



# OVERDRACHTS- VERSCHIJNSELEN

REDE

UITGESPROKEN BIJ DE AANVAARDING VAN  
HET AMBT VAN GEWOON HOGLERAAR  
IN DE OVERDRACHTSVERSCHIJNSELEN  
AAN DE TECHNISCHE HOGESCHOOL TWENTE

OP 3 JUNI 1971

DOOR

DR. P. F. MIJNLIEFF

*Mijne Heren Leden van de Raad van Bestuur,  
Mijnheer de Rector Magnificus,  
Dames en Heren Leden van het Wetenschappelijk Corps en van de  
Technische en Administratieve Staf,  
Dames en Heren studenten, en voorts  
Gij allen die door Uw aanwezigheid blijkt geeft van Uw belangstelling.*

*Zeer gewaardeerde toehoorders,*

Het vakgebied waarin ik aan de Technische Hogeschool Twente zal werken is in mijn leeropdracht aangeduid als „de overdrachtsverschijnselen”. Dit is een niet eerder gebruikte term en dat geeft mij vrijheid. Het legt mij ook de plicht op om een keuze te maken, en in de volgende uiteenzetting hoop ik U iets te laten zien van wat mij bij „overdrachtsverschijnselen” voor ogen staat. Ik wil dit doen door het beschrijven van waarnemingen. Sommige daarvan zullen U, door hun eenvoud, nauwelijks het vermelden waard lijken. Andere zullen, naar ik hoop, aantonen dat het gebied vele terreinen bevat waarin verder onderzoek nuttig en interessant is.

Ik wil beginnen met elastische verschijnselen. Wanneer U een elastiekje snel uitrekt zult U merken dat het warmer wordt. Uw inspanning komt ten goede aan het elastiekje en het logische gevolg daarvan — logisch in thermodynamische zin — is in dit geval dat zijn temperatuur toeneemt. Van de warmte die het elastiekje vervolgens afstaat aan zijn omgeving kunt U met recht zeggen dat hij ontstaan is uit Uw arbeid.

Laat U het elastiekje ongehinderd terugspringen dan verandert er niets of vrijwel niets aan zijn temperatuur. Maar laat U het terugveren terwijl het, op zijn beurt, arbeid op U verricht dan zult U merken dat het afkoelt. Van de warmte die U toe zou moeten voeren om de temperatuur op zijn oude waarde terug te brengen kan men zeggen dat hij wordt, of beter reeds is, omgezet in arbeid.

Precieze metingen aan dit eenvoudige systeem laten zien dat de kracht die nodig is voor het uitrekken een deel bevat dat alleen maar afhangt van de mate van uitrekking, en een deel dat toeneemt met de snelheid

van uitrekken.

De arbeid die overeenkomt met dit laatste deel, dus de arbeid die U er voor over hebt om het elastiekje snel uit te rekken, blijkt maar ten dele terug te winnen als arbeid; de rest is gedissipeerd. Dat is het onvermijdelijke gevolg van snel werken, maar nog geen argument daartegen. Er is tenslotte geen energie verloren gegaan.

Ook niet verdwenen is het vermogen van het elastiekje om terug te gaan naar zijn beginlengte. Die blijkt het zich precies te herinneren. Zelfs een afkoelingsperiode in vloeibare stikstof bederft zijn geheugen niet.

Dit alles geldt voor rubber van hoge kwaliteit. Een stuk rubber van een soortje minder veert *niet* volledig terug, vooral niet als U het langzaam hebt uitgerekt. Metingen suggereren dat de rubberachtige stof — zoals wij hem nu maar zullen noemen — terugveert naar de lengte die hij een bepaalde *tijd* geleden had, ongeacht of hij toen ver uitgerekt was of niet.

Meer nog dan een perfect geheugen spreekt het vermogen van een stof om zich iets van zijn verleden te herinneren mij aan. Misschien is het goed om nog even duidelijk te zeggen dat ik bedoel: het vermogen van de stof om iets te doén met zijn verleden. Want wat is het geval? Wanneer U een rechthoekig blokje van zo'n materiaal uitrekt evenwijdig aan één van zijn ribben en het dan weer loslaat, dan veert het weliswaar niet helemaal terug naar zijn beginvorm, maar de vorm waarin het op zijn terugweg blijft steken is er een die het op zijn heenweg, toen U het uitrekte, al één moment heeft bezeten. Maakt U hetzelfde blokje, door er een afschuifkracht op uit te oefenen, schééfhoekig, dan blijkt de vorm waar het, bij loslaten, naar toe veert een vorm te zijn die het nooit eerder bezeten heeft.<sup>1)</sup> Het aardige hiervan is dat het origineel reageren van het materiaal op de behandeling die het ondergaan heeft een gevolg is van het *niet* volmaakt zijn van zijn geheugen.

Het beschrijven van de vervorming van stoffen, en het voorspellen en meten van hun reactie daarop, is in de laatste decennia uitgegroeid tot een zelfstandig vak, de rheologie. Merkwaardigerwijze is stromingsleer, letterlijke vertaling van rheologie, de naam van een vak dat meestal níet tot de rheologie gerekend wordt.

De rheologie houdt zich, in tegenstelling tot de stromingsleer, vooral bezig met stroming en vervorming van materialen die een geheugen bezitten. Impulsoverdracht, en het in elkaar overgaan van warmte en arbeid spelen in dit vak een belangrijke rol. En bij een geheugen mag U ook aan overdracht van informatie uit het verleden naar het heden denken. In overeenstemming hiermee, en in overeenstemming met de opzet van de Afdeling der Technische Natuurkunde, zal ik de rheologie rekenen tot „de overdrachtsverschijnselen”.

De duur, of lengte, van een geheugen is vast te stellen door te kijken hoe een stof reageert op vervormingen met variërende snelheid. Met uitzondering van stoffen met een perfect geheugen reageren alle stoffen bij zeer langzame vervorming als een eenvoudige viskeuze vloeistof, en bij zeer snelle vervorming als een zuiver elastische stof. Hun gedrag wordt visco-elastisch, ook wel elasticoviskeus, genoemd. Hoe korter hun geheugen is, hoe sneller de vervorming moet zijn waarbij nog iets van dat geheugen kan blijken. Gewone vloeistoffen hebben een geheugen dat niet verder teruggaat dan  $10^{-12}$  à  $10^{-13}$  seconde. Bij conventionele stromingen speelt het geen enkele rol.

Gemakkelijker te herkennen worden geheugens die liggen tussen een paar honderdste en een paar honderd seconden. Die vindt U bij gesmolten polymeren, plastics en geconcentreerde oplossingen daarvan, en bij vele geconcentreerde colloïdale systemen.

Tot de laatste groep behoren biologische systemen als oplossingen en gelen van eiwitten en nucleïnezuren, bv. de celvloeistof, en ook een andere belangrijke vloeistof, het bloed. Het behoeft geen betoog dat kennis en controle van de rheologische eigenschappen van het bloed van medisch belang is.

De plastics, of kunststoffen, zijn niet meer weg te denken uit de wereld van vandaag. Laat ik er dus een enkel woord over zeggen. Hun vormgeving, via de vloeibare toestand, kan problemen opleveren die afkomstig zijn van hun lange geheugen. Interne spanningen, veroorzaakt door de opgelegde vervorming of stroming, kunnen een voorwerp dat we willen maken achteraf nog van vorm doen veranderen. Zij moeten daarom snel en voorgoed ingevroren worden, wat technisch niet altijd mogelijk is,

of ze moeten de kans krijgen in hun vorm te relaxeren, en dat kost tijd. Veel verder dan de uitspraak dat er nog interne spanningen in het materiaal zitten komen wij niet. Zelfs al kenden wij het rheologische verband tussen stroming en spanning, wij zouden er niet veel mee kunnen doen omdat het stromingspatroon bij een echt productieproces zeer ingewikkeld is, en dat is hier een eufemisme voor „onbekend”. Wat wij wél kunnen doen is het geheugen van de stof analyseren. Dat heeft zin omdat de eigenschappen van het geheugen meestal niet sterk afhangen van de vervorming. En dan weten wij tenminste hoeveel geduld wij voor het relaxeren van de spanningen zullen moeten opbrengen.

Het meest ontwikkelde deel van de rheologie is wat heet „de continuumsmechanica”, waaraan namen als Truesdell<sup>2)</sup> en Eringen<sup>3)</sup> verbonden zijn. Wanneer wij dit werkelijk zeer fraaie mathematische bouwwerk gaan gebruiken voor het beschrijven van de werkelijkheid kan er één vraag rijzen: een rheologisch belangrijk verschijnsel als een geheugen gaat samen met de aanwezigheid van structuren over een lange afstand, bijvoorbeeld de juiste genoemde polymeermoleculen, of van relatief grote in een vloeistof gesuspendeerde deeltjes. Hoe continu eist de continuumsmechanica dat de materie is? Het is een vraag die ik niet verwacht spoedig te kunnen beantwoorden. Misschien iets voor een long-term planning.

Op kortere termijn zal het onderzoek binnen mijn leerstoel zich richten op het uitwerken van betrouwbare en flexibele methoden om een materiaal in rheologisch opzicht te karakteriseren. Wij denken aan de viscositeit, aan de visco-elasticiteit, en aan het verband tussen de spanningstoestand van een materiaal en zijn vervormingstoestand of zijn stromingspatroon; vereist, maar nog niet beschikbaar, is dan een goede methode om het stromingspatroon te bepalen. Voorts zal aandacht besteed worden aan de warmteontwikkeling bij de stroming van gesmolten polymeren, en aan die ten gevolge van de interne spanningen daarin opgewekt.

*Dames en Heren,*

Staat U mij toe dat ik thans één aspect van de vervorming nader zie. Ik vermeldde dat de kracht nodig om een elastisch materiaal te vervor-

men een deel bevat dat toeneemt met de snelheid van vervormen. Dit impliceert dat het, wanneer U een constante kracht aanlegt, even duurt voordat de bij deze kracht behorende evenwichtsvervorming bereikt is.

Hierin herkennen wij het heel gewone verschijnsel dat een systeem tijd nodig heeft om tot evenwicht te komen. Het is al net zo bij de warmtestromen die de temperatuur overal gelijk moeten maken, en bij de stoftransporten die moeten leiden tot uniforme concentraties. Die processen kosten tijd.

Het bijzondere is dat een systeem, hoe ingewikkeld in het begin de verdeling van de stoffen en van de temperatuur erin ook is, schijnt te weten hoe zijn evenwichtstoestand er uit ziet, en zelfs langs welke wég het die moet bereiken, want die weg blijkt reproduceerbaar. Diegenen onder U die transporten van warmte en stof uitrekenen kunnen hier niet anders dan respect voor hebben.

Hoe komt de materie zo wijs? Het antwoord is eenvoudig: de deeltjes waaruit de materie bestaat bewegen braaf volgens de wetten van de mechanica en dat betekent dat één beginsituatie de hele verdere historie vastlegt. Het niet klakkeloos aanvaarden van deze regel<sup>4)</sup> heeft wel geleid tot een meer voorzichtige formulering, maar voor het systeem van zeer veel deeltjes, hier beschouwd, blijft onze uitspraak gerechtvaardigd. Het opmerkelijke is dat het voor ons, met computers, nog steeds onuitvoerbaar is om in detail de beweging van de deeltjes te voorspellen, ook als het er maar weinig zijn, en hun interactie eenvoudig is.

Een reden om bij de pakken neer te zitten is dit niet. Want wij hebben bijna nooit te maken met het gedrag van een deeltje apart, doch met dat van een heleboel deeltjes samen, en daarover is veel bekend. U begrijpt dat ik denk aan de thermodynamica en aan de statistische mechanica. Met deze twee vakken nauw verwant is de thermodynamica van de irreversibele processen die bij de beschrijving van het stromen van warmte en materie dezelfde rol van geweten vervult als de thermodynamica dat doet bij de beschrijving van evenwichtstoestanden. Als in beide eerstgenoemde vakken staat ook hier centraal de entropie, maar nú is het, wat bij de gewone thermodynamica niet persé moest, een entropie buiten evenwicht.

Als bekend, wordt deze berekend als de som van de entropieën van de deelsystemen waaruit het totale, niet in evenwicht verkerende, systeem opgebouwd te denken is; en bij continue verandering met de plaats van temperatuur, druk of chemische potentialen werkt men met een locale entropiedichtheid, die dan berekend wordt uit grootheden als de locale energiedichtheid, en locale concentraties.

Een zeer belangrijke uitspraak is dan dat van het systeem in zijn geheel, als dit afgesloten is van de buitenwereld, de zo berekende entropie, als deze verandert, altijd toeneemt. De evenwichtstoestand is dié waarbij verdere veranderingen in het systeem niet meer tot verhoging van de entropie kunnen leiden. Deze uitspraken zijn een manier om de entropie in te voeren.<sup>5)</sup>

Een verwante uitspraak bestaat voor de verandering van de locale entropiedichtheid met de tijd. Als wij van deze laatste aftrekken de verandering afkomstig van aan- en afvoer van entropie, dan blijft een stuk over, de locale entropieproductie geheten, dat altijd positief is.

Het opstellen van uitdrukkingen voor deze entropieproductie, en de analyse daarvan in termen van stromen en krachten, vormt, zeer kort gezegd, het werkgebied van de irreversibele thermodynamica. Het is hier dat de wetten van warmte- en stof-transport, basis van talloze berekeningen voor laboratorium en fabriek, te voorschijn komen.

Waar houden de wetten, afgeleid uit de irreversibele thermodynamica, op te gelden? Wederom een vraag die gemakkelijker gesteld is dan beantwoord. Het uiteindelijke antwoord zal moeten komen van de statistische mechanica en ongetwijfeld zal het iets te maken hebben met tijd en snelheid. Dit om de volgende reden: het motief om de entropie te berekenen uit die van de deelsystemen is dat de toestand binnen zo'n deelsysteem niet te veel zal verschillen van die welke er zou heersen als dit deelsysteem afgesloten zou worden en tot intern evenwicht zou komen. Deze aanpak wordt realistischer naarmate de deelsystemen kleiner zijn, omdat intern evenwicht dan sneller bereikt wordt.

Het is daarom dat de entropie veelal berekend wordt als volumeïntegraal van de locale entropiedichtheid. Hierbij staan wij de deelsystemen



toe in elkaar te schrompelen tot punten. De entropiedichtheid in een punt moeten wij berekenen uit de energiedichtheid en de stofdichtheden daar, maar hiervoor mogen wij niet nemen de momentane waarden — die wisselen discontinu en dat zou dwaze entropieën geven — maar de waarden gemiddeld over een zekere periode lang genoeg om een beeld van het punt én zijn omgeving te leveren. De periode moet zó lang zijn dat van iedere soort veel deeltjes door het beschouwde punt gaan. Daaraan is altijd te voldoen door de periode lang genoeg te kiezen. Maar het wordt moeilijk als de stof- en warmte-stromen, of liever de divergenties daarvan, heel groot zijn. Dan veranderen locale dichtheden significant in de zojuist vereiste periode en de betekenis van de entropie in zo'n geval wordt onduidelijk. De vraag doet zich voor bij sterk geagiteerde gassen en, misschien, bij oplossingen van zeer grote deeltjes.

Een andere vraag, die iets te maken heeft met ons onderzoek naar een geheugen bij de materie, is wat een systeem ons kan vertellen over zijn verleden.

Is het systeem in evenwicht, dan niet veel. De thermodynamica leert dat één en dezelfde evenwichtstoestand uit oneindig veel verschillende niet-evenwichtssituaties ontstaan kan zijn. Het systeem zwijgt over zijn verleden als een doofpot.

Is het systeem niet in evenwicht dan kunt U, als U mathematisch van goede huize bent, de geschiedenis terugrekenen. Maar de zekerheid van Uw beschrijving neemt af naarmate U naar een verder verleden teruggaat. Dit kan als volgt toegelicht worden. Stel U hebt een ideaal mengsel, en een lange diffusiecel, en U neemt daarin een concentratieverloop volgens een cumulatieve waarschijnlijkheidsverdeling waar. Stel U neemt die óók waar op een later gelegen tijdstip, dan zal Uw conclusie alleen maar kunnen zijn dat op een bepaald, eerder gelegen, tijdstip, zeg het tijdstip  $t_0$ , dat U bovendien precies kunt berekenen, de concentratieverdeling haarscherp was, een stapverdeling. Met deze glorieuze uitspraak bent U echter ook aan het eind van Uw Latijn.

Want een stapverdeling kan *niet* vanzelf uit een andere verdeling ontstaan, en over de ingrepen van buitenaf, die dan vóór  $t_0$  verricht zijn, laat het systeem ons geen enkel bericht na.

Het is zelfs nog een graadje erger. Wanneer er maar een zeer geringe afwijking van de waarschijnlijkheidsverdeling bestaan had, zo klein bijvoorbeeld dat hij  $U$  had kunnen ontgaan, dan zou dit hebben betekend dat de verdeling van de stof op  $t_0$  heel wat grilliger dan een gewone stapverdeling geweest was. Berekeningen laten nl. zien dat iedere beginverdeling, hoe grillig ook, door het hier beschouwde proces van de diffusie overgaat in een verdeling die niet meer te onderscheiden is van een verdeling die zou zijn ontstaan uit een stapverdeling.

Interessant hierbij is nog het volgende: als de beginverdeling een stapverdeling is, dan neemt de entropieproductie af volgens een evenredigheid omgekeerd met de wortel uit de tijd. Maar omdat iedere verdeling tendert naar een verdeling als afkomstig van een stapverdeling, betekent dit dat de entropieproductie, als de diffusie de kans krijgt, de neiging heeft om omgekeerd evenredig met de wortel uit de tijd te worden<sup>6)</sup>.

Een en ander betekent dat het diffusieproces de informatie over het verleden vervaagt, geheel in overeenstemming met de uitspraak dat toename van de entropie verlies van informatie betekent. Volledig bewaard blijft het verleden alleen in de deeltjes maar bij deze is voor ons terugrekenen even moeilijk als vooruitrekenen. Wij zullen dus vrede moeten hebben met een beperkte kennis van het verleden.

Meer toegankelijk is de toekomst. Van een gegeven verdeling van stof en temperatuur kunt  $U$ , in principe, de verandering met de tijd voorspellen. Het is een berekening van warmte- en stof-overdracht, overdracht van één plaats naar een andere bijvoorbeeld, en de noodzaak van zo'n berekening doet zich in de praktijk in vele vormen voor.  $U$  kunt denken aan de warmtegeleiding van vaste stoffen, aan het transport van een bepaalde stof uit één oplosmiddel naar een daarmee niet mengend ander oplosmiddel, dus aan extractie, aan scheiding van isotopen door thermodiffusie, en nog veel meer.

Het geheel vormt een uitgebreid gebied dat op deze Technische Hogeschool op verscheidene plaatsen onderwezen en beoefend wordt. Ik heb het voornemen mij, bij de overdrachtsverschijnselen, te beperken tot het bestuderen van de grondslagen, en het bepalen van de waarde van transportcoëfficiënten. Speciaal denk ik hierbij aan stoftransport door —

across — fasegrenzen, al dan niet bedekt met een geadsorbeerde stof, en aan het warmtegeleidingsvermogen van polymeren, een en ander met aandacht voor de rol van de chemische structuur van de onderzochte stoffen.

### *Waarde toehoorders,*

Ik keer nu nog even terug naar de rheologie en wel naar die materialen die zich in rheologisch opzicht zo opmerkelijk gedragen, de polymeren. Hun lange geheugen is niet alleen wetenschappelijk interessant, het is ook voor de praktijk belangrijk wanneer behoefte bestaat aan constructiematerialen met veerkracht. Bij het toepassen van deze eigenschap dienen wij te begrijpen waar hij vandaan komt. Naar velen van U weten is dit van de lengte en de flexibiliteit van de polymeermoleculen. Een gestrekte lengte van 100 000 Å is heel gewoon. Maar doordat het polymeermolecuul, dankzij zijn flexibiliteit, zeer veel vormen kan aannemen, is de gestrekte vorm zeer onwaarschijnlijk. Veel meer waarschijnlijk is een soort kluwenvorm omdat deze op heel veel manieren gerealiseerd kan worden. Dit is de vorm die een opgelost polymeermolecuul meestal zal bezitten. Tegen pogingen tot verandering van die vorm, bv. uitrekking, „verzet” het molecuul zich omdat de warmtebeweging van hemzelf en van het omringende oplosmiddel vaker leidt tot een terugtrekkende dan tot een meegaande beweging van het molecuul.

Quantitatieve uitspraken hierover zijn mogelijk aan de hand van het parelsnoermodel. De identieke stukken waaruit het polymeermolecuul bestaat, dus de monomere eenheden of de segmenten, worden voorgesteld door de parels, en de chemische binding tussen de monomeren door de draad.

Uit het parelsnoermodel zijn een heleboel eigenschappen af te leiden. Allereerst dat de afstand van begin- tot eindpunt van de keten toeneemt evenredig met de wortel uit het aantal parels. Dat heeft iets te maken met de wortel uit de tijd die ik eerder noemde. Verder dat het parelsnoer, als U het zien kon, er uit zou zien als een boon of liever, als een kluwen met de vorm van een boon.

Maar vooral belangrijk is de ruimtevulling van de boon. Die blijkt heel onvoordelig te zijn. Bij een moleculairgewicht van 1 000 000 is maar ca. één duizendste deel van de ruimte die de boon inneemt bezet door parels. De rest is oplosmiddel. Toch is deze dunne bezetting met parels voldoende om een stromen van oplosmiddel dóór het kluwen heen ernstig te belemmeren. Als U dus déze boon door de vloeistof zou trekken zou hij nog op zijn minst de helft ondervinden van de weerstand van een boon waar helemáál geen vloeistof doorheen kan. Eerlijksheidshalve moet ik vermelden dat het kluwen, ten gevolge van de warmtebeweging, zó snel van vorm verandert dat U het ook wel kunt behandelen als een bol, maar dat maakt voor de weerstand weinig verschil.

Hebt U een heleboel kluwens in oplossing, en trekt U deze allemaal tegelijk door de vloeistof heen dan zult U een veel grotere weerstand per kluwen ondervinden. Dat komt omdat de kluwens nu dicht bij elkaar zitten en dat belemmert ook de stroming van vloeistof er tussendoor. Relatief neemt de hoeveelheid vloeistof die dóór de kluwens heen stroomt toe. En als de oplossing helemaal vol zit met kluwens, die dan een soort netwerk vormen, stroomt alle vloeistof dóór ze heen.

Een meting van de weerstand in deze situatie zou waardevolle informatie opleveren. Hij vertelt namelijk welke weerstand de vloeistof zou ondervinden als hij dóór het kluwen, als dat nog alleen was, héén zou stromen. Bij een rechtstreekse meting aan een geïsoleerd kluwen komt déze weerstand niet aan het licht, omdat er dan haast geen vloeistof doorheen gaat.

De meting nu bij de gedwongen beweging van de kluwens ten opzichte van de vloeistof is mogelijk, en wel in een ultracentrifuge. In het sterke centrifugaalveld dat daarin heerst worden de polymeerkluwens met een meetbare snelheid door de vloeistof heen naar buiten bewogen, en uit de snelheid is de weerstand te berekenen. Deze weerstand blijkt, als te verwachten, sterk toe te nemen met de concentratie van het polymeer, en bij voldoende hoge concentratie levert hij ons precies de grootheid op die wij weten willen, de stromingsweerstand van een polymeernetwerk.

Het aardige van deze meting is dat zij ons iets vertelt over de stroming van een vloeistof door een poreus medium met bijzonder fijne kanaaltjes,

met een diameter van 50 à 100 Å. Dat is heel klein, als U bedenkt dat de vloeistofmoleculen zelf al gauw een doorsnee van 5 Å hebben.

Omdat de weerstand van een poreus medium zeer gevoelig is voor de verdeling van de diameters van de kanaaltjes, is het meten van deze weerstand, bv. als functie van de temperatuur, een bijzonder gevoelige manier om de locale ordening van de polymeerketens als functie van de temperatuur te volgen. Het is over het algemeen niet zo eenvoudig om informatie over ordening over afstanden juist in het gebied van de 50 Å te krijgen.

Nog twee feiten zijn het vermelden waard. Het eerste is dat ook de viscositeit van een polymeeroplossing sterk toeneemt met zijn concentratie. De verklaring is in wezen dezelfde als die bij de gedwongen beweging van een polymeer door de vloeistof heen. Een oplossing van een tiende gewichtsprocent kan een viscositeit hebben die tien keer zo groot is als die van het oplosmiddel zelf.

Het tweede is dat opgelost polymeer de eigenschap heeft om de turbulentie, die bij snelle stroming van een vloeistof gaat optreden, te onderdrukken of te verminderen. Omdat turbulentie arbeid dissipeert, is voor het pompen van een vloeistof door een buis meer arbeid nodig dan bij afwezigheid van turbulentie. Door toevoegen van een klein beetje polymeer kunt U dus voordeliger pompen. Over het mechanisme van deze invloed van het polymeer tasten wij nog vrijwel in het duister.

Nu een gesmolten polymeer. Daarin wordt voor één bepaald polymeermolecuul de rol van het oplosmiddel overgenomen door alle polymeermoleculen die het omringen. De beperkingen die de lange moleculen elkaars vormen opleggen leiden vermoedelijk reeds in een gesmolten plastic tot een zekere mate van ordening. Een toestand beschreven door het spaghetti-model.

Nu gedraagt een klont spaghetti zich nogal eigenzinnig, vooral als de slierten lang zijn. Een gesmolten polymeer heeft óók iets als een karakter. En een gecompliceerd karakter omdat zijn spaghetti-slierten, de polymeermoleculen, niet alleen heel lang zijn maar bovendien hun voorkeur voor een bepaalde vorm goed onthouden.

Wat er, op moleculaire schaal, precies gebeurt bij het vervormen van dit soort materiaal, is nog niet helemaal duidelijk. Een eenvoudig geval

is de stationaire toestand; onder invloed van een constante kracht wordt een constante vervormingssnelheid bereikt, waarbij de polymeerketens met een constante snelheid langs elkaar schuiven. Zij doen dit in een vorm die juist voldoende afwijkt van hun evenwichtsvorm om de spanning te leveren die nodig is voor het overwinnen van de wrijvingskracht die zij op elkaar uitoefenen. Bij opheffen van de aangelegde kracht veren de moleculen terug naar hun evenwichtsvorm. Zij zullen dit laatste doen zoveel mogelijk zonder langs elkaar te schuiven. Want wrijvingsloze vervorming — als daar een weg voor bestaat — leidt tot momentane opheffing van de spanning. Dit in tegenstelling tot een vervorming waarbij wél wrijving optreedt: de wrijvingskracht immers neemt toe met de snelheid en daarom kan het tweede type vervorming nooit concurreren met de wrijvingsloze. De vorm waarin het wrijvingsloze terugveren het materiaal brengt wordt bepaald door de richting waarin de polymeermoleculen door de opgelegde vervorming zijn uitgerekt. Bij de eenvoudige uitrekking (evenwijdig aan een ribbe van een rechthoekig blokje) is dit de rekrichting van het materiaal, bij de afschuiving is het een richting die afhangt van de snelheid van afschuiving en van het geheugen van het materiaal (dat, onder meer, samenhangt met het moleculairgewicht). Het eerste leidt tot terugveren van het materiaal naar een reeds bezeten, het tweede tot het terugveren naar een nieuwe vorm.

Verbindt U door crosslinken alle moleculen met elkaar dan wordt het hele stuk materiaal tot één gigantisch molecuul. Dit voorziet het materiaal van het onbeperkte geheugen waarvan bij de zuiver elastische stof sprake was. Dat ook bij vervorming hiervan delen van de keten langs elkaar schuiven is onvermijdelijk; het geeft aanleiding tot de extra weerstand tegen snélle vervorming.

Dankzij onderzoekers als Rouse<sup>7)</sup>, Zimm<sup>8)</sup> en Ferry<sup>9)</sup> is de moleculaire theorie van het rheologisch gedrag van synthetische polymeren sterk ontwikkeld. Dit geldt voor vaste polymeren, waarover in Nederland interessant werk is gedaan bij T.N.O., voor vloeibare polymeren, en voor oplossingen van polymeren. Bij de laatste is belangrijk dat subtiele interacties tussen de polymeerketens of tussen delen daarvan en de oplosmiddelmoleculen sterke invloed hebben op het rheologisch gedrag. Een kleine verandering van de  $p_H$  maakt een oplossing van polymethacrylzuur in water van een gewone vloeistof tot een elastisch gel.

Voor biologische systemen een feit om in gedachten te houden. Zorgvuldige meting, bijvoorbeeld van de visco-elasticiteit, kan meehelpen dit soort interacties te ontdekken. Ik hoop dat onze meetmethoden ons in staat zullen stellen een bijdrage te leveren in dit gebied.

*Dames en Heren,*

De overdrachtsverschijnselen omvatten de fysische transportverschijnselen en de rheologie. Beide behoren tot de klassieke fysica omdat zij, vooralsnog, beschreven kunnen worden met de natuurwetten geformuleerd in de klassieke periode van de natuurkunde, die afgesloten werd met de relativiteitstheorie van Einstein. De mogelijkheden opgeborgen in deze wetten houden echter nog steeds talloze onderzoekers in wetenschap en techniek bezig.

Zelfs zijn vele verschijnselen — met name in de levende natuur, maar ook in de techniek — nog te ingewikkeld om beschreven te kunnen worden met de „first principles” waarop wij toch mogen aannemen dat zij berusten. Onze beschrijving wordt dan meer „beeld” dan „formule”. Een devaluatie van ons begrip acht ik dit niet. Integendeel. Een concreet beeld moet tot een concrete voorspelling kunnen leiden; het toetsen daarvan kan een stap vooruit betekenen. Om tot een beeld te komen is wat men noemt „fysisch inzicht” nodig. Dit is een soort geleide fantasie, met fysische kennis en ervaring als uitgangsmateriaal, en de natuurwetten als controle. Het bevorderen van fysisch inzicht acht ik een belangrijk doel van de Natuurkunde opleiding. Ik zal trachten dit doel ook bij de overdrachtsverschijnselen in het oog te houden.

*Geachte toehoorders,*

De overdrachtsverschijnselen, en daarvan vooral de rheologie, zijn niet een gebied waarin ik op veel ervaring kan bogen. Ik sta er dus onbevooroordeeld tegenover maar verlang er naar snel onder zijn invloed te geraken.

Met *systemen* die interessante rheologische eigenschappen bezitten maakte ik in het verleden wél kennis. Dat waren de colloïden en de polymeren.

Op het van 't Hoff Laboratorium voor Physische en Colloidchemie leerde ik van U, hooggeëerde Overbeek, wat research is. En wanneer een invloed uit die tijd nog doorwerkt in mijn heden dan hoop ik dat dit iets van Uw fysisch inzicht zal zijn.

Het Koninklijke/Shell Laboratorium in Amsterdam was de plaats waar ik aan polymeren ging werken. Dat was door Uw initiatief, waarde Mackor. U en allen met wie ik in Amsterdam werkte, in het bijzonder de leden van de werkgroep „solution physics” dank ik voor een bijzonder stimulerende tijd. Ik heb veel van U geleerd en veel vriendschap van U ondervonden.

Zeer dankbaar ben ik ook voor mijn detachering op het Shell Laboratorium in Houston. Vooral door U, waarde Sawyer, werd dit een onvergetelijk en zeer instructief jaar.

En dan wil ik memoreren dat het tijdens mijn stage op het Weizmann Instituut in Israël was dat ik bij U, waarde Silberberg, voor het eerst kennis maakte met de rheologie.

Bij het vervullen van mijn nieuwe functie zal ik wel steun hebben aan ervaring opgedaan in het verleden maar ik zal er niet van kunnen bestaan.

U, collegae docenten van de Afdeling der Technische Natuurkunde, ben ik erkentelijk voor Uw begrip voor deze situatie, en voor Uw bereidheid mij met raad en daad te helpen. Hierbij denk ik speciaal aan U, waarde De Winter. Mede door gebruik te maken van Uw kennis en ervaring hoop ik te worden tot een waardig lid van Uw kring. Ik acht dit een eervolle plaats.

Zeer afhankelijk zal ik zijn van mijn medewerkers. Reeds nu heb ik alle redenen hen te danken voor hun loyale hulp bij het voorbereiden van onderwijs en onderzoek.

*Dames en Heren Leden van de Afdeling der Technische Natuurkunde*

Als jonge Afdeling hebben wij geen traditie om ons hetzij te sturen



hetzij te beschermen. Dit verhoogt ónze verantwoordelijkheid voor de toekomst. Wij zullen als Afdeling onderwijs moeten geven — of genieten —, en onderzoek doen. Hoe wij dit doen, hoeveel en op welk niveau, is tot op zekere hoogte onze eigen zaak. Het zijn taken die wij met plezier kunnen vervullen omdat zij, voor de meesten van ons, beide liggen in het door onszelf gekozen vak. Dat zij behalve een persoonlijke verantwoordelijkheid ook een gezamenlijke verantwoordelijkheid betekenen komt duidelijk tot uiting in het bestaan van een gekozen Afdelingsraad, een instelling waar ik goede verwachtingen van heb.

*Dames en Heren Leden van de Hogeschoolgemeenschap, in het bijzonder U, Dames en Heren studenten*

Een instelling van Hoger Onderwijs heeft als doel het opleiden van studenten in een bepaald vakgebied, het ontwikkelen van een vakgebied door het doen van onderzoek, en het leveren van een bijdrage tot de algemene vorming van de studenten. De eerste twee opdrachten zijn lastig, maar zij zijn duidelijk gedefinieerd. De derde opdracht is er een aan, in ons geval, de Hogeschool in zijn geheel en zij kan op zeer verschillende wijzen worden opgevat. Men leze slechts de discussies over de Campus-Ideologie. Ik denk bij algemene vorming aan het Studium Generale en Verenigingsleven maar ook aan het hebben van een eigen oordeel. U weet, dat is iets wat van studenten verwacht, zij het niet altijd gewaardeerd, wordt.

Ik hoop dat de noodzaak tot nadenken, waartoe ook in de Natuurkunde volop gelegenheid is, een bijdrage tot dit stukje van de algemene vorming zal zijn.

De nieuwe bestuursvorm bij het Hoger Onderwijs eist overleg in veel zaken waar vroeger één man over kon beslissen. Ik juich de nieuwe vorm toe omdat zij er van uitgaat dat ieders stem waard kan zijn, en daarom recht heeft, gehoord te worden. Ik vrees haar omdat zij zeer tijdrovend is. Dat geldt voor studenten die zitting hebben in commissies of raden. Het geldt voor alle overigen van ons die allen, gemiddeld, wel in één commissie, raad of bestuur zitten. Onze eigenlijke taak, studie, onderwijs of onderzoek kan hierdoor op het tweede plan komen. Als dat gebeurt

verliezen wij onze reden van bestaan als Technische Hogeschool. Ik vertrouw er evenwel op dat wij, juist op een Technische Hogeschool, de manier zullen vinden waarop de democratie constructief en produktief kan zijn.

*Zeer Geachte Toehoorders,*

Bij het aanvaarden van mijn ambt als hoogleraar aan de Technische Hogeschool Twente spreek ik mijn eerbiedige dank uit aan Hare Majesteit de Koningin voor haar bekrachtiging van mijn benoeming. Ik acht het een voorrecht te mogen werken aan deze Hogeschool, en mee te helpen aan haar ontwikkeling.

Ik zal mij bezinnen op mijn taak zonder de uitvoering ervan uit het oog te verliezen.

Ik heb gezegd.

## *Literatuur*

- 1) A. S. Lodge, „Elastic Liquids” (Academic Press, London 1964), p. 135.
- 2) C. Truesdell, „The elements of Continuum Mechanics” (Springer Verlag, New York 1966).
- 3) A. C. Eringen, „Mechanics of Continua” (John Wiley and Sons, New York 1967).
- 4) Zie bijvoorbeeld E. Schrödinger in „Was ist ein Naturgesetz?” (R. Oldenbourg, München 1962).
- 5) Zie bijvoorbeeld H. B. Callen, „Thermodynamics” (John Wiley and Sons, New York 1960) Hoofdstuk I.
- 6) P. F. Mijnlief en H. J. Vreedenberg „J. Phys. Chem.” 70, 2158 (1966).
- 7) P. E. Rouse, „J. Chem. Phys.” 21, 1272 (1953).
- 8) B. H. Zimm, „J. Chem. Phys.” 24, 269 (1956).
- 9) J. D. Ferry, „Viscoelastic properties of polymers” (John Wiley and Sons, New York 1970).

Op donderdag 3 juni 1971 te 16.00 uur precies zal

*dr. P. F. Mijnlief*

benoemd door Hare Majesteit de Koningin tot gewoon  
hoogleraar in de technische natuurkunde zijn ambt  
aanvaardden met een rede, uit te spreken in een openbare zitting  
van de senaat in het gebouw voor Werktuigbouwkunde.

DE RECTOR MAGNIFICUS heeft het genoegen U tot bijwoning van deze bijeenkomst uit te nodigen.

Na afloop gelegenheid tot gelukwensen.