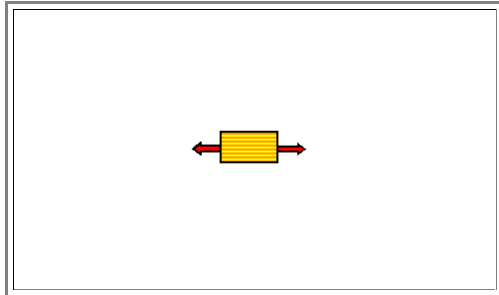


9.2.4 Gummielastizität

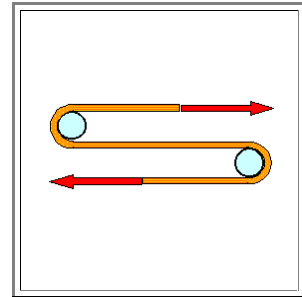
Mechanismus

► **Gummielastizität**, es wurde schon mehrmals betont, ist etwas *Besonderes*.

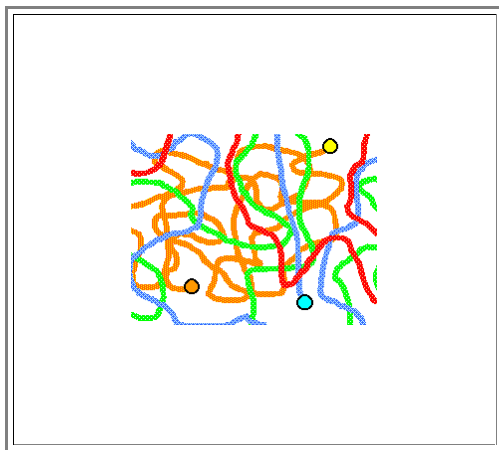
- Sobald wir ein Elastomer auf die doppelte und dreifache Länge ausziehen, müssen wir nicht Arbeit leisten weil wir die elastische Energie des Materials *erhöhen*, sondern weil wir die **Entropie der Konformation** *erniedrigen*.
- Schauen wir uns das im Modell an:



- Ein Stück Gummi; wir beginnen daran zu ziehen.



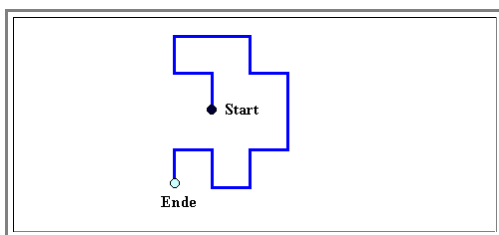
Es ist ziemlich lang geworden



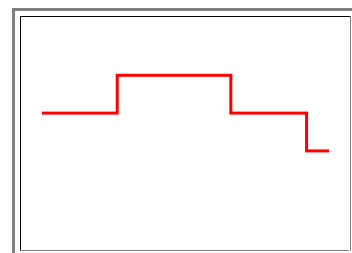
- Die Ketten im *unbelasteten* Zustand sind wirr gefaltet; sie laufen willkürlich durcheinander, sie sind *rein statistisch* angeordnet.



Die Ketten im *belasteten* Zustand sind alle ziemlich langgestreckt. Einige Vernetzungen (schwarz) sind angedeutet.



- Das Molekül im Modell des *unbelasteten* Zustands. Nach jedem C-Atom kann die Kette nach oben, unten oder nach links/rechts weitergehen Welche der immer drei Möglichkeiten jeweils vorliegt ist "rein statistisch".



Das Molekül im Modell des *belasteten* Zustands. Nach jedem C-Atom kann die Kette nach oben, unten oder nach links/rechts weitergehen. Sie wird aber meistens nach rechts (in Zugrichtung) fortgesetzt - die drei Möglichkeiten sind *nicht* mehr statistisch verteilt.

► Das Grundprinzip der Dehnung ist klar: Ketten werden reversibel gestreckt. Ob der höhere Grad der Ausrichtung sich nach jedem C-Atom durchsetzt, oder nur auf größeren Skalen, ist zunächst egal.

- Was ist der Unterschied im Zustand, im thermodynamischen Potential des gedehnten und ungedehnten Gummis? Dazu müssen wir die freie Enthalpie der beiden Zustände betrachten. Wir machen das mal parallel für den ungedehnten und den gedehnten Zustand.

Ungedehnt

Gedehnt

$$G_u = H_u - TS_u \\ = U_B - TS_u$$

$$G_g = H_g - TS_g \\ = U_B - TS_g$$

- U_B ist die Bindungsenergie - *in beiden Fällen*. Denn der Enthalpieterm enthält im wesentlichen die innere Energie U , und die ist durch die Bindungen *und sonst nichts* gegeben.
 - Der entscheidende Punkt ist, daß im ungedehnten *und* gedehnten Zustand die Bindungsenergien identisch sind. Denn sowohl die Bindungsabstände als auch die Bindungswinkel, die alleine die Bindungsenergie bestimmen, sind gleich - nur die Verteilung der Bindungswinkel ist anders.
- Das gilt aber nicht für die **Entropie!** Der gedehnte Zustand ist eindeutig *ordentlicher*, hat also die kleinere Entropie. Damit wird G_g größer - im gedehnten Zustand steckt die Energie

$$\Delta G = G_g - G_u = T \cdot (S_u - S_g)$$

- Um vom Zustand "u" zum Zustand "g" zu kommen, muß also Arbeit verrichtet werden - wir müssen eine Kraft F anwenden, die in Richtung der Dehnung mit dem Weg l die notwendig Arbeit ΔG leisten kann. Diese Arbeit ist dann.

$$\Delta G = \int_{l_u}^{l_g} F \cdot dl$$

- Dabei muß die insgesamt geleistete Arbeit von Weg unabhängig sein, es gilt also in differentieller Form $F = \partial G / \partial l$.
 - Hier steckt ein tiefes Prinzip: Die Ableitung eines **thermodynamischen Potentials** nach dem Weg ergibt genauso eine Kraft wie die Ableitung eines rein mechanischen Potentials. Im übrigen müssen wir, falls wir Dehnungen ϵ benutzen, für die bei Elastomeren möglichen großen Verformungen unbedingt die sog. wahren Dehnungen benutzen. Das ist aber für das folgende nicht so wichtig.
- Entscheidend für die Gummielastizität ist also die **Entropie** des Materials und ihre *Änderung im Zugversuch*. Das Elastomer hat einen endlichen E-Modul, weil es sich beim Langziehen gegen die damit verbundene Verringerung der Entropie "wehrt".
- Im folgenden werden wir eine sehr einfache Formel für den E-Modul von Elastomeren ableiten, die vollständig auf der statistischen Definition der Entropie beruht. Während das Ergebnis sehr einfach ist, hat die Herleitung allerdings viele Tücken, denen wir aber durch kleine Tricks aus dem Wege gehen werden.
 - Es ist aber zum Verständnis der Entropie sehr nützlich, sich die Gummielastizität doch einigermaßen gründlich anzusehen.

Die Entropie der Konformation und die notwendige Kraft für Dehnung

- Die zum thermodynamischem Gleichgewicht gehörende maximale Entropie einer Polymerkette die in der Konformation der Kette, also der räumliche Anordnung steckt, ist dann erreicht, wenn *größtmögliche Unordnung* vorliegt.
 - Für jede beliebige *Einzelkette* bedeutet dies, daß beim Aufbau der Kette *jede* der Möglichkeiten das nächste Kettenglied "anzudocken" mit *gleicher* Wahrscheinlichkeit vorliegt.
 - In anderen Worten: Falls in einem idealisierten zweidimensionalen Modell wie oben gezeigt, das nächste Monomer immer drei Möglichkeiten der Ankopplung hat, werden wir im thermodynamischen Gleichgewicht, also bei einem Polymer das unbelastet "nur so rumliegt" alle drei Möglichkeiten mit gleicher Häufigkeit finden.
- Diese Definition der Kettenkonformation ist aber nichts anderes als die Definition eines Random Walks". Damit können wir sofort *drei* Konformationsparameter für den Zustand "u" (= unverformt = maximale Entropie sofern Gleichgewicht vorliegt) quantifizieren:
- 1. Der *mittlere Abstand* $\langle r \rangle$ zwischen dem Beginn und dem Ende einer Kette, die aus N Kettengliedern der Länge a_0 besteht. Das ist genau die in Kapitel 6.3 eingeführte Diffusionslänge, denn die Abfolge der Kettenglieder entspricht genau einem "random walk" mit Schrittweite a_0 und N Schritten. Wir haben also

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

- 2. Der **maximale Abstand** oder die maximale Kettenlänge r_{\max} ; er liegt vor bei vollständig gestreckter Kette und wir haben

$$r_{\max} = a_0 \cdot N$$

- 3. Die **Verteilung der Abstände**. Aus allgemeinen mathematischen Kenntnissen wissen wir, daß die Verteilung von Zufallsgrößen um ihren Mittelwert meistens durch eine **Gauß-Verteilung** gegeben ist. Und aus der [detaillierten Analyse des "random walks"](#) in einem "advanced" Modul, entnehmen wir die hier passende Formel:
- Die Wahrscheinlichkeit $w(\mathbf{r})\Delta V$, daß das Ende der (am Nullpunkt beginnenden) Kette im Volumenelement $\Delta V = \Delta x\Delta y\Delta z$ bei $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ liegt ist

$$w(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})\Delta V = \left(\frac{1}{2\pi Na_0^2}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{2Na_0^2}\right) \cdot \Delta V = \left(\frac{1}{2\pi Na_0^2}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{2Na_0^2}\right) \cdot \Delta V$$

- Denn $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ gilt natürlich immer.
- Das ist aber **nicht** wie sonst so oft die Wahrscheinlichkeit, das Kettenende **irgendwo** im Abstand r zu finden, d.h. **nicht** die Wahrscheinlichkeit, daß die Kette irgendwo in der "Zwiebelschale" zwischen r und $r + \Delta r$ endet. Wir sind immer noch im Volumenelement bei $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$. Konfusion an diesem Punkt ist ein beliebter Fehler - z.B. im "Gerthsen".
- Allerdings haben wir jetzt ein bißchen **gemogelt**. Ein "Spaziergang" entlang der Kette ist nicht **exakt** ein "random walk", weil alle Schritte, die uns an einen Ort bringen, an dem wir schon mal waren, **verboten** sind.
- Denn das würde bedeuten, daß zwei Kohlenstoffatome am selben Platz sitzen, die Kette sich also auf sich selbst legt - und das müssen wir ausschließen.
- Was folgt, ist also bis zu einem gewissen Grad eine **Näherung**. Es ist aber (hoffentlich) einsichtig, daß die grundsätzlichen Folgerungen, die wir in diesem Kapitel ziehen, davon nicht betroffen sind.
- Die Entropie einer Kohlenstoffkette ist **nun direkt** und ohne Umschweife

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

- Denn genauso hatten wir die Entropie definiert: $k \cdot \ln$ aus der Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines **Makrozustandes**. Und die hier in Frage kommenden Makrozustände sind definiert durch die **Koordinaten (nicht des Abstands)** des Kettenanfangs und Kettenende. Nebenbei: $w(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ ist eine Wahrscheinlichkeits**dichte**; wir müssen also mit ΔV multiplizieren um eine absolute Wahrscheinlichkeit ohne Dimension zu erlangen.
- Warum? Warum nehmen wir als Makrozustand nicht einfach den **Abstand** zwischen Kettenanfang und Kettenende? Eine berechnete Frage, die wir hier aber nicht vertiefen wollen. (Das bedeutet, so klar ist die Antwort auch nicht, bzw. wer weiß das schon).
- Jetzt können wir die Kraft F berechnen, die erforderlich ist um vom ungedehnten Zustand die Kette um ein Stückchen dr zu verlängern.
- Nach [den weiter](#) oben bereits angestellten Überlegungen, gilt

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

- Damit bekommen wir

$$F = -k \cdot T \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(\ln(\text{const.}) - \frac{r^2}{2Na_0^2} \right) = \frac{k \cdot T \cdot r}{Na_0^2}$$

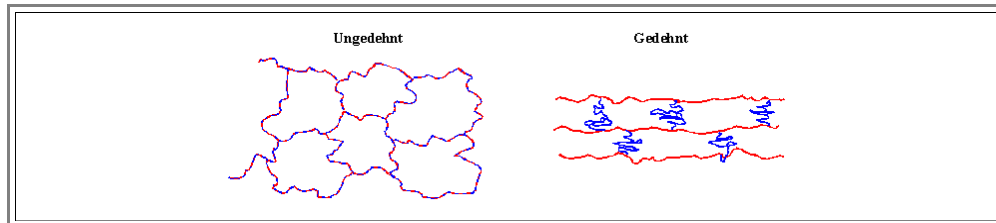
- Das ist schon ein bemerkenswertes Ergebnis! Die Kraft, mit der sich ein Stück Gummi gegen Verformung wehrt, steigt mit der Temperatur und ist proportional zu r und damit "irgendwie" auch zur Dehnung ϵ .
- Bevor wir aber hier weiter philosophieren, machen wir noch einen weiteren Schritt. Wir können für Na_0 die **maximale Kettenlänge** r_{\max} einsetzen und erhalten

$$F = \frac{kT}{a_0} \cdot \frac{r}{r_{\max}}$$

Vernetzung und E - Modul

Was bestimmt r_{\max} , die maximale Kettenlänge? Galaktisch gesehen natürlich das Ausgangspolymer - aber man kann das noch ein bißchen enger sehen!

- Dazu schauen wir uns jetzt eine Graphik an, die den gedehnten Zustand besser wieder gibt als das simple Bildchen von [weiter oben](#):
- Gezeigt ist die *extreme* Situation einer sehr hohen Vernetzung, das Polymer ist eher ein *Duroplast* als ein Elastomer. Die aber auch für reguläre Elastomere geltenden Punkte sind besser zu sehen.



Wir erkennen die folgenden "feinen" Punkte:

1. Wir haben die Vernetzung übertrieben, aber realistischer eingezeichnet als ganz oben. Die Struktur ähnelt mehr einem Netzwerk als einem Spaghettiball.

- Das muß sie auch, denn ohne einen relativ hohen Grad an Vernetzung ist das Phänomen der Gummielastizität nicht sehr ausgeprägt.
- Diese Behauptung wird sich gleich in einer Formel widerspiegeln.

2. Unsere Betrachtung hat nicht berücksichtigt, daß wir nur in *eine* Richtung ziehen. Was wir aber bisher betrachtet haben, war sozusagen "allseitiger Zug" - aus einer kleinen Gummikugel wird eine große.

- Bei *einachsigen Zug* haben wir aber nicht nur erhebliche *Querkontraktion*, es wird auch offenbar nur ein Teil (etwa $1/3$) der Ketten langgezogen - die Ketten quer zur Zugrichtung werden eher gestaucht. Das ändert zwar auch die Entropie, aber in vermutlich etwas anderer Weise als bisher betrachtet. In unserer Rechnung ist das nicht berücksichtigt.

3. Die *maximale Länge* der gedehnten Ketten ist jetzt im wesentlichen durch die Vernetzung sowohl begrenzt als auch indirekt festgelegt.

- Im Gleichgewicht, d.h. im linken Bild, muß der Abstand r_K zwischen den Vernetzungsknoten gleich dem mittleren Abstand r_0 zwischen den Enden der Ketten sein. Das sieht man dem Bild nicht so direkt an, aber man muß sich das ganze dreidimensional vorstellen, dann wird es etwas einsichtiger.
- Mit einer Knotendichte ρ_K und dem daraus folgenden mittleren Abstand zwischen den Knoten

$$r_K = \left(\frac{1}{\rho_K} \right)^{1/3} = \frac{1}{\rho_K^{1/3}} := r_0 = a_0 \cdot (3N)^{1/2}$$

- erhalten wir die Beziehung

$$\frac{1}{\rho_K^{2/3}} = 3 \cdot r_{\max} \cdot a_0$$

$$r_{\max} = \frac{1}{3 \cdot a_0 \cdot \rho_K^{2/3}}$$

Eingesetzt in den [Ausdruck für die Kraft](#) erhalten wir ein im Wortsinn *spannendes* erstes Endergebnis:

$$F = \frac{kT}{a_0} \cdot \frac{r}{r_{\max}} = \frac{r \cdot kT \cdot (3a_0 \cdot \rho_K^{2/3})}{a_0} = 3kT \cdot \rho_K^{2/3} \cdot r$$

- Die Kraft, mit der ein Elastomer zurückzieht, ist als proportional zum Auszug r , zur Temperatur T und etwas schwächer als linear zur Knotendichte. Wir können das noch etwas eleganter ausdrücken, indem wir jetzt den E -Modul berechnen

Der Elastizitätsmodul E war definiert als

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon}$$

- Wie schon bei der [Ableitung des E-Moduls](#) aus den Bindungspotentialen rechnen wir um in Kräfte F und Abstände r über

$$\sigma = \frac{F}{r_0^2}$$

$$\epsilon = \frac{r - r_0}{r_0}; \quad \text{daraus} \quad \frac{d\epsilon}{dr} = \frac{1}{r_0}$$

- Dabei ist zu beachten, daß die Fläche, auf der Kraft F angreift, der Projektionsfläche eines "geknäuelten" Kette entspricht, die wir einfach mit r_0^2 grob nähern. Damit bekommen wir

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon} = \frac{1}{r_0^2} \cdot \frac{dF}{dr} \cdot \frac{dr}{d\epsilon} = \frac{1}{r_0^2} \cdot \frac{dF}{dr} = \frac{1}{r_0} \cdot 3k \cdot T \cdot \rho_K^{2/3}$$

- Nun ist aber r_0 [nichts anderes](#) als $1/\rho_K^{1/3}$ und wir bekommen

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

- ein monumental einfaches Ergebnis! *Der E -Modul eines Elastomers ist nur eine Funktion der Knotendichte und der Temperatur!* Die "Chemie" kommt gar nicht vor!

Und daran wird sich nicht viel ändern, falls wir jetzt mit wesentlich komplizierteren Betrachtungen versuchen, der Fragestellung gerechter zu werden. Im wesentlichen ändert sich der Faktor **3**, aber die funktionalen Abhängigkeiten bleiben im wesentlichen erhalten. Man erhält beispielsweise bei Berücksichtigung von Querkontraktion und einachsigen Zug (nachzulesen im [Gerthsen](#))

$$E = \frac{3}{2} kT \cdot \rho_K$$

Wie gut ist diese Formel? Nehmen wir Raumtemperatur, d.h. $kT \approx 1/40 \text{ eV}$ (eine Zahl die man kennen sollte) oder $kT = 0,025 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ und eine Knotendichte von einem Knoten alle **100 nm** (also nach ca. **300** Kettengliedern), d.h. $\rho_K = 1/(100 \text{ nm})^3 = 10^{-6} \text{ nm}^{-3} = 10^{21} \text{ m}^{-3}$

- Damit haben wir einen E -Modul von $E = 1,5 \cdot 4 \cdot 10^{-21} \cdot 10^{21} \text{ Jm}^{-3} = 6 \text{ Pa}$

- Das liegt genau im unteren Bereich der Elastomere wie in den [früheren Graphiken](#) gezeigt. Wir liegen also nicht schlecht mit der Theorie.

Was haben wir gelernt? Sehr viel:

- 1. Entropie ist sehr real! Es ist die *Entropie*, die zurückzieht, wann immer wir Elastomere verformen.

- **2.** Der statistische Zugang zur Entropie mag mühsam sein - aber er trägt sehr weit. Es gibt keine andere Möglichkeit, ein so fundamentales Materialphänomen wie die Gummielastizität anders zu verstehen oder einfacher in Formeln zu gießen.
- **3.** Die Beziehungen rund um den "Random walk" sind wichtig! Sie werden uns in anderen Zusammenhängen noch oft begegnen - zum Beispiel in den Strom-Spannungskurven von Halbleiterbauelementen.
- **4.** Wir haben die Gummielastizität nicht nur quantitativ verstanden - unsere einfache Formel hat die [wesentlichen Beobachtungen](#) gut eingefangen - sondern wir wissen im Prinzip auch, was man tun muß um die Gummielastizität (und damit indirekt auch das Verhalten mancher Biomaterialien) im Detail zu verstehen.