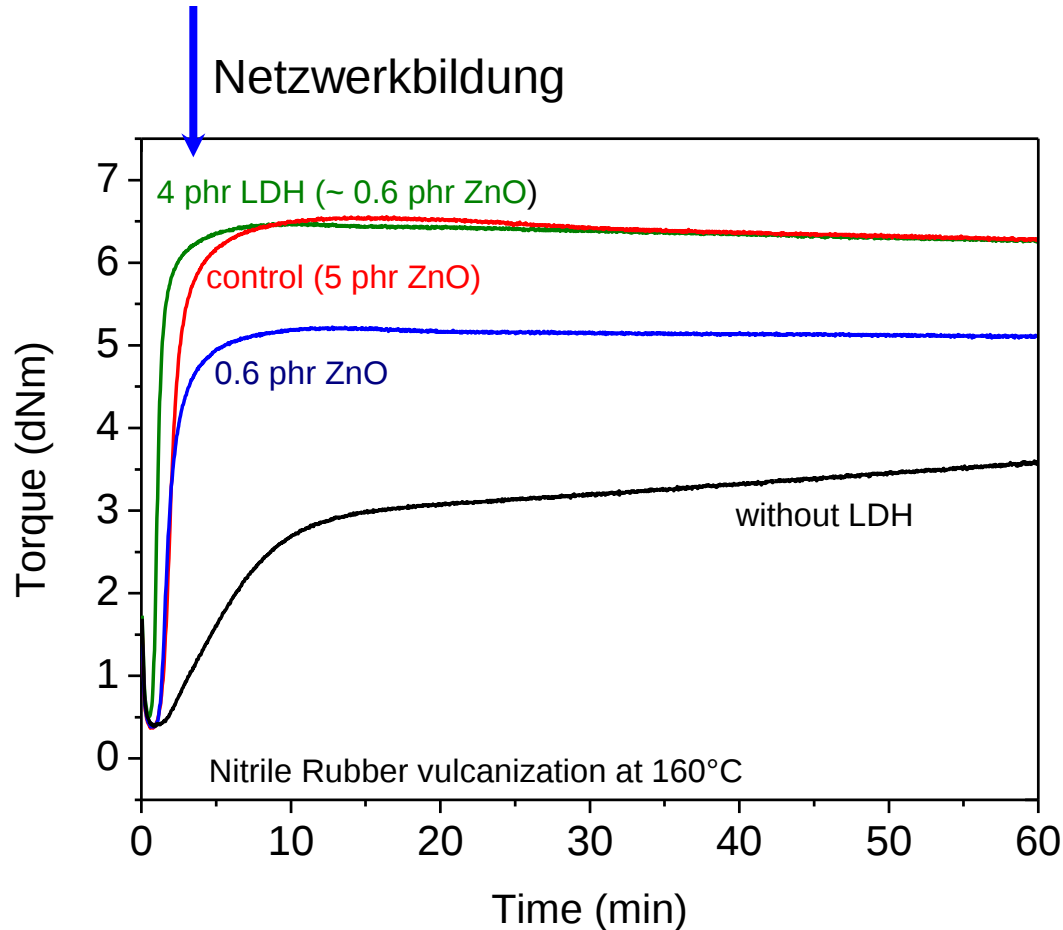




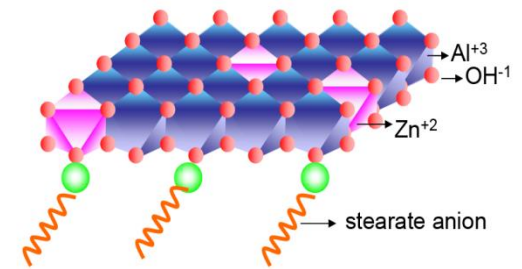
dynamisches Vulkameter
(Scarabaeus SIS V50)

Vernetzungsverhalten von Silikonelastomer (Sylgard 184) unter Einfluss von Carbonyleisenpulver

Hydrotalcite (Layered Double Hydroxides, LDH)



dynamisches Vulkameter
(Scarabaeus SIS V50)



stearic acid modified LDH

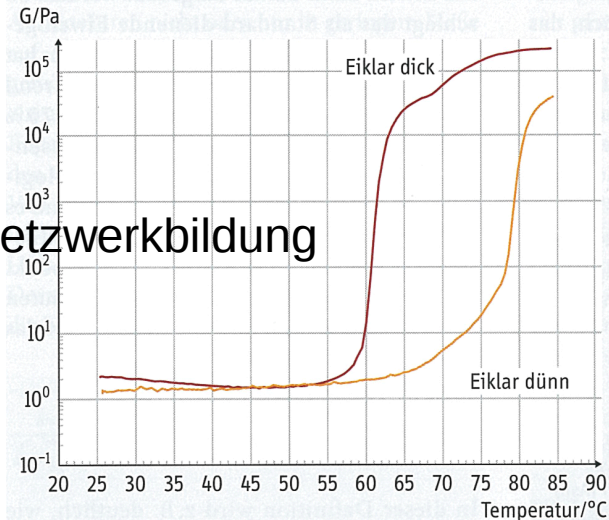
rheometric curing study by a moving die rheometer
(Scarabaeus V-50) with an amplitude of 0.5° and at 1.67
Hz frequency

De-Yi Wang, Amit Das, Andreas Leuteritz, Kalaivani Subramaniam,
Udo Wagenknecht, Gert Heinrich: **Patent-Anmeldung 24.11. 2009:**
„Vulkanisationsmittel für Elastomere und Verfahren zur Herstellung dieser Elastomere“

Getrenntes Eiklar



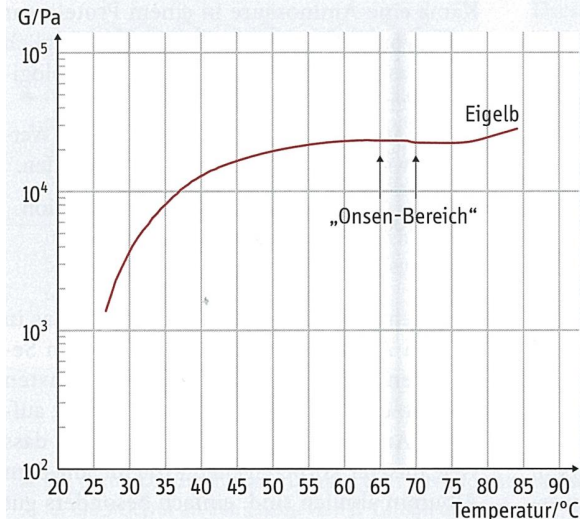
Netzwerkbildung



◀ Getrenntes Eiklar (dick und dünn) und dessen mechanische Eigenschaften. Beim dünnen Eiklar zeigt sich der charakteristische Anstieg, beginnend bei etwa 70 °C, der mit der Denaturierung von Ovalbumin einhergeht. Beim dicken Eiklar ist der Sachverhalt komplizierter, dort scheinen die Komplexbildung und die sperrigen Ovomucinfibrillen eine große Rolle zu spielen.



Eigelb im Rheometer



◀ Eigelb im Rheometer. Der Anstieg ist eher kontinuierlich, wie man es erwartet. Interessant ist allerdings der Temperaturbereich zwischen 65 und 70 °C. Dort steigt der Modul nicht mehr an, sondern nimmt eher leicht ab. Damit lässt sich die Cremigkeit des Onsen-Eis sehr gut verdeutlichen. Das Eigelb ist eher „schmelzend“, das Mundgefühl sehr angenehm.

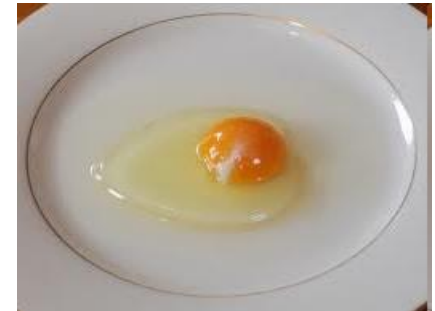
Aus: Das Molekül-Menü
(Thomas Vilgis, 2011),
S. 269

Kochzeit:

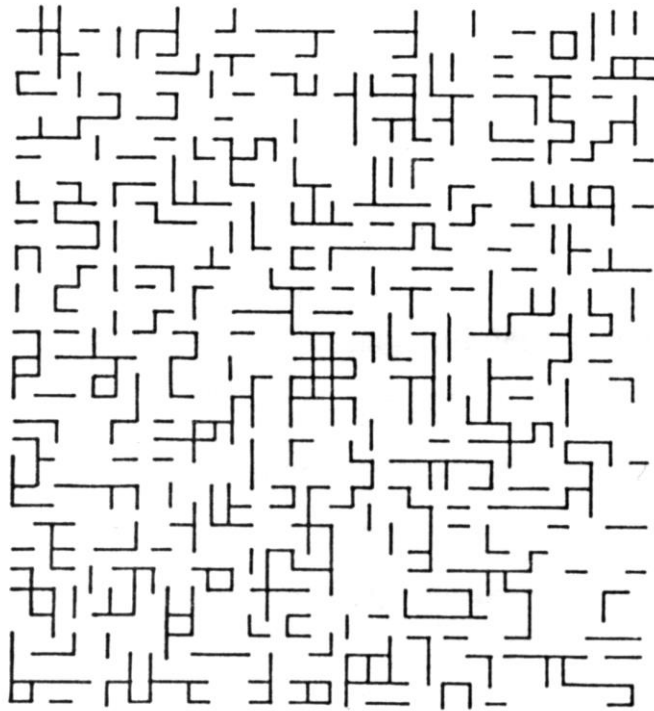
$$t \approx 0,04 \cdot \frac{cm^{2/3} \rho^{1/3}}{\kappa} \ln \left(0,76 \cdot \frac{T_W - T_0}{T_K - T_0} \right)$$

Wärmeleitzahlen für Eiklar und Eigelb:

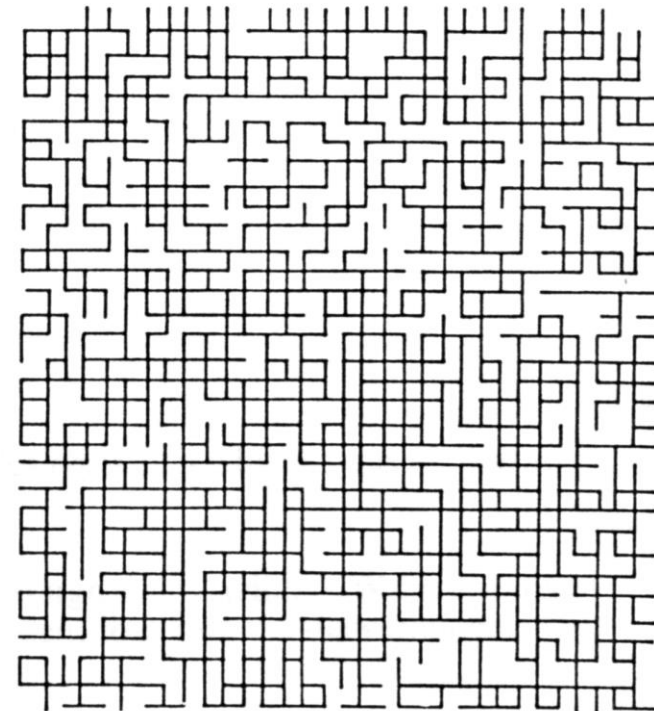
	Dichte ρ in g/cm ³	Spezifische Wärme c in mW/(cm K)	Wärme- leitzahl κ in J/(g K)
Eiklar	1,038	5,4	3,7
Eigelb	1,032	3,4	2,7



Aus: *Das Molekül-Menü* (Thomas Vilgis, 2011), S. 266



a) $p = 0,3$



b) $p = 0,7$

Bindungsperkolatation auf einem quadratischen Gitter bei verschiedenen Werten der Bindungswahrscheinlichkeit p

a) $p < p_c$

b) $p > p_c$

Die (klassischen) kritischen Exponenten lassen sich auf einem Bethe-Gitter in der Umgebung von p_c analytisch berechnen.

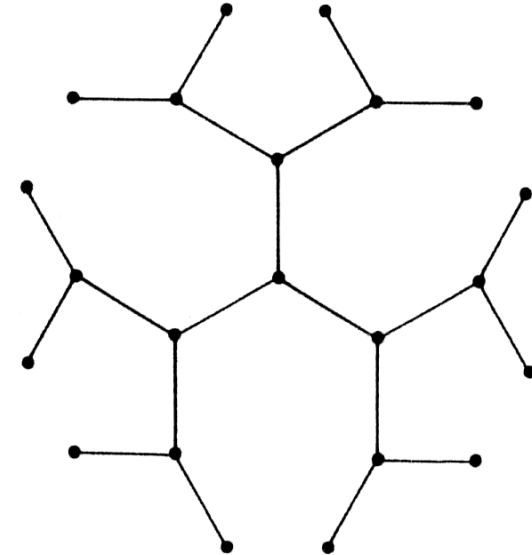
Es ergibt sich:

$$\beta = 1; \quad \gamma = 1; \quad \nu = \frac{1}{2}; \quad \sigma = \frac{1}{2}; \quad \tau = \frac{5}{2};$$

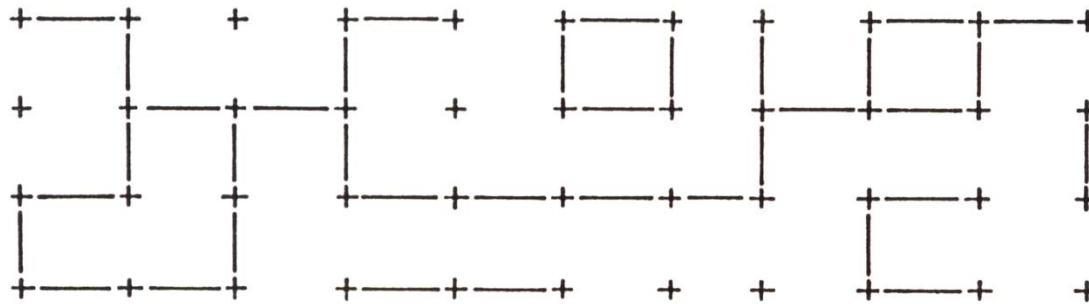
Damit ergibt sich für die fraktale Dimension

$$d_f = 4.$$

Ein Wert $d_f > 3$ führt zu einer divergierenden Dichte mit wachsender Clustergröße N_z . Es lässt sich zeigen, dass diese Divergenz auf die Unmöglichkeit der Einbettung des Bethe-Gitters in einem Raum endlicher Dimension zurückzuführen ist.



Im Gegensatz zur klassischen Gelierung sind auf einem zyklenbehafteten d -dimensionalen Gitter geschlossene Maschen natürliche Strukturelemente.



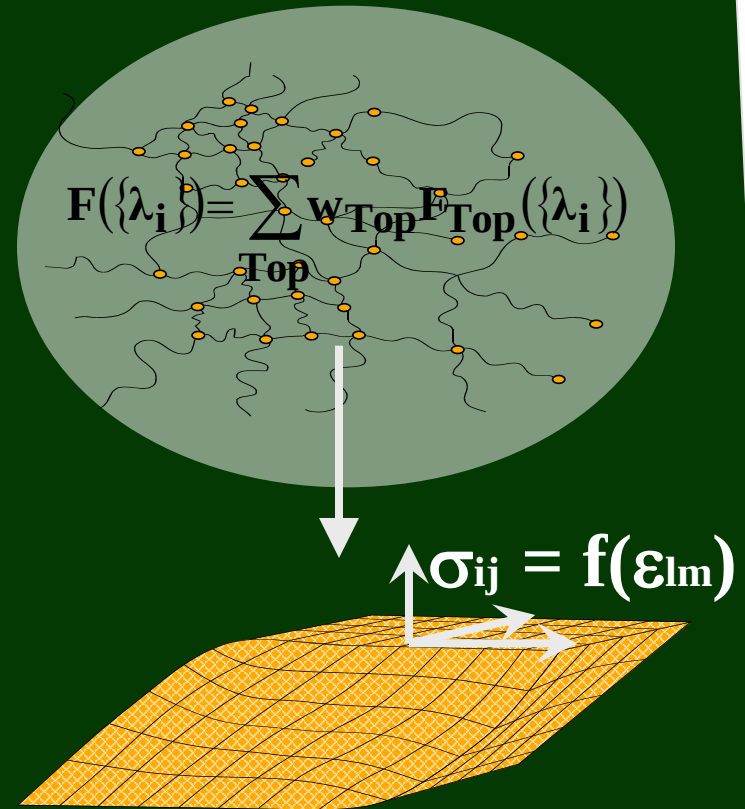
Bei diesem sogenannten kritischen Perkulationsmodell hängen die kritischen Exponenten explizit von der Raumdimension d ab, in die das Gitter eingebettet ist. Für $d = 3$ gilt z.B.:

$$\beta = 0,4 , \quad \gamma = 1,7 , \quad \nu = 0,8$$

Diese Werte wurden durch Computersimulation (*Monte-Carlo-Technik*) ermittelt. Analytische Methoden zur Berechnung kritischer Exponenten sind die sogenannten Renormierungsgruppenverfahren.

*Polymere
Netzwerke:*

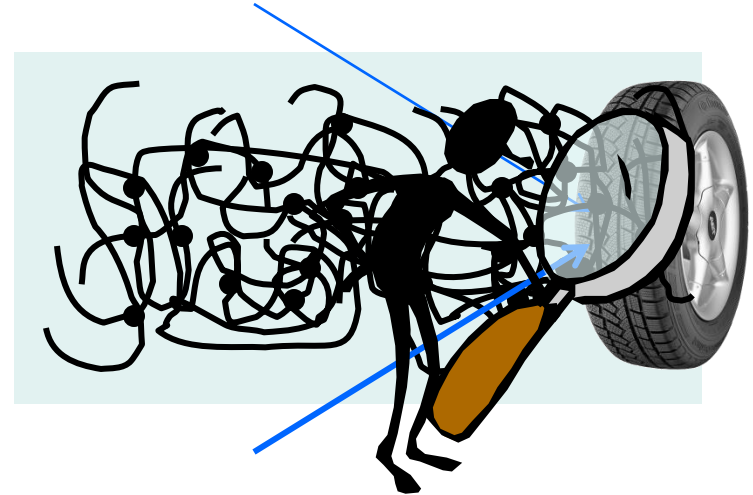
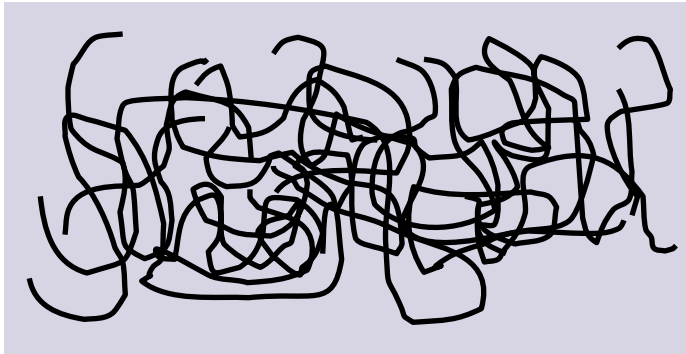
*Torturous Tour
SM – QM - KaM -
KoM*



- Free flowing melt of polymer molecules
- $T > T_g$ (glass transition temp.)



Lightly crosslinked true solid



- rubbery behavior for short times and $T > T_g$ (entanglements!)

- polymers in random flight conformations:

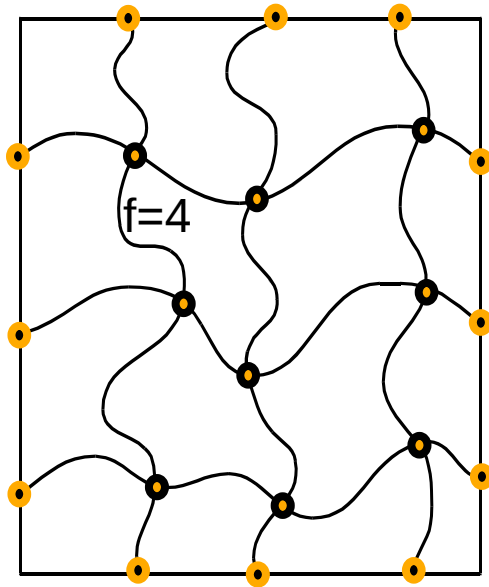
- large choice of conformations
- differ by energy $\ll kT$



Basic problem:

How do the Gibbsian statistical mechanics cover the existence of permanent constraints?





Connectivities involve simple lattice structures.

James/Guth model:

- surface crosslinks are fixed
- internal crosslinks are free to move (phantoms)
- non-affine deformation of crosslinks

Kuhn, Hermans/Flory/Wall model:

- internal crosslinks fixed within the medium
- affine deformation of crosslinks

Elastic free (Helmholtz) energy change of deformation:

Frontfactor

$$\Delta F_{el} = \frac{1}{2} N_{chains} A k T \left(\sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 - 3 \right)$$



ξ – cycle rank (Zyklisierungsrang)

affine network: **A=1**

phantom network: **A=(f-2)/f**

P.J. Flory 1976



Euler's formula:

$$\chi = V - E + F$$

$$\chi = -\xi$$

Vertices

$$V = 4$$

Edges

$$E = 6$$

Faces

$$F = 4$$

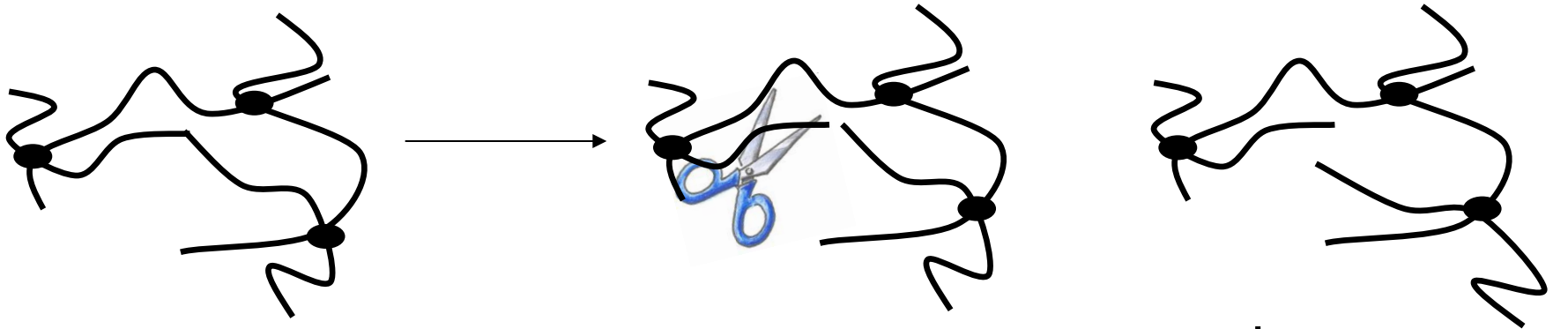
Euler characteristic:

$$V - E + F = 2$$



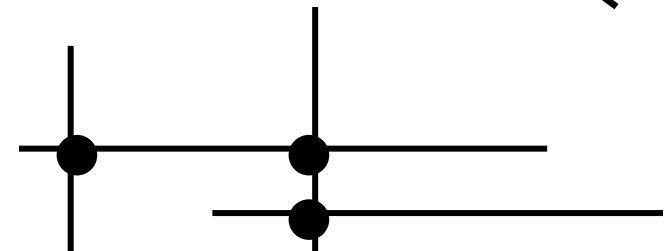
Tetrahedron

ξ – cycle rank



$$\xi = v - \mu + 1 = 1$$

v – network chains
 μ – crosslinks



Exkurs nach Freiberg/Sa.

Adv. Appl. Prob. (SGSA) 33, 576-583 (2001)

THE SPECIFIC CONNECTIVITY NUMBER OF RANDOM NETWORKS

JOSEPH MECKE,* *University of Jena*

DIETRICH STOYAN,** *Freiberg University of Mining and Technology*

Abstract

A network is a system of segments or edges in $\mathbb{R}^d$ which intersect only in the segment endpoints, which are called vertices. An example is the system of edges of a tessellation. It is possible to give formulas for the specific connectivity number of a random network; in the stationary case, the intensity of the 0-curvature measure is equal to the difference of the intensities of the point process of vertices and edge centers.

Keywords: Euler characteristic; gradient; random network; specific connectivity number; tessellation

Theorem 3.2 The specific connectivity number, e , the vertex intensity, λ_0 , and the mean coordination number, c , of a stationary random network with $0 < \lambda_1 < \infty$ are related by the equation

$$e = \lambda_0 \left(1 - \frac{1}{2}c\right) \quad (3.4)$$

Extending the formulas to the random stationary case and introducing intensities leads to full agreement with (3.3) and (3.4) if the intensity corresponding to ξ is equal to $-e$. Here, it is supposed that the stationary random network is almost surely connected.

The link to Spatial Statistics / Stochastic Geometry

Journal of Microscopy, Vol. 211, Pt 1 July 2003, pp. 80–88
Received 29 July 2002; accepted 11 March 2003

On the estimation variance for the specific Euler–Poincaré characteristic of random networks

A. TSCHESCHEL* & D. STOYAN

Institute for Stochastics, Freiberg University of Mining and Technology, Germany

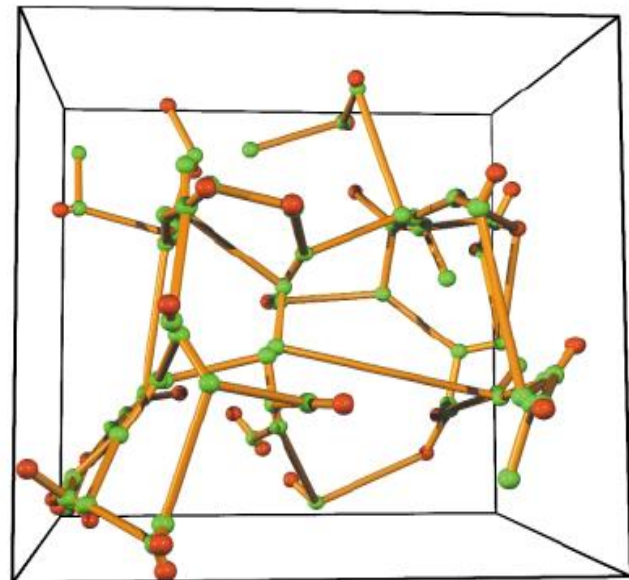
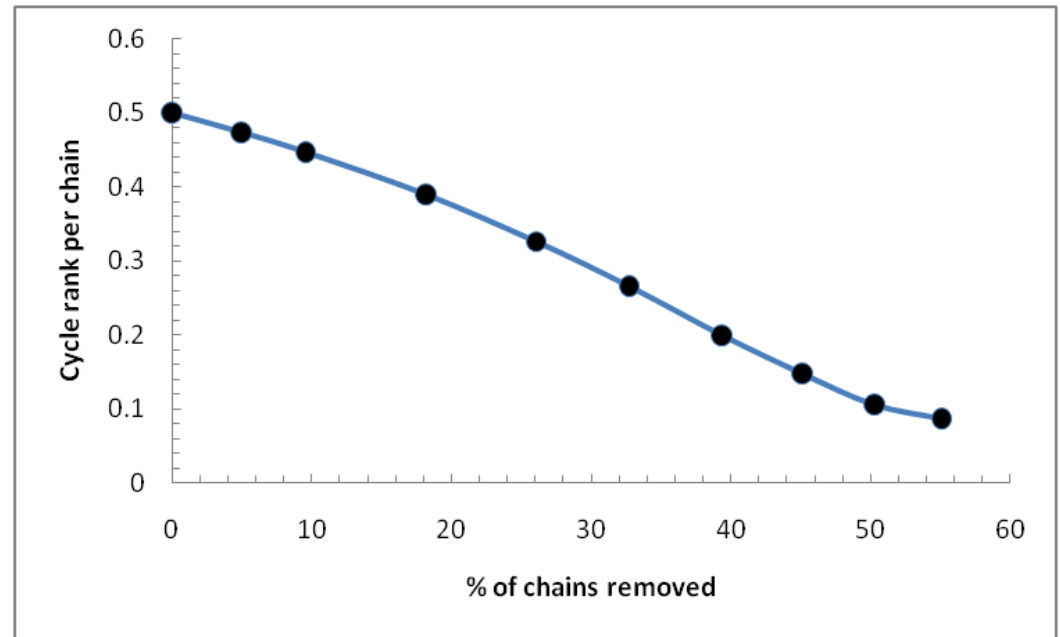
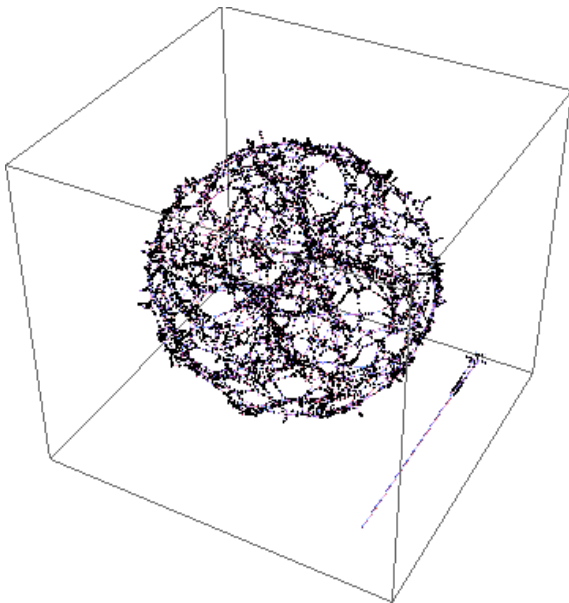


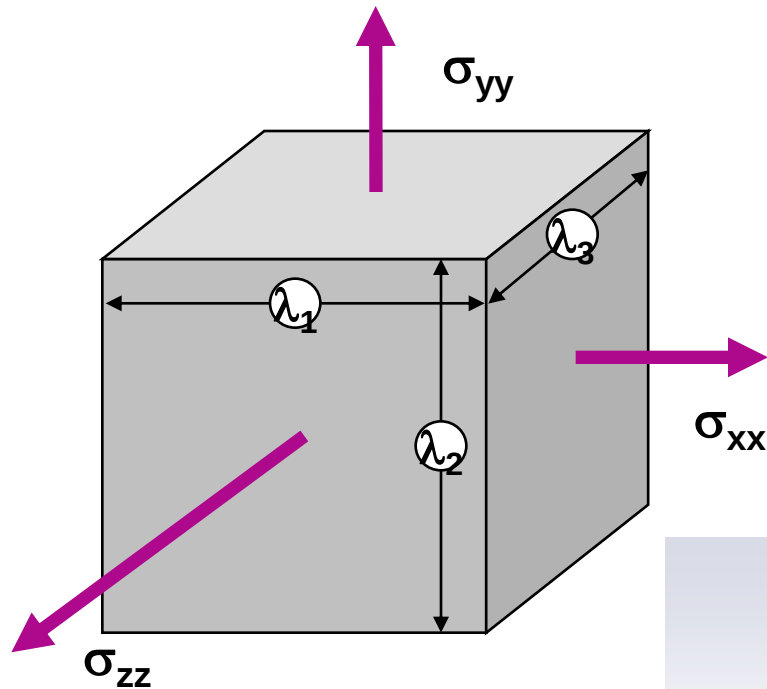
Fig. 1. Three-dimensional visualization of a network representing the topology of a human forearm (radius) trabecular bone structure; side length of the window is approximately 2.4 mm. Green spheres: inner vertices; red spheres: points where edges cut the border of the window.

- » Degraded networks are heterogeneous in their functionality distribution.
- » We discover that during degradation the functionality distribution broadens, while at the same time the cycle rank of the network decreases.



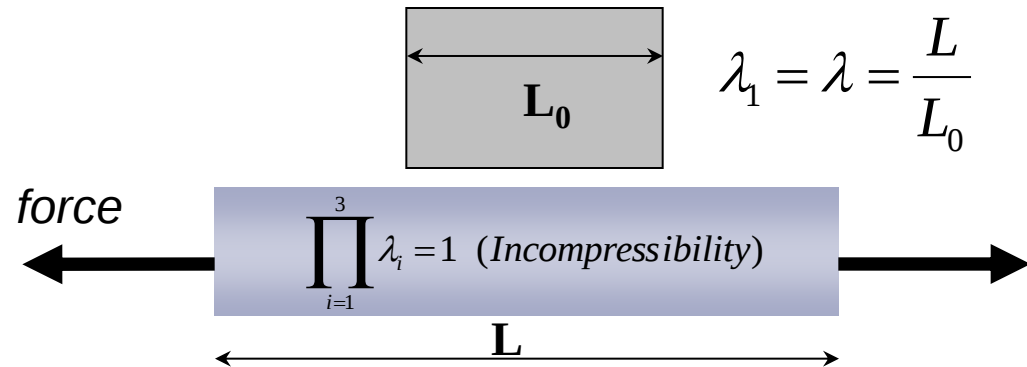
Dependence of normalized cycle rank on % of chains removed from the original structure.

V. Galiatsatos, G. Heinrich:
Macromol. Theory & Simul. 20, 212-218 (2011)



Shear modulus:

uniaxial tension



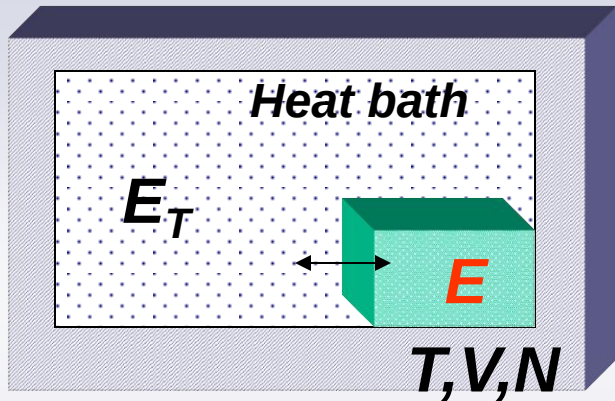
$$\sigma(\lambda) = \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{\Delta F_{el}}{V} \right) = G_c (\lambda - \lambda^{-2})$$

$$G_c = \frac{E}{3} = \frac{N_{chains}}{V} A kT = \frac{\rho RT}{M_c}$$

M_c = mol. Mass of the network chains [g/mol]



A reminder: Gibbs statistics of gases (canonical distribution)



- no exchange of particles
- exchange of heat energy



is a non-isolated but closed system !

Gibbsian canonical distribution
function of microstates:

Coordinates Momentums

$$\rho(\{\downarrow q\}, \{\downarrow p\}) = Z^{-1} e^{-\frac{\overset{\text{Hamiltonian}}{H}(\{q\}, \{p\})}{kT}}$$

State Integral:

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\frac{H(\{q\}, \{p\})}{kT}} dq dp$$

Free Energy:

$$F(T, V, N) = -kT \log Z$$

A reminder: Gibbs statistics of gases (canonical distribution) contn.



$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U_N(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) ; U_N = 0$$

$$Z = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{Q_N}{N!} \quad Q_N = V^N$$

Free Energy:

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z = -kT \ln \left(\frac{V^N}{N!} \right) + 3NkT \ln \lambda_{dB}$$

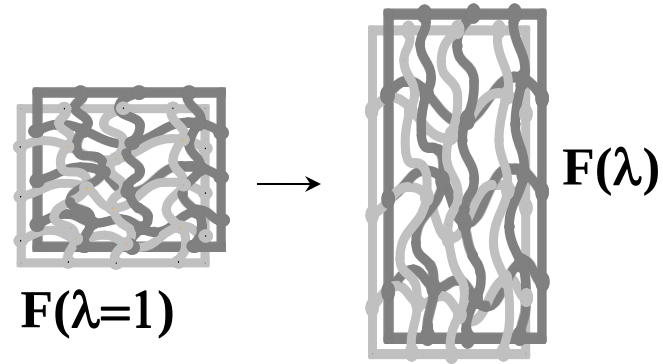
$$\lambda_{dB} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (\text{thermal) de Broglie length}$$

Thermal equation of state:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V}$$



**(Helmholtz) Free Energy
of Deformation:**



$$F(\{\lambda_i\}) \sum_{Top} w_{Top} \cdot F_{Top}(\{\lambda_i\})$$

Macroscopic observable
Free Energy.

a priori probability
of the topology '**Top**'.

Free Energy of a network
with the topology '**Top**':

Exactly where the crosslinks come and how they are spaced along the chains is beyond the control of processor !

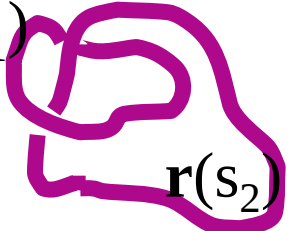
Sir Sam F. Edwards



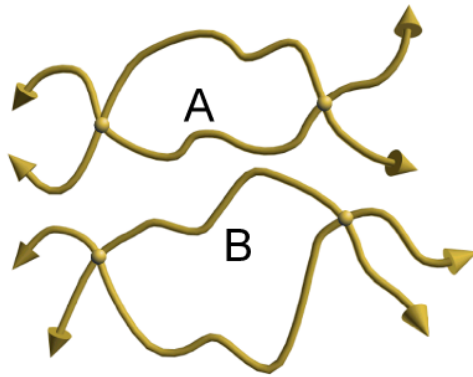
$$Z_{Top}(\{\lambda_i\}) = \int_{\text{fixed Topology}} D[\mathbf{r}(s)] \exp\left(-\frac{H(\lambda \mathbf{r}(s))}{kT}\right)$$



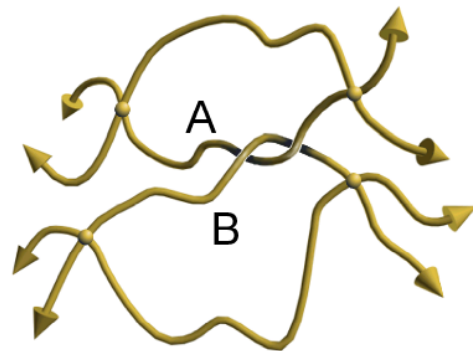
$$Z_{Top}(\{\lambda_i\}) = \int_{\text{fixed Topology}} D[\mathbf{r}(s)] \exp\left(-\frac{H(\lambda \mathbf{r}(s))}{kT}\right) \cdot \delta[\dots\dots]$$

$n=1$ 

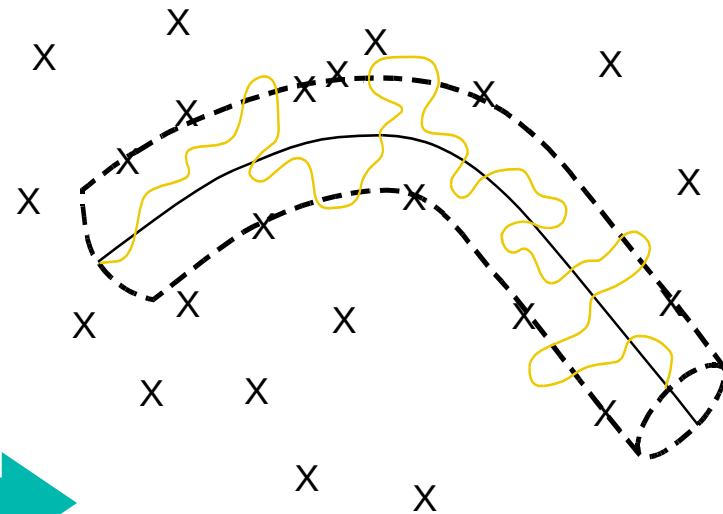
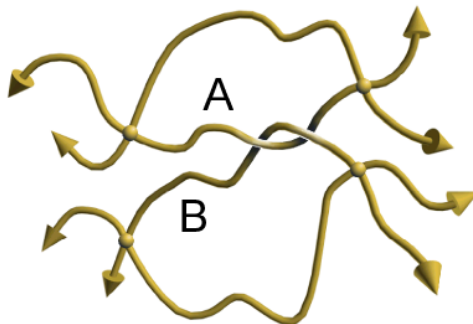
$$\delta\left[\frac{1}{4\pi} \text{Inv}(\mathbf{r}(s_1), \mathbf{r}(s_2)) - n\right] = \frac{1}{2\pi} \int e^{i \cdot g \cdot \left[\frac{1}{4\pi} \text{Inv}(\mathbf{r}(s_1), \mathbf{r}(s_2)) - n\right]} dg$$



Chains A, B
uncrosslinked



Chains A, B are
cross-linked in such
a way that their
topological
relationship with
each other cannot
change.



Schematic representation of a
network chain in a tube.

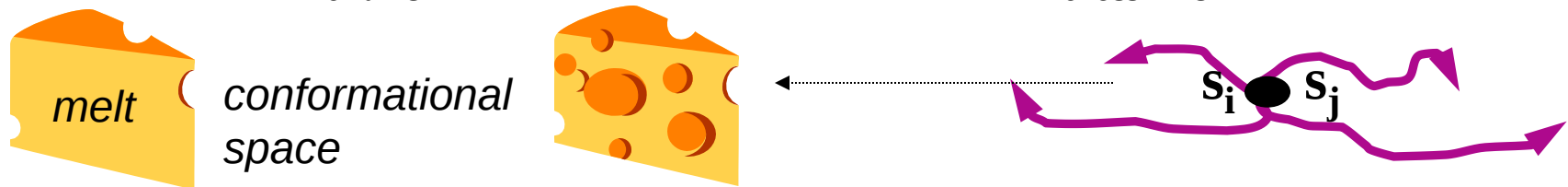
The tube diameter is given by the
mean spacing of the topological
constraint centers, i.e., cross-links
and entanglements, indicated as
crosses.

$$F_{Top}(\{\lambda_i\}) = kT \cdot \log Z_{Top}(\{\lambda_i\})$$

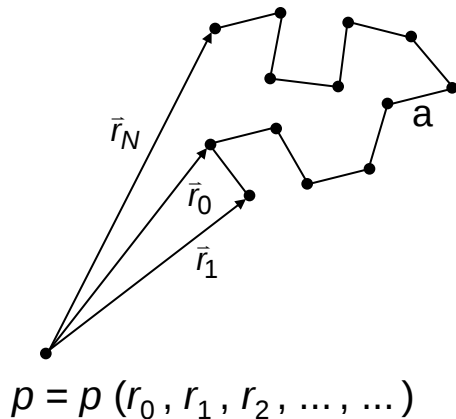
canonical partition integral

$$Z_{Top}(\{\lambda_i\}) = \int_{\substack{\text{fixed} \\ \text{Topology}}} D[\mathbf{r}(s)] \exp\left(-\frac{H(\lambda \mathbf{r}(s))}{kT}\right)$$

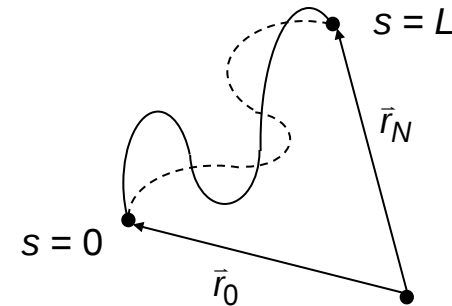
$$w_{Top}(\mathbf{r}(s)) \sim \prod_{\text{chains}} \exp\left(-\frac{H(\mathbf{r}(s))}{kT}\right) \delta \mathbf{r}(s) \prod_{\text{crosslinks}} \delta(\mathbf{r}(s_i) - \mathbf{r}(s_j))$$



Wahrscheinlichkeitsverteilung eines Polymeren in 3-Dimensionen:



Limes der
stetigen Kette



Konformationen $\hat{=}$ Anzahl der Pfade
($p = p(\vec{r}(s))$ ist jetzt ein Funktional)

Analoge Beschreibung der „Bewegung“ eines Quantenteilchens der Masse m von Punkt A nach B in der Zeit t (R. Feynman):

$$p[A/B] \sim g(t_B - t_A) e^{\frac{i}{\hbar} S_{cl}(A,B)}$$

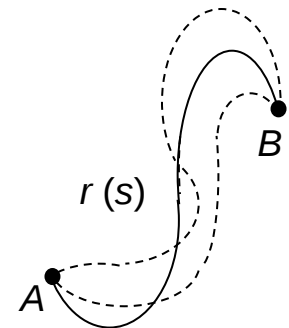
S_{cl} : Minimale klassische Wirkung, i.e. $\delta S = 0$
(Hamilton - Prinzip):

$$S_{cl} = \int_{t_A}^{t_B} L(r(t), \dot{r}(t)) dt \quad L = T(\dot{r}) - U(r)$$

$$s \hat{=} it, \quad i = \sqrt{-1}$$

$$a \hat{=} 1/m$$

Klassischer Pfad $r(t)$:

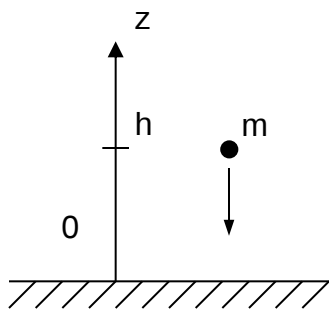


Die Quantenmechanik erlaubt viele Pfade.

Euler - Lagrange Gleichung: kanonische Mechanik

$$\frac{\delta L(r(t))}{\delta r(t)} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} - \frac{\partial L}{\partial r} = 0$$

Beispiel: Freier Fall einer Masse m im Gravitationsfeld mit Beschleunigung g :



$$t = 0 : z = h \quad \dot{z} = 0$$

$$L(z, \dot{z}) = \frac{m}{2} \dot{z}^2 - mgz$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{z}} = m\ddot{z}; \quad \frac{\partial L}{\partial z} = -mg;$$

$$m\ddot{z} + mg = 0$$

$$\ddot{z} = -g;$$

$$\int \Rightarrow \dot{z} = -g \cdot t + c_1$$

$$\int \Rightarrow z(t) = -\frac{g}{2} t^2 + c_1 t + c_2$$

$$\dot{z}(0) = 0 \rightarrow c_1 = 0$$

$$z(0) = c_2 = h$$

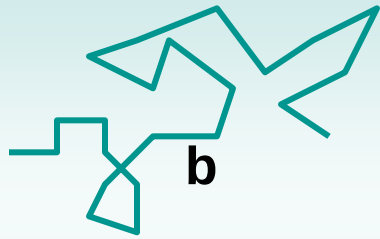
Lösung:

$$z(t) = h - \frac{g}{2} t^2$$

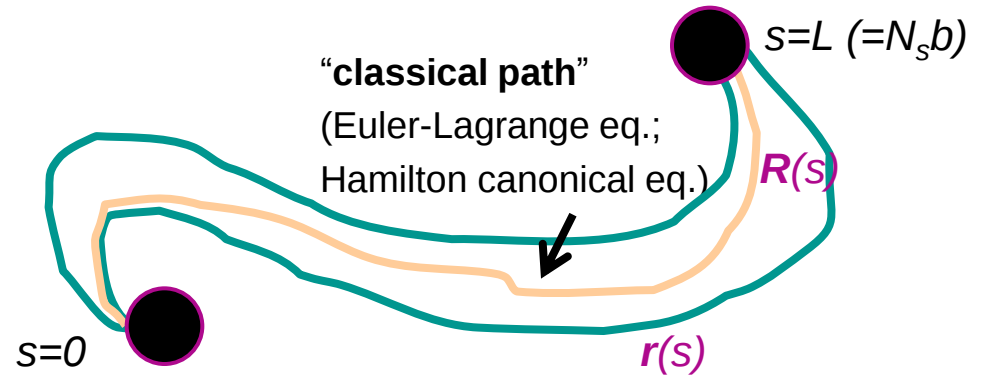
$$\dot{z}(t) = -gt$$

$$z(T) = 0 \rightarrow T = \sqrt{2h/g}$$

$$\dot{z}(T) = -gT = -\sqrt{2gh} = -v$$



Gaussian coil
 b = (Kuhn's) statistical
segment length



polymers $\leftrightarrow$ paths of quantum particles (R. Feynman)

arc length $s \leftrightarrow i \cdot t \quad i = \sqrt{-1} ; t = \text{time}$

step length $b \leftrightarrow \frac{\hbar}{m} ; m = \text{mass}$

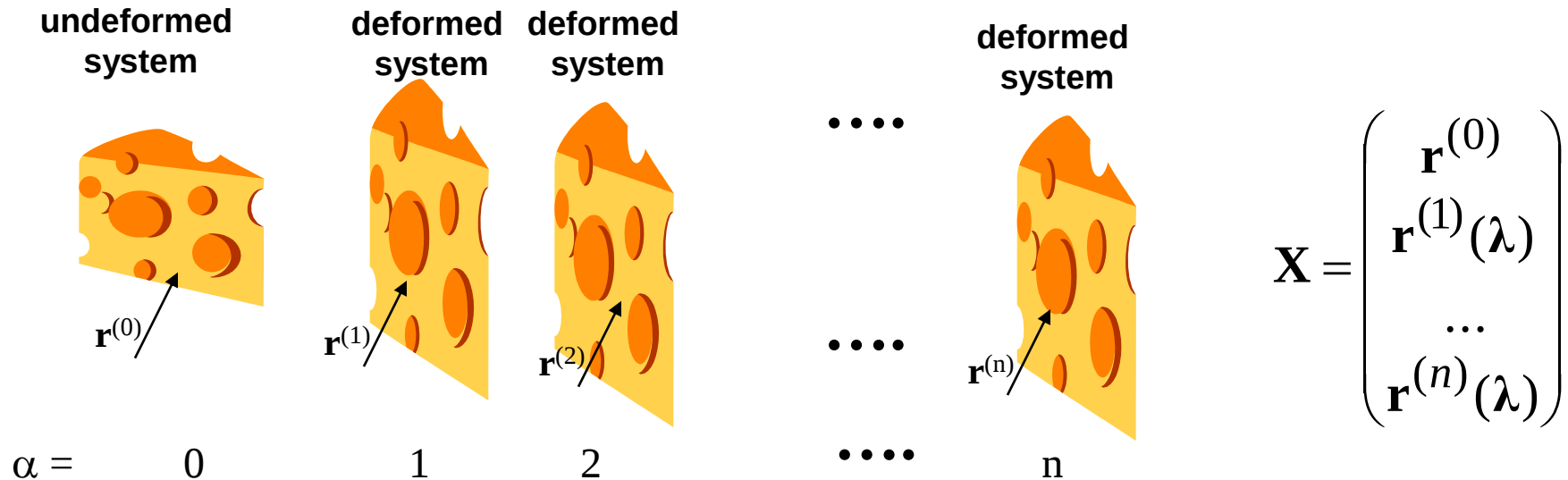
Hamiltonian:

$$\frac{H}{kT} = \underbrace{\frac{3}{2b} \int_0^L ds \left(\frac{\partial \vec{r}(s)}{\partial s} \right)^2}_{\text{Gaussian nature of the polymers}} + \underbrace{\sum_{i=x,y,z} \int_0^L ds \Omega_i^2 (r_i(s) - R_i(s))^2}_{\text{harmonic (tube-like) constraints of conformation } r(s)}$$

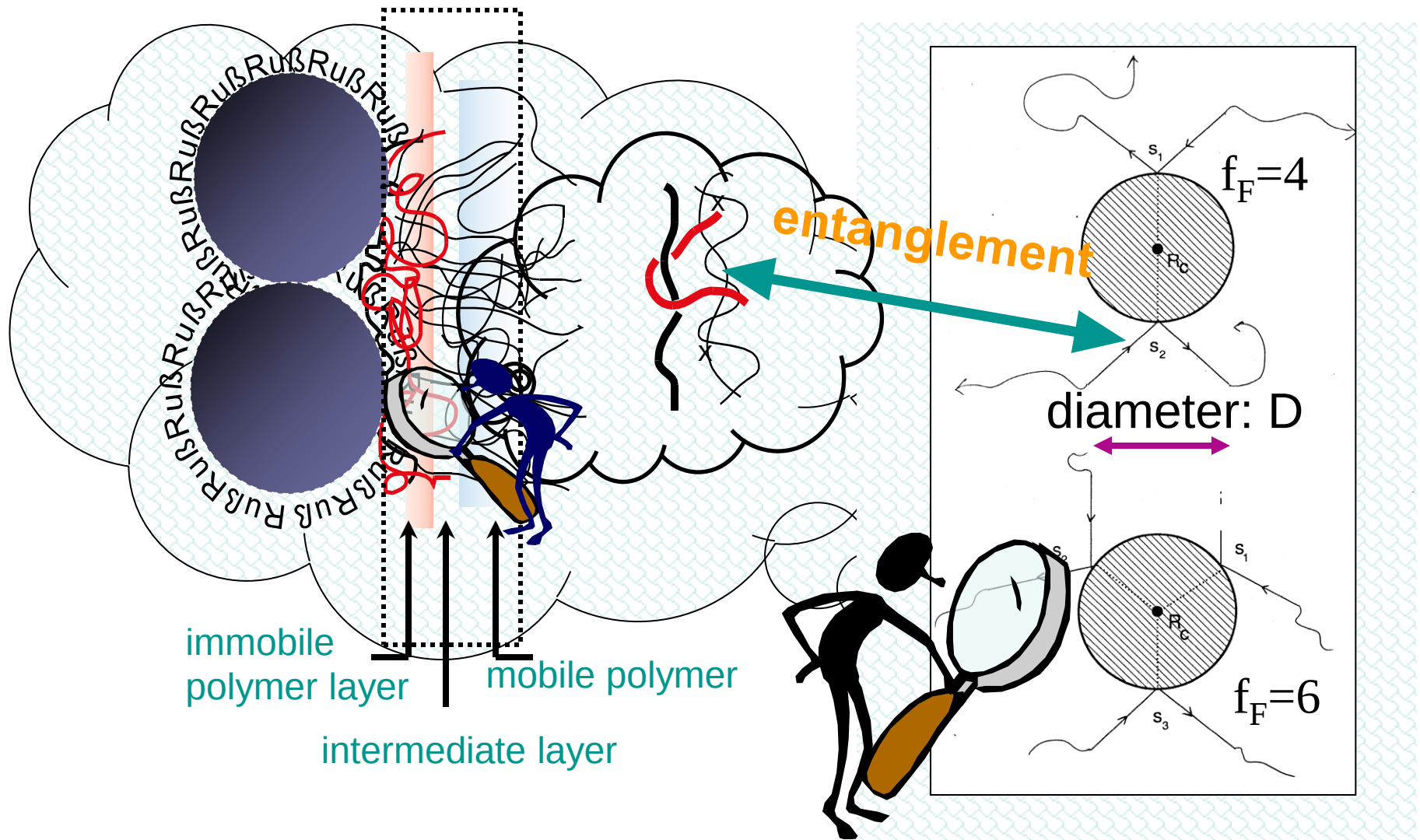
Gaussian nature of the polymers

harmonic (**tube** - like) constraints
of conformation $r(s)$

$$\langle \log Z \rangle = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{d}{dn} \langle Z^n \rangle \Rightarrow \lim_{n \rightarrow 0} \frac{d}{dn} \left\langle \prod_{\alpha=1}^n Z^{(\alpha)} \right\rangle$$



**Replica trick for the statistical thermodynamics
of quenched systems
(polymer networks, spin glasses)**



(Helmholtz)
Free Energy
of the filled polymer
network.

$$F = -k_B T \lim_{n \rightarrow 0} \frac{d}{dn} \log Z(n)$$

$$Z(n) = \int \prod_{\alpha=0}^n \delta \mathbf{R}^{(\alpha)}(s) \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{d\mu_c M_c!}{\mu_c^{M_c}} \cdot$$

$$\frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{d\mu_f M_f!}{\mu_f^{M_f}} \cdot$$

$$\exp \left\{ -\frac{3}{2b} \sum_{\alpha=0}^n \int_0^L ds \left(\frac{\partial \mathbf{R}^{(\alpha)}(s)}{\partial s} \right)^2 + Q^* \right\}$$

$$Q^* = \mu_c \int_0^L ds_1 \int_0^L ds_2 \prod_{\alpha=0}^n \delta(\mathbf{R}^{(\alpha)}(s_1) - \mathbf{R}^{(\alpha)}(s_2))$$

$$+ \mu_f \int_0^L ds_1 \dots \int_0^L ds_k \prod_{\alpha=0}^n \int_{V^{(\alpha)}} d\mathbf{R}_c^{(\varepsilon)}$$

$$\prod_{i=1}^k g_i^{(\alpha)}(\mathbf{R}_i^{(\alpha)}(s_i) - \mathbf{R}_c^{(\alpha)})$$

$$g_i(\mathbf{R}_i(s_i) - \mathbf{R}_c) = \prod_{\mu=x,y,z} \left(\frac{2}{\pi \varepsilon_\mu^2} \right)^2$$

$$\exp \left\{ -\frac{2}{\pi \varepsilon_\mu^2} (R_{i\mu}(s_i) - R_{c\mu}) \right\}$$

average size of filler particles

$$W_{el} = G_C \tilde{I}_1(2) + \frac{2G_N}{n} \tilde{I}_1(n)$$

$$\tilde{I}_1(n) = \sum_{\mu} b_{\mu} \quad b_{\mu} = (\lambda_{\mu}^n - 1)/n$$

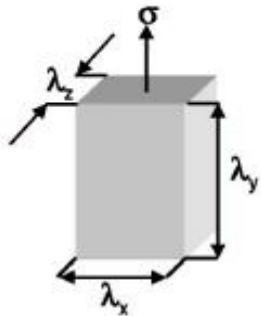
first invariant of generalized deformation tensor (Blatz, Tschoegl, Ogden)

$$b_{\mu\nu} = (B_{\mu\nu}^{n/2} - \delta_{\mu\nu})/n$$

$$B_{\mu\nu} = \sum_{\alpha} \frac{\partial x_{\mu}(t)}{\partial x_{\alpha}(0)} \frac{\partial x_{\nu}(t)}{\partial x_{\alpha}(0)}$$

G.Heinrich, E. Straube, G. Helmis:
Adv. Polym. Sci. Vol. **85**, 1988

Finger's deformation tensor



Dehnungs-Invarianten

$$I_1 = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2$$

$$I_2 = \lambda_x^2 \cdot \lambda_y^2 + \lambda_y^2 \cdot \lambda_z^2 + \lambda_x^2 \cdot \lambda_z^2$$

$$I_3 = \lambda_x^2 \cdot \lambda_y^2 \cdot \lambda_z^2 = 1$$

elastisch speicherbare Energie eines inkompressiblen Mediums

$$W = \sum_{i,j=0}^{\infty} c_{i,j} \cdot (I_1 - 3)^i \cdot (I_2 - 3)^j$$

für uniaxiale Deformation gilt:

$$\lambda = \lambda_y \text{ und } \lambda_x = \lambda_z = \lambda^{-\frac{1}{2}}$$

$$I_1 = \frac{2}{\lambda} + \lambda^2$$

$$I_2 = 2\lambda + \frac{1}{\lambda^2}$$

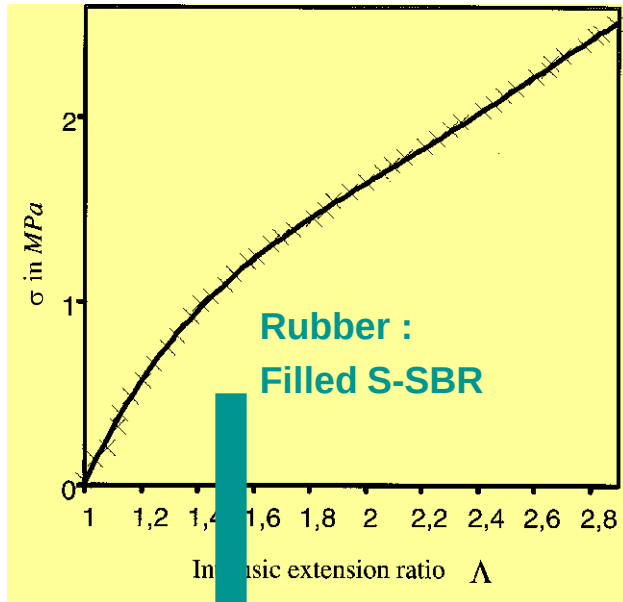
mit $\sigma = \frac{dW}{d\lambda}$ und der Näherung

$$W \approx c_{10}(I_1 - 3) + c_{01}(I_2 - 3)$$

$$\sigma = 2 \left(c_1 + \frac{c_2}{\lambda} \right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

c_1 : Mooney-Rivlin Konstante (= c_{10})

c_2 : Mooney-Rivlin Konstante (= c_{01})



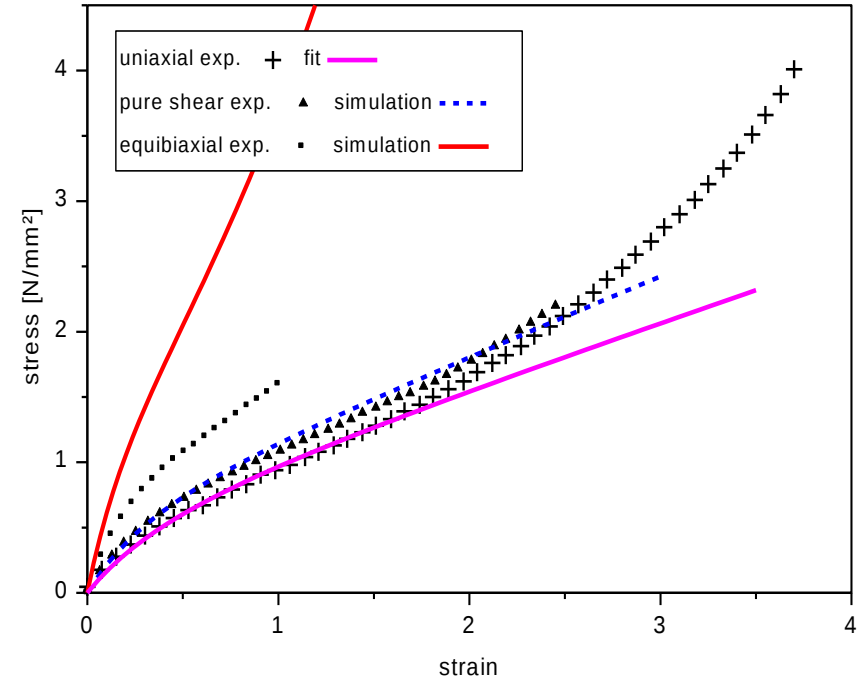
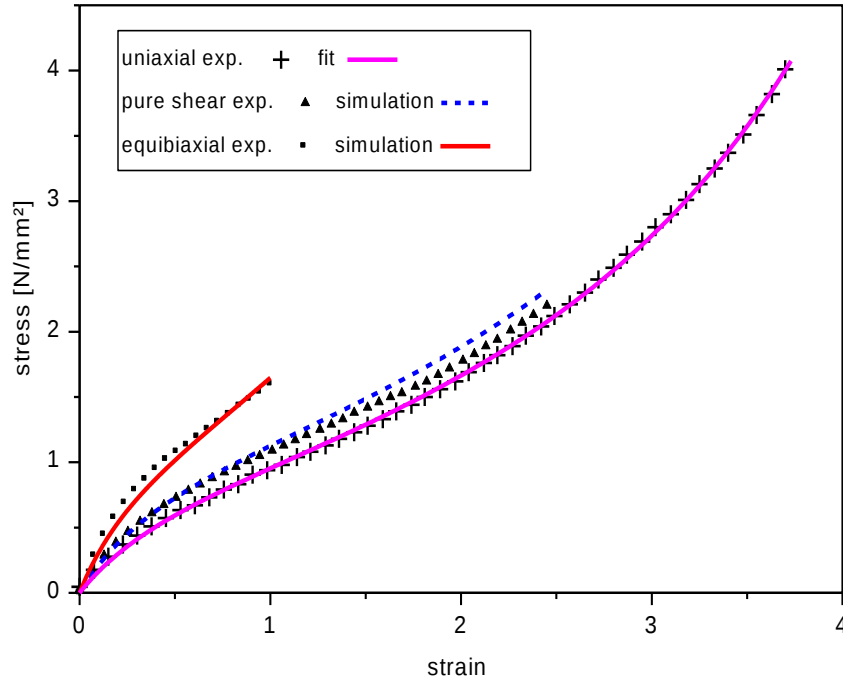
**Molecular
fitting with
 W_{el}**

Input: $T = 300 \text{ K}$; $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$;
 M_n (primary chain) $\approx 10^5 \text{ g/mol}$; $f = 4$;
 $M_{stat} \approx 60 \text{ g/mol}$
 $b \approx 0,6 \text{ nm}$
 α (start value) = 0,3 (limited chain extensibility)

Results:

- $G_c = 0,577 \text{ MPa}$ $G = G_c + G_e$
- $G_e = 0,583 \text{ MPa}$
- network chains per volume : $0,17 \text{ nm}^{-3}$
- cross - links per volume : $0,10 \text{ nm}^{-3}$
- $M_c \approx 3448 \text{ g/mol}$
- front factor $A \approx 0,77$

- tube diameter d_o : $d_o/R_c \approx 0,35$
- nw. chain size: $R_c \approx 4.55 \text{ nm}$
- constraint release : $\beta \approx 1$
- effective filler fraction : $\phi_{eff} \approx 0,4$

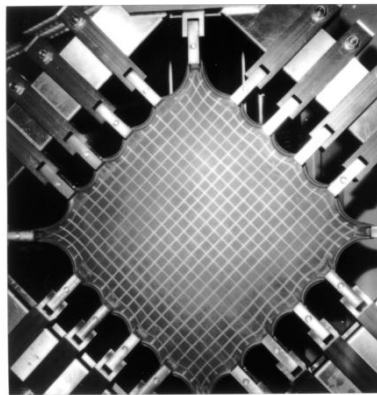


non-affine tube model

$$G_C = 0.43 \text{ MPa}$$

$$G_e = 0.2 \text{ MPa}$$

$$n_e/T_e = 68$$



Mooney-Rivlin

$$C_1 = 0.25 \text{ MPa}$$

$$C_2 = 0.05 \text{ MPa}$$

M. Klüppel (DIK Hannover)

COMPARISON OF HYPERELASTIC MODELS FOR RUBBER-LIKE MATERIALS 847

TABLE I
LIST OF THE TWENTY MODELS COMPARED IN THE PRESENT PAPER SORTED BY THE
YEAR OF PUBLICATION (N.M.P. STANDS FOR THE NUMBER OF MATERIAL PARAMETERS)

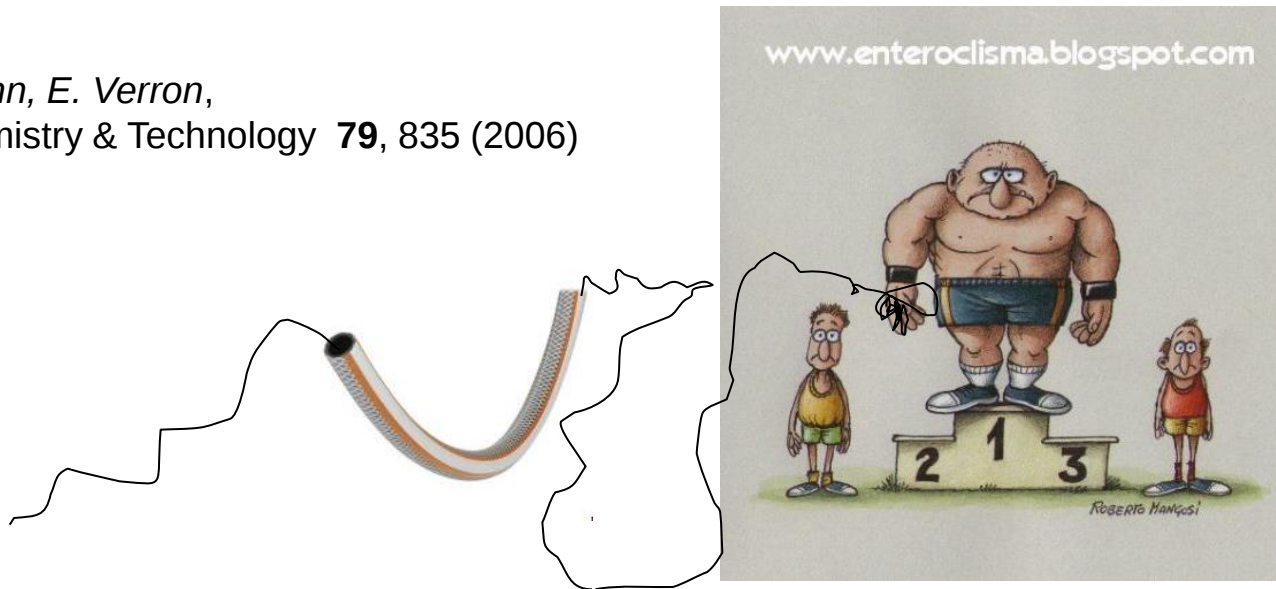
Model	Year	N.m.p	Parameters	Eqs.
X Mooney	1940	2	C_1, C_2	(21)
X Neo-Hookean	1943	1	$nkT/2$	(37)
3-chain	1943	2	$nkT/2, N$	(28)
Ishihara	1951	3	C_{10}, C_{01}, C_{20}	
Biderman	1958	4	$C_{10}, C_{01}, C_{20}, C_{30}$	
Gent and Thomas	1958	2	C_1, C_2	
Hart-Smith	1966	3	G, k_1, k_2	
Valanis and Landel	1967	1	μ	
X Ogden	1972	6	$(\mu_i, \alpha_i)_{i=1,3}$	
Haines-Wilson	1975	6	$C_{10}, C_{01}, \dots, C_{30}$	
Slip-link	1981	3	$N_c kT, N_g kT, \eta$	(42)
Constrained junctions	1982	3	$C_{10}, kT\mu/2, k$	(44)
van der Waals	1986	4	G, a, λ_m, β	(43)
8-chain	1993	2	C_e, N	(45)
Gent	1996	2	E, I_m	(35)
Yeoh and Fleming	1997	4	A, B, C_{10}, I_m	(36)
Tube	1997	3	G_c, G_e, β	(46)
Extended-tube	1999	4	G_c, G_e, β, δ	(47)
Shariff	2000	5	$E, (\alpha_j)_{j=1,4}$	(28)
Micro-sphere	2004	5	μ, N, p, U, q	(49), (51)

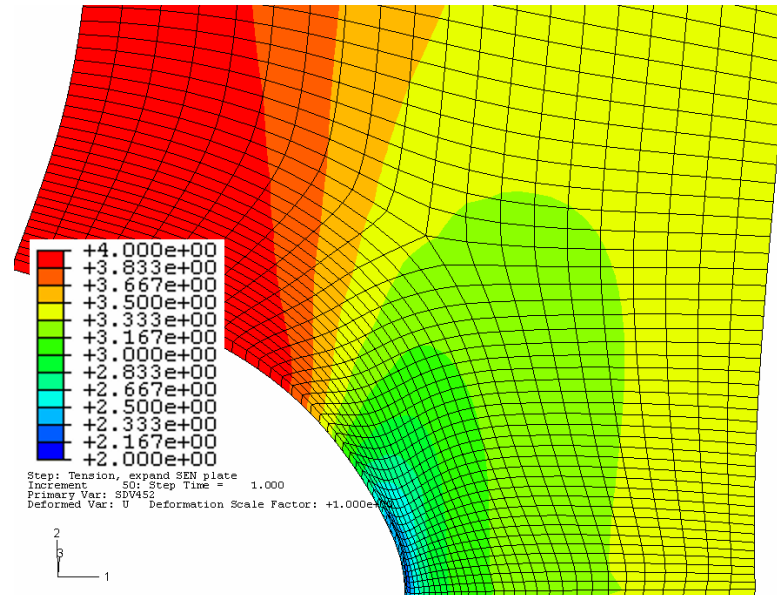
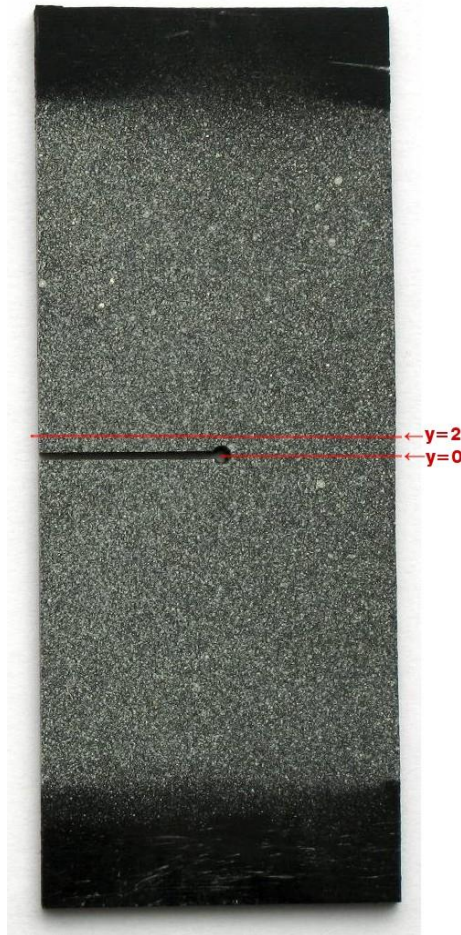


CONCLUSION

This ranking leads to some remarks. First, only four models are revealed able to fit all experimental data considered here: the extended-tube,⁵⁴ Shariff,³¹ micro-sphere⁵⁵ and Ogden¹⁹ models. Among them, only the first three ones admit the same material parameters for both data sets. These three models are recent and they are not widely used in industrial context. The best model is the extended-tube model because it involves only four parameters and its derivation is physically-motivated. The Ogden model is older and is classically used for finite element simulations. It is quite efficient but its six material parameters necessitate a large experimental database to be fitted.

G. Marckmann, E. Verron,
Rubber Chemistry & Technology **79**, 835 (2006)





SEN tensile specimen, CB-filled EPDM:

- (a) photograph of prepared specimen, strains are evaluated along the indicated paths;
- (b) stress softening expressed by the averaged amplification factor for a nominal tensile strain $\varepsilon_y = 0.5$

H. Lorenz, M. Klüppel, G.H., submitted to RCT





**Thank you for
your attention!**