

# 1. Einführung / Introduction

↓ Entdeckung v. Hevea Brasiliensis } → pdf  
    etc.

1826 M. Faraday: Komponenten d. Gummis (NK)  
                  = Hydrocarbonate  
                  ~  $(C_5H_8)_n$

~ 1839 Ch. Goodyear: Schwefelvulkanisation  
                          → 3-dim. hochelast. Netzwerk



1805 Gaugh } thermoelast. Eigen-  
1859 Joule (vulk. NK) } schaften  
1857 Kelvin

⇒ gedehntes Gummi → Erwärmen → zieht sich zusammen  
                          → Abkühlen → dehnt sich aus

o) Verstecken → Wärme wird frei  
   Entspannen → " " absorbiert

~ 1920-30 Staudinger: Model d. Makromoleküls

~ 1932-35 Meyer et al. / Ferri ... Kettenstruktur ↔ Gummielast.



# Unterscheidung zwischen Entropie - u. Energie elast. Körper <sup>3</sup>

1. - ENERGIE el.: kleine reversible def. von ca. 0,1%  
bei großem E-Modul

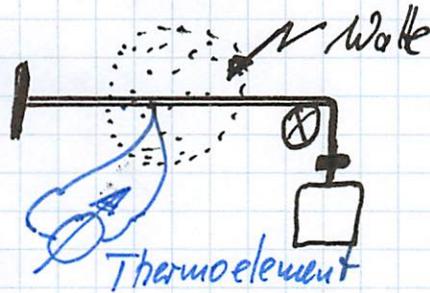
- ENTROPIE el.: hohes reversibles def.-verhalten  $\geq 100\%$   
bei kleinem E-Modul

$$\frac{E(\text{Gummi})}{E(\text{Stahl})} \sim 10^{-5}$$

2. - ENERGIE el.: abkühlen beim Verstecken

- ENTROPIE el.: erwärmen " "

Experiment:



adiabatische Zustands-  
änderung!

$$\checkmark \quad dQ = 0$$

$$S = \text{const.}$$

$$dQ = 0 \rightarrow dS = \frac{dQ}{dT} = 0 \rightarrow S = S_1 + S_2 = \text{const.}$$

$\text{Wolke} \xrightarrow{\text{Stecken}} \text{Wolke}$       $W \downarrow \quad \log T/T_0 \uparrow \quad \text{d.h. } T \uparrow$   
 $\text{Wolke} \xrightarrow{\text{Entspannen}} \text{Wolke}$       $W \uparrow \quad \log T/T_0 \downarrow \quad \text{d.h. } T \downarrow$

$$S = \int_{T_0}^T \frac{mc dT}{T} + k_B \log W = \text{const.}$$

$$S = mc \log\left(\frac{T}{T_0}\right) + k_B \log W = \text{const.}$$

*[The text in this block is extremely faint and illegible due to low contrast and scan quality. It appears to be a multi-paragraph document.]*

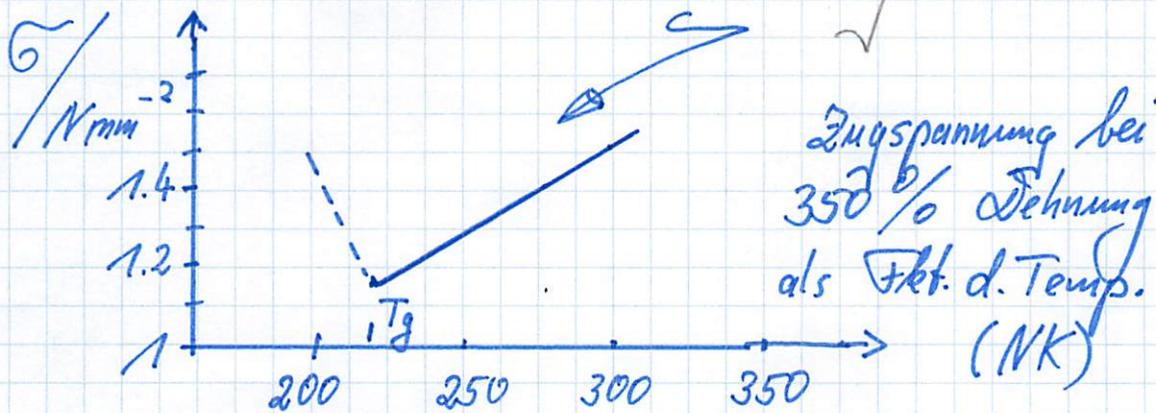


3. Energieel. Körper und weniger  $\approx 10\%$  gedehnter Gummi } Ausdehnung bei Erhitzen

Entropieel. Körper

Kontraktion beim Erhitzen

- $T \uparrow \rightarrow$  regellose Wärmebewegungen  $\uparrow$   
 $\rightarrow$  Konf. max. Entropie (Knicke)  
 $\rightarrow$  Kraft zur Aufrechterhaltung d. Dehnung  $\uparrow$



(K.H. Meyer, C. Ferris 1936)

$\Rightarrow$  Gasöshul. Verhalten: Druck v. komprimierten Gas nimmt bei steig. Temp. zu.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that this is crucial for the company's financial health and for providing reliable information to stakeholders.

2. The second part of the document outlines the specific procedures for recording transactions. It details the steps from identifying a transaction to entering it into the accounting system, ensuring that all necessary information is captured and verified.

3. The third part of the document addresses the challenges associated with transaction recording. It discusses common issues such as data entry errors, incomplete information, and the need for regular audits to ensure the accuracy and integrity of the records.

4. The final part of the document provides a summary of the key points and offers recommendations for improving the transaction recording process. It suggests implementing automated systems, providing training for staff, and conducting regular reviews to identify and address any areas for improvement.

## 2. Thermodynamik der Gummielastizität

5

### 2.1. Grundlagen und Zustandsgleichung

1. und 2. HS der Thermodynamik → reversible Prozesse!

$$dU = T \cdot dS - dW \quad (1)$$

$\hookrightarrow$  vom System verrichtete Arbeit

Gas:  $dW = p dV$

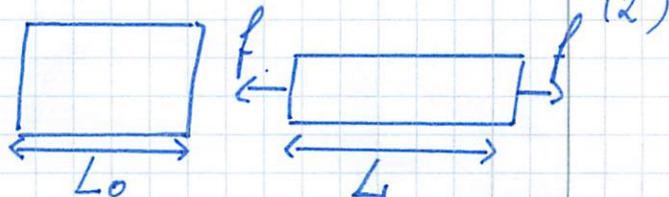
Druck-Volumen-Arbeit

Gummi:  $dW = p dV - f dL$

atmosph. Druck

Volumenänd.

$$p dV \ll f dL$$



$$\rightarrow dU = T dS - p dV + f dL \quad (3)$$

$p = \text{const.}$  → Enthalpie  $H = U + p \cdot V$  (4)

$$\rightarrow dH = dU + p \cdot dV \quad (p = \text{const.}) \quad (5)$$

$$\stackrel{(3)}{\rightarrow} dH = T dS + f dL \quad (6)$$

$$f = \left( \frac{\partial H}{\partial L} \right)_{T, p} - T \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T, p} \quad (7)$$

= rückziehende Kraft des Gummis bei Deformation  $dL$  und bei konst. Temp.

*[The text in this section is extremely faint and illegible.]*



$V = \text{const}$   $\rightarrow$  aus (3) für isochore Dehnung

$$f = \left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V} - T \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T,V} \quad (8)$$

$$F = U - T \cdot S \quad \text{freie Energie} \quad (9)$$

Für Gase gilt entsprechend (8)

$$-p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

ideales Gas:  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$

$$S = n c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$\rightarrow$  idealer Gummi:  $\left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V} = 0$

aus (8):

$$\left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_T = - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_L \quad \hat{=} \text{Temperaturkoeff. d. Kraft.}$$

$\rightarrow$  (8)

$$\left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V} = f - T \cdot \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{L,V} \quad (10)$$

$$\parallel$$

$$f_e = f - T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{L,V} = f - f_s \quad (11)$$

$$f_e/f = 1 - \left( \frac{\partial \ln f}{\partial \ln T} \right)_{V,L} \quad (12)$$

bzw. aus (10):

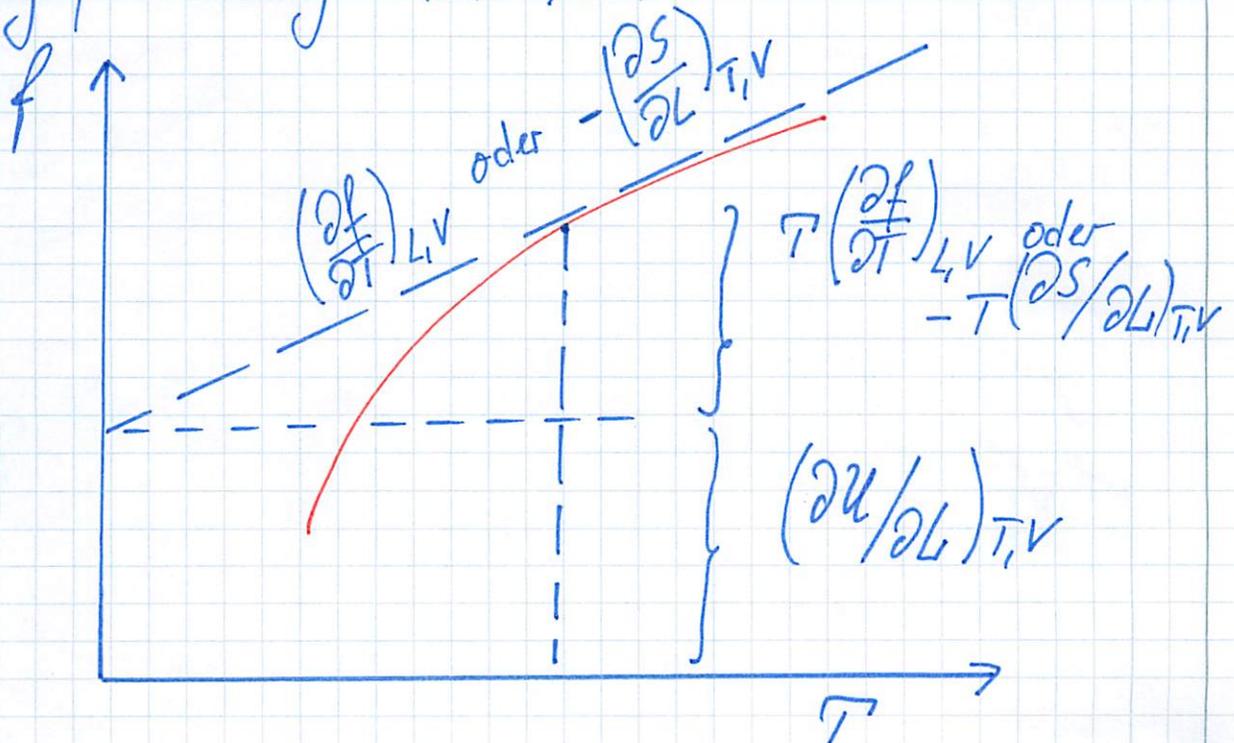
$$\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,L} = \frac{f - \left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V}}{T} \quad (13)$$

idealer Gummi: keine Änd. d. inneren Energie  
 $\left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V} = 0$

$$\rightarrow \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,L} = f/T$$

$$\rightarrow f = c \cdot T \quad \text{und} \quad f = -T \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} \quad (14)$$

Gültig für Dehnungen  $\geq 10\%$ !

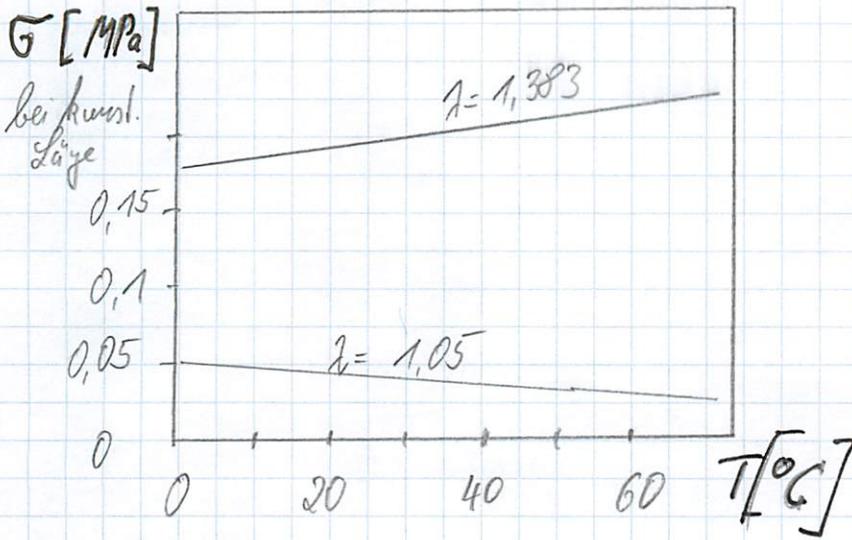


$$6,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \cdot 300 = 1980 \cdot 10^{-4} \text{ K} \quad \underline{0,2}$$

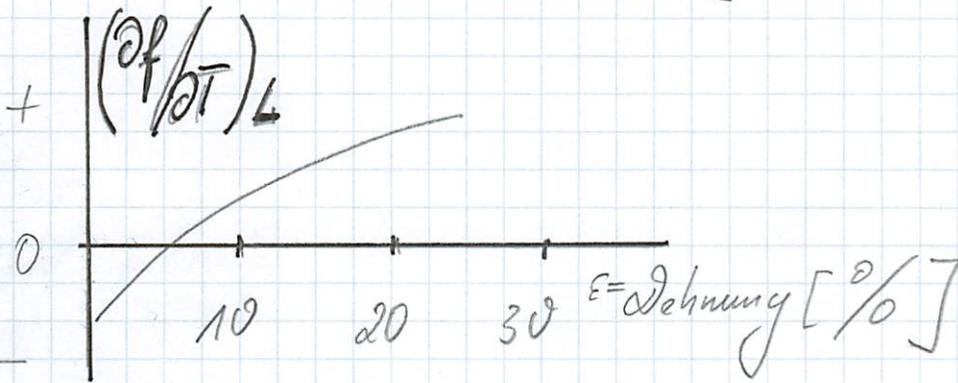
$$\frac{\alpha}{3} \approx 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} / \cdot 300 \rightarrow 660 \cdot 10^{-4} = 0,06$$

## 2.2. Thermoelastische Inversionen

8



Antony, Costen,  
Guth, 1942



Für  $\epsilon \leq 10\%$  ist die Dehnentropie positiv

Beiträge d. inneren Energie

Ursache d. thermoel. Inversionen: kleine, aber thermodyn. signifikante

Volumenänd. bei T-Änderung

$$f = \frac{NkT}{L_0} (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \rightarrow \text{Neo-Hooke (später)}$$

$$\sigma = f/A_0 = \alpha_0 kT (\lambda - \lambda^{-2})$$

$$\lambda = 1 + \epsilon, \quad \epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} = \epsilon_0 - \frac{\alpha}{3} (T - T_0)$$

Dehnung bei Referenztemp.  $T_0$

$$\alpha \hat{=} \text{Volumenausdehnungskoeffizient}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, L}$$

$$T_0 : \quad \epsilon_0 = \frac{L - L_0}{L_0}$$

$$T : \quad \epsilon = \frac{L - L_0 \left(1 + \frac{\alpha}{3} \Delta T\right)}{L_0 \left(1 + \frac{\alpha}{3} \Delta T\right)}$$

$$\approx \frac{L - L_0 \left(1 + \frac{\alpha}{3} \Delta T\right)}{L_0} \left(1 - \frac{\alpha}{3} \Delta T\right)$$

$$= \frac{L - L_0 - L_0 \frac{\alpha}{3} \Delta T}{L_0} \left(1 - \frac{\alpha}{3} \Delta T\right)$$

$$= \left(\epsilon_0 - \frac{\alpha}{3} \Delta T\right) \left(1 - \frac{\alpha}{3} \Delta T\right)$$

$$\approx \epsilon_0 - \frac{\alpha}{3} \Delta T (1 + \epsilon_0)$$

$$\approx \epsilon_0 - \frac{\alpha}{3} \Delta T \quad \epsilon_0 \ll 1$$

$$\rightarrow \sigma = 3 \nu_c k T \cdot \epsilon = 3 \nu_c k T \left(\epsilon_0 - \frac{\alpha}{3} (T - T_0)\right)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_L = 3 \nu_c k \left\{ \epsilon_0 - \frac{2}{3} \alpha T + \frac{\alpha}{3} T_0 \right\} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\rightarrow \underline{\underline{(\epsilon_0)_{inv} = \frac{\alpha}{3} (2T - T_0)}}$$

$$\alpha = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}, \quad T_0 = 293 \text{ K}, \quad T = 343 \text{ K}$$

$$\rightarrow (\epsilon_0)_{inv} \approx 0,088 \text{ bzw. } \approx 9\%$$

$$T = T_0 = 300 \text{ K}$$

$$\rightarrow (\epsilon_0)_{inv} \approx 0,06$$

$$\approx 6\%$$

### 2.3. Isobere Dehnungen

In Gl. (13) in Kap. 2.1  $\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{T,V} \longrightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial L}\right)_{T,P}$

Reales Gummi:  $\left(\frac{\partial H}{\partial L}\right)_{T,P} \neq 0$

z.B. dehnind. Kristallisation bei hohen Dehnungen:

$\left(\frac{\partial H}{\partial L}\right)_{T,P}$  kann  $-T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,P}$  überwiegen!

↳ Messung?

Gl. (15) in Kap. 2.1:  $\leadsto$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial L}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{T,P} + P \left(\frac{\partial V}{\partial L}\right)_{T,P} \quad (15)$$

→ Separation v. Effekten, die aus Volumenänderungen resultieren, und solche aus Deformation des Materials.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{L,T} \cdot dV + \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{V,T} dL \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{L,T} \left(\frac{\partial V}{\partial L}\right)_{T,P} + \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{V,T} \quad (17)$$

(17) → (15):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial L}\right)_{T,p} = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{V,T}}_a + \underbrace{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,L} + p\right]}_b \left(\frac{\partial V}{\partial L}\right)_{T,p} \quad (18)$$

a) Änderungen der inneren Energie bei Längenänderung unter isochoren Bedingungen

b) Volumenabhängiger Anteil

Später: Statistische Theorie → (Sinn a) kann auf intramolekulare Energieeffekte zurückgeführt werden.

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,L}$  kann durch experimentell zugängliche Größen ausgedrückt werden

$$dF = -SdT - pdV + fdL \quad \left| \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial F}{\partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,L} \\ \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F}{\partial V} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,L} \end{array} \right. \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,L} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,L}$$

aus (3) =  $dU = TdS - pdV + fdL$

und  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,L} = \text{const}$

$f(x,y)$   
 $\rightarrow \frac{d^2 f}{dx dy} = \frac{d^2 f}{dy dx}$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,L} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,L} - p \quad (20)$$

mit (19):  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,L} = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,L} - p \quad (21)$

Maxwell-Beziehung:  $F = F(T, V, L)$

$$dF = -SdT - p dV + f \cdot dL$$

$$\rightarrow S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, L}, \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, L}, \quad f = \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T, V}$$

$$\rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T, V} = - \frac{\partial^2 F}{\partial L \partial T}$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V, L} = + \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial L}$$

$$\rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T, V} = - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V, L} \quad \parallel$$

mit  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,L} = \frac{\text{thermischer Druckkoeffizient}}{\text{thermischer Ausdehnungskoeffizient}}$  12

$$= -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,L} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,L} \quad (22)$$

\*) thermischer Ausdehnungskoeffizient (therm. Expansionskoeffizient)

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,L} \quad (23)$$

\*) Koeffizient d. isothermen Kompressibilität

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,L} \quad (24)$$

mit (22)

$$\alpha/\beta = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,L} \quad (25)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,L} = T \frac{\alpha}{\beta} - p \quad (26)$$

in (18)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial L}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{V,T} + T \cdot \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\partial V}{\partial L}\right)_{T,P} \quad (27)$$

↓ experimentell zugänglich (siehe Gl. (13) / S. 7); kennt  $p$ ,  
d.h.  $\partial U/\partial L \rightarrow \partial H/\partial L$ . Messen v.  $f(T)$  u.  
Schneitpunkt der Tangente  $(\partial f/\partial T)$  bei einer Temp.  $T$   
mit dieser  $T=0$ .

$\alpha, \beta$  relativ leicht exp. zu ermitteln  
 $\left(\frac{\partial V}{\partial L}\right)_{T,P}$  ist für die meisten Elemente sehr klein u. hängt v. Dehnung ab.  
→ große exp. Sorgfalt.

$$f_e = \left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T, V}$$

Energielast. Kraftanteil

(27)

$$f_e = f - T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P, L} - T \cdot \frac{\alpha}{\beta} \left( \frac{\partial V}{\partial L} \right)_{T, P}$$

(28)

→ vergleiche mit (11)!  $(\dots)_{V, L}$

→ Wale benutzt:  $f = \left( \frac{\partial H}{\partial L} \right)_{T, P} + T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P, L}$   
analog (10) → dort  $(\dots)_{T, V}$

Diskussion: (28) erlaubt prinzipiell die Bestimmung der relativen Anteile v. Energie und Entropie zur Gummilasthärte. In Praxis sind genaue Werte von  $\left( \frac{\partial V}{\partial L} \right)_{T, P}$  sehr schwer zu bestimmen.

→ Es gilt:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial p} \right)_{T, L} = \left( \frac{\partial V}{\partial L} \right)_{T, P} = \left( \frac{\partial f}{\partial V} \right)_{T, L} \underbrace{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, L}}_{= V \cdot \beta}$$

intuitiv

$$df \cdot dL \Big|_P \hat{=} dV \cdot dp \Big|_L$$

(28)

$$\frac{f_e}{f} = 1 - \frac{T}{f} \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p,L} - \frac{T}{f} \alpha \left( \frac{\partial f}{\partial p} \right)_{T,L}$$

14

(29)

→

→ F.P. Wolf, G. Allen: Polymer 16, 209 (1975)

$$f = cL_0 (1 - 1^{-2} V/V_0) \quad \lambda = L/L_0$$

$$\frac{f_e}{f} = 1 - \frac{T}{f} \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p,L} - \frac{\alpha \cdot T}{(1 - 3V_0/V - 1)}$$

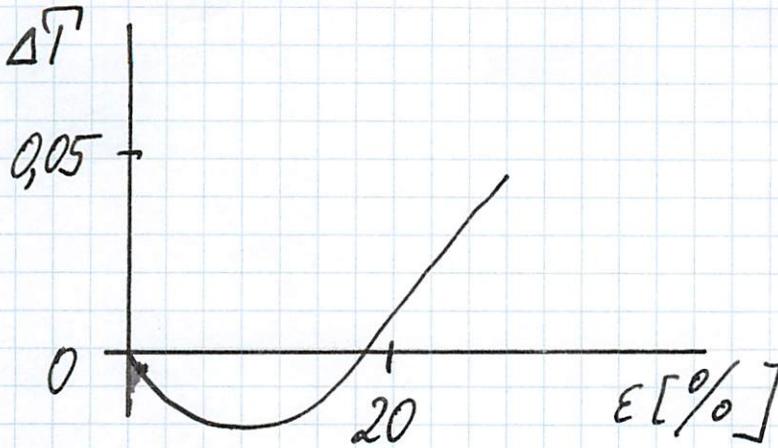
(30)

$$0.88 \leq \lambda \leq 1.70 \quad ; \quad 20^\circ\text{C} \text{ u. } 40^\circ\text{C}$$

Referenztemp. 30°C

NK:  $f_e/f = 0.18 \pm 0.02$

## 2.4. Die adiabatische Inversion (Joule-Effekt)



Temperaturänd. v. Gummi bei adiabatischer (schneller) Dehnung um z. B. Wechsel des Vorzeichens ( $\approx 15 \dots 20\%$ )

geringe Deformationen: ~~Abkühlung~~  
große " : Erwärmung des Gummis

Gewöhnliche Festkörper: stets Abkühlung!

Qualitative Disk. für große Dehnungen:

Adiab. Versteckung  $\rightarrow$  Ordnung  $\rightarrow$  Ausgleich der Ordnung zur Unordnung durch Temperaturerhöhung (d.h.  $S$  bleibt konstant)

$\mathcal{L} \rightarrow \mathcal{H}$

Innere Reibungswärme bei Streckung wird nicht abgegeben ( $dQ = 0$ ), sondern führt zur Temp.-erhöhung!

Handwritten text at the top of the page, possibly a title or header.

Vertical handwritten text on the right side of the page.

Handwritten text in the middle section of the page.

Handwritten text in the lower middle section of the page.

Handwritten text in the lower section of the page.

Handwritten text at the bottom of the page.

1) Änderung d. Temperatur bei adiabatischer Dehnung:

16

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_L \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T \quad (31)$$

+                    -    +                    -  
 $L \uparrow \rightarrow T \uparrow$      $T \uparrow \rightarrow S \uparrow$      $L \uparrow \rightarrow S \downarrow$     bei großen Def.

-                    -    +                    +                    "kleinen"

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_L = \frac{T}{C_L} \quad \text{weil} \quad C_L \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{\delta Q}{\delta T} = \frac{T dS}{dT} = T \frac{\partial S}{\partial T}$$

↓  
Wärmekapazität d. Gummis bei konstanter Länge

1) Mit  $\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = - \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L$  (siehe S. 6)

folgt aus (31)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = \frac{T}{C_L} \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L \quad (32)$$

↑  
Volumenausdehnungskoeffizient

$$f = \frac{NkT}{L_0} (\lambda - \lambda^{-2}), \quad \lambda = 1 + \epsilon = 1 + \epsilon_0 - \frac{\alpha}{3} (T - T_0)$$

$$\lambda = L(T)/L_0, \quad \lambda_0 = L(T_0)/L_0$$

$$\rightarrow \lambda = \lambda_0 - \frac{\alpha}{3} (T - T_0)$$

$$f \approx A \cdot T \left( 3 \left( \epsilon_0 - \frac{\alpha}{3} (T - T_0) \right) \right) \quad \text{grobe Abschätzung}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L = 3A \left( \epsilon_0 - \frac{\alpha}{3} (2T - T_0) \right) \Big|_{T=T_0} = 3A \left( \epsilon_0 - \frac{\alpha}{3} T_0 \right)$$

$$\underline{T = T_0}, \text{ z.B. } 300\text{K} \rightarrow \alpha T_0 \approx 0,21$$

Änd. d. Temp. bei Verstreckung:

$$\Delta T = \int_{L_0}^{L_0 \lambda} \left( \frac{\partial T}{\partial L} \right)_S dL \approx \frac{T_0}{C_L} 3A \int_0^{\epsilon_0} \left( \epsilon_0^2 - \frac{\alpha T_0}{3} \right) d\epsilon_0 \quad (33)$$

$$\Delta T = \frac{T_0}{C_L} 3A \left\{ \frac{\epsilon_0^2}{2} - \frac{\alpha T_0}{3} \epsilon_0 \right\} \quad (34)$$

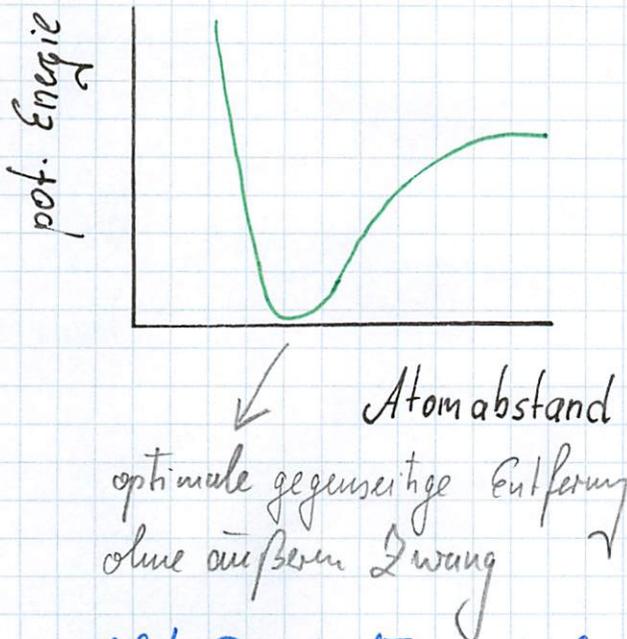
$$\left\{ \dots \right\} = 0 \text{ für } \epsilon_0 \approx \frac{2}{3} \alpha T_0 \approx 0,14 \quad (35)$$

≈ 14%

- 1) bei kleinen Dehnungen wird elastischer Anteil vergleichbar mit dem hochelast. Anteil
- 2) bei schneller Dehnung reicht Zeit nicht aus, daß die Moleküle die innere Reibung überwinden und gestreckte Konformationen annehmen. Die Deform. ist deshalb Anfangs vorwiegend elastisch und mit einer Änderung des Abstandes zwischen den Atomen verbunden. Dabei nimmt die Entropie zu u. die Temp. nach (33) ab.

2.5. Rolle der inter- und intramolekularen inneren Energie

a) intermolekulare Wd. : van der Waals - Kräfte zwischen den Segmenten der Polymere



~≙ Kräfte ähnlicher Art wie diejenigen, die das Volumen einer gewöhnlichen niedermolekularen Flüssigkeit bestimmen.

globale Berücksichtigung durch

Inkompressibilitätsbedingung:  $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$

(36)

$\lambda_i$  = Dehnverhältnisse in  $i$ -Richtung :  $\lambda_x^2 \lambda_y^2 \lambda_z^2 = V/V_0$

.) Gee, Elliot, Lippmann : Gummiprobe unter Dehnkraft  $f$  sei isotrop kompressibel unter hydrostatischem Druck; d.h. Streckung in lin. Dimension ist gleich für alle Richtungen.

$\partial V/V = 3 \partial L/L$

$\left( \frac{\partial \ln L}{\partial \ln V} \right)_{f,T} = 1/3$

(37)

a) Flory: anisotrope Kompressibilität

$$\left( \frac{\partial \ln L}{\partial \ln V} \right)_{f,T} = \frac{1}{\lambda^3 + 2}$$

Bei kleinen Dehnungen  
ist Gummi isotrop  
Kompressibel!

19

(38)

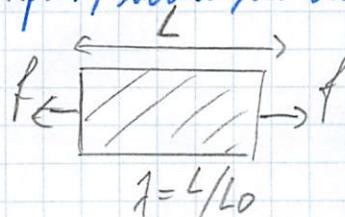
b) intramolekulare Wd.

Flory, J.P.: Berücksichtigung d. inneren Energie, die mit den  
Konformationen d. Makromoleküle verknüpft ist

und aus den Energiebarrieren bei d. Rotation  
um die Bindungen innerhalb einer einzelnen Kette resultiert.

→ innerer Energiebeitrag zur Spannung (Kraft), selbst bei der Beachtung  
des konstanten Volumens.

$$f = \frac{NkT}{L_0} (\lambda - \lambda^{-2})$$



$$\Rightarrow f = \frac{NkT}{L_0} \frac{\langle r_i^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} (\lambda - \lambda^{-2})$$

(39)

$\langle r_i^2 \rangle$  = mittlerer ( $\langle \rangle$ ) quadr. Endabstand  
der Netzwerkkette im undeformierten  
Zustand



$\langle r_0^2 \rangle$  = mittl. quadr. Endabstand d. freien Kette  
in gleichmolekularer Umgebung

$\langle r_0^2 \rangle$  ist eine unabh. statistische Eigenschaft d. freien Kette und  $T$ -abhängig.

20

$\langle r_i^2 \rangle$  wird durch das Volumen des Ketzenortes bestimmt, das von der Temp. abhängt. ( $\langle r_i^2 \rangle \sim V_0^{2/3}$ )

aus  $f_e = f - T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,L}$  folgt  $f_e = f T \cdot \frac{d \ln \langle r_0^2 \rangle}{dT}$

$$\frac{f_e}{f} = T \cdot \frac{d \ln \langle r_0^2 \rangle}{dT}$$

→ Interpretation im Rotationsisomerenmodell (RIS) (40)  
(s.z. B. Flory - book  
bzw. Mark, J. E., RCT  
46 (3), 1973, 593-618)

- Energieeffekte resultieren aus intra mol. Ww.  
•  $f_e/f$  nicht durch lokale Umgebung oder intermol. Kräfte beeinflusst.

### c) Experimentelle Bestimmungen v. $f_e/f$

Allen, G. et al. (1963)

•  $(\partial f / \partial T)_{V,L}$  direkt gemessen, und über

$$(\partial f / \partial T)_{V,L} = (\partial f / \partial T)_{P,L} + (\partial f / \partial P)_{T,L} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,L}$$

Thermischer Druckkoeffizient

gemessen

(41)

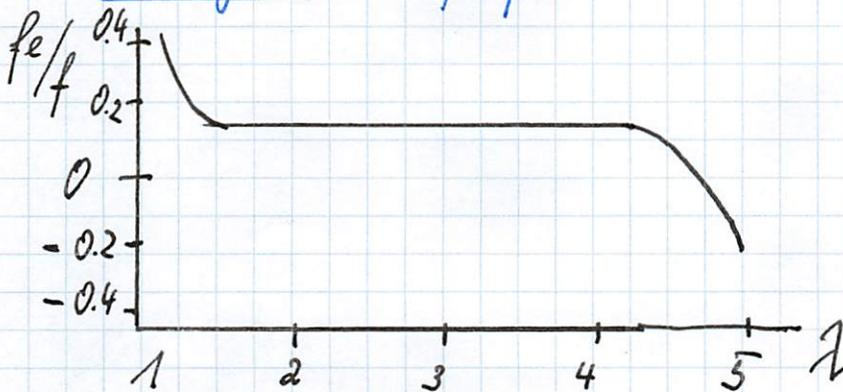
·) Kraft-Temp. - Messung bei konst. Druck

$$f_e/f = -T \left[ \frac{\partial \ln(f/T)}{\partial T} \right]_{p, L} - \alpha T / (\lambda^3 - 1) \quad (42)$$

Therm. Expansionskoeff.  $\alpha = \left( \frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p$

·) Naturkautschuk:  $f_e/f \approx 0.1 \dots 0.2$  (nach Methode)

·) Roe, Krigbaum, Ciferri, Shen et al.  
Dehnungsabh. v.  $f_e/f$ :



- Kristallisation bei  $\lambda \geq 3,5$

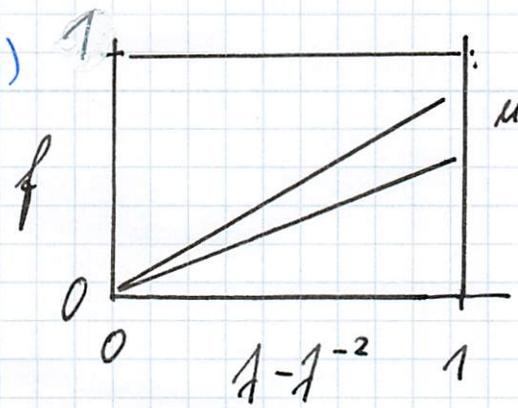
-  $f_e/f < 0$  : intramolek. Kräfte sind abstoßend!

Beispiel PE: sterische Behinderungen zwischen den H-Atomen an benachbarten C-Atomen

→ gestreckte (planare) Form hat geringere Energie als die "gauche"-Form.

-  $\lambda \geq 1$  : extreme Empfindlichkeit des berechneten  $f_e/f$  gegenüber kleinen Meßfehlern!

•) Shen (1969)



unterschiedl.  
Temp.

↳ Plots linear !

↓  
 $f_e/f$  dehnungsunabh.

•)  $f_e/f$  (vgl. (40)) unabh. vom Quellmittel

↳ intramol. Ursprung

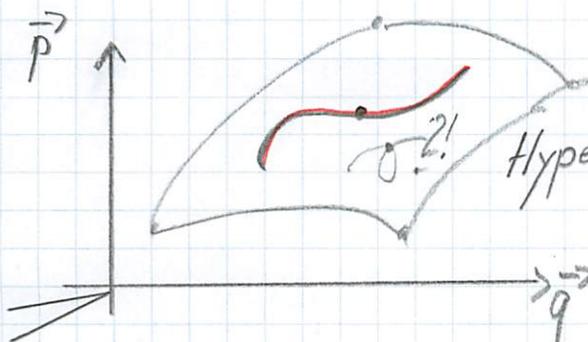
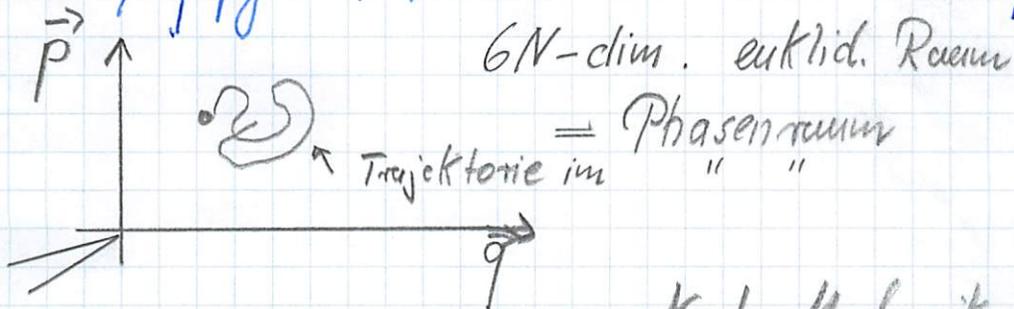
Exkursion → Statistische Mechanik / Thermodynamik

Klassische Statistik:  $N$  (punktf.) Teilchen ( $f = 3N$ )  
klassische Mechanik

Mikrozustand:  $(\vec{q}, \vec{p}) = (\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$   
 $6N (= 2f)$  Komponenten  
 $(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$

Makrozustand:  $T, p, V$  (oder  $\rho$ -Dichte)

⇒ Wahrscheinlichkeitsdichte der Mikrozustände, d.h. relative Häufigkeit während d. zeitl. Evolution:  $S(\vec{q}, \vec{p}, t)$



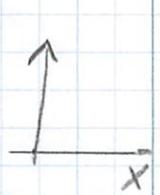
Kl. Mech.  
Hamiltonsche kanonische  
Gleichungen.

•)  $(\vec{q}, \vec{p})$ -Raum :  $\Gamma$ -Raum

E2

$\mu$ -Raum  $\hat{=}$  Phasenraum eines Teilchens  
6 dim. eukl. Raum

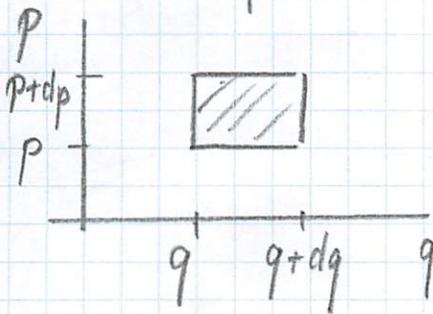
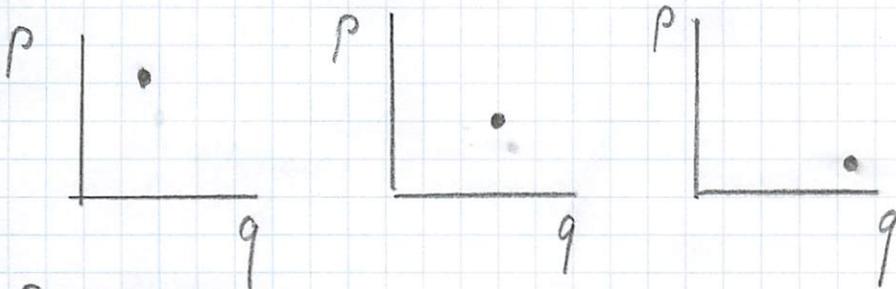
•) Eindim. harmon. Oszillator:  $\dim(\mu) = 2$



$$H(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U_N(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)$$

①

Gibbs'sches Ensemble (statistisches Ensemble)



No Kopien (copies)

Phase Space density!

Phasenraumdichte (Wahrscheinlichkeitsdichte)

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}, t) = \frac{dN}{d\mathcal{E}} \cdot \frac{1}{N_0}$$

$N_0 (-\infty) =$  Gesamtzahl Phasenraumpunkte  
 $dN =$  Phasenraumpunkte in  $d\mathcal{E}$

$\rho d\mathcal{E} \hat{=}$  Wahsch., ein beliebig herausgegriffenes System im mech. Zustand  $\mathcal{E}(\vec{q}, \vec{p}) = \mathcal{E}(\vec{q}+d\vec{q}, \vec{p}+d\vec{p})$  zu finden!

②

E3

$$d\epsilon = \prod_{i=1}^N d\vec{q}_i d\vec{p}_i = \prod_{i=1}^N \prod_{\alpha=1}^3 dq_i^\alpha dp_i^\alpha$$

$$\int \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) d\epsilon = 1$$

N gleiche Teilchen → Vertauschen zweier Teilchen erzeugt keinen neuen Zustand

③

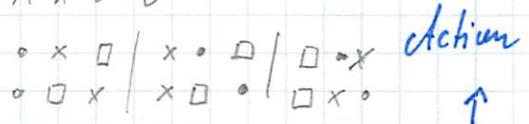
$$\frac{1}{N!} \int \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) d\epsilon = 1$$

Jeder Mikrozustand entspricht  $N!$  unterschiedlichen Phasenpunkten.

4

dimensioniertes Phasenraumvolumen

$$3! = 1 \cdot 2 \cdot 3 = 6$$



$$d\epsilon = \frac{d\epsilon}{h^{3N}}$$

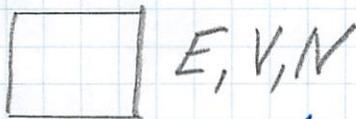
$h =$  Plancksche Konstante (Wirkungsquantum)  
 $\approx 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

$\Delta p \cdot \Delta q \approx h$  W. Heisenberg! 1901 geb. 1925/26

$$\int \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) d\Gamma = 1 \quad d\Gamma = \frac{\prod d\vec{q}_i d\vec{p}_i}{N! h^{3N}} = \frac{d\Omega}{N! h^{3N}}$$

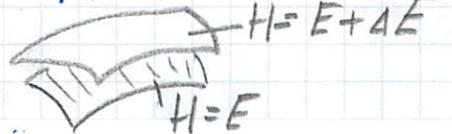
5

Mikrokanonische Verteilung (Ensemble)

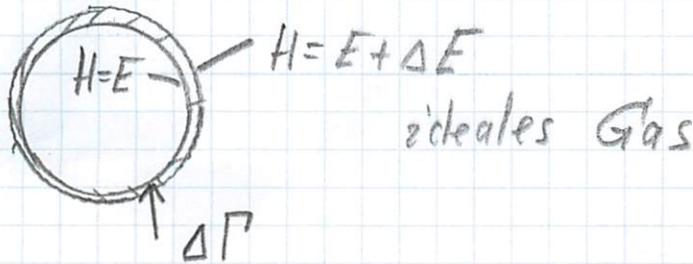


Unschärfe d. Energie

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \begin{cases} 1/\Delta\Gamma & \text{für } E \leq H(\vec{q}, \vec{p}) \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$



6

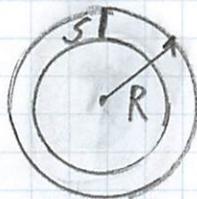


$$\Delta\Gamma = \int d\Gamma$$

$$E \leq H \leq E + \Delta E$$

$\hat{=}$  Zunahme d. Phasenraumes  
beim Anwachsen d. Energie von  
 $E$  auf  $E + \Delta E$

7



Volumen Kugelschale:

$$V_s = V(R) - V(R-s)$$

$$= C_N (R^N - (R-s)^N) \quad C_3 = \frac{4}{3}\pi$$

$$= V(R) \left(1 - \left(\frac{R-s}{R}\right)^N\right) = V(R) \left[1 - \left(1 - \frac{s}{R}\right)^N\right]$$

$$\left. \begin{array}{l} s/R \ll 1 \\ N \gg 1 \\ N \propto 10^{20} \end{array} \right\} \Rightarrow \left(1 - \frac{s}{R}\right)^N \approx e^{-(s/R) \cdot N}$$

$$V_s = V(R) \left(1 - e^{-(s/R) \cdot N}\right)$$

$\rightarrow$  Wenn  $s$  wesentlich größer  $R/N$ , so  $V_s \approx V(R)$

~~Ideales Gas~~

Entropie:

$$S = k \cdot \ln \Gamma$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K } \rho$$

$$\Gamma = \frac{\Omega}{N! h^{3N}}$$

Ideales Gas



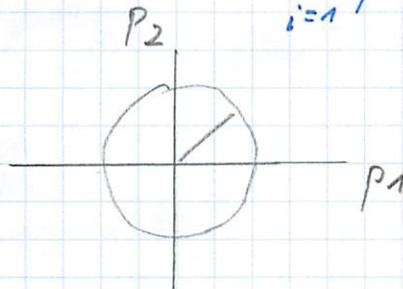
$$H(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

$$\begin{aligned} p_1^1, p_1^2, p_1^3 &\rightarrow p_1, p_2, p_3 \\ p_2^1, p_2^2, p_2^3 &\rightarrow p_4, p_5, p_6 \\ &\vdots \\ &\text{etc} \end{aligned}$$

$$\Gamma(E, N, V) = \int_{H \leq E} d\Gamma = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N \cdot \int \dots \int dp_1 \dots dp_{3N}$$

$$\Gamma(E, N, V) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int_{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq 2mE} \dots \int dp_1 \dots dp_{3N}$$

Volumen einer 3N-dim. Kugel vom Radius  $\sqrt{2mE}$



2-dim. Kugel:  $p_1^2 + p_2^2 = r^2$   
 $r = \sqrt{2mE}$

$$\int_{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq 2mE} \dots \int = C_{3N} \cdot (2mE)^{\frac{3N}{2}}$$

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} \approx \frac{\pi^{n/2}}{(\frac{n}{2})!}$$

$$\rightarrow \Gamma(E, N, V) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}$$

10

(11)

$$N! \approx N^{N+\frac{1}{2}} e^{-N} \sqrt{2\pi}$$

Stirling'sche Formel  
für  $N \gg 1$

E6

$$\log N! \approx N \cdot \log N - N$$

→

$$\begin{aligned} S/k &= N \cdot \log V - N \log h^3 - \log N! + \frac{3N}{2} \log E \\ &\quad + N \log (2\pi m)^{3/2} - \log \left(\frac{3}{2}N\right)! \\ &= N \cdot \log V - N \log h^3 - N \log N + N + N \frac{3}{2} \log E \\ &\quad + N \log (2\pi m)^{3/2} - \frac{3}{2} N \log \left(\frac{3}{2}N\right) + \frac{3}{2} N \end{aligned}$$

$$S = k \cdot N \left\{ \log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{E}{\frac{3}{2}N} + \log \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2} \right\}$$

12

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = N \cdot k \frac{3}{2} \frac{1}{E} \rightarrow$$

$$E = \frac{3}{2} N \cdot k T$$

13

kalorische Zustandsgleichung

$$P/T = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{N \cdot k}{V} \rightarrow$$

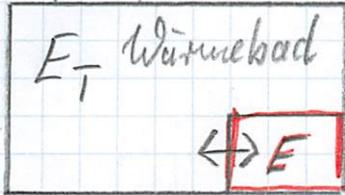
$$p \cdot V = N \cdot k T$$

14

thermische Zustandsgleichung

## Kanonische Verteilung

System ist nichtisoliert und geschlossen!



$\longleftrightarrow$  Wärmeaustausch

Note: + Teilchenaustausch

$\rightarrow$  großkanonisches Ensemble

$$E_0 = E_T + E, \quad E \ll E_T = E_0 - E$$

$$\Delta E/E \rightarrow 0$$

Gesamtsystem   $\hat{=}$  mikrokanon. Ensemble

System E: kanonische Verteilungsfunktion

$$\rho(q,p) = \mathcal{Z}^{-1} \exp\left\{-\frac{H(q,p)}{kT}\right\}$$

$$= e^{(F-H)/kT}$$

15

$$\int \rho(q,p) d\Gamma = 1$$

$$\mathcal{Z} = e^{-F/kT} = \int e^{-\frac{H(q,p)}{kT}} d\Gamma$$

$$= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\frac{H(q,p)}{kT}} dq^{\rightarrow} dp^{\rightarrow}$$

16

$$F(T, V, N) = -kT \ln \mathcal{Z}$$

17

Exercise:

ES

$$F = E - T \cdot S = E + T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

S	E (= U)	V
H	<del>X</del>	F
P	G	T

$$E = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right) = F - kT \left( \frac{\partial F}{\partial kT} \right)$$

$$= F - \theta \frac{\partial F}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial (1/\theta)} \left( \frac{F}{\theta} \right) = -\theta^2 \frac{\partial (F/\theta)}{\partial \theta}$$

$$= -\theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} (-\ln Z)$$

$$= \theta^2 \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \theta} = \frac{\theta^2}{Z} \int \frac{H(p, q)}{\theta^2} e^{-\frac{H(p, q)}{\theta}} d\Gamma$$

$$= \int \rho(p, q) H(p, q) d\Gamma = \overline{H}$$

$$E (= U) \equiv \overline{H}$$



Physikalisch korrekt.  
Innere Energie = Mittelwert d. Hamiltonianer

Gas:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U_N(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)$$

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_1^2 / 2m kT} dp_1 \right)^{3N} \cdot$$

$$\int e^{-U_N(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) / kT} d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N$$

18

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

E9

$$Z = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3N/2} \frac{Q_N}{N!}$$

19

$$Q_N = \int e^{-\mathcal{U}_N} d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N$$

≡ Konfigurationsintegral  
(Konformationsintegral)

$\left. \begin{array}{l} \mu_N = 0 \text{ in } V: Q_N = V^N \\ \mu_N = \infty \text{ Rand} \end{array} \right\} \text{id. Gas}$

↓  
Polymere

Freie Energie:

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \left(\frac{Q_N}{N!}\right) + 3NkT \ln \lambda$$

20

$$\lambda = h / \sqrt{2\pi m kT}$$

de Broglie  
Wellenlänge

" $\lambda \sim T^{-1/2}$ "

Thermodyn. Größen:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = + \frac{kT}{Q_N} \frac{\partial Q_N}{\partial V} = \frac{kT}{V^N} N \cdot V^{N-1}$$

$$p \cdot V = NkT \quad (=14)$$

Thermische Zustandsgleichung 21

$$E = - (kT)^2 \frac{\partial}{\partial (kT)} \left(\frac{F}{kT}\right) = \frac{3NkT}{2} + \frac{(kT)^2}{Q_N} \frac{\partial Q_N}{\partial (kT)}$$

22

$$E = \frac{3}{2} NkT \quad \text{id. Gas}$$

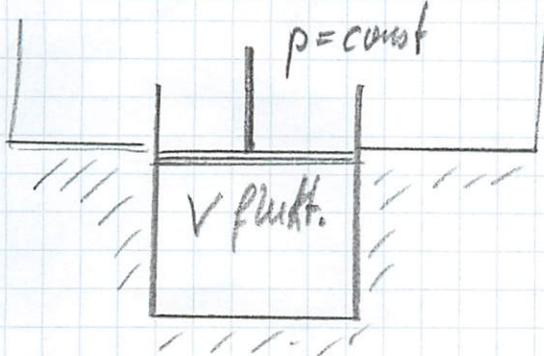
kinetische Zustandsgl.

$$S = -k \int \ln \rho(\vec{p}, \vec{q}) \cdot \rho(\vec{p}, \vec{q}) = -k \ln \rho$$

(23)

Entropie ist Mittelwert des log. d. Wahrscheinlichkeitsdichte

Isober-Isothermes Ensemble:  $T, p, N$

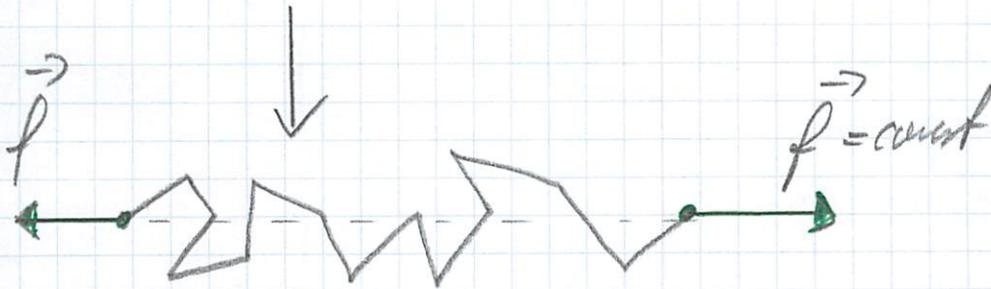


System im Wärmebad bei  
const. äußerem Druck  $p$   
u. veränderlichem Volumen  $V$

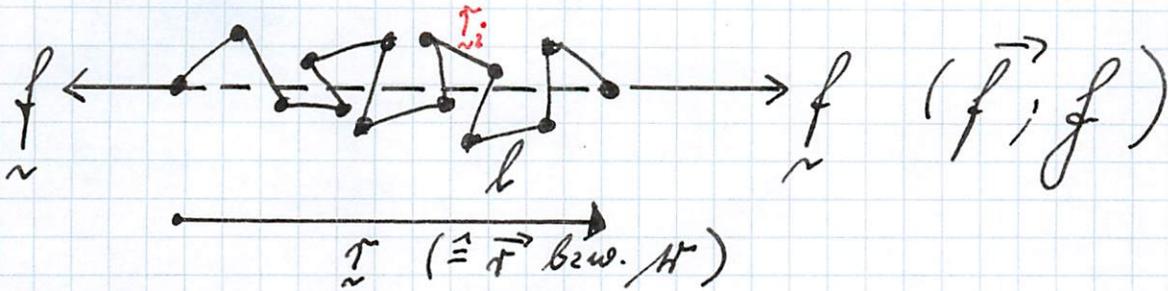
$F \rightarrow$  freie Enthalpie  $G = F + pV$

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}, V) = \exp\left\{ \frac{G - pV - H(\vec{q}, \vec{p})}{kT} \right\}$$

$$e^{-G/kT} = \int_0^\infty dV \int d\vec{q} d\vec{p} e^{\frac{-pV - H}{kT}}$$



### 3. Die Entropie einer Einzelkette - Statistisch Mechanisches Modell



Annahme: konstante Dehnkraft  $f = \text{const.}$

→ ungeordnete Wärmefluktuationen d. Kettenenden ( $\vec{r}$ ) um mittlere Lage.

→ unabh. thermodyn. Parameter:  $f, T$

(isotherm - iso force - Ensemble)

(Gas: isotherm - isobares - Ensemble)

freie Enthalpie (free Gibbs energy)

$$G(f, T) = U - T \cdot S - f \cdot \vec{r} \quad (1)$$

$-f \cdot d\vec{r} = +\delta A$  = infinit. Arbeit d. Systems gegen äußere Kräfte  
In Gas theorie:  $= -p dV$

$$dU = T \cdot dS - \delta A = T \cdot dS + f \cdot d\vec{r}$$

$$dG = -S dT - \vec{r} \cdot d\vec{f} = -S dT - (r_x df_x + \dots)$$

$$\boxed{r_x = - \left( \frac{\partial G}{\partial f_x} \right)_T \quad \text{etc}} \quad (2)$$

$$G(\underline{f}, T) = -kT \ln Z(\underline{f}, T) \quad (3) \quad 24$$

kanonische Verteilung für (isobar) isoforce-isothermes Ensemble.

$$Z(\underline{f}, T) = \int \exp \left\{ - \frac{H(\Gamma) - \underline{f} \cdot \underline{\tau}}{kT} \right\} d\Gamma \quad (4)$$

$\Gamma \hat{=} \begin{matrix} \text{Impulse} \\ \text{Lagen (Koord.)} \end{matrix}$

- potentielle Energie aller Konformationen gleich (= const.)  
 $\rightarrow$  frei drehbare Segmente

$$d\Gamma \sim d\underline{p}_1^3 \dots d\underline{p}_N^3 \cdot d\underline{r}_1^3 \dots d\underline{r}_N^3$$

$$d^3 p \hat{=} dp_x dp_y dp_z$$

$$d^3 \underline{r}_i = \cancel{dx_i dy_i dz_i} = l^2 \sin \theta_i d\theta_i d\varphi_i$$

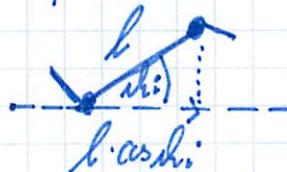
Raumelemente

$$|\underline{r}_i| = l = l^2 d\omega_i$$

- Integration über Impulse

$$Z(\underline{f}, T) = G l^{2N} \int \dots \int \exp \left\{ + \underline{f} \cdot \underline{\tau} / kT \right\} d\omega_1 \dots d\omega_N$$

$$\underline{\tau} = \sum_{i=1}^N l \cdot \cos \theta_i$$



$$\underline{f} \cdot \underline{\tau} = \sum_{i=1}^N f \cdot l \cdot \cos \theta_i$$

$$Z = C \cdot l^{2N} \left[ \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \exp\left(\frac{f \cdot l \cdot \cos\theta}{kT}\right) \sin\theta d\theta \right]^N$$

$$Z = (4\pi)^N C \cdot l^{2N} \left( \frac{\sinh(f \cdot l / kT)}{f \cdot l / kT} \right)^N \quad (5)$$

→ thermodyn. Potential:

$$f_x = f, \quad f_y = f_z = 0$$

$$\tau: \quad \tau_x = \tau, \quad \tau_y, \tau_z = 0$$

d.h.  $f, \tau$  entlang x-Achse

$$G = \text{const} - NkT \ln \left[ \frac{\sinh(f \cdot l / kT)}{f \cdot l / kT} \right] \quad (6)$$

$$\tau = - \left( \frac{\partial G}{\partial f} \right)_T = Nl \left\{ \coth(f \cdot l / kT) - \frac{1}{(f \cdot l / kT)} \right\} \quad (7)$$

$$\tau = N \cdot l \cdot \mathcal{L}(f \cdot l / kT)$$

$$\mathcal{L}(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad (8)$$

Langeroin-Funktion

$$f = \frac{kT}{l} \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\tau}{N \cdot l}\right)$$

$$\mathcal{L}^{-1}(x) = 3x + \frac{9}{5}x^3 + \frac{297}{175}x^5 + \dots \quad (9)$$

$$\frac{\tau}{N \cdot l} \rightarrow 1$$

$$\rightarrow f \rightarrow \infty$$

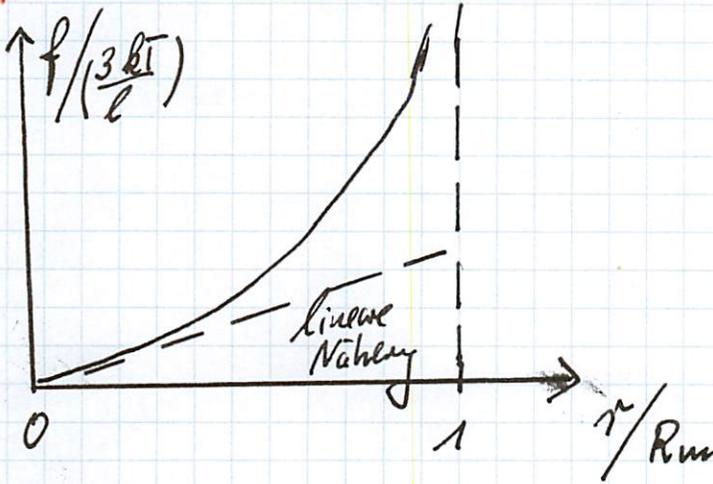
inverse Langeroin-Funktion.

$$y = \mathcal{L}(x) \rightarrow x = \mathcal{L}^{-1}(y)$$

für  $r \ll N \cdot l$  u.  $R_{\text{m}} = N \cdot l$

$$f \approx \frac{3kT}{Nl^2} r = \frac{3kT}{R_{\text{m}} \cdot l} \cdot r$$

$\hat{=}$  Gauß'scher Näherung (10)



Boltzmann-Beziehung für einzelne Kette:

Entropie

$$S = k \cdot \ln p(\vec{r}) = c - k \cdot b^2 \vec{r}^2 \quad (11)$$

$$p(\vec{r}) = \text{Gauß'sche Normalverteilung}$$

$$= \left( \frac{3}{2\pi Nl^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3}{2Nl^2} \vec{r}^2}$$

$$b^2 = \frac{3}{2Nl^2}$$

Freie Energie:

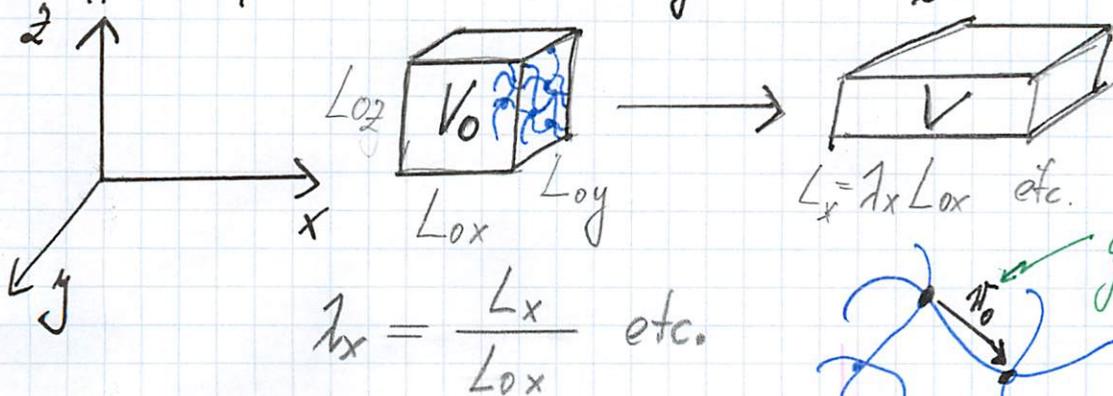
$$F(\vec{r}) = U - T \cdot S(\vec{r}) = U + kT b^2 \vec{r}^2 + c' \quad \vec{r} = (r, 0, 0)$$

$$f = \left( \frac{\partial F}{\partial r} \right)_T = 2kT b^2 r = \frac{3kT}{R_{\text{m}} \cdot l} r \quad (\hat{=} (10)) \quad 12$$

## 4. Die Entropie eines Netzwerkes (heuristiche Betrachtungen)

Annahmen:

1. affine Deformation:  $\vec{r}_0 = (x, y, z) \rightarrow \lambda \vec{r}_0 = (\lambda_x x, \lambda_y y, \lambda_z z)$



2. Deformation ohne Volumenänderung:  $V_0 = V$

Inkompressibilitätsbedingung:  $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$  (1)

Aus Gl. (11) / Kap. 3: Änderung der Entropie bei der Deformation  
einer einzelnen Kette des Netzwerkes

$$\Delta S = -k \frac{3}{2Nl^2} \left\{ (\lambda_x^2 - 1)x^2 + (\lambda_y^2 - 1)y^2 + (\lambda_z^2 - 1)z^2 \right\} \quad (2)$$

Im undeforinierten Zustand sind Polymere stochastisch orientiert.

$$\rightarrow \langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r_0^2 \rangle = \frac{1}{3} Nl^2 \quad (3)$$

( $\hat{=}$  Ensemble mit Mittelwert)

$\sum_i$  über alle  $N_0$  Ketten im Volumen  $V$ :

$$\Delta S = \sum \Delta S = -\frac{1}{2} N_0 k (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (4)$$

3. Alle Deformationszustände besitzen gleiche innere Energie:

$$\rightarrow \Delta U = 0$$

$$\rightarrow \Delta F = -T \cdot \Delta S = \frac{1}{2} N_c kT (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (5)$$

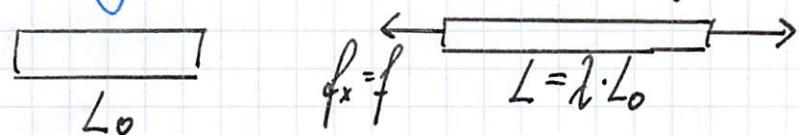
↓ freie Energieänderung = von äußeren Kräften geleistete Arbeit =  $W_{el}$   
bei isothermen reversiblen Prozess

→ Deformationsarbeit / Volumeneinheit (= elastische Energiedichte)

$$w_{el} = \frac{W}{V} = \frac{1}{2} \nu_c kT (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (6)$$

$$\nu_c \equiv \frac{N_c}{V} \quad \text{Netzkettenichte} = \frac{\rho_p \cdot N_A}{M_c}$$

Einfache Dehnung: (tension)  $\lambda_x = \lambda, \lambda_y = \lambda_z = \lambda^{-1/2} \quad (7)$

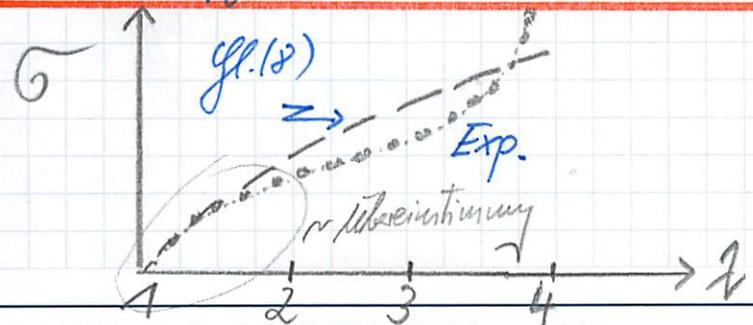


$$w_{el} = \frac{1}{2} \nu_c kT (\lambda^2 + 2/\lambda - 3)$$

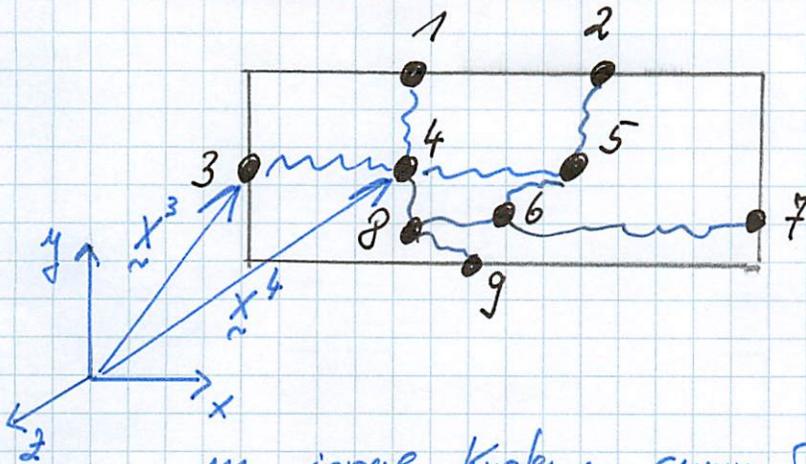
$$\rightarrow f_x = f = \frac{\partial}{\partial L} (\Delta F) = \frac{1}{L_0} \frac{\partial}{\partial \lambda} W_{el}$$

→ Spannung (Nominalspannung):  $f/A_0$  (bezogene Spannung)

$$\sigma_x = \bar{\sigma} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial}{\partial \lambda} W_{el} = \frac{\partial}{\partial \lambda} w_{el} = \nu_c kT (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (8)$$



## 5. Klassische Theorie des Phantomnetzwerkes



$f \geq 3$   
 $m = 4$   
 $r = 5$   
 $n = 9$

$m$  innere Knoten: symm. Fluktuation um Mittelwertskoord. möglich

$r$  Randpunkte: keine Flukt. durch Netzwerktopologie u. Volumen festgelegt

$n$  Netzketten: Gauß-Ketten!

Summationsindex	$\mu$	$i$	$s$	$k, l$	$p, q$
Summationsbereich von 1 bis	3	$m$	$r$	$m$	$m+r$

Freie Energie d. Netzwerkes aus  $n$  Netzketten:

$$F_m = -kT \ln Z_m$$

Mittelwert d. Quadrates der Kette  $i$  im isolierten unvernetzten Zustand

(1)

Zustandsintegral:

$$Z_m = \int \exp \left\{ - \sum_i \frac{3}{2 \langle r_{oi}^2 \rangle} R_i^2 \right\} d\vec{r}$$

(2)

$$R_i^2 = R_{ix}^2 + R_{iy}^2 + R_{iz}^2$$

Quadrat des Kettenendenabstandsvektors

$$d\vec{r} = \prod_{k=1}^m \prod_{\mu=1}^3 dx_{\mu}^k$$

$$= dx_1^1 dx_2^1 dx_3^1 \dots \dots \dots dx_1^m dx_2^m dx_3^m$$

$$\vec{x}^k = (x_1^k, x_2^k, x_3^k) = \text{Ortsvektoren d. inneren Punkte}$$

$k=1, \dots, m$

$$\vec{x}^p = \text{Ortsvektoren aller Knoten, d.h. } p=1, \dots, m+5$$

Damit

$$\sum_i \frac{3}{2 \langle r_{oi}^2 \rangle} \vec{r}_i^2 = \sum_{\mu, p, q} \gamma_{pq} x_{\mu}^p x_{\mu}^q \quad (3)$$

$\gamma_{pq}$  : (symmetrischer) Kirchhoff-Tensor (Matrix)

$$p \neq q: \quad \gamma_{pq} = \begin{cases} -\frac{3}{2 \langle r_{opq}^2 \rangle} & \text{wenn Knoten } p \text{ und } q \\ & \text{durch Kette verbunden} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4)$$

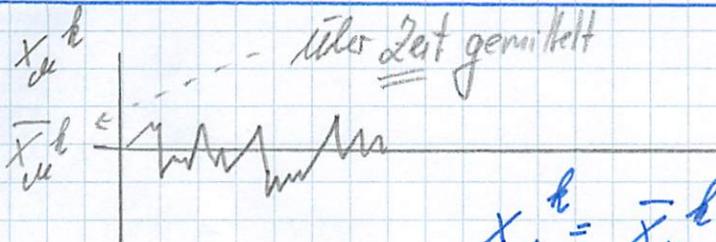
$$p=q: \quad \gamma_{pp} = -\sum_{q(\neq p)} \gamma_{pq} \quad (5)$$

Annahme:  $\langle r_{opq}^2 \rangle = \langle r_o^2 \rangle$  für alle Ketten

$$\|g_{pq}\| = \frac{3}{2 \langle r_0^2 \rangle}$$

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 4 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -1 & 3 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 3 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 3 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \end{vmatrix}$$

Mittelwertskordinaten und Fluktuationen d. inneren Knoten:



$$x_{\mu}^k = \bar{x}_{\mu}^k + M_{\mu}^k \quad (6)$$

↓ Randpunkte flukt. nicht!

→ (3)

$$\sum_{\mu} g_{pq} x_{\mu}^p x_{\mu}^q = \sum_{\mu} (g_{pq} \bar{x}_{\mu}^p \bar{x}_{\mu}^q + g_{pe} x_{\mu}^p M_{\mu}^e + g_{hl} M_{\mu}^h M_{\mu}^l) = 0 \quad (7)$$

Note:  $\frac{\partial Z}{\partial \bar{x}_\mu^k} = 0$ . Dies kann gezeigt werden unter der Annahme, daß die  $\bar{x}_\mu^k$  aufgrund d. symm. Flukt. mit den wahrscheinlichsten Werten  $\tilde{x}_\mu^k$  übereinstimmen. Die  $\tilde{x}_\mu^k$  folgen aus  $Z$  durch die max-Bedingung  $\frac{\partial Z}{\partial \tilde{x}_\mu^k} = 0$ .  
 $\rightarrow$  Gleichungssystem.

mit 
$$\sum_{\mu} \rho_{pq} \bar{x}_\mu^p \bar{x}_\mu^q = \sum_i \frac{3}{2 \langle r_{oi}^2 \rangle} \bar{R}_i^2 \quad (8)$$

erhält man damit aus (2)

$$Z_n = \exp \left\{ - \sum_i \frac{3}{2 \langle r_{oi}^2 \rangle} \bar{R}_i^2 \right\} \cdot \int \exp \left\{ - \sum_{\mu} \rho_{\mu\mu} \mu_\mu^k \mu_\mu^l \right\} d\bar{c} \quad (9)$$

$$d\bar{c} = du_1^1 du_2^1 du_3^1 du_1^2 du_2^2 du_3^2 \dots d\mu_3^m \quad (10)$$

$\rightarrow$  Freie Energie

$$F_n = kT \sum_i \frac{3}{2 \langle r_{oi}^2 \rangle} \bar{R}_i^2 - kT \ln \int \exp \left\{ - \sum_{\mu} \rho_{\mu\mu} \mu_\mu^k \mu_\mu^l \right\} d\bar{c} \quad (11)$$

Annahme: affine Verschiebung d. Randpunkte bei Deformationen.

$$\bar{x}_\mu^s = \lambda_{\mu} \bar{x}_{\mu 0}^s \quad (12)$$

↑ kraftfrei Bezugszustand

Wegen  $\bar{x}_\mu^h = d_\mu^h \bar{x}_\mu^s$

folgt auch für die Mittelwerte der inneren Knoten:

$$\bar{x}_\mu^h = \lambda_\mu \bar{x}_{\mu 0}^h$$

u. für entsprechende  
Differenzen.

(13)

mit  $\vec{R}_i = \vec{R}_i = (R_{xi}, R_{yi}, R_{zi})$

$$R_{xi} = \lambda_x R_{xi0}$$

$$R_{yi} = \lambda_y R_{yi0}$$

⋮

(14)

gilt für ist isotopes Netzwerk:

$$\sum_i \bar{R}_{xi0}^2 = \sum_i \bar{R}_{yi0}^2 = \sum_i \bar{R}_{zi0}^2 = \frac{1}{3} \sum_i \bar{R}_{i0}^2$$

(15)

$$\bar{R}_i^2 = \frac{1}{3} \bar{R}_{i0}^2 \sum_\mu \lambda_\mu^2$$

$\mu=1,2,3$

(16)

$$\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2$$

Freie Energie:

$$F_n = kT \frac{1}{2} \sum_i \frac{\bar{R}_{i0}^2}{\langle \tau_{oi}^2 \rangle} \sum_{\mu=1}^3 \lambda_\mu^2 - kT \ln \int \dots d\vec{r}$$

(17)

Frontfaktor:

$$\langle \bar{R}_{i0}^2 \rangle = \frac{\sum_i \bar{R}_{i0}^2}{n}$$

$$g = \frac{\langle \bar{R}_{i0}^2 \rangle}{\langle \tau_{oi}^2 \rangle}$$

(18)

→

$$F_n = kT \left[ \frac{1}{2} \cdot n \cdot g \sum_\mu \lambda_\mu^2 - \ln \int \exp \left\{ - \sum_\mu \gamma_\mu u_\mu \right\} d\vec{r} \right]$$

(19)

2 Grenzfälle  
unfixiert

a)  $u_{\mu}^k = 0$

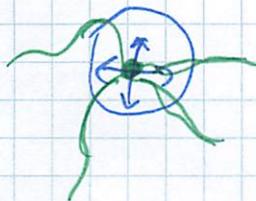
vollständig unterdrückte Fluktuationen  
- affines Phantomnetzwerk -

$$Z = \int \exp\left[-\sum_{\mu} \gamma_{\mu} u\right] d\vec{u} = \left[ \prod_{\mu} \int_{-\infty}^{\infty} L_{\mu} \right]^m$$

$$\ln Z = m \cdot \ln(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3) + \text{const}$$

$$F_0 = kT \left[ \frac{1}{2} m \cdot g \sum_{\mu} \lambda_{\mu}^2 - m \ln(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3) \right] \quad (20)$$

b)  $u_{\mu}^k \neq 0$   $u$  völlig freie unbehinderte Fluktuationen...  
= freiflukt. Phantomnetzwerk  
behinderte Flukt.: Flang + Erman Kästchen



$\circ$  hängt v.  $\lambda_{\mu}$  ab

$$u_{\mu}^k \rightarrow u'_{\mu}^k = C^k_{\mu} u_{\mu}^k \quad \text{Orthogonaltransformation}$$

$\rightarrow$   $\gamma_{kl}$  in Diagonalf orm bringen

$$\rightarrow Z = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\sum_{\mu} \gamma_k (u'_{\mu}^k)^2\right] d\vec{u}$$

$\hookrightarrow$  Eigenwerte des Tensors  $\gamma_{kl}$

$$\gamma_k = 4 \cdot \sin^2\left(\frac{k \cdot \pi}{2(m+1)}\right)$$

$$g = \text{const} = \frac{\pi \pi}{\mu k} \left( \frac{\pi}{\rho k} \right)^{1/2}$$

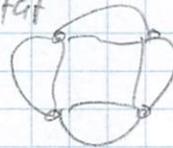
$$f = \frac{2n}{m}$$

mittlere Funktionalität



$$m=4 \quad n=6 \quad f=3$$

$$n = \frac{1}{2} m \cdot f$$



$$m=4 \quad n=8 \quad f=4$$

→ ohne Konstante  $g$ :

$$F_n = kT \frac{1}{2} n \cdot g \sum_{\mu} \lambda_{\mu}^2$$

(21)

Es kann gezeigt werden:

a)  $g=1$

b)  $g = 1 - \frac{2}{f} = \frac{f-2}{f}$

a) affines Netzwerk:  $\Delta F_{el} = F_n - F_n(\lambda_{\mu}=1)$

$$\Delta F_{el} = \frac{1}{2} n kT (I_1 - 3) - n kT \ln (V/V_0)$$

$$\Delta F_{el} = \frac{1}{2} n kT \left[ (I_1 - 3) - 2 \frac{m}{n} \ln I_3 \right]$$

(22)

perfektes Nw.:  $n = \frac{1}{2} m \cdot f \rightarrow \frac{m}{n} = \frac{2}{f}$

$I_1, I_3$  Invarianten Cauchy-Green  
Tensor

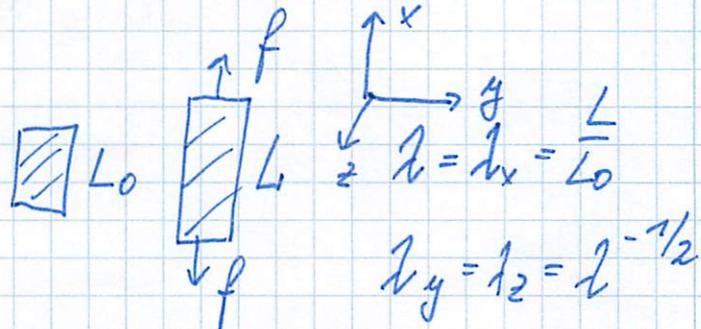
b) frei flukt. Phantomnetzwerk

$$\Delta F_{el} = \frac{1}{2} \cdot m \left(1 - \frac{2}{f}\right) kT (\bar{I}_1 - 3)$$

(23)

mech. Spannung

$$G = \left( \frac{\partial \Delta F_{el} / V}{\partial \lambda} \right)_{T, V}$$



(24)

$$= \frac{1}{2} \frac{m}{V} kT \cdot g \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right)$$

$$= \frac{m}{2} \frac{RT}{V} g (\lambda - \lambda^{-2})$$

$\frac{m}{2} \hat{=} \text{Mole Netzketten / Vol.}$

Young'scher Modul:

$$E = \left. \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=0}$$

$$E = \frac{d}{d\varepsilon} \left( \frac{m}{2} RT \cdot g (1 + \varepsilon - (1 - 2\varepsilon + \dots)) \right)$$

$$= \frac{d}{d\varepsilon} (3 \frac{m}{2} g RT \cdot \varepsilon) = \underline{\underline{3 \frac{m}{2} g RT}} \quad (25)$$

Schubmodul:  $G = \frac{E}{2(1 + \nu_{\text{Poisson}})} \approx \frac{E}{3}$  wg.  $\nu_{\text{Poisson}} \approx \frac{1}{2}$

$$\sigma(\lambda) = G(\lambda - \lambda^{-2})$$

37  
(26)

nicht-Hooke'sche Spannungs-Dehnungs-Beziehung  
(neo-Hooke), d.h.  $\sigma \sim \epsilon$  nur bei kleinen  
Deformationen

Merke auch:  $G \equiv \lim_{\lambda \rightarrow 1} \frac{\sigma(\lambda)}{(\lambda - \lambda^{-2})} \equiv \lim_{\lambda \rightarrow 1} \sigma_M$  (27)

$\sigma_M \hat{=}$  Mooney-stress

$$G = \frac{\rho R T}{M_c}$$

Wie groß ist  $M_c$  [g/mol]?

$$\left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot \text{K} \cdot \frac{1}{\text{g/mol}} \right] = \left[ 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] = [\text{MPa}]$$

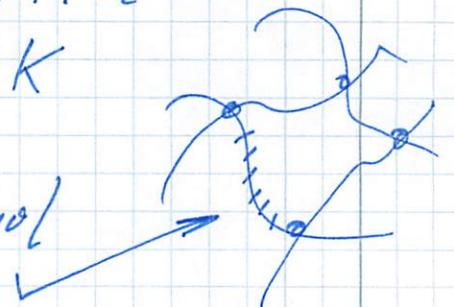
$$R = 8,314 \cdot 10^3 \text{ J K}^{-1} \text{ kmol}^{-1}$$

z.B.:  $E = 1 \text{ N/mm}^2 = 10^6 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ MPa}$

$$\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3, \quad T = 298 \text{ K}$$

$$\rightarrow M_c = \frac{3 \rho R T}{E} \approx 7433 \text{ g/mol}$$

Naturkautschuk / Zahl d. stat. Segmente:  $\frac{M_c}{M_s} = \frac{7433}{122} \approx 60$

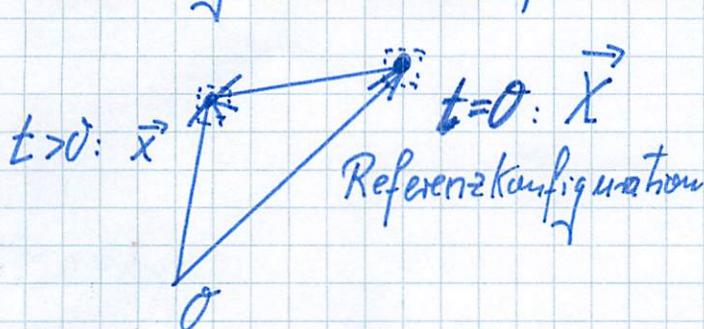


# 6. Phänomenologie d. hochelastischen Deformation

3P

(~ Rivlin, et al.)

## Dehn-Energie-Funktion für Elastomere



$$\vec{x} = \vec{x}(\vec{X}, t)$$

$$\vec{x} = (x_i) \quad i = 1, 2, 3$$

$$\vec{X} = X_\mu \quad \mu = 1, 2, 3$$

Deformationsgradientenmatrix:

$$\underline{g} = \parallel g_{ij} \parallel = \parallel x_{i,\mu} \parallel \equiv \parallel \frac{\partial x_i}{\partial X_\mu} \parallel \quad (1)$$

Material elastisch; Deformation isotherm

→ Dehnenergie-Funktion  $w_{el}$  = freie Energie pro Volumen; in der Referenzkonfig.)

- )  $w_{el}$  ist Funktion von  $\underline{g}$ , d.h. der 9 Größen  $x_{i,\mu}$
- ) Drehung läßt  $w$  unverändert
- ) ⇒  $w$  hängt von  $\underline{g}$  über die sechs unabh. Elemente

ab.  $\underline{C}$  nur des symmetrischen Cauchy Deformationsmatrix  $\underline{C}$

$$\underline{C} = \parallel C_{\alpha\beta} \parallel = \parallel x_{i,\mu} x_{i,\nu} \parallel = \underline{g}^T \underline{g} \quad (2)$$

← komponentenweise Matrix



## Die transponierte Matrix

Die *Transponierte* einer  $m \times n$ -Matrix  $A = (a_{ij})$  ist die  $n \times m$ -Matrix  $A^T = (a_{ji})$ , das heißt zu

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix}$$

ist

$$A^T = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{m1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{1n} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix}$$

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \\ 5 & 6 \end{bmatrix}$$

Animation zur Transponierung der Matrix A

die Transponierte. Man schreibt also die erste Zeile als erste Spalte, die zweite Zeile als zweite Spalte usw. Die Matrix wird sozusagen an ihrer Hauptdiagonale  $a_{11}, a_{22}, \dots$  „gespiegelt“.

Beispiel:

$$\begin{pmatrix} 1 & 8 & -3 \\ 4 & -2 & 5 \end{pmatrix}^T = \begin{pmatrix} 1 & 4 \\ 8 & -2 \\ -3 & 5 \end{pmatrix}$$

Es gelten die folgenden Rechenregeln:

$$(A + B)^T = A^T + B^T$$

$$(c \cdot A)^T = c \cdot A^T$$

$$(A^T)^T = A$$

$$(A \cdot B)^T = B^T \cdot A^T$$

$$(A^{-1})^T = (A^T)^{-1}$$

Die transponierte Matrix wird gelegentlich auch gestürzte Matrix genannt.

1) Material isotrop:  $\rightarrow W$  hängt vom  $\underline{\underline{C}}$  über die drei Invarianten  
 $I_1, I_2, I_3$  ab:

$$I_1 = \text{Sp } \underline{\underline{C}} \quad ; \quad I_2 = \frac{1}{2} \left[ (\text{Sp } \underline{\underline{C}})^2 - \text{Sp } \underline{\underline{C}}^2 \right] \quad ; \quad I_3 = \det \underline{\underline{C}} \quad (3)$$

d.h.  $W = W(I_1, I_2, I_3)$  (4)

2) Material inkompressibel:  $I_3 = 1 \rightarrow W_{el} = W_{el}(I_1, I_2)$  (5)

3)  $\underline{\underline{C}}$  ist reelle symmetrische Matrix  $\rightarrow$  Hauptachsenwerte reell!  
und (wegen der Form  $\underline{\underline{C}} = \underset{\underline{\underline{g}}}{\underset{\underline{\underline{g}}}{\mathbf{g}^T \mathbf{g}}}$ ) positiv:  $\mu_1^2, \mu_2^2, \mu_3^2$

$$\det | \underline{\underline{C}} - \Lambda \mathbf{1} | = 0$$

$$\rightarrow \Lambda^3 - I_1 \Lambda^2 + I_2 \Lambda - I_3 = 0$$

Lösung:  $\Lambda = \mu_1^2, \mu_2^2, \mu_3^2$

Definiere positive Werte von  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$  durch  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$   
d.h.  $\lambda_1 = |\mu_1|$  etc.

$$\begin{aligned} I_1 &= \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad ; \quad I_2 = \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2 + \lambda_1^2 \lambda_2^2 \\ I_3 &= \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 = (V/V_0)^2 \end{aligned} \quad (6)$$

$$I_3 = 1 \rightarrow I_2 = \lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2} + \lambda_3^{-2} \quad (7)$$

Allg. Ansatz: ( $\sim$  ingenieurmäßige Beobachtungen)

$$W_{el} = \sum_{l,m} C_{l,m} (\bar{I}_1 - 3)^l (\bar{I}_2 - 3)^m \quad (8)$$

Einfachste Näherung:

$$\begin{aligned} W_{el} &= C_{10} (\bar{I}_1 - 3) + C_{01} (\bar{I}_2 - 3) \\ &= C_1 (\bar{I}_1 - 3) + C_2 (\bar{I}_2 - 3) \end{aligned} \quad (9)$$

Mooney-Rivlin-Gl.

Mooney, 1940

Spezialfall:  $m=0, l=1$  ( $C_{01}=0$ )

$$\begin{aligned} W_{el} &= C_1 (\bar{I}_1 - 3) \quad \hat{=} \text{freie Energiedichte d. klass. Netzwerke} \\ &= C_1 (1^2 + 2/1 - 3) \quad \text{für uniax. def.} \end{aligned}$$

$$\vec{\sigma} = \frac{dW_{el}}{d\lambda} = 2C_1 (1 - \lambda^{-2})$$

$$\vec{\sigma} = 2C_1 \equiv G \quad (\text{wg. Gl. (26)}) \quad (10)$$

$$\vec{\sigma} = \frac{1}{2} G (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

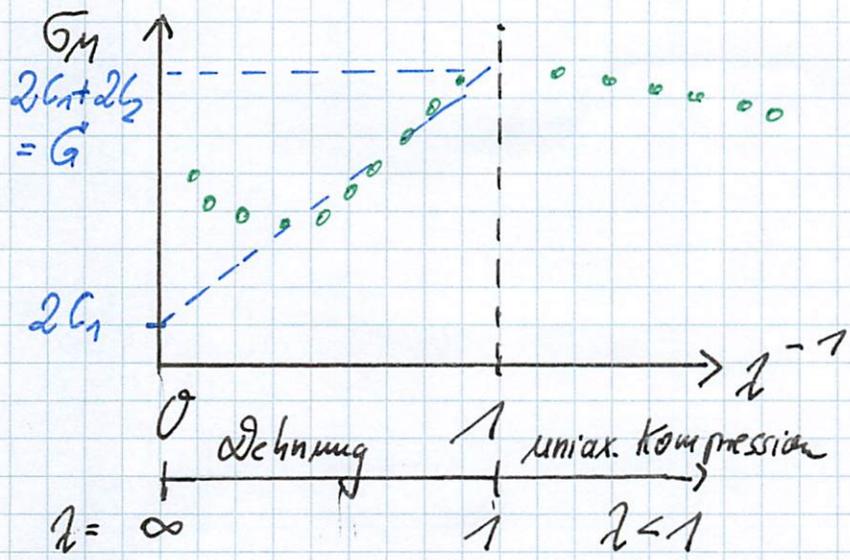
MR-Gleichung für uniaxiale Deformationen:

aus (9)

$$\vec{\sigma}(\lambda) = 2C_1 (1 - \lambda^{-2}) + 2C_2 (1 - \lambda^{-3}) \quad (11)$$

Mooney-Plot:

$$\bar{\sigma}_M(\lambda) \equiv \frac{\bar{\sigma}(\lambda)}{\lambda - \lambda^{-2}} = 2C_1 + 2C_2 \cdot \frac{1}{\lambda} \quad (12)$$

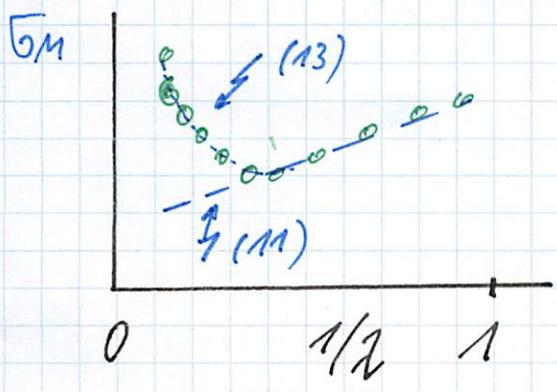


$$G = \lim_{\lambda \rightarrow 1} \bar{\sigma}_M$$

Gl. (8) + Terme  $C_{10}, C_{01}, C_{20}$  in uniax. Deform.:

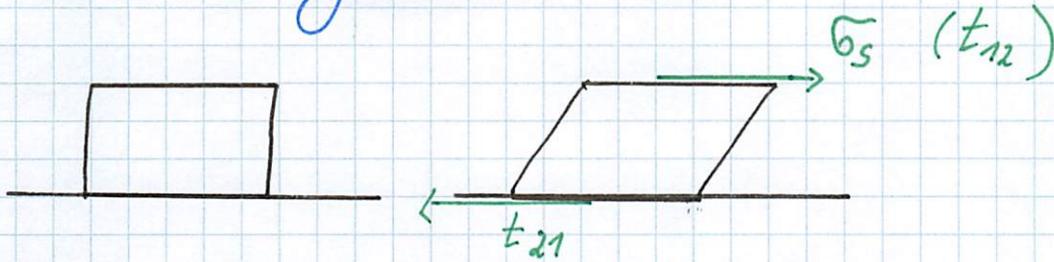
$$\bar{\sigma} = (C_1 + C_2 \cdot \lambda^{-1} + C_3 \lambda^2) (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (13)$$

mit  $C_1 = 2(C_{10} - 6C_{20})$   
 $C_2 = 2(4C_{20} + C_{01})$   
 $C_3 = 4C_{20}$



→ Naturkautschuk

## Einfache Scherung (simple shear)



$$\lambda_1 = \lambda, \quad \lambda_2 = 1, \quad \lambda_3 = 1/\lambda \quad (\hat{=} \text{biax. Dehnung})$$

$$\underline{I}_1 = 3 = \underline{I}_2 = 3 = \lambda^2 + \lambda^{-2} - 2 = \gamma^2$$

$$\underline{\gamma} = \lambda - \lambda^{-1} \quad \text{Scherdehnung}$$

$$\rightarrow \text{Scherspannung: } \bar{\sigma}_s = \frac{dW_{el}}{d\underline{\gamma}} = \frac{\partial W_{el}}{\partial \underline{I}_1} \frac{\partial \underline{I}_1}{\partial \underline{\gamma}} + \frac{\partial W_{el}}{\partial \underline{I}_2} \frac{\partial \underline{I}_2}{\partial \underline{\gamma}} \quad (9)$$

$$\bar{\sigma}_s = 2 (G_1 + G_2) \cdot \underline{\gamma} \quad (14)$$

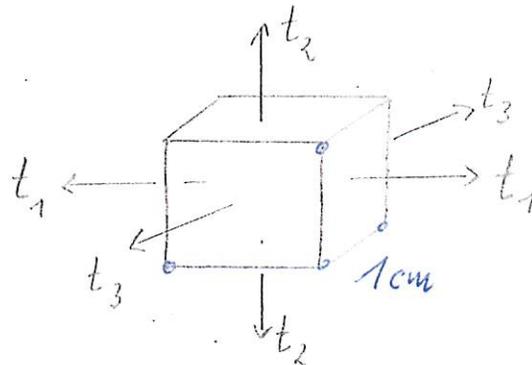
Hooke'sches Gesetz ( $\bar{\sigma}_s \sim \underline{\gamma}$ ) bei Scherung

Kapitel 7

Wahre mechanische Spannung und Normalspannung

$t_1, t_2, t_3$

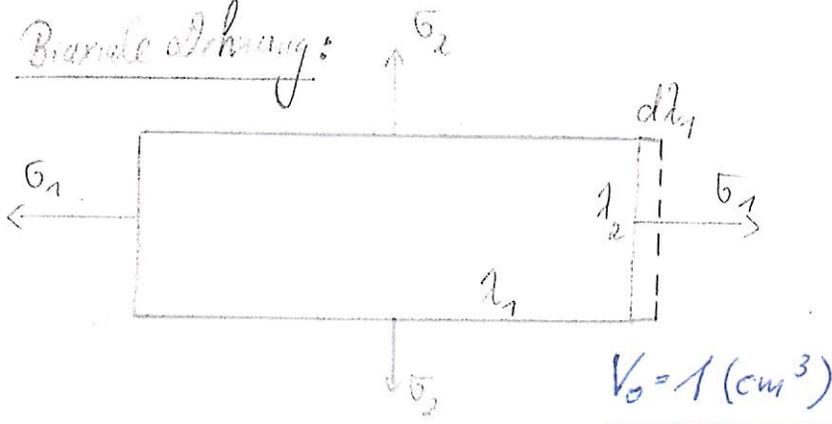
$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$



$$t_1 = \frac{\sigma_1}{\lambda_2 \lambda_3} = \lambda_1 \sigma_1$$

$$\vdots \quad (1)$$

Brande Dehnung:



$\sigma_3 = t_3 = 0$

$\lambda_2 = \text{constant}$

7. 10) S. 40

$$w_{el} = \frac{1}{2} G \left( \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \frac{1}{\lambda_1^2 \lambda_2^2} - 3 \right) \quad (2)$$

dW<sub>el</sub> = Vermehrte Arbeit:

$$dW = d(w_{el} \cdot V) = dw_{el} = \sigma_1 \cdot d\lambda_1$$

$$dW = \left( \frac{\partial w_{el}}{\partial \lambda_1} \right) d\lambda_1 = G \left( \lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^3 \lambda_2^2} \right) d\lambda_1 \quad (3)$$

$$\frac{\partial w_{el}}{\partial \lambda_1} = \sigma_1$$

$$\rightarrow t_1 = \lambda_1 \bar{\sigma}_1 = G \left( \lambda_1^2 - \frac{1}{\lambda_1^2 \lambda_2^2} \right) = G (\lambda_1^2 - \lambda_3^2)$$

analog f.  $t_2$

d.h.

$$t_1 = G (\lambda_1^2 - \lambda_3^2), \quad t_2 = G (\lambda_2^2 - \lambda_3^2), \quad t_3 = 0 \quad (4)$$

hydrostat. Zugdehnung  $+p$  (neg. hydrostat. Druck  $-p$  zur Wahrung der Volumenkonstanz)

$$t_1 = G (\lambda_1^2 - \lambda_3^2) + p, \quad t_2 = G (\lambda_2^2 - \lambda_3^2) + p, \quad t_3 = p \quad (5)$$

(mich. Spannungen bis auf belieb. hydrostat. Druck  $p$  eindeutig bestimmbar)

$\rightarrow$  nur Druckspannungsdifferenzen bestimmbar.

$$t_1 - t_2 = G (\lambda_1^2 - \lambda_2^2)$$

$$t_2 - t_3 = G (\lambda_2^2 - \lambda_3^2) \quad (6)$$

$$t_3 - t_1 = G (\lambda_3^2 - \lambda_1^2)$$

Einfache Dehnung:  $t_2 = t_3 = 0$ ,  $\lambda_2^2 = \lambda_3^2 = 1/\lambda_1$

$$\rightarrow t_1 = G (\lambda_1^2 - 1/\lambda_1) \quad (7)$$

$$\underline{\underline{\bar{\sigma}_1 = G (\lambda_1 - 1/\lambda_1^2)}}$$

Kapitel 8

## Das Ogden-Material und die Valanis-Landel-Hypothese

allg. Deform.  $\xrightarrow[\text{Rotation}]{\text{geegu.}}$  Reduzierung auf reine Dehnung  
(homogenes pure strain)

Deformation definiert durch  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  (= Hauptachsendehnungen)



Valanis, Landel  
Ogden  
Treloar } → keine Beschränkung auf gerade Potenzen  
in  $\lambda_i$  für  $\lambda_i$ .

$W_{el}$  : symmetrische Fkt. in  $\lambda_i$ , d.h. invariant gg. Permutationen der Indizes 1,2,3.

$$W_{el} = w(\lambda_1) + w(\lambda_2) + w(\lambda_3) \quad (1)$$

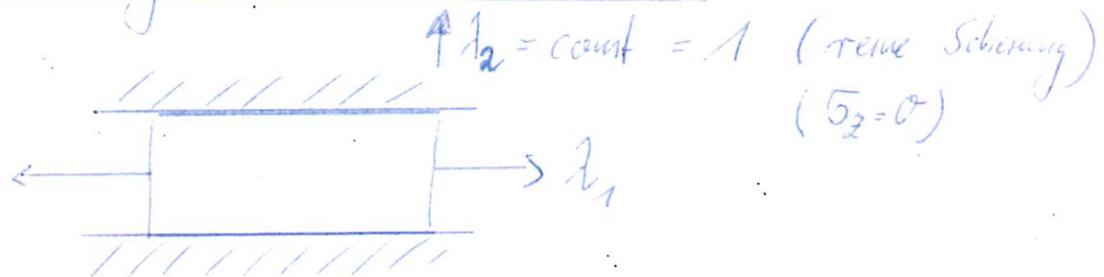
$$\rightarrow t_i = \lambda_i \frac{\partial W_{el}}{\partial \lambda_i} - p = \lambda_i \frac{dw(\lambda_i)}{d\lambda_i} - p = \lambda_i w'(\lambda_i) - p \quad (2)$$

$$t_1 - t_2 = \lambda_1 w'(\lambda_1) - \lambda_2 w'(\lambda_2) \quad (3)$$

mit  $w'(x) = \frac{d}{dx} w(x)$

gl. (3) gilt für alle braune Dehnungspunkte.

Exp. Bestimmung der Form von  $w'(\lambda_1)$ !?



$$(t_1 - t_2)_{\lambda_2=1} = \lambda_1 w'(\lambda_1) - c \quad (4)$$

$$c = w'(1) = \text{konstant}$$

Exp.  $\Rightarrow$   $w' = 2\mu \ln \lambda$  (5)

( $\lambda = 0.35 \dots \lambda = 2.5$  untersucht)

$\mu$  muß Schubmodul  $G$  sein, denn für kleine Deformationen gilt nach (4)  $t_1 - t_2 = 2\mu \epsilon_x$  (Hooke)

Ogden:

$$w(\lambda) = \sum_{p=1}^N \mu_p (\lambda^{\alpha_p} - 1) / \alpha_p \quad (6)$$

$\mu_p, \alpha_p$  ( $p=1, 2, \dots, N$ ) sind Konstanten, mit

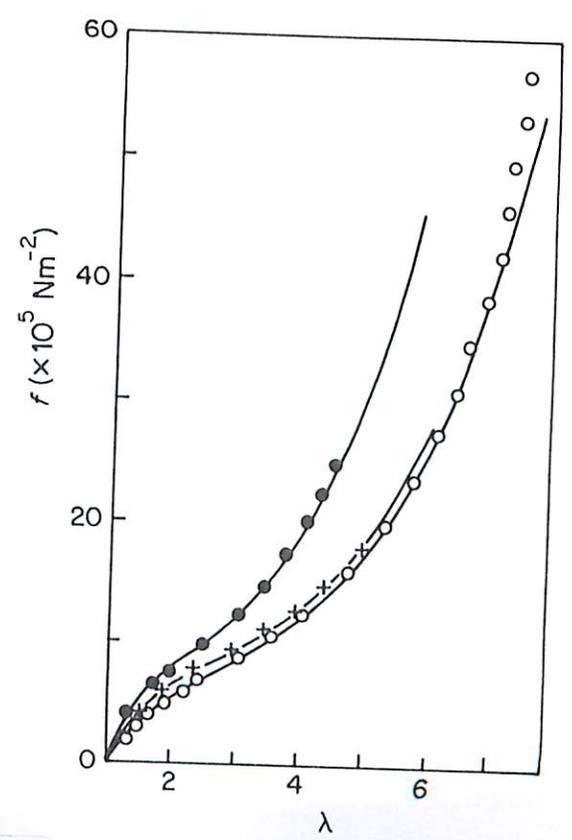
$$\sum_{p=1}^N \mu_p \alpha_p = 2G \quad (7)$$

$$W_{el}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \sum_{p=1}^N \mu_p (\lambda_1^{\alpha_p} + \lambda_2^{\alpha_p} + \lambda_3^{\alpha_p} - 3) / \alpha_p \quad (8)$$

Mooney-Rivlin-Material:  $N=2$ ,  $\alpha_1=2$ ,  $\alpha_2=-2$   
 $\mu_1 = 2C_1$ ,  $-\mu_2 = 2C_2$

Beispiel: Anpassung an exp. Daten (Treloar) für puren. Dehnung, reine Scherung und äquibiaxiale Dehnung

$N=3$ ;  $\alpha_1=1,3$   $\alpha_2=5,0$   $\alpha_3=-2,0$   
 $\mu_1 = 6,2 \cdot 10^5 \frac{N}{m^2}$   $\mu_2 = 1,2 \cdot 10^3 \frac{N}{m^2}$   $\mu_3 = -1 \cdot 10^4 \frac{N}{m^2}$



The three-term Ogden representation (equation (8)) compared with the Treloar data for simple tension,  $\circ$ ; pure shear,  $+$ ; and equibiaxial tension,  $\bullet$ . [Redrawn with permission from Treloar, *Proc. Roy. Soc. A*, 351, 301 (1976) and Ogden, *Proc. Roy. Soc. A*, 326, 565 (1972).]

$\lambda_1$  als Fkt. d. Dehnverhältnisse weniger geeignet für  
allg. Berechnungsverfahren (z.B. FEM)!

Aber:  $\lambda_1$  kann immer durch Rivlin-Formel mit  $(I_1, I_2, I_3)$   
ausgedrückt werden.

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  sind Tripel der positiven Lösungen für  $\xi$  in der Gleichung

$$\xi^6 - I_1 \xi^4 + I_2 \xi^2 - 1 = 0 \quad (\text{Kubische Gl. für } \xi^2)$$

Für realistische Werte  $I_1, I_2$  gilt:

$$\lambda_i = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( I_1 + 2(I_1^2 - 3I_2)^{1/2} \cos \frac{1}{3}(\phi + 2\pi i) \right)^{1/2}$$

$$(i=1, 2, 3)$$

mit

$$\phi = \arccos \frac{2I_1^3 - 9I_1I_2 + 27}{2(I_1^2 - 3I_2)^{3/2}}$$

(R. S. Rivlin, K. N. Sawyers, *Transactions of the Society of Rheology* 20:4, 545-557 (1976))

Kapitel 9:

Alternative MaterialgesetzeWesentlich:

(-&gt; FEM)

- o) L.R.G. Treloar: "The Physics of Rubber Elasticity"
- o) R.W. Ogden: Rubber Chemistry and Technology 59, 361 (1986)

5.1. Peng-Landel Modell

(incompressibles Material)

$$w_{el} = E \sum_{i=1}^3 \left( \lambda_i - 1 - \ln \lambda_i - \frac{1}{6} (\ln \lambda_i)^2 + \frac{1}{18} (\ln \lambda_i)^3 - \frac{1}{216} (\ln \lambda_i)^4 \right) \quad (1)$$

! Nur 1 Materialparameter!

PL Verfügbar kommerziell in TEXPAC FE-Programmen5.2. Peng-Modell

$$w_{el} = w(\lambda_1) + w(\lambda_2) + w(\lambda_3) \quad (2)$$

Kein expliziter Ausdruck für  $w(\lambda_i)$  in TEXPACInput: digitalisierte Kurve von  $w'(\lambda_i)$  aus einfachen Zugversuchs

↙ Sehr häufig verwendet.

5.3. Yeoh-Modell (Aufgefüllte Vulkanrate)

Rubb Chem. u. Techn. 63 (1990) 5

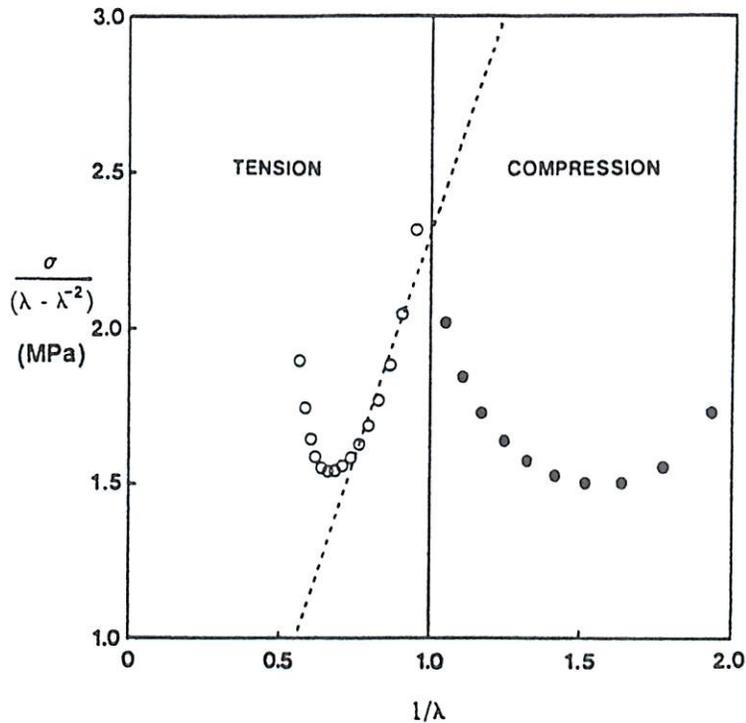


Fig. 1

$$W_{el} = C_{10} (I_1 - 3) + C_{20} (I_1 - 3)^2 + C_{30} (I_1 - 3)^3$$

→ kubische Gleichung ohne den Term  $\sim (I_2 - 3)$ .

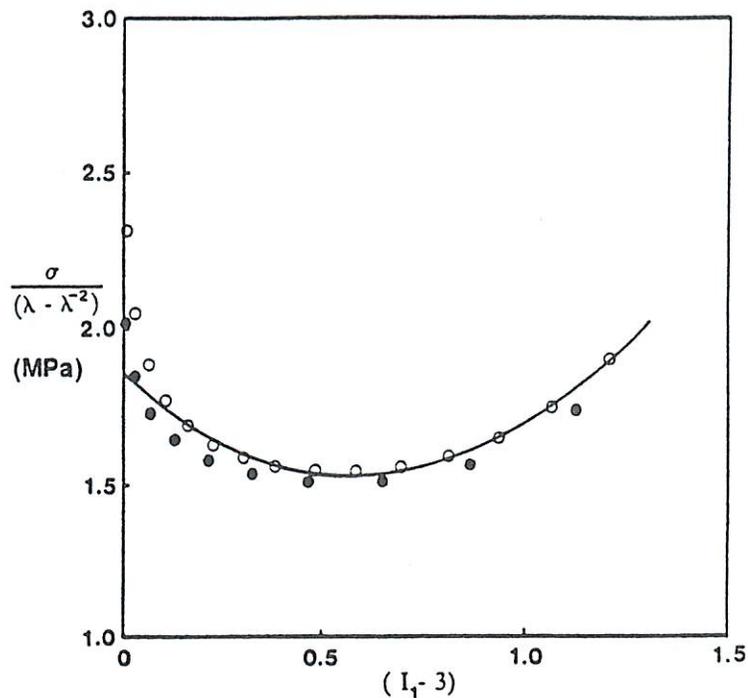
Uniaxiale Dehnung u. Kompression

$$\frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} = 2 \left( \frac{\partial W_d}{\partial I_1} + \frac{1}{\lambda} \frac{\partial W_d}{\partial I_2} \right) \quad (4)$$

Mooney:  $\bar{\sigma}_M = (2C_1 + 2C_2 \frac{1}{\lambda})$

mit Gl. (3):

$$\bar{\sigma}_M \equiv \frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} = 2C_{10} + 4C_{20}(I_1 - 3) + 6C_{30}(I_1 - 3)^2 \quad (5)$$



—Tensile and compressive data from Figure 1 replotted against  $(I_1 - 3)$ ; O, tension; ●, compression. Line is Equation (5) fitted to the tensile data.

Fig. 2

## 10. Quellverhalten von Netzwerken (Swelling)



Wir betrachten zunächst nicht den Quellprozess (Kinetik) selbst, sondern die Beziehung zwischen Quellung u. mech. Eigenschaften.

Quellgleichgewicht: *freie Enthalpieänderung hinsichtlich weiterer Zugabe an Lösungsmittel ist Null:*

$$\Delta G = \Delta G_m + \Delta G_{el} = 0 \quad (1)$$

$$\Delta G = \frac{\partial G}{\partial n_1} \quad n_1 - \text{Zahl d. Mole an Lösungsmittel}$$

$$\Delta G_m = \frac{\partial G_m}{\partial n_1}, \quad \Delta G_{el} = \frac{\partial W_{el}}{\partial n_1} \quad (2)$$

$\Delta G_m$ : freie Lösungsenthalpie d. (unvernetzten) Polymeren  
 $G_m$ : // Mischungsenthalpie

$\Delta G_{el}$ : Änderung d. freien elastischen Energie durch die elastische Expansion des Netzwerkes aufgrund der Absorption von Lösungsmittel

## Flory-Huggins - Theorie:

$$\Delta G_{\text{m}} = RT \left\{ \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \right\} \quad (3)$$

$$\varphi_2 = \frac{V_{\text{pol}}}{V_{\text{pol}} + V_{\text{L6sm}}} = \frac{V_{\text{pol}}}{n_1 \bar{v}_1 + V_{\text{pol}}}$$

$n_1 \rightarrow$  Molzahl an L6sm.  
 $\bar{v}_1 \rightarrow$  molares Volumen

↓  
"letzte  
Verdünnungs-  
wärme"

$$\varphi_2 + \varphi_1 = 1$$

$\chi$  = Flory-Huggins (FH) Wechselwirkungsparameter  
( $\rightarrow$  energetische Wechselwirkungen // beschreibt  
Abweichung vom ideal-athermischen Verhalten)

$\chi < 1/2$  atherm. L6sm.

$\chi = 1/2$   $\Theta$ -L6sm.

$\chi > 1/2$  schlechtes Lösungsmittel

$$\chi = \chi(T, p, \dots) > 0$$

$$\chi = \chi_{\text{segment/L6sm}} - \frac{1}{2} (\chi_{\text{segm./segm.}} + \chi_{\text{L6sm/L6sm}})$$

$$\chi = \alpha + \frac{\beta}{T}$$

↓ Entropie -

↓ Enthalpieanteil

$\chi \uparrow$  if  $T \uparrow$

Für konstanten Druck-Prozess (isobare Zustandsänderung)

$$\Delta G = \Delta F + p \Delta V$$

$$\Delta G_{el} = \frac{\partial G_{el}}{\partial n_1} = \frac{\partial (F_{el})}{\partial n_1} = \frac{\partial W_{el}}{\partial n_1} = \frac{\partial W_{el}}{\partial v_2} \frac{\partial v_2}{\partial n_1}$$

$$W_{el} = N_c kT \left[ \frac{1}{2} A (3 v_2^{-2/3} - 3) - B \ln v_2^{-1} \right]$$

wegen  $\Delta F_{el} = N_c kT \left[ \frac{1}{2} A \sum_{\mu=1}^3 (\lambda_{\mu}^2 - 1) - B \sum_{\mu=1}^3 \ln \lambda_{\mu} \right]$

$$\frac{\partial W_{el}}{\partial v_2} = N_c kT \left[ -A v_2^{-5/3} + B v_2^{-1} \right]$$

$$\frac{\partial v_2}{\partial n_1} = \frac{\partial}{\partial n_1} \frac{V_{pol}}{M_1 \bar{v}_1 + V_{pol}} = - \frac{V_{pol}}{V^2} \bar{v}_1 = - \frac{\bar{v}_1}{V_{pol}} \cdot v_2^2$$

$$\Delta G_{el} = \frac{N_c}{V_{pol}} kT \bar{v}_1 (A v_2^{1/3} - B v_2)$$

$$\frac{N_c}{V_{pol}} \equiv v_c = \frac{N_A \cdot \rho_{pol}}{M_c} \quad \text{Netzkettenlänge}$$

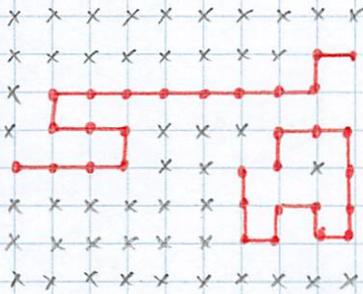
$$\Delta G_{el} = \frac{\rho_p R T}{M_c} \bar{v}_1 \left[ A v_2^{1/3} - B v_2 \right] \quad (4)$$

→ aus Gl. (1) S. 52:

$$\ln(1 - v_{2,eq}) + v_{2,eq} + \chi v_{2,eq}^2 = - \frac{\rho_p \bar{v}_1}{M_c} (A v_{2,eq}^{1/3} - B v_{2,eq}) \quad (5)$$

Flory-Rehner-Gleichung:  $v_{2,eq}$  messen  
→  $M_c$

Ableitung von Gl. (3): Flory-Huggins



x Lösungsmittelmoleküle ( $N_1$ )

o Polymersegmente ( $N_s \cdot N_2$ )

Segment pro Polymer      Zahl der Polymere

$N = N_1 + N_s \cdot N_2$       Gitterplätze

$z$  - Koordinationszahl d. Gitters (Zahl der nächsten Nachbarn)

→  $l-1$  Polymere seien auf dem Gitter platziert

$\mathcal{V}_l$  Möglichkeiten der Platzierung des  $l$ -ten Polymeres

→  $\mathcal{V}_1, \mathcal{V}_2, \dots, \mathcal{V}_{N_2}$  :  $\hat{=}$  Möglichkeiten, alle  $N_2$  Polymere zu platzieren.

Annahmen: Polymere sind alle äquivalent → man kann die Konformationen nicht unterscheiden, die durch Permutation der Polymere erreicht werden.

→ Gesamtzahl an Platzierungsmöglichkeiten:

$$W = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=1}^{N_2} \mathcal{V}_i \tag{1}$$

Überlegungen zu  $\mathcal{V}_l$  ( $l$ -tes Polymer):

1.) Möglichkeiten, das 1. Segment des  $l$ -ten Polymeres zu platzieren:  $N - N_s(l-1)$   
= Zahl der unbesetzten Gitterplätze

2.) Das 2. Segment kann auf einem der 2 leeren Nachbarplätze platziert werden.

Wahrscheinlichkeit, dass ein Nachbarplatz frei ist (Näherung):

$$\frac{\text{unbesetzte Plätze}}{N} = \frac{N - N_s(l-1)}{N} = 1 - \frac{N_s(l-1)}{N}$$

→  $2 \left[ 1 - \frac{N_s(l-1)}{N} \right]$  Möglichkeiten, das 2. Segment des  $l$ -ten Polymeres zu platzieren. (3)

3.) Das 3. Segment kann auf leerem Platz neben 2. Segment platziert werden. Ein Platz ist aber bereits besetzt durch das erste Segment. →

$(2-1) \left[ 1 - \frac{N_s(l-1)}{N} \right]$  Möglichkeiten, das 3. Segment des  $l$ -ten Polymeres zu platzieren. (4)

4.) Das 4. Segment kann auf leerem Platz neben erstem 5. platziert werden. Wir vernachlässigen diese Möglichkeit. → Situation ähnlich wie für drittes Segment.

$$\rightarrow \mathcal{V}_l = N \left( 1 - \frac{N_s(l-1)}{N} \right)^{N_s} \cdot 2(2-1)^{N_s-2} \cdot \frac{1}{2} \quad (5)$$

↑  
Da keine Festlegung, von welchem Ende des Polymeres ist start.

1) Gl. (5) in (1):

$$W = \frac{2^{N_2} (2-1)^{N_2} (N_2-2)}{N_2! 2^{N_2}} \cdot N^{N_2} \prod_{i=1}^{N_2} \left[ 1 - \frac{N_5 (i-1)}{N} \right]^{N_5} \quad 53c$$

\_\_\_\_\_

Nebenrechnung 1

$$W = \frac{2^{N_2} (2-1)^{N_2} (N_2-2)}{N_2! 2^{N_2}} \cdot N^{-(N_5-1)N_2} \left\{ N_5^{N_2} \frac{(N/N_5)!}{(N_1/N_5)!} \right\}^{N_5} \quad (6)$$

$$A = N^{N_2} \prod_{i=1}^{N_2} \left[ 1 - \frac{N_5 (i-1)}{N} \right]^{N_5}$$

$$= N^{-N_2(N_5-1)} N^{+N_2 N_5} \prod_{i=1}^{N_2} \left( 1 - \frac{N_5 (i-1)}{N} \right)^{N_5}$$

$$= N^{-N_2(N_5-1)} \prod_{i=1}^{N_2} \left( N \left[ 1 - \frac{N_5 (i-1)}{N} \right] \right)^{N_5}$$

$$= N^{-N_2(N_5-1)} \prod_{i=1}^{N_2} [N - N_5 (i-1)]^{N_5}$$

$$= N^{-N_2(N_5-1)} \prod_{i=1}^{N_2} [N + N_5 - i N_5]^{N_5} = N^{-N_2(N_5-1)} \prod_{i=1}^{N_2} \left\{ N_5 \left[ \frac{N}{N_5} + 1 - i \right] \right\}^{N_5}$$

$$= N^{-N_2(N_5-1)} N_5^{N_5 \cdot N_2} \prod_{i=1}^{N_2} \left[ \frac{N}{N_5} + 1 - i \right]^{N_5}$$

$$= \left[ \prod_{i=1}^{N_2} \left( \frac{N}{N_5} + 1 - i \right) \right]^{N_5}$$

$$\Rightarrow = \left[ \frac{(N/N_5) \cdot (N/N_5 - 1) \cdot \dots \cdot (N/N_5 - (N_2 - 1)) \cdot \dots \cdot (N/N_5 - N_2) \cdot (N/N_5 - (N_2 + 1)) \cdot \dots \cdot 1}{N_1/N_5 \cdot (N_1/N_5)!} \right]^{N_5}$$

$$\rightarrow A = N^{-N_2(N_S-1)} \frac{N_S \cdot N_2}{N_S} \left\{ \frac{(N/N_S)!}{(N_1/N_S)!} \right\}^{N_S}$$

;) aus Gl. (6) errechnet sich die Entropie der Lösung:

$$S(N_1, N_2) = k \cdot \ln W \quad (7)$$

mit Hilfe der Stirling'schen Formel

$$x! \approx x^x e^{-x} \quad \text{für } x \gg 1$$

$$\rightarrow \ln x! \approx \ln(e^{x \ln x - x}) = x \ln x - x \quad x \gg 1$$

erhält man:

$$S(N_1, N_2) = N_2 k \ln \frac{2(2-1)^{N_S-2}}{2 \cdot e^{N_S-1}} - k \left\{ N_1 \ln \frac{N_1}{N} + N_2 \ln \frac{N_2}{N} + N \cdot \ln N \right\} \quad (8)$$

Nebenrechnung 2

$$\begin{aligned} \log W &= N_2 \log \frac{2(2-1)^{N_S-2}}{2} - \log N_2! - N_2(N_S-1) \log N + \\ &+ N_S \log \left\{ N_S^{N_2} \frac{(N/N_S)!}{(N_1/N_S)!} \right\} \\ &= N_2 \log \frac{2(2-1)^{N_S-2}}{2} - (N_2 \log N_2 - N_2) - N_2(N_S-1) \log N \\ &+ N_S \left\{ N_S \cdot N_2 \cdot \log N_S + \frac{N}{N_S} \cdot \log \frac{N}{N_S} - \frac{N}{N_S} - \frac{N_1}{N_S} \log \frac{N_1}{N_S} + \frac{N_1}{N_S} \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= N_2 \log \frac{2(2-1)^{N_5-2}}{2} - N_2 \log N_2 + N_2 - N_2 N_5 \log N + N_2 \log N \\
 &+ N_2 \cdot N_5 \log N_5 + N \log \frac{N}{N_5} - N - N_1 \log \frac{N_1}{N_5} + N_1 \\
 &\quad \underbrace{N_2 \cdot N_5 = N - N_1} //
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= N_2 \log \frac{2(2-1)^{N_5-2}}{2} - N_2 \log N_2 + N_2 - N \log N + N_1 \log N \\
 &+ N_2 \log N + N_2 N_5 \log N_5 + N \log N - N \log N_5 - N \\
 &- N_1 \log N_1 + N_1 \log N_5 + N_1
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= N_2 \log \frac{2(2-1)^{N_5-2}}{2} - N_1 \log N_1 + N_1 \log N - N_2 \log N_2 \\
 &+ N_2 \log N + \underbrace{(N_2 N_5 + N_1 - N)}_{=0} \log N_5 + N \log N \\
 &+ N_1 + N_2 - N
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &\underbrace{\hspace{10em}} \\
 &= -N_2 (N_5 - 1) \\
 &= N_2 \log e^{-(N_5 - 1)}
 \end{aligned}$$

$$= N_2 \log \frac{2(2-1)^{N_5-2}}{2 \cdot e^{N_5-1}} - \left\{ N_1 \cdot \log \frac{N_1}{N} + N_2 \log \frac{N_2}{N} \right\} + N \log N$$


---

## Mischungsentropie

= Entropie d. Lösung - Entropie vor der Mischung

$$\Delta S_m' = S(N_1, N_2) - S(0, N_2) - \underbrace{S(N_1, 0)}_{= 0}$$

$$= S(N_1, N_2) - S(0, N_2)$$

$$= -k N_1 \ln \frac{N_1}{N} - k N_2 \ln \frac{N_2}{N} + k N_2 \ln \frac{N_2}{N_2 \cdot N_2}$$

$$= -k \left[ N_1 \ln \frac{N_1}{N} + N_2 \ln \frac{N_2}{N} + N_2 \cdot \ln N_2 \right]$$

$$\Delta S_m' = -k \left[ N_1 \ln \frac{N_1}{N} + N_2 \ln \frac{N_2 \cdot N_2}{N} \right] \quad (9)$$

$$\Delta S_m' = -k (N_1 \ln v_1 + N_2 \ln v_2) \quad (10)$$

$v_1, v_2 \hat{=} \text{Volumenanteile}$

→ Mischungsentropie bezgl. d. Lösungsmittelkomponente:

$$\Delta S_m = \frac{\partial}{\partial n_1} \Delta S_m' = \frac{\partial}{\partial N_1} \Delta S_m' \cdot N_A \quad ; \quad N_1 = \overset{\substack{\uparrow \\ \text{Mole}}}{n_1} \cdot \overset{\substack{\uparrow \\ \text{Avogadrozahl}}}{N_A}$$

$$\Delta S_m = -k \cdot N_H \frac{\partial}{\partial N_1} \left[ N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_S \cdot N_2} + N_2 \ln \frac{N_S \cdot N_2}{N_1 + N_S \cdot N_2} \right] \quad 539$$

$$\Delta S_m = -k \left[ \ln(1 - v_2) + \left(1 - \frac{1}{N_S}\right) v_2 \right] \cdot N_H$$

für 1 Mol:

$$\Delta S_m = -R \left[ \ln(1 - v_2) + \left(1 - \frac{1}{N_S}\right) v_2 \right] \quad (11)$$

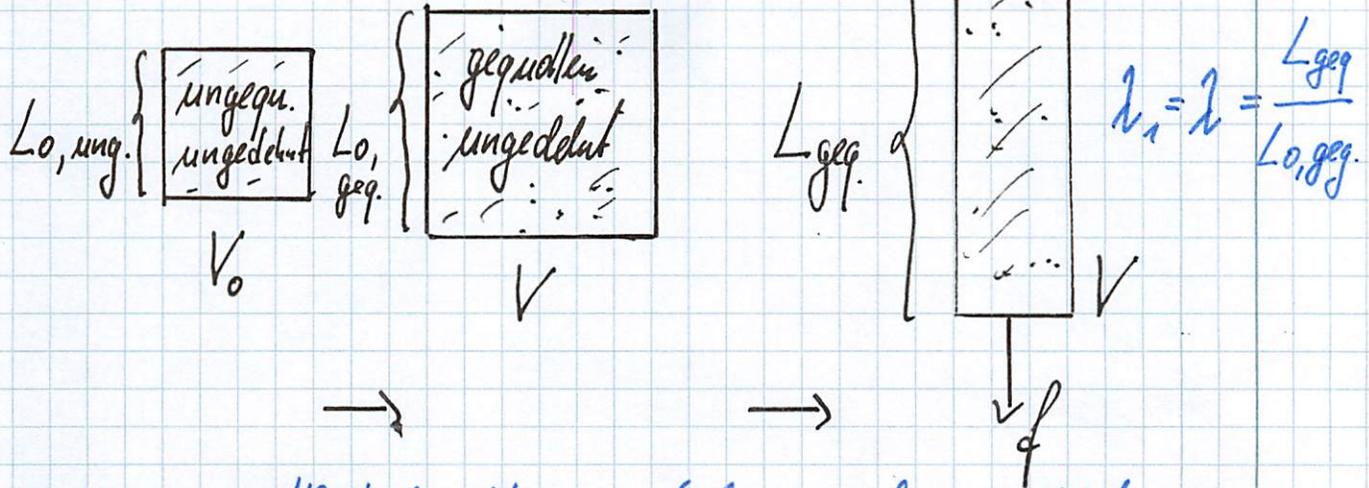
$$N_S \gg 1 \rightarrow N_S^{-1} \approx 0$$

Verdünnungsenthalpie:  $\sim \chi v_2^2$  (Huggins)

$$\Delta G_m = RT \left\{ \ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2 \right\} \quad (12)$$

$$\chi = \frac{B \bar{v}_1}{RT} = \frac{\text{Ww. energie d. Polym. mit Lösm.}}{\text{kin. (therm.) Energie } \sim kT}$$

## Mechanische Eigenschaften gequollener Netzwerke



$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ : Hauptachsendehnungen (bezogen auf ungedehnte  
- d.h. spannungsfreie - gequollene Dimensionen)

$$\lambda_1 = \lambda = \frac{L_{geg.}}{L_{0,geg.}}, \quad \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2}, \quad \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = V$$

Dehnkraft  $f$ : bezogen auf gequollenen, ungedehnten Zustand:

$$f = \frac{1}{L_{0,geg.}} \frac{\partial}{\partial \lambda} \Delta F_{el} = \frac{1}{L_{0,geg.}} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left\{ \frac{1}{2} A \cdot \eta \cdot N_c \cdot kT \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \right\} \quad (6)$$

$A = \frac{1}{2}$     $\eta = v_2^{-2/3}$   
 $B = 0$

$\eta$ : Vernetzung bei  $v_2 = 1$ ; Modul bestimmt bei  $v_2 < 1$

$$\eta = \frac{\langle R_0^2(v_2) \rangle}{\langle R_0^2(1) \rangle} = v_2^{-2/3}$$

$$f = \frac{1}{L_{0,ung.} \cdot v_2^{-1/3}} \cdot v_2^{-2/3} \cdot \frac{1}{2} N_c kT (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (7)$$

Spannung (Kraft, bezogen auf ungequollenen, ungedehnten Zustand):

$$\sigma' = f/A_0 = \frac{1}{2} \frac{N_c kT}{V_0} \cdot v_2^{-1/3} (1 - v_2^{-2}) > \sigma \text{ (geg., unged.)} \quad (8)$$

$$\sigma' = G \cdot v_2^{-1/3} (1 - v_2^{-2}) \quad (9)$$

$G$  - Netzwerk schubmodul im hochem Zustand

Effekt d. Quellung:



bezogene Spannung - bezogen auf den ungequollenen Zustand - ist um Faktor  $v_2^{-1/3}$  größer als bezogene Spannung im gequollenen Zustand; d.h. Quellung bewirkt Reduzierung des Moduls.

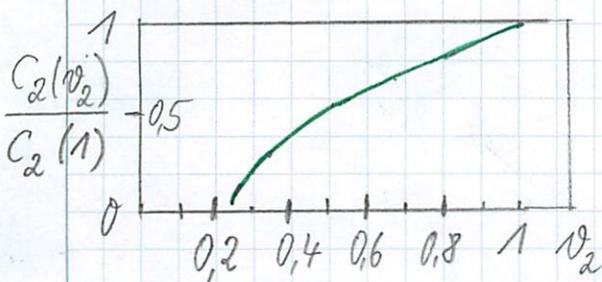
$$\sigma_M' \equiv \frac{\sigma' \cdot v_2^{1/3}}{1 - v_2^{-2}} = G = 2C_1 \quad (10)$$

↓

Mooney-Rivlin-Darstellung

$$\sigma_M' = 2C_1 + 2C_2 \frac{1}{\lambda} \quad (11)$$

Experimente:  $C_2 = C_2(v_2) \approx C_2(v_2=1) \cdot v_2^k$   $\frac{1}{3} < k < \frac{4}{3}$   
 für  $v_2 \gtrsim 0.3$   
 $C_2(v_2) \approx 0$  "  $v_2 \lesssim 0.3$  (0,25)



alte paper v. Heinrich, Klippel (tube-model); siehe auch Adv. Polym. Sci. (HSH)

## Zustandsgleichung und osmotischer Druck

Aus (11) S. 53 g):

$$\Delta \mu_1 = \frac{\partial G_m}{\partial n_1} = \Delta G_m \text{ folgt}$$

$$\Delta \mu_1 = RT \left[ \ln(1-v_2) + \left(1 - \frac{1}{N_s}\right) v_2 + \chi v_2^2 \right] \quad (12)$$

$$\frac{1}{N_s} = \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} \gg \text{ Mol volumina}$$

Volumen von 1 Mol Polymer ist  $N_s$  mal größer als Volumen v. 1 Mol Lösungsmittel, wenn Segmentvolumen  $\approx$  Lösungsmittelmolekülvolumen!

$$\frac{\Delta \mu_1}{RT} = \ln a_1 \quad \underline{a_1 = \text{Aktivität d. Lösungsmittels}} \quad (13)$$

$$\ln a_1 = \ln(1-v_2) + \left(1 - \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2}\right) v_2 + \chi v_2^2 \quad (14)$$

Osmotischer Druck:

$$\Pi = - \frac{RT}{\bar{v}_1} \ln a_1 \quad (15)$$

a)  $v_2 \ll 1$  (verdünnte Lösung)

$$-\ln a_1 \approx -(-v_2) - v_2 + \frac{v_2}{N_s} - \chi v_2^2 \approx \frac{v_2}{N_s}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Pi \bar{v}_1}{N_A \cdot kT} &= -\ln a_1 \approx \frac{v_2}{N_s} = \frac{N_s \cdot l^3}{N_s} \\ &= \frac{N_s \cdot l^3}{N_s} \end{aligned}$$

$N_s \hat{=}$  Segmentzahl/dichte  
 $l^3 \hat{=}$  Segmentvolumen  
 $l =$  (stat.) Segmentlänge

\*) Dabei ist  $\frac{M_s}{N_s} = \frac{\text{Segmente}}{\text{Volumen}} \cdot \frac{1}{\frac{\text{Segmente}}{\text{Polymerkette}}} = \frac{\text{Polymerkette}}{\text{Volumen}}$

$$= \frac{N_2}{V} = v_K$$

\*) Desweiteren gilt:  $N_A / \bar{v}_1 = \frac{\text{"Teilchen"}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{Volumen}}{\text{mol}} = \frac{\text{"Teilchen"}}{\text{Volumen}} \approx \frac{1}{l^3}$

"Teilchen"  $\hat{=}$  Lösungsmittelmolekül oder  
Polymosegment (gleiche Größe!)

$$\frac{\pi}{kT} = \frac{M_s}{N_s} = \frac{N_2}{V} = v_K \hat{=} \text{"ideales Gasgesetz"} \quad (16)$$

( $p \cdot V = N_2 kT$ )  
( $\pi$ )

b)  $\frac{1}{N_s} \ll v_2 \ll 1$  (halbverdünnter Bereich)  
semi-dilute

$$1 \ll (M_s \cdot l^3) \cdot N_s \ll N_s$$

$$\frac{\pi \cdot l^3}{kT} = -\ln a_1 \approx -\left(-v_2 - \frac{v_2^2}{2}\right) - v_2 + \frac{v_2}{N_s} - 2v_2^2$$

=  $\frac{1}{2} v_2^2 - 2v_2^2 + \text{vernachlässigbare Terme} \sim v_2^3 \text{ etc.}$

$$\frac{\pi}{kT} = \frac{1}{2} (1 - 2\tau) v_2^2 \cdot l^{-3} \sim v_2^2 \quad (17)$$

Mer: Scaling-Überlegungen:  $\pi \sim v_2^{9/4}$  (de Gennes des Cloizeaux)