

Zur kinetischen Theorie der Kautschukelastizität

Von

H. PELZER

Aus dem I. Chemischen Universitätsinstitut Wien

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 14. 3. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 28. 4. 1938)

Bekanntlich¹ stellt man die Kautschukelastizität nicht in Parallele mit der Elastizität einer Stahlfeder, sondern vielmehr mit der Elastizität eines komprimierten Gases. Das heißt: nicht die Molekularkräfte sind die Hauptursache der Kautschukelastizität, sondern die molekulare Wärmebewegung. Dies äußert sich am augenfälligsten in folgendem Sachverhalt: Erwärmt man eine gespannte Stahlfeder, so nimmt die Spannung ab; erwärmt man ein gespanntes Kautschukstück, so nimmt in der Regel die Spannung zu. Rechnerisch geht man am besten so vor, daß man im Sinne der BOLTZMANN'schen Auffassung von der Entropie durch Abzählung der geometrischen Möglichkeiten eines Zustandes die Wahrscheinlichkeit W als Funktion der Länge oder des Volumens oder anderer Parameter q berechnet. Die Entropie ist dann

$$S = k \cdot \ln W(q)$$

aus welcher man die freie Energie

$$F = U - T \cdot S$$

gewinnt, wobei U die innere (potentielle) Energie (Molekularkräfte) bedeutet, für welche wir uns hier nicht interessieren. Die verallgemeinerte Kraft P zum Parameter q ist dann, für isotherme Zustandsänderungen und falls die innere Energie keine Rolle spielt:

$$P = - \frac{dF}{dq} = T \frac{dS}{dq}.$$

Wir erläutern dies am Beispiel des idealen Gases: Die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül innerhalb eines Volumens V anzu treffen, ist der Größe dieses Volumens proportional:

$$W = C \cdot V.$$

¹ E. GUTH und H. MARK, Mh. Chem. 65 (1934) 93; W. KUHN, Kolloid-Z. 76 (1936) 258.

Nach obigem ergibt sich hieraus $-F = kT(\ln V + \text{const.})$ und $p = -\frac{dF}{dV} = \frac{kT}{V}$ also das BOYLE-MARIOTTE'sche Gesetz, bezogen auf 1 Molekül des Gases.

Ganz analog geht man bei der Kautschukelastizität vor, wobei sich die Wahrscheinlichkeit der Konfiguration eines genügend großen Kettenmoleküls aus Z Kettengliedern der Einzellänge b ergibt zu

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

wobei der Kettenanfang im Koordinatenursprung befestigt zu denken ist und nach der Wahrscheinlichkeit gefragt wird, daß sich das freie Kettenende an der Stelle x, y, z mit einem Spielraum dx, dy, dz befinde.

Bei der Anwendung dieser Formel auf die Dehnung einer Einzelkette nach der x -Richtung ging man nun bisher immer so vor, daß man die Wahrscheinlichkeit bloß in ihrer Abhängigkeit von der Koordinate x in Rechnung setzte und erhielt in oben dargelegter Weise für die Spannung der Kette

$$s = kT \frac{d \ln W}{dx} = -\frac{kT}{b^2 Z} x$$

also eine rücktreibende Kraft proportional der Entfernung der beiden Kettenenden; im spannungsfreien Zustand hätte die Kette die Länge Null. Um dieser unerwünschten Folgerung zu entgehen, machen wir in dieser Arbeit statt dessen den nicht näher begründeten Ansatz, daß nicht die Wahrscheinlichkeit für die Erstreckung der Kette längs der einen Richtung x der Rechnung zugrunde zu legen ist, sondern die Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit vom räumlichen Absolutwert L der Kettenlänge, wobei $L^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Wir setzen daher

$$W(L) dL = \text{const.} L^2 e^{-\frac{L^2}{2b^2 Z}} dL$$

in das eingangs dargelegte Rechenschema ein und erhalten für die freie Energie

$$+F = -kT \ln W(L) = kT \left(\frac{L^2}{2b^2 Z} - 2 \ln L \right) + \text{const.}$$

und daraus für die Spannung

$$s = + \frac{dF}{dL} = kT \left(\frac{L}{b^2 Z} - \frac{2}{L} \right),$$

wobei diesmal die Spannung positiv gezählt wird, wenn sie L zu verkleinern trachtet. Man sieht, daß jetzt die Kettenlänge für verschwindende Spannung nicht Null wird, sondern $L_0 = b \sqrt{2Z}$. Führen wir noch anstelle von L die relative Verlängerung $\frac{L-L_0}{L_0} = D$ ein, so erhalten wir als Abhängigkeit der Spannung von der relativen Dehnung D :

$$s = \frac{\sqrt{2} k T}{b \sqrt{Z}} \cdot D \frac{D+2}{D+1} \quad (1)$$

was, wie man aus Fig. 1 (in welcher in üblicher Weise noch die Achsen vertauscht wurden, so daß D als Funktion von s aufgetragen ist) ersieht, den Charakter der experimentellen Dehnungs-Spannungskurven in bemerkenswert guter Weise wiedergibt. Nach unserer Formel wäre übrigens die Anfangs-Steilheit der Kurve halb so groß wie die asymptotische Endsteilheit.

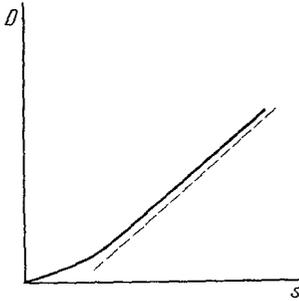


Fig. 1 Dehnungskurve eines Kautschuks nach Gl. (1).

Nach unserem Ansatz hätte also bereits die Einzelkette den Elastizitätscharakter eines makroskopischen Stückes Kautschuk im Gegensatz zur bisherigen Behandlungsweise des Problems,

bei welcher es W. KUHN gelungen ist, die endliche Länge eines ungespannten Kautschukstückes als statistisches Ergebnis der Zusammensetzung vieler Einzelketten zum Gesamtstück abzuleiten. Wir hingegen haben, um den Elastizitätsmodul eines makroskopischen Kautschukstückes abzuleiten, bloß die Spannung der Einzelkette zu multiplizieren mit der Anzahl der in 1 cm^2 des Querschnittes vorhandenen Einzelketten parallel zur Dehnungsrichtung.

Ist daher M das Molekulargewicht des Kettenbausteins (z. B. Isopren), N die LOSSCHMIDTSCHE Zahl pro Mol, d die Dichte des Kautschuks, f die Zahl der frei drehbaren Bindungen pro Kettenbaustein in der Kette, so ist $\frac{fNd}{MZ}$ die Zahl der Ketten pro cm^3 und $\left(\frac{f \cdot N \cdot d}{M \cdot Z}\right)^{2/3}$ die Zahl der Ketten pro cm^2 von denen der Bruchteil F in der Dehnungsrichtung wirksam sei. Die Beziehung zwischen der Spannung p pro cm^2 und relativer Dehnung D für das makroskopische Stück lautet daher

$$p = F \sqrt{2} \frac{k T}{b Z^{2/3}} \left(\frac{f N d}{M} \right)^{2/3} D \frac{D+\xi}{D+1}.$$

Den so erhaltenen Elastizitätsmodul

$$F \sqrt{2} \frac{k T}{b Z^{2/3}} \cdot \left(\frac{f N d}{M} \right)^{2/3}$$

haben wir mit der Erfahrung zu vergleichen.

Setzen wir etwa die absolute Temperatur $T=300$, $b=2 \cdot 10^{-8}$ cm, $d=1$, $M=68$, so erhalten wir, wenn wir noch, um von dyn auf kg zu kommen, durch 981000 dividieren, für den Elastizitätsmodul $152 \cdot 10^3 \cdot \frac{F}{Z^{2/3}}$ kg/cm^2 . Vergleichen wir dies mit einem normalen Wert für Kautschuk von beispielsweise $5 kg/cm^2$, so ergibt dies für Z , die Zahl der Kettenglieder zwischen zwei Verzweigungsstellen des Molekülnetzes $Z=130 F^{3/2}$.

Da der Faktor F beträchtlich kleiner als 1 sein dürfte, führt dies auf etwa 40 Kettenglieder zwischen zwei Netzpunkten (welche übrigens nicht mit den Kettenenden zu identifizieren sind, sondern mit den Stellen, an welchen sich Nachbarketten mit der betrachteten Kette verhängt haben).

Da das Netz als Ganzes zweifellos ebenfalls einen (wenn auch geringeren) Beitrag zur kinetischen Elastizität liefert, wird Z noch ein wenig kleiner anzunehmen sein. Die Zahl der Isopreneinheiten zwischen zwei Netzpunkten ist bei unserer Annahme $f=3$ gleich einem Drittel von Z .