

# Über die elastischen Eigenschaften der hochmolekularen Festkörper

Von

H. DOSTAL

Aus dem I. Chemischen Universitätsinstitut Wien

(Eingegangen am 22. 11. 1937, vorgelegt in der Sitzung am 20. 1. 1938)

An der bisherigen Betrachtungsweise der elastischen Eigenschaften der Hochmolekularen werden zwei Korrekturen angebracht, deren eine durch die im Kleinen wirksame Viscosität des Systems, deren andere durch die Raumbeanspruchung der Moleküle begründet ist.

## I. Grundlegende Betrachtungen.

Es darf auf Grund der Arbeiten von K. H. MEYER<sup>1</sup>, von ORNSTEIN<sup>2</sup>, von E. GUTH und H. MARK<sup>3</sup> sowie von W. KUHN<sup>4</sup> als bekannt vorausgesetzt werden, daß die elastischen Eigenschaften der Hochmolekularen, für die der Kautschuk als typischer Vertreter gelten kann, im wesentlichen statistisch verursacht sind. Damit ist gemeint, daß die zu einer Deformation erforderliche Arbeit dadurch bestimmt ist, daß der deformierte Zustand einer geringeren Anzahl mikroskopischer Realisierungsmöglichkeiten entspricht als der nichtdeformierte. Die geschilderte Arbeit wird durch die Zunahme der freien Energie

$$(1) \quad F = U - TS$$

gemessen, wobei die innere Energie  $U$  im idealen Fall bei der Deformation invariant bleibt. Ist diese ideale Bedingung nicht erfüllt, so tritt zu der geschilderten „Entropie-Elastizität“ eine zusätzliche „Elastizität infolge der potentiellen Energie“ (kurz:  $U$ -Elastizität), die man nach dem Kriterium der näherungsweise Temperaturunabhängigkeit empirisch absondern kann. Erfahrungsgemäß steht bei den kautschukartigen Körpern die Entropieelastizität im Vordergrunde.

Zur Bestimmung der zur Deformation erforderlichen Arbeit,

<sup>1</sup> K. H. MEYER und C. FERRI, *Helv. chim. Acta* **18** (1935) 570.

<sup>2</sup> ORNSTEIN, WOUDA und EYMERS, *Proc. Akad. Amsterdam* **33** (1930) 273.

<sup>3</sup> E. GUTH und H. MARK, *Mh. Chem.* **64** (1934) 93; *Z. Elektrochem.* **43** (1937) 683.

<sup>4</sup> W. KUHN, *Kolloid-Z.* **76** (1936) 658.

sowie weiter der elastischen Koeffizienten hat man die in (1) eingehende Entropie nach der BOLTZMANN'schen Gleichung

$$(2) \quad S = k \ln W$$

auf eine Wahrscheinlichkeit zurückzuführen, und zu diesem Zwecke eine vergleichende Abzählung der Realisierungsmöglichkeiten der verschiedenen Deformationsstufen vorzunehmen. Diese Abzählung muß auf Grund von Modellvorstellungen erfolgen, für deren nähere Festlegung einerseits die aus anderweitigen Quellen bekannten Eigenschaften molekularer Systeme, andererseits die Kontrolle der beobachtbaren Folgerungen durch das Experiment maßgebend sein müssen.

Die wichtigste Maßzahl der Entropie-Elastizität ist der auf sie bezügliche Elastizitätsmodul im HOOKE'schen Bereich, wobei als HOOKE'scher Bereich bekanntlich das Gebiet der Proportionalität von Dehnung und Spannung, also ein gewisser Bereich kleiner Dehnung bezeichnet wird. Ein Elastizitätsmodul  $\eta$  wird allgemein wie folgt definiert: Damit makroskopisch eine Dehnung im Verhältnis  $(1+\lambda):1$  relativ zum Ruhezustand entsteht, muß eine Spannung  $s = \eta \cdot \lambda$  angelegt werden. Für die Entropieelastizität ergibt sich der Elastizitätsmodul wegen (1) proportional der absoluten Temperatur, so daß man schreiben kann

$$(3) \quad s = \varepsilon T \cdot \lambda.$$

Dies gilt für kleine  $\lambda$ -Werte und ist ein Gegenstück zur Zustandsgleichung des idealen Gases

$$(4) \quad p = \frac{RT}{v},$$

wobei  $\varepsilon$  also mit der Gaskonstante  $R$  korrespondiert.

Die hochmolekularen Festkörper zeigen außer der Elastizität noch einen weiteren Entropieeffekt: die Differenz der spezifischen Wärmen bei konstanter Spannung und konstanter Länge. Man kann jedoch ohne Eingehen auf die statistische Zustandsverteilung zeigen, daß diese Differenz nach der Gleichung

$$(5) \quad C_s - C_l = \varepsilon$$

mit dem soeben eingeführten Elastizitätskoeffizienten zusammenhängt. Hierbei sind die spezifischen Wärmen  $C_s$  und  $C_l$  auf die *Volumeneinheit* bezogen. Das Gegenstück beim idealen Gas lautet bekanntlich

$$(6) \quad C_p - C_v = R,$$

worin  $C_p$  und  $C_v$  die auf das *Mol* bezogenen Wärmekapazitäten bedeuten<sup>5</sup>.

Die Bestimmung der spezifischen Wärmen kann somit nicht als unabhängige Informationsquelle neben dem Studium der elastischen Eigenschaften herangezogen werden. Dagegen kann die Kenntnis der eben betrachteten Differenz als Hilfsmittel zur Abtrennung der *U*-Elastizität dienen, sofern man hierfür nicht mit der Temperaturunabhängigkeit der *U*-Elastizität das Auslangen findet.

## II. Über Vernetzungen in hochmolekularen Festkörpern.

Unter Vernetzung versteht man die Erscheinung, daß zwischen Kettenmolekülen, die an einer Stelle räumlich benachbart sind, eine Verbindung durch eine Hauptvalenz entsteht, so daß also, von einer solchen Stelle an gerechnet, künftig nach vier (in Ausnahmefällen drei) Richtungen eine Hauptvalenzkette sich fortsetzt. Die Vernetzungsreaktion ist eine unvermeidliche Folgereaktion der Polymerisationsreaktion und dann besonders hervortretend, wenn die Folge der C—C-Bindungen periodisch durch C=C-Bindungen unterbrochen wird, wie dies z. B. beim Kautschuk der Fall ist. (Vom Celluloseotypus wird in dieser Arbeit stets abgesehen.) Beim Vorhandensein von C=C-Bindungen kann die Anzahl der Vernetzungsstellen pro Volumeinheit, die „Vernetzungsdichte“, durch die Prozesse der Vulkanisation nahezu unbegrenzt gesteigert werden. Auch bei den anorganischen Hochmolekularen (Phosphornitрилchlorid, elastischer Schwefel) müssen Vernetzungen vorhanden sein.

Die Eigenschaften der hochmolekularen Festkörper ändern sich bei weitgehend abnehmendem Vernetzungsgrade in dem Sinne, daß die Elastizität gegenüber einer gewissen Plastizität einigermaßen zurücktritt — vorausgesetzt, daß die unvernetzt gerechnete Molekülgröße unter einer gewissen Schranke bleibt.

Sofern die Vernetzungsdichte klein bleibt, wirken sich die Vernetzungen im wesentlichen bloß im Sinne einer Verlängerung der mittleren Kettenlänge aus. Bei großer Vernetzungsdichte gelangt man jedoch zu einem System von Ringen, durch welches größere Entfernungen überbrückt werden können. Schließlich kommt man zu einem Zustand, in welchem man von einem C-Atom auf dem Wege über Hauptvalenzketten zu relativ großen Entfernungen fortschreiten kann. Da in diesem Falle zahlreiche einander durch-

<sup>5</sup> ε entspricht also genauer der „Gaskonstante pro Volumeinheit“.

dringende Netze von Hauptvalenzketten vorliegen, erscheint die Bezeichnung „Vernetzung“ gerechtfertigt. Man erkennt, daß im vorliegenden Falle die für die Entropie maßgebende Anzahl von Realisierungsmöglichkeiten infolge der Raumbeanspruchung der Einzelketten erheblich vermindert erscheint.

Es ist notwendig, an dieser Stelle hervorzuheben, daß die Vorstellung der Netze von Hauptvalenzketten, welche einander durchdringen, nicht immer ganz wörtlich genommen werden darf. Es ist bei kleineren Vernetzungsdichten nicht sehr wahrscheinlich, daß man von einem vorgegebenen C-Atom über Hauptvalenzketten zu diesem Atom zurückkehren kann. Noch seltener wird die Möglichkeit sein, über Hauptvalenzketten etwa zu einer makroskopischen Distanz fortzuschreiten. Alle diese Dinge werden jedoch angenähert erfüllt sein, soferne man z. B. festsetzt, daß auf Wegstrecken von je 200 Angström *einmal* ein Kettenmolekül nach freier Wahl mit einem maximal 4 Angström entfernten Nachbarmolekül vertauscht werden darf. Man kann sich überlegen — und wir werden dies im nächsten Abschnitt näher betrachten —, daß die innere Reibung für die nötigen Bewegungsbehinderungen sorgt, denen zufolge solche Überbrückungen mit Überbrückungen durch Hauptvalenzen annähernd äquivalent sind.

Der hier geschilderte Quasi-Vernetzungseffekt ist konsequenterweise auch dann gegeben, wenn echte Vernetzungsstellen überhaupt fehlen, vorausgesetzt, daß die Länge der Kettenmoleküle sehr groß ist. Durch diesen Effekt wird in die Statistik der festen Hochmolekularen ein Viscositätselement hineingetragen, welches der bisherigen Theorie fehlt.

### III. Die bisherige Betrachtungsweise der Entropie-Elastizität und ihre Berichtigung auf Grund der im Kleinen wirksamen Viscosität.

Die bisherige Interpretation der Entropie-Elastizität beruht im wesentlichen auf der Vorstellung, daß die Kettenmoleküle durch freie Drehbarkeit bei konstanten Valenzwinkeln gekennzeichnet sind. Ist die Länge des einzelnen Kettengliedes (der Abstand zwischen zwei Drehpunkten) gleich  $l$ , ist ferner  $\pi - \alpha$  der konstante Valenzwinkel, so ergibt sich das folgende Wahrscheinlichkeitsgesetz für die verschiedenen Längenzustände:

$$(7) \quad W(x, x+dx; y, y+dy; z, z+dz) = \text{const. } e^{-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{2v^2 Z}} dx dy dz.$$

Hiebei bedeuten  $x, y, z$  die Komponenten des Längenzustandes nach den drei Koordinatenrichtungen, welche nach einer nicht völlig gesicherten Annahme von W. KUHN als voneinander unabhängig angenommen werden.

$Z$  ist die Kettengliederzahl, während  $b$  eine Länge bedeutet, welche durch die Länge  $l$  eines Kettengliedes sowie durch den Valenzwinkel wie folgt bestimmt ist:

$$(8) \quad b = \frac{l}{\sqrt{3}} \cot \frac{\alpha}{2}.$$

Etwaige Beschränkungen der freien Drehbarkeit auf einen Drehwinkelbereich  $\pm \beta$  sind durch die Transformation

$$l \rightarrow l \cot \frac{\beta}{2}$$

in Rechnung zu stellen und laufen somit auf eine modellmäßige Vergrößerung des einzelnen Kettengliedes hinaus.

Aus dem Wahrscheinlichkeitsgesetz (7) folgt für die Spannung eines einzelnen Kettenmoleküles

$$(9) \quad s = a \cdot \frac{kT}{b} \cdot \frac{L}{L_{max}}.$$

Hier bedeutet  $L$  den aktuellen,  $L_{max}$  den maximalen Längenzustand des Moleküles.  $a$  ist ein Zahlenfaktor, der von Eins nicht sehr verschieden ist. Man entnimmt aus (9), daß es auf die Kettengliederzahl nicht ankommt, da Unterteilungen der Kettenlänge unter Wahrung des Verhältnisses  $L/L_{max}$  am Betrage der Spannung nichts ändern.

Für die Spannung der Einzelkette finden wir also: Unempfindlichkeit gegen Unterteilungen der Kettenlänge, Empfindlichkeit gegen Einschränkungen der freien Drehbarkeit.

An der Beziehung (9) fällt auf, daß der Spannung Null die Länge Null entspricht, während das makroskopische Kautschukstück eine von Null verschiedene Ruhlänge aufweist. Damit hängt es zusammen, daß (9) sich vom formellen Elastizitätsgesetz (3) noch dimensionell unterscheidet: die der Dehnung entsprechende Größe auf der rechten Seite von (9) ist eine Länge, während in (3) rechts eine unbenannte Zahl  $\lambda$  steht, welche das Dehnungsverhältnis  $(1 + \lambda) : 1$  bestimmt; dagegen hat der individuelle Längenzustand  $L$  keinen greifbaren Zusammenhang mit den makroskopischen Dehnungsdaten.

Die Überbrückung dieser Schwierigkeit ist W. KUHN\* gelungen. Er faßt die Entropie aller Molekel der Volumeinheit

zusammen derart, daß diese nach ihren einzelnen Längenzuständen sortiert, und sodann die Einzel-Entropien durch Integration nach  $x, y, z$  zusammengefaßt werden, wobei jeder Längenzustand nach Maßgabe seiner Wahrscheinlichkeit vertreten erscheint. Die Dehnung  $(1+\lambda):1$  wird in der  $z$ -Richtung angenommen. KUHN erhält auf diese Weise für die Gesamtentropie pro Volumeinheit den Ausdruck

(10)

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} G_0 \left( c_1 - k \frac{x^2 + y^2 + z^2}{2b^2 Z} \right) e^{-\frac{(x^2 + y^2)(1+\lambda) + \frac{z^2}{(1+\lambda)^2}}{2b^2 Z}} \left( \frac{1}{b \sqrt{2\pi Z}} \right) dx dy dz,$$

aus welchem folgt

$$(10a) \quad \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0} = -3 G_0 k.$$

Hierbei bedeutet  $G_0$  die Anzahl der Kettenmoleküle pro Volumeneinheit. Die Konstante  $c_1$  steht mit der Konstanten in (7) in direktem Zusammenhang und fällt bei der Differentiation heraus. Aus (10a) folgt für kleine  $\lambda$  nach der Taylorentwicklung

$$S(\lambda) = S(0) + \frac{\lambda^2}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0} = S(0) - 3 G_0 k \lambda^2$$

und weiter das Kraftgesetz für die Entropieelastizität

$$(11) \quad s = \frac{dF}{d\lambda} = -T \frac{dS}{d\lambda} = 3 G_0 k T \cdot \lambda.$$

Der Elastizitätskoeffizient  $\varepsilon$  aus (3) wird also jetzt<sup>6</sup>

$$(12) \quad \varepsilon = 3 G_0 k.$$

Wir erhalten also für die beobachtbare Elastizität: *Empfindlichkeit* gegen Unterteilung der Kettenlänge (weil  $G_0$  vergrößert wird), dagegen *Unempfindlichkeit* gegen Einschränkungen der freien Drehbarkeit (weil solche an  $G_0$  nichts ändern) — in genauem Gegensatz zum Verhalten der Einzelkette. Da ist nun ein Vergleich mit der Erfahrung möglich: die Vermehrung der Vernetzungsstellen bedeutet ja bei kleinerer Vernetzungsdichte vor allem eine Verlängerung der mittleren Kettenlänge.

Die Erfahrungen über den Einfluß vermehrter Vernetzungsdichte bestätigen zweifellos *nicht* die geforderte Proportionalität

<sup>6</sup> Erweiterungen, welche W. KUHN im Hinblick auf die Entropien der Querausdehnung vornimmt, betreffen bloß einen unwesentlichen Zahlenfaktor.

von  $G_0$  und der Spannung. Auch anschaulich betrachtet ist das Resultat etwas absurd.

Hier ist es an der Zeit, sich der in Abschnitt II betrachteten Quasivernetzung zu erinnern. Wir haben einfach der KUHNschen Formel eine fingierte Kettenlänge zugrunde zu legen, welche durch die Maschenweite der Quasivernetzung bestimmt ist. Auch  $G_0$ , die Anzahl Ketten pro Volumeinheit, ist in entsprechender Weise fingiert anzusetzen.

Wie groß ist nun die Maschenweite der Quasivernetzung anzunehmen? Die Quasivernetzung ist ein Viscositätseffekt. Bewegungsbehinderungen infolge Viscosität sind dadurch gekennzeichnet, daß sie mit der Geschwindigkeit proportional sind. Eine Größe von der Dimension einer Geschwindigkeit ist hier aber ohne weiteres gegeben: der Mittelwert

$$\left(\overline{\frac{dx}{dt}}\right) \left[ \text{bzw. } \left(\overline{\frac{dy}{dt}}\right), \left(\overline{\frac{dz}{dt}}\right) \right]$$

der Geschwindigkeit, mit welcher der Längenzustand  $x$  bzw.  $y, z$  sich ändert. Er ergibt sich wahrscheinlich proportional der Kettengliederzahl  $Z$ . Die fingierte Molekülgröße ist also derart zu erstellen, daß man mit diesem Mittelwert an die Grenze der Bewegungsbehinderung infolge Viscosität gelangt. Eine nähere Untersuchung dieser für die Entropieelastizität grundlegenden Verhältnisse wird in nächster Zeit veröffentlicht werden.

Übrigens schwebt bei W. KUHN (l. c. p. 263) anläßlich der Herleitung von (10) eine ähnliche Bewegungsbehinderung vor, die jedoch nicht ausdrücklich gekennzeichnet ist.

Experimentell ist die Quasivernetzung wohl am ehesten bei der Kinetik der Relaxationseffekte zugänglich.

#### **IV. Der Einfluß der Raumbeanspruchung der Moleküle auf die Bestimmung der Entropieelastizität.**

Wir haben endlich an der statistischen Entropieformel noch diejenigen Korrekturen anzubringen, welche der VAN DER WAALSschen Korrektur an der Gasgleichung entsprechen. Da das VAN DER WAALSSche  $a$  teils der Korrektur von Abschnitt III entspricht, teils der  $U$ -Elastizität entspricht und daher aus unserem Bereich einigermaßen herausführt, betrachten wir vor allem das Analogon zur VAN DER WAALSSchen  $b$ -Korrektur, also die Rücksicht auf die Raumbeanspruchung der Moleküle. Diese Korrektur ist an Glei-

chung (10) in der Weise anzubringen, daß unter dem Integralzeichen eine weitere Wahrscheinlichkeitsfunktion  $\mathfrak{B}(x, y, z)$  hinzutritt, derzufolge diejenigen Konfigurationen, welche mit der Raumbeanspruchung in Konflikt geraten, entsprechend unwahrscheinlich erscheinen. Wir erhalten auf diese Weise aus (10)

$$(10') \quad S = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} G_0 \cdot \mathfrak{B}(x, y, z) \left( c_1 - k \frac{x^2 + y^2 + z^2}{2b^2 Z} \right) e^{-\frac{(x^2 + y^2)(1 + \lambda) + \frac{z^2}{(1 + \lambda)^2}}{2b^2 Z} \left( \frac{1}{b\sqrt{2\pi Z}} \right)^3} dx dy dz + k \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln \mathfrak{B}(x, y, z) K(x, y, z) dx dy dz = S_1 + S_2.$$

Der (nur geschätzte) Zusatzterm  $S_2$  entspricht demjenigen Bewegungsanteil des Systems, welcher mit der Raumbeanspruchung direkt zusammenhängt; er stellt die Entropie der thermischen Abstoßungen zwischen benachbarten Kettenmolekülen dar. ( $K(x, y, z)$  ist eine Gewichtsfunktion, analog den in  $S_1$  auftretenden.) Er ist entscheidend für das Volumen, welches der Festkörper einnimmt; dieses Volumen ist nämlich im Ruhezustand nach dem Maximumprinzip der Entropie durch das Verschwinden der Variation der Gesamtentropie, also durch

$$(\delta S)_{\lambda=0} = \delta(S_1 + S_2) = \delta S_1 + \delta S_2 = 0$$

gekennzeichnet<sup>7</sup>.

Im Hinblick auf den mutmaßlichen Verlauf der Funktion  $\mathfrak{B}(x, y, z)$ , den man sich leicht überlegen kann, läßt sich der erste Term  $S_1$  von (10') in erster Näherung wie folgt schreiben:

$$(10'') \quad S_1 = \iiint_{x^2 + y^2 + z^2 \leq A} G_0 \left( c_1 - k \frac{x^2 + y^2 + z^2}{2b^2 Z} \right) e^{-\frac{(x^2 + y^2)(1 + \lambda) + \frac{z^2}{(1 + \lambda)^2}}{2b^2 Z} \left( \frac{1}{b\sqrt{2\pi Z}} \right)^3} dx dy dz$$

wobei der Einfluß der  $\mathfrak{B}$ -Funktion also nur in der Begrenzung des Integrationsgebietes zum Ausdruck kommt.

Die Berechnung der Spannung hat genau analog. (11) zu erfolgen:

$$(11') \quad s = -T \frac{\partial S}{\partial \lambda} = -T \frac{\partial S_1}{\partial \lambda} = -T \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0} \lambda,$$

Die in diesem Abschnitt eingeführte Korrektur kann naturgemäß erst nach Durchführung der in Abschnitt III eingeführten

<sup>7</sup> Vorher muß auf Masseneinheit umgerechnet werden.

Viscositätskorrektur sinnvoll angebracht werden. Für die Festlegung der Konstanten  $A$  in (10'') ist gleichfalls die Quasivernetzung mitbestimmend.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß unsere Resultate durch Einschränkungen der freien Drehbarkeit nur unwesentlich beeinflußt werden. Diese Einschränkungen dürften nur in die Bemessung der Maschenweite der Quasivernetzung wesentlich eingehen. Nebenbei bemerkt, dürfte es für die Aufindung solcher Einschränkungen in der Kinetik der Kautschukkristallisation eine unabhängige Informationsquelle geben.

Die vorliegende Arbeit wurde über Anregung und mit Unterstützung von Herrn Professor Dr. H. MARK ausgeführt, wofür ich hiemit meinen ergebensten Dank ausspreche.