

Polymeerfysika, terugblik op 22 jaar Twente

Afscheidcollege
12 oktober 2007

door
Prof.dr.ir. L.C.E. Struik

Polymeerfysika, terugblik op 22 jaar Twente*) Geachte aanwezigen,

Twee en twintig jaar geleden vroeg een van mijn TNO-bazen, Wim Koumans of ik part-time hoogleraar wilde worden in Twente. Hij had alles al geregeld met Jan Schuyer, ik hoefde alleen maar ja te zeggen.

Dat heb ik om de volgende redenen gedaan:

1. *Networking*. TNO is in de jaren dertig opgericht als een soort brug tussen academische wereld en maatschappij, een transfer punt *avant la lettre*. Het initiatief kwam van een commissie voorgezeten door de grote Prof. Lorentz en later Prof. Went. Gezien deze TNO-doelstelling lag ja zeggen voor de hand.
2. *Werving personeel*. Ik was toen directeur van een aantal TNO instituten en wij hadden behoefte aan jonge onderzoekers; die vang je het beste door tussen de studenten en promovendi te gaan zitten, dacht ik.
3. *Concurrentie*. Wij kwamen de “ondernemende universiteit” steeds vaker tegen als lastige en soms vervelende concurrent. Ook hier was de gedachte: “join them”.
4. *Kennisoverdracht*. Bij TNO had ik vanaf 1962 gewerkt aan de materiaalkundige aspecten van polymeren, kunststoffen, rubbers, etc.. De aanpak was omstreeks 1950 geïnitieerd door Staverman, Heijboer en Schwarzl; de laatste is tot mijn vreugde hier aanwezig. De expertise was nagenoeg afwezig op de Nederlandse universiteiten; het leek me zinvol die kennis over te gaan dragen.
5. *Onderzoek*. Vanaf midden jaren 70 was ik steeds meer het management in gedreven, overigens niet tegen mijn zin. Echter, in mijn onderzoek van de jaren daarvoor waren een paar hardnekkige, vrij fundamentele problemen blijven liggen (losse eindjes). Ik dacht: een dag in de week op de universiteit verhoogt de kans die op te lossen.

We zullen deze 5 punten nalopen en kijken wat er van geworden is.

1. *Networking*. Hier is veel meer uit gekomen dan ik had verwacht. Kort na mijn komst in Twente bleken verschillende universiteiten de markt op te gaan met polymeer cursussen. Dat werd nog aangezwengeld door DSM die veel nieuwe onderzoekers had aangenomen en deze wilde bijscholen in het

*) Uitgebreide versie van afscheidscollege op 12 oktober 2007; wordt gepubliceerd in Eur. Polym. J.

polymeren vak; het mocht een centje kosten. Alle vliegen kwamen op de stroop af en de gevolgen laten zich raden. Kurt von Morgen (DSM), Hans Krak (Shell), Piet Lemstra (TUE) en ik hebben toen het initiatief genomen tot oprichting van de stichting Polymeer Technologie Nederland, PTN. Deze zou opleiding en onderzoek van de kennisinstellingen gaan coördineren en afstemmen met de industrie. Deze stichting bestaat nu ca. 20 jaar en heeft zijn nut bewezen.

Kort daarna werd gevraagd of ik mee wilde doen in de Advies Groep Materialen (AgM). Materialen waren toen “in” en de AgM moest de regering adviseren over gebieden als: metalen, bouwmaterialen, polymeren, keramiek, constructie materialen, functionele materialen, etc.. In de groep zaten mensen uit de industrie en de kennisinstellingen. De universitaire wereld was vertegenwoordigd door drie hoogleraren, merkwaardigerwijs allen van de UT: Ben Kolster voor de metalen, Ton Burggraaf voor de technische keramiek en ikzelf voor de polymeren. Snel kwam de vraag: hoe weeg je het belang van de verschillende gebieden tegen elkaar af? Na moeizame discussies werd als criterium gekozen: hoe groot is het industriële belang in Nederland, nu en in de toekomst en in welke mate is de kennisinfrastructuur afgestemd op dit belang. Voor mijn gebied, de polymeren kwamen we tot duidelijke conclusies. Dit gebied bestrijkt de kunststoffen, rubbers, vezels, composieten, coatings, lijmen, kitten, folies en schuimen. Het bleek een van de grootste industriële activiteiten in Nederland te zijn, qua omzet groter dan de landbouw, de metalen en meer dan 100 groter dan de technische keramiek. De universitaire inspanning was in verhouding gering; er was zeker geen eigen ministerie of universiteit zoals bij de landbouw. De conclusie luidde dus: begin met een verdubbeling en richt de aandacht vooral op de materialen die de industrie nu en in de toekomst maakt, niet primair op de exoten. En richt je vooral op basiskennis; producten ontwikkelen kan de industrie zelf en beter. Het rapport werd uitgebracht in 1991.

Vrij snel daarna kwam minister Wijers met zijn initiatief van de topinstituten. Jan Zuidam (DSM) en ik zagen hierin een uitgelezen kans om het AgM advies te gaan uitvoeren en een polymeren instituut op te tuigen. Jan deed het lobby werk in de z.g. Research Club van de grote Nederlandse bedrijven, ik in de technologiecommissie van VNO/NCW. Daar kwam natuurlijk dezelfde vraag aan de orde als in de AgM; met enige moeite is het gelukt de commissie zover te krijgen de criteria van de AgM over te nemen.

Piet Lemstra en ik hebben een business plan gemaakt en verdedigd, de stichting opgericht, statuten geschreven en de zaak afgestemd met de kennisinstellingen. Wij zijn veel dank verschuldigd aan o.a. Dick Medema en Laurent Nelissen van PTN, Hans Chang (FOM), Koen Wapenaar (TNO), Klaas Kuin (Océ) en Henk de Wilt (toenmalig vz. CvB TUE) die ons hierbij geholpen hebben. In 1997 ging het DPI (Dutch Polymer Institute) van start. Ik ben een aantal jaren voorzitter van het bestuur geweest en na mijn pensionering bij DSM nog 2 jaar directeur van het instituut. De laatste 5 jaar heb ik me er niet meer mee bemoeid; binnenkort wordt het 10 jarig bestaan gevierd; ik hoop dan te vernemen hoe de zaak er voor staat.

Ten slotte, in de jaren 90 was het imago van polymeren en vooral kunststoffen ronduit slecht: desastreus voor het milieu, symbolen van de wegwerpmaatschappij, verspilling van fossiele grondstoffen, enz.. Mijn kinderen hoorden dat op school en ik in de kerk. Ik werd gevraagd om een aantal symposia over dit onderwerp voor te zitten en raakte er zo bij betrokken. Al snel kwam ik tot de conclusie dat deze onzin moest ophouden: het grootschalig gebruik van polymeren heeft n.l. een positief i.p.v. een negatief ecologisch effect. Kunststoffen verbruiken inderdaad olie; voor elke kg kunststof is ca. 1.5- 2 kg ruwe olie of andere fossiele grondstof nodig. Maar in veel belangrijke toepassingen besparen ze een veelvoud van hun gewicht aan olie; denk aan transportmiddelen, thermische isolatiematerialen, verpakking van levensmiddelen waardoor niet 30 % verloren gaat door bederf, etc.. Stoppen met polymeren zal het verbruik van fossiele grondstoffen waarschijnlijk vergroten. Daarnaast zijn veel nuttige producten nauwelijks denkbaar zonder polymeren: elektrische isolatie, autobanden, textiel, moderne elektronica, bescherming van metalen en hout tegen corrosie en rot, etc.. Ten slotte kun je de kunststoffen na gebruik recyclen, omzetten in energie of in nieuwe grondstoffen voor de chemie. Als je dat doet is de milieubalans duidelijk positief. Samen met anderen ben ik mij dus gaan inspannen om het imago van kunststoffen op te krikken.

Ten slotte heb ik Edu Schöen van DSM gestimuleerd in projecten om kunststof afval op grote schaal om te zetten in een erkend schone secundaire brandstof voor elektriciteit centrales, hoogovens, cement ovens, en dat met een positieve verkoopprijs. Er draait reeds enige jaren een 30.000 tons fabriek in Roermond en over een verdere licentiering van de kennis wordt momenteel onderhandeld. Over het afschaffen of verbieden van polymeren hoor ik niet veel meer.

Tot zover de networking; die heeft veel meer opgeleverd dan ik in 1985 had verwacht. Mijn benoeming hier heeft er sterk aan bijgedragen dat ik bij deze ontwikkelingen betrokken raakte.

2. Werving. Daar is weinig van gekomen. Na enkele jaren ging ik naar DSM en daar was o.a. door Herman de Rooy een uitstekend apparaat voor scouting en werving opgebouwd. Tientallen onderzoekers hadden intensief contact met een groot aantal universitaire groepen en deden wat ik van plan was te doen; overbodig dus.

3. Concurrentie. Heeft goed gewerkt, ten minste voor de 3 jaar die ik nog bij TNO zat. Wat er daarna gebeurde onttrok zich aan mijn waarneming.

4. Kennisoverdracht. Ik heb 20 jaar met plezier college gegeven en de eerste tien jaar met Reinoud Gaymans en Jan Ingenhousz (neef Jan) een flink aantal afstudeerders en promovendi begeleid. Mijn rol was bescheiden: zij initieerden en leidden de projecten, ik was de kritische begeleider. Toen de werktuigbouw faculteit de polymerengroep afbouwde, droogde de stroom studenten voor mijn vak een beetje op. Toen later de meeste studenten van Scheikunde kwamen, moest ik delen van het college schrappen omdat de wiskundige bagage van de studenten ontoereikend was. Het is niet zo dat men de foefjes van het integreren en differentiëren niet geleerd heeft. Wat vaak ontbreekt is de vaardigheid wiskunde net zo moeiteloos te gebruiken als een timmerman zijn hamer.

Het begon dus met vooral werktuigbouwers. Ik wilde hen duidelijk te maken waarom polymeren zich gedragen zoals ze zich gedragen. Ik probeerde me aan te passen aan hun denkwereld en gebruikte een model waarin de moleculen door bolletjes en de intermoleculaire krachten door veertjes worden voorgesteld, niet-lineaire veren wel te verstaan. Dit model stamt uit de metaalkunde en werd rond 1900 ontwikkeld door o.a. Grüneisen¹). Als je een materiaal vervormt verplaatsen de moleculen zich t.o.v. elkaar. Dit wordt tegengewerkt door de krachten tussen de moleculen. Bij ongeoriënteerde polymeren zijn dit vooral de zwakke v. d. Waals krachten, daarom zijn kunststoffen zo slap vergeleken met staal, beton of glas. Ik begon met het simpele model van een Lennard-Jones 6/12 potentiaal tussen twee bolletjes, breidde dat uit naar drie en meer bolletjes en door middeling kom je dan uit bij het gedrag van een amorfe stof: vast bij lage en een vloeibaar bij hoge temperatuur. Daarna werd het model uitgebreid naar polymere ketens. We komen daar straks op terug.

Eerst enkele algemene opmerkingen t.a.v. het onderwijs:

1. Het geven van het college heeft er in feite toe geleid dat een groot deel van de eerder genoemde losse eindjes zijn weggewerkt. Ik wilde een samenhangend verhaal vertellen en werd dus gedwongen de problemen op te lossen die in de jaren 70 waren blijven liggen. Onderwijs kan dus een forse impuls geven aan onderzoek, dat hoor je niet zo vaak.

2. Mijn doel was het verklaren van het gedrag van vaste organische polymeren. Ik heb er anorganische en organische niet-polymere glazen bijgehaald, metaalkunde, rubberelasticiteit, uitzettingsgedrag en visceus gedrag van vloeistoffen, enz. , niet voor de aardigheid maar omdat het nodig was. Ik heb de studenten daarmee duidelijk proberen te maken: als je later in onderzoek terecht komt, stel je dan zo breed mogelijk op; binnen je sub-sub discipline kom je niet ver. Geen provincialisme dus.

3. Als voorbeeld van provincialisme²⁾: kunststoffen zijn nogal onstabiel, ze trekken spontaan krom, krimpen, vervormen, etc. Dit komt o.a. door de vormgevingsstap waarin het materiaal wordt geblazen, verstrekt, gespuitsgiet, etc.. Het min of meer zachte materiaal wordt in een vorm geforceerd en die vormgevingskrachten laten zich gelden tijdens de gebruikperiode van het product, ook als ze allang verdwenen zijn. *Materialen hebben, net als wij, een geheugen*. Eind jaren 60 heb ik dit uitgebreid onderzocht³⁾. De instabiliteit bleek bepaald door de mate waarin het materiaal onder belasting kruipt of bij dynamische belasting dempt. Kort gezegd: krimp is kruip t.g.v. van inwendige spanningen. Voor precisie producten moet je dus polymeren gebruiken met een geringe kruip of lage demping, b.v. polycarbonaat; dat materiaal is, wat dit betreft, veel beter dan PMMA (plexiglas). Meestal gaat dimensie instabiliteit gepaard met een zelfde instabiliteit in allerlei andere eigenschappen: b.v. elektrische of optische. Nu was men in die tijd op allerlei plaatsen (universiteiten / industrie) druk bezig met niet-lineair optische (NLO) polymeren. Men brengt optisch actieve groepen in een polymeer, richt deze groepen bij hoge temperatuur, vriest de oriëntatie in door afkoeling en hoopt dan dat deze gedurende lange tijd stabiel blijft. De instabiliteit in de ingevroren oriëntatie van de NLO moleculen is natuurlijk nauw verwant met die in de dimensies van plastic vormstukken. Stabiele NLO polymeren krijg je dus niet op basis van PMMA, nu net het materiaal waaraan veel NLO onderzoek werd gedaan. Verkeerde materiaalkeuze dus; voorhanden kennis uit de vormstukken wereld werd niet gebruikt (te ver weg²⁾); voor details verwijst ik naar het proefschrift van Piet Klaase⁴⁾.

4. Ten slotte heb ik de studenten proberen duidelijk te maken dat het gedrag van polymere materialen onder normale gebruiksomstandigheden sterk tijdsafhankelijk is, veel meer dan bij glas, beton of staal. We leerden op school dat materialen bij kleine belastingen vervormen volgens de wet van Hooke (1678): de vervorming is evenredig met de belasting. Onder andere Kohlrausch liet rond 1860 zien dat dit slechts een benadering is, er zijn duidelijke tijdseffecten. Maar voor de klassieke materialen zijn de afwijkingen onder normale gebruiksomstandigheden gering. De filosofie bleef dus gebaseerd op de wet van Hooke; de tijdsafhankelijkheid werd gezien als vervelend bij-effect waarvoor je corrigeert. Deze filosofie gaat voor polymere materialen echter niet op omdat de tijd- of frequentie-effecten dominant zijn. Ik had het geluk af te studeren in iets dat dicht aan lag tegen de regeltechniek. Daar heb je hetzelfde: systemen hebben massa's, veerconstanten, wrijving, terugkoppelingen, etc. en vertonen een principieel tijdsafhankelijk gedrag. Regeltechnici en elektronici hebben al lang geleerd hiermee om te gaan; het gereedschap is ruim 100 jaar geleden ontwikkeld door Boltzmann, Heaviside, e.a.. Maar wat elke goede HBO-er in de elektro- of regeltechniek moeiteloos doet is op ons gebied nog steeds een probleem, vooral weer vanwege de benodigde wiskunde. Ik heb hieraan in mijn colleges vrij veel tijd besteed en de studenten ingepeperd: als je een polymeereigenschap niet expliciet schrijft als tijdsfunctie ben je te simpel bezig en maak je het jezelf alleen maar moeilijk. Twee voorbeelden.

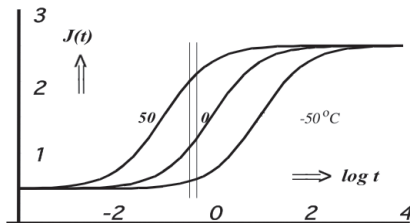


Fig.1 Kruipcompliantie $J(t)$ vs $\log t$ bij drie verschillende condities, hier -50 , 0 en 50 °C; schematisch**).

Het eerste voorbeeld, Fig. 1 betreft de kruipcompliantie $J(t)$; dat is de rek per eenheid van spanning als functie van de tijd bij een aangelegde spanning die constant is. $J(t)$ is gegeven als functie van de logaritme van de belastingstijd voor 3 condities, hier drie temperaturen, maar het kunnen evengoed drie vochtigheidsgraden, verouderingstoestanden of spanningsnivo's zijn. U ziet

**) $\log x = {}^{10}\log x$, de natuurlijke logaritme wordt aangegeven met $\ln x$.

dat in dit geval de condities vooral effect hebben op de snelheid van het proces, bij 50 °C loopt de zaak sneller dan bij 0 °C en daar weer sneller dan -50 °C. De begin en eindnivo's veranderen weinig. Hetzelfde bij veroudering: hoe ouder het materiaal, hoe trager de kruip. Als je deze veranderingen wilt verklaren zie je onmiddellijk waar je moet zoeken: in de snelheden en niet in de stijfheden. Je doet jezelf echt te kort als je de eigenschap niet expliciet opvat als tijdsfunctie. Dit blijkt zonneklaar uit Fig.1: als je je beperkt tot J waarden bij een vaste kruiptijd kijk je door het verticale kokertje omhoog. Je ziet wel iets veranderen maar over de oorzaak kom je niets te weten.

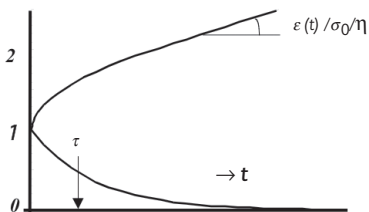


Fig.2. Verloop van $J(t) = \epsilon(t) / \sigma_0$ (σ_0 is constante spanning) en $G(t) = \sigma(t) / \epsilon_0$ (ϵ_0 is constante deformatie) vs. t , schematisch; de verticale as geeft $J(t) / J_0$ of $G(t) / G_0$.

Een tweede voorbeeld (Fig.2): de viscoelastische theorie verbindt de viscositeit van een stof (een vloeistof eigenschap) met de elastische modulus (een vaste stof eigenschap). Getekend is wat er gebeurt bij een constante opgelegde deformatie ϵ_0 : de spanning relaxeert volgens $\sigma(t) = \epsilon_0 G(t)$ waarin $G(t)$ de tijdsafhankelijke modulus voorstelt. Bij korte tijden gedraagt het materiaal zich als vaste stof met modulus G_0 ; omdat niet $G(t)$ maar $G(t) / G_0$ is gegeven begint de curve dus bij 1. Bij lange tijden is de modulus gelijk aan 0, d.w.z. het materiaal verzet zich niet meer tegen vervorming en is dus, per definitie, een vloeistof. Tijd τ is de tijd waarop de overgang van vast naar vloeibaar plaats vindt, in de figuur heb ik τ als halfwaardetijd getekend. Leg je een constante spanning σ_0 aan, dan ontstaat er kruip, de deformatie, $\epsilon(t)$ is gegeven door $\epsilon(t) = \sigma_0 J(t)$ waarin $J(t)$ de kruipfunctie voorstelt. Bij zeer korte tijden is de rek gegeven door $\sigma_0 J_0 = \sigma_0 / G_0$. Bij lange tijden heb je een constante reksnelheid en krijg je $\epsilon'(t) = d\epsilon/dt = \sigma_0 / \eta$ waarin η de viscositeit voorstelt. De theorie zegt nu dat $\eta = \int G(\xi) d\xi$ waarbij geïntegreerd wordt tussen 0 en ∞ . Voor simpele gevallen volgt dan $\eta = G_0 \tau$. Dus de viscositeit is de elasticiteitsmodulus van de vaste stof maal de tijd τ die nodig is om de vaste stof te laten instorten tot een vloeistof. Vloeistofgedrag en vaste stof gedrag zijn innig met elkaar verbonden en de verbindende factor is de tijd. Uit deze sim-

pele formule volgt trouwens direct een aardig resultaat. Voor organische materialen samengebonden door v.d. Waals krachten is $G_0 \approx 10^9$ Pa. Tijd τ kan niet kleiner zijn dan de vibratietijd van de moleculen van ca. 10^{-14} sec, dus de viscositeit van organische vloeistoffen heeft een onderlimiet van $10^9 \cdot 10^{-14} = 10^{-5}$ Pa s. Dit klopt uitstekend met het experiment. Dat het zinvol is zulke 150 jaar oude koek nog eens te presenteren blijkt uit het feit dat handboeken nog steeds veel lagere, onmogelijke, waarden voor de limiet viscositeit rapporteren⁵⁾. Dit voorbeeld laat ook zien dat een scheiding van sub-disciplines op basis van “vaste stof” en “vloeistof” zijn beperkingen heeft. Ten slotte heb ik dit voorbeeld gekozen omdat het een essentiële rol speelt in de rest van mijn verhaal: het onderzoek, als laatste punt van de checklist.

5. Onderzoek.

5.1. Probleemstelling. Reeds lang heb ik het gevoel gehad dat een aantal ogenschijnlijk weinig verwante verschijnselen onderling samenhangen met als samenbindende factor de glasovergang. Wat deze overgang is zal ik kort toelichten. Op school leerden we dat materie in drie toestanden voor komt: gas, vloeistof of vaste stof, en dat vaste stoffen vloeibaar worden door het smelten van de kristallen. Dit beeld is incompleet. Er zijn meer toestanden mogelijk, b.v. een vloeibaar kristal zoals in uw Liquid Crystal Displays. Een ander voorbeeld zijn de amorfe vaste stoffen waar ik mij mee bezig hield. Er is geen kristalrooster dus de vast-vloeistof overgang kan niet worden veroorzaakt door het smelten van kristallen. Door wat dan wel? Dat hebt U zo even gehoord: het onderscheid vast – vloeibaar is voor deze stoffen niet principieel, alleen een kwestie van tijd. Voor korte belastingstijden heb je een vaste stof, voor lange een vloeistof. Het instorten van de vaste stof noemen we de glasovergang en de temperatuur waarbij dit gebeurt de glas temperatuur T_g .

Het resultaat van het door het college gestimuleerde onderzoek is een theorie die de volgende verschijnselen kwantitatief verklaart:

- de glasovergang en de ligging van T_g
- de rond T_g optredende relaxatie volgens Kohlrausch, Williams en Watts, incl. de constante van $1/3$ bij T_g die ik in 1972 voor een zeer brede verzameling polymeren experimenteel gevonden had⁷⁾
- de enorme temperatuursafhankelijkheid van de relaxatiesnelheid en de viscositeit net boven T_g volgens Williams, Landel en Ferry, alsmede de Doolittle vergelijking
- de activeringsenergie van de viscositeit bij zeer hoge temperatuur
- de thermische uitzetting in de vloeistoffase
- de elastische constanten bij 0 K en de zwichtsterkte bij 0 K (bij zwicht

geeft het materiaal toe en deformeert het veel meer dan je volgens de elastische constanten zou verwachten; in de metaalkunde spreekt men dan van vloeï)

- het verloop van de zwichtsterkte en het activeringsvolume met de temperatuur
- de beperkte toepasbaarheid van de tijd - temperatuur superpositie
- een oplossing van de sinds 1948 veel bediscussieerde Kauzmann paradox
- een antwoord op de vraag of er beneden de experimentele T_g nog een thermodynamische T_g bestaat
- een fysische onderbouwing van het populaire vrije volume concept.

Dit alles volgt uit het model van de bolletjes gekoppeld door intermoleculaire v.d. Waals krachten. Alle genoemde grootheden worden bepaald door de bindingsenergie, d.w.z. voor laag moleculaire stoffen door de verdampingswarmte, voor polymeren door de cohesieve energie alsmede de energiebarrière voor rotatie van ketendelen. Zoals het hoort bevat de theorie geen aanpasparameters, het is alles of niets. Ze is verder uitgewerkt voor laag moleculaire stoffen (vast en vloeibaar) dan voor polymeren. Gedeeltes van de theorie staan in het college dictaat¹²⁾ of zijn eerder gepubliceerd; de samenhang werd pas recent gevonden. Het verhaal staat uitgebreid beschreven in deze gedrukte versie; in het afscheidscollege zal ik er in vogelvlucht overheen gaan.

Het belangrijkste probleem waarmee ik geworsteld heb is het vrije volume concept. Dat begon op mijn eerste werkdag bij TNO toen mijn toenmalige directe chef Leen van Beek mij opdroeg eens goed naar dit concept te kijken omdat het zeer veelbelovend was. Het werd geïntroduceerd in het begin van de vorige eeuw o.a. door Batschinsky⁶⁾ en Frenkel⁶⁾ en later zeer effectief toegepast door Doolittle⁶⁾ voor de verklaring van de viscositeit van allerlei vloeistoffen. Het concept is simpel. Stelt u zich een dansvloer voor, vol met mensen. Hoe meer mensen, hoe meer ze elkaar in de weg lopen en hoe kleiner de beweeglijkheid. Vrije ruimte, vrij volume heeft dus een groot effect op de beweeglijkheid; dat hadden de oude Grieken al bedacht toen ze probeerden te verklaren hoe een vis door het water kon zwemmen. Doolittle definieerde het vrije volume als het werkelijke volume minus het (geëxtrapoleerde) volume bij 0 K en stelde dat de viscositeit exponentieel varieert met het vrije volume, ongeveer zoals in een dispersie de viscositeit zeer snel toeneemt met toenemend vaste stof gehalte. Dit was een radicale stap. Het algemeen geaccepteerde beeld van thermische activering werd buiten de deur gezet:

verondersteld werd dat de temperatuur alleen werkt via de thermische uitzetting. Enkele jaren later pasten Williams, Landel en Ferry zijn ideeën toe op polymeren en konden de temperatuursafhankelijkheid van de viscositeit en de snelheid van mechanische of dielectrische relaxatie prachtig beschrijven. Toen werd het vrije-volume concept echt populair. WLF moesten wel een beetje knoeien en gebruikten een vagere definitie van het vrije volume dan Doolittle en hun vrije volume was ook veel lager dan dat van Doolittle. Hun empirische vergelijking stond echter als een huis; ze was 30 jaar eerder al gevonden voor anorganische glazen en heette in dat gebied de Vogel-Tamman-Hesse vergelijking.

Dit was de situatie toen ik in 1962 begon. Ik heb het concept ruimschoots gebruikt bij het werk aan fysische veroudering en de resultaten waren uitstekend⁷⁾. Het bleek een zeer bruikbaar heuristisch concept: je kunt er van alles mee afleiden en de voorspellingen kloppen. Maar echt bevredigend vond ik het niet. Ten eerste, het vrije volume is slecht gedefinieerd en je moet er mee om kunnen gaan. Als je het zonder gevoel toepast krijg je voorspellingen die absoluut niet kloppen. Elk goed fysisch concept moet idiot-proof zijn; dit is dat zeker niet. Ten tweede, ik had een aantal dingen gevonden die met geen mogelijkheid te verenigen waren met het vrije volume model⁷⁾. Ten derde, je kunt thermische activering niet zo maar buiten de deur zetten zoals Doolittle deed: stoppen van de temperatuurbeweging zet alle relaxatie en vloeit onmiddellijk stil. Die activering moet er dus in. Dat hadden anderen natuurlijk ook bedacht, maar het dilemma was dat je dan uitkomt bij Arrhenius-achtige formules met een constante activeringsenergie en dat is nu net wat je bij de glasovergang niet ziet. Een illustratie is gegeven in Fig.3, ontleend aan Angell⁸⁾. Voor een aantal stoffen is de viscositeit geplot tegen T_g/T ; Arrhenius gedrag zou rechte lijnen opleveren. Voor sommige glasvormers, b.v. SiO_2 is dat inderdaad het geval, maar voor de meeste niet: net boven T_g neemt η zeer snel af en pas bij hogere temperatuur krijg je Arrhenius gedrag. Angell noemde de eerste categorie “sterke” en de tweede “fragiele” vloeistoffen; alle polymeren zijn fragiel. De afwijkingen van Arrhenius gedrag zijn enorm; bij T_g heb je voor polymeren een z.g. schijnbare activeringsenergie (helling van de lijn) die groter is dan de covalente bindingsenergie; absurd dus. Merk verder op dat de viscositeit 17 machten van 10 stijgt: dat is de leeftijd van het heelal in seconden of de verhouding tussen de afstand aarde-zon en de dikte van een mensenhaar.

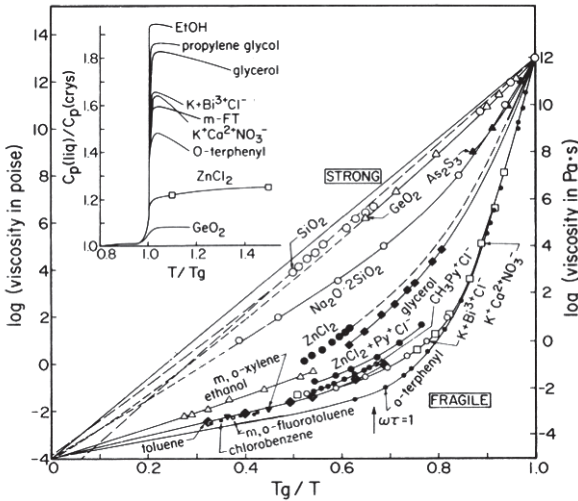


Fig. 3. Viscositeit van glasvormende vloeistoffen tegen T_g/T volgens Angell⁸⁾. Merk op dat $\eta = 10^{12}$ Pa s bij T_g (zo heeft Angell T_g gedefinieerd) en dat de hoge temperatuur limiet de in § 4 voorspelde waarde van 10^5 Pa s heeft. Insert: verhouding $q = C_p$, vloeistof / C_p , vaste stof, waarin C_p de soortelijke warmte is bij constante druk. In het algemeen wordt de vloeistof sterker met afnemende q . De ratio voor de soortelijke warmte correleert redelijk met de vergelijkbare ratio voor de thermische uitzettingscoëfficiënten boven en beneden T_g . Bij sterke vloeistoffen is de sprong in de uitzettingcoëfficiënt bij T_g dus gering. Merk op: de relatie $\eta \approx G_0 \tau$ levert met $G_0 \approx 10^9$ Pa en $\eta = 10^{12}$ Pa s een τ bij T_g op van 1000 s; volgens de gangbare definitie is T_g de temperatuur waarbij τ 100-1000 s wordt.

5.2. Uitweg: een temperatuursafhankelijke activeringsenergie. Het dilemma is dus: het vrije volume concept is slecht gedefinieerd en fysisch onmogelijk maar het werkt meestal uitstekend. Als oplossing stel ik voor om de thermische activering, volgens de Eyring theorie toch maar als uitgangspunt te nemen. Ze is een directe consequentie van de Boltzmann statistiek en m.i. onweerlegbaar. Het vrije volume concept moet dan worden ingepast. Het heeft me veel tijd gekost om tot deze conclusie te komen; een van mijn leermeesters, André Kovacs¹⁸⁾, heeft de toepasbaarheid van Eyring op glasovergangen te vuur en te zwaard bestreden. Sommigen hier hebben André Kovacs gekend en herinneren zich mogelijk met hoeveel stelligheid hij zijn standpunten neerzette.

Mijn voorstel is dat de afwijkingen van Arrhenius ontstaan doordat de activeringsenergie temperatuursafhankelijk is. Deze veronderstelling wordt zelden gemaakt omdat de relaxaties die goed bestudeerd en begrepen zijn bepaald worden door interacties binnen één molecuulgroep, b.v. een zijgroep aan een polymeerketen. In dat geval zal de activeringsenergie weinig afhangen van de temperatuur of de omgeving. Heijboer^{9, 10} heeft dat overtuigend aangetoond, b.v. voor de relaxatie t.g.v. de stoel-stoel overgang in een cyclohexylring. Voor de activeringsenergie maakt het niets uit of de ring in een zijgroep zit van een polymeer, in de hoofdketen of zelfs in een laag moleculaire stof als cyclohexanol. In een vloeistof gaat het echter om diffusieachtige bewegingen van deeltjes door elkaar, dus om interacties tussen de deeltjes; daar moet de activeringsenergie afhangen van de dichtheid en via de thermische uitzetting van de temperatuur. Een voorbeeld geeft Fig.4. De deeltjes zitten in een ruimtelijk gecentreerd kubisch rooster. Als het centrale deeltje uit zijn box wil, b.v. naar voren, moet het de sterke afstotingskrachten van de deeltjes in het voorvlak overwinnen. Als het materiaal uitzet en het “poortje” wijder wordt nemen deze afstotingskrachten en dus de activeringsenergie af.

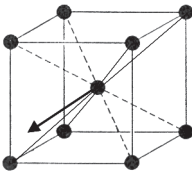


Fig.4. bcc rooster. Als het centrale deeltje uit zijn box wil, b.v. naar voren, moeten de sterke afstotingskrachten van de deeltjes in het voorvlak worden overwonnen; deze nemen af als het “poortje” wijder wordt, d.w.z. het materiaal uitzet. Daarnaast moeten de aantrekkingskrachten van de deeltjes in het achtervlak worden overwonnen en ook die hangen af van de dichtheid.

Dit is in feite de hele theorie: als de temperatuur toeneemt en de “poortjes” wijder worden gaan de activeringsenergieën voor diffusieachtige beweging omlaag. Achteraf lijkt dit vanzelfsprekend en dat is het ook. Soms kost het echter jaren om dit soort vanzelfsprekendheden te onderkennen.

Natuurlijk is eerst onderzocht of dit idee realiteitswaarde had, d.w.z. of met normale energiewaarden (tientallen tot 100 kJ/mol) die matig afnemen met stijgende temperatuur het WLF gedrag kan worden gereproduceerd, d.w.z. de

daling in viscositeit met 17 ordes van 10 zoals getoond in Fig.3. Dat bleek het geval¹¹). Verder bleek dat de z.g. schijnbare activeringsenergie een misconcept is. Dit is elementaire wiskunde: als $\ln \tau = \text{constante} + H/RT$ is $Rd \ln \tau / d(1/T)$ uitsluitend gelijk aan H als H constant is, indien niet, dan geldt: $Rd \ln \tau / d(1/T) = H - dH/d \ln T$. Bij de berekening van de schijnbare $H_{app.} = Rd \ln \tau / d(1/T)$ is de tweede term gewoon vergeten. Dus een $H_{app.}$ bij T_g groter dan de covalente bindingsenergie betekent niets.

Het verschil met Doolittle is begripsmatig groot en praktisch klein. De snelheid van processen wordt bepaald door thermische activering (Eyring), maar de activeringsenergie is afhankelijk van de dichtheid en dus van de temperatuur. Het vrije volume concept is daarmee compleet ingepast in de Eyring theorie: ook binnen deze theorie loopt nu alles via de dichtheid. Phenomenologisch kom je zelfs ongeveer op hetzelfde uit (zie § 5.5; voor niet te hoge temperaturen boven T_g vind je zelfs Doolittle's vergelijking exact terug, zie § 5.8). We zullen deze aanpak uitwerken in § 5.4 e.v., eerst bezien we de eigenschappen bij zeer lage temperatuur (0 K) waar thermische activering geen rol speelt.

5.3. Elastische constanten, thermische uitzetting en zwichgedrag bij 0 K. We keren terug naar het model van de bolletjes en de Lennard Jones 6/12 potentiaal. De energie U en aantrekkingskracht F zijn geplot in Fig. 5 en worden gegeven door:

$$U(r) / U_0 = x^{-12} - 2 x^{-6} ; U_0 = \text{bindingsenergie, } r_0 = \text{evenwichtsafstand en } x = r/r_0 \quad (1)$$

$$F(r) = dU/dr = 12 U_0 / r_0 [x^{-7} - x^{-13}]$$

- De elastische constanten bij 0 K kunnen als volgt worden afgeleid. Een externe kracht f zal de binding uitrekken; de stijfheid van de binding, d.w.z. de beginhelling van de kracht- rek kromme (rek is hier dr/r_0) zal gelijk zijn aan $1/r_0 d F/dr$, bij 0 K ($x = 1$) dus $72 U_0 / r_0^2$. De stijfheid is evenredig met U_0 en hetzelfde geldt voor de elastische modulus die gevonden wordt door middeling over alle deeltjes. Deze middeling is niet ongecompliceerd, zeker niet voor polymeren. Deze sterk anisotrope moleculen zijn stijf en covalent gebonden in de ketenrichting maar slap (v.d. Waals krachten) daar loodrecht op, bovendien is de keten flexibel omdat verzadigde C-C bindingen gemakkelijk kunnen draaien. Voor polymeren gebruikte ik daarom een bundelmodel eerder beschreven door Broadhurst¹³). De uitkomsten komen redelijk over-

een met het experiment¹²⁾ en de elastische moduli zijn evenredig met de Cohesieve Energie Dichtheid CED.

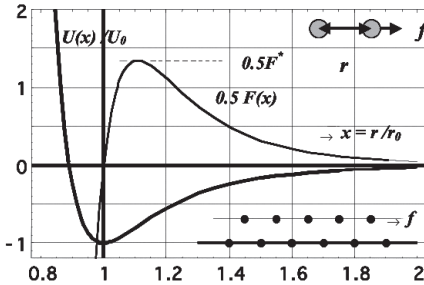


Fig. 5. $U(x) / U_0$ en aantrekkingskracht $F = dU/dr$ vs $x = r / r_0$ voor een enkele binding met 6 / 12 Lennard-Jones potentiaal; f is de aangelegde externe kracht, F is genormeerd door deling door $12 U_0 / r_0$; F^* is de breuksterkte. De subfiguur is het model gebruikt voor zwichten in afschuiving bij 0 K.

- Ook de thermische uitzetting kan eenvoudig worden gevonden. Deze ontstaat doordat de energiecurve asymmetrisch is; de binding verzet zich veel sterker tegen indrukking dan tegen uitrekking. Daarom zal een thermische trilling grotere uitlagen geven naar rechts dan naar links en de gemiddelde r neemt toe met de temperatuur. Het materiaal zet uit en de uitzettingscoëfficiënt zal omgekeerd evenredig zijn met de bindingsenergie. Deze klassieke berekening gaat echter bij 0 K niet op. Volgens de Debye theorie gaan bij 0 K, t.g.v. quantummechanische effecten, zowel de soortelijke warmte als de uitzettingscoëfficiënt naar 0. In het boek van Schwarzl¹⁴⁾ staat een voorbeeld voor polystyreen (PS); het uitzettingsverloop geeft een Debye temperatuur van ca. 50 K. Je kunt natuurlijk wel de uitzetting berekenen bij hogere temperatuur en deze resultaten vergelijken met metingen, zie¹²⁾.

- Een derde consequentie: fig. 5 laat zien dat de aantrekkingskracht door een maximum F^* gaat. Een externe kracht $f > F^*$ zal de binding doen bezwijken; chemici zouden dan spreken van dissociatie, werktuigbouwers van breuk. Als $f > F^*$ is hiervoor is geen thermische energie nodig; de binding wordt eenvoudig overbelast. Voor de toepassing op echte materialen hebben we een wat realistischer model nodig dan de enkele binding; b.v. het model rechts-onder in Fig. 5. Een rij bolletjes bevindt zich boven een andere rij en tussen de bolletjes geldt de 6 / 12 potentiaal. We berekenen de kracht die nodig is

om de bovenste rij naar rechts te verschuiven. Bij dit schuiven worden alle bindingen verbroken en vervolgens gerecombineerd met deeltjes een stap verder in de rij; werktuigbouwers noemen dit vloeï. In de berekening namen we 20 bolletjes maar vanaf 5 en hoger wordt de kracht per bolletje constant. Net als bij de enkele binding gaat de kracht door een maximum en hieruit volgt de zwichtkracht in afschuiving bij 0 K. Wat veel uitmaakt is of de bovenste rij vrij gelaten wordt om omhoog of omlaag te gaan. Fixatie op de verticale positie, aangenomen wanneer de bovenste rij een halve roosterafstand verschoven is t.o.v. de onderste (d.w.z. de evenwichtsafstand bij $f = 0$), levert een ca. 3 keer hogere zwichtkracht op dan vrijlaten. De oorzaak is duidelijk: blokkeren van de verticale beweging geeft veel sterkere afstotingskrachten op het moment dat de deeltjes precies boven elkaar liggen. Er is dus een sterk normaal-spanningseffect en bij vrijgelaten verticale positie neemt de verticale afstand bij zwicht enkele procenten toe (dilatatie bij afschuiving). De zwichtkracht is evenredig met de bindingsenergie, net als de glijdingsmodulus. Je verwacht dus dat de zwichtspanning bij 0 K evenredig zal zijn met de glijdingsmodulus en de evenredigheids constante bij vrije verticale positie komt uit op 0.065. Dit klopt goed met de experimentele waarden, zoals Brown¹⁵) en Buchdahl¹⁶) lang geleden hebben aangetoond; zij gebruikten vergelijkbare modellen. Tot zover het gedrag bij 0 K.

5.4 Thermische activering zonder externe krachten. We beginnen met de enkele binding zonder uitwendige kracht. Het deeltje zit onder in de put van Fig. 5 en trilt met een frequentie ν_0 . Deze ν_0 wordt bepaald door bindingsstijfheden, massa's of traagheidsmomenten en $2\pi\nu_0$ is gelijk aan de wortel uit stijfheid / massa. De stijfheden en massa's variëren van materiaal tot materiaal, maar meestal met niet meer dan een factor van 10-100. Dat wil zeggen dat de frequentie tot op een factor 3-10 constant is¹⁷). Experimenteel onderzoek van Heijboer^{9,10}) aan een zeer brede verzameling polymeren toonde aan dat voor intramoleculaire bewegingen de ν_0 varieert tussen 10^{13} en 10^{15} Hz; voor het overgrote deel van de relaxaties geldt: $\log \nu_0 = 13.5 \pm 1$. De frequentie ν_0 en corresponderende trillingstijd $\tau_0 = 1/(2\pi\nu_0)$, zijn dus:

$$\nu_0 = 3 \cdot 10^{13} \text{ Hz} \qquad \tau_0 = 0.5 \cdot 10^{-14} \text{ sec.} \qquad (2)$$

Heijboer werkte met intramoleculaire bewegingen en dan is de stijfheid groter dan voor de slappe v.d.Waals interacties die we hier bezien. De frequentie daalt daardoor met ca. een factor 15. Dat is weinig want in alle resultaten komt niet ν maar $\log \nu$ voor en het verschil met Heijboer's waarde is logarit-

misch gezien slechts 9%. We houden daarom Heijboer's waarde aan.

Ons deeltje krijgt voortdurend stoten van de deeltjes in zijn omgeving, het warmte bad. De kans dat het deeltje bij een stoot een energie ΔU krijgt is $e^{-\Delta U/kT}$ waarin k de constante van Boltzmann is. Als de energieberg waar het deeltje overheen moet een hoogte ΔU heeft is de kans dat het deeltje per stoot over de berg komt gelijk aan $e^{-\Delta U/kT}$. De deeltjes trillen met frequentie ν_0 , dus er zijn gemiddeld ν_0 stoten per seconde. Het aantal sprongen over de berg per seconde, ν , en de gemiddelde tijd, $\tau = 1/\nu$, tussen de sprongen zijn:

$$\nu = \nu_0 \exp [-\Delta U / RT] \quad \tau = \tau_0 \exp [\Delta U / RT] \quad (3)$$

waarin de gasconstante R en ΔU nu zijn genomen per mol. Dit is Eyring in een notendop en sterk gesimplificeerd.

Heijboer^{9, 10}) vond verg. (3) voor secundaire relaxaties; hier wordt deze vergelijking *gegeneraliseerd naar alle relaxatieprocessen in de vaste en vloeibare toestand, ook naar de glasovergang*. ΔU is dan geen constante meer, maar afhankelijk van dichtheid, spanningsniveau, etc.. Hoe radicaal dit voorstel afwijkt van common wisdom blijkt uit het volgende: T_g wordt gewoonlijk gedefinieerd als de temperatuur waar de gemiddelde relaxatietijd / sprongtijd ongeveer 100 – 1000 seconde is; ik houd 100 s aan.. Formule (3) zegt dan dat de activeringsenergie per mol bij T_g gelijk is aan:

$$\Delta U_g = \ln [100/(0.5 \cdot 10^{-14})] RT_g = 37.5 R T_g \quad (4)$$

en T_g is dus simpelweg gelijk aan $\Delta U_g / (37.5 R)$. Bij een T_g van 100 °C volgt een ΔU_g van 116 kJ/mol. Deze waarde ligt in de normale range van secundaire relaxaties; b.v., de β -overgang van PMMA heeft een ΔU van 85 kJ / mol.

We bezien nu enkele modellen die ΔU relateren aan cohesieve energie en dichtheid. Het kubische rooster van Fig. 4 is voor vloeistoffen en polymeren niet erg realistisch want daar lijkt de stapeling meer op een dichte bol stapeling. Modellen die beter passen zijn gegeven in Fig. 6 en 7. De modellen zijn 2 dimensionaal en worden later uitgebreid naar 3 D. De deeltjes zijn gestapeld volgens gelijkzijdige driehoeken en het coördinatiegetal Z is 6.

Het lijkt wat vreemd om roosters te gebruiken voor amorfe stoffen die per definitie geen kristalrooster bezitten. Toch wordt dit algemeen gedaan. Een

reden is dat voor stoffen die zowel amorf als kristallijn voorkomen de amorf dichtheid beneden T_g maar weinig afwijkt van de kristallijne; de pakking is dus nagenoeg dezelfde. Als voorbeeld, amorf en kristallijne glucose (α of β variant) verschillen beneden T_g qua dichtheid slechts enkele procenten¹⁸). Het beeld is dus dat in de amorf toestand de directe buren rond een deeltje ongeveer net zo zijn gepakt als in het kristal, de regelmaat verdwijnt echter snel met toenemende afstand.

Bezie nu Fig. 6 waarin het bewegende deeltje zwart is getekend. Naast dit deeltje is een gat verondersteld en dit is essentieel: net als in het vrije-volume concept is beweging alleen mogelijk indien er naast het bewegende (zwarte) deeltje een gat zit. Deze veronderstelling werd reeds gemaakt in Eyring's vloeitheorie uit 1936¹⁹). De deeltjes schuiven dus niet in rijen af als in Fig. 5, maar stuk voor stuk. Als het zwarte deeltje in het gat springt verplaatst dit gat zich een roosterafstand naar links en komt het linkse blauwe deeltje aan de beurt. Dat op die manier hele rijen kunnen afschuiven, zij het in stapjes, moge duidelijk zijn. Hoe het gat ontstaat laat ik in het midden, maar als het er eenmaal is gaan de deeltjes zich t.o.v. elkaar verplaatsen en gaat het gat lopen, net als in halfgeleiders. Het proces onderhoudt zich dan vanzelf want door de verplaatsing van het gat komen er steeds nieuwe deeltjes aan de beurt. Het verschil met de vrij-volume theorie van Cohen en Turnbull^{21,22}) is al volgt: zij zien als tijdsbepalende stap de kans op het ontstaan van een gat, hier gaan we er vanuit dat de gaten in voldoende mate aanwezig zijn en dat de snelheid van het proces bepaald wordt door de activeringsenergie die het zwarte deeltje moet overwinnen om van zijn oorspronkelijke positie in het gat te springen.

In het model van Fig. 6 worden de posities van alle buurdeeltjes vastgehouden en wordt de energie berekend die nodig is om het zwarte deeltje te verplaatsen over afstand x , gerekend vanaf de rustpositie (geen uitwendige kracht op het zwarte deeltje). Deze energie heeft een maximum bij $x = 1/2 (1+e)$, d.w.z. precies tussen de rode deeltjes in en dit maximum levert de activeringsenergie ΔU ; e is de opgelegde uitzetting (zie onderschrift Fig 6). Deze bestaat uit 3 componenten, n.l. de energieën nodig om:

- de afstoting in het poortje van de rode deeltjes te overwinnen (rood getekend),
- de "muisenval" van de vier groene deeltjes te laten omklappen (groen getekend),
- los te komen van het blauwe deeltje links en te worden ingevangen door het blauwe deeltje rechts (blauw getekend).

Omdat de zaak symmetrisch is om $x = 1/2 (1+e)$ gaan deze energieën tegelijk door een extreem.

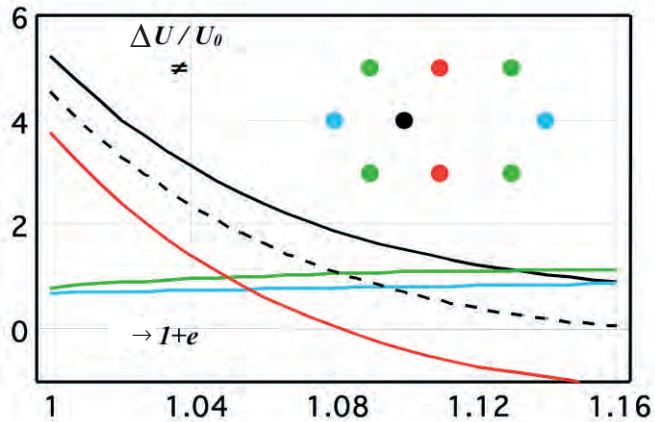


Fig. 6 Zwart deeltje beweegt van rustpositie naar gat er rechts naast. Alle deeltjes behalve het zwarte worden vastgehouden. De zwarte curve geeft de totale activeringsenergie ΔU , d.w.z. het verschil in energie in het maximum (precies tussen de twee rode deeltjes) en de energie in de rusttoestand (geen externe kracht op het zwarte deeltje). Horizontaal staat de "opgelegde" uitzetting $1+e$, d.w.z. de afstand tussen de vaste deeltjes is $(1+e)r_0$; e staat voor expansion. De rustpositie van het zwarte deeltje schuift naar links als e toeneemt. De rode lijn geeft de bijdrage tot ΔU van de rode deeltjes, de blauwe die van de blauwe deeltjes, de groene die van de groene deeltjes. Merk op dat de rode lijn sterk daalt en door 0 gaat bij $e > 0.08$ en dat de groene en blauwe lijnen licht stijgen met toenemende e . De streeplijn geeft de bijdrage van rood plus groen; ze gaat naar 0 voor grote e .

De drie energieën reageren verschillend op de uitzetting e . De rode wordt kleiner want de poort wordt wijder. In ons model van gelijkzijdige driehoeken is de breedte bij $e = 0$ gelijk aan $r_0\sqrt{3}$, de compressie bij $x = 1/2$ is dus $1/2\sqrt{3} = 0.866$ en dit levert grote afstotingkrachten op. Als het poortje $1/0.866 = 1.154$ is uitgezet verdwijnt deze compressie en zijn de afstotingkrachten bij $x = 1/2(1+e)$ gelijk aan 0. In de rusttoestand leverden de rode deeltjes aantrekkingskrachten, dus voor $e = 1.154$ krijgen we bij $x = 1/2(1+e)$ een energie minimum. De rode component van de activeringsenergie wordt dus negatief nadat ze bij $e \approx 0.08$ door 0 is gegaan. Voor de blauwe deeltjes geldt het omgekeerde. Als e groot is kruipt het zwarte deeltje in de rusttoestand naar links en gaat dicht tegen het linkse blauwe deeltje aanliggen. Het gevolg is dat de blauwe component bij $x = 1/2(1+e)$ door een maximum gaat en de hoogte van dit maximum licht stijgt met stijgende e . Iets verge-

lijkbars geldt voor de groene deeltjes. Gevolg: de blauwe en groene lijn stijgen licht en de rode daalt scherp en wordt bij grote e negatief. Groen en rood samen dalen sterk en worden bij grote uitzetting ongeveer 0. De totale ΔU daalt van ca. $5 U_0$ bij $e = 0$ naar U_0 bij $e = 0.15$.

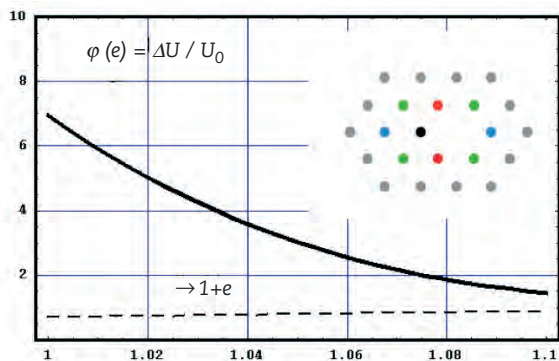


Fig. 7. Verfijning van model van Fig.6. De grijze deeltjes worden vast gehouden, het zwarte verspringt naar het gat er rechts naast. Rood, blauw en groen hebben dezelfde betekenis als in Fig. 6 maar de deeltjes kunnen nu vrij bewegen. De curven geven de totale activeringsenergie als functie van de uitzetting (zwart) en de bijdrage eraan van alleen de blauwe deeltjes (streeplijn).

Fig. 7 geeft een verfijnde versie van het model van Fig. 6. Alle naaste burens van het zwarte deeltje zijn vrij beweeglijk en pas de burens verderop worden vastgezet. Dit geeft een verlaging van de activeringsenergie. Verder moet bedacht worden dat echte stoffen niet 2 maar 3 dimensionaal zijn. Uit Fig. 4 blijkt dat er bij een b.c.c. rooster met 8 naaste burens twee keer zoveel rode en groene burens zijn als in het 2 dimensionale geval; het aantal blauwe burens blijft gelijk. In zo'n rooster moeten de rode en groene energieën dus twee keer worden genomen en de blauwe 1 keer. Bij een dichte bolstapeling zijn er 12 naaste burens en moeten we de energieën van rood en groen 3 keer en van blauw 1 keer nemen, althans in eerste benadering. Als je goed kijkt naar het rooster blijkt dat dit niet helemaal correct is want de drie poortjes van de 3 paren van rode burens zijn niet helemaal gelijk. Dit betekent dat het resultaat van de berekening, gegeven in Fig. 7 voor verbetering vatbaar is. Fig. 7 geeft ongeveer hetzelfde resultaat als Fig. 6: bij $e = 0$ is $\Delta U/U_0$ hoog (5 - 7), bij grote e gaat $\Delta U/U_0$ naar 1. Dat de getalwaarden ongeveer overeenkomen komt omdat de stap van 2 naar 3D de groene en rode interacties 3

keer groter maakt terwijl het beweeglijk maken van de naaste burens ΔU weer verlaagd.

De berekening van Fig. 7 werd uitgevoerd voor lineaire uitzettingen van 0 tot 10 %. Polymeren hebben boven T_g een kubieke uitzetting van ca. $0.0007 / K$. Omdat ze alleen dwars op de keten uitzetten (bundelmodel) is de lineaire uitzetting dwars op de keten de helft van de kubieke uitzetting, dus ca. $0.00035 / K$. De uitzetting van 10% is dus voldoende voor een temperatuursgebied van ca. 300 K.

Een vraag zou kunnen zijn waarom we alleen de naaste burens van het zwarte deeltje laten meebewegen. Een werktuigbouwer zou waarschijnlijk veel meer deeltjes beweeglijk maken (b.v. tot 4 of 5 roosterafstanden, veel verder reiken de elastische verstoringen door het bewegende zwarte deeltje niet) en het model doorrekenen met een forse computer. Ik vermoed dat het resultaat dan slechter wordt. De sprong van de rustpositie naar het gat er naast gaat immers zeer snel, in ca. 10^{-13} s (nu gebruik ik niet Heijboer's waarde maar de voor de slappe v.d. Waals bindingen gecorrigeerde waarde, zie discussie onder verg. (2)). De elastische verstoringen die door de beweging van het zwarte deeltje ontstaan planten zich voort met de geluidsnelheid van ca. 1000 m/s . In 10^{-13} s komen ze niet verder dan ca. 0.1 nm en dat is aanzienlijk minder dan de roosterafstand. Het heeft dus geen zin bewegingen van deeltjes veel verder op mee te nemen. Beter zou zijn een echte moleculairdynamica berekening te maken waarin ook de massa traagheid van de deeltjes wordt meegenomen. Mogelijk ligt de aldus berekende curve dan tussen die van de modellen van Fig. 6 en 7 in; dat zou de voorspelling van het WLF gedrag (§ 5.5) verbeteren. Ik houd echter in het vervolg de resultaten van Fig. 7 aan.

5.5. WLF gedrag en activeringsenergie van de viscositeit bij zeer hoge temperatuur. Relaxatietijd τ is volgens (3):

$$\ln(\tau/\tau_0) = \Delta U/RT = U_0 \varphi(e) / RT \quad (5)$$

waarin $\varphi(e)$ de in Fig. 7 gegeven functie $\Delta U/U_0$ is. We stellen dat boven T_g geldt:

$$e = e_g + \beta (T - T_g) \quad (6)$$

waarin e_g de toename van e is tussen 0 K en T_g en β de uitzettingscoëfficiënt van e boven T_g . Volgens de empirische Simha-Boyer relatie²²⁾ is de kubieke uitzetting tussen 0 K en T_g ongeveer 4.5 %. Dus voor een polymeer (bundelmodel) is $e_g \approx 0.023$ en $\beta = 0.5 \alpha$ waarin α de kubieke uitzettingscoëfficiënt boven T_g voorstelt. In § 5.6 zullen e_g en β overigens theoretisch worden afgeleid uit het model.

We vergelijken nu de τ 's bij T_g en $T \geq T_g$. Verg. (5) en (6) leveren:

$$\ln \tau_g / \tau_0 = \varphi_g U_0 / RT_g \quad \text{met } \varphi_g = \varphi(e_g) \text{ en } \tau_g = \tau(T_g) \quad (7)$$

$$\ln \tau / \tau_0 = \varphi[e_g + \beta (T - T_g)] U_0 / RT \quad (8)$$

Door WLF werd de versnellingsfactor (acceleratiefactor) $\log a$ gedefinieerd als:

$$\log a(T) = - \log [\tau_g / \tau(T)] \quad (9)$$

dus een versnelling (kortere τ) levert een negatieve $\log a$. Dit is verwarrend maar om verdere verwarring te voorkomen houd ik deze formulering aan.

Uit (7) - (9) volgt met $\tau_0 = 0.5 \cdot 10^{-14}$ en $\tau_g = 100$ s:

$$\log a = 0.434 \ln \tau / \tau_g = 16.3 \{ \varphi[e_g + \beta (T - T_g)] / \varphi_g (T_g / T) - 1 \} \quad (10)$$

De voorspellingen van verg. (10) voor een T_g van 375 K (typisch voor PS, PMMA, PVC, etc.) en een β van $3.5 \cdot 10^{-4} / K$ (gemiddelde waarde van $\alpha/2$ voor dit soort polymeren) zijn gegeven Fig. 8. De linker figuur geeft de normale $\log a$ vs $T - T_g$ plot en blijkt het WLF gedrag goed te reproduceren. De rechter figuur geeft de Arrhenius plot en reproduceert het gedrag van Angell's zwakke vloeistoffen uit Fig. 3. Het resultaat is alleszins bevredigend, hoewel de c_{2g} / T_g ratio (WLF vergelijking) iets groter is dan verwacht. Dit blijkt ook door de curve van de rechter figuur te vergelijken met die voor zwakke vloeistoffen uit Fig. 3. De experimentele helling net boven T_g in Fig. 3 is wat groter dan de theoretische in Fig. 8 en dientengevolge is het deel van de T_g / T schaal waarover Arrhenius gedrag geldt in Fig. 3 wat groter. Dit wordt mogelijk veroorzaakt door het verwaarlozen van de activeringsentropie: met stijgende uitzetting worden de energiemaxima in het model van Fig. 7 vlakker en de activeringsentropie dus groter. Deze correctie is geschat maar lijkt het probleem slechts gedeeltelijk op te lossen. Een andere mogelijkheid (verge-

lijk discussie aan het einde van § 5.4) is dat de curve van Fig. 7 te vlak loopt; als we de naar 3D gecorrigeerde curve van Fig. 6 hadden genomen was de overeenstemming tussen Fig. 3 en 8 beter geweest.

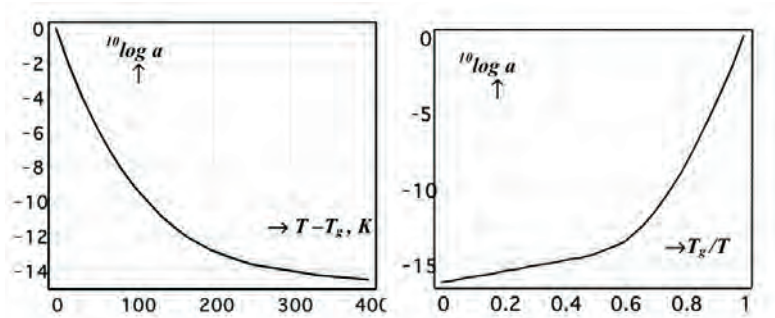


Fig. 8. $\log a$ vs $T-T_g$ (links) en T_g / T (rechts) voor $T_g = 375$ K, $\beta = 0.00035$ en $e_g = 0.02$. De e_g waarde heeft overigens weinig effect zoals kan worden afgeleid uit verg. (10). Andere T_g en β waarden geven vergelijkbare resultaten.

Net als in Angell's data van Fig. 3 varieert $\log a$ tussen $T_g / T = 0$ en 1 met 16.3. Dat is niet toevallig maar erin gestopt. Bij T_g is de relaxatietijd per definitie 100 s en voor zeer hoge T hebben we τ gelijk gesteld aan $\tau_0 = 0.5 \cdot 10^{-14}$ s. Het verschil moest dus op 16.3 uitkomen. Dit verklaart onmiddellijk waarom de c_{1g} in de WLF vergelijking universeel is¹²). De WLF claim ($c_{1g} \approx 17$ is een universele constante) was dus terecht. Het verschil tussen 16.3 en 17 is onbetekenend: indien we T_g hadden gedefinieerd als de temperatuur waarbij τ gelijk wordt aan 500 s (wat evengoed mogelijk is) waren we op 17 uitgekomen.

Dat twee verschillende theorieën (WLF en de huidige) tot nagenoeg dezelfde resultaten leiden kan als volgt worden begrepen. WLF stellen dat $\ln \tau = b / f$ waarin f de vrije-volume fractie is en b de Turnbull-Cohen parameter die meestal 1 wordt gesteld. In de huidige theorie geldt $\ln \tau / \tau_0 = \varphi(e) U_0 / RT$. De functie $\varphi(e) / T$ daalt op ongeveer dezelfde wijze met stijgende e (via de uitzetting is T gekoppeld met e) als $1/f$ daalt met stijgende f . Omdat het temperatuursverloop van e en f vergelijkbare formules volgt is de overeenstemming niet zo vreemd; we komen hier in § 5.8 op terug. Een wezenlijk verschil is echter dat temperatuur, T , in de WLF vergelijking niet expliciet voorkomt terwijl dit in de huidige theorie wel het geval is. Dit is van essentieel belang wanneer de configuratie van boven T_g wordt ingevroren door snel afkoelen

tot beneden T_g . De relaxatieprocessen die zich boven T_g manifesteren vinden ook plaats beneden T_g , mogelijk slechts voor een deel en sterk vertraagd⁷⁾. Met de vrij-volume theorie kon niet worden verklaard dat deze processen beneden T_g beïnvloed worden door thermische activering, in de huidige theorie is dat vanzelfsprekend. Wat dit betreft lijkt de huidige theorie meer op die van Adam en Gibbs²³⁾.

Fig. 7 laat zien dat ϕ bij grote e , d.w.z. hoge T , constant wordt; voor $e = 0.1$ is $\phi \approx 1.4$ en ϕ gaat waarschijnlijk naar 1 voor nog grotere e -waarden. Dus bij hoge temperatuur krijgen we Arrhenius gedrag met een activeringsenergie van ca. 1- 1.4 U_0 . Dit is gecontroleerd voor laag moleculaire vloeistoffen. U_0 kan worden berekend uit de verdampingswarmte H_{vap} , hoe precies staat in § 5.6. Fig. 9 geeft de gemeten activeringsenergie E_η van de viscositeit vlak bij het kookpunt tegen de berekende U_0 . De trend en grootte orde zijn correct. In feite was deze relatie al bekend bij Eyring in 1936¹⁹⁾; hij stelde dat $E_\eta \approx 0.3 H_{vap}$ wat overeen komt met het huidige resultaat.

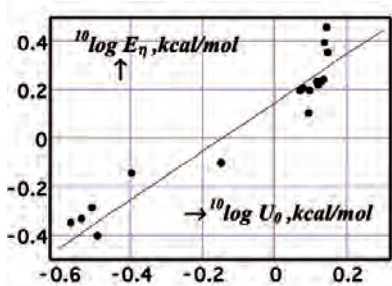


Fig. 9. Activeringsenergie van de viscositeit vlak onder het kookpunt vs. de bindingsenergie U_0 bij 0 K. De vloeistoffen variëren van vloeibare N_2 links tot cyclohexaan rechts, de kookpunten van 77 – 354 K. Data uit tabel 3 van¹⁸⁾, lijn volgens $E_\eta = 1.4 U_0$.

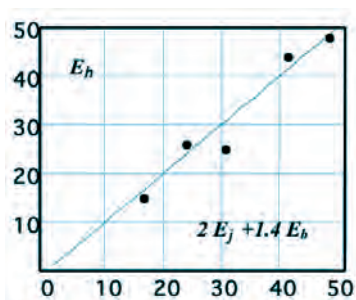


Fig. 10. Als Fig. 9, maar nu voor smelten van polymeren zonder grote zijgroepen. E_b uit CED data van Krevelen²⁴⁾, E_η idem, E_ϕ data uit^{25, 26)}; alle energieën in kJ/mol.

Een zelfde verband is onderzocht voor polymere smelten. Lange ketens kunnen zeker niet t.o.v. elkaar bewegen als de deeltjes in een laag-moleculaire vloeistof, dus, wat is de bewegende eenheid? In § 5.7 zal aangegeven worden dat deze eenheid uit ongeveer 5 “beads” bestaat, waarin een bead het kleinste onderdeel is van de keten is dat kan roteren (bij verzadigde polymeren de helft van het monomeer). De ca. 5 deeltjes bewegen op de manier van een krukas²²⁾ waarbij de eerste en laatste bead min of meer coaxiaal liggen. U_0 wordt dan 5 keer de cohesieve energie per bead, E_b , gedeeld door 5 (coördinatiegetal is 12, maar de 2 covalente bindingen doen niet mee) plus 2 keer de energie barrière, E_φ , tegen bond rotatie, totaal dus $(1.4 * 5 / 5) E_b + 2 E_\varphi = 1.4 E_b + 2 E_\varphi$. Merk op dat de factor $\varphi = 1.4$ niet wordt toegepast op E_φ ; deze intra-moleculaire energie zal niet zal afhangen van de dichtheid. Fig. 10 geeft resultaten voor enkele polymeren waarvoor zowel E_b , E_η als E_φ bekend waren. Het verband is uitstekend, maar bedacht moet worden dat het om slechts 5 materialen gaat. Verder blijkt dat $2 E_\varphi$ meestal aanzienlijk groter dan de $1.4 E_b$ (behalve voor polydimethylsiloxaan). E_η wordt dus voornamelijk bepaald door E_φ .

Ook de WLF vergelijking $\log a = -c_{1g}(T-T_g) / (c_{2g}+T-T_g)$ levert voor $T \gg T_g$ een constante activeringsenergie op van $2.303 c_{1g}c_{2g} R$. Met de universele parameters $c_{1g} = 17$ en $c_{2g} = 52$ volgt een E_η van $17 \text{ kJ} / \text{mol}$. Variaties in E_φ moeten verklaard worden uit variaties in c_{1g} en c_{2g} maar die waren door WLF nu net min of meer constant verondersteld. Dit lijkt een nogal gekunstelde aanpak. Beter ware uit te gaan van de hybride vergelijking van Macedo en Litovitz⁴³⁾ die zowel een activeringsterm als een WLF term bevat. Deze vergelijking leidt tot het gedrag van Fig. 3 waarbij de vloeistof sterker wordt naarmate de activeringsterm groter wordt t.o.v. de WLF term.

5.6 Uitzettingsgedrag boven T_g . Uit het voorafgaande blijkt dat het van groot belang is de thermische uitzetting te kunnen berekenen uit de cohesieve energie. Verg. (6) kan dan worden vervangen door een theoretische formule en $\log a$ kan dan worden berekend uit U_0 alleen, zonder verdere experimentele parameters zoals e_g en β in §5.5. Om deze berekening te maken ben ik begonnen¹²⁾ met een suggestie van Turnbull en Cohen^{20, 21)}. Zij merkten op dat de potentiaal curve, gereproduceerd in Fig. 11, voor $r/r_0 > 1.05$ over een behoorlijk gebied nagenoeg lineair verloopt en dat in dit lineaire gebied de totale energie binnen een bepaald volume onafhankelijk wordt van de verdeling van de afstanden. Ter illustratie is in Fig. 11 het voorbeeld gegeven van N deeltjes op een rij met lengte l . We benaderen $U(r)$ volgens de rode lijnen: U is oneindig

voor $r/r_0 < 1.0$ (harde bollen) en evenredig met $r-r_0$ voor $r/r_0 > 1$ volgens een helling $c = 2.554$. Als de totale lengte, l , gegeven is zal een verandering van één deeltjesafstand worden gecompenseerd door veranderingen in de andere afstanden. Omdat U lineair is in de afstanden verandert de totale U dus niet: ze wordt $U = c U_0 (l - Nr_0)/r_0 = c U_0 N (l - l_0)/l_0 = c U_0 N l_f/l_0$ waarin l_f de vrije lengte en $l_0 = Nr_0$ de lengte is als alle deeltjes tegen elkaar liggen. Cohen en Turnbull pasten dit toe voor 3 dimensies. De totale potentiële energie U van een zeker volume stof met N deeltjes wordt dan gelijk aan $c U_0 N V_f/V_0$ met $V_f =$ vrij volume en V_0 het volume waarbij alle deeltjes tegen elkaar aan liggen. De entropie kunnen we bepalen uit die voor een ideaal

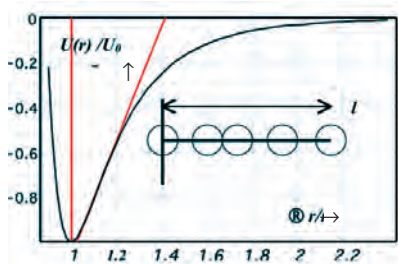


Fig. 11. Lennard-Jones 6/12 potentiaal vs. afstand r voor een enkele binding (zwart). De rode lijnen geven de benadering met $U = \infty$ voor $r < r_0$ en een lineair verloop met helling $c = 2.554$ voor $r > r_0$. Tussen $r/r_0 = 1$ en 1.2 (1.2 is groter dan uitzetting bij het kookpunt) volgt de benadering het werkelijke verloop uitstekend. De rij bolletjes stelt een ééndimensionaal “materiaal” voor; het linker bolletje wordt vast gehouden in de oorsprong van het dik getekende coördinatenkruis en het meest rechtse wordt vast gehouden op afstand l .

gas. Voor zo'n gas is de wisselwerkingsenergie gelijk aan 0, in ons geval verandert ze lineair met de afstand. In beide gevallen is de totale energie U onafhankelijk van de verdeling, komt de U -term buiten de integraal van de toestandsom en wordt de entropie, S , uitsluitend bepaald door de integraal van de mogelijke veranderingen in de coördinaten van de deeltjes. In een ideaal gas geldt $S = k N \ln V$ maar wordt het eigen volume van de deeltjes verwaarloosd. Wordt dit meegenomen dan moet V vervangen worden door het vrije volume (V -b term in de v.d. Waals vergelijking) en er volgt $S = k N \ln V_f$ en $dS/dV = dS/dV_f = k N/V_f$. In thermodynamische evenwicht

balanceert de opblazende kracht door de entropie met de samenbindende kracht t.g.v. de aantrekkingsenergie, in formule: $dU/dV_f = T ds/dV_f$ ofwel:

$$f = V_f/V_0 = k T/(c U_0) \quad \text{of, met } U_0 \text{ per mol: } f = R T/(c U_0) \quad (11)$$

Deze vergelijking levert onmiddellijk de uitzettingscoëfficiënt voor $T > T_g$ en dit resultaat staat in de versie van het dictaat¹²⁾ die in 1993/94 uitkwam. Het resultaat werd ook gepresenteerd op een door PTN georganiseerde cursus en kreeg veel kritiek te verduren: “formules voor ideale gassen mogen niet zo maar worden toegepast op vaste stoffen of vloeistoffen en mijn entropie formule klopt niet met die van de populaire roostertheorie. Deze voorspelt: $S = k V_f \ln V_f$ i.p.v. $k \ln V_f$ en bij kleine V_f worden de verschillen zeer groot. Ik ben toen wat dieper in de materie gedoken met de gedachte dat de roostertheorie ook kan worden toegepast op ééndimensionale systemen als in Fig. 11 waarvoor, bij eenvoudige potentiaalfuncties de exacte oplossing bekend is. Er werden verschillende $U(r)$ functies gebruikt en in alle gevallen bleek de exacte oplossing voor S overeen te komen met $k \ln V_f$ en niet met de formule van de roostertheorie. Die theorie faalt m.i. doordat het opdelen van de ruimte in vaste cellen een te grote entropie veroorzaakt.

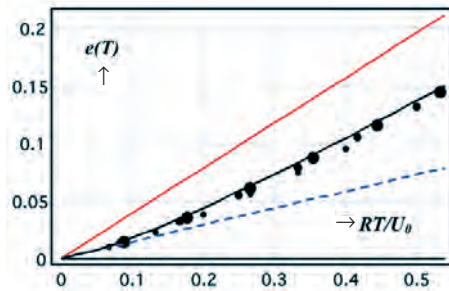


Fig.12. Uitzetting $e(T)$ van de rij deeltjes van Fig. 11. De rode lijn betreft de benadering van U volgens de rode lijnen van Fig. 11; hier volgt: $e(T) = 0.39 RT/U_0$. De blauwe streeplijn is de Grüneisen oplossing $e(T) = 0.146 RT/U_0$ die geldt bij zeer lage T^1 . De zwarte curve is de exacte oplossing voor een enkele binding met potentiaal volgens verg. (12). De punten zijn numerieke resultaten voor de rijen met $N = 2, 5$ en 8 ; langs de as staat nu $N/(N+1) RT/U_0$ i.p.v. RT/U_0 . De dot grootte neemt toe met N , voor $N \geq 3$ verandert er weinig meer. De punten werden gevonden door bij gegeven T de toestandsom Q , te berekenen als functie van l en de waarde van l te bepalen waar Q minimaal is. Alle energieën zijn per mol.

Als gevolg van de kritiek beschikte ik inmiddels over beter onderbouwde formules voor de thermische uitzetting. Fig. 12 geeft resultaten verkregen met een $U(r)$ benadering die voor $r/r_0 < 1.05$ identiek is aan de 6/12 formule en voor grotere r de helling volgt van de rode lijn in Fig.11; in formule:

$$U[r/r_0] = U_0 [(r_0/r)^{12} - 2 (r_0/r)^6] \quad r/r_0 < 1.05 \quad (12)$$

$$U_0 [-1 + 0.06441 + 2.554 (r/r_0 - 1.05)] \quad r/r_0 \geq 1.05$$

De benadering is goed tot $r/r_0 \approx 1.2$ (volume uitzetting van 73 %); we nemen aan dat de temperaturen niet zo hoog zijn dat we buiten dit gebied komen, zeker niet wat de gemiddelde r betreft (bij laag moleculaire vloeistoffen is de uitzetting bij het kookpunt meestal kleiner is dan 73%).

Het resultaat van de berekening op basis van de toestandsom (punten) bleek bij toenemende aantal deeltjes snel te convergeren tot de exacte oplossing voor een enkele binding (zwarte kromme). Dat is niet verrassend: voor N deeltjes op een rij kunnen we de onderlinge afstanden als gegeneraliseerde coördinaten kiezen en deze zijn bij vrije l onderling onafhankelijk zodat de relatieve uitzetting van N deeltjes identiek wordt aan die voor één binding (achteraf gezien hadden we de gecompliceerde berekening van de toestandsom niet hoeven uitvoeren). De in het collegedictaat¹²⁾ gegeven oplossing, verkregen met het rood getekende energieverloop van Fig.11 is ook opgenomen; ze ligt ongeveer 18% hoger. Uit de grafiek lezen we af dat voor hogere RT/U_0 waarden geldt:

$$e(T) = (RT/U_0 - 0.095) / 3 \quad (13)$$

$$\text{met } e = (l - l_0) / l_0$$

$$\beta = d e / dT = 1/3 R/U_0 \quad (14)$$

Deze voorspelling is vergeleken met experimentele waarden voor de thermische uitzetting van een groot aantal vloeistoffen, van vloeibaar A , N_2 , O_2 tot n -hexaan, ethanol, aceton, etc.. Voor de kubieke uitzettingscoëfficiënt α werd $3 \times \beta$ genomen; de resultaten staan in Fig. 13. De data komen uit tabel 3 van Kovacs¹⁸⁾ die ook de oorspronkelijke bronnen geeft. Kovacs' tabel geeft de kubieke uitzettingscoëfficiënt net onder het kookpunt (gassen) of die rond kamertemperatuur (vloeistoffen); verder is de verdampingswarmte gegeven. Voor de vloeistoffen ligt kamertemperatuur vrij dicht onder het kookpunt dat varieerde van 308-354 K (35-75 YC). Uit de verdampingswarmte kan de

roosterenergie U_0 bij 0 K worden berekend. Eerst moet van de experimentele verdampingswarmte een bedrag RT worden afgetrokken; dit is de arbeid $PV = RT$ verricht door de uitzettende damp op de omgeving. Daarna moet een waarde worden aangenomen voor het coördinatiegetal Z , dit bepaalt immers over hoeveel bindingen de gecorrigeerde verdampingswarmte wordt verdeeld. We nemen $Z = 12$ zodat de verdampingswarmte verdeeld wordt over $N_A Z/2$ deeltjes waarin N_A het getal van Avogadro is. De resulterende verdampingswarmte per binding is nog steeds niet gelijk aan U_0 want U_0 geldt voor 0 K terwijl de vloeistof tussen 0 K en het kookpunt 10-15% is uitgezet (lineair) en de wisselwerkings energie dus is afgenomen. Uit verg. (12) volgt: $U(e) = U_0 [-0.93559 + 2.554 (e - 0.05)]$. De verdampingswarmte is natuurlijk gelijk aan $-6 U(e)$. Met verg. (13) en $R = 0.00198$ kcal/mol volgt dan voor energieën uitgedrukt in kcal: $U_0 = [\Delta H_{vap}/6 + 0.00169 T_b]/1.144$. Ten slotte moet nog worden gecorrigeerd voor het feit dat Kovacs' α 's gedefinieerd zijn als $1/V dV/dT$ terwijl wij rekenen met $1/V_0 dV/dT$; dit levert uiteindelijk met (14): $\alpha = 0.00198 / [U_0 (1+e_b)]$ waarin e_b de lineaire uitzetting is vlak beneden het kookpunt; deze kan, nu U_0 bekend is worden berekend met verg. (13). Nadat al deze correcties gemaakt ontstaat Fig. 13 waarin de werkelijke α is geplott tegen de berekende; de afwijkingen zijn kleiner dan ca. 25%. Ze zijn het grootst voor de laag kokende gassen. Al met al een zeer bevredigend resultaat; het vervangt de Fig. 36 van¹²⁾ waarin al deze correcties niet gemaakt waren.

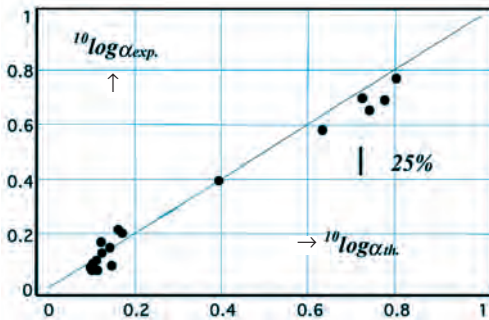


Fig.13. Experimentele en berekende kubieke uitzettingscoëfficiënt in $10^{-3} / K$ voor een aantal vloeistoffen; zie tekst.

Een interessante vraag is: hoe kan een 1- dimensionaal model het uitzettingsgedrag van een 3-dimensionale vloeistof zo goed beschrijven? Het probleem is niet zo zeer de dimensionaliteit, zoals blijkt uit het voorbeeld van

een tetraëder. Deze heeft 6 bindingen en 12 vrijheidsgraden waarvan er 6 te maken hebben met translaties en rotaties van de tetraëder als geheel; deze hebben geen effect op de uitzetting. De inwendige potentiële energie wordt bepaald door de 6 bindingsafstanden en deze kunnen, voor kleine variaties om de evenwichtswaarden, onafhankelijk van elkaar worden gevarieerd. We kunnen deze afstanden opvatten als gegeneraliseerde coördinaten q_k ($k = 1-6$) en door hun onafhankelijkheid is de energie $U(q_1, q_2, \dots, q_6)$ op te splitsen in $u(q_1) + u(q_2) + \dots + u(q_6)$ waarin $u(q)$ de bindingsenergie is als functie van q . Hieruit volgt onmiddellijk dat de uitzetting voor elke coördinaat en voor de tetraëder als geheel gelijk is aan die voor een enkele binding, net als bij de rij van Fig.11. De problemen in 3D ontstaan doordat het aantal bindingsafstanden N_b groter is dan het aantal inwendige vrijheidsgraden N_v , iets wat in 1D niet mogelijk is. Als voorbeeld: N deeltjes hebben 3N-6 inwendige vrijheidsgraden; de 6 voor translaties en rotaties van het lichaam als geheel tellen niet mee. Bij een coördinatiegetal van 12 zijn er 6N bindingsafstanden. Voor grote N is N_b dus veel groter dan N_v waardoor het recept gebruikt voor de lineaire keten of de tetraëder niet meer werkt. Ik vermoed dat de goede overeenstemming in Fig.13 tussen de 1D keten en de 3D vloeistof de volgende oorzaak heeft: de a's in Fig. 13 werden bepaald bij hoge temperatuur, dicht bij het kookpunt. Het materiaal is t.o.v. 0 K fors uitgezet zodat veel deeltjes in Turnbull en Cohen's lineaire gebied zijn aangeland en de uitzettingscoëfficiënt vooral wordt bepaald door configuraties in dit gebied. Voor deze configuraties is de inwendige energie onafhankelijk van de afstandsverdeling, valt de U- term buiten de integraal in de toestandsom en wordt de entropie gelijk aan die van een ideaal gas. Als deze configuraties de overhand krijgen zal er geen verschil meer zijn met een 3D gas of met de rij deeltjes in 1 D.

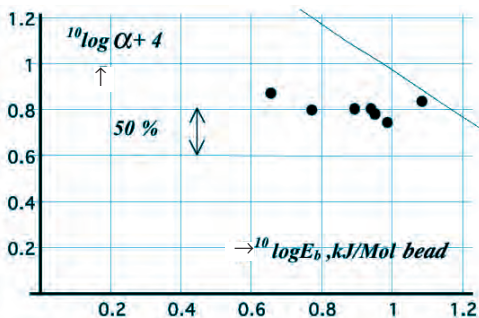


Fig.14. Kubieke thermische uitzettingscoëfficiënt α boven T_g vs de cohesieve energie per bead. De lijn is getrokken volgens de formule $\alpha = 0.0092/E_b$ met E_b in kJ per mol beads. De punten zijn van links naar rechts: PE, polybutadieen, PP, natuurrubber, PIB, PVC en PET. Data ontleend aan Tabellen 4.11 en 7.4 van²⁴⁾; de strooiing in deze

getallen was groot (20-70 %); de punten zijn de gemiddelden van de opgegeven waarden.

Polymeren. Hiervoor lijkt het recept gebruikt voor de vloeistoffen (nog?) niet goed te werken. We beperken ons daarom tot een grove schatting. Net als in § 5.5. beschouwen we de bead als bewegend deeltje. De cohesieve energie per bead is E_b , en zoals eerder gesteld is U_0 gelijk aan $E_b/5$. De bundel zet alleen uit dwars op de ketenrichting, dus de kubieke uitzetting is 2 keer de uitzetting β loodrecht op de keten. Verder heeft elke bead slechts 1 (rotatie) vrijheidsgraad i.p.v. 3 zoals bij een bolvormig deeltje in een vloeistof.

Met $\alpha = 2\beta$ en verg. (14) volgt $\alpha = 2R/(9U_0)$ waarin nu 9 in de noemer staat i.p.v. 3 vanwege de reductie in het aantal vrijheidsgraden. Met $U_0 = E_b/5$ krijgen we ten slotte $\alpha = (10/9)R/E_b = 9.2 \cdot 10^{-3}/E_b$ waarbij E_b is uitgedrukt in kJ per mol beads. Daarnaast is er het probleem van flexibele zijgroepen die extra vrijheidsgraden leveren. Om dit probleem te vermijden heb ik polymeren zoals PMMA, PVAc, etc. vermeden en alleen naar ketens gekeken zonder flexibele zijgroepen[†]. De voorspelde α is dubbel logaritmisch geplot vs. E_b . De orde van grootte wordt correct voorspeld maar de afwijkingen zijn aanzienlijk groter zijn dan bij de gewone vloeistoffen (Fig. 13). Hoewel de strooiing in de gebruikte literatuurwaarden groot was (20-70 %) wijst Fig. 14 er op dat er iets mis is met de theorie: de voorspelling ligt consequent te hoog en de trend klopt niet. α lijkt mede bepaald te worden door een factor waar geen rekening mee is gehouden. Vermoedelijk is dat de intra-moleculaire weerstand tegen rotatie (zie § 5.5 en 5.7.).

5.7 De Kauzmann paradox en de ligging van de thermodynamische en experimentele T_g . In deze en de twee volgende §§ zal de theorie voor de uitzetting (§ 5.6) worden gecombineerd met die voor de dichtheidsafhankelijkheid van de activeringsenergie (§ 5.4). Dit levert kwantitatieve voorspellingen op voor de ligging van T_g en verder volgen de Doolittle vergelijking (§ 5.8) en het KWW gedrag (§ 5.9). Deze test van de theorie is nogal kritisch want alle aanpas- of experimentele parameters zijn nu uit de theorie verdwenen; het is alles of niets.

We beginnen met de ligging van T_g en keren daartoe terug naar Fig. 12. Bij zeer lage temperatuur hebben we $e = 0.146 RT/U_0$ (Grüneisen). De uitzetting begint rond $RT/U_0 \approx 0.05$ aan een bocht, zowel voor de enkele binding als voor de lineaire keten. Bij hoge temperatuur wordt ze $1/3 (RT/U_0)$ en de uitzettingcoëfficiënt is 2.3 keer groter. De bocht kan met enige goede wil

[†]) Een vergelijkbaar probleem bestaat bij laag moleculaire vloeistoffen als *n*-butaan, cyclohexaan, etc..

beschouwd worden als een thermodynamische glasovergang bij een lineaire uitzetting van 0.005-0.01. De bocht geeft onmiddellijk een oplossing voor de Kauzmann paradox²⁷⁾: de vloeistoflijn boven T_g mag niet lineair worden geëxtrapoleerd tot 0 K en discussies over de problemen die zo'n ongeoorloofde extrapolatie opleveren hebben weinig zin, kortom *de Kauzmann paradox heeft nooit bestaan*. De bocht is waarschijnlijk de 2-de orde thermodynamische overgang waarover tientallen jaren lang is gedebatteerd in de literatuur. Ze is een triviaal gevolg van het vlak gaan lopen van de 6/12 potentiaal curve.

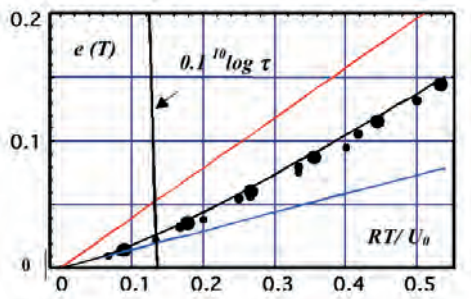


Fig. 15. Als Fig. 12, maar nu is ook de berekende $^{10}\log \tau$ (dikke steile lijn) gegeven. Bij T_g is $\tau = 100$ s, dus T_g ligt daar waar de steile lijn de bovenste as snijdt, d.w.z. bij $RT/U_0 = 1/8$ en $e = 0.024$; zie tekst.

Interessanter is de echte, experimentele T_g . De uitzetting volgens Fig. 12 kan worden gecombineerd met het $\phi(e)$ verloop volgens Fig. 7 en met verg. (7) volgt dan het verloop $\ln(\tau/\tau_0)$ vs. RT/U_0 . De resultaten staan in Fig.15. Bij T_g is τ per definitie gelijk aan 100 s, dus Fig. 15 levert $RT_g/U_0 = 0.125$ en $e_g = 0.024$, nagenoeg gelijk aan de Simha-Boyer waarde die we eerder gebruikten. Bij $e = 0.024$ is volgens Fig. 7 de ϕ gelijk aan 4.7, dus voor T_g volgt:

$$T_g = 4.7 U_0 / (R 37.5) = 15.1 U_0 \quad \text{met } U_0 \text{ in kJ/mol (63}U_0 \text{ als } U_0 \text{ in kcal/mol)} \quad (15)$$

Voor laag moleculaire stoffen geeft Bondi²⁸⁾ de empirische relatie $T_g \approx 0.025 \Delta H_{\text{vap}}/R$. Bij de vloeistoffen van Fig. 13 werd U_0 berekend uit ΔH_{vap} . en er volgde $U_0 \approx 1.26 \Delta H_{\text{vap}}/6$. Invullen in (15) levert $T_g \approx 0.026 \Delta H_{\text{vap}}/R$ in uitstekende overeenstemming met Bondi. Voor laag moleculaire stoffen lijkt de theorie dus te kloppen.

Voor polymeren is de controle van verg. (15) gecompliceerder. Eerder (§ 5.5) werd de bead als bewegende eenheid gekozen en omdat een enkele bead

niet kan draaien zonder gecoördineerde beweging van enkele beads in de buurt gebruikten we de krukas modellen van Schatsky, Bunn e.a., zie²²⁾. De bewegende eenheid bestaat uit ca. 5 beads en de cohesieve energie moeten we 5 keer tellen. De cohesieve energie E_b per beat kan worden berekend uit de CED. Zoals uiteengezet in § 5.5. wordt E_b over 5 bindingen verdeeld. Daarnaast is er de E_ϕ voor bond rotatie, deze komt er bij een coaxiale krukas 2 keer in. Omdat E_ϕ intra-moleculair is en weinig zal afhangen van de dichtheid dient $2E_\phi$ niet vermenigvuldigd te worden met de factor 4.7. Alles bijeen genomen levert dit bij T_g een ΔU op van $\phi_g 5 E_b / 5 + 2 E_\phi = 4.7 E_b + 2 E_\phi$. Deze energie vervangt de $U_g = \phi_g U_0$ term in verg. (4). Na vermenigvuldigen met $1/(37.5 R) = 3.2$ krijgen we:

$$T_g = 3.2 (4.7 E_b + 2 E_\phi) \quad E\text{'s in kJ/mol} \quad (16)$$

Deze relatie is getest in Fig. 16 en blijkt redelijk te voldoen; een relatie die er sterk op lijkt werd voorgesteld door Bernstein³⁰⁾. In het onderschrift van Fig. 16 is de bijdrage van E_ϕ gegeven; deze bedraagt 37 tot 67 %, behalve voor PDMS. T_g wordt dus in belangrijke mate bepaald door E_ϕ .

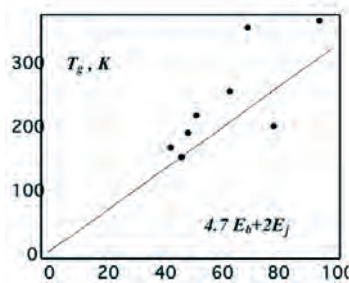


Fig. 16. Test van verg. (16), voor data zie¹²⁾; de lijn is volgens verg. (16). Correcties als bij de vloeistoffen van Fig.13 zijn hier niet nodig want de lineaire uitzetting bij T_g is slechts 2.3 % vergeleken met 10-15 % bij het kookpunt van de vloeistoffen. De polymeren zijn: PE, PP, PIB, PS, PVC, PTFE, POM, PDMS, en polybutadiëen. Het punt dat er fors (naar boven) uitspringt is voor PVC. De meeste polymeren zijn gedeeltelijk kristallijn en over de precieze waarde van T_g is veel discussie geweest, met name voor PE. De bijdrage van $2 E_\phi$ tot de totale energie $4.7 E_b + 2 E_\phi$ is voor de genoemde polymeren resp. 51, 49, 46, 41, 43, 67, 49, 9 en 37 %.

Tenslotte is geprobeerd de E_ϕ term op te nemen in de formule voor de thermische uitzetting boven T_g . De afwijkingen van Fig.14 verdwijnen dan (zie

tabel 7 van¹²⁾), maar de theorie is nog te speculatief om te presenteren. Het precieze mechanisme voor de uitzetting en deformatie van ketens waarin de enige vrijheidsgraad de rotatie van bindingshoeken is door mij nog niet goed doordacht.

5.8 De Doolittle vergelijking. We zullen nu aantonen dat ons model de Doolittle vergelijking⁶⁾ reproduceert. Doolittle definieerde vrije volume fractie f als $(V-V_0)/V_0$ waarin V het volume is bij temperatuur T en V_0 het geëxtrapoleerde vloeistof volume bij 0 K. Zijn recept levert met verg. (13) een e_0 op van $-0.095/3 = -0.0317$ bij 0 K; het geëxtrapoleerde volume van de vloeistof is dus bij 0 K kleiner dan dat van het kristal. Dit is een voorbeeld van de Kauzmann paradox. Doolittle's f wordt in ons model gelijk aan $3(e - e_0)$ en uit verg. (13) volgt dan $f = RT/U_0$. Voor τ volgt met verg. (5): $\ln\tau/\tau_0 = \phi(e)U_0/RT = \phi(e)/f$. Omdat Doolittle werkte met laag visceuse vloeistoffen, vonden zijn metingen ver boven T_g plaats. Uit het originele artikel⁶⁾ blijkt dat zijn f waarden varieerden van 0.22 - 0.67, dat is 10 keer groter dan de gebruikelijke WLF waarden! Dit geeft, na correctie met de e_0 , e -waarden van 0.04 - 0.19. Vooral voor de grotere e -waarden is $\phi(e)$ dan ongeveer 1 (Fig. 7) en reduceert onze formule tot die van Doolittle, waarbij $\phi(e) \approx 1$ de b -parameter van Turnbull/Cohen blijkt te zijn. Overigens zal ook de Arrhenius formule dan voldoen, immers f en T zijn bij hoge temperatuur evenredig met elkaar. Het is dan ook niet verwonderlijk dat Doolittle niet alleen zijn eigen vergelijking testte maar ook die van Arrhenius. Hij had een voorkeur voor de eigen vergelijking omdat deze de metingen tot op 0.5 % beschreef terwijl Arrhenius afwijkingen gaf van 1.5 - 2%. Conclusie: Doolittle werkte bij temperaturen (zie Fig. 3) waarin het WLF gedrag grotendeels, maar nog niet geheel, is overgegaan in Arrhenius gedrag.

We kunnen dit resultaat veralgemeniseren. Uit de uitzettingscurve van Fig. 12 vinden we een functioneel verband tussen RT/U_0 en e , vanaf 0 K. Een Kauzmann extrapolatie is niet nodig en we definiëren het vrije volume f als 3 keer de lineaire uitzetting vanaf 0 K. Substitutie in verg. (5) geeft dan een eenduidig verband tussen $\ln\tau$ en e , de temperatuur valt er uit. Het verloop van $\ln\tau$ met $1/e$ is gegeven in Fig. 17 en blijkt over een groot gebied ($e < 0.08$) volstrekt lineair te zijn. Dus ook de lijn van $\ln\tau$ vs $1/f = 1/(3e)$ zal een rechte zijn voor $f < 0.24$. Hieruit volgt dat de veronderstelling van WLF dat $\ln\tau$ lineair varieert met $1/f$ voor temperaturen niet te ver boven T_g in overeenstemming is met ons model. Binnen dit model geldt $e = 0.024$ bij T_g en $e = 0.055$ bij $2T_g$. De 1/ e waarden variëren dus van ca. 20 tot 50 en Fig. 17 laat zien dat de lijn in dit gebied kaarsrecht is.

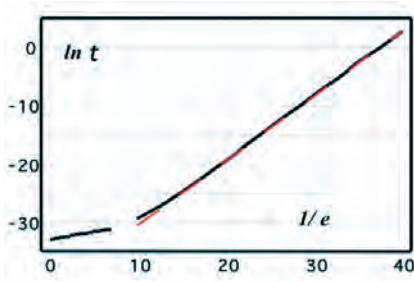


Fig. 17. $\ln \tau$ vs. $1/e$ als berekend met ons model (zwart). Omdat $\varphi(e)$ slechts bekend is voor e tussen 0 en 0.1 (zie Fig. 7) konden de berekeningen slechts worden gemaakt voor $1/e$ groter dan 10 (rechter zwarte curve). Het zwarte lijnstuk linksonder werd berekend voor hoge temperatuur waar φ verondersteld werd 1 te zijn. Dit lijnstuk heeft een helling van $1/3$. De rode streeplijn is een rechte met helling 1.108. De uitzetting e werd gehaald uit Fig. 12; er werden geen extrapolaties uitgevoerd, d.w.z. e is simpelweg de totale lineaire uitzetting vanaf 0 K.

Merkwaardiger zijn de resultaten van Doolittle. Als zijn getallen voor $\ln \tau$ vs. $1/f$ wordt gereplot blijkt dat de lijnen niet echt recht zijn; de helling neemt 10-20% toe met stijgende $1/f$, vooral voor de hogere n-parafines. De afwijkingen van lineariteit zijn beslist groter dan de 0.5 % die Doolittle opgeeft. Dit stemt overeen met Fig. 17. Gezien de hoge f waarden moeten Doolittle's metingen plaats gevonden hebben in het linker deel van de grafiek van Fig. 17. Hij vond een helling $d \ln \tau / d(1/f)$ is ca. 1; omdat $f = 3$ e komt dat goed overeen met de helling van $1/3$ voor de linkertak in Fig. 17. Dat zijn helling niet echt constant was zal veroorzaakt zijn doordat hij bij de wat kleinere f waarden ($f = 0.22$) in de buurt kwam van de overgang van de linker naar de rechter tak waarbij de helling een factor 3 toeneemt, althans binnen ons model. Deze toename vond hij ook: voor de hogere n-parafines (hogere viscositeiten) was de helling 2.5 keer hoger dan voor de lagere. Achteraf moet geconcludeerd worden dat Doolittle's claim (constante $d \ln \tau / d(1/f)$) niet gebaseerd kan worden op zijn metingen maar dat de extrapolatie die WLF op deze claim baseerden uitstekend past binnen ons model. WLF hebben dus een uiterst gelukkige maar merkwaardige greep gedaan.

Ten slotte, uit de helling in het rechterdeel van Fig. 17 volgt $d \ln \tau / d(1/e) = 1.108$ en met $f = 3$ e volgt $d \ln \tau / d(1/f) = 3.324$. De b-factor in de Doolittle vergelijking wordt dus over een groot gebied ca. 3 i.p.v. 1 zoals bij zeer hoge temperatuur. Dat moet ook wel want onze vrij volume fractie $3e$ is bij T_g 3 maal

groter (7.2 %) dan die volgens WLF (2.5 %). Om dan rond T_g dezelfde temperatuursafhankelijkheid voor $\ln \tau$ te krijgen moet de b-factor ook 3 keer hoger zijn dan de $b = 1$ die WLF gebruikten.

5.9. De verdeling van de relaxatietijden; Kohlrausch-Williams-Watts (KWW).

Tot nu toe werd geredeneerd alsof er maar één relaxatietijd τ bestond.

Meestal vertonen materialen echter een brede verdeling: de relaxatie start b.v. bij 10^{-4} s en eindigt pas bij 10^4 s. Rond T_g wordt vaak de KWW vergelijking gebruikt:

$$G(t) = G_0 \exp[-(t/t_0)^m] \quad (17)$$

waarin $G(t)$ de spanningsrelaxatie modulus voorstelt, G_0 de beginwaarde bij $t = 0$, t_0 een soort gemiddelde relaxatietijd en parameter, m , de breedte van de verdeling. Meestal ligt m tussen 0.3–0.6, maar ver boven T_g lijkt m naar 1 te gaan (Maxwell relaxatie). De formule werd voor het eerst beschreven in 1854 door Rudolph Kohlrausch die hem gebruikte voor de relaxatie van de diëlektrische eigenschappen van de Leidse fles. Zijn zoon, Friedrich Kohlrausch paste hem in 1863 toe voor de kruip (elastische Nachwirkung) van glas en meende, voor enige tijd, de universele kruipformule gevonden te hebben. Daarna werd de formule vergeten, dook weer op, werd weer vergeten, dook weer op, etc.. Hij werd populair door het diëlektrische werk van Williams en Watts rond 1970 en sindsdien spreekt men van de Kohlrausch-Williams-Watts formule; een overzicht over de oude literatuur is gegeven in^{33, 34}. Ik vond de formule rond dezelfde tijd uit kruipmetingen aan een zeer brede range van amorfe polymeren; in alle gevallen bleek m net beneden T_g gelijk te zijn aan 0.3.⁷ Voor alle onderzochte plastics heeft de kruipcurve dus precies dezelfde vorm.

Zoals later zal blijken is het van belang naar het logaritmische spectrum van verg. (17) te kijken. Dit is gedefinieerd als de functie $H(\ln\tau)$ die na een Laplace-achtige transformatie $G(t)$ oplevert volgens:

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\ln\tau) e^{-t/\tau} d \ln\tau \quad (18)$$

We vatten $G(t)$ dus op als een sommatie van eenvoudige Maxwellse relaxatieprocessen $e^{-t/\tau}$ (τ tussen 0 en ∞) elk met een gewicht $H(\ln\tau)$. De resultaten, voor m tussen 0.2 en 0.7 zijn gegeven in Fig. 18.

Fig.18 laat zien dat het spectrum voor elke m uit 2 gedeeltes bestaat: voor korte τ is er een rechte lijn met helling m , d.w.z. $H(\ln\tau)$ is evenredig met τ^m . Bij langere tijden wordt deze stijging afgesneden, des te scherper naarmate m groter wordt. Dit is ook goed te zien aan de formule voor $m = 0.5$ (zie onderschrift Fig.18): bij korte tijden is de factor $e^{-\tau/4}$ nagenoeg gelijk aan 1 en geldt $H = 0.886 \tau^{0.5}$; bij lange tijden wordt deze toename afgesneden door de term $e^{-\tau/4}$.

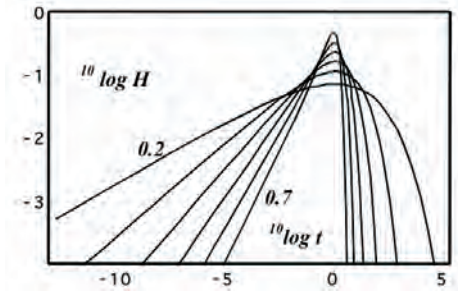


Fig.18. Relaxatiespectrum $H(\ln\tau)$ voor KWW met v.l.n.r. m -waarden van 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 en 0.7. Het spectrum werd berekend met de formule van Widder (zie form. I. 91 van ³⁰); bedacht moet worden dat het daar gaat om de k -de afgeleide van $G(k, t)$ en niet de k -de afgeleide van G bij tijd k, t ; we namen $k = 100$, hogere waarden gaven dezelfde resultaten. Als controle werden de resultaten vergeleken met exacte waarden berekend volgens⁴⁴. Voor $m = 0.5$ geldt $H(\ln\tau) = \frac{1}{2} \sqrt{\tau/\pi} \exp[-\tau/4]$. Voor $m = 1/3$ geeft⁴⁴ een formule op basis van de gemodificeerde Besselfunctie $K_{1/3}(x)$, maar deze formule bevat een fout. Men geeft ook een reeksontwikkeling voor willekeurige m (formule (8) van⁴⁴). De exacte resultaten komen uitstekend overeen met die van Widder, maar voor grote τ convergeert de Widder-rij sneller dan de reeks van⁴⁴.

We zullen nu een afleiding schetsen. Uitgangspunt is het verband tussen activeringsenergie en dichtheid, gegeven in Fig. 6 en 7. In deze figuur was de dichtheid de macroscopische dichtheid. De activeringsenergie van het bewegende zwarte deeltje in Fig. 6 en 7 wordt in werkelijkheid bepaald door de locale dichtheid. Deze is wel ongeveer gelijk aan de macroscopische dichtheid maar niet precies: er zijn fluctuaties, van plaats tot plaats en in de tijd. Daardoor ontstaat er een verdeling van activeringsenergieën en relaxatietijden. De curven van Fig. 6 en 7 maken duidelijk dat het vooral om de fluctuaties gaat in de afstand tussen de rode deeltjes. We beperken ons daarom tot deze fluctuaties en houden alle andere afstanden, in de rusttoestand, constant. Verder

beperken we ons tot de verticale bewegingen van de rode deeltjes; de wijbde van het poortje wordt immers bepaald door hun verticale afstand. We berekenen de energie van een rood deeltje als functie van zijn hoogte, y_1 voor het onderste deeltje, y_2 voor het bovenste.

In 3 D zit elk rood deeltje vast aan $12 - 1 = 11$ buren (-1 vanwege het gat, zie Fig. 6). Zes van deze buren liggen in een horizontaal vlak dat door het rode deeltje gaat en loodrecht staat op de verbindinglijn van de rode deeltjes. Vanwege de 1- cos regel hebben veranderingen in y_1 of y_2 nauwelijks effect op de wisselwerkingsenergie van het rode deeltje met de 6 deeltjes in dit vlak. Deze interacties worden daarom verwaarloosd. Voor het bovenste rode deeltje blijven dus over de wisselwerkingsenergieën met de 3 deeltjes in het vlak erboven en de 2 in het vlak eronder (2 vanwege het gat), idem voor het onderste rode deeltje. Met verg. (1) vinden we de energie $u_1(y_1)$ van het bovenste en $u_2(y_2)$ van het onderste deeltje. Deze energieën leveren de verdeling $p_1(y_1) = c_1 e^{-u_1(y_1)/RT}$ voor y_1 en $p_2(y_2) = c_2 e^{-u_2(y_2)/RT}$ voor y_2 , waarin c_1 en c_2 normalisatieconstanten zijn. Uit deze kansverdelingen kunnen we de kansverdeling $P(y)$ voor de afstand $y = y_2 - y_1$ berekenen als $P(y) = \int p_1(y_1)p_2(y+y_1) dy_1$ waarin geïntegreerd wordt tussen $y_1 = 0$ en $y_1 = y$. De y voor een roosterafstand van 1 is bij 0 K gelijk aan $\sqrt{3}$ dus $y/\sqrt{3}$ is de verhouding tussen de wijbde van de poortje en de wijbde bij 0 K. We vatten deze $y/\sqrt{3}$ op als de uitzettingsfactor $1+e$ in Fig.7 en vinden door $P(y)$ te combineren met de curve van Fig.7 de kansverdeling, $P_1(h)$, voor de activeringsenergie, h van ons poortje. In een dichte bolstapelung zijn er 3 poortjes met elk deze kansverdeling. We moeten dus de verdelingsfunctie vinden voor de som, H , van deze drie h's. Dat is eenvoudige statistiek. Voor 2 poortjes volgt $P_2(H) = \int P_1(\xi) P_1(H-\xi) d\xi$ waarbij ξ loopt van 0 naar H en voor 3 poortjes: $P_3(H) = \int P_2(\xi) P_1(H-\xi) d\xi$ met weer ξ tussen 0 en H . Uit de kansverdeling $P_3(H)$ vinden we de verdeling $P_\tau [\ln(\tau/\tau_0)]$ voor de relaxatietijden. Met verg. (5) volgt na vervanging van $U_0 \phi$ door H dat $H = RT \ln \tau/\tau_0$. Dit levert uiteindelijk: $P_\tau [\ln(\tau/\tau_0)] = RT P_3 [RT \ln(\tau/\tau_0)]$.

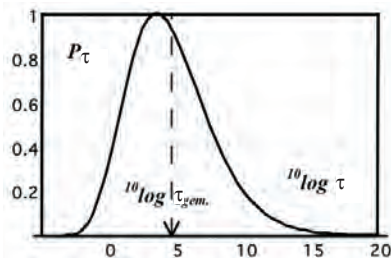


Fig. 19. Berekende verdeling P_τ van de relaxatietijden τ voor $T = T_g$. De verticale streeplijn geeft de gemiddelde waarde van $\log \tau$.

Een voorbeeld voor $T = T_g$ (d.w.z. $RT/U_0 = 0.125$) is gegeven in Fig.19. Aan de lange kant zien we tijden voor die vele machten van 10 groter zijn dan de gemiddelde relaxatietijd, aangegeven door de verticale streeplijn. Dit is niet realistisch en wel om de volgende redenen: de kansverdeling P_τ is de verdeling voor de $\ln\tau$'s die op een bepaald moment bestaat (vergelijk dit met de momentane eigenschappen tijdens veroudering⁷). Zo gauw de deeltjes gaan springen veranderen ze de toestand in het materiaal (structuurrelaxatie). Deze relaxatie treedt altijd op, ook in thermodynamisch evenwicht en "husselt" alles continue dooreen. Voor de mechanische relaxatie gaat het om de relaxatie tijden verdeling op een bepaalde plaats en op elke plaats wordt P_τ steeds vernieuwd. Stel dat dit om de t_1 seconde gebeurt. Voor relaxatietijden $\tau \ll t_1$ is de mechanische relaxatie al klaar voor de eerste structurele vernieuwing, voor zulke korte tijden geldt dus de berekende P_τ . Voor tijden $\gg t_1$ zal P_τ vele malen vernieuwd zijn vóór de mechanische relaxatie op die plaats begonnen is en zal de τ waarde zich hebben ingesteld op de gemiddelde $\tau_{gem.}$ van de P_τ verdeling. D.w.z. mechanische relaxatietijden langer dan $\tau_{gem.}$ zullen niet voorkomen, ze worden afgesneden door het vernieuwingsproces. Dit is mijn interpretatie van het afsnijproces in het spectrum (zie Fig. 18). Het gevolg is dat de verdelingsfunctie P'_τ waarmee we moeten rekenen voor de mechanische relaxatie op een bepaalde plaats gelijk is aan P_τ voor korte tijden maar afgesneden wordt voor tijden $\tau >$ de gemiddelde τ van P_τ , dus $P'_\tau = P_\tau$ voor $\tau < \tau_{gem.}$ en $P'_\tau = 0$ voor $\tau > \tau_{gem.}$. Dit is een ruwe benadering want t.g.v. het vernieuwingsproces zal P'_τ ook veranderen voor tijden in de buurt van t_1 ; de benadering is dus zeker voor verbetering vatbaar. Hier houd me er echter aan en bereken ik $G(t)$ met verg. (18) en $H(\ln\tau) = P_\tau(\ln\tau)$ waarbij geïntegreerd wordt tot $\tau_{gem.}$, voor grotere τ 's is P' immers 0.

Het op deze manier verkregen resultaat staat in Fig. 20 en 21. Het betreft temperaturen van T_g , $1.5 T_g$ en $2 T_g$. Ter vergelijking zijn de KWW curven met de in het onderschrift aangegeven m waarden opgenomen; de t_0 waarden van verg. (17) werden zodanig gekozen dat de fit optimaal was. Fig.21 geeft $\log [-\log G(t)]$ vs $\log t$, de reden staat in het onderschrift.

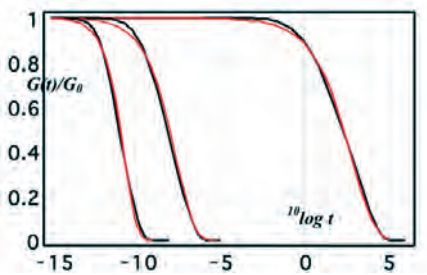


Fig. 20. Spanningsrelaxatie modulus $G(t)$ voor v.l.n.r. $2 T_g$, $1.5 T_g$ en T_g . De zwarte lijnen zijn berekend met het model, de rode zijn volgens KWW (verg. (17) met m waarden van resp. 0.6, 0.4 en 0.32.

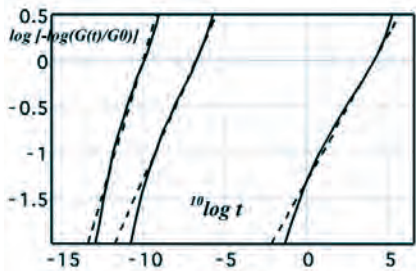


Fig. 21. $\log [-\log(G(t)/G_0)]$ vs $\log t$ voor v.l.n.r. $2 T_g$, $1.5 T_g$ en T_g als berekend met het model; verg. (17) voorspelt rechte lijnen. De helling van de streeplijnen is gelijk aan m , dus resp. 0.60, 0.50 en 0.32. De verticale schaal loopt van -2 tot $+0.5$. Bij deze waarden is $G(t)/G_0$ resp. 0.98 en 0.0007; bij een meetnauwkeurigheid van b.v. 1% van $G(t)$ dekt dit het hele gebied waarover betrouwbare waarden voor de tijdsafhankelijkheid van $G(t)$ kunnen worden verkregen.

De conclusies zijn: 1) het KWW gedrag wordt redelijk gereproduceerd. Mogelijk wordt de fit beter indien we wat meer werk maken van de transformatie van P_τ naar P'_τ die hier werd beperkt tot een eenvoudige afsnijding. 2) de drie curven in Fig. 20 vertonen het typische WLF gedrag: ze schuiven naar links met stijgende T en de grootste verschuiving vindt plaats tussen T_g en $1.5 T_g$. Dit reflecteert het feit dat de WLF curve vlak boven T_g veel steiler is dan ver boven T_g . 3) het meest bevredigende is dat we de m van ca. $1/3$ terugvinden voor $T = T_g$. Die waarde, experimenteel vastgesteld⁷⁾ voor een groot aantal plastics, rolt nu uit het model.

5.10. Tijd-temperatuur superpositie. Fig. 20-21 laten zien dat de curven steiler worden bij stijgende temperatuur. Dit kan als volgt worden begrepen: de fluctuatie $\delta\epsilon$ in de lineaire uitzetting is evenredig met T , ofwel $\delta\epsilon = \gamma T$. Het effect op ΔU is dus $\delta\Delta U = -(d\Delta U/de) \delta\epsilon$ en omdat $\ln\tau/\tau_0$ gelijk is aan $\Delta U/RT$ volgt voor de fluctuatie in de relaxatietijd: $\delta\ln\tau = -\gamma T (d\Delta U/de) / RT = -(\gamma/R) d\Delta U/de$. De T valt weg maar omdat de helling $-d\Delta U/de$ afneemt met stijgende uitzetting (dus T , zie Fig. 7) wordt $\delta\ln\tau$ kleiner en de $G(\ln\tau)$ curve steiler. Dit betekent dat de bekende tijd-temperatuur-superpositie niet werkt. Hetzelfde had Heijboer eerder gevonden voor secundaire relaxaties. Die hebben temperatuurs-onafhankelijke activeringsenergieën en bij hoge temperatuur gaan alle τ 's naar dezelfde limietwaarde $\tau_0 = 0.5 \cdot 10^{-14}$ s (Fig. 22). Bij stijgende temperatuur wordt de verdeling van de $\ln\tau$'s scherper en uiteindelijk worden bij zeer hoge T alle relaxatieprocessen op één hoop geveegd.

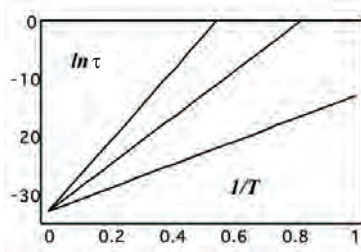


Fig. 22. $\ln\tau$ vs. $1/T$ voor 3 activeringsenergieën; schematisch. Als T toeneemt naar ∞ gaan alle τ 's naar dezelfde limietwaarde $\tau_0 = 0.5 \cdot 10^{-14}$ s ($\ln \tau_0 = -32.9$)

Ons huidige model is een generalisatie van dat van Heijboer; het niet toepasbaar zijn van t-T-superpositie zit er dus vanaf het allereerste begin in gebouwd. Dat de superpositie (TTS) toch goed werkt voor polymeren in een gebied van 100-150 K boven T_g komt omdat voor deze materialen in dit specifieke temperatuursgebied de verdeling van de relaxatietijden niet veroorzaakt wordt door een verdeling van activeringsenergieën maar doordat lange molecuul ketens zich gedragen als orgelpijpen met een grondtoon en boventonen. De boventoonverdeling is onafhankelijk van de temperatuur en kan worden berekend met modellen als dat van Rouse, zie³¹). Forse ketendelen (sub-chains) bewegen in een visceuse omgeving met een zekere moleculaire frictiefactor. Omdat de sub-chains veel beads bevatten is de frictiefactor binnen de huidige theorie gelijk aan de gemiddelde viscositeit die beschreven werd in § 5.5. De toepasbaarheid van TTS voor polymeren in een beperkt gebied boven T_g is dus niet strijdig met ons model, maar moet wel als uitzondering gezien worden.

5.11. Zwicht, thermische activering met externe kracht.

De theorie kan worden uitgebreid naar situaties waarin externe krachten werken. We beginnen met de enkele binding die wordt onderworpen aan een externe kracht f . Fig. 23 geeft de teruggedrijvende aantrekkingskracht F en de externe kracht f . De laatste rekt de binding uit tot het punt A, dus in A geldt $F = f$. In punt B, voorbij het maximum van F , is F weer gelijk aan de waarde in A, dus $F_B = F_A = f$. Stel nu dat een thermische stoot van de omgeving het deeltje van A tot net links van punt B brengt. Het maximum in F is weliswaar gepasseerd, maar nog steeds is de aantrekkingskracht F groter dan de externe kracht. Het deeltje veert dus terug.

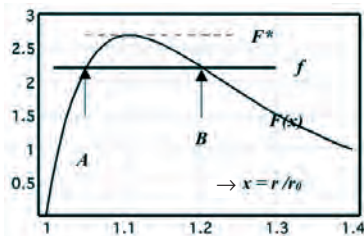


Fig. 23. Aantrekkingskracht F volgens verg. (1) als functie van de bindingsafstand r voor een enkele binding. F^* is de maximale aantrekkingskracht en f de aangelegde kracht. F is genormeerd door deling door $12 U_0 / r_0$.

De binding wordt pas verbroken indien een thermische stoot het deeltje verder dan B brengt. In dit geval wordt de externe kracht f groter dan de aantrekkingskracht F en beweegt het deeltje steeds verder naar rechts. De activeringsenergie ΔU is dus de energie nodig om van A naar B te komen d.w.z. het verschil van $U(r/r_0)$ tussen B en A minus de arbeid $f(r_B - r_A)$ die de externe kracht f over dit traject verricht. ΔU daalt van U_0 bij $f = 0$ naar 0 bij $f = F^*$. Het resultaat staat in Fig.24; de functie $\phi[f / F^*] = \Delta U / U_0$ is geplot vs. $s = f / F^*$, waarbij F^* de maximale kracht bij 0 K aanduidt. Het effect van thermische uitzetting kan worden meegenomen door, voor de spanningsloze toestand, een beginvervorming $(1+e) r_0$ op te nemen waarin e de uitzetting is tussen 0 K en temperatuur T . De a-thermische breukkracht neemt dan af met stijgen-
de e .

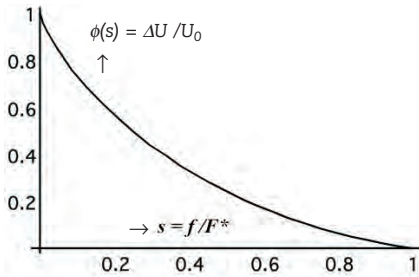


Fig.24. Activeringenergie ΔU gedeeld door de bindingsenergie U_0 vs. $s = f / F^*$ voor een enkele binding. F^* is de maximale kracht bij 0 K.

Dezelfde berekeningen zijn gemaakt voor het rijen model van Fig. 4 en voor het model van Fig. 7, we beperken ons tot het laatste. Fig. 25 geeft links de energie nodig om het zwarte deeltje van Fig. 7 te verplaatsen van de rusttoestand naar een afstand x rechts daarvan. De curven zijn gegeven voor e-waarden van 0 – 0.03. Bij zwich gaat het om temperaturen lager dan T_g ; omdat $e < e_g = 0.024$ is deze range van e waarden voldoende groot.

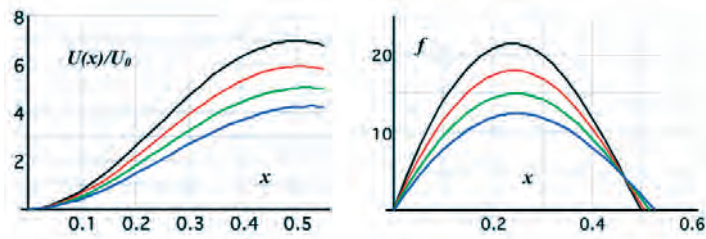


Fig.25. $U(x) / U_0$ vs. $x = r/r_0$ (links) en $f(x) = d[U/U_0]/dx$ vs. x (rechts) voor het model van Fig.7. x is de verplaatsing van het zwarte deeltje t.o.v. de rustpositie (externe kracht $f = 0$). De curven betreffen van hoog naar laag (zwart naar blauw): $e = 0, 0.01, 0.02$ en 0.03 . Merk op dat de maximale kracht en dus ook de a-thermische zwichspanning daalt met toenemende e .

Deze berekening is niet helemaal correct. Eigenlijk zouden we de bovenlaag van het model van Fig. 7 een afschuiving γ moeten geven en voor elke γ de activeringenergie moeten berekenen. Waarschijnlijk zal deze verbetering weinig effect zal hebben op het uiteindelijke resultaat (Fig. 26) waarin σ_y / σ_{\max} gegeven is als functie van T/T_g en waarin σ_{\max} , de a-thermische yieldspanning is bij 0 K. Door de normalisaties (T gedeeld door T_g , σ_y gedeeld

door σ_{\max}) vallen veel details van het model weg en worden voor de enkele binding, het deeltje dat over een rij deeltjes schuift (Fig.4), en het model van Fig. 7 nagenoeg dezelfde resultaten gevonden. Net als eerder (discussie rond Fig. 5) gaan we er van uit dat de verhouding σ_y / σ_{\max} , gelijk is aan f / F^* , ofwel, we veronderstellen dat de gecompliceerde middeling van f naar σ_y dezelfde is als de middeling van F^* naar σ_{\max} , waardoor de middeling wordt omzeild. De zwichttijd en zichtspanning worden gevonden met verg. (5):

$$\ln \tau_y / \tau_0 = U_0 \phi (s, e) / RT \quad (19)$$

waarin τ_y = zwichttijd, $s = \sigma_y / \sigma_{\max}$, e = opgelegde uitzetting en $U_0 \phi (s, e)$ = activeringsenergie bij genormaliseerde zichtspanning s en uitzetting e . In de spanningloze toestand bij T_g gold verg. (7) met $\phi_g = 4.7$. Door verg. (19) hierdoor te delen krijgen we:

$$T/T_g = [\phi (s, e) / 4.7] 37.5 / \ln \tau_y / \tau_0 \quad (20)$$

Voor de uitzetting beneden T_g schrijven we: $e (T) = 0.023 T/T_g$. De functie ϕ kan, net als voor de enkele binding berekend worden uit de data van Fig. 25 en uiteindelijk vinden we dan de in Fig.26 gegeven relatie tussen de genormaliseerde zichtspanning en T/T_g met de zwichttijd als parameter. De experimentele data in Fig. 26 betreffen PMMA, PC en PET en PS (voor details zie onderschrift). De deformatiesnelheid was, in het onderschrift genoemde uitzonderingen daargelaten, $0.1 / s$. De zicht deformatie is 5-10 % , dus de zwichttijd τ_y is 1 sec of kleiner. Dat laatste omdat in dit soort proeven de spanning geleidelijk oploopt terwijl de theorie een constante spanning veronderstelt. In de proeven is de periode waarin de spanning in de buurt komt van de zichtspanning daarom kleiner dan de experimentele tijd tot zicht, dus $\tau_y < 1$ s. Om deze reden zijn in Fig. 26 lijnen gegeven voor τ_y waarden van 0.1, 1 en 10 s. Het effect van de zwichttijd blijkt gering te zijn en theorie en experiment komen goed overeen. Ook is nagegaan wat het effect is van de uitzetting $e (T)$. Dit bleek gering te zijn; zelfs als $e = 0$ wordt genomen voor alle $T < T_g$ wijkt het verloop weinig af van dat van Fig. 26. Deze figuur laat verder zien dat de tijdsafhankelijkheid van de zichtspanning gering is. Deze tijdsafhankelijk (in feite het activeringsvolume³⁸) volgt door differentiëren van verg.(20):

$$n = - d \ln \sigma_y / d \ln \tau_y = - 1 / [\ln (\tau_y / \tau_0) d \ln \phi (e, s) / d \ln s] \text{ met } s = \sigma_y / \sigma_{\max}. \quad (20)$$

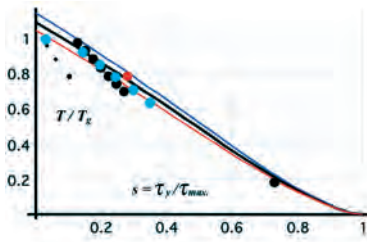


Fig. 26. T/T_g vs genormaliseerde zichtspanning σ_y/σ_{\max} , waarin σ_{\max} de zichtspanning is bij 0 K. De lijnen zijn volgens verg. (20) met τ_y waarden van 0.1 (blauw), 1 (zwart) en 10 s (rood). Cirkels: PMMA (zwart klein), PC (zwart groot), PET (blauw) en PS (rood). De σ_y waarden werden ontleend aan: PMMA: Ward³⁸, Fig. 11.43 ; PC: Ward³⁸, Fig. 11.38 en Brown¹⁵, Fig. 6.4.1 ; PET: Ward³⁸, Fig. 11.15; PS: Ward³⁸, Fig. 11.18. Het betrof proeven in rek, compressie en afschuiving. De deformatiesnelheid was voor het merendeel van de punten 0.1 /s. Voor het ene PS punt was de snelheid onbekend, voor PET was de snelheid niet gegeven, maar waarschijnlijk niet ver van 0.1 /s. Voor het meest rechtse punt voor PC was de snelheid ook onbekend. Dit was een meting bij 77 K; omdat de snelheid bij zeer lage temperatuur nauwelijks een rol speelt is dit punt toch opgenomen. De σ_{\max} waarden bij 0 K werden genomen uit Tabel 6.4.1. van Brown¹⁵, verondersteld werd dat dit engineering stresses zijn. Brown geeft voor PMMA, PS en PC verschillende waarden; deze werden gemiddeld. Om compressie en rek waarden in elkaar om te rekenen gebruiken we de door Brown gegeven frictie factoren.

Fig. 27 geeft een vergelijking van theorie en experiment; ook nu is er een redelijke overeenstemming.

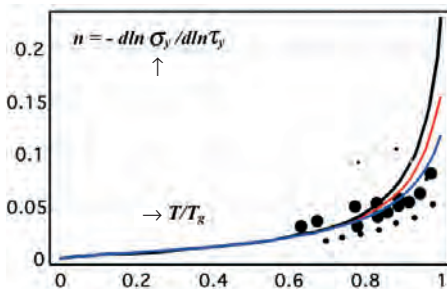


Fig. 27. n vs. T/T_g volgens verg. (20) voor 3 waarden van τ_y t.w. 1 s (zwart, dik), 0.1 s (rood) en 0.01 s (blauw). De meetpunten komen uit de data gemeld onder Fig. 25. De dikke punten zijn nu voor hard PVC, data Fig. 11.40 van³⁸. Verder zijn de data

uit Fig. 25 weggelaten waarvoor de deformatiesnelheid onbekend was en de n dus niet kon worden bepaald, dit geldt b.v. voor PET. Toenemende cirkel grootte: PMMA, PC en PVC.

Slotopmerking: de theorieontwikkeling is begonnen met de in deze § behandelde zwicht eigenschappen en uiteindelijk zijn we uitgekomen bij de in de vorige §§ behandelde WLF, T_g , KWW, etc..

5.12. Wat meer? Wat onmiddellijk uit het model volgt is dat de $\ln \tau$ vs. T curve bij afkoeling door de glasovergang een knik zal vertonen. Beneden T_g is de thermische uitzetting aanzienlijk kleiner dan boven T_g en zal de activeringsenergie minder snel veranderen. Direct beneden T_g zal ze gelijk aan de waarde bij T_g , ofwel $\Delta U = 37.5 R T_g$. Dit wordt bevestigd door de experimentele resultaten van Fig. 102 van⁷⁾.

Er blijven echter nog legio vragen open. Wat is precies de relatie tussen structuurrelaxatie en de relaxatie in de elektrische en mechanische eigenschappen? Bij de bespreking van de afsnijdtijd werden beide typen relaxatie gekoppeld; waarschijnlijk zijn de processen sterk verwant, hoewel in het afschuifproces van Fig. 7 geen en in de structuurrelaxatie wel volume veranderingen optreden. De verwantschap zou ook verklaren waarom de tijdschalen dezelfde zijn³⁵⁾ en waarom beide processen voldoen aan KWW. De verwantschap kan als volgt aannemelijk worden gemaakt: voor een 1D vloeistof is structuurrelaxatie onmogelijk want niets weerhoudt een binding zijn afstand in te stellen op de evenwichtswaarde. In een 2 of 3D vloeistof is dat niet mogelijk omdat een gelocaliseerde volume verandering mechanische druk en schuifspanningen opwekt in de omgeving. Het locale volume kan pas op de evenwichtswaarde komen als deze mechanische spanningen in de omgeving zijn uitgerelaxeerd. Dit betekent dat structuur / volume relaxatie slechts een variant is op puur mechanische relaxatie; de drijvende kracht is verschillend maar de kinetiek is dezelfde. Reeds eerder³⁹⁾ was opgemerkt dat de volumerelaxatie kan worden gezien als de relaxatie van de mechanische compressibiliteit met een sprong in de (inwendige) druk als stimulus. Zo vertoont de volume relaxatiesnelheid $dv/d \log t$ als functie van de temperatuur dezelfde pieken als de mechanische demping bij lage frequentie.

Daarnaast zijn er o.a. de volgende vragen:

1. Hoe kunnen volumerelaxatie en veroudering na afschrikken tot $T < T_g$ in

het model worden ingepast?

2. Hoe moeten secundaire relaxatieprocessen worden ingepast? Voor de kleine deformatie eigenschappen is dit duidelijk^{12, 45)} maar hoe voor volumenawerking³⁹⁾ of zwicht?
3. Waarom is de uitzettingscoëfficiënt bij zeer snelle veranderingen in T (te snel voor structuurrelaxatie) gelijk aan die bij zeer lage T (instantane α gelijk aan α_{glas})? Dit wordt meestal zonder meer aangenomen maar is niet vanzelfsprekend.
4. Kan ons model verklaren waarom de volumerelaxatiesnelheid $dv/d\log t$ beneden T_g sterk afneemt met dalende temperatuur; het vrije volume model kan dat niet^{7, 39)}.
5. Waarom verdwijnt de veroudering bij de secundaire overgangen^{7, 40)}.
6. Kan het model verklaren waarom bij veroudering de gevoeligheid $S = -d \ln \tau / dv$ bij lage T naar zeer hoge waarden gaat terwijl de gemiddelde relaxatietijd maar weinig toeneemt, zie § 13.2 van⁷⁾. Dit is waarschijnlijk voor een deel een gevolg van punt 4. De sterke zelfvertragende effecten van veroudering zijn voldoende om te verklaren dat $\mu = d \ln \tau / d \ln t \approx 1$ is, zie Appendix D van⁷⁾. Omdat $S = -\mu / dv/d\log t$ verklaart de afname van $dv/d\log t$ de toename van S, maar waarom neemt de gemiddelde relaxatietijd dan zo weinig toe?
7. Kan worden verklaard waarom kruip in het niet-lineaire gebied van hoge spanningen minder gevoelig is voor voorafgaande veroudering dan kruip bij zeer geringe spanningen, zie § 8.1. van⁷⁾. Hiermee hangt samen de vraag: waarom is de zwichtspanning veel minder gevoelig voor veroudering dan de kruip bij lage spanningen⁴⁶⁾. En waarom zijn plots van verouderingssnelheid μ vs. het spanningsniveau zeer gelijkvormig voor PVC, PC en PS en zelfs aluminium?
8. Kan het model verklaren waarom bij een down-up-quench het volume v en $\ln \tau$ gelijktijdig door maxima gaan en dat ook in de niet evenwichtstoestand, $\ln \tau$ éénduidig samenhangt met v , volgens een zelfde verband als in thermodynamisch evenwicht³⁶⁾ en § 9.1 van⁷⁾.
9. Kan het model verklaren waarom sommige polymeren ver beneden de zwichtspanning crazes vormen? Komt dat misschien door de dichtheid-fluctuaties waardoor op sommige plaatsen in het materiaal de relaxatiesnelheid veel groter is dan op andere en deze plaatsen zich dus mechanisch gedragen als gaten met de daarbij behorende spanningconcentratie? Ofwel, wordt crazing en daarna breuk veroorzaakt door, in principe, vermijdbare defecten of zitten deze defecten intrinsiek in de amorfe structuur?

10. Kan het model verklaren waarom bij zeer hoge frequenties de glasovergang gelijk op gaat met de secundaire overgangen en reduceert tot een Arrhenius proces³⁷.
11. Hoe past densification (vergroting van de dichtheid van het glas met meerdere procenten door onder hoge druk in te vriezen) in het model⁴².
12. Kan het effect van de hydrostatische druk worden ingebouwd en leidt dit dan misschien tot de bekende vergelijking van Tait?
13. etc..

5.13. **Discussie.** Ik heb lang gearzeld of dit verhaal kon worden gepresenteerd. Uiteindelijk heeft het feit dat zoveel verschijnselen onder één noemer kunnen worden gebracht, zonder aanpasparameters, de doorslag gegeven.

Er zijn echter een aantal problemen. Ten eerste kan elk punt uit de vragenlijst van § 5.12 tot verrassende en mogelijk strijdige resultaten leiden. Dit is echter toekomstmuziek; we beperken ons nu tot de bekende problemen. De theorie valt uiteen in twee onderdelen. De eerste is het verband tussen activeringsenergie en dichtheid, d.w.z. de $\varphi(e) = \Delta U/U_0$ relatie van Fig. 7. Zoals reeds gezegd zou het goed zijn deze berekening te verbeteren m.b.v. moleculaire dynamica. Dit zal het preciese verloop van $\varphi(e)$ wel beïnvloeden maar het resultaat zal waarschijnlijk niet wezenlijk veranderen. Uit dit $\varphi(e)$ verloop zijn afgeleid: het WLF gedrag en de activeringsenergie voor vloeï bij zeer hoge temperatuur (§5.5), het KWW gedrag (§ 5.9), de beperkte toepasbaarheid van TTS (§ 5.10) en het zwichgedrag (§5.11). Dit gedeelte van het verhaal lijkt dus redelijk stevig.

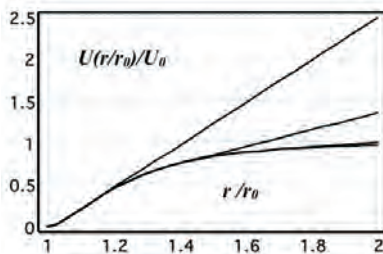


Fig. 28. Vier benaderingen voor het $U(r/r_0)$ verloop volgens verg. (1). Voor kleine r/r_0 wordt verg.(1) gevolgd maar vanaf de r/r_0 waar de helling volgens verg.(1) een zekere waarde z bereikt, wordt voor grotere r/r_0 het verloop volgens deze helling genomen. In de figuur gelden voor de curven van boven naar beneden $z = 2.554$ (verg. (12), $z = 1$, $z = 0.3$ en $z = 0.1$; de laatste twee curven zijn voor $r/r_0 < 2$ nagenoeg gelijk maar zullen meer gaan verschillen voor grotere r/r_0 .

Het zwakke punt zit in het tweede gedeelte van de theorie, n.l. de berekening van de thermische uitzetting (§5.6). We hebben daar gebruik gemaakt van een benadering van het potentiaalverloop die volstrekt willekeurig is (verg. (12)). De $U(r/r_0)$ curve werd voor $r > 1.05 r_0$ benaderd door een rechte; we hadden net zo goed een lineaire benadering kunnen nemen die pas bij $r > 1.1 r_0$ of welk ander punt ook begint. Zoals geschetst in Fig. 28 en 29 heeft deze keuze een groot effect op de uitzetting, bij kleine hellingen, z , gaan de “verdampingseffecten” bij grote r/r_0 een steeds grotere rol spelen.

Het zal duidelijk zijn dat de voorspelling van de α in de vloeistof fase (Fig. 13) hiermee discutabel wordt. Of de theorie daarmee geheel onjuist wordt is niet duidelijk. Het kan immers goed zijn dat de 3D situatie in de vloeistof de verdampingseffecten sterk onderdrukt zodat we toch goed uitkomen met de benadering volgens verg. (12). In feite heb ik deze benadering juist ingevoerd op basis van deze veronderstelling; het is echter duidelijk dat dit een stevige onderbouwing behoeft.

Door de sommen van de vorige §§ te herhalen voor het uitzettingsverloop geschetst in Fig.29 kunnen we nagaan in hoeverre de willekeurige keuze van z onze conclusies beïnvloedt. Wat nauwelijks beïnvloed blijkt te worden is de ligging van T_g (§5.7). Als de $\ln\tau/\tau_0$ relatie van §5.5 wordt gesubstitueerd in het uitzettingverloop van Fig. 29 vinden we voor $z = 0.1, 0.3, 1$ en 2.554 waarden voor RT_g/U_0 van resp. $0.115, 0.119, 0.122$ en 0.125 ; de variaties blijven dus beperkt tot 9 %. De theorie van § 5.7 blijft dus staan alsmede de discussie over de Kauzmann paradox en de thermodynamische T_g . Ook de lineariteit van $\ln \tau$ vs. $1/e$ (Doolittle vergelijking) blijkt nauwelijks beïnvloed te worden en de helling (Doolittle’s b -waarde) verandert ook nauwelijks als z afneemt van 2.554 naar 0.1 . Conclusie: het enige resultaat dat discutabel wordt is de waarde van de uitzettingcoëfficiënt α , ofwel de mooie overeenstemming tussen theorie en experiment getoond in Fig.13.

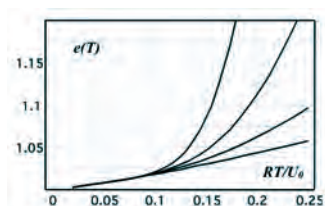


Fig. 29. Uitzettingverloop voor de vier benaderingen van $U(r/r_0)$ van Fig.28; van boven naar beneden $z = 0.1, 0.3, 1$ en 2.554 . De laatste z waarde is die van verg.(12).

Een derde punt: de afleiding van KWW van § 5.9 is slechts een ruwe benadering, zowel wat de fluctuaties betreft als de transformatie van P_τ naar P'_τ . Hier is beslist ruimte voor verbetering.

Ten slotte, als Fig.8 wordt herberekend met het $\phi(e)$ verloop van Fig. 7 en het uitzettingsverloop $e(T)$ van Fig.12 ontstaat er een serieus probleem. De vloeistof wordt te “sterk” en de helling van $\log \tau$ vs T_g/T bij T_g wordt ca. 3 keer kleiner dan de experimentele helling volgens Angell. Dit probleem is niet beperkt tot de vloeistoffen van Fig.3; aangenomen dat de Simha-Boyer relatie klopt volgt er ook dat $-\log \tau/dT \approx 0.1$ bij T_g en dat is 3 keer kleiner dan de waarde die bij polymeren meestal gevonden wordt. Als we dit probleem binnen ons model willen oplossen zonder de resultaten tot nu toe te verknoeien kan het $e(T)$ verloop niet veel veranderen want anders vervalt de overeenstemming uit Fig.13. Als we de Bondi-relatie voor T_g willen behouden moet RT_g/U_0 ongeveer 1/8 blijven en e_g dus ongeveer 0.024; dit betekent ook dat ϕg niet te veel mag afwijken van de waarde van 4.7. De enige mogelijkheid lijkt een $\phi(e)$ curve die bij $e = 0.024$ de waarde van 4.7 houdt terwijl rond dit punt de helling 3 keer hoger wordt dan in Fig.7. In de berekening van Fig.7 werden 3 poortjes aangenomen, nadere analyse van de hexagonaal dichtste bolstapeling geeft aan dat het er hoogstens 2 moeten zijn; een van de poortjes doet helemaal niet mee en de tweede maar gedeeltelijk. Hierdoor wordt de ϕ -curve van Fig.7 een stuk lager. Verder werden de massa-traagheidseffecten verwaarloosd. Deze zullen de curve weer optillen, maar een ruwe berekening suggereert dat het effect van de traagheid gering is. Ten slotte werd in de berekening van Fig. 6 en 7 verondersteld dat alleen het zwarte deeltje thermische beweging vertoont, de andere deeltjes niet en werden zelfs verondersteld affien uit te zetten met de macroscopische uitzetting. Dit alles versterkt de noodzaak van een echte moleculaire dynamica berekening.

6. Dankbetuiging. De meeste mensen die ik dank verschuldigd ben zijn reeds genoemd; ik wil me hier daarom beperken tot drie namen.

Prof. Fritz Schwarzl: ik mocht 10 jaar terug een topinstituut opzetten, het DPI. Veel mensen praatten toen over top, weinigen wisten wat het inhield. Ik heb het voorrecht gehad als 21 jarige in zo'n instituut te mogen beginnen. Het was opgezet door jou, Staverman en Heijboer. Jullie straalden uit dat wetenschap en het uitdragen daarvan leuk was, in zichzelf, niet vanwege status, geld of de scorelijst in Nature. Jullie hadden veel effectieve internationale contacten en lieten nieuwkomers daar gebruik van maken. Jullie waren zeer

kritisch maar originaliteit werd aangemoedigd. Wie Staverman, onze directeur, gekend heeft weet dat bureaucratie en budget gedoe hem niet erg interesseerden, het ging om het vak. Ik was stomverbaasd dat hij mijn, niet eens aan hem gerichte, memo's las, daarop reageerde en niet boos werd toen ik liet merken het niet met hem eens te zijn, eind jaren 60 wel te verstaan. Jullie hadden een fijne neus voor research onderwerpen die belangrijk zouden worden en met vrucht konden worden aangepakt. Rond 1968 kwamen jullie bij me met de opmerking: we maken nu emmertjes van kunststof, maar dat zal niet zo blijven. Binnen niet al te lange tijd komen de precisieproducten aan de beurt en dan moeten we weten wat de dimensiestabiliteit bepaalt en hoe je die kunt verbeteren. Aan de slag!, 40 jaar voor het boek²⁾ van Greener en Wimberger-Friedl. Ik wil jullie daar nogmaals voor danken.

Omdat je tot mijn vreugde vandaag aanwezig bent heb ik een toegift meegebracht. Wij samen hebben eind jaren 60 geprobeerd omrekeningen te vinden de verschillende viscoelastische functies, simpele formules met vooraf bekende benaderingsfouten, in feite algebraïsche Superfast Fourier Transforms voor totaal monotone functies. We hebben daarover veel gepubliceerd. Eén geval konden we niet oplossen, n.l. de omrekening van J naar G en omgekeerd. Dat probleem heeft me sindsdien constant bezig gehouden, niet omdat het belangrijk was maar omdat het me irriteerde dat ik het niet kon oplossen. Die oplossing heb ik 2 jaar geleden gevonden, althans voor 99 %; je kunt hem vinden in de Appendix.

Dr. Reinoud Gaymans. Zeker de eerste 10 jaar hebben wij veel contact gehad, dat is eerder gezegd. Reinoud is zo ongeveer de enige Nederlander die een nieuwe kunststof, Nylon 4. 6, heeft ontwikkeld die als Stanyl een commercieel succes is geworden. Hij had begin jaren 80 de kennis verkocht aan DSM en kreeg, zoals wel vaker gebeurt, onenigheid. Toen ik in 1988 bij DSM ging werken zaten de academische contacten in mijn portefeuille, ook dit dossier. Dat leverde een interessant rollenspel op. Op donderdag overleg met de juristen hoe we ons t.o.v. jou moesten opstellen, op vrijdag naar Twente om samen met jou aan de slag te gaan met afstudeerders en promovendi. Jij wist precies wat mijn dubbelrol was; ik heb het zeer gewaardeerd dat jij die twee rollen gescheiden hebt weten te houden.

Mijn echtgenote, Hilde. In 1993 moest ik een fikse operatie ondergaan en kon ik de eerste maanden geen lange auto ritten maken, zeker niet die naar Enschede. De veelgeprezen spoorwegen boden geen oplossing. Jij besloot een

handje te helpen en te fungeren als chauffeur; dat was gezelliger dan een beroeps van DSM. Toen ik hersteld was ben je dat blijven doen, mede omdat onze ouders in het noorden woonden en we zo een en ander konden combineren. Je was altijd al geïnteresseerd in wat ik deed en ging vaak mee naar symposia, promoties, etc.. De kinderen waren de deur uit maar we hadden een hond van 50 kg die niet 2 dagen alleen kon blijven. Die dus ook maar mee, tot verbazing van sommige collegae die daar niets van begrepen. Al met al, je hebt ervoor gezorgd dat de vele tochten naar Twente niet gingen vervelen.

Ik dank u voor uw aandacht.

7. Appendix, conversie van G(t) naar J(t).

De relaxatiemodulus G(t) en kruipfunctie J(t) zijn verknoot door de convolutie integraal:

$$\int_0^t G(\xi)J(t-\xi) d\xi = t \quad (A1)$$

De oplossing kan worden gevonden met Laplace transformaties:

$$J(t) = L^{-1} \{ L\{G(t)\}/s^2 \} \quad (A2)$$

waarin L de Laplace transformatie voorstelt van t naar s en L⁻¹ de inverse van s naar t. Je hebt hier echter weinig aan wanneer G(t) een willekeurige functie is.

Een oplossing kan ook gevonden worden door reeksontwikkeling. Stel dat G(t) bekend is. Voor de onbekende, J(t-x), hebben we de reeks:

$$J(t) - J(t-\xi) = J'(t) \xi - J''(t) \xi^2/2 + \dots \quad (A3)$$

Omdat J(t) totaal monotoon is³²⁾ convergeert deze reeks voor alle t en ξ en verder zijn alle termen positief. Met alleen de eerste term volgt door substitutie in (1) de eerste benadering J₁(t) met relatieve benaderingsfout R(t):

$$J(t) \approx J_1(t) = 1/G_1(t) \text{ met } G_1(t) = 1/t \int_0^t G(\xi) d\xi \quad (A4)$$

$$R(t) = J(t)/J_1(t) - 1 = 1/t \int_0^t [J(t)-J(t-\xi)] G(\xi) d\xi \quad (A5)$$

R(t) is altijd positief omdat binnen de integraal geldt: G(ξ) ≥ 0 en J(t) ≥ J(t-ξ) dus J₁(t) " J(t).

Omdat J(t) en G(t) totaal monotoon zijn kunnen ze worden geschreven als som van e-machten³²⁾:

$$G(t) = G_\infty + \sum g_k \exp[-a_k t] \quad (A6)$$

$$J(t) = J_0 + t/\eta + \sum f_j (1 - \exp[-b_j t]) \quad (A7)$$

waarin alle coëfficiënten a_k , g_k , f_j en b_j positief zijn en de sommaties lopen van 1 tot zekere willekeurige N . De spectra zijn vrij eenvoudig in elkaar om te rekenen via:

$$f_j b_j = 1 / \sum g_k a_k / (a_k - b_j)^2 \quad (A8)$$

waarin de b_j 's de N positief reële wortels zijn van de N -de graads vergelijking:

$$G_\infty = b_j \sum g_k / (a_k - b_j) \quad (A9)$$

Vergelijkbare formules gelden voor de transformatie van J naar G . Deze formules maken direct duidelijk waar het probleem zit. Voor N -de graads vergelijkingen ($N > 3$) zijn er geen gesloten oplossingen. Ze kunnen numeriek worden gevonden maar dan moeten de spectra getalsmatig bekend zijn. Langs deze weg zijn dus geen algemene uitspraken te verkrijgen, alleen particuliere.

Voor alle onderzochte spectra blijkt dat $R(t)$ altijd kleiner is dan $R^* = 0.3$. Ik heb mijn PC random spectra laten maken en een dag laten draaien en in alle gevallen bleef $R \leq R^*$. Dat is mooi maar bewijst niets. Mijn voormalige wiskunde hoogleraar in Delft zou dan zeggen: je hebt nu een sterk vermoeden, maar als het in miljoen speciale gevallen goed gaat kan het 1000001-ste geval afwijken. Ik heb lang gezocht naar een algemeen bewijs maar heb dat langs deze weg (de spectrale modellen, ook continue spectra) niet kunnen vinden. Tijdens deze zoektocht doken zeer onverwachte resultaten op die volledig in strijd waren met wat ik verwachtte. Als voorbeeld, bezie het geval dat de a_k 's constant worden gehouden, de evenwichtsmodulus G_∞ wordt verhoogd van 0 naar 1 (G_0 wordt 1 gesteld) en de g_k 's evenredig worden vermindert met factor $1 - G_\infty$. Alle relaxatieprocessen verdwijnen dan geleidelijk en ik verwachtte dat ook de f_j 's continue zouden afnemen. Dit bleek een illusie: er zijn gevallen waarin op één na alle f_j 's door scherpe maxima gaan om uiteindelijk nul te worden bij $G_\infty = 1$. Deze route moest dus worden opgegeven. Achteraf herinnerde ik mij dat ik de studenten verteld had: pas op met veren-zuiger modellen en discrete spectra: ze zijn aanschouwelijk maar produceren vaak onoplosbare problemen; directe methoden zijn meestal veel sneller.

Zo'n directe methode is de volgende: uit (A1) volgt dat⁴¹⁾:

$$X(t) = G(t) J(t) = 1 + \int_0^t [J(t) - J(t-\xi)] G'(\xi) d\xi; \quad 1+R(t) = X(t) / [1-n_1(t)] \quad (\text{A10})$$

$$\text{met } m(t) = d \ln J(t) / d \ln t, \quad n_1(t) = - d \ln G_1(t) / d \ln t \quad (\text{A11})$$

Verder volgt met (A5) dat bij een maximum of minimum van $R(t)$ geldt: $n_1(t) = m(t)$. Hieruit volgt dan direct:

$$R(t) \leq R_{\max.} = n_1(1-m) / [1-n_1(1-m)] \quad (\text{A12})$$

Hierin zijn n_1 en m de tijdsfuncties van (A11). Omdat in het maximum m gelijk is aan n_1 volgt:

$$R_{\max.} \leq m(1-m) / [1-m(1-m)] = n_1(1-n_1) / [1-n_1(1-n_1)] \quad (\text{A13})$$

waarbij m en n_1 de waarden zijn voor de tijd t van het maximum. Omdat $m \leq 1^{32)}$ volgt $R < 1/3$. Dat is wel niet precies de gewenste 0.3 maar we komen er dicht bij.

Berekeningen aan modellen suggereren als ondergrens voor R :

$$R \geq R_{\min.} = n_1(1-m) \quad (\text{A14})$$

Het is (nog) gelukt niet deze grens net zo algemeen af te leiden als de bovengrens; er werden wel ondergrenzen gevonden maar die waren niet scherp genoeg. We gebruiken daarom voorlopig de ondergrens gevonden met de spectrale modellen. Ze verschilt slechts weinig van de bovengrens en:

$$R_{\max.} - R_{\min.} = [n_1(1-m)]^2 / [1-n_1(1-m)] \quad (\text{A15})$$

Met (A13-14) volgt:

$$(R_{\max.} - R_{\min.}) / R \leq R_{\max.} \leq 1/3 \quad (\text{A16})$$

Dus $R_{\max.} - R_{\min.}$ is kleiner dan $1/3 R_{\max.}$ ofwel 11%. Een benadering van J door het gemiddelde van boven en ondergrens heeft dus een fout $< 5.5 \%$.

Veel nauwkeuriger formules, gebaseerd op berekeningen aan spectrale modellen hebben fouten tot onder de 1%.

Deze methode lost ook een ander reeds lang bestaand probleem op.

Schwarzl geeft in¹⁴⁾ een tabel van de moeilijkheidsgraad van de omrekeningen: $J'(\omega)$ naar $J(t)$ is eenvoudig maar $G'(\omega)$ naar $G(t)$ zeer moeilijk. Dit komt door de kernen in de integraaltransformaties. Voor $J'(\omega)$, $J(t)$ en $G'(\omega)$ zijn dat fatsoenlijke functies die zich bij 0 en ∞ netjes gedragen, voor $G(t)$ gaat de kern bij $t \rightarrow \infty$ exponentieel naar 0 en de relatieve fout in een benadering van $e^{-\infty} = 0$ is natuurlijk niet in de hand te houden. Formules met een vooraf bekende, kleine, fout die geldt voor alle t of ω zijn in dit geval dus onmogelijk.

Mijn voorstel is niet $G(t)$ als transformatiedoel te nemen maar de in (A4) gedefinieerde functie $G_1(t)$, d.w.z. het gemiddelde van $G(t)$ tussen 0 en t . De kern $(1-e^{-t/\tau})/(t/\tau)$ van $G_1(t)$ gedraagt zich fatsoenlijk en betrouwbare formules voor $G'(\omega) \rightarrow G_1(t)$ kunnen net zo gemakkelijk worden gevonden als voor $J'(\omega) \rightarrow J(t)$. Als in de praktijk zo'n formule wordt toegepast kan uit de nu betrouwbare $G_1(t)$ de echte $G(t)$ worden berekend door:

$$G(t) = G_1(t) + d G_1(t)/d \ln t \quad (\text{A17})$$

Omdat op zo'n moment het experimentele verloop van $G_1(t)$ bekend is kan de nauwkeurigheid van de tweede stap gemakkelijk worden geschat. Waar mijn voorstel dus op neer komt is: als $G(t)$ moet worden berekend terwijl er niets bekend is over het spectra bestaat er geen één-staps procédé met een fout die onder alle omstandigheden begrensd is. Transformeer daarom in twee stappen, eerst naar de functie $G_1(t)$ waarvoor zulke formules wel bestaan en dan in een tweede stap naar $G(t)$. De fouten in de tweede stap kunnen worden geschat op basis van de inmiddels verkregen kennis over $G_1(t)$.

8. Referenties

1. C. Zwikker, "Physical Properties of Solid Materials", Pergamon, London, 1954
2. L.C.E. Struik, in "Precision Injection Moulding", Jehuda Greener en Reinhold Wimberger-Friedl, Eds. Hanser, Munich, 2006, Ch. 2
3. L.C.E. Struik, "Internal Stresses, Dimensional Instabilities and Molecular Orientations in Plastics", John Wiley, 1990, p. 405
4. Piet Klaase, "Structure dependent electro-optical properties of chromophore functionalized polymers", Proefschrift, Delft, 2002
5. L.C.E. Struik, *Polymer* 1997, **38**, 1477
6. A.J. Batschinsky, *Z.Phys. Chem.*, 1913, **84**, 644, J. Frenkel, "Kinetic Theory of Liquids", Dover, N-York, 1955, A.K. Doolittle, *J. Appl. Phys.* 1951, **22**, 1471
7. L.C.E. Struik, "Physical Aging in Amorphous Polymers and other Materials", Elsevier, Amsterdam, 1976.
8. C.A. Angell, in "Relaxations in Complex Systems", K.L.Ngai and G.B.Wright Eds., Office of Naval Research, 1984, p. 3. Available from National Technical Information Services, U.S. Department of Commerce, 5285 Port Royal Road, Springfield, VA 22161, zie ook C.A. Angell en W. Sichina, *Annals N-Y Acad. of Sc.* 1976, **279**, 57
9. J. Heijboer, *Annals N-Y Acad. of Sc.* 1976, **279**, 104
10. J. Heijboer, "The Mech. Behaviour of Polymers containing Saturated Rings", Thesis Leiden, 1972.
11. L.C.E. Struik, *Polymer*, 1997, **38**, 733
12. L.C.E. Struik, "Materiaalkunde van polymeren", college diktaat UT, vanaf 1993-94
13. M.G. Broadhurst and F.I. Mopsik, *J. Chem. Phys.* 1970, **52**, 3634
14. F.R. Schwarzl, "Polymer-Mechanik", Springer, 1990
15. N. Brown, in "Failure of Plastics", W. Brostow and R.D. Corneliusen, Eds., Hanser, 1986, p. 108
16. R. Buchdahl, *J. Polymer Sc. A*, 1958, **28**, 239
17. L.C.E. Struik, Memorandum M 65/227 Centraal Lab. TNO, 10-12-1965.
18. A.J. Kovacs, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* 1964, **3**, 425
19. H. Eyring, *J. Chem. Phys.* 1936, **4**, 283
20. D. Turnbull en M.H. Cohen, *J. Chem. Phys.* 1961, **34**, 120
21. M.H. Cohen en D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* 1959, **31**, 1164
22. R.F. Boyer, *Rubber Chemistry and Technology*, 1963, **36**, 1303
23. G. Adam en J.H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 139
24. D.W. van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam, 1990.

25. P Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Hanser, Munich, 1989
26. A.A. Miller, *Macromolecules*, 1978, **11**, 859
27. W. Kauzmann, "The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures", *Chem. Reviews*, 1948, **43** (2), 219
28. A. Bondi, "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses", Wiley, N.-York, 1968
29. V.A. Bernstein, pers. comm., zie ook V.A. Bernstein et. al, *Thermochemica Acta*, 1994, **238**, 41
30. A.J. Staverman en F.R. Schwarzl, "Linear Deformation Behaviour of High Polymers", In "Die Physik der Hochpolymeren", H.A. Stuart, Ed. Vol. IV, Springer, Berlin, 1956
31. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", Wiley, N.-York, 3-de druk, 1980
32. F.R. Schwarzl and L.C.E. Struik, *Adv. Molecular Relaxation Processes* 1967/68, **1**, 203
33. H.A. Leaderman, *Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and Other High Polymers*, The Textile Foundation, Washington, D.C. 1944, 13
34. L.C.E. Struik, 10th Europhysics Conference on Macromolecular Physics, Noordwijkerhout, 21-25 April 1980, *EPS Vol 4A*, 135
35. L.C.E. Struik, *Rheologia Acta*, 1966, **5**, 303
36. L.C.E. Struik, *Polymer*, 1988, **29**, 1347
37. G. P. Mihailov, in "Proc. Int. Conf. Non-Crystalline Solids", J.A. Prins, Ed., North-Holland Publ., Amsterdam, 1965, 270
38. I.M. Ward, "Mechanical Properties of Solid Polymers", Second Edition, Wiley, 1983
39. L.C.E. Struik, *Polymer* 1987, **28**, 1869
40. L.C.E. Struik, *Polymer* 1987, **28**, 57
41. L.C.E. Struik, *Rheol. Acta*, 1987, **26**, 7
42. H.W. Bree, J. Heijboer, L.C.E. Struik en A.G.M. Tak, *J. Polymer. Sci (Phys.)* **12** (1974) 1857
43. P.B. Macedo and T.A. Litovitz, *J. Chem. Phys.* 1965, **42**, 245
44. R.S. Anderssen, Saiful. A. Husain en R.J. Loy, *ANZIAM J.*, 2004, **45 E**, C800-C816
45. L.C.E. Struik, in *Lecture Notes in Physics*, 1987, **277**, 27. Springer, Berlin. *Proc. Workshop Bielefeld*, 11-13 November 1985, Ed. Th. Dorfmueller en G. Williams
46. L.C.E. Struik, *J. of Non-Crystalline Solids*, 1991, **131-133**, 395

