

A gumi fizikája – Az Alkalmazott fizika I. előadás alapján

Bogár Eszter Eleonóra

2016. január 16.

1. Bevezetés

A gumi egy érdekes anyag. Rendkívül rugalmas, olcsó az előállítása és rengeteg különböző tárgyat készíthetünk belőle.¹



1. ábra. Különböző gumiból előállított termékek

Gondolkozzunk el először két feladaton. Az elsőben fújjunk fel két ugyanolyan lufit különböző méretűre, kössük össze őket egy szeleppel. Mi fog történni? A két lufi egyforma lesz, vagy a nagyobb lufi fújódik fel jobban, és így a kisebb lufi leeresztődik?

A másodikban pedig csavarjunk meg egy horgászdamilt egy fűrógéppel, így ez csavarodás közben egy rugószerű elrendezésű szoros tekercset alkot. Majd ráfújunk egy hajszárítóval, így a rugószerű alak tartósan megmarad. Ahhoz, hogy mesterséges izomként tudjuk alkalmazni ezt a damilt, újra hő alkalmazására van szükség, melynek hatására az egész tekercs újra összehúzódik.

2. Előállítás

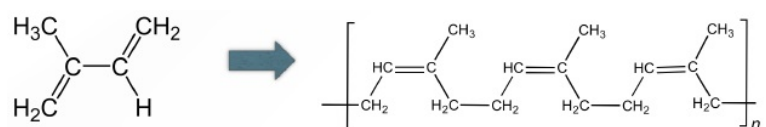
A gumi egy nagyon különlegesen viselkedő anyag. Különös tulajdonságai a sajátos szerkezetéből adódnak. A következőkben ezt fogjuk vizsgálni.

A ma felhasznált gumik felét kaucsukból, a másik felét mesterségesen állítják elő. Léteznek gumifa ültetvények Indonéziában és Thaiföldön, a kaucsukot pedig ezekből a fákból nyerik ki.²



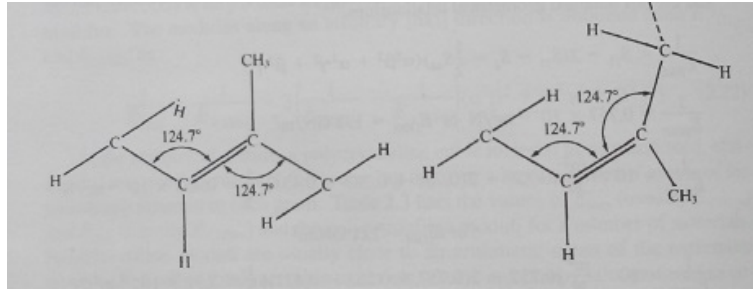
2. ábra. Kaucsuk fa

A kaucsuk egy rugalmas, de viszkózus anyag. A kaucsuk lánc alakú molekulái izoprén egységekből épülnek fel.³



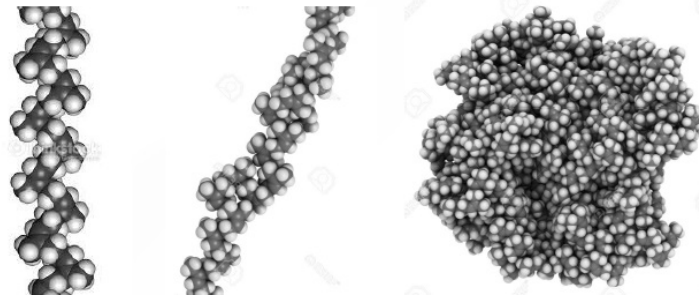
3. ábra. A kaucsuk izoprén egységei és az abból kialakult lánc molekulák

Az izoprén egységek egymáshoz kapcsolódása eredményezi a poliizoprén láncmolekulák kialakulását. Ezekben a szerkezetekben a szénnek alapvető szerepe van, ezért poliizoprén szénláncoknak is nevezhetjük őket. Egy ilyen lánc általában 1000 és 3000 db izoprén molekulából áll. A láncmolekulában a szomszédos izoprén egységek a kötésszög megtartása mellett egymáshoz képest el tudnak fordulni.⁴



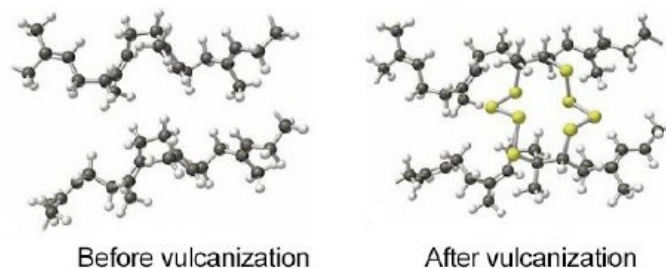
4. ábra. Izoprén egységek elfordulása

A polimer láncok feltekerednek és másodrendű Van der Waals kötésekkel kapcsolódnak egymáshoz. A gumiszerűséget az adja, hogy a láncok tudnak változni, meg tudnak nyúlni. Hirtelen változtatásra rugalmas, lassú változtatással lehet maradandóan deformálni, mert a másodrendű kötések gyengék.⁵

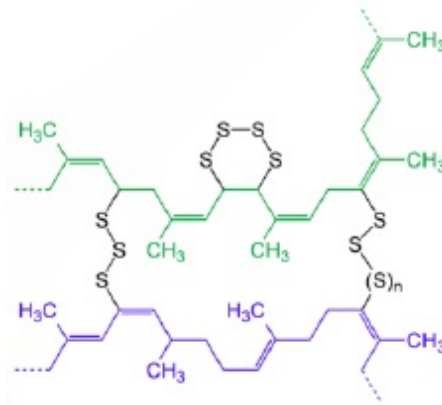


5. ábra. Molekulaláncok feltekeredése

A fentiekben vázolt szerkezetű természetes anyag, a kaucsuk gyakorlati célokra nem használható. Ez az anyag az olvadáspontja alatti hőmérsékleten is könnyen, kis feszültségek hatására megfolyik, míg alacsonyabb hőmérsékleten rideggé és törékennyé válik, ezért tartós eszközöket a megismerése után hosszú ideig nem tudtak készíteni belőle. Ezen a helyzeten akkor következett be változás, amikor 1841-ben Charles Goodyear felfedezte a vulkanizálási eljárást.⁶

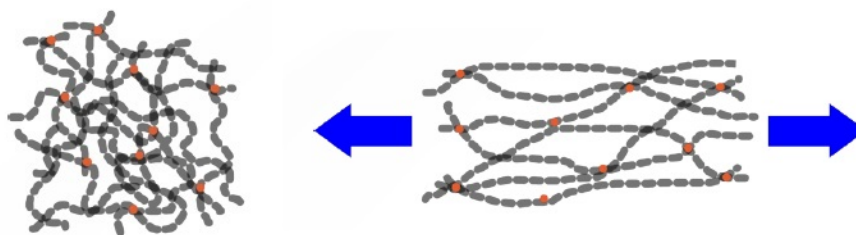


6. ábra. Vulkanizálás hatása



7. ábra. Vulkanizálás utáni térhálós szerkezet

Az eljárás lényege, hogy a kaucsukba kén bevitelével, majd hevítéssel amorf szerkezetű, hőhatásokra kevésbé érzékeny szilárd anyag keletkezik, amelyben a kén atomokkal kialakított kötések a térbeli hálós szerkezetet nagymértékben stabilizálják. A vulkanizált kaucsukot nevezzük guminak. A különböző felhasználási lehetőségek és a minőség miatt katalizátorokat is alkalmaznak a folyamat közben. A vulkanizálási folyamat alatt az izoprén molekulában az egyedi szénatomok kettős kötése felhasad, így a kénatomok be tudnak épülni. Az izoprén láncokat a kén kovalens kötéssel kapcsolja össze, így kialakul egy fix térháló. Körülbelül minden 100. szénatomnál alakul ki keresztkötés. Ha kevesebb a szén, vagy rövidebb idejű a vulkanizálás, akkor ritkábban lesznek a kötések, így a térháló nem lesz stabil és a gumi elszakad, ha kevesebb a kén vagy hosszabb ideig tart a vulkanizálás, akkor sűrűbben lesznek a kötések (ebonit) így nem tud megnyúlni az anyag. A megnyúlás úgy történik, hogy a polimer szálak kigombolyodnak, így tud a gumi akár 10%-ot megnyúlni, míg a kristályos anyagok csak maximum 1%-ot. (A kristályos anyagoknál az atomok közötti kötések nyúlnak meg.)



8. ábra. Megnyúlás

3. Fizikai leírás

A polimerek tulajdonságaiból következik, hogy ha külső erők állandó hőmérsékleten mechanikai munkát végeznek egy ilyen szerkezetű testen, akkor a fellépő alakváltozás viszonylag kis mértékű belsőenergiaváltozást, ezzel szemben viszont jelentős entrópiaváltozást okoz. Ennek oka, hogy a molekulaláncok kis energia befektetéssel, könnyen elmozdulnak egymáshoz képest. Ez a viselkedés különbözik a kristályos szilárd testekétől, mivel azokban az izotermikus alakváltozás nagy belsőenergia növekedést, de csak kismértékű entrópia változást okoz.

Nézzünk meg egy statisztikus fizikai leírást. Az állapotaink száma legyen $\Omega(E, V)$, az entrópia pedig $S(E, V) := k \ln \Omega(E, V)$, ahol E az energia, V pedig egy térfogat. Ezekhez a makroállapotokhoz tartoznak mikroállapotok. Mi most azt tesszük fel, hogy az a makroállapot valósul meg, amelyhez a legtöbb mikroállapot tartozik. Az entrópia szigorúan monoton függvény, ez maximális abban az állapotban, amit nézünk. Ebben az esetben E, V konkrét, ha ezt az entrópia függvénybe behelyettesítjük, akkor ez egy értéket ad, mi mégis ennek a függvénynek a maximumát keressük. Ehhez osszunk el egy szobát képzeletben két részre, azaz vegyünk két alrendszer. A két alrendszert válassza el egymástól egy képzeletbeli fal, amin az energia át tud áramlani. Mindkét oldalon az anyag homogén.

Ha van energiaáramlás, akkor $\Omega_1(E_1, V_1) \Omega_2(E - E_1, V_2)$ maximális, innen pedig

$$\frac{\partial S_1}{\partial E}(E_1, V_1) - \frac{\partial S_2}{\partial E}(E - E_1, V_2) = 0.$$

Ez akkor lesz maximális, ha a két derivált megegyezik, és ezt a deriváltat elnevezzük hőmérsékletnek:

$$\frac{1}{T} := \frac{\partial S}{\partial E}.$$

Ha két alrendszer esetén van térfogatáramlás, azaz megengedjük, hogy a köztes fal mozogjon, akkor a két alrendszer nyomásának is egyformának kell lennie, azaz

$$\frac{\partial S_1}{\partial V}(E_1, V_1) = \frac{\partial S_2}{\partial V}(E_2, V - V_1).$$

Innen pedig következik a nyomás definíciója:

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}.$$

Ezekből következik, hogy

$$-p = \frac{\partial E}{\partial V},$$

azaz a fenti módon értelmezett p mennyiség valóban a nyomás.

Ha az anyagáramlást engedjük meg, akkor pedig a két alrendszer kémiai potenciálja lesz egyenlő.

A függvény maximális helyén a két alrendszer nyomása és a hőmérséklete megegyezik. Tudjuk, hogy akkor maximális az entrópia, ha a hőmérséklet homogén, ami teljesül, azaz létezik ilyen függvény.

3.1. Az ideális gáz rugalmas deformációja

Ideális gáz esetén a teret kis térkockákra osztjuk fel. A kérdés, hogy hányféleképpen tudjuk elrendezni az atomokat a térben. Az ideális gáz entrópiája a következő:

$$S(E, V) = Nk \ln(V) + \frac{3}{2}Nk \ln(E) + Nk \left[\ln \left(\frac{1}{N} \left(\frac{4\pi m}{3Nh^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{5}{2} \right],$$

ahol az első tag a konfigurációs entrópia, azaz azt írja le, hogy melyik térrészbe kerül a részecske, a második tag a termikus entrópia, azaz, hogy hogyan oszlik szét az energia.

A hőmérséklet ebben az esetben:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E, V)}{\partial E} = \frac{3}{2} \frac{Nk}{E},$$

ebből $E = \frac{3}{2}NkT$, azaz az egy atomos gáz belső energiája. A nyomás:

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S(E, V)}{\partial V} = \frac{Nk}{V},$$

ebből következik, hogy $pV = nkT$, ami az ideális gáz állapotegyenlete. Ez a két egyenlet meghatározza az ideális gáz felírását. Az ideális gáz nyomása konfigurációs entrópia eredetű. Az összenergia nem függ a nyomástól, a gáz azért nyomja a falat, mert nagyobb helyen többféle elrendeződése lehetne.

A kristályos anyagok esetén az entrópiában a konfigurációs járulék elhanyagolható a termikus járulék mellett. A szilárd testeknél a nyomás a termikus energiából ered, onnan lehet bevezetni. A polimerekben ezzel szemben a termikus járulék állandó és a konfigurációs tagnak jelentős a változása. A gumi jobban hasonlít egy ideális gázra, mint egy szilárd testre.

4. Szabad lánc modell

A következőekben azokat az alapvető megfontolásokat foglaljuk össze amelyek rávilágítanak a gumi és általában a polimerek láncmolekula szerkezetéből adódó sajátos tulajdonságainak eredetére. Ennek érdekében néhány alapvető statisztikus fizikai megközelítést vizsgálunk meg. Elsőként egy egyszerű, lineáris lánc statisztikus viselkedését tárgyaljuk.

4.1. Egydimenziós láncmodell

Először számoljuk ki az entrópiát egy egyszerű polimer modellen. Ez egy egydimenziós szabad lánc modell, ami merev láncszemekből áll, amik súrlódásmentes csuklókkal kapcsolódnak egymáshoz. A láncban a láncszemek száma n és hossza a . Ezeknek a láncszemeknek az állása kétféle lehet. Az egyik esetben a megfigyelt elem a láncszemek normál sorrendjébe illeszkedik, míg a másik esetben a többihez képest visszahajlított helyzetben fekszik. Legyen az előbbiek száma i , az utóbbiak száma $n - i$.



9. ábra. Egydimenziós lánc modell

Ezekkel az adatokkal a lánc pillanatnyi hossza:

$$l = (i - (n - i)) a = (2i - n) a.$$

Innen:

$$i = \frac{1}{2} \left(n + \frac{l}{a} \right).$$

A most bevezetett egyszerű modell alkalmas arra, hogy egy egydimenziós láncmolekula statisztikus viselkedésének néhány sajátos vonását megmutassa. A láncmolekula pillanatnyi hossza a megfelelő anyag egy makroállapotát adja meg. Ez a makroállapot annyi mikroállapottal valósítható meg, ahányféleképpen kiválaszthatjuk az összes láncszemből az előreálló láncszemeket, azaz

$$\Omega(l) = \binom{n}{i(l)} \approx 2^n e^{-\frac{l^2}{2na^2}}$$

Ezzel a lánc entrópiája a statisztikus fizika szerint:

$$S(l) = k \ln \Omega(l) = k \left(n \ln 2 - \frac{l^2}{2na^2} \right).$$

A láncszemeket összekapcsoló csuklókat surlódásmentesnek vettük, így a lánc belső energiája nem függ a láncszemek állásától, ezért az anyagban ébredő feszültségek tisztán entrópia eredetűek.

A lineáris láncmodell lehetséges konfigurációinak leírása megadható bolyongási feladat megoldásaként is. Ez a leírási mód viszonylag egyszerű általánosításra ad lehetőséget többdimenziós láncok esetében is. Vizsgáljuk meg az eljárást az egydimenziós láncra. Indítsunk el egy egydimenziós bolyongást a lánc mellett felvett koordináta egyenes origójából olyan véletlenszerű ugrásokkal, amelyek egyenlő valószínűséggel történnek pozitív és negatív irányban is. Legyen az ugrások száma n . Vizsgáljuk meg annak a valószínűségét, hogy az n ugrás után az $x = l$ pontba jutunk el. Az előző eredmények felhasználásával megadhatjuk az origótól való átlagos eltávolodás abszolút értékét, ami az $\langle l^2 \rangle$ várható értékkel jellemezhető.

$$\langle l^2 \rangle = na^2,$$

ebből

$$|l| = \sqrt{na}.$$

4.2. Háromdimenziós láncmodell

Az egydimenziós modell eredményeit kiterjeszthetjük a gumi szerkezeti és mechanikai tulajdonságait jobban visszatükröző háromdimenziós modellre. A lineáris lánc entrópiája a Gauss eloszlás alkalmazhatósága esetén folytonos függvénnyel is megadható. A térbeli hálóval jellemezhető polimerek egy elemének entrópiája Gauss eloszlás esetén a következő alakban adható meg:

$$S(l) = -k \frac{3R^2}{2na^2} + S_0,$$

ahol R a lánc két végpontjának távolsága. Azaz ez a háromdimenziós modellben egy lánc esetén az entrópia. Most nézzük az entrópiát sok lánc esetén egységnyi térfogatra:

$$s = -k \frac{3\langle R \rangle^2}{2na^2} + S_0,$$

ahol $\langle R \rangle$ a 2 végpont átlagos távolsága. Ez a kezdeti konfigurációs entrópia. Tekintsünk egy téglatest alakú gumitestet, amelynek méretei a deformálatlan test éleihez rögzített tengelyű koordinátarendszerben L_1, L_2, L_3 . Tegyük fel, hogy a testen végrehajtunk egy deformációt, amelynek eredményeként a test új méretei $\lambda_1 L_1, \lambda_2 L_2, \lambda_3 L_3$ lesznek. Legyen az egységnyi térfogatban lévő láncok száma N , ekkor az entrópia növekmény:

$$s_{konf} = -\frac{kN}{2} \sum_{\alpha=1}^3 (\lambda_{\alpha}^2 - 1).$$

Ekkor a teljes entrópia a következő:

$$s = s_{konf} + s_{term}(e, v) = -\frac{kN}{2} \sum_{\alpha=1}^3 (\lambda_{\alpha}^2 - 1) + s_{term}(e, v),$$

ahol v az egységnyi térfogatú anyagrész térfogata a deformáció után: $v = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$.

4.3. Feszültség és deformáció összefüggése

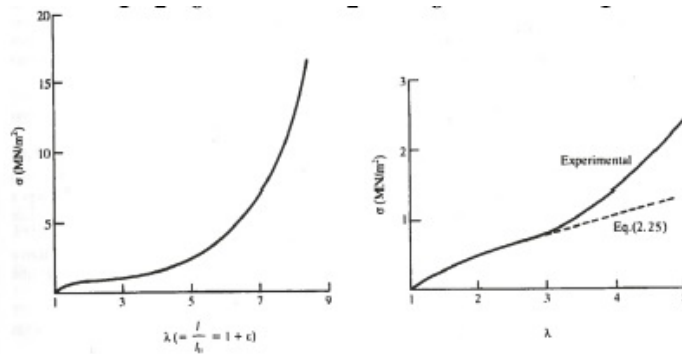
Mivel mostmár tudjuk a rendszer entrópiáját, így ezt felhasználhatjuk a deformációt létrehozó feszültségek meghatározására. A tengelyirányú feszültségeket a következőképpen tudjuk kiszámolni:

$$\sigma_i = -T \frac{\partial s}{\partial \lambda_i} = -T \frac{\partial s_{term}}{\partial v} \frac{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{\lambda_i} + NkT \lambda_i.$$

Alkalmazzuk ezeket az összefüggéseket a következő egytengelyű nyújtás esetén, ahol $\sigma_1 = \sigma$, $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$. Számításainkban közelíthetünk azzal, hogy a térfogat közel állandó, mivel $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$ és $\lambda_2 = \lambda_3$ és $\lambda := \lambda_1$. Innen

$$\sigma = NkT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right).$$

Ez nagy deformációknál jelentősen eltér a kísérleti eredményektől, $\lambda = 3$ -ig működik jól. Ez a következő ábrán jól látható.

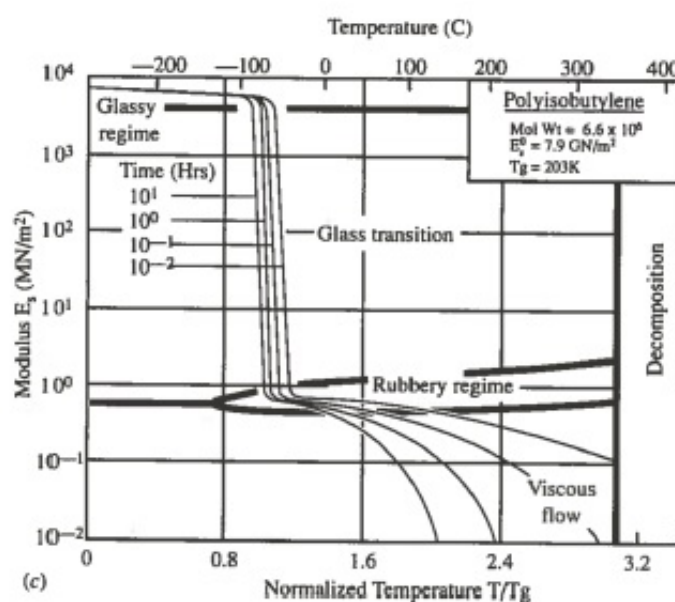


10. ábra. Feszültség deformáció görbe gumi rugalmas nyújtása során

A $\lambda = 5$ fölötti eltérésnek a legvalószínűbb magyarázata, hogy ilyenkor a láncok hosszúsága már egyre inkább megközelíti a teljes lánc hosszúságot, és ilyenkor a Gauss eloszlás már érvényét veszti.

5. Üvegesedési hőmérséklet

Az összegubancolódott láncmolekulákból álló anyagot gyorsan és erősen lehűtve rideg, törékeny anyagot kapunk. Az erős hűtés hatására a hőmozgás gyakorlatilag megszűnik, az összegunacolódott molekulaszervezet befagy, merevvé válik. Az üveg-állapot kritikus paramétere az üvegesedési hőmérséklet (T_g). Üvegesedési hőmérsékletnek nevezzük azt a hőmérsékletet, ahol a polimert jellemző fizikai tulajdonságok hirtelen több nagyságrendet változnak.



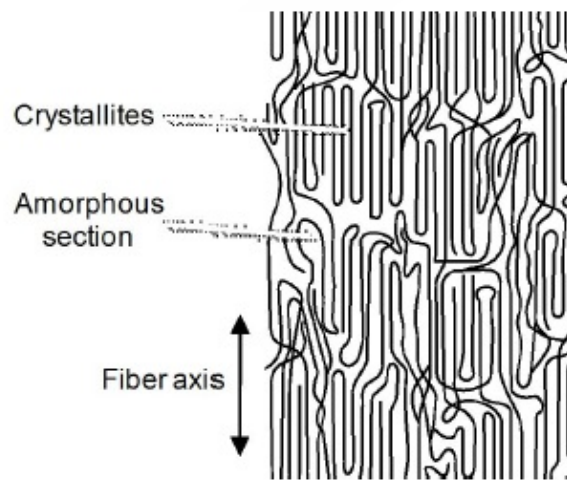
11. ábra. Üvegesedési hőmérséklet diagram

Az üvegesedés hőmérséklet alatt a polimer láncok nem tudnak forogni, mert az átforduláshoz energia kell, ekkor viszont a lehűtés miatt nincs meg ez az energia, így a gumi rideggé válik. Így a deformációja ugyanúgy történik, mint a szilárd anyagoknál. Ha azt akarjuk, hogy a gumi nagyon rugalmas legyen, akkor az üvegesedési hőmérsékleten kell használni az anyagot.

Ha az 11 ábrát nézzük, akkor látható, hogy az üvegesedési hőmérséklet felett rugalmas az anyag, majd az üvegesedési hőmérsékleten a rugóállandója hirtelen változáson megy keresztül, és ezek után merev lesz. Minden esetben a relaxáció lassú, azaz az idő függvényében tovább változik az anyag, ezért látunk 4 különböző görbét.

6. Damil

A horgászdamil nagy szakítószilárdságú anyag, amitől azt várjuk el hogy, ha a hal hirtelen megrántja, akkor kicsit meg tudjon nyúlni, nyeljen el energiát, de emelett ne szakadjon el. Azaz nagy legyen a teherbírása, de szükség esetén kis mértékig plasztikusan deformálható legyen. A damil nylon polimerszálakból épül fel, vannak benne kristályos és amorf részek is.¹² A térfogatának kb. 10%-a amorf. A damil hőtágulási együtthatója negatív.



12. ábra. A damil szerkezete

Hivatkozások

- [1] Kovács István, *Szilárdtestek mechanikai tulajdonságai II.*, Budapest, 2003.
- [2] Tomas H. Courtney, *Mechanical Behavior of Materials*, Waveland Press, 2005.
- [3] http://teo.elte.hu/~doktor/ertekezes2008/nagy_p_m.pdf (letöltve: 2015. december)