

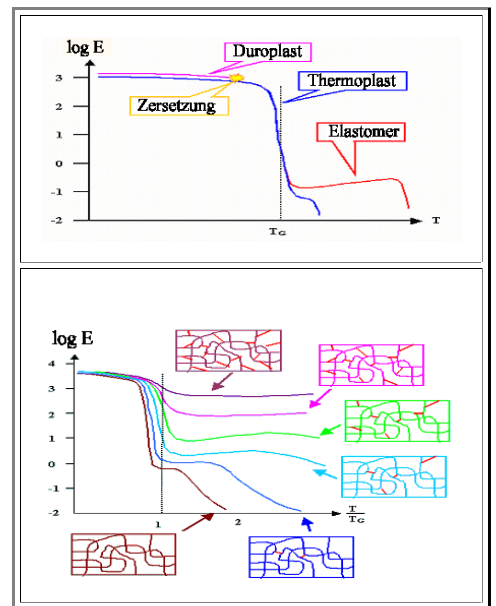
9.2.5 Merkmale zu Kapitel 9.2: Elastische und viskoelastische Eigenschaften von Polymeren

Die beiden Diagramme zeigen die wesentlichen Fakten:

- Alle Polymere verringern um die Glasübergangstemperatur herum ihren E -Modul um **mehrere Größenordnungen** - falls sie sich nicht vorher schon zersetzen (Duroplaste).
- Elastomere haben oberhalb der Glasübergangstemperatur noch ein mehr oder weniger stark ausgedehntes "Gummi"-Plateau - je nach Vernetzungsgrad.
- Die **Knotendichte** bestimmt den Vernetzungsgrad; es gibt viele Vernetzungsmechanismen.

Die wesentlichen Mechanismen sind:

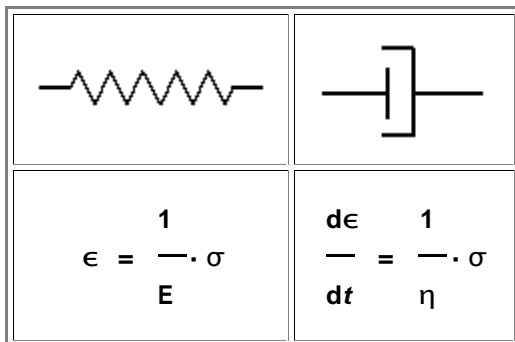
- Unterhalb Glasübergangstemperatur T_G :** Langziehen der Bindungen - wie gehabt. Formal als Verbundmaterial behandelbar: "Harte" Fasern (= kovalente **-C-C-** Bindungen) in "weicher" Matrix (= Sekundärbindungen zwischen den Seitengruppen).
- Um Glasübergangstemperatur T_G :** Matrix "schmilzt", Fasern halten noch, aber werden leicht beweglich.
- Oberhalb Glasübergangstemperatur T_G :** Allmähliches Verflüssigen über streichkäse- / honigartige Zustände bei wenig Vernetzung, oder "Gummiplateau" bei höherem Vernetzungsgrad.



Verformungsversuche enthalten jetzt eine dynamische Komponente - die Dehnung wird u.U. stark zeitabhängig

- Man unterscheidet **anelastisches** und **viskoelastisches** Verhalten

Das dynamische Verhalten lässt sich mit den zwei Basiselementen "Feder" und "Stoßdämpfer" leicht modellieren; diese Elemente sind definiert durch:

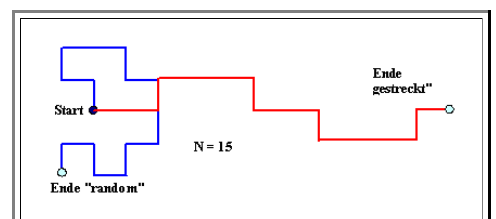
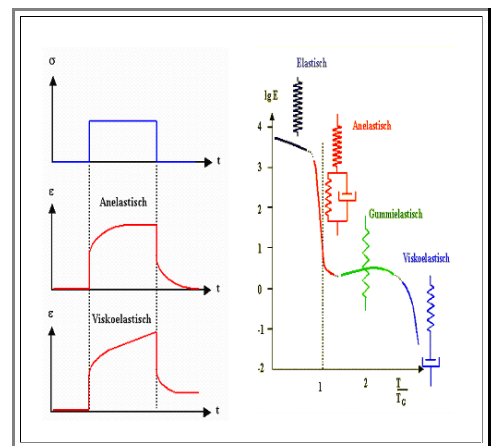


- Dabei sind die **Viskosität** η und der E -Modul stark temperaturabhängig.

Gummielastizität ist ein reiner Entropieeffekt!

- Im ungedehnten Zustand entspricht die "Zufallsfaltung" einer Kette dem "Random walk", und damit maximaler Unordnung = Entropie. Der Abstand $\langle r \rangle$ zwischen Anfang und Ende entspricht der **Diffusionslänge** und ist

$$\langle r \rangle = r_0 = a_0 \cdot (3N)^{1/2}$$



Gestreckt wird die Kette ordentlicher, die Entropie nimmt ab, und damit wächst die freie Enthalpie G . Die rückstellende Kraft F ergibt sich aus nebenstehendem Differentialquotient.

- Die Entropie folgt direkt aus der Verteilung $w(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \Delta V$ der mittleren Abstände zwischen Kettenanfang und Ende, d.h. der Wahrscheinlichkeit des Vorliegens des damit beschriebenen Makrozustandes.

$$F = \frac{\partial G}{\partial l} = -T \cdot \frac{\partial S(r)}{\partial r}$$

$$S = k \cdot \ln w(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \cdot \Delta V$$

Mit einer Gaussverteilung für $w(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \Delta V$, einem Übergang von Kräften zu Spannungen sowie Längen zu Dehnungen, und einer simplen Beziehung zwischen maximaler Kettenlänge und Knotendichte ρ , erhält man eine verblüffend einfache Endformel für den E -Modul

- Sowohl die Größenordnung (E ist sehr klein), T -Abhängigkeit und der Zusammenhang mit dem Vernetzungsgrad = Knotendichte wird richtig (wenn auch nur in Näherung) wiedergegeben.
- Die "Chemie" jedoch spielt keine Rolle!

$$E \approx \approx 3kT \cdot \rho_K$$