

2 Grundbegriffe

Übersicht

2.1	Spannung, Deformation, Modul und Viskosität	6
2.2	Dynamisch-mechanische Analyse	7
2.3	Modelle	8
2.4	Glasprozess	10
2.5	Vorhersage von Eigenschaften	13
2.6	Gummielastizität	14
2.7	Das Rouse-Modell	14
2.8	Das Reptationsmodell	16
2.9	Einfluss der Kettenarchitektur	17
2.10	Vernetzte Systeme	18
2.11	Füllstoffe	18
2.12	Verarbeitbarkeit	19
2.13	Gummielastisches Verhalten	20
2.14	Gummielastisches Verhalten gefüllter Systeme	24

Das Ziel des Buches ist die Vorstellung und Diskussion der zentralen Grundgedanken und wichtigsten Konzepte der Polymerphysik.

Der wesentliche Fokus gilt dabei der Beschreibung und Interpretation der mechanischen und dynamisch-mechanischen Eigenschaften von viskoelastischen Körpern, da diese normalerweise das Einsatzgebiet von elastomeren Werkstoffen bestimmen.

Zum Einstieg werden die Grundlagen der linearen Deformationsmechanik für den idealen Festkörper und die ideale newtonsche Flüssigkeit vorgestellt und auf den viskoelastischen Körper übertragen. Dazu werden die grundlegenden Experimente und Gleichungen diskutiert.

Zur Interpretation der dynamisch-mechanischen Eigenschaften werden sowohl einfache phänomenologische Modelle als auch molekulare Theorien, wie Rouse- und Reptationsmodell, dargestellt.

Abschließend wird das nichtlineare Deformationsverhalten idealer viskoelastischer Systeme durch einfache thermodynamische Überlegung abgeleitet und auf reale Systeme übertragen.

Zur besseren Lesbarkeit findet sich am Ende jedes Abschnitts eine kurze, durch eine Umrahmung gekennzeichnete, inhaltliche Zusammenfassung.

Um die Kernaussagen dieses Buches auch für Leser zu verdeutlichen, die kein Faible für die mathematische Ableitung physikalischer Sachverhalte haben, sich aber für die komprimierten Aussagen der physikalischen Beschreibung von Elastomeren interessieren, möchte ich auf den folgenden Seiten eine geraffte Übersicht des Inhalts geben.

2.1 Spannung, Deformation, Modul und Viskosität

In der linearen Deformationsmechanik setzt man voraus, dass eine lineare Beziehung zwischen der auf einen Körper wirkenden Kraft und der resultierenden Deformation besteht. Eine Verdopplung der Kraft würde damit eine Verdopplung der Deformation verursachen. Man bezeichnet die lineare Beziehung zwischen Kraft bzw. Spannung und Deformation als das Hookesche Gesetz. Bei Elastomeren gilt die Annahme der linearen Beziehung im Allgemeinen nur bei kleinen Deformationen.

Geht man des Weiteren davon aus, dass Elastomere isotrope, inkompressible Körper sind, d.h. dass ihre Eigenschaften homogen sind und ihr Volumen sich bei Deformation nicht ändert, so kann der Zusammenhang zwischen Spannung und Deformation durch eine unabhängige Größe, die als Modul bezeichnet wird, beschrieben werden. Wirkt eine Kraft senkrecht zur Angriffsfläche, so wird das Verhältnis aus Spannung τ und Deformation *varepsilon* als Elastizitätsmodul E bezeichnet. Bei einer parallel zur Angriffsfläche wirkenden Kraft wird das Verhältnis als Schubmodul G bezeichnet.

$$\tau = G \cdot \gamma \quad \text{bzw.} \quad \sigma = E \cdot \varepsilon$$

Auch bei der Charakterisierung des Fließverhaltens von Elastomeren setzt man voraus, dass der betrachtete Körper isotrop und inkompressibel ist. Im linearen Deformationsbereich findet man dann eine lineare Beziehung zwischen der Scherrate bzw. Schergeschwindigkeit und der wirkenden Kraft bzw. Spannung. Das Verhältnis von Spannung und Scherrate wird als Viskosität η bezeichnet (näheres hierzu in Abschnitt 3.1 ab Seite 27).

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Deformiert man Elastomere, so beobachtet man ein Verhalten, das weder einem Festkörper noch einer Flüssigkeit zugeordnet werden kann. Die Deformation eines Festkörpers (man denke hier an eine Feder) durch eine auf ihn wirkende Kraft

erfolgt instantan, d.h. unabhängig von der Zeit, während die auf eine Flüssigkeit wirkende Kraft eine mit der Zeit anwachsende Deformation zur Folge hat. Als Beispiel sei hier eine durch ein Rohr strömende Flüssigkeit genannt.

Eine auf ein Elastomer wirkende Kraft verursacht ein von der Zeit abhängiges Deformationsverhalten. Damit werden aus den zur Beschreibung des Deformationsverhaltens eingeführten Modulen zeitabhängige Größen. Nur in Grenzbereichen können Elastomere durch ideal elastisches oder ideal viskoses Verhalten beschrieben werden. Im normalen Anwendungsbereich zeigen Elastomere ein ausgeprägtes zeitabhängiges Deformationsverhalten, das als Viskoelastizität bezeichnet wird (siehe Abschnitt 3.6 auf Seite 38).

2.2 Dynamisch-mechanische Analyse

Bei der dynamisch-mechanischen Analyse wird ein viskoelastischer Körper einer periodischen Beanspruchung unterworfen. Für den Fall einer rein sinusförmigen Beanspruchung antwortet die Probe im linear viskoelastischen Bereich mit einer zwar phasenverschobenen, aber weiterhin sinusförmigen Deformation. Der Phasenwinkel δ zwischen angelegter Spannung und resultierender Deformation ist in einem Bereich von 0° und 90° definiert. Bei einem Phasenwinkel von 0° wird die gesamte Energie des Deformationsvorgangs elastisch gespeichert, der Körper verhält sich wie ein idealer Festkörper. Bei einem Phasenwinkel von 90° wird die gesamte Energie dissipiert, d.h. in Wärme umgewandelt, der Körper verhält sich wie eine ideale Flüssigkeit. Viskoelastische Medien besitzen einen Phasenwinkel zwischen 0° und 90° und haben damit sowohl elastische als auch viskose Eigenschaften.

Zur analytischen Beschreibung eines viskoelastischen Mediums wird der komplexe Modul G^* (in diesem Fall der Schubmodul) eingeführt. Dieser besitzt zwei Komponenten, den Speicher- und den Verlustmodul G' bzw. G'' . Diese entsprechen dem Anteil der gespeicherten und dissipierten Energie (näheres in Abschnitt 3.8 auf Seite 46).

$$\begin{aligned} G^* &= G' + i \cdot G'' \\ &= \frac{\hat{\tau}_0}{\hat{\gamma}_0} \cdot \cos \delta + i \cdot \frac{\hat{\tau}_0}{\hat{\gamma}_0} \cdot \sin \delta \end{aligned}$$

Zur Charakterisierung der dynamischen Eigenschaften von Elastomeren stehen drei Möglichkeiten der dynamisch-mechanischen Analyse zur Verfügung.

Bei der temperaturabhängigen Messung sind Frequenz und Deformations- oder Spannungsamplitude konstant, nur die Temperatur wird variiert. Üblicherweise kühlt man einen Probekörper auf unter -100°C ab und misst dann bei konstanter Heizrate bis zu Temperaturen von 100°C bis 150°C . Aus den temperaturabhängigen Modulkurven können dann elastomerrelevante Parameter wie die Glasübergangstemperatur, bei Kristallisationsneigung die Schmelz- und Kristallisations-

temperatur, der Temperaturbereich der Gummielastizität und der Übergang in den terminalen Fließbereich extrahiert werden.

Bei der frequenzabhängigen Messung sind Temperatur und Deformations- oder Spannungsamplitude konstant, nur die Frequenz wird geändert. Üblicherweise erhöht man die Messfrequenz dabei in logarithmischer Teilung, typische Messbereiche starten bei 10^{-2} Hz, dann wird mit 4–8 Punkten pro Frequenzdekade bis zur apparativ begrenzten Maximalfrequenz von höchstens 1000 Hz gemessen. Aus den frequenzabhängigen Messungen lassen sich Informationen über das Relaxationsverhalten von Segmenten der Polymerkette auf unterschiedlichen Längenskalen extrahieren. Des Weiteren können dynamisch-mechanische Belastungen von elastomeren Bauteilen nachgestellt und bewertet werden.

Die amplitudenabhängige Messung, bei der sowohl die Frequenz als auch die Temperatur konstant ist, wird vorrangig zur Beurteilung von gefüllten Elastomeren eingesetzt. Gestartet wird eine amplitudenabhängige Messung üblicherweise bei kleinen Amplituden. Mit Erhöhung der Amplitude kann eine im Elastomer vorhandene Struktur, wie z.B. ein Füllstoffnetzwerk, abgebaut werden. Dies resultiert in einer Abnahme des Moduls mit steigender Deformationsamplitude. Damit eignet sich die amplitudenabhängige Messung von gefüllten Elastomersystemen zur Charakterisierung von Polymer-Füllstoff- und/oder Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen oder einfacher ausgedrückt zur Beurteilung der Dispersion von Füllstoffen in der Polymermatrix.

2.3 Modelle

Zur Beschreibung des frequenzabhängigen Materialverhaltens eines viskoelastischen Mediums wurden sowohl phänomenologische als auch molekular fundierte Modellvorstellungen entwickelt. Die einfachsten Modelle zur phänomenologischen Beschreibung sind das Maxwell- und das Kelvin-Voigt-Modell. Beide bestehen aus zwei Elementen: einem idealen Festkörper, dargestellt durch eine Feder, und einer idealen Flüssigkeit, dargestellt durch einen Dämpfer. Beim Maxwell-Element sind Feder und Dämpfer in Serie geschaltet, während das Kelvin-Voigt-Element eine Parallelschaltung beider Elemente darstellt.

Eine charakteristische Größe beider Elemente ist die sogenannte Relaxations- oder Retardationszeit τ_R , die anschaulich die Grenze zwischen viskosem und elastischem Verhalten wiedergibt und sich aus dem Verhältnis der Viskosität η des Dämpfers und des Moduls G der Feder berechnet:

$$\tau_R = \frac{\eta}{G}$$

Ist die Dauer der mechanischen Belastung deutlich kleiner als die Relaxationszeit, so zeigt das Maxwell-Element rein elastisches Verhalten, ist sie deutlich größer als

die Relaxationszeit, so ist das Verhalten rein viskos (siehe Abschnitt 3.10.1 auf Seite 64). Für das Kelvin-Voigt-Element ist das Verhalten genau umgekehrt. Ist die Dauer der mechanischen Belastung deutlich kleiner als die Retardationszeit, so zeigt das Kelvin-Voigt-Element rein viskoses Verhalten, ist sie deutlich größer als die Retardationszeit, so ist das Verhalten rein elastisch (siehe 3.10.2 auf Seite 70). Für Zeiten im Bereich der Relaxations- bzw. Retardationszeit wird bei beiden Elementen in gleichem Maße viskoses wie elastisches Verhalten beobachtet.

Da das frequenzabhängige Verhalten von Elastomeren im Allgemeinen nicht durch ein einziges Maxwell- oder Kelvin-Voigt-Modell vollständig beschrieben werden kann, verwendet man zur Darstellung des dynamisch-mechanischen Verhaltens generalisierte Maxwell- bzw. Kelvin-Voigt-Elemente. Diese werden durch die Verschaltung mehrerer Maxwell- bzw. Kelvin-Voigt-Modelle gebildet, wobei beim generalisierten Maxwell-Element mehrere Maxwell-Elemente parallel verschaltet werden und beim generalisierten Kelvin-Voigt-Modell mehrere Kelvin-Voigt-Elemente in Serie geschaltet sind.

Beim generalisierten Maxwell-Element werden Relaxationsstärken und -zeiten durch ein Relaxationsspektrum dargestellt. Dabei wird die Relaxationsstärke als Funktion der Relaxationszeit aufgetragen. Das resultierende Spektrum beschreibt das Verhalten aller enthaltenen Elemente im nicht relaxierten Zustand, d.h., für sehr kleine Zeiten. Beim generalisierten Kelvin-Voigt-Element stellt das Retardationsspektrum die Retardationsstärken und -zeiten aller enthaltenen Kelvin-Voigt-Elemente im relaxierten Zustand, d.h. für sehr große Zeiten dar. Bedeutung haben die Relaxations- bzw. Retardationsspektren bei der Konstruktion und Beurteilung von dynamisch belasteten Bauteilen. So bieten einige Finite-Elemente-Programme die Möglichkeit, das dynamische Belastungsprofil eines Bauteils auf der Basis eines generalisierten Maxwell- oder Kelvin-Voigt-Elements zu simulieren (siehe Abschnitt 3.10.5 auf Seite 80).

Zur molekularen Beschreibung der in einem Polymer ablaufenden Relaxations- bzw. Retardationsvorgänge geht man davon aus, dass Polymere aus langen Kettenmolekülen bestehen, die einer Dehnung infolge von Abstandsänderungen der Atome oder einer Biegung infolge von Valenzwinkeländerungen großen Widerstand entgegensetzen. Wären keine weiteren Bewegungsmöglichkeiten vorhanden, so müssten sich Polymere ähnlich wie Metalle verhalten. Die hohe Dehnbarkeit von Polymerketten ist eine Folge der Rotation von C-C-Bindungen der Hauptkette. Durch diese Rotation kann sich eine geknäulte Polymerkette unter einer wirkenden Kraft strecken und nach dem Entfernen dieser Kraft aus entropischen Gründen (dazu später mehr) wieder knäulen.

Für die Rotation einer C-C-Bindung ergeben sich aus energetischen Betrachtungen drei nahezu gleichwertige Zustände, die trans-Lage und zwei um 120° gedrehte gauche-Lagen. Bei endlicher Temperatur kann eine trans-Lage durch Aufwendung einer gewissen Energie in eine gauche-Lage wechseln; gleiches gilt für den umgekehrten Schritt. Berechnet man die zeitabhängigen Änderungen der trans- und

der gauche-Lagen, so ergibt sich ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Relaxationszeit $\check{\tau}$, der Barrierenhöhe U_0 und der inversen Temperatur $\frac{1}{T}$.

$$\check{\tau} = \check{\tau}_0 \cdot e^{\frac{U_0}{kT}}$$

Ohne ein äußeres mechanisches Feld sind die gauche- und die trans-Lagen energetisch gleichwertig; damit sind Rotationen von gauche nach trans genauso wahrscheinlich wie Rotationen von trans nach gauche. Als Folge stellt sich ein Gleichgewicht mit der gleichen Anzahl trans- und gauche-Lagen ein. Wird einer der beiden Zustände (trans oder gauche) durch ein äußeres Feld, z.B. eine angelegte Kraft, in einen energetisch günstigeren Zustand bewegt, so wird das Gleichgewicht gestört, und es werden pro Zeitintervall mehr C-C-Lagen in diesen Zustand wechseln, als ihn diese verlassen. Nach längerer Zeit wird sich ein neues Gleichgewicht der Zustände einstellen, wobei die Anzahlen der trans- und der gauche-Lagen nicht mehr identisch sind. Je kleiner die Relaxationszeit $\check{\tau}$, umso schneller wird ein neues Gleichgewicht erreicht. Die Relaxationszeit $\check{\tau}_0$ gibt den Grenzfall sehr hoher Temperaturen an, d.h., die maximal erreichbare Relaxationszeit. Der Überschuss an trans- bzw. gauche-Lagen im neuen Gleichgewicht führt zu einer Änderung der Kettenanordnung und damit zu einer zusätzlichen makroskopischen Deformation (mehr dazu im Abschnitt 3.11.4 auf Seite 109).

2.4 Glasprozess

Der Glasprozess ist von großer Bedeutung für nahezu alle Eigenschaften von Polymeren. Oberhalb einer kritischen Temperatur, die im Folgenden als Glastemperatur T_G bezeichnet wird, sind Polymerketten beweglich und können durch die Rotation von C-C-Bindungen deformiert werden. Unterhalb von T_G ist dies nicht mehr möglich, die Beweglichkeit ist quasi eingefroren.

Polymere, deren Glastemperatur oberhalb der Raumtemperatur liegt, werden als Thermoplaste bezeichnet, während Polymere, deren Glastemperatur deutlich unterhalb der Raumtemperatur liegt, als Elastomere bezeichnet werden. Der Glasübergang ist ein Effekt, der sich außer in den mechanischen Eigenschaften noch bei vielen anderen Größen bemerkbar macht (wie z.B. spezifisches Volumen, Enthalpie, Entropie, spezifische Wärme, Brechungsindex etc.).

Zur molekularen Beschreibung des Glasprozesses existieren im Wesentlichen zwei Theorien, die sich schon im Ansatz prinzipiell unterscheiden. Zum einen wird versucht, den Glasübergang als thermodynamisch definierten Phasenübergang zu beschreiben, zum anderen werden kinetische Theorien diskutiert, die den Glasübergang durch einen Relaxationsprozess in einen Nichtgleichgewichtszustand interpretieren.

Im Folgenden wird nur die Theorie des freien Volumens diskutiert, da diese heute hauptsächlich zur Beschreibung des Glasübergangs verwendet wird. Für alle anderen Modelle sei auf die entsprechenden Kapitel bzw. auf die weiterführende Literatur verwiesen.

Bei der Theorie des freien Volumens geht man davon aus, dass Platzwechselvorgänge nur ablaufen können, wenn genug freies Volumen vorhanden ist. Dieses freie Volumen ändert sich mit der Temperatur. Bei hohen Temperaturen ist es so groß, dass alle Platzwechselvorgänge ungehindert ablaufen können, das Polymer hat damit die Eigenschaften einer viskosen Schmelze. Reduziert man die Temperatur, so nimmt das freie Volumen proportional zur Temperatur ab. Dadurch werden Platzwechselvorgänge erschwert, und demzufolge reduziert sich die Beweglichkeit von Kettensegmenten. Ab einer bestimmten Temperatur ist das freie Volumen so gering, dass im Zeitfenster der Messung keine Platzwechselvorgänge mehr beobachtet werden können. Das Polymer ist glasartig erstarrt.

Analytisch wurde die Theorie des freien Volumens von Williams, Landel und Ferry beschrieben (siehe Abschnitt 3.12.2 auf Seite 124). Das Resultat ist die bekannte WLF-Gleichung

$$\log a(T) = \log \frac{\eta(T)}{\eta(T_G)} = -\frac{c_1 \cdot (T - T_G)}{c_2 + (T - T_G)}$$

Dabei ist T_G die Glasstemperatur des untersuchten Polymers, c_1 und c_2 werden als WLF-Parameter bezeichnet. $\eta(T)$ und $\eta(T_G)$ sind die bei den Temperaturen T und T_G gemessenen Viskositäten der Polymere.

Als praktische Konsequenz der von Williams, Landel und Ferry abgeleiteten Beziehung kann der Einfluss verschiedenster Parameter, wie molekulare Zusammensetzung der Monomere, molare Masse, Kettensteifigkeit etc., auf die Glasstemperatur qualitativ und in manchen Fällen auch quantitativ beschrieben werden. Im Folgenden werden die wichtigsten Faktoren, die den Glasprozess beeinflussen, zusammengefasst und im Rahmen der Theorie des freien Volumens beschrieben. Näheres dazu findet sich in den jeweiligen Abschnitten und der ausgewiesenen Literatur (Weiteres siehe Abschnitt 3.12.3, ab Seite 138, bis Abschnitt 3.12.10).

■ Bestimmung der Glasstemperatur

Eine Vielzahl von empirischen Methoden zur Bestimmung der Glasstemperatur basieren auf der Berechnung von T_G aus Inkrementen, die strukturellen Untereinheiten zugeordnet werden. Diese Untereinheiten können aus Monomerbausteinen oder aus ganzen Kettensegmenten gebildet werden. Durch eine geeignete Wahl der Untereinheiten gelingt es in vielen Fällen, Glasstemperaturen aus einer additiven Überlagerung der Einzelbeiträge abzuleiten. Die Gewichtung der Einzelbeiträge der Untereinheiten kann dabei durch ihre Kohäsionsenergie bestimmt werden. Van Krevelen und Hoftyzer führten molare Glasübergangsfunktionen ein und legten damit den Grundstein für eine praktikable Ermittlung von Glasstemperaturen.

■ Glasübergang bei Copolymeren

Von Gordon, Taylor und Fox, Flory wurden semi-empirische Beziehungen zur Berechnung der Glastemperatur von Copolymeren abgeleitet, die – abhängig von der Zusammensetzung der Copolymeren – eine analytische Berechnung der Glastemperatur ermöglichen. Diese Beziehungen sind nur dann anwendbar, wenn alle Komponenten des Copolymeren amorph sind. Ist nur eine Komponente kristallisationsfähig, so kann die Glastemperatur des Gesamtsystems nicht mehr auf der Basis des freien Volumens berechnet werden.

■ Einfluss des Molekulargewichts

Die Abhängigkeit der Glastemperatur vom Molekulargewicht kann durch das, im Vergleich zu einem Segment in der Kettenmitte, größere freie Volumen eines Kettenendes erklärt werden. Daraus folgt unmittelbar, dass sich die Glastemperatur mit abnehmendem Molekulargewicht zu tieferen Temperaturen verschiebt.

Ist das Molekulargewicht größer als ca. 100 kg/mol, so kann der Einfluss der freien Kettenenden auf die Glastemperatur bei praktisch allen Polymeren vernachlässigt werden (weiteres siehe Abschnitt 3.12.5 auf Seite 147).

■ Einfluss der Kettensteifigkeit

Erhöht sich der Kettenquerschnitt eines Polymers, so führt dies allgemein zu einer Erhöhung der Steifigkeit der Hauptkette und damit zu einer Abnahme des freien Volumens. Damit erhöht sich die Glastemperatur mit steigendem Kettenquerschnitt. Dieser Zusammenhang ist allerdings nur gültig, wenn sowohl die räumliche Anordnung der Ketten als auch die für eine Rotation der C-C-Bindung notwendige Aktivierungsenergie unabhängig von der Steifigkeit der Kette sind.

■ Einfluss von Seitenketten

Erhöht man die Flexibilität von Seitengruppen, so erhöht dies das freie Volumen und bewirkt damit eine Absenkung der Glastemperatur T_G .

■ Einfluss von Weichmachern

Eine Verschiebung der Glastemperatur zu tieferen Temperaturen durch die Zumischung eines niedermolekularen Weichmachers tritt immer dann auf, wenn die Glastemperatur des Weichmachers unterhalb der Glastemperatur des entsprechenden Polymers liegt und zumindest in den relevanten Konzentrationsbereichen eine Verträglichkeit zwischen beiden Komponenten vorliegt.

■ Einfluss der Vernetzung

Die Glastemperatur steigt mit zunehmendem Vernetzungsgrad an. Ursache ist die durch die Vernetzung reduzierte Kettenbeweglichkeit. Bei der Schwefelvernetzung ist dieser Effekt deutlich stärker ausgeprägt als bei der Vernetzung mit Radikalen und γ -Strahlen. Im Bereich technisch relevanter Vernetzungsgrade kann der Einfluss der Vernetzung auf die Glastemperatur vernachlässigt werden.

■ Einfluss von Füllstoffen

Durch die Zugabe von Füllstoffen werden die Temperatur- und die Frequenzlage des Glasprozesses eines Polymers im Bereich von technologisch relevanten Füllgraden in der Regel nicht oder nur geringfügig beeinflusst.

2.5 Vorhersage von Eigenschaften

Die Theorie des freien Volumens stellt eine für Polymere allgemeingültige Beziehung zwischen Temperatur und Frequenz her. Bei bekannten WLF-Parametern ist es damit möglich, das Verhalten von Polymeren bei Temperaturen und Frequenzen vorherzusagen, die messtechnisch nicht zugänglich sind. In der Praxis wird dazu die sogenannte Masterkurventechnik verwendet. Dabei wird versucht, die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen frequenzabhängigen Module durch Frequenzverschiebung zu einer einzelnen Kurve mit deutlich erweitertem Frequenzbereich zusammenzufügen (näheres hierzu in Abschnitt 3.11.3 auf Seite 103).

Durch die Erweiterung des messtechnisch zugänglichen Frequenzbereichs lassen sich dynamische Beanspruchungen, die in technischen Bauteilen bei sehr hohen bzw. sehr tiefen Frequenzen ablaufen, im Experiment abbilden. Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt darin, dass die teilweise aufwändige und/oder langwierige Neu- oder Weiterentwicklung von Bauteilen durch die Charakterisierung ihrer Eigenschaften an Laborproben effizienter und kostengünstiger durchgeführt werden kann. Eine leistungsfähige und richtig parametrisierte Labormethode kann somit ein wichtiges Tool für eine schnelle und effiziente Optimierung sein.

Allerdings ist es essentiell, neben der Temperatur und der Frequenz auch die Art der realen Beanspruchung möglichst exakt nachzustellen, denn diese bestimmt die dynamisch-mechanische Größe, die zur Vorhersage der technischen Eigenschaften eingesetzt werden kann. Üblicherweise wird zuerst die Art der Beanspruchung analysiert, danach wird die Frequenz bzw. die Zeitdauer der Belastung abgeschätzt. Aus beiden Vorüberlegungen werden dann Messbedingungen extrahiert, die eine Abschätzung der relevanten technologischen Größen auf der Basis ihrer dynamisch-mechanischen Materialeigenschaften ermöglichen. Betrachtet man die Deformation eines Gummiballs als Beispiel für eine typische Belastung eines elastomeren Bauteiles, so kann das Sprungvermögen des Balls aus den dynamisch-mechanischen Eigenschaften des Elastomers bzw. des Compounds berechnet werden. Für den springenden Ball ist der Verlustfaktor $\tan \delta$ ein Maß für die während des Kontakts mit dem Boden dissipierte Energie. Je kleiner der Verlustfaktor, umso geringer die Energiedissipation, umso höher springt der Ball.

2.6 Gummielastizität

Bisher wurde ausschließlich die Kinetik von Polymerketten auf der Basis von molekularen Relaxationsvorgängen diskutiert. Eine quantitative Beschreibung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften ist auf der Basis dieser rein kinetisch motivierten Modellvorstellung nicht möglich.

Im Bereich des Glasübergangs kann das dynamisch-mechanische Verhalten von Polymerschmelzen phänomenologisch durch eine Serie von Maxwell-Elementen beschrieben werden. Der Speichermodul der glasartig erstarrten Polymerschmelze entspricht der Summe der Federkonstanten aller Maxwell-Elemente. Die Relaxationszeit, bei der ein Maximum des Verlustmoduls beobachtet wird, bezeichnet man als mittlere Relaxationszeit des Glasprozesses.

In einer phänomenologischen Betrachtung können die durch Verhakungen und Verschlaufungen von Polymerketten verursachten elastischen Anteile durch ein zusätzliches Maxwell-Element charakterisiert werden. Die Federstärke des Maxwell-Elements, die den Plateauwert des Speichermoduls beschreibt, stellt ein empirisches Maß für die Verhakungsdichte der Polymerketten dar. Das Dämpfungselement des zusätzlichen Maxwell-Elements charakterisiert das viskose Verhalten der Polymerschmelze.

Die Relaxationszeit des zusätzlichen Maxwell-Elements gibt die Zeit an, die zum Lösen eines Entanglements benötigt wird. Ist die Dauer einer Belastung deutlich kleiner als diese Relaxationszeit, so stellen die Entanglements mechanisch stabile Verbindungen zwischen Polymerketten dar, die rein elastisches Verhalten zeigen. Ist die Dauer einer Belastung deutlich größer als die Relaxationszeit, so sind alle Entanglements gelöst, die dynamisch-mechanischen Eigenschaften werden durch das Abgleiten von Polymerketten bestimmt und entsprechen somit einem ideal viskosen Medium.

Die klassischen molekular fundierten Modelle zur quantitativen Beschreibung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften von Polymerschmelzen sind das Rouse- und das Reptationsmodell, beide werden im Folgenden kurz vorgestellt. Eine ausführlichere Darstellung findet sich in Abschnitt 3.14.2 auf Seite 175 und im Abschnitt 3.14.4 auf Seite 197. Für alternative Modelle wie das Zimm- oder das Mäandermodell sei auf die Abschnitte 3.14.3 und 3.14.5 verwiesen.

2.7 Das Rouse-Modell

P.E. Rouse entwickelte 1953 ein semiempirisches Modell zur Beschreibung der Dynamik von Polymerketten. Dazu nahm er an, dass die Beweglichkeit von Polymerketten in einem Lösungsmittel durch zwei Effekte charakterisiert werden kann. Zum einen verursachen statistische Stöße der Polymerkette mit Lösungsmittel-

Polymerphysik

Eine physikalische Beschreibung von Elastomeren und
ihren anwendungsrelevanten Eigenschaften

Wrana, C.

2014, VIII, 339 S. 95 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-642-45075-4