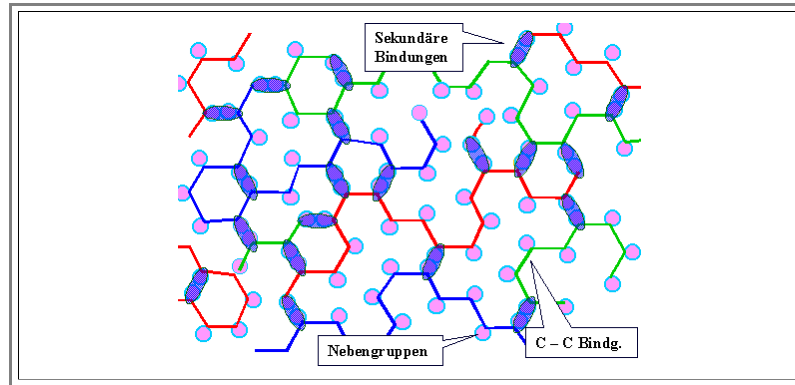


9.2.3 Atomare und mikroskopische Mechanismen im elastischen Bereich

E-Modul unterhalb der Glasstemperatur

Wieso wird der **E-Modul** von Polymeren um mehrere Größenordnungen kleiner sobald die **Glasstemperatur** erreicht ist? Wieso kommt danach eventuell noch eine Phase mit Gummieigenschaften? Wieso gibt es ähnliche Phänomene *nicht* bei Kristallen? Klare Fragen - und, wie wir sehen werden, einfache Prinzipantworten.

- Schauen wir uns zunächst die Feinstruktur eines Polymers noch einmal genau an. Das folgende Bild ist sehr schematisch. Es zeigt (zweidimensional) verschiedenfarbige Ketten, die einer (nicht realistischen) "hexagonalen" [random walk](#) Struktur folgen, mit nur einer Nebengruppe (Kreise) und Sekundärbindungen (Ellipsen) wann immer die Geometrie der Nebengruppen stimmt.



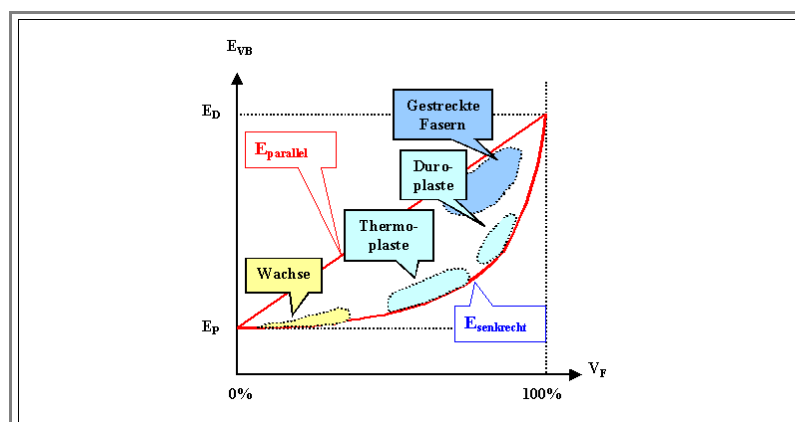
- Wir haben die sehr starken **C—C** Bindungen und die viel schwächeren [Sekundärbindungen](#), z.B. van-der-Waals Bindungen. Solange alle Bindungen halten, wird das Polymer relativ hart und damit **glasartig** sein.
- Der **E-Modul** reflektiert wie bei Kristallen das "Langziehen" von Bindungen ([außer bei den Elastomeren](#)). Wir können ihn im Grundsatz aus den Bindungspotentialen berechnen [wie gehabt](#), müssen aber die sehr verschiedenartigen Bindungen berücksichtigen; die es so bei Kristallen nicht gibt.

Das kann man (unterhalb der Glasstemperatur) auf zwei Weisen tun:

- Durch eine geschickte Mittelung der verschiedenen Bindungseigenschaften.
- Durch eine formale Betrachtung des Polymers als [Verbundwerkstoff](#).

Letztlich ist es aber dasselbe - die bereits gemachte Betrachtung des **E-Moduls** von Verbundwerkstoffen war ja auch eine Art von Mittelung über die Bindungen, die ja die Quelle der verschiedenen **E-Module** sind.

- Wir betrachten also die **C—C** Ketten als **Fasern** mit einem hohem **E-Modul** - für den Extremfall nehmen wir den **E-Modul** von Diamant, $E_D \approx 10^3 \text{ GPa}$.
- Die Nebengruppen bilden damit die **Matrix**; sie hat einen kleinen **E-Modul** wegen den schwachen Sekundärbindungen. Eine passende Modellsubstanz ist Paraffin mit dem **E-Modul** $E_P \approx 1 \text{ GPa}$.
- Die meisten Polymere passen in das Bild; man erhält eine Darstellung die sich direkt an die [Behandlung der eigentlichen Verbundwerkstoffe](#) anschließt; sie ist unten gezeigt.



Solange wir von einer unordentlichen Anordnung der Fasern ausgehen, bewegen wir uns auf dem "**Eisenkrecht**" Ast der Kurve. Falls die Ketten halbwegs geordnet in Zugrichtung verlaufen (wie z.B. bei Nylon Seilen), sind wir dichter am **Eparallel** Ast.

- Der als Abszisse benutzt "Volumenanteil der Faser" ist jetzt das Verhältnis von harten zu weichen Bindungen - oder ein anderes geeignetes Maß.
- Vernetzung, z.B., steigert den Anteil der "harten" Bindungen und schiebt den **E-Modul** deshalb auf der Kurve nach oben.

Wir nehmen noch zur Kenntnis, daß Elastomere, die Gummis, *nicht* eingezeichnet sind - sie müßten mit ihrem winzigen **E-Modul** noch unter **E_p** liegen. Wiederum haben wir ein Erklärungsproblem.

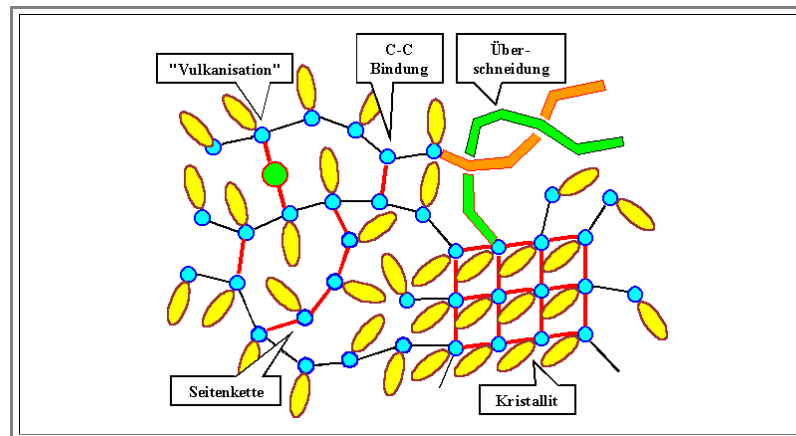
Aber von den Elastomeren abgesehen, haben wir im Prinzip verstanden, wie der **E-Modul** von Polymere unterhalb der Glastemperatur zustande kommt. Er ist nach wie vor eine direkte Eigenschaft der Bindungspotentiale.

E-Modul und Viskosität im Bereich der Glastemperatur

Was im Bereich der Glastemperatur geschieht ist im Grunde sehr einfach: Die schwachen Sekundärbindungen "*schmelzen*", d.h. halten die Ketten nicht mehr zusammen.

Die Ketten können sich jetzt bewegen - aber nicht beliebig einfach. Denn selbst wenn *alle* möglichen Sekundärbindungen nicht mehr halten (und es kann ja viele verschiedene Arten geben), haben wir immer noch Vernetzungen der Ketten, die Kettenbewegungen erschweren.

Man kann mehrere Typen von Vernetzungen unterscheiden; die Graphik gibt Beispiele.



Wir haben kurze und sehr starke Vernetzungen; entweder durch direkte **C - C** Bindungen, durch andere Moleküle (z.B. durch ein Schwefelatom bei der "Vulkanisations" des Naturkautschuks) oder durch kristallisierte Bereiche. Die dadurch eingebrachten "**Knoten**" sind praktisch unbeweglich und behindern massiv die Bewegung der vernetzten Ketten.

Vernetzung durch andere Ketten, oder **Überschneidungen** (auch **Verschlaufung** genannt), sind beweglicher. Sie halten zwar auch zwei Ketten zusammen, aber können sich eher mit den Ketten mitbewegen.

Ziehen am Material führt dazu, daß die Ketten verrutschen, sich strecken und neu ausrichten - immer eingeschränkt durch die Vernetzungen, die harte Randbedingungen vorgeben (man muß nur mal in Gedanken an einem dreidimensionalen Netz ziehen) und durch die sich lösenden und wieder formende Sekundärbindungen, die letztlich eine Art Reibungskraft darstellen.

Da Filz oder Leder dreidimensionale Netzwerke von (makroskopischen) Fasern sind, verhalten sie sich mechanisch wie *anelelastische* Polymere. Man sagt deshalb auch, daß sich Polymere in dem entsprechenden Bereich der Temperatur **lederartig** verhalten.

Anelastisches Verhalten ist damit *im Prinzip* verständlich; darüber hinaus ist klar, daß Details sehr von den *Details* des betreffenden Polymers abhängen.

Aber auch reine **Viskoelastizität** wird verständlich. Bei *geringem Vernetzungsgrad* wird die Verformung immer weiter laufen, nur noch gebremst durch die Viskosität. Der Übergang zum "richtigen" Schmelzen ist kontinuierlich.

Was noch fehlt ist die Gummielastizität. Sie kann nicht aus den Bindungen heraus verstanden werden, sondern ist etwas Besonderes: Ein reiner *Entropieeffekt*. Wir werden ihr ein eigenes Unterkapitel widmen.