

Kurze Einführung in die Physikalische Chemie der Polymere

Diethelm Johannsmann, Institut für Physikalische Chemie, TUC

Zuletzt aktualisiert am 9.12.2024

Inhalt

1	Vorwort	2
2	Historische Anmerkungen	2
3	Polymere als Werkstoffe	3
4	Molekulargewichtsverteilungen, Verzweigungen	4
5	Konformation der einzelnen Kette	6
5.1	Der ideale Random Walk	6
5.2	Der selbstvermeidende Random Walk	8
5.3	Skaleninvarianz, fraktale Geometrie von Polymerketten	10
5.4	Rückstellkraft auf eine verlängerte Kette	12
5.5	Ketten nahe ihrer maximalen Ausdehnung	14
5.6	Verformte Ketten: Thermoblobs	15
5.7	Ketten, die auf einen Spalt beschränkt sind.....	16
5.8	Ableitung des Flory-Exponenten aus einer Energiebilanz	16
6	Wechselwirkungen zwischen den Segmenten.....	18
6.1	Der Virialkoeffizient 2^{nd}	18
6.2	Der χ -Parameter und der Parameter für das ausgeschlossene Volumen, v	19
6.3	Phasentrennung, USCT und LCST-Verhalten.....	23
7	Elastomere	25
7.1	Affine Verformung.....	25
7.2	Der Mooney-Rivlin-Formalismus	28
7.3	Alterung und Verschleiß.....	29
7.4	Thermoplastische Elastomere.....	30
8	Dynamik der Kette	31
8.1	Die Dynamik der einzelnen Kugel	31
8.2	Das Rouse-Modell	32
8.3	Das Zimm-Modell	32
8.4	Intrinsische Viskosität, die Mark-Houwink-Beziehung	33
8.5	Viskosität von kurzkettigen Schmelzen	34
8.6	Lange Ketten in der Schmelze: Reptation	35
8.7	Die Viskosität bei großen Verformungsgeschwindigkeiten	37
8.8	Bei Polyelektrolyten kann die Viskosität mit abnehmender Polymerkonzentration zunehmen	38
9	Lineare Polymerrheologie	39
10	Glasartige Polymere	42
11	Teilkristalline Polymere	43

1 Vorwort

Dies soll eine kurze Einführung zu Polymeren sein. Schwerpunkte wurden gelegt auf

- einfache Argumente und Erklärungen (wobei hoffentlich nie die Grenze zwischen einfach und zu einfach überschritten wird)
- der Vergleich mit anderen Materialien
- Funktion

Was die Einfachheit betrifft, so lehnt sich der Text manchmal an Rubinstein/Colby an.¹ Diese Autoren sagen oft, dass eine gewisse Energie etwa $k_B T$ sei, wenn die Entropie im Spiel ist. Das ist für den Anfang gut genug. Ein weiteres Beispiel: Es wird in Abschnitt 6 angenommen, dass das Segmentvolumen gleich dem Volumen eines Lösungsmittelmoleküls sei. Das ist gut genug für die Konzepte, aber nicht gut genug für den Vergleich mit dem Experiment. Wenn Sie die Konzepte auf praktische Probleme anwenden, müssen Sie mit umständlichen Details rechnen.

Die Terminologie folgt weitgehend Rubinstein/Colby. Weitere Quellen sind in den Fußnoten² und³ angegeben.

Diese kurze Einführung geht nicht (oder kaum) auf folgende Punkte ein

- Polyelektrolyte
- Block-Copolymere
- Gele
- Hyperverzweigte Polymere und Dendrimere
- Proteine (oft mit wohldefinierte Faltungsmustern)
- Polymer-Synthese
- Charakterisierung von Polymeren

Es handelt sich um ein Skript, nicht um ein Lehrbuch. Verbesserungsvorschläge sind willkommen (johannsmann@pc.tu-clausthal.de).

2 Historische Anmerkungen

In Bezug auf die Technologie (noch kein Verständnis)

- 1820s: Goodyear vulkanisiert das Harz von *Hevea brasiliensis* und gewinnt so einen Kautschuk.
- 1840s: Schönbein stellte das her, was heute eine Variante der "regenerierten Zellulose" ist. Er gewann Nitrocellulose (ein löslicher Thermoplast).

Nitrocellulose explodiert leicht, was ein Nebenaspekt ist, der nichts damit zu tun hat, dass es sich um ein Polymer handelt.⁴

Später wurde Celluloid auf ähnliche Weise gewonnen. Zelluloid war ein kommerzieller Erfolg.

- ~ 1900: Bakeland stellte Phenolharze her (Bakelit). Es handelte sich um Duroplaste. Sie waren vollständig synthetisch (nicht aus einem Biopolymer gewonnen).

1940s: Carothers und andere: Viele Polymere, abgeleitet von Mineralöl

Wissenschaftliche Erkenntnisse

- Anfang 19th Jahrhundert: Gummi erhitzt sich, wenn es gedehnt wird (ähnlich wie das Gas in einer Fahrradpumpe).

¹ Rubinstein, Colby: *Polymerphysik*

, hauptsächlich Theorie, sorgfältig geschrieben, manchmal mit Betonung auf einfachen Argumenten

² Young, Lovell: *Introduction to Polymers*

nicht neu, aber dennoch eine ausgewogene, kurze Einführung

³ H.G. Elias: *An Introduction to Polymer Science*, Wiley. Ein paar Bände, umfassend

⁴ Heutzutage werden Sprengstoffe häufig als thermoplastische Materialien formuliert, um die Handhabung zu erleichtern.

- 19th Jahrhundert:
Polymere wurden wegen des geringen osmotischen Drucks als Kolloide betrachtet.
Aber: Π/c hing von der Konzentration ab (moderne Erklärung: zweiter Virialkoeffizient).
- Das Wort "Kolloid" stammt eigentlich aus dem Griechischen und bedeutet "klebrig". Polymere sind klebriger als andere Kolloide
- Π/c blieb unabhängig vom Lösungsmittel niedrig (im Gegensatz zu Π/c der Assoziationskolloide, da Polymere kovalent gebundene Ketten sind).
- 1920er Jahre Staudinger: Polymere sind lineare "Makromoleküle" (Nachweis: Röntgenbeugung)
- Bald darauf: Gummielastizität

Kommentare zur aktuellen Situation:

- Polymere sind von immenser technischer Bedeutung.
- Polymere sind häufig Teil von Verbundwerkstoffen, und die Forschung reagiert darauf.
- Es gibt neue Polymere für medizinische Anwendungen.
- Die analytische Theorie ist anspruchsvoll, kann aber dennoch als Erfolg gewertet werden.
- Simulationen haben sich bewährt und ergänzen die analytische Theorie. Die Simulationen basieren meist auf vergrößerten Modellen (ohne chemisches Detail.).
- Durch die sogenannte kontrollierte Polymerisation lassen sich Molekulargewicht, Verzweigung, Taktizität und Sequenzialität⁵ von Copolymeren recht gut steuern. Dasselbe gilt für die Metallo-locen-Katalysatoren im Fall von Polyolefinen.⁶
- Eine Meinung: Das Recycling von Polymeren ist schwierig und wird noch eine Weile schwierig bleiben. Die Verbrennung wird noch eine Zeit lang gängige Praxis sein.
- Eine Meinung: Biobasierte Polymere haben ihre Berechtigung, aber Petrochemikalien werden noch eine Weile die wichtigste Ressource bleiben.

3 Polymere als Werkstoffe

Die positive Seite ist:

- Polymere sind leicht zu modifizieren (Zusatzstoffe, chemische Umwandlung, Copolymere)
- Sie sind leicht (aber faserverstärkte Kunststoffe waren eine Enttäuschung für die Autoindustrie)
- Sie sind niemals vollständig kristallin
 - Spannungsrelaxation → kein Spröbruch
 - Spannungsrelaxation → Filmbildung, Druck
- Die amorphe Komponente durchläuft den Glasübergang
 - allmähliche Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur, thermoplastische Verarbeitung
- Lange Ketten → transiente Netzwerke oder Verhakungen
 - hohe Viskosität
 - Polymerverschweißung
- Leichte Vernetzung führt zu Elastomeren, Kautschuken und Gelen
- Es gibt biokompatible und bioaktive Polymere

Auf der Seite der Probleme:

- Maximale Temperatur: 400°C (typisch: 200°C)

⁵ Sequenzialität bezeichnet die Reihenfolge (oder das Fehlen derselben) der verschiedenen Arten von Segmenten in Copolymeren.

⁶ Polyolefine enthalten nur die Elemente C und H. Polyethylen und Polypropylen sind Beispiele. Im Jahr 2024 machten Polyolefine etwa 50 % des Polymermarktes in Europa aus. Polyolefine sind meist teilkristallin. Sie werden meist mit Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt. Es gibt nur wenige gute Lösungsmittel.

- Beständigkeit gegen Chemikalien oft schlecht (Ausnahme: PEEK)
- Polymere sind selten "Hochbarrierematerialien". Sauerstoff und Wasser können permeieren, was bei Lebensmittelverpackungen ein Problem darstellt.
- Polymerelektronik ist nicht einfach
- Klärung ist nicht einfach
- Recycling ist nicht einfach
- Charakterisierung ist nicht einfach

4 Molekulargewichtsverteilungen, Verzweigungen

Die besonderen Eigenschaften von Polymeren sind weitgehend auf die flexiblen linearen Ketten zurückzuführen.⁷ Graphit (ein organisches Material) zählt nicht zu den Polymeren, da es keine linearen Ketten, sondern Plättchen enthält. Flexible Ketten führen Übergänge zwischen verschiedenen Konformationen herbei, selbst bei Temperaturen unterhalb des Glasübergangs. Diese geben bei Verformung Energie ab. Polymere sind selten spröde.

Betrachten Sie zunächst lineare flexible Ketten oberhalb des Glasübergangs. Je länger die Ketten sind, desto zähflüssiger ist das Material. Das ist jedoch nicht die ganze Geschichte. Wenn man die Viskosität gegen die Kettenlänge in log-log-Form aufträgt (Abb. 8.2), gibt es einen Knick. Die Kettenlänge am Knickstelle ist das Verhakungsmolekulargewicht (entanglement molecular weight). Ob (und in welchem Ausmaß) Ketten "verhakt" sind oder nicht, macht einen großen Unterschied im Fließverhalten. Das Bild wird durch die Tatsache verkompliziert, dass die Ketten in einer bestimmten Probe in der Regel nicht alle die gleiche Länge haben. Es gibt eine Kettenlängenverteilung, die sich leicht über einige Dekaden erstreckt. In den 1990er Jahren wurden Methoden gefunden, um solche breiten Molekulargewichtsverteilungen zu vermeiden. Die wichtigste Entwicklung waren die "lebenden Polymerisationen". Einige der wichtigsten Experimente in der Geschichte der Polymerwissenschaft wurden dann mit diesen besser definierten Proben wiederholt (vgl. Abb. 5.2). Meist wurden die Schlussfolgerungen, die aus den früheren Experimenten gezogen worden waren, bestätigt. Umgekehrt: Unzureichende Kontrolle über Kettenlänge und Verzweigung waren in den frühen Phasen der Polymerwissenschaft eine stete Quelle der Frustration.

Apropos Polymerisation: Für einige großvolumige Produkte hat die Industrie Verfahren entwickelt und wird diese beibehalten solange Veränderungen nicht so viele Vorteile bringen, dass sie die aufwändigen Tests rechtfertigen. Eine wichtige Eigenschaft eines Polymers ist seine Verfügbarkeit und sein Preis. Teile der Polymerforschung befassen sich mit mäßig gut definierten Polymeren, die aus großtechnischen Verfahren gewonnen werden, einfach weil diese Verfahren existieren und weil sie so sind, wie sie sind.

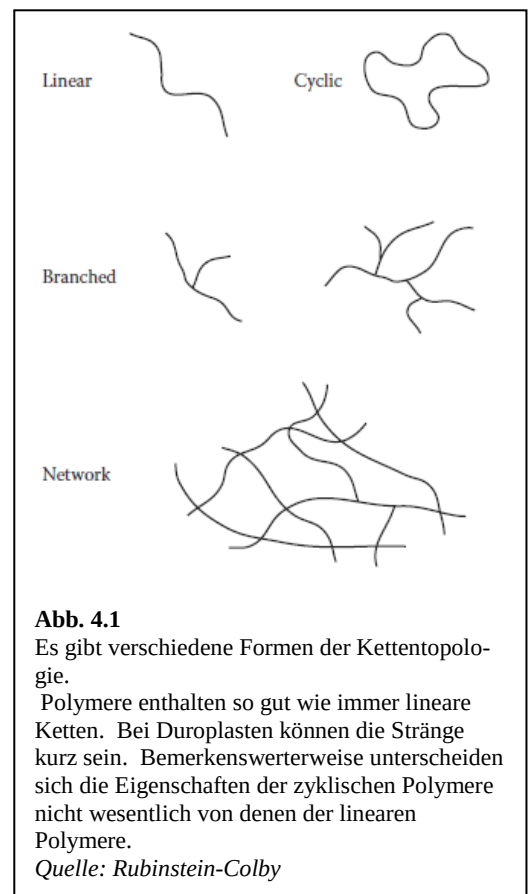


Abb. 4.1

Es gibt verschiedene Formen der Kettentopologie.

Polymere enthalten so gut wie immer lineare Ketten. Bei Duroplasten können die Stränge kurz sein. Bemerkenswerterweise unterscheiden sich die Eigenschaften der zyklischen Polymere nicht wesentlich von denen der linearen Polymere.

Quelle: Rubinstein-Colby

⁷ Duroplaste enthalten nur wenige flexible Ketten, aber diese wenigen flexiblen Stränge führen bei mechanischen Stößen dennoch zu einer Energieabgabe.

Viele Polymere sind verzweigt. Die Verzweigungen können kurz (einige Segmente) oder lang sein (so lang, dass die Unterscheidung zwischen einer Hauptkette und einer Seitenkette nicht mehr möglich ist). Alle Arten der Verzweigung wirken sich auf die Kristallisation aus (falls es zu einer Kristallisation kommt). Ein wichtiges Beispiel sind die verschiedenen Polyethylen-Typen. Langketten-Verzweigung wirken sich stark auf das Fließverhalten aus (Abschnitt 8.7).

5 Konformation der einzelnen Kette

5.1 Der ideale Random Walk

Im Folgenden betrachten wir flexible lineare Ketten. Diese folgen der Random-Walk-Statistik (bekannt aus der Diffusion). Daraus folgt, dass der mittlere quadratische End-zu-End-Abstand gegeben ist als:

$$R_E = \left\langle (\vec{r}_n - \vec{r}_0)^2 \right\rangle^{1/2} = \tilde{N}^{1/2} l$$

Gleichung 5.1

$\tilde{N}$ ist die Anzahl der Segmente, und l ist die Länge jedes Segments. 0 und n bezeichnen das erste und das letzte Segment.

Gleichung 5.1 setzt eine perfekte Flexibilität voraus. Die meisten Bindungen sind nicht vollkommen flexibel, aber das Random-Walk-Modell kann wiederhergestellt werden, indem benachbarte Segmente so gruppiert werden, dass die Orientierungskorrelation zwischen diesen "statistischen Segmenten" mit der Länge b (b die statistische Segmentlänge, auch "Kuhn-Länge") verloren geht:

$$R_E = N^{1/2} b$$

Gleichung 5.2

Ein statistisches Segment enthält mehrere chemische Segmente. Die Konturlänge der Kette, L_c , ist gegeben als

$$L_c = \tilde{N} l = N b$$

Gleichung 5.3

Daraus folgt, dass $N = \tilde{N} l / b$. b und l sind durch das charakteristische Verhältnis C_∞ miteinander verbunden, das wie folgt definiert ist

$$C_\infty = \frac{b^2}{l^2}$$

Gleichung 5.4

Der Index ∞ zeigt an, dass diese Beziehung nur für ausreichend lange Ketten gilt. Abb. 5.1 zeigt Parameter für einige technische Polymere. Es gibt verschiedene Modelle, die C_∞ aus den Eigenschaften der Bindung vorhersagen (hier nicht diskutiert).

Eine Randbemerkung: Polymerknäuel sind selten kugelförmig (Abb. 5.3). Man kann sie näherungsweise als Ellipsen betrachten. Im Durchschnitt stehen die Längen der Hauptachsen in einem Verhältnis von 1:3:12 zueinander.

Wenn b viel größer als l ist, wird die Kette als halbflexibel bezeichnet.⁸ DNA und Kollagen sind Beispiele dafür. Einige Biopolymere sind in diesem Sinne semiflexibel, weil die große lokale Steifigkeit zu einer gestreckten Konformation und einem entsprechend geringeren Volumenanteil des Polymers führt, wobei die Gummielastizität erhalten bleibt (Abschnitt 5.4).

⁸ Wenn b größer ist als L_c , ist die Kette ein "starrer Stab".

Halbflexible Ketten werden oft als "wurmartige Ketten" modelliert. Dies sind kontinuierliche Pfade im Raum (keine diskreten Schritte). Es gibt einige feine Unterschiede zwischen der flexiblen Kette mit großem b und der wurmförmigen Kette. Vereinfacht ausgedrückt, ist die Kuhn-Länge der frei gegliederten Kette gleich $2l_p$ mit l_p der Länge des Orientierungsgedächtnisses. l_p ist der Abstand auf dem Weg der Kette, über die Orientierungskorrelationsfunktion auf $1/e$ abfällt. Die Unterschiede zwischen der Kuhn Kette und der worm-like chain werden bei starker Dehnung deutlich (Abschnitt 5.5).

Die Streuung gibt keinen Aufschluss über die End-zu-End-Entfernung.⁹ Sie offenbart vielmehr die Paar-Korrelationsfunktion $g(r)$. Dieses Thema wird im Kurs über weiche kondensierte Materie eingehend behandelt. Die Paarkorrelationsfunktion ist im Wesentlichen die Fourier-Transformation¹⁰ des Struktur factors $S(q)$ mit $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{out} - \mathbf{k}_{in}$ dem Streuvektor und $q = |\mathbf{q}|$. Fett gedruckte Buchstaben bezeichnen Vektoren. $\mathbf{k}$ ist der Wellenvektor. Der Strukturfaktor ist proportional zur Streuintensität.

Bei der Untersuchung der Paarkorrelationsfunktion von Flüssigkeiten interessiert man sich in der Regel für Abstände, die dem Abstand zwischen den Molekülen ähneln. $g(r)$ hat ein Maximum beim Abstand zum Nachbarn. Im Grenzfall eines großen r flacht sie zu einem Plateau ab, dessen Höhe proportional zur Dichte ρ ist. Bei der Untersuchung einzelner Polymerketten geht $g(r)$ aufgrund der endlichen Größe des Knäuels bei großem Abstand gegen Null. Normalerweise interessiert man sich nicht für molekulare Details (wie den Abstand der nächsten Nachbarn). Das Interesse liegt im mittleren Bereich von r .

In der Literatur wird in der Regel der Strukturfaktor und nicht die Paarkorrelationsfunktion angegeben. Für den Irrflug ist $S(q)$

Gleichung 5.5

$$S(q) = \frac{2}{(qR_g)^4} \left((qR_g)^2 - 1 + \exp\left(-(qR_g)^2\right) \right)$$

Die rechte Seite ist die "Debye-Funktion". R_g ist der "Trägheitsradius", definiert als

Gleichung 5.6

$$R_g = \left\langle (r - r_{CM})^2 \right\rangle^{1/2}$$

CM steht für "center of mass". Für die Gaußsche Kette sind R_g und R_E wie folgt verknüpft

Gleichung 5.7

$$R_g = \frac{1}{\sqrt{6}} R_E$$

Dieses Ergebnis ist nicht ganz korrekt für die selbstvermeidende Kette (Abschnitt 5.2).

⁹ R_E wurde experimentell für DNA bestimmt, die an den Enden fluoreszierend markiert wurde. Die DNA ist ziemlich steif. Daher ist R_E groß genug, um mit optischer Mikroskopie bestimmt zu werden.

¹⁰ Bei der Algebra gibt es leichte Komplikationen.

Im Grenzfall von kleinem q $S(q)$ angenähert werden als

Gleichung 5.8

$$S(q) \approx 1 - \frac{1}{3} q^2 R_g^2$$

Der Weg von Gleichung 5.5 zu Gleichung 5.8 ist mit Komplikationen verbunden. Wichtig ist, dass Streuexperimente Zugang zu R_g geben, im Gegensatz zu R_E . Dynamische Lichtstreuung hat Zugang zum niedrigen- q -Bereich, weil die Wellenlänge des Lichts größer ist als der Knäueldurchmesser. Im Zusammenhang mit statischer Lichtstreuung ist es üblich, nicht von der Streuintensität zu sprechen, sondern von einer Funktion, die proportional zur umgekehrten Streuintensität ist. (Weitere Einzelheiten werden im Kurs über Polymeranalyse besprochen.) Nach Gleichung 5.8 erwartet man, dass $S^{-1}(q)$ proportional zu $1/(1 - 1/3 q^2 R_g^2)$ ist. Wenn der zweite Term klein ist, kann eine Taylor-Entwicklung erster Ordnung in $q^2 R_g^2$ angewendet werden, die zu $S^{-1}(q) \propto 1 + 1/3 q^2 R_g^2$ führt.¹¹

Merke

- Lineare Ketten folgen der Random-Walk-Statistik.
- Für die Gaußsche Kette gilt $R_E \propto N^{1/2}$.
- Aufgrund der lokalen Kettensteifigkeit wird die chemische Segmentlänge l in der Regel durch die statistische Segmentlänge b ersetzt (um einen Faktor zwischen 2 und 10 größer als l)
- Streuexperiment machen den Trägheitsradius R_g zugänglich.

Table 2.1 Characteristic ratios, Kuhn lengths, and molar masses of Kuhn monomers for common polymers

Polymer	Structure	C_∞	b (Å)	ρ (g cm ⁻³)	M_0 (g mol ⁻¹)
1,4-Polyisoprene (PI)	$-(CH_2CH=CHCH(CH_3))-$	4.6	8.2	0.830	113
1,4-Polybutadiene (PB)	$-(CH_2CH=CHCH_2)-$	5.3	9.6	0.826	105
Polypropylene (PP)	$-(CH_2CH_2(CH_3))-$	5.9	11	0.791	180
Poly(ethylene oxide) (PEO)	$-(CH_2CH_2O)-$	6.7	11	1.064	137
Poly(dimethyl siloxane) (PDMS)	$-(OSi(CH_3)_2)-$	6.8	13	0.895	381
Polyethylene (PE)	$-(CH_2CH_2)-$	7.4	14	0.784	150
Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	$-(CH_2C(CH_3)(COOCH_3))-$	9.0	17	1.13	655
Atactic polystyrene (PS)	$-(CH_2CHC_6H_5)-$	9.5	18	0.969	720

Abb. 5.1

Werte für die lokale Kettensteifigkeit einiger technischer Polymere.

Quelle: Rubinstein-Colby

5.2 Der selbstvermeidende Random Walk

Für Ketten in einem guten Lösungsmittel ist eine Änderung des Modells erforderlich, da zwei Segmente nicht dieselbe Stelle besetzen können. Während diffundierende Teilchen alle Orte wiederholt besuchen können, verwandelt die Selbstvermeidung den Irrflug in einen "selbstvermeidenden Irrflug" (self-avoiding random walk, SAW). Die Selbstvermeidung lässt die Ketten quellen gemäß¹²

Gleichung 5.9

$$R_E = N^\nu l = N^{0.588} l$$

¹¹ Die allgemeine Form dieser Taylor-Erweiterung ist $(1 - \epsilon)^{-1} \approx 1 + \epsilon \dots$

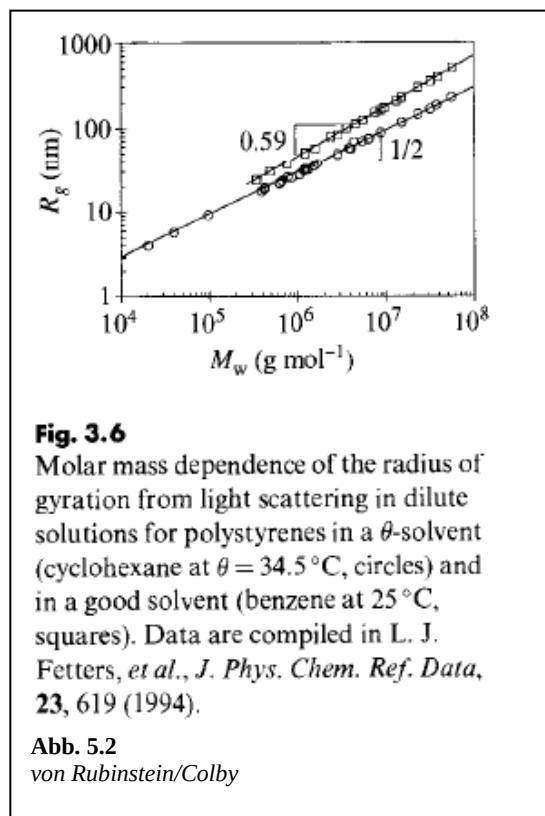
¹² Der Buchstabe ν steht in diesem Text für den Flory-Exponenten. Andersorts steht er für den Exponenten in der Beziehung $R_E \propto N^\nu$, unabhängig vom Wert dieses Exponenten. In diesen Texten stößt man häufig auf den Begriff N^ν . Hier ziehen wir es vor, $N^{1/2}$ zu schreiben, und bedenken, dass die $1/2$ in guten Lösungsmitteln möglicherweise durch 0.588 ersetzt werden muss.

Die selbstvermeidende Zufallsbewegung war eines der ersten Probleme, das mit Computersimulationen untersucht wurde. Ursprünglich wurde der Rosenbluth-Algorithmus verwendet.^{13,14} Laut Quelle 15 (die einen anderen Algorithmus verwendet, nämlich den "Pivot-Algorithmus") ist der derzeit beste Wert für den Flory-Exponenten $\nu = 0,5875970$ mit einer Unsicherheit von 4 in der letzten Stelle.¹⁶

Der Wert von ν hat durchaus praktische Relevanz. Betrachte eine Polymerkette mit 10^6 Segmenten. Der Unterschied zwischen $(10^6)^{0,5}$ und $(10^6)^{0,588}$ beträgt etwa einen Faktor 3. Betrachte "verdünnte Lösungen", d. h. Lösungen, in denen sich die verschiedenen Ketten kaum überlappen. "Verdünnte Polymerlösungen" sind Newtonsche Flüssigkeiten. Sie haben eine geringere Konzentration als die Überlappungskonzentration, wobei die "Überlappungskonzentration" eng mit dem Knäueldurchmesser zusammenhängt. Bei Konzentrationen, die größer sind als die Überlappungskonzentration, wird die Sache komplizierter.¹⁷ Für Ketten mit $N = 10^6$ ändert der Unterschied zwischen $\nu = 0,5$ und $\nu = 0,588$ die Überlappungskonzentration um den Faktor 9.

Ketten folgen einer idealen Random-Walk-Statistik, wenn das Lösungsmittel ein " θ -Lösungsmittel" ist. Im θ -Lösungsmittel gibt es eine leichte Anziehung zwischen den Segmenten, die die Abstoßung durch Selbstvermeidung ausgleicht. Abb. 5.2 zeigt experimentelle Daten. Die untersuchten Ketten wurden durch lebende Polymerisation hergestellt, was bedeutet, dass die Molekulargewichtsverteilungen eng waren. Andernfalls wäre es schwieriger gewesen, die Selbstvermeidung experimentell nachzuweisen.

In der Schmelze folgen die Ketten stets dem idealen Random Walk. Dieses Argument geht auf Flory zurück und klingt einfach. Später wurde es mit besserer Theorie¹⁸ und auch experimentell mit Neutronenstreuung bestätigt.¹⁹ Flory argumentiert, dass die Quellung aufgrund der Selbstvermeidung



¹³ M. N. Rosenbluth, A. W. Rosenbluth, *J. Chem. Phys.* 1955, 23, 356.

¹⁴ Es gibt einen berührenden Bericht über einen Forscher aus der Vor-Computerzeit, der *alle* möglichen Wege von Ketten mit bis zu 7 Segmenten in 2D aufgeschrieben hat. Das hat eine Weile gedauert. Die Abweichungen vom Quadratwurzelverhalten waren auffällig.

In modernen Simulationen deckt man nie alle möglichen Konfigurationen einer Probe ab. Das ist wegen der "kombinatorischen Explosion" unmöglich. Man deckt viele Konfigurationen ab und hofft, dass diese repräsentativ für das gesamte Ensemble sind.

¹⁵ Clisby, N.; Dünweg, B., High-precision estimate of the hydrodynamic radius for self-avoiding walks. *Physical Review E* **2016**, 94, (5).

¹⁶ Interessanterweise wird der beste Wert für eine universelle Konstante durch Simulation und nicht durch analytische Theorie ermittelt.

¹⁷ "Halbverdünnte Lösungen" haben zwar eine Überlappung, weisen aber dennoch erhebliche Schwankungen der lokalen Segmentkonzentration auf, da die Überlappung schwach ist. "Konzentrierte Lösungen" weisen geringe Schwankungen in der Segmentkonzentration auf. Es gibt einen Übergang zu Polymeren, die durch kleine, in der Polymermatrix gelöste Moleküle plastifiziert werden.

¹⁸ Im Jahr 2007 ergaben detaillierte Simulationen, dass dies fast richtig ist, aber nicht ganz.* Bei der Überprüfung der Streudaten wurde die Abweichung bestätigt.

*Wittmer, JP, *et al.* doi.org/10.1209/0295-5075/77/56003.

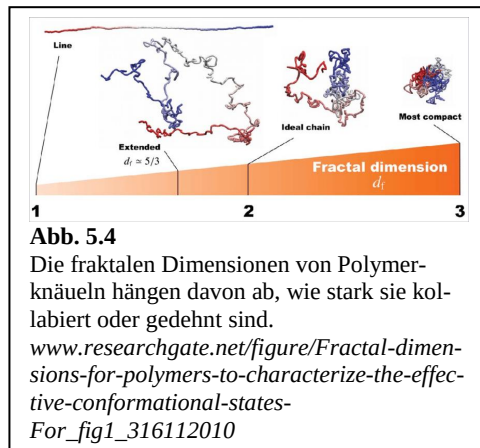
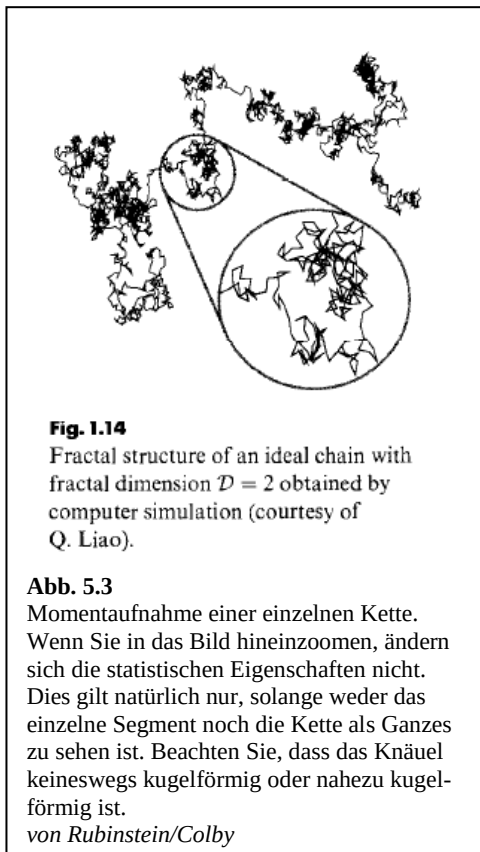
¹⁹ Die Neutronenstreuung wurde an einer kleinen Minderheit von protonierten Ketten in einer Matrix von deuterierten Ketten desselben Typs durchgeführt.¹⁹ Das Proton und das Deuteron haben unterschiedliche Neutronenstreuungslängen.

Für die Liebhaber: Bei großem Molekulargewicht haben protonierte und deuterierte Polystyrolketten eine leichte Tendenz

auch die benachbarten Ketten quellen lässt. Das wirkt sich auf die Energiebilanz aus (Abschnitt 5.8) insofern, als dass die Ketten nicht wirklich quellen.

Merke

- In guten Lösungsmitteln wird der Exponent $1/2$ in $R_E \propto N^{1/2}$ der Random-Walk-Statistik durch $\nu = 0.588$ ersetzt.
- In θ -Lösungsmitteln und in der Schmelze ist die Polymerkonformation "pseudo-ideal", d. h. $R_E \propto N^{1/2}$



5.3 Skaleninvarianz, fraktale Geometrie von Polymerketten

Im Bereich von $q \gg R_g^{-1}$ kann der Strukturfaktor aus Gleichung 5.5 angenähert werden als

Gleichung 5.10

$$S(q) = 2(qR_g)^{-2}$$

$S(q)$ ist ein Potenzgesetz mit einem Exponenten von -2 . In log-log-Form aufgetragen, ist $S(q)$ eine Gerade mit der Steigung -2 . Es gibt weder eine Spitze noch eine Schulter. Technischer ausgedrückt, gibt es keine "charakteristische Längenskala". Die Statistik der Kette ist "skaleninvariant" im q -Bereich zwischen R_g^{-1} und b^{-1} , was einem Größenbereich von etwas über b bis etwas unter R_g entspricht.

zur Entmischung (ein von Null verschiedener χ -Parameter, der größer ist, Abschnitt 6). Dies ist auf die Anharmonizität des Morsepotentials und die Nullpunktennergie zurückzuführen. Da das Deuteron schwerer ist als das Neutron, ist die Nullpunktennergie (proportional zu $\hbar\omega = \hbar / \mu \kappa^{1/2}$) für das Deuteron niedriger. Aufgrund der Asymmetrie des Morse-Potenzials ist die Bindungslänge leicht verringert. Da die elektronische Polarisierbarkeit mit dem Volumen eines Moleküls korreliert ist, unterscheidet sich die Polarisierbarkeit zwischen protonierten und deuterierten Molekülen. Die beiden unterscheiden sich leicht in der van-der-Waals-Anziehung und haben daher eine leicht positive Mischungsenthalpie.

Die Kette ändert ihr Aussehen (ihre Statistik) nicht, wenn man sie heranzoomt (Abb. 5.3). Solche Objekte werden als "fraktal" bezeichnet. Andere Beispiele sind die dendritische Struktur, die sich aus der diffusionsbegrenzten Aggregation ergibt²⁰ und die Mandelbrot-Menge.²¹ Fraktale Objekte haben eine "fraktale Dimension". Legen Sie eine Kugel mit einem bestimmten Radius um ein Segment der Kette und zählen Sie die Anzahl der anderen Segmente innerhalb der Kugel. Wiederholen Sie dies für viele Segmente und bilden Sie den Durchschnitt. Wiederhole dies für viele Radien und trage die durchschnittliche Anzahl der Segmente, N_{sphere} , gegen den Radius, R_{sphere} , auf. Bei einem dichten Medium würde die Anzahl als R_{sphere}^3 skalieren. Für eine flache Platte ist die Beziehung $N_{\text{sphere}} \propto R_{\text{sphere}}^2$. Für einen steifen Stab ergibt sich $N_{\text{sphere}} \propto R_{\text{sphere}}$. In diesen Fällen ist die fraktale Dimension die gleiche wie die Dimension des Raums. Für das zufällige Knäuel hat man ebenfalls $N_{\text{sphere}} \propto R_{\text{sphere}}^2$, obwohl das Knäuel ein Objekt im dreidimensionalen Raum ist. Der Exponent von 2 ergibt sich aus $R_{\text{sphere}} \propto N^{1/2}$, woraus wiederum folgt, dass $N_{\text{sphere}} \propto R_{\text{sphere}}^2$. Die fraktale Dimension des idealen Irrflugs ist 2. Aus diesem Grund skaliert $S(q)$ mit q^{-2} . Für die selbstvermeidende Kette beträgt die fraktale Dimension $0.588^{-2} \approx 2.892$. $S(q)$ skaliert mit $q^{-2.892}$. (Der selbstvermeidende random walk ist ebenfalls skaleninvariant, Abb. 5.4.)

Die fraktale Struktur ist interessant, weil die Skaleninvarianz die Voraussetzung für eine Familie von Instrumenten ist, die "Renormierungsgruppentheorie" genannt wird. Die Schwankungen der Dichte in der Nähe eines kritischen Punktes sind ebenfalls skaleninvariant.²² Die Exponenten (alle, einschließlich des Exponenten in $S(q)$) sind universell. Sie hängen nicht vom Material ab. Der Flory-Exponent ist eng mit einem der Exponenten aus diesen Theorien verknüpft.

Die Dichtefluktuationen in Polymergelen sind manchmal auch skaleninvariant (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

Merke

- Auf räumlichen Skalen, die größer als b und kleiner als R_g sind, ist die Kettenkonformation skaleninvariant.
 - Die fraktalen Dimensionen betragen 2 für den idealen Random Walk und 2.892 für den Self-Avoiding Random Walk.
 - Im skaleninvarianten Bereich ist $S(q)$ in log-log-Form aufgetragen eine Gerade, deren negative Steigung gleich der fraktalen Dimension ist. Gerade Linien in log-log-Darstellungen sind charakteristisch für Skaleninvarianz.
 - Die Skaleninvarianz hat Konsequenzen für die Modellierung. Es gilt die Renormierungsgruppentheorie. Die Exponenten sind in einem gewissen Sinne universell. (Der Flory-Exponent ist universell.)
- Die zahlreichen Arten von Fluktuationen in der Nähe von kritischen Punkten sind ebenfalls skaleninvariant.

5.4 Rückstellkraft auf eine verlängerte Kette

Wenn ein Polymernetzwerk gedehnt wird, wird auch jede einzelne Kette gedehnt. Die Zahl der zugänglichen Mikrokonformationen nimmt dann ab. Im Grenzfall der vollständig gestreckten Kette gibt es nur eine solche Mikrokonformation. Aufgrund von $S = k_B \ln \Omega$ (S die Entropie, Ω die Anzahl der

²⁰ de.wikipedia.org/wiki/Diffusionsbegrenzte_Aggregation

²¹ de.wikipedia.org/wiki/Mandelbrot_menge

²² Die Vakuumfluktuationen in der Quantenmechanik sind ebenfalls skaleninvariant. Die "Renormierung" vermeidet einige scheinbar paradoxe Phänomene, die mit den Vakuumfluktuationen zusammenhängen.

Mikrokonformationen) nimmt die Entropie mit der Streckung ab. Die Streckung erhöht die freie Energie A aufgrund von $A = U - TS$. Die Abnahme der Entropie erzeugt eine Rückstellkraft. (Die Kraft auf den Kolben einer Fahrradpumpe ist ebenfalls entropischen Ursprungs, wenn die Ausdehnung bei konstanter Temperatur erfolgt, Box 7.1.)

Wir führen dieses Argument im Folgenden quantitativ aus. Die Kette minimiert ihre freie Energie A , die gegeben ist als

Gleichung 5.11

$$A = U - TS = \text{const} - k_B T \ln \Omega(h)$$

h ist der Abstand von Ende zu Ende (der gestreckten oder ungestreckten Kette). Die Anzahl der Mikrokonformationen ist

Gleichung 5.12

$$\begin{aligned} \Omega(h) &\propto \Omega_0 \exp\left(-\frac{3h^2}{2\langle R_E^2 \rangle}\right) \\ &= \Omega_0 \exp\left(-\frac{3h^2}{2Nb^2}\right) \end{aligned}$$

Gleichung 5.12 ist grundlegender als Gleichung 5.2. Die Verteilung der End-zu-End-Entfernungen eines zufälligen Spaziergangs ohne Korrelationen zwischen den Schritten²³ ist eine Gauß-Funktion. Dies ist der Inhalt des zentralen Grenzwertsatzes. Er ist für die gesamte Statistik relevant. Die Breite der Gauß-Funktion (oft σ genannt) ist $(Nb^2)^{1/2}$. Gleichung 5.2 ergibt sich aus einer Integration der Form

Gleichung 5.13

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx}$$

$\langle x^2 \rangle$ Es ist das zweite Moment der zugrunde liegenden Wahrscheinlichkeitsverteilung. Handelt es sich um eine Gauß-Verteilung, so erhält man $\langle x^2 \rangle = \sigma^2$. Die Integration führt zu Gleichung 5.2.

Ω_0 in Gleichung 5.12 ist ein Vorfaktor, der nicht weiter von Interesse ist. Der Faktor 3 im Zähler ergibt sich aus den drei Dimensionen. Die durch die Streckung verursachte Zunahme der freien Energie beträgt

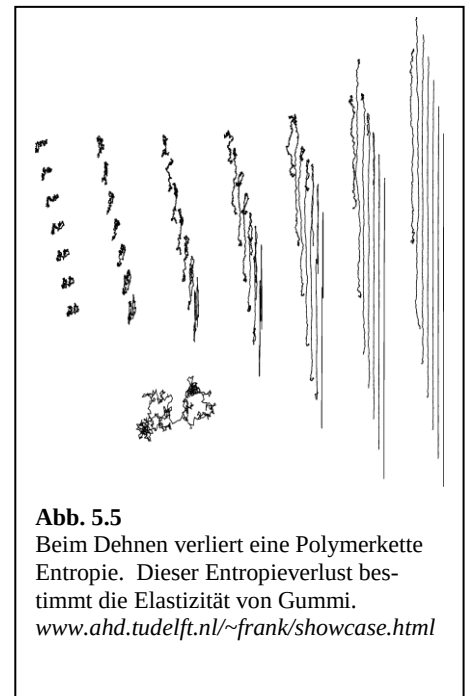


Abb. 5.5

Beim Dehnen verliert eine Polymerkette Entropie. Dieser Entropieverlust bestimmt die Elastizität von Gummi.
www.ahd.tudelft.nl/~frank/showcase.html

²³ Das Nichtvorhandensein von Korrelationen ist die zentrale Voraussetzung für die Gaußsche Statistik (selbst wenn die Messfehler Gauß-verteilt sind oder nicht). Die Selbstvermeidung läuft auf eine Korrelation zwischen Segmenten hinaus, die in der Kette weit voneinander entfernt sind. Solche Korrelationen zwischen weit entfernten Segmenten lassen sich bei der Modellierung nicht ohne weiteres berücksichtigen. Die Korrelationen zwischen benachbarten Segmenten können berücksichtigt werden, indem benachbarte Segmente gruppiert werden, so dass sie "statistische Segmente" bilden.

Gleichung 5.14

$$A_{\text{stretch}} = k_B T \frac{3h^2}{2Nb^2}$$

Die elastische Rückstellkraft auf eine gespannte Kette beträgt²⁴

Gleichung 5.15

$$f_{el} = -\left(\frac{dA}{dh}\right)_{T,V} = -\left(\frac{d(U-TS)}{dh}\right)_{T,V} = k_B T \left(\frac{d \ln \Omega(h)}{dh}\right)_{T,V}$$

Im letzten Schritt haben wir angenommen, dass die innere Energie U nicht von der Kettendehnung abhängt. (In Stahl nimmt die innere Energie U bei Verformung zu. Stahl ist Enthalpie-elastisch.²⁵) Einsetzen von Gleichung 5.12 in ein. Gleichung 5.15 führt zu:

Gleichung 5.16

$$f_{el} = k_B T \frac{d}{dh} \left(\ln(\Omega_0) - \frac{3h^2}{2Nb^2} \right) = -\frac{3k_B T}{Nb^2} h = -\kappa_{\text{rubber}} h$$

Im letzten Schritt wurde die Federkonstante κ_{rubber} eingeführt. Die Federkonstante in der Gummielastizität ist

Gleichung 5.17

$$\kappa_{\text{rubber}} = -\left(\frac{\partial f_{el}}{\partial h}\right)_{T,V} = \frac{3k_B T}{Nb^2}$$

Zur Erinnerung: Wir haben nur die einzelne Kette betrachtet. Zu Netzwerken siehe Abschnitt 7.

Merke

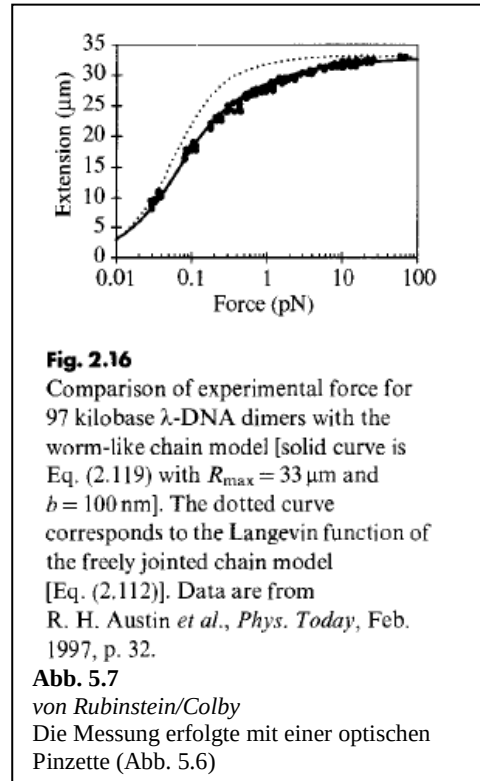
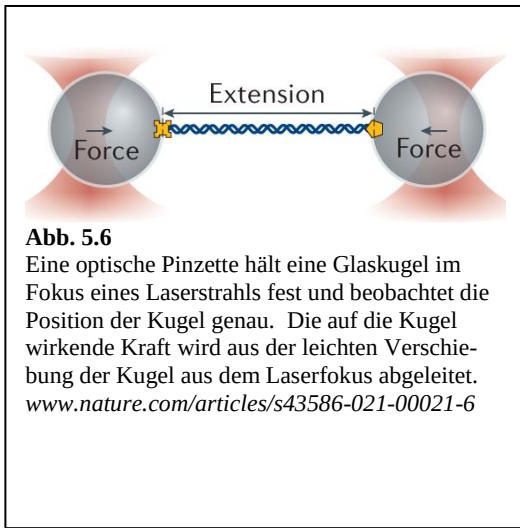
- Die Elastizität des Gummis führt zu einer entropischen Kraft, die der Dehnung der Kette entgegenwirkt.
- Die Federkonstante der Streckung beträgt $3k_B T/(Nb^2)$.

5.5 Ketten kurz vor ihrer maximalen Ausdehnung

Bei großer Ausdehnung steigt das Kraft-Weg-Verhältnis steil an, da die Länge der Kette niemals die Konturlänge überschreiten kann. Es gibt zwei separate Gleichungen für die frei gegliederte Kette und die wurmförmige Kette. In Experimenten mit optischen Pinzetten wurde gezeigt, dass sich die DNA wie eine wurmförmige Kette verhält (Abb. 5.8). Die wurmförmige Kette ist auf allen Skalen flexibel, während die frei gegliederte Kette aus starren Segmenten besteht.

²⁴ Diese Überlegung, die hinter dieser Gleichung steht, wird manchmal als "Prinzip der virtuellen Arbeit" bezeichnet. Man schreibt auch $\vec{F} = -\vec{\nabla} V$ mit $\vec{F}$ die Kraft und V das Potential. Im Falle der Gummielastizität enthält das Potenzial einen entropischen Term.

²⁵ Die Enthalpie-Elastizität bezeichnet eine Elastizität in Verbindung mit Potenzialen im Gegensatz zu einer Elastizität in Verbindung mit kinetischer Energie. Siehe Box 7.1.



Merke

- Bei großen Dehnungen muss die Gummielastizität geändert werden, da die Länge einer Kette niemals die Konturlänge überschreiten kann. Kurz vor dem Versagen weist die Kraft-Dehnungs-Beziehung einen steilen Anstieg auf.

5.6 Verformte Ketten: Thermische Blobs

Menschen, die einfache Argumente zu schätzen wissen, leiten die in der Dehnung enthaltene Energie aus den so genannten "thermischen Blobs" ab. Auf kurzen Skalen sieht eine gestreckte Kette wie ein zufälliges Knäuel aus. Eine "kurze Skala" bedeutet hier eine Kugel mit dem Radius eines "Blob". Die gesamte Kette wird als eine Folge von Blobs dargestellt (Abb. 5.9). Die Argumentation lautet, dass jeder Blob einen Freiheitsgrad von der Kettenkonformation wegnimmt. Nach einer ähnlichen Argumentation, wie in Abschnitt 5.8 fügt jeder Blob $k_B T$ zur freien Energie der Kette hinzu. Infolgedessen nimmt S ab und A zu. Die in der Streckung enthaltene Energie beträgt $N_b k_B T$, wobei N_b die Anzahl der Blöcke ist. Sei n_b die Anzahl der Segmente pro Blob. n_b ist gegeben als R_b^2/b^2 mit R_b dem Radius des Blob.²⁶ Wir sammeln die Beziehungen auf wie folgt:

Gleichung 5.18

$$R_b = \sqrt{n_b} b = \sqrt{\frac{N}{N_b}} b = \sqrt{\frac{N R_b}{h}} b$$

$$R_b = \frac{N}{h} b^2$$

$$A_{\text{stretch}} = N_b k_B T = \frac{h}{R_b} k_B T = \frac{h^2}{N b^2} k_B T$$

²⁶ Bei der selbstvermeidenden Kette wird der Exponent von 2 durch $0.588^{-2} = 2.892$ ersetzt.

Lässt man den numerischen Faktor 3/2 außer Acht, so stimmt dieses Ergebnis überein mit Gleichung 5.14.

Merke

- Die in der Verformung enthaltene Energie ist $N_b k_B T$ mit N_b der Anzahl der Blobs.

5.7 Ketten, die auf einen Schlitz beschränkt sind

Das Bild der Blobs ist einfach und gut genug für schnelle Schätzungen. Wir verdeutlichen diese Einsicht, indem wir die Energie abschätzen, die benötigt wird, um eine Kette auf einen Spalt von h zu beschränken. Der Blob-Radius ist $h/2$. Die Anzahl der Segmente in einem Fleck ist $n_b = (h/(2b))^2$. Die Anzahl der Blobs ist $N_b = N/n_b$ und die in der Kompression enthaltene Energie ist

Gleichung 5.19

$$A_{\text{slit}} = \frac{2Nb^2}{h^2} k_B T$$

Polymerketten widerstehen der Kompression. Wenn eine kolloidale Kugel mit einer Polymerbürste überzogen wird, widersteht die Bürste der Kompression. (Die Mathematik ist etwas anders als Gleichung 5.19 im Falle der Bürste.²⁷) Dieser Mechanismus stabilisiert Kolloide gegen Aggregation (führt zu "sterischer Stabilisierung").

Merke

- Polymerketten widerstehen der Kompression.
- Dies wird für die sterische Stabilisierung von Kolloiden ausgenutzt.

5.8 Ableitung des Flory-Exponenten aus einer Energiebilanz

Bevor der Flory-Exponent durch Computersimulationen bestimmt wurde, hatte Flory eine Vorhersage gemacht, die auf den Energien basierte, die in der Quellung und im gegenseitigen Ausschluss von Segmenten an derselben Stelle enthalten sind. Er nahm an, dass die Energie beim Quellen im Wesentlichen dieselbe ist wie die Energie beim Dehnen, entsprechend der Gummielastizität (wobei R die Rolle von h angibt). Nach Gleichung 5.14 nahm Flory an

Gleichung 5.20

$$A_{\text{swell}} = \frac{3k_B T}{2Nb_2} R^2$$

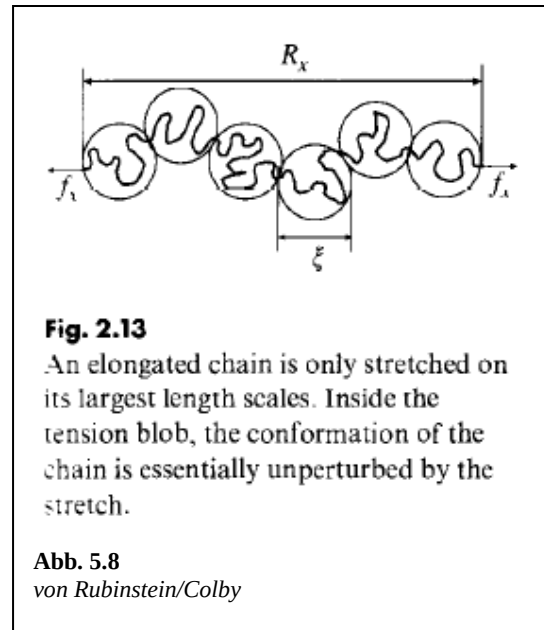
Für die Erhöhung der freien Energie, die durch die Ausschlüsse verursacht wird, nahm er an

Gleichung 5.21

$$A_{\text{exclusion,tot}} = k_B T \nu b^3 c^2 R^3 = k_B T \nu b^3 \frac{N^2}{R^6} R^3$$

Die Begriffe sind sinnvoll:

²⁷ Eine Polymerbürste ist ein Ensemble aus endständig verbundenen Ketten, bei dem die hohe Pfropfdichte zu einer Streckung der Ketten vom Substrat weg führt.



- Da die Wechselwirkung entropischer Natur ist, muss der Vorfaktor $k_B T$ sein.
- Die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens zweier Segmente ist proportional zum Quadrat der Konzentration. Flory geht davon aus, dass die Konzentration im Inneren des Knäuels überall gleich ist (eine stark vereinfachende Näherung). Flory nimmt im zweiten Schritt $c \approx N/R^3$ an.
- Die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens zweier Segmente ist proportional zum Volumen der Segmente, vb^3 . Genauer gesagt, ist sie proportional zum "ausgeschlossenen Volumen" (Abschnitt 6).
- Die Gesamtenergie in der Überlappung muss proportional zum Volumen des Knäuels sein, d. h. $4\pi/3 R^3 \approx R^3$.

Die Tatsache, dass der Vorfaktor $k_B T$ pro Selbstvermeidung sein sollte (im Gegensatz zu, sagen wir, $10^{-6} k_B T$), erfordert ein wenig Überlegung. Betrachte die Druck-Volumen-Arbeit in einem idealen Gas, gegeben als $-pdV = -nRT/V dV = -Nk_B T/V dV$. $N = N_A n$ ist die Anzahl der Teilchen. In kondensierter Materie (ignorieren Sie den Unterschied zwischen einem Gas und kondensierter Materie) ist das Volumen $V = Nvb^3$ mit vb^3 das Volumen pro Teilchen. Wenn dV ebenfalls gleich vb^3 ist (ignorieren Sie das Minuszeichen), wird der Term pdV zu $k_B T$.

Flory setzt die beiden Energien gleich:

Gleichung 5.22

$$k_B T \quad vb^3 \frac{N^2}{R^6} R^3 = \frac{3k_B T}{Nb^2} R^2$$

Einige algebraische Manipulationen führen zu

Gleichung 5.23

$$R \propto N^{3/5} = N^{0.6}$$

Merke

- Die Selbstvermeidung führt zu einem Verlust an Entropie und damit zu einer Erhöhung der freien Energie.
- Der Anstieg der freien Energie beträgt $k_B T$ pro Selbstvermeidung.
- Durch die Gleichsetzung der Energien, die in der Selbstvermeidung und in der Quellung enthalten sind, gelangte Flory zu einem Flory-Exponenten von $3/5$.

6 Wechselwirkungen zwischen den Segmenten

6.1 Der 2. Virialkoeffizient

Formal ist der 2. Virialkoeffizient mit dem osmotischen Druck verbunden. Der 2. Virialkoeffizient ist jedoch über die Osmose hinaus von großer Bedeutung. Er quantifiziert den Grad, in dem sich die Segmente gegenseitig abstoßen oder anziehen. Wenn sie sich gegenseitig abstoßen, quillt die Kette auf und nimmt Lösungsmittel auf. Damit ist die Verbindung zur Osmose hergestellt. Die Wechselwirkung ist wichtiger als die Osmose.

Grundsätzlich gilt für den osmotischen Druck

$$\Pi = - \left(\frac{d(\Delta_{mix} G)}{dV} \right)_{nPol} = - \left(\frac{d(\Delta_{mix} H - T \Delta_{mix} S)}{dV} \right)_{nPol} \quad \text{Eq. 6.1}$$

Man beachte die Analogie zum gewöhnlichen Druck ($p = -(dU/dV)_S$ weil $dU = -pdV + TdS$). Die Mischungsentropie ist

$$\Delta_{mix} S = -nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad \text{Eq. 6.2}$$

1 und 2 bezeichnen die Hauptkomponente (das Lösungsmittel) und die Nebenkomponekte (das Polymer). x ist der Molenbruch. Hinweis: Wenn die Massenkonzentration des Polymers in Einheiten von g/L bekannt ist (was häufig der Fall ist), ist der Molanteil des Polymers nur bekannt, wenn auch das Molekulargewicht bekannt ist.

Für kleine Konzentrationen sagt die van t'Hoff-Gleichung voraus:

$$\Pi = RT \frac{n_{chain}}{V} \quad \text{Eq. 6.3}$$

In der Verdünnungsgrenze hängt der osmotische Druck nur von der Teilchenzahl (entspricht der Stoffmenge) der Minderheitskomponente(n) ab. Π ist eine "kolligative Eigenschaft". Man beachte wieder die Analogie zum idealen Gas ($p = RTn/V$).

Wir bleiben noch einen Absatz lang bei der van t'Hoff-Gleichung. Für Polymere ist die Anzahldichte der Ketten gegeben als

$$\frac{n_{chain}}{V} = \frac{1}{M_n} c \quad \text{Eq. 6.4}$$

c ist die Konzentration in Einheiten von g/L. Daraus folgt, dass das Molekulargewicht M_n aus dem osmotischen Druck berechnet werden kann. $M_n = (\sum v_i M_i) / (\sum v_i)$ ist das zahlengemittelte Molekulargewicht (zu unterscheiden vom gewichtsgemittelten Molekulargewicht, das durch statische Lichtstreuung bestimmt wird).²⁸ Anmerkung: Kurze Ketten erzeugen einen großen osmotischen Druck, da die kurzen Ketten die zahlreichen Ketten sind (unter der Annahme einer festen Massenkonzentration).

²⁸ Warum genau die Osmometrie das zahlengemittelte Molekulargewicht bestimmt, ist nicht schnell erklärt.

Wenn die Ketten auch nur mäßig lang sind, ist die Anzahl der Ketten gering, selbst wenn der Volumenanteil erheblich ist. Der 1st Term der virialen Expansion ist dann oft klein und man muss den 2nd Term berücksichtigen. Zunächst zum allgemeinen Fall: Man schreibt:

E. 6.5

$$\Pi = RT \left(\frac{n}{V} + B_2 \left(\frac{n}{V} \right)^2 + \dots \right) = RT \frac{n}{V} \left(1 + B_2 \frac{n}{V} + \dots \right)$$

B_2 ist der 2. Virialkoeffizient. Er quantifiziert den Einfluss von Paarwechselwirkungen auf den osmotischen Druck. Dass wir es mit Paarwechselwirkungen zu tun haben, geht aus der Tatsache hervor, dass B_2 ein Koeffizient zu $(n/V)^2$ ist. $(n/V)^2$ regelt die Wahrscheinlichkeit, dass sich zwei Teilchen treffen.

B_2 hat die Dimensionen von Volumen/Mol. B_2 wird auch als "ausgeschlossenes Volumen" bezeichnet, wobei "effektives ausgeschlossenes Volumen" der genauere Begriff wäre. In einfachen Modellen (ohne attraktive Wechselwirkungen) ist B_2 das molare Volumen des gelösten Stoffes. Im Zusammenhang mit Polymeren schreibt man oft $B_2 = N_A v b^3$, wobei v der "Parameter des ausgeschlossenen Volumens" ist. v ist eine dimensionslose Zahl der Ordnung 1. (v kann negativ sein.)

Auch hier ist das Molekulargewicht oft nicht a priori bekannt. Die Osmometrie bestimmt jedoch sowohl das Molekulargewicht als auch den zweiten Virialkoeffizienten. Wir lassen diese Mathematik beiseite. Für Polymere wird die Virialerweiterung wie folgt geschrieben:

Eq. 6.6

$$\frac{\Pi}{RTc} = \frac{1}{M_n} + A_{2,w}c$$

c ist die Konzentration in Einheiten von g/L. $A_{2,w}$ ist der "massebasierte 2. Virialkoeffizient". Wie $A_{2,w}$ mit v verknüpft ist, siehe Eq. 6.14. Die Einheit ist $\text{m}^3 \text{kg}^{-2} \text{mol}^{-1}$. $A_{2,w}$ hängt nicht vom Molekulargewicht ab. Numerische Werte sind im Polymerhandbuch für viele Polymer-Lösungsmittel-Paare tabellarisch aufgeführt. $A_{2,w}$ hängt von der Temperatur ab.

$A_{2,w}$ kann mittels Osmometrie bestimmt werden. Eine Alternative ist die statische Lichtstreuung (allgemeiner: sind Streumethoden). Je positiver $A_{2,w}$ ist, desto geringer ist die Neigung der Lösung, Konzentrationsschwankungen aufzubauen. Streumethoden machen Konzentrationsschwankungen auf die eine oder andere Weise sichtbar. Wenn der 2. Virialkoeffizient negativ ist, neigt das System zur Entmischung (je nach Molekulargewicht: lange Ketten flocken sofort aus, kürzere Ketten etwas später).

6.2 Der χ -Parameter und der Parameter für das ausgeschlossene Volumen, v

Man könnte meinen, dass der 2. Virialkoeffizient unter "idealen" Bedingungen gleich Null ist. Der 2. Virialkoeffizient ist jedoch *nicht* null, wenn die Mischungsenthalpie $\Delta_{\text{mix}}H$ verschwindet. Wir gehen einen Schritt zurück und diskutieren einige Elemente der "Theorie der regulären Lösung". In der Theorie der regulären Lösung wird $\Delta_{\text{mix}}H$ angenähert als

Eq. 6.7

$$\frac{\Delta_{\text{mix}}H}{nRT} = \chi x_1 x_2$$

x_1 und x_2 sind die Molenbrüche. Diese Hypothese wurde von der Paarwechselwirkung geleitet. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich die Moleküle "1" und "2" begegnen, ist proportional zum Produkt der Molanteile. Wenn das Experiment von dieser Annahme abweicht (was oft der Fall ist), -wird der -Parameter χ - zu einer Funktion der Konzentration.

Damit χ eine dimensionslose Zahl der Ordnung Eins ist, wurde $\Delta_{\text{mix}} H$ durch nRT geteilt. (Der Theorie der regulären Lösung Virialkoeffizient wurde mit demselben Ziel durch $N_A b^3$ geteilt. Dies führt zu dem Parameter v .) Der χ -Parameter ist oft (aber nicht immer) größer als Null. Er ist selten viel größer als 1. In der Theorie der regulären Lösung haben die Wechselwirkungen keinen Einfluss auf die Mischungsentropie. Außerdem wird angenommen, dass das Mischungsvolumen gleich Null ist.

Mit dieser Definition des χ -Parameters soll nicht gesagt werden, dass die Mischungsenthalpie tatsächlich proportional zur Temperatur ist. Im Gegenteil, sie ist es nicht und χ ist daher eine Funktion der Temperatur. Sie nimmt oft mit steigender Temperatur ab, was bedeutet, dass die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt.

Wenn χ eine Funktion der Zusammensetzung wird, ist die Vorhersagekraft der Theorie der regulären Lösungen nicht mehr so groß.

Es ist immer noch üblich, den χ -Parameter zu verwenden-, wenn von Lösungen und Gemischen die Rede ist, anstatt $\Delta_{\text{mix}} H(x_1, x_2, T)$. Das ist vor allem eine Frage der Sprache. Das Polymer-Handbook enthält zahlreiche Tabellen darüber, wie der χ -Parameter bestimmter Polymer-Lösungsmittel-Paare von der Temperatur und der Polymerkonzentration abhängt.

Für die freie Mischungsenthalpie sagt die reguläre Lösungstheorie Folgendes voraus

Eq. 6.8

$$\Delta_{\text{mix}} G = \Delta_{\text{mix}} H - T \Delta_{\text{mix}} S = nRT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \chi x_1 x_2)$$

Im Zusammenhang mit Polymeren wird der Molenbruch x gewöhnlich durch den Volumenanteil ϕ ersetzt

Eq. 6.9

$$\phi = \frac{b^3 n_{\text{chain}} N}{V}$$

Das Volumen eines Segments wird mit b^3 angenommen. Außerdem haben die Kettensegmente und die Lösungsmittelmoleküle das gleiche Volumen. n_{chain} ist die Anzahl der Ketten. N ist die Anzahl der Segmente pro Kette und V ist das Gesamtvolumen.

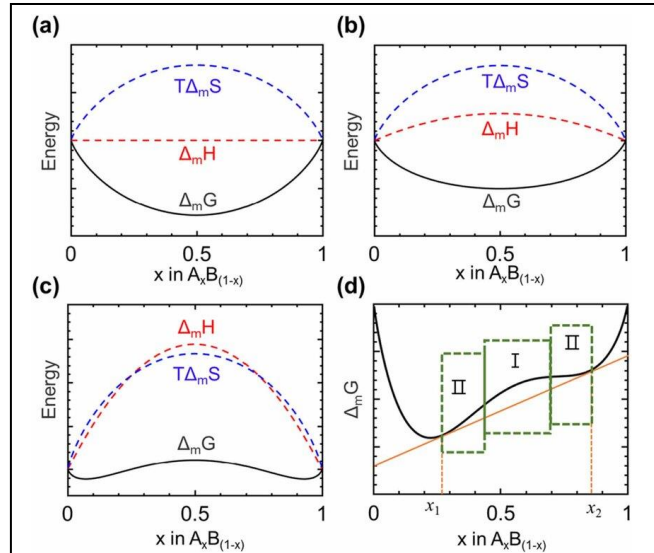


Abb. 6.1

Die Konkurrenz zwischen einer positiven Mischungsenthalpie und einer negativen Mischungsentropie führt zu der charakteristischen Doppelmuldenstruktur in der Darstellung von $\Delta_{\text{mix}} G$ gegen die Zusammensetzung.

www.researchgate.net/figure/Mixing-free-enthalpy-D-mG-mixing-enthalpy-D-mH-and-mixing-entropy-term-TD-mS-for_fig1_357598481

Bei Verwendung von Volumenanteilen anstelle von Molenanteilen beträgt die freie Mischungsenthalpie

Eq. 6.10

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT \left(\phi_1 \ln \phi_1 + \frac{1}{N} \phi_2 \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \right)$$

Die Ableitung ist in Box 6.1. Für das Polymer im Lösungsmittel wird ϕ^2 umbenannt in $\phi_{\text{pol}} = \phi$. Die Beziehung $\phi_1 = 1 - \phi_2 = 1 - \phi$ führt zu

Eq. 6.11

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT \left(\frac{1}{N} \phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln (1 - \phi) + \chi \phi (1 - \phi) \right)$$

Eine Randbemerkung: Wenn zwei Polymere gemischt werden, liegt vor beiden Teilen des entropischen Terms der Faktor $1/N$. Die Mischungsentropie ist klein, weil die Anzahl der Ketten klein

Regular solutions are mixtures of low molar mass species with $N_A = N_B = 1$. Polymer solutions are mixtures of macromolecules ($N_A = N \gg 1$) with the low molar mass solvent defining the lattice ($N_B = 1$). **Polymer blends** are mixtures of macromolecules of different chemical species ($N_A \gg 1$ and $N_B \gg 1$).

The combined system of volume $V_A + V_B$ occupies

$$n = \frac{V_A + V_B}{v_0} \quad (4.4)$$

lattice sites, while all molecules of species A occupy $V_A/v_0 = n\phi_A$ sites.

The entropy S is determined as the product of the Boltzmann constant k and the natural logarithm of the number of ways Ω to arrange molecules on the lattice (the number of states).

$$S = k \ln \Omega. \quad (4.5)$$

The number of translational states of a given single molecule is simply the number of independent positions that a molecule can have on the lattice, which is equal to the number of lattice sites. In a homogeneous mixture of A and B , each molecule has

$$\Omega_{AB} = n \quad (4.6)$$

possible states, where n is the total number of lattice sites of the combined system [Eq. (4.4)]. The number of states Ω_A of each molecule of species A before mixing (in a pure A state) is equal to the number of lattice sites occupied by species A .

$$\Omega_A = n\phi_A. \quad (4.7)$$

For a single molecule of species A , the entropy change on mixing is

$$\begin{aligned} \Delta S_A &= k \ln \Omega_{AB} - k \ln \Omega_A = k \ln \left(\frac{\Omega_{AB}}{\Omega_A} \right) \\ &= k \ln \left(\frac{1}{\phi_A} \right) = -k \ln \phi_A. \end{aligned} \quad (4.8)$$

¹ The lattice sites are of the order of monomer sizes, but do not necessarily correspond precisely to either the chemical monomer or the Kuhn monomer.

Box 6.1: Ableitung von Eq. 6.10.
Rubinstein/Colby: "Polymerphysik", Oxford University Press 2003

since the volume fraction is less than unity ($\phi_A < 1$), the entropy change upon mixing is always positive $\Delta S_A = -k \ln \phi_A > 0$. Equation (4.8) holds for the entropy contribution of each molecule of species A , with a similar relation for species B . To calculate the total entropy of mixing, the entropy contributions from each molecule in the system are summed:

$$\Delta S_{\text{mix}} = n_A \Delta S_A + n_B \Delta S_B = -k(n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B). \quad (4.9)$$

There are $n_A = n\phi_A/N_A$ molecules of species A and $n_B = n\phi_B/N_B$ molecules of species B . The **entropy of mixing** per lattice site $\Delta \bar{S}_{\text{mix}} = \Delta S_{\text{mix}}/n$ is an intrinsic thermodynamic quantity:

$$\Delta \bar{S}_{\text{mix}} = -k \left[\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right]. \quad (4.10)$$

The entropy of mixing per unit volume is $\Delta \bar{S}_{\text{mix}}/v_0$, where v_0 is the volume per lattice site.

A regular solution has $N_A = N_B = 1$ and a large entropy of mixing:

$$\Delta \bar{S}_{\text{mix}} = -k [\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B] \quad \text{for regular solutions.} \quad (4.11)$$

A polymer solution has $N_A = N$ and $N_B = 1$:

$$\Delta \bar{S}_{\text{mix}} = -k \left[\frac{\phi_A}{N} \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B \right] \quad \text{for polymer solutions.} \quad (4.12)$$

ist. Zwei Polymere mischen sich selten gut.²⁹ Stattdessen muss eine Copolymerisation durchgeführt werden.³⁰

4.5 Mixtures at low compositions

Consider adding a small amount of A molecules to a liquid of B molecules ($\phi \ll 1$). The free energy of mixing per site

$$\Delta \bar{F}_{\text{mix}} = kT \left[\frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln (1-\phi) + \chi \phi (1-\phi) \right] \quad (4.59)$$

can be expanded into a power series in composition ϕ of the A-molecules. For small values of composition $\phi \ll 1$, the expansion of the logarithm is $\ln(1-\phi) \cong -\phi - \phi^2/2 - \phi^3/3 - \dots$. The second term in the free energy of mixing [Eq. (4.59)] becomes a power series for small ϕ (written here up to the third order in ϕ):

The free energy of mixing per site can then be rewritten for small ϕ :

$$\Delta \bar{F}_{\text{mix}} = kT \left[\frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \phi \left(\chi - \frac{1}{N_B} \right) + \frac{\phi^2}{2} \left(\frac{1}{N_B} - 2\chi \right) + \frac{\phi^3}{6N_B} + \dots \right]. \quad (4.61)$$

4.5.1 Osmotic pressure

Imagine a semipermeable membrane that prevents passage of A molecules, but allows passage of B molecules. The difference of pressure across this membrane is called the osmotic pressure of A molecules (see Section 1.7.1). The osmotic pressure is defined as the rate of change of the total free energy of the system $\Delta F_{\text{mix}} = n \Delta \bar{F}_{\text{mix}}$ with respect to volume at constant number of A molecules:

$$\Pi \equiv - \left. \frac{\partial \Delta F_{\text{mix}}}{\partial V} \right|_{n_A} \quad (4.62)$$

The volume fraction ϕ of n_A molecules each with N_A monomers is the ratio of their volume to the volume V of the system:

Box 6.2: Ableitung von Eq. 6.12.

Rubinstein/Colby: "Polymerphysik", Oxford University Press 2003

$$\phi = \frac{b^3 n_A N_A}{V}. \quad (4.63)$$

The derivative with respect to volume V can be expressed in terms of the derivative with respect to composition ϕ at constant number of A-molecules n_A :

$$\partial V = (b^3 n_A N_A) \partial \left(\frac{1}{\phi} \right) = - \frac{b^3 n_A N_A}{\phi^2} \partial \phi. \quad (4.64)$$

Note that the number of lattice sites n can be expressed in terms of the number of A molecules n_A as $n = n_A N_A / \phi$. The osmotic pressure is then calculated from the derivative of $\Delta \bar{F}_{\text{mix}} / \phi$ with respect to composition:

$$\begin{aligned} \Pi &= - \left. \frac{\partial (n \Delta \bar{F}_{\text{mix}})}{\partial V} \right|_{n_A} = - \frac{\phi^2}{b^3 n_A N_A} \left. \frac{\partial (n_A N_A \Delta \bar{F}_{\text{mix}} / \phi)}{\partial \phi} \right|_{n_A} \\ &= - \frac{\phi^2}{b^3} \left. \frac{\partial (\Delta \bar{F}_{\text{mix}} / \phi)}{\partial \phi} \right|_{n_A}. \end{aligned} \quad (4.65)$$

Differentiating the ratio of free energy of mixing $\Delta \bar{F}_{\text{mix}}$ and composition ϕ with respect to composition gives the mean-field expression for osmotic pressure, valid for small ϕ :

$$\Pi = \frac{kT}{b^3} \left[\frac{\phi}{N_A} + \frac{\phi^2}{2} \left(\frac{1}{N_B} - 2\chi \right) + \frac{\phi^3}{3N_B} + \dots \right]. \quad (4.66)$$

Die Berechnung der Ableitung $d\Delta_{\text{mix}}G/dV$ ist mühsam. Sie ist wiedergegeben in Box 6.2. Es wird festgestellt, dass

Eq. 6.12

$$\begin{aligned} \Pi &= \frac{RT}{N_A b^3} \left(\frac{\phi}{N} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \phi^2 \right) \\ &\approx \frac{RT}{N_A b^3} \left(\left(\frac{1}{2} - \chi \right) \phi^2 \right) = \frac{k_B T}{b^3} \frac{v}{2} \phi^2 \end{aligned}$$

Im 2. Schritt wurde der zu $1/N$ proportionale Term vernachlässigt. Im 3. Schritt wurde der "excluded volume parameter", v , eingeführt als

²⁹ Mischt man zwei Polymere unter Rühren und kühlt diese Mischung unter die Glasstemperatur ab, erhält man ein "polymer blend". Ein polymer blend besteht aus gut durchmengten Phasen der beiden Arten. Diese sind kinetisch stabil, da die Probe nicht fließt.

³⁰ Verwechseln Sie die Copolymerisation nicht mit dem "Legieren", wie es bei Metallen praktiziert wird. Legierungen haben oft ganz andere Eigenschaften als ihre Bestandteile. (Man denke nur an die Dauermagneten aus $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.) Das ist bei Polymeren nicht der Fall. Die Eigenschaften von Mischungen oder Copolymeren liegen in der Regel zwischen den jeweiligen Eigenschaften der einzelnen Bestandteile.

$$v = 1 - 2\chi$$

Manchmal ist "v" auch das ausgeschlossene Volumen ($v = (1 - 2\chi)b^3$).

Einige weitere Bemerkungen:

- v kann negativ sein, wenn es attraktive Wechselwirkungen gibt.
- V und dem "massebasierten 2. Virialkoeffizienten" (Eq. 6.6) sind verbunden als

$$v = \frac{2M_0^2}{b^3 N_{\text{Avo}}} A_{2,w} = 1 - 2\chi$$

M_0 ist das Molekulargewicht eines Segments.

- Es stimmt nicht, dass der zweite Virialkoeffizient bei einer Mischungsenthalpie von Null verschwinden würde. Es gibt zwei verschiedene Bedeutungen von "ideal". Ideal kann entweder bedeuten $\Delta_{\text{mix}}H = 0$ oder $v = 0$.

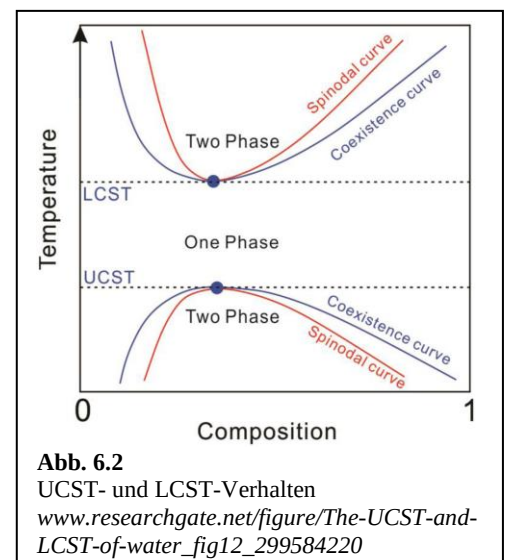
Wenn $v < 1$ ist, gibt es eine anziehende Wechselwirkung zwischen den Segmenten, die das ausgeschlossene Volumen verringert. Ein pseudo-ideales Verhalten ergibt sich, wenn $\chi = 1/2$. Dies ist die "θ-Bedingung". Am θ-Punkt gehorchen die Ketten in einem Lösungsmittel der idealen Random-Walk-Statistik (gleichbedeutend mit der Gaußschen Statistik). Andernfalls folgen sie dem selbstvermeidenden Random Walk. Am θ-Punkt skaliert R_E wie $N^{1/2}$. In einem guten Lösungsmittel skaliert es wie N^v mit $v \approx 0.588$ dem Flory-Exponenten. Für die kollabierte Einzelkette im schlechten Lösungsmittel skaliert er wie $N^{1/3}$, weil der Kugelradius wie $V^{1/3}$ skaliert, wobei V das Kugelvolumen ist (aber in diesem Fall fällt das Polymer normalerweise aus).

6.3 Phasentrennung, UCST und LCST-Verhalten

Bei $v < 0$ werden die Ketten kompakt, aber das wird im Experiment nicht oft beobachtet, weil die polymerreiche Phase ausfällt. Es findet eine Entmischung mit einem kritischen Punkt statt. Wegen des $1/N$ -Terms in Eq. 6.11 liegt der kritische Polymervolumenanteil im Diagramm links. ϕ_{crit} ist kleiner als 1/2. Je höher das Molekulargewicht, desto geringer ist ϕ_{crit} (siehe Abb. 6.2).

Wenn der χ -Parameter nicht von der Temperatur abhängen würde, Eq. 6.11 wäre athermisch in dem Sinne, dass die Temperatur ein Vorfaktor wäre und das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Termen daher nicht von der Temperatur beeinflusst würde. Die Mischungsenthalpie ist jedoch in der Regel nicht proportional zu T . (Warum sollte das so sein?) Folglich ist χ eine Funktion von T . In organischen Lösungsmitteln begünstigt die Mischungsentropie die Mischung bei hoher Temperatur und die Ausfällung bei niedriger Temperatur. Die UCST ist die "obere kritische Lösungstemperatur". Die Temperaturskala kann in eine χ -Skala umgewandelt werden, wobei eine hohe Temperatur einer niedrigen χ entspricht. Je größer das Molekulargewicht ist, desto näher liegt χ_{crit} bei 1/2.

In Wasser nimmt die Stärke der hydrophoben Wechselwirkung bei hohen Temperaturen aufgrund ihres entropischen Ursprungs zu. Wasserlösliche Polymere fallen bei hohen Temperaturen häufig aus,



was zu einem LCST-Verhalten führt (LCST für "lower critical solution temperature"). Abb. 6.2 erläutert das UCST- und LCST-Verhalten.

Merke

- Bei Polymeren ist die Mischentropie aufgrund der geringen Anzahl von Ketten (im Vergleich zu kleinen Molekülen) eher gering.
- Aus diesem Grund sind zwei Polymere selten mischbar.
- Aus diesem Grund ist der Virialkoeffizient 2nd wichtig. Der Virialkoeffizient 2nd quantifiziert die Wechselwirkungen zwischen den Segmenten (abstoßend, anziehend oder neutral).
- Der Virialkoeffizient 2nd kann durch die Parameter $A_{2,w}\chi$, oder v ausgedrückt werden.
- Bei $v = 0$ (entspricht $\chi = 1/2$) sind Polymerlösungen pseudo-ideal (die θ -Bedingung).
- χ hängt in der Regel von der Temperatur ab. Bei großen χ kommt es zur Phasentrennung. Bei großen Molekulargewichten liegt der kritische Punkt bei niedrigem Polymervolumenanteil und bei χ etwas größer als 1/2.
- Es gibt sowohl ein UCST- als auch ein LCST-Verhalten.

7 Elastomere

7.1 Affine Verformung

Bei der Modellierung der Mechanik von Netzwerken geht man von der Federkonstante der einzelnen Kette aus. Im affinen Netzwerk fluktuieren die Querverbindungen nicht. Sie werden in der gleichen Weise verschoben, wie die gesamte Probe makroskopisch verformt wird. In einem ersten Schritt leiten wir den Schermodul dieses Netzwerks ab. Die Verformung wird in Form von relativen Ausdehnungen quantifiziert, $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$. Für das undeformierte Medium gilt $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 1$. Der folgende Text lehnt sich eng an Abschnitt 7.2.1 von Rubinstein/Colby an, wobei einige Auslassungen vorgenommen wurden.

Die Entropie eines einzelnen deformierten Netzstrangs³¹ ist

$$\begin{aligned} S(N, \vec{R}) - S(N, \vec{R}_0) &= -\frac{3}{2} k_B \left(\frac{R_x^2 + R_y^2 + R_z^2}{Nb^2} - \frac{R_{x,0}^2 + R_{y,0}^2 + R_{z,0}^2}{Nb^2} \right) \\ &= -\frac{3}{2} k_B \left(\frac{(\lambda_x^2 - 1)R_{x,0}^2 + (\lambda_y^2 - 1)R_{y,0}^2 + (\lambda_z^2 - 1)R_{z,0}^2}{Nb^2} \right) \end{aligned} \quad \text{Eq. 7.1}$$

Für das gesamte Netz ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{net}} &= -\frac{3}{2} \frac{k_B}{Nb^2} \left((\lambda_x^2 - 1) \sum_{\text{strands}} R_{x,0,i}^2 + (\lambda_y^2 - 1) \sum_{\text{strands}} R_{y,0,i}^2 + (\lambda_z^2 - 1) \sum_{\text{strands}} R_{z,0,i}^2 \right) \\ &= -\frac{3}{2} \frac{k_B n}{Nb^2} \left((\lambda_x^2 - 1) \langle R_{x,0,i}^2 \rangle + (\lambda_y^2 - 1) \langle R_{y,0,i}^2 \rangle + (\lambda_z^2 - 1) \langle R_{z,0,i}^2 \rangle \right) \end{aligned} \quad \text{Eq. 7.2}$$

n ist die Anzahl der Netzstränge. Für die Durchschnittswerte in Eq. 7.2 haben wir

$$\langle R_{x,0,i}^2 \rangle = \langle R_{y,0,i}^2 \rangle = \langle R_{z,0,i}^2 \rangle = \frac{Nb^2}{3} \quad \text{Eq. 7.3}$$

Der Faktor $1/3$ ergibt sich, weil die Summe aller drei Terme auf der linken Seite gleich Nb^2 ist. Einsetzen von Eq. 7.11 in Eq. 7.2 führt zu

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{net}} &= -\frac{3}{2} \frac{k_B}{Nb^2} \left((\lambda_x^2 - 1) \frac{nNb^2}{3} + (\lambda_y^2 - 1) \frac{nNb^2}{3} + (\lambda_z^2 - 1) \frac{nNb^2}{3} \right) \\ &= -\frac{1}{2} k_B n (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \end{aligned} \quad \text{Eq. 7.4}$$

³¹ Ein Netzwerkstrang ist eine Kette, die zwei Querverbindungen verbindet.

Der Anstieg der freien Energie ist

Eq. 7.5

$$\Delta A_{\text{net}} = \Delta U_{\text{net}} - T \Delta S_{\text{net}} = \frac{1}{2} n k_B T (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

Betrachten Sie die Ausdehnung entlang x , lassen Sie das Medium inkompressibel sein und benennen Sie λ_x in λ um.

Eq. 7.6

$$\begin{aligned}\lambda_x &= \lambda, \\ \lambda_y &= \lambda_z = \lambda^{-1/2}\end{aligned}$$

Die durch die Verformung erzeugte Rückstellkraft beträgt

Eq. 7.7

$$\begin{aligned}f_x &= \frac{\partial \Delta A}{\partial L_x} = \frac{\partial \Delta A}{\partial (\lambda L_{x,0})} = \frac{\partial \Delta A}{\partial (\lambda L_{x,0})} = \frac{1}{L_{x,0}} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{1}{2} n k_B T \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \right) \\ &= \frac{1}{L_{x,0}} n k_B T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)\end{aligned}$$

Die "wahre" Spannung (zu unterscheiden von der technischen Spannung, siehe Eq. 7.15) ist

Eq. 7.8

$$\sigma_{xx} = \frac{f_x}{L_y L_z} = \frac{1}{L_y L_z L_{x,0}} n k_B T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{\lambda}{V} n k_B T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{n}{V} k_B T \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)$$

Box 7.1: Ist der Druck des idealen Gases entropischen Ursprungs?

Wir sind zweimal auf Ausdrücke gestoßen, die dem idealen Gasgesetz ähneln (Eq. 6.3 und Eq. 7.10). In beiden Fällen verursachte die Entropie einen Druck oder eine Spannung. Kann der Druck des idealen Gases auch auf die Entropie zurückgeführt werden? Das hängt davon ab, ob die Expansion adiabatisch oder isotherm erfolgt. Bei der reversiblen adiabatischen Expansion ist $dS = 0$ und man schreibt

$$p = - \left(\frac{dU}{dV} \right)_S$$

In diesem Fall wird der Druck durch die kinetische Energie verursacht. Die Ableitung des idealen Gasgesetzes aus dieser Beziehung ist ein wenig mühsam. Die Algebra findet sich in Kasten 8.2 in den Anmerkungen zur Physikalischen Chemie I.

Für die isotherme Expansion schreibt man

$$p = - \left(\frac{dA}{dV} \right)_T = - \left(\frac{dU}{dV} \right)_T + T \left(\frac{dS}{dV} \right)_T$$

$(dU/dV)_T$ ist für das ideale Gas gleich Null. Die kinetische Energie des idealen Gases ist nicht vom Volumen abhängig. Die Entropie des idealen Gases ist durch die Sackur-Tetrode-Gleichung gegeben:

$$\frac{S}{k_B N} = \ln \frac{V}{\Lambda^3 N} + \frac{5}{2} = \ln V - \ln(\Lambda^3 N) + \frac{5}{2}$$

Die thermische Wellenlänge Λ ist unabhängig von V . Die Differenzierung führt zu

$$p = T \left(\frac{dS}{dV} \right)_T = T \left(\frac{d}{dV} (k_B N \ln V) \right)_T = N \frac{k_B T}{V} = \frac{nRT}{V}$$

Dies ist das ideale Gasgesetz.

Um die Frage zu beantworten: Der Druck des idealen Gases ist entropischen Ursprungs, wenn T konstant gehalten wird.

Ein ähnliches Argument lässt sich für die Beziehung $G = v RT$ anführen. Wenn die Dehnung adiabatisch erfolgt, steigt die Temperatur. Wenn das Gummiband reversibel entspannt wird, sinkt die Temperatur. Die Arbeit, die es verrichtet, während es die beiden Enden, die es zusammenhalten, näher zusammenbringt, wird aus der kinetischen Energie der sich hin- und herbewegenden Netzstränge abgeleitet.

Für die kleine Verformungsgrenze schreibt man $\lambda = 1 + \varepsilon$ mit $\varepsilon \ll 1$. Beginnen Sie mit Eq. 7.14 aus, setzt $C_2 = 0$ ein und erweitert das Ergebnis nach Taylor in ε

Eq. 7.9

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= \frac{f_x}{L_y L_z} = \frac{1}{V} n k_B T \left((1 + \varepsilon)^2 - \frac{1}{(1 + \varepsilon)} \right) = \\ &= \frac{1}{V} n k_B T ((1 + 2\varepsilon) - (1 - \varepsilon)) = \frac{n}{V} k_B T 3\varepsilon = E\varepsilon\end{aligned}$$

Der Youngs-Modul $E = \sigma_{xx}/\varepsilon$ wurde im letzten Schritt eingeführt. Ohne Beweis geben wir an, dass $E = 3G$ für inkompressible Medien gilt. Dies führt zu

Eq. 7.10

$$G = \frac{E}{3} = \frac{1}{3} \frac{\sigma_{xx}}{\varepsilon} = \frac{n}{V} k_B T = \nu k_B T$$

Der Schermodul ist $k_B T$ mal die Dichte der Netzstränge (auf der rechten Seite ν genannt). Beachten Sie die Ähnlichkeit mit dem idealen Gasgesetz. Vergleichen Sie mit Eq. 6.3 und siehe auch Box 7.1.

Merke

- Für das affine Netzwerk hat man $G = n/V k_B T = \nu k_B T$ mit der Anzahldichte der Netzbögen.

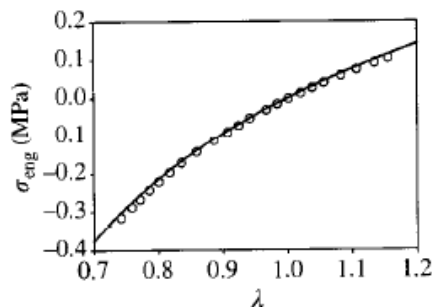


Fig. 7.3

Engineering stress in uniaxial compression ($\lambda < 1$ and $\sigma_{\text{eng}} < 0$) and tension ($\lambda > 1$ and $\sigma_{\text{eng}} > 0$) for a poly(dimethyl siloxane) network prepared by end-linking chains with $M_n = 18\,400 \text{ g mol}^{-1}$. The curve is the classical prediction of Eq. (7.33), with $G = 0.28 \text{ MPa}$. Data are from W. Oppermann and N. Rennar, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **75**, 49 (1987).

Abb. 7.1

Von Rubinstein/Colby

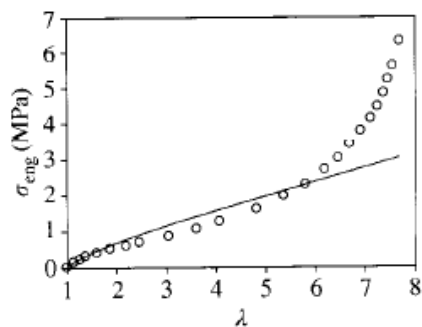


Fig. 7.8

Engineering stress in tension for a crosslinked rubber (data from L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, 3rd edition, Clarendon Press, Oxford, 1975). The solid curve is the classical form [Eq. (7.33)] fit to the small deformation data.

Abb. 7.2

Von Rubinstein/Colby

7.2 Der Mooney-Rivlin-Formalismus

Mooney und Rivlin schreiben die Verformungsenergie als eine Funktion der "Invarianten" von λ_x , λ_y und λ_z . Unter der Annahme der Isotropie kann die Verformungsenergie nicht allein von einem dieser Parameter abhängen. Vielmehr muss sie von den aus diesen Parametern abgeleiteten Invarianten

abhängen, die nicht von der Orientierung abhängen. Da es drei Parameter gibt, gibt es auch drei Invarianten. Mooney und Rivlin wählen diese wie folgt³²

Eq. 7.11

$$\begin{aligned} I_1 &= \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 \\ I_2 &= \lambda_x^2 \lambda_y^2 + \lambda_y^2 \lambda_z^2 + \lambda_z^2 \lambda_x^2 \\ I_3 &= \lambda_x \lambda_y \lambda_z \end{aligned}$$

Für das inkompressible Medium gilt: $I_3 \equiv 1$. Die Dehnungsenergiedichte, A/V , wird geschrieben als

$$\frac{A}{V} = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3)$$

Eq. 7.12

Die Dehnungsenergie wird zu

$$\frac{A}{V} = C_1 \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) + C_2 \left(2\lambda + \frac{1}{\lambda^2} - 3 \right)$$

Eq. 7.13

Der "wahre Stress" ist

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{1}{L_y L_z} \frac{dA}{dL_x} = \lambda \frac{d(A/V)}{d\lambda} \\ &= 2C_1 \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) + 2C_2 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \end{aligned}$$

Eq. 7.14

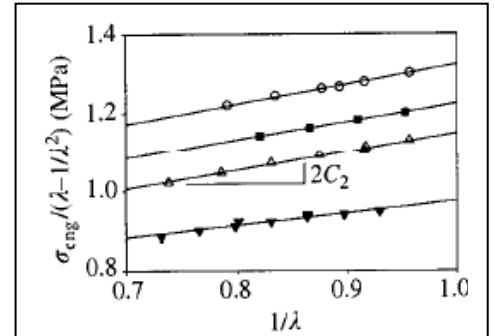


Fig. 7.13

Mooney–Rivlin plots for uniaxial tension data on three networks prepared from radiation-crosslinking a linear polybutadiene melt with $M_w = 344\,000 \text{ g mol}^{-1}$, with four different doses, making four different crosslink densities. The lines are fits of Eq. (7.59) to each data set. Data of L. M. Dossin and W. W. Graessley, *Mucromolecules* **12**, 123 (1979).

Abb. 7.3

Rubinstein/Colby

Vergleich mit Eq. 7.8 zeigt, dass das affine Netzwerkmodell $2C_1 = G$ und $C_2 = 0$ vorhersagt

Von der echten Spannung zu unterscheiden ist die "technische Spannung", die eine um die Schrumpfung senkrecht zur Zugrichtung korrigierte Spannung ist. Sie ist das Verhältnis zwischen der Kraft und der Fläche der unverformten Probe. Die technische Spannung lässt sich leicht aus der Kraft ableiten,³³ die wahre Spannung hingegen nicht.

Eq. 7.15

$$\begin{aligned} \sigma_{eng} &= \lambda_y \lambda_z \sigma_{xx} \\ &= \frac{1}{\lambda} \left[2C_1 \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) + 2C_2 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \right] \end{aligned}$$

³² Der Parameter $\lambda_x + \lambda_y + \lambda_z$ wäre invariant bei einer Drehung um 90° , aber nicht bei einer Drehung um 45° .

³³ Bei solchen Versuchen wird die Probe in der Regel am Ende von Greifern gehalten. Diese ziehen sich nicht seitlich zusammen.

Im einfachsten Modell wird angenommen, dass C_2 gleich Null ist, was dazu führt, dass

Eq. 7.16

$$\sigma_{eng} = 2C_1 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

Abb. 7.1 zeigt experimentelle Daten zusammen mit einer Anpassung. Die Kurve ist leicht nach unten gekrümmt (siehe auch Abb. 7.2). Das Material ist unter Druck steifer als unter Dehnung.

Eq. 7.17

$$\frac{\sigma_{eng}}{\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)} = G + 2C_2 \frac{1}{\lambda}$$

Wenn man die linke Seite gegen $1/\lambda$ aufträgt, sollten sich horizontale Linien ergeben, wenn das affine Netzwerkmodell streng korrekt wäre. In der Regel wird jedoch eine positive Steigung gefunden (Abb. 7.3). Das affine Netzwerkmodell ist nicht ganz korrekt. Erstens müssen die Querverbindungen fluktuieren dürfen. Außerdem werden diese Fluktuationen auf verschiedene Weise eingeschränkt. Verhakungen (Abschnitt 8.6) spielen ebenfalls eine Rolle.

Abb. 7.2 zeigt eine Kraft-Dehnungs-Kurve, die an einem Stück Gummi ermittelt wurde. Die Nichtlinearität hat verschiedene Ursachen:

- Die Litzen zwischen den Querverbindungen können nicht über die Konturlänge hinaus gedehnt werden (Abschnitt 5.5).
- Das Gummiband wird dünner, wenn es gedehnt wird. Die Krümmung nach unten bei geringer Dehnung ist die Folge der "neo-Hooke'schen" Elastizität (Abb. 7.1).
- Es gibt eine dehnungsinduzierte Kristallisation.

Merke

- Das Modell des affinen Netzwerks stimmt nicht ganz mit dem Experiment überein. Schwankungen der Querverbindungen und deren Einschränkungen spielen eine Rolle.
- Eine Quelle der Nichtlinearität in der Spannungs-Dehnungs-Beziehung ist die Tatsache, dass die Probe bei Dehnung dünner wird.
- Die endliche Kettenlänge und die dehnungsinduzierte Kristallisation sind weitere Quellen der Nichtlinearität.

7.3 Alterung und Verschleiß

In Netzwerken sind die Stränge, die die Querverbindungen verbinden, nicht alle gleich lang. Die kürzesten Stränge stehen unter der größten Spannung. Folglich brechen die kürzesten Ketten zuerst. Kautschuk altert. Das Problem ist den Autobesitzern bekannt, die für den Austausch des Zahnriemens zahlen, bevor er tatsächlich reißt.

Kautschuke altern, aber es findet keine Rissausbreitung wie bei keramischen Materialien statt. Die Stränge leiten die Spannung von der Risspitze weg, wodurch ein scharfes Spannungsmaximum an der Risspitze vermieden wird. Festigkeit und Haltbarkeit von Elastomeren und Gelen sind Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten. Eine sorgfältige Kontrolle des Vernetzungsgrads und der Länge

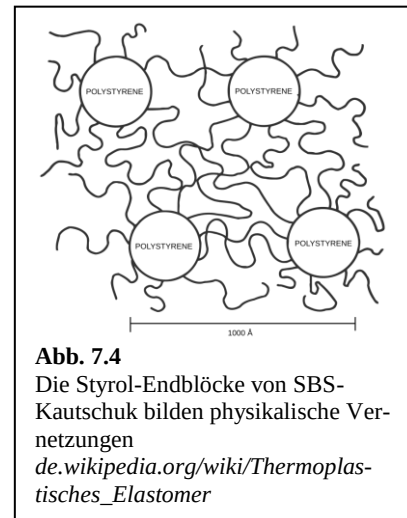
der Kette zwischen den Vernetzungen (sowie deren Verteilung) ist hilfreich.³⁴ Zusatzstoffe sind hilfreich. Zu den Additiven gehören Füllstoffe (Ruß bei Reifen). Wenn sich der Verschleiß nicht ganz vermeiden lässt, ist eine kontrollierte und vorhersehbare Abnutzung weniger problematisch als ein katastrophaler Ausfall. Dies wird bei Reifen (und auch bei Automotoren) erreicht.

Merke

- Da die kürzesten Ketten zuerst brechen, altern Gummis.
- Kautschuke zeigen keinen Sprödbbruch (ähnlich wie die meisten Metalle), weil die Ketten die Spannung von der Risspitze weggleiten.

7.4 Thermoplastische Elastomere

Kovalente chemische Vernetzungen sind dauerhaft. Um Elastomere bei erhöhter Temperatur in eine gewünschte Form zu bringen, sind Vernetzungen erforderlich, die sich bei erhöhter Temperatur auflösen. Dies kann mit Triblock-Copolymeren erreicht werden, bei denen die Endblöcke eine Phasentrennung von den Mittelblöcken vornehmen und dadurch physikalische Vernetzungen bei Temperaturen unterhalb der Glas temperatur dieser Inseln bilden. Styrol-Butadien-Styrol-Kautschuk (SBS-Kautschuk, Abb. 7.4) ist einer dieser Werkstoffe.



³⁴ Bei den Gelen sind die "doppelten Netze" erfolgreich gewesen.

8 Dynamik der Kette

8.1 Die Dynamik der einzelnen Kugel

Wir bereiten uns auf die Diskussion der Kettendynamik vor, indem wir einige Beziehungen für Kugeln sammeln. In Anlehnung an Einstein und Smoluchowski beträgt die mittlere quadratische Verschiebung (MSD), die durch Ficksche Diffusion erreicht wird

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t=0))^2 \rangle = 6Dt \quad \text{Eq. 8.1}$$

D ist die Diffusivität. Die Sedimentation der Kugel unter dem Einfluss der Schwerkraft gehorcht

$$\mathbf{f} = \zeta \mathbf{v} \quad \text{Eq. 8.2}$$

$\mathbf{f}$ ist die Kraft (der Schwerkraft oder eines anderen Ursprungs). $\mathbf{v}$ ist die Geschwindigkeit, ζ ist der Reibungskoeffizient. Wenn sich ζ auf ein Segment einer Kette bezieht, wird er als "Monomer-Reibungskoeffizient" bezeichnet. Für Kugeln mit dem Radius R beträgt der Reibungskoeffizient nach dem Stokes'schen Gesetz $6\pi\eta_s R$, aber wir bleiben bei ζ . (η_s ist die Viskosität des Lösungsmittels, im Gegensatz zur Viskosität der Polymerlösung.) Nach dem Fluktuations-Dissipations-Theorem stehen D und ζ in folgender Beziehung

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad \text{Eq. 8.3}$$

Wenn $\zeta = 6\pi\eta_s R$, Eq. 8.3 äquivalent zur Stokes-Einstein-Beziehung.

Die Diffusion ist mit einer charakteristischen Zeit verbunden, τ , die erforderlich ist, damit die MSD gleich dem Quadrat der Größe des untersuchten Objekts ist (diese Größe wird im Folgenden als " R " bezeichnet)

$$\tau = \frac{R^2}{D} = \frac{R^2 \eta_s}{k_B T} \quad \text{Eq. 8.4}$$

Eq. 8.4 folgt aus Eq. 8.3 wobei ein Faktor 6π ignoriert wurde.

Der Reibungskoeffizient ist eine Funktion der Viskosität des umgebenden Mediums, η_s , und der Größe des Objekts R . Betrachtet man die Abmessungen, so stellt man fest, dass diese Beziehung wie folgt lauten muss

$$\zeta = \eta_s R \quad \text{Eq. 8.5}$$

Numerische Faktoren (wie der Faktor 6π im Stokes-Gesetz) wurden vernachlässigt.

Merke

- Das Fluktuations-Dissipations-Theorem sagt $D = k_B T / \zeta$ voraus.
- Es gibt eine charakteristische Diffusionszeit, die $\tau = R^2 / D$ ist, wobei R die Größe des Objekts ist.

- Der Reibungskoeffizient beträgt in etwa $\eta_s R$.

8.2 Das Rouse-Modell

Rouse stellt die Kette als eine Anordnung von Federn und Kugeln dar (Abb. 8.1). Für die Bewegung der gesamten Kette ist der Reibungskoeffizient einfach die Summe der Reibungskoeffizienten der Kugeln

$$\zeta_R = N\zeta \quad \text{Eq. 8.6}$$

Das tiefgestellte R steht für "Rouse". Die Diffusivität ergibt sich wie folgt

$$D_R = \frac{k_B T}{N\zeta} \quad \text{Eq. 8.7}$$

Die charakteristische Zeit (die "Rouse-Zeit") ist

$$\tau_R = \frac{\zeta}{k_B T} N R^2 \quad \text{Eq. 8.8}$$

Unter der Annahme einer Gauß'schen Kette,³⁵, gilt für den Radius R

$$R^2 = N b^2 \quad \text{Eq. 8.9}$$

Wir kommen zu

$$\tau_R = \frac{\zeta b^2}{k_B T} N^2 \quad \text{Eq. 8.10}$$

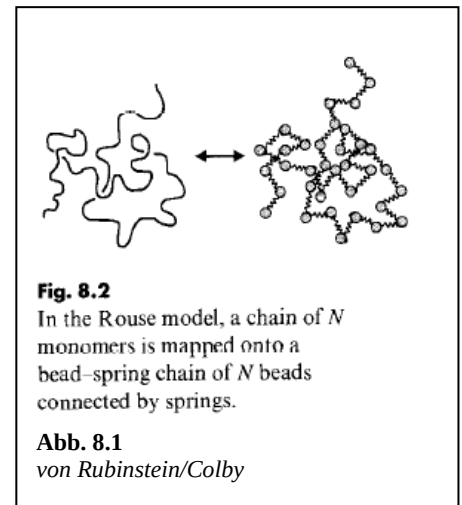
Diese Diskussion beschränkt sich auf Zeitskalen größer als τ_R . Für kürzere Zeitskalen siehe den Text um Abb. 8.4 und Abb. 9.3.

Merke

- Das Modell Rouse ist ein Modell mit Perlenfedern.
- Das Rouse-Modell gilt für kurze Ketten in einer Schmelze (deutsch: "durchspültes Knäuel").
- Der Reibungskoeffizient der gesamten Kette ist $N\zeta$ mit ζ der Monomer-Reibungskoeffizient.
- Die Rouse-Zeit skaliert als N^2 .

8.3 Das Zimm-Modell

Das Zimm-Modell gilt für Ketten in einem Lösungsmittel. Es geht davon aus, dass die Lösungsmittelmoleküle im Inneren des Knäuels gefangen sind. Genauer gesagt, die Segmente der Kette wechselwirken hauptsächlich hydrodynamisch. Warum die hydrodynamische Wechselwirkung einen Lösungsmiteleinschluss zur Folge hat, ist nicht leicht zu erklären. Andere Ketten in einer Schmelze sind nicht auf die gleiche Weise gefangen. Das Rouse-Modell gilt in der Schmelze aus Gründen, die



³⁵ Es wird sich zeigen, dass das Rouse-Modell in der Schmelze gilt. In der Schmelze gehorchen die Ketten der Gaußschen Statistik (ideale Random-Walk-Statistik).

ebenfalls nicht leicht zu erklären sind. Die Erklärung ist eine der Errungenschaften der Polymerwissenschaft aus der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts. Es gibt eine Analogie zur Größe der Ketten in der Schmelze, die einer idealen Random-Walk-Statistik gehorcht.

Wenn das Lösungsmittel eingeschlossen ist, verhalten sich die Ketten wie eine Kugel mit dem Radius R . Der Reibungskoeffizient ist

$$\zeta_z = \eta_s R \quad \text{Eq. 8.11}$$

(Ein Faktor von $4\pi/3$) wurde vernachlässigt. Das tiefgestellte Z steht für Zimm. Der Radius R und die Kettenlänge N sind wie folgt verknüpft

$$R = bN^\nu \quad \text{Eq. 8.12}$$

Der Exponent ν kann hier je nach Qualität des Lösungsmittels entweder 0.5 oder 0.588 betragen. Er beträgt 0.5 im θ -Lösungsmittel und 0.588 im guten Lösungsmittel. Die Diffusivität ergibt sich wie folgt

$$D_z = \frac{k_B T}{\zeta_z} = \frac{k_B T}{\eta_s b N^\nu} \quad \text{Eq. 8.13}$$

Die Zimm-Zeit ist

$$\tau_z = \frac{R^2}{D_z} = \frac{\eta_s R^3}{k_B T} = \frac{\eta_s b^3}{k_B T} N^{3\nu} \quad \text{Eq. 8.14}$$

Merke

- Das Zimm-Modell ist ebenfalls ein Kugel-Felder-Modell, aber die Lösungsmittelmoleküle sind an die Kette gebunden (deutsch: "undurchspültes Knäuel").
- Der Reibungskoeffizient der Kette ist $\eta_s R$
- Die Zimm-Zeit skaliert als $N^{3\nu}$.

8.4 Intrinsische Viskosität, die Mark-Houwink-Beziehung

Bei der Diskussion über die Viskosität verdünnter Lösungen konzentriert man sich gewöhnlich auf die "intrinsische Viskosität"

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s c} \quad \text{Eq. 8.15}$$

$[\eta]$ hat die Dimension einer inversen Konzentration (L/g). Bevor wir uns den Polymeren zuwenden, wollen wir kurz Einsteins Vorhersage für die Viskosität einer Lösung mit dispergierten Kugeln in Erinnerung rufen³⁶

³⁶ Wir weichen hier von der Diskussion in Rubinstein/Colby ab.

Eq. 8.16

$$\eta = \eta_s \left(1 + \frac{5}{2} \phi + \dots \right)$$

$\phi = \bar{V}_{\text{sph}} / (M_{\text{chain}} / N_{\text{Avo}}) c$ ist der Volumenanteil. $\bar{V}_{\text{sph}}$ ist das Volumen der Kugel. M_{chain} ist das Molekulargewicht der Kette in Einheiten von g/mol. c ist die Konzentration in Einheiten von g/L. Umrechnung von ϕ nach c in Eq. 8.16 führt zu

Eq. 8.17

$$\eta = \eta_s \left(1 + \frac{5}{2} \frac{V_{\text{sph}}^2 N_A}{M_{\text{chain}}} c + \dots \right)$$

Für die intrinsische Viskosität ergibt sich

Eq. 8.18

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s c} \propto \frac{V_{\text{sph}}}{N} \propto N^{3v-1}$$

In der Praxis besagt die "Mark-Houwink-Relation", dass

Eq. 8.19

$$[\eta] = K M_{\eta}^{\alpha}$$

K ist eine Konstante (bestimmt durch Kalibrierung). M_{η} ist das "viskositätsgemittelte Molekulargewicht". Der Mark-Houwink-Exponent, α , ist gleich $3v - 1$. Für θ -Lösungsmittel beträgt er 0.5. In guten Lösungsmitteln steigt er an, weil die Ketten quellen. α nimmt dann Werte im Bereich von 0.7 – 0.8 an.

In diese Ableitung sind Näherungen eingeflossen. Insbesondere wurde die Weichheit des Knäuels ignoriert. Im Experiment variiert der Mark-Houwink-Exponent. Er ist nicht unbedingt gleich $3v - 1$.

Merke

- Die intrinsische Viskosität ist definiert als die Niedrigkonzentrationsgrenze von $(\eta - \eta_s) / (c \eta_s)$.
- Die Einstein-Beziehung sagt $\eta = \eta_s (1 + 5/2 \phi + \dots)$ voraus.
- Wenn man zwischen ϕ und c umrechnet, erhält man $[\eta] \propto N^{3v-1}$ für eine verdünnte Lösung von Polymeren.

8.5 Viskosität von kurzkettigen Schmelzen

Wir geben zunächst eine Beziehung für die Scherviskosität an:

Eq. 8.20

$$\eta = \int_0^{\infty} G(t) dt$$

$G(t)$ ist das Verhältnis von Spannung zu Dehnung nach einem Dehnungsschritt. Wir gehen von einer "viskoelastischen Flüssigkeit" aus, was bedeutet, dass die Spannung schließlich auf Null abklingt. Der Einfachheit halber approximieren wir das Integral als

$$\eta \approx G_{\text{char}} \tau_R \quad \text{Eq. 8.21}$$

Wir interessieren uns nur für die Abhängigkeit der Viskosität von N . In Anlehnung an die Gummielastizität ist der charakteristische Schermodul proportional zu $k_B T / (N b^2)$, d. h. er skaliert mit $1/N$. Aus Eq. 8.10 folgt $R \propto \tau N^2$. Daraus folgt, dass

$$\eta_{\text{Rouse}} \propto N \quad \text{Eq. 8.22}$$

Die Viskosität nach Eq. 8.22 gilt für Zeitskalen größer als τ_R . Für kürzere Zeitskalen (d. h. bei höheren Frequenzen) siehe Abb. 9.3.

Merke

- Die Viskosität hat die Dimensionen eines Schermoduls multipliziert mit einer Relaxationszeit.
- Für das Rouse-Modell findet man $\eta \propto N$

8.6 Lange Ketten in der Schmelze: Reptation

Wenn die Kettenlänge einen bestimmten Schwellenwert überschreitet, beeinflussen die Verhakungen das Fließverhalten.³⁷ Der Übergang ist z. B. in den Diagrammen von $\log(\eta)$ gegen $\log(M)$ zu sehen (Abb. 8.2). Beim "Verschränkungsmolekulargewicht" gibt es einen Knick. Unterhalb des Knicks ist die Steigung 1 (d. h. $\eta \propto M^1$, gemäß dem Rouse-Modell, Abschnitt 8.5). Oberhalb des Knicks beträgt die Steigung 3.4 ($\eta \propto M^{3.4}$). Die Dynamik von Polymeren mit Verschränkungen wird durch die *Reptationstheorie* beschrieben. Alle Verhakungen bilden eine Röhre, in der sich das Polymer wie eine Schlange bewegt ("reptiert") (Abb. 8.3).

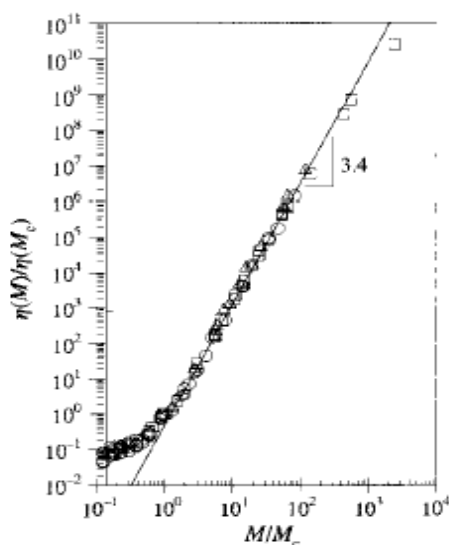


Fig. 9.5

Molar mass dependence of viscosity for polymer melts reduced by their critical molar mass. Open circles are polyisobutylene with $M_c = 14\,000 \text{ g mol}^{-1}$, from T. G. Fox and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2384 (1948) and *J. Phys. Chem.* **55**, 221 (1951). Open squares are polybutadiene with $M_c = 6700 \text{ g mol}^{-1}$, from R. H. Colby *et al.*, *Macromolecules* **20**, 2226 (1987). Open triangles are hydrogenated polybutadiene with $M_c = 8100 \text{ g mol}^{-1}$, from D. S. Pearson *et al.*, *Macromolecules* **27**, 711 (1994).

Abb. 8.2
von Rubinstein/Colby

³⁷ Das transiente Verschränkungsnetzwerk ist auch in den rheologischen Spektren sichtbar (Abschnitt 9).

Die Konsequenzen der Reptation lassen sich durch eine Darstellung von $\log(\text{MSD})$ gegen $\log(t)$ veranschaulichen (Abb. 8.4). MSD ist die mittlere quadratische Verschiebung (vgl. Eq. 8.1). Auf Zeitskalen, die länger sind als alle charakteristischen Zeiten (rechts in Abb. 8.5), bewegen sich die Ketten gemäß der Fickschen Diffusion. Die MSD ist proportional zu t , wie in Eq. 8.1. Die Steigung in der log-log-Darstellung ist 1. Auf kurzen Zeitskalen bewegen sich die Segmente gemäß dem Rouse-Modell. Die Diskussion des Rouse-Modells aus Abschnitt 8.2 erweitern wir hier, indem wir Zeiten diskutieren, die kleiner sind als die Rouse-Zeit. Wir weichen von Rubinstein/Colby ab und liefern ein stark vereinfachtes Argument, warum die MSD auf kurzen Zeitskalen mit $t^{1/2}$ skalieren sollte. Die zufällige Bewegung der Kettensegmente ist eine kollektive Bewegung von einigen wenigen Segmenten. Je größer das MSD ist, desto mehr Segmente müssen sich kooperativ bewegen, um diese Verschiebung zu erreichen. Wir gehen von Eq. 8.1 aus, wobei die effektive Diffusivität eine Funktion der MSD ist:

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t=0))^2 \rangle = \text{MSD} \propto D_{\text{eff}}(t) t$$

Eq. 8.23

Nach Eq. 8.7 ist die effektive Diffusivität $k_B T / (N \zeta)$, wobei N die Anzahl der zur Bewegung beitragenden Segmente ist. Gemäß der Random-Walk-Statistik ist N proportional zum MSD, was zu folgendem Ergebnis führt

$$\text{MSD} \propto \frac{k_B T}{\text{MSD} \zeta} t$$

Eq. 8.24

Löst man auf nach dem MSD, so stellt man fest, dass das MSD proportional zu $t^{1/2}$ ist.

Die Rouse-artige Bewegung setzt sich fort, bis die Segmente auf die Wand der Röhre treffen. Die Röhre (der "primitive Pfad") selbst gehorcht der Random-Walk-Statistik. Die Segmente bewegen sich nun nach dem Rouse-Modell, allerdings auf dem gekrümmten primitiven Pfad. Die Form des primitiven Pfades fügt einen weiteren Faktor $1/2$ zum Exponenten in der Beziehung zwischen MSD und Zeit hinzu. In diesem Regime skaliert die MSD mit $t^{1/4}$. Bei der Rouse-Zeit wird die Rouse-Diffusion zur Fick'schen Diffusion und der Faktor $1/2$ des Exponenten für die Rouse-Bewegung wird zu 1. Die Bewegung findet immer noch innerhalb der Röhre statt, d. h. die MSD skaliert mit $t^{1/2}$. Bei der disentanglement time τ_D verlässt die Kette ihre Röhre (Abb. 8.5). Von da an ist die Diffusion Ficksch.

Abb. 8.5 ist idealisiert. Es ist schwierig, experimentelle Beweise für diese Kurve für eine einzelne Probe zu finden. (Man beachte die große Bandbreite an Zeitskalen.) Dennoch ist das Konzept der Reptation als solches weithin akzeptiert und hat experimentelle Unterstützung gefunden.

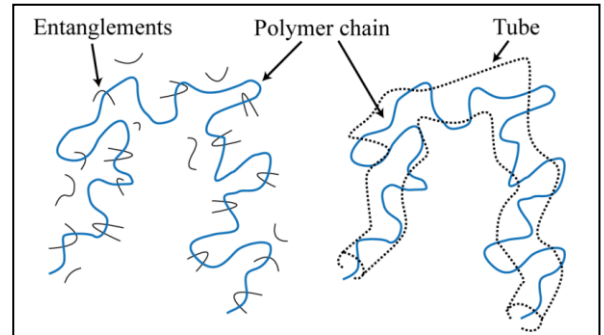


Abb. 8.3

Verflechtungen schaffen ein Röhre
www.researchgate.net/figure/a-Schematic-representation-of-a-polymer-chain-entangled-with-neighbouring-chains-b_fig5_341652080

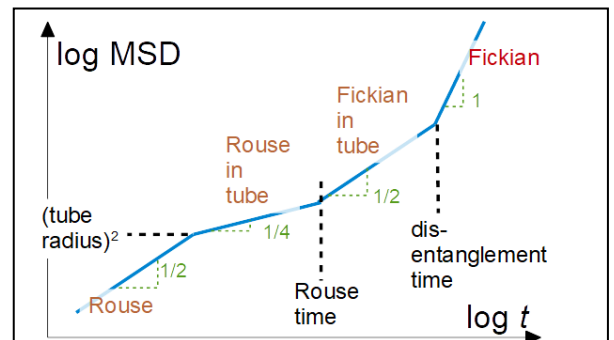


Abb. 8.4

Mittlere quadratische Verschiebung in den verschiedenen Regimen.

Wir kommen nun auf den Exponenten von 3.4 für die langen Ketten in Abb. 8.4. Ausgehend von dem Argument, dass die Viskosität das Produkt aus einem Schermodul (in der Größenordnung $k_B T/b^3$) und einer Relaxationszeit ist, müssen wir die Disentanglementzeit τ_D schätzen. τ_D ist gegeben als L_{pp}^2/D_{Rouse} mit L_{pp} der Konturlänge des primitiven Pfades, die proportional zu N ist. Da $D_{Rouse} \propto 1/N$ (Eq. 8.7) führt dies zu

$$\tau_D \propto N^3 \quad \text{Eq. 8.25}$$

Der im Experiment ermittelte Exponent beträgt 3.4 statt 3, was damit zusammenhängt, dass Teile der Kette gelegentlich die Röhre verlassen. Der Fachausdruck dafür lautet "constraint release".

Abb. 8.6 zeigt Verhakungsparameter für ausgewählte Polymere.

Table 9.1 Entanglement parameters for flexible linear polymer melts					
Polymer	G_e (MPa)	M_e (g mol ⁻¹)	N_e	b (Å)	a (Å)
Polyethylene at 140 °C	2.60	1000	7	14	36
Poly(ethylene oxide) at 140 °C	1.80	2000	15	11	40
1,4-Polybutadiene at 25 °C	1.15	1900	18	10	41
Polypolypropylene at 140 °C	0.47	5800	32	11	62
1,4-Polyisoprene at 25 °C	0.35	6400	56	8.2	62
Polyisobutylene at 25 °C	0.32	7100	26	13	64
Polydimethylsiloxane at 25 °C	0.20	12000	32	13	74
Polystyrene at 140 °C	0.20	17000	23	18	85
Polyvinylcyclohexane at 160 °C	0.068	49000	81	14	130

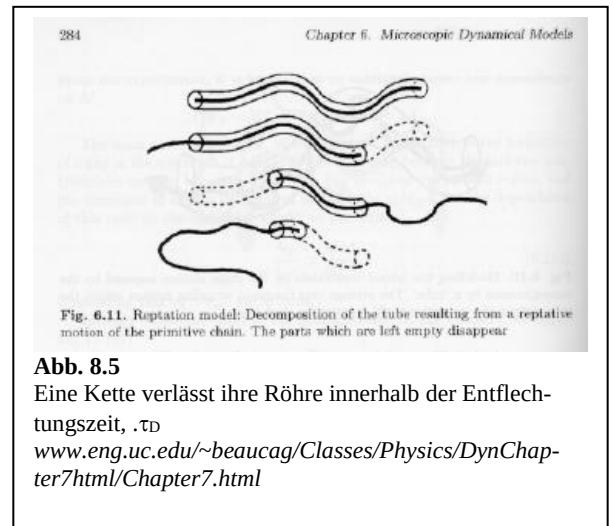


Abb. 8.5
Eine Kette verlässt ihre Röhre innerhalb der Entflechtungszeit, τ_D
www.eng.uc.edu/~beauacag/Classes/Physics/DynChapter7html/Chapter7.html

Abb. 8.6
Verschränkungsparameter für ausgewählte Polymere. G_e ist die Höhe des Gummiplateaus in Abb. 9.2. M_e ist das Verschränkungsmolekulargewicht. N_e ist die Anzahl der von Kuhn-Segmente (mit der Länge b), die zu einem Knäuel gehören, die in das Rohr passt. a ist der Durchmesser des Rohrs.
aus Rubinstein/Colby

Merke

- Lange Ketten in der Schmelze bewegen sich aufgrund der Verhakungen langsam.
- Die Viskosität ist dementsprechend hoch.
- Verhakungen gehören zu den Eigenschaften von Polymeren.

8.7 Die Viskosität bei großen Verformungsgeschwindigkeiten

Es gibt recht komplizierte analytische Theorien zum Fließen von Polymeren, die eine gute Übereinstimmung mit Experimenten ergeben. Für verzweigte Polymere verlässt man sich meist auf Simulationen. (Simulationen erfordern Annahmen, ähnlich wie analytische Theorien.) In einigen Fällen ergeben sich aus den Simulationen Erkenntnisse, die allgemein sind und a posteriori mit allgemeinen Argumenten begründet werden können. In anderen Fällen bleiben die Simulationen nahe an einem Problem. Sobald die Antwort auf dem Tisch liegt, akzeptiert der Praktiker diese eine Antwort und sucht nicht mehr nach allgemeineren Erkenntnissen.

In diesem Abschnitt geht es um eine Randbemerkung zur nichtlinearen Rheologie. In der linearen Rheologie gibt es keinen großen Unterschied zwischen Scherfließen und Dehnungsfließen. Die

beiden Viskositäten sind einfach um den Faktor 3 voneinander abhängig, was bei hohen Verformungsgeschwindigkeiten anders ist. Beim Scherfließen nimmt die Viskosität ab ("Scherverdünnung"). Das ist wichtig, weil die Dehnungsgeschwindigkeit bei einer Strömung im Rohr an der Wand am höchsten ist. Die Viskosität nimmt ab, was – bei einem konstanten Gesamtdruckgefälle entlang des Rohrs – die Scherrate weiter erhöht. Es kommt zu einer positiven Rückkopplung, die schließlich zu einem Pfropfenfluss (wie bei Zahnpasta) führt. Die Scherverdünnung ist für die Polymerextrusion sehr wichtig.

Beim Dehnungsfließen (unidirektional oder bidirektional, Spinnfasern oder Blasfolien) steigt die Viskosität bei hoher Verformungsgeschwindigkeit. Das ist wichtig, weil es die Fasern und die Lamellen stabilisiert. Langkettige Verzweigungen verstärken diesen Effekt.

Merke

- Bei großen Verformungsgeschwindigkeiten kommt es zu Scherverdünnung (Scherung) und Verfestigung (Elongation). Beide sind bei der Polymerverarbeitung von großer praktischer Bedeutung.

8.8 Bei Polyelektrolyten kann die Viskosität mit abnehmender Polymerkonzentration zunehmen.

Die Viskosität von Polyelektrolyten (aus geladenen Ketten) ist insofern eine Besonderheit, als die Viskosität mitunter mit zunehmender Polymerkonzentration *abnimmt*. Dies ist auf den ersten Blick überraschend. Das Phänomen ist als "Polyelektrolyteffekt" bekannt. Des Rätsels Lösung liegt in den zahlreichen Gegenionen. Diese führen bei hohen Konzentrationen zu einer kleinen Debye-Länge und damit zu einer elektrostatischen Abschirmung der Wechselwirkung zwischen den Ionen auf der Kette. Dieser Effekt ist so stark, dass sich die geladene Kette bei niedrigen Konzentrationen (und ohne Salzzusatz) dehnt. Aus diesem Grund steigt die Viskosität bei niedrigen Konzentrationen an. Dieser Effekt ist stärker als der Verdünnungseffekt (der ebenfalls existiert).

Streng genommen ist dies ein geometrischer Effekt, der nichts mit der Dynamik zu tun hat. Der Knäueldurchmesser nimmt mit abnehmender Konzentration (und abnehmender Konzentration der Gegenionen) zu.

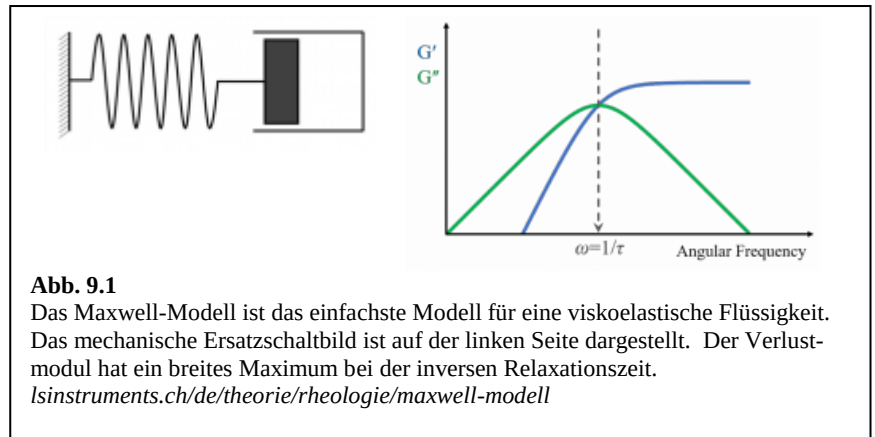
Merke

- In Polyelektrolyten schirmen die Gegenionen die elektrostatischen Wechselwirkungen ab. Dies wirkt sich auf die Knäuelgröße und die Viskosität aus.
- Da die Konzentration der Gegenionen mit abnehmender Polymerkonzentration abnimmt, erhöht sich die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ladungen auf der Kette. Infolgedessen kann die Viskosität mit abnehmender Polymerkonzentration zunehmen.

9 Lineare Polymer-Rheologie

Rheologie ist die Wissenschaft davon, wie Materialien fließen. Die Rheologie kann enorm kompliziert und auch enorm interessant sein. Insbesondere gibt es eine Verbindung zwischen Struktur und Fließen. Ein empfehlenswertes Buch in diesem Zusammenhang wurde von R.G. Larson geschrieben und trägt den Titel "The Structure and Rheology of Complex Fluids". R.G. Larson ist ein Rheologe und versteht sein Handwerk. In dem Buch geht es zwar um Rheologie, aber Larsons Herz schlägt ebenso sehr für die Struktur wie für das Fließen.

Wir können hier nicht auf die Rheologie in ihrer ganzen Schönheit eingehen. Die Rheologie von Polymeren ist häufig nichtlinear, d. h. das Verhältnis von Spannung zu Dehnung (oder Dehngeschwindigkeit) hängt von der Dehnung (oder Dehngeschwindigkeit) ab. Die nichtlineare Rheologie wird immer vor dem Hintergrund der linearen Rheologie diskutiert. Bei der linearen Rheologie werden die Dehnung und die Dehnraten klein genug gehalten, um lineare Spannungs-Dehnungs-Beziehungen zu gewährleisten.



Die lineare Rheologie wird in dem Skript zu kondensierter Materie ausführlich behandelt. Die Diskussion wird hier nicht wiederholt. Wir sammeln ein paar Ergebnisse auf.

- In der linearen Rheologie gibt es einfache Beziehungen zwischen G und E , wobei E der Youngs-Modul ist, der die Dehnung beschreibt. (Diese einfachen Beziehungen werden in der nichtlinearen Rheologie gebrochen).
- Der Kompressionsmodul ist meist viel größer als G . Weiche Materie ist meist inkompressibel.
- Bei weicher Materie (gleichbedeutend mit complex fluids) gibt es eine Spannungsentwicklung nach einem Scherdehnungsschritt (vgl. Eq. 8.20). Das Verhältnis der beiden ist der zeitabhängige Schermodul, $G(t)$.
- Vom experimentellen Standpunkt aus ist die Untersuchung der linearen Rheologie im Frequenzbereich einfacher als im Zeitbereich. Die Anregung erfolgt mit Sinuswellen variabler Frequenz, ω , wobei die Werte von ω einige Jahrzehnte umfassen. Der Schermodul wird zu einer komplexen Funktion der Frequenz $\tilde{G}(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$. G' ist der Speichermodul (bezogen auf das elastische Verhalten). G'' ist der Verlustmodul (bezogen auf das viskose Verhalten).
- Die Tatsache, dass $\tilde{G}(\omega)$ von ω abhängt, wird als "viskoelastische Dispersion" bezeichnet. Eine starke viskoelastische Dispersion deutet auf Relaxationen mit Raten hin, die mit dem Kehrwert der jeweiligen Frequenz vergleichbar sind.

Box 9.1: Rheologisches Spektrum der Maxwell'schen Flüssigkeit

Um das viskoelastische Spektrum des Maxwell-Fluids zu verstehen, berechnen Sie die Wirkungsfederkonstante des Maxwell-Elements. In der Mechanik sind inverse Federkonstanten additiv, wenn Elemente in Reihe geschaltet sind.

Die effektive komplexe Federkonstante ist

$$\frac{1}{\kappa_{\text{eff}}} = \frac{1}{\kappa} + \frac{1}{i\omega\zeta}$$

Daraus folgt, dass

$$\kappa_{\text{eff}} = \frac{\kappa i\omega\zeta}{\kappa + i\omega\zeta} = \zeta \frac{i\omega}{1 + i\omega\frac{\zeta}{\kappa}} = \zeta \frac{i\omega}{1 + i\omega\tau}$$

$\tau = \zeta/\kappa$ ist die Relaxationszeit. Trennen Sie den Real- vom Imaginärteil wie folgt

$$\begin{aligned} \kappa_{\text{eff}} &= \zeta \frac{i\omega(1 - i\omega\tau)}{(1 + i\omega\tau)(1 - i\omega\tau)} \\ &= \zeta \frac{\omega^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + i\zeta \frac{\omega}{1 + \omega^2\tau^2} \end{aligned}$$

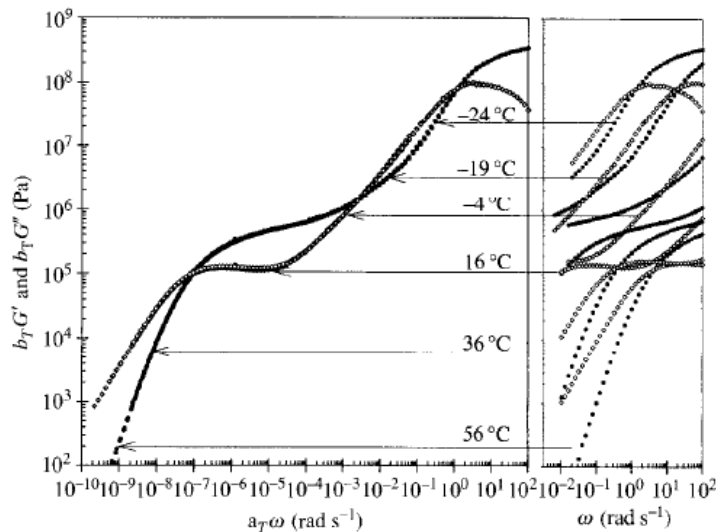


Fig. 8.15

Demonstration of the time-temperature superposition principle, using oscillatory shear data (G' , filled circles and G'' , open diamonds) on a PVME melt with $M_w = 124\,000 \text{ g mol}^{-1}$. The right-hand plot shows the data that were acquired at the six temperatures indicated, with $T_g = -24^\circ\text{C}$ chosen as the reference temperature. All data were shifted empirically on the modulus and frequency scales to superimpose, constructing master curves for G' and G'' in the left-hand plot. Data and plot courtesy of J. A. Pathak.

Abb. 9.2

Ein rheologisches Spektrum, das an einer Schmelze eines langkettigen linearen Polymers erhalten wurde.
aus Rubinstein/Colby

- Eine idealisierte viskoelastische Flüssigkeit (eine Flüssigkeit vom Typ Maxwell) hat nur eine Relaxationszeit. Das Ersatzschaltbild (eine Feder in Reihe mit einem Dashpot) ist links in Abb. 9.1. Das rheologische Spektrum hat ein breites Maximum in $G''(\omega)$ beim Kehrwert der Relaxationszeit, die $\tau = 1/\zeta\kappa$ ist, wobei κ die Federkonstante der Feder und ζ der Reibungskoeffizient des Dashpots sind (vgl. Eq. 8.21).
- Manchmal gilt die Zeit-Temperatur-Superposition (TTS). In diesem Fall ist eine Erhöhung der Messfrequenz gleichbedeutend mit einer Verringerung der Temperatur der Probe. Anstatt die Messung zu beschleunigen, verlangsamt man die Dynamik in der Probe. Die Art und Weise, in der "Masterkurven" auf der Grundlage von TTS erstellt werden, ist auf der rechten Seite in Abb. 9.2. Flüssigkeiten, bei denen das funktioniert, werden als "thermorheologisch einfach" bezeichnet. Abgesehen von der Komplikation funktioniert die TTS, wenn die Temperaturabhängigkeit von G ausschließlich die Folge einer Temperaturabhängigkeit des Monomer-Reibungskoeffizienten ist (vgl. Eq. 8.2). Die Form von $\tilde{G}(\omega)$ ist dann hauptsächlich die Folge der Kettentopologie. Die TTS bricht zusammen, wenn das Material kristallisiert.³⁸

Abb. 9.2 zeigt ein rheologisches Spektrum eines langkettigen linearen Polymers. Diese Darstellung ist in folgender Hinsicht bemerkenswert:

- Die beiden Maxima in $G''(\omega)$ entsprechen der Segmentrelaxation (schnell) und dem Disentanglement (langsam).
- Der Wert von G' auf dem Plateau ist charakteristisch für die Dichte der Stränge zwischen den Verhakungen. Auf der Grundlage von Eq. 7.10 ($G = \nu k_B T$ mit ν der Dichte der Netzbögen) lässt der Plateaumodul Rückschlüsse auf das Molekulargewicht der Netzbögen zu (vgl. Abb. 8.2).
- Bei hoher Frequenz (bei niedriger Temperatur) befindet sich das Material im glasartigen Zustand.

³⁸ Es gibt noch andere Gründe, warum TTS nicht oder nicht gut funktionieren kann. TTS funktioniert nicht gut bei Mischungen. TTS funktioniert nicht gut, wenn Wasser beteiligt ist, weil die Struktur von Wasser von der Temperatur abhängt.

Abb. 9.3 ist nicht von großer praktischer Bedeutung, wird aber im Anschluss an die Diskussion des Rouse-Modells erörtert. Die Abbildung zeigt das rheologische Spektrum einer Flüssigkeit vom Rouse-Typ. Bei niedrigen Frequenzen skalieren G' und G'' wie ω^2 bzw. ω , ähnlich wie bei der Maxwell-Flüssigkeit (Abb. 9.1). Wenn die inverse Frequenz größer ist als die längste Relaxationszeit, hat die interne Dynamik der Kette keinen Einfluss auf die Rheologie.

Die innere Dynamik ist bei hohen Frequenzen zu beobachten. Es gibt noch viele weitere Relaxationszeiten, die mit der Bewegung von Teilen der Ketten zusammenhängen, wie sie in Eq. 8.24. Wichtig ist, dass es ein Potenzgesetz-Verhalten gibt. Es gibt keine charakteristische Zeit (außer der Rouse-Zeit, wobei die inverse Rouse-Zeit den unteren Rand des skaleninvarianten Bereichs darstellt). Der Potenzgesetz-Exponent in der Beziehung von G' und G'' zu ω ist $1/2$, was mit dem Potenzgesetz-Exponenten auf der linken Seite in Abb. 8.4 übereinstimmt.

Box 9.1 erläutert die Beziehung zwischen Zufallsbewegung und Viskoelastizität.

Box 9.2: Nanorheologie

Es wurde immer wieder betont, dass Diffusion (allgemeiner: Zufallsbewegung) einerseits und Viskoelastizität andererseits zusammenhängen. Es gibt eine Technik, die es erlaubt, die komplexe Viskosität $\tilde{\eta}(\omega)$ und den komplexen Schermodul $\tilde{G}(\omega)$ aus der Zufallsbewegung eines Testpartikels abzuleiten.

Nach der Green-Kubo-Relation kann die Diffusivität wie folgt beschrieben werden

$$D = \int_0^\infty \langle v(t) v(t+\tau) \rangle_i d\tau$$

Der Term in spitzen Klammern ist die Autokorrelationsfunktion der Geschwindigkeit. Diese Beziehung kann auf endliche Zeit ausgedehnt werden:

$$D(t) = \int_0^t \langle v(\tilde{t}) v(\tilde{t} + \tau) \rangle_i d\tau$$

$D(t)$ kann Fourier-transformiert werden und ergibt $\tilde{D}(\omega)$. Die Stokes-Einstein-Beziehung kann auf diesen Fall wie folgt erweitert werden

$$\tilde{D}(\omega) = \frac{k_B T}{6\pi\tilde{\eta}(\omega)R}$$

Lösen Sie diese Gleichung für $\tilde{\eta}(\omega)$:

$$\tilde{\eta}(\omega) = \frac{\tilde{G}(\omega)}{i\omega} = \frac{k_B T}{6\pi\tilde{D}(\omega)R}$$

Die Viskoelastizität in der Nähe einer Sonde (in der Regel eine kleine Kugel) lässt sich eindeutig aus der Zufallsbewegung der Kugel ableiten. Diese Messungen sind besonders interessant, wenn die Bewegung kompliziert ist (wie in Abb. 8.4). Die Nanorheologie kann in geschlossenen Räumen (z. B. in biologischen Zellen) durchgeführt werden

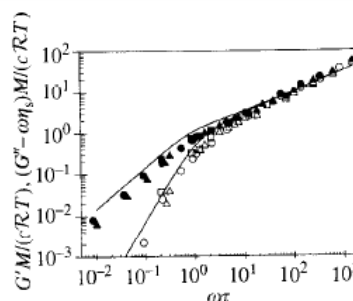


Fig. 8.5

Oscillatory shear data for solutions of poly(2-vinyl pyridine) in 0.0023 M HCl in water. Open symbols are the storage modulus G' and filled symbols are the loss modulus G'' . Squares have $c = 0.5 \text{ g L}^{-1}$, triangles have $c = 1.0 \text{ g L}^{-1}$, and circles have $c = 2.0 \text{ g L}^{-1}$. The curves are the predictions of the Rouse model [Eqs (8.49) and (8.50)]. Data from D. F. Hodgson and E. J. Amis, *J. Chem. Phys.* **94**, 4581 (1991).

Abb. 9.3
von Rubinstein/Colby

10 Glasartige Polymere

Der glasartige Zustand wird in dem Kurs über weiche kondensierte Materie ausführlich behandelt. Im Grunde genommen sind Gläser unterkühlte Flüssigkeiten. Sie sind amorph. Ihre Viskosität ist so hoch, dass sie für alle praktischen Zwecke Feststoffe sind.

Polymere Gläser fügen sich in diesen Rahmen ein, sind aber in mancher Hinsicht besonders. Erstens haben ataktische Polymere oft eine "eingefrorene Unordnung" auf der Ebene der einzelnen Ketten. Bei Polymeren mit einem Zickzack-Kohlenstoffgerüst können die Seitengruppen entweder nach "rechts" oder nach "links" zeigen. Die Art und Weise, in der dies geschieht, wird als "Taktizität" bezeichnet. Bei zufälliger Taktizität von Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polystyrol (PS) ist eine Kristallisation unmöglich. Es gibt keinen gut geordneten energetischen Grundzustand, der nur deshalb nicht erreicht würde, weil die Keimbildung zu langsam wäre.

Eine zweite Besonderheit von Polymeren ist, dass sie kaum jemals vollständig kristallisieren.³⁹ Sie sind immer teilweise amorph. Das Problem lässt sich am besten erklären mit Abb. 11.2. Damit sich die Lamelle bilden kann, muss sich die Kette zurückfalten. Diese Bereiche sind oft amorph. Auch die Kettenenden sind oft nicht in die Kristallite integriert.

Eine dritte Besonderheit ergibt sich ebenfalls aus der Kettentopologie. Polymere Gläser (wie das ataktische PMMA, Plexiglas) neigen nicht zum Sprödebruch, weil die Ketten dies verhindern. Das Versagensverhalten unter mechanischer Belastung ist kompliziert und interessant. Es gibt eine Fließspannung, bei der eine irreversible plastische Verformung auftritt, ohne dass es zu einem sofortigen Bruch kommt. Dies hat aus technischer Sicht Vorteile. Andererseits ist die Fließspannung niedriger als die entsprechende Spannung in Metallen. Polymergläser sind den Metallen in Bezug auf Steifigkeit, Festigkeit und Oberflächenhärte unterlegen.

Materialien, die glasartig erscheinen, können echte Gläser sein, aber auch Nanokristallite enthalten. Dies ist tolerierbar, solange die geordneten Bereiche nanoskopisch klein sind. Kristallite sind in der Regel doppelbrechend, und die Brechungsindizes unterscheiden sich zwischen den verschiedenen Orientierungen und auch zwischen der kristallinen und der amorphen Phase. Die Kristallite streuen Licht (wie wir es von Keramik kennen, die weiß ist). Die Streueffizienz skaliert jedoch mit d^6 , wobei d die Größe des streuenden Objekts ist. Nanokristallite führen nicht dazu, dass das Material trübe wird. Das für Flaschen verwendete PET ist teilkristallin. Der Vorteil der Teilkristallinität liegt hier sowohl in der mechanischen Festigkeit als auch in der geringeren Gasdurchlässigkeit (vor allem geringe Sauerstoffdurchlässigkeit).

Die allmähliche Verfestigung und allmähliche Erweichung von teilweise amorphen Stoffen ist von großer praktischer Bedeutung. (Auch Stahl erweicht, bevor er schmilzt, und kann in diesem Zustand geschmiedet werden).

Es ist viel davon die Rede, dass der Glasübergang "universell" sei. Polymerwissenschaftler haben dies für Polymere bestritten. Die Art und Weise, in der die Freiheitsgrade einfrieren, ist kompliziert, interessant und spezifisch für das untersuchte Polymer. Polymergläser erscheinen in der Röntgenstreuung meist als amorph, weisen aber eine interessante und wichtige lokale Ordnung auf.

Merke

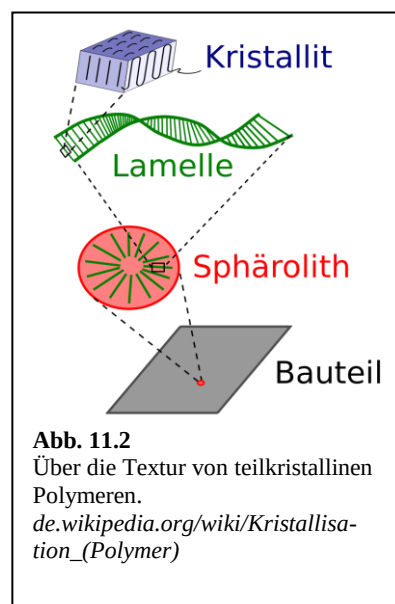
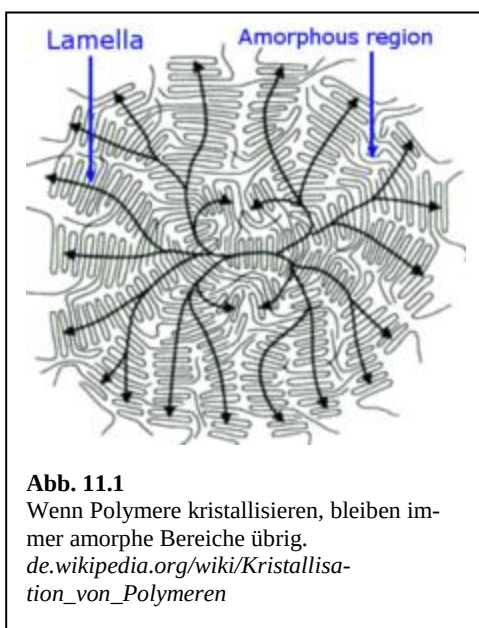
- Vom strukturellen Standpunkt aus betrachtet sind Gläser unterkühlte Flüssigkeiten.
- Polymergläser sind in der Regel keine idealen Gläser. Sie sind komplizierter (und interessanter).

³⁹ Einkristalle sind aus Polymeren gezüchtet worden. Das ist schwierig. Diese Einkristalle haben keine technische Anwendung.

- Der Glasübergang ist ein kinetischer Übergang. Die unterkühlte Flüssigkeit fällt bei der Glasktemperatur aus dem thermodynamischen Gleichgewicht.
- Polymere sind häufig teilweise amorph (halbkristallin).
- Polymere, die für das Auge glasig erscheinen, können nanoskopische Kristallite enthalten.

11 Teilweise kristalline Polymere

Die meisten strukturellen polymere (Polyethylen, Polypropylen) sind teilkristallin. Die meisten synthetischen Fasern sind teilkristallin. Kristallinität bedeutet eine gute Steifigkeit und Festigkeit. Der Kristallisationsgrad kann in gewissen Grenzen durch die Anzahl der Verzweigungen gesteuert werden. Die Verzweigung verringert den Kristallisationsgrad. Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) und Polyethylen hoher Dichte (HDPE) unterscheiden sich in dieser Hinsicht. HDPE hat weniger Verzweigungen und daher einen größeren Volumenanteil an Kristalliten.



Die Kristallisation kann durch Verstreckung ausgelöst und gesteuert werden. Das Recken führt zu einer Ausrichtung der Ketten und erleichtert die Kristallisation. Der Prozess ist ziemlich kompliziert. Elastomere können im verstreckten Zustand lokal reversibel kristallisieren. Wenn das Elastomer in den ungestreckten Zustand zurückkehrt, schmelzen die Kristallite.

Manchmal kristallisieren Polymere (insbesondere Polyethylen, PE und Polypropylen, PP) in Form von Lamellen (Abb. 11.2). Diese Lamellen haben einen Rand. Da am Rand mehr Platz benötigt wird als in der Mitte, neigen die Lamellen dazu, sich zu verdrehen. Manchmal wachsen die Lamellen von einem Zentrum aus nach außen und bilden dann Sphärolithe.

Merke

- Teilkristalline Polymere enthalten häufig Lamellen und Sphärolithe.
- Die Kristallisation kann durch Streckung ausgelöst werden.