

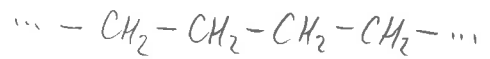
12. Polymere

12.1 Polymermodelle

§1. Ein Polymer ist ein langes Molekül, das durch kovalente Bindung zwischen einfacheren Einheiten (Monomere) entsteht.

Beispiel: Monomer: Ethen $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

Polymer: Polyethen (PE)

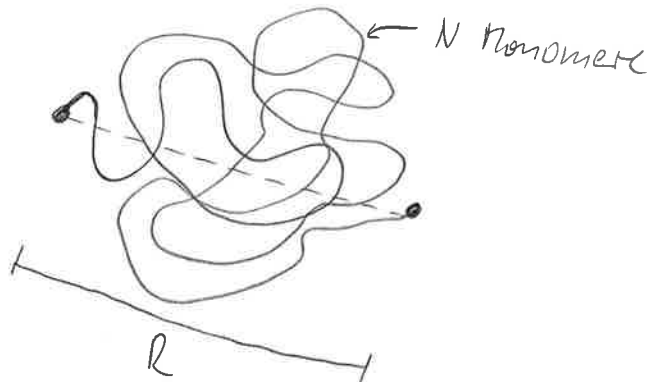


Die Anzahl der Monomere eines Polymeren nennt man Polymerisationsgrad N .

Dieser kann $N = 10^3 \dots 10^{10}$ betragen.

§2. Polymere sind mehr oder weniger flexible Monomerketten. Sie besitzen daher Konformationsfreiheitsgrade, die Polymerlösungen und Polymerschmelzen zu komplexen Fluiden machen.

§3. Neben dem Polymerisationsgrad N ist für die Beschreibung eines Polymeren der End-zu-End-Abstand R von Bedeutung:



Beide skalieren gemäß

$$N \sim R^D \quad (1)$$

mit der fraktalen Dimension D , welche von der Konstitution (linear, ringförmig, sternförmig, zufällig verzweigt, ...) abhängt.

Für eine ideale lineare Polymerskette, deren Monomere nicht miteinander wechselwirken, ist $D=2$ (siehe §8).

§4. Mit der Teilchenzahldichte ρ an Polymersketten mit Polymerisationsgrad N und End-zu-End-Abstand R kann man zum einen die Packungsdichte

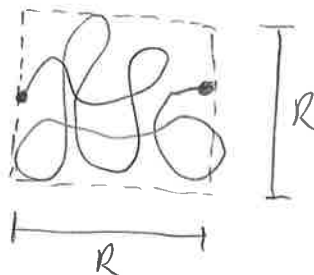
$$\phi := \rho N V_{\text{mono}} \quad (2)$$

mit dem Monomervolumen V_{mono} definieren, die angibt, welcher Anteil des Systemvolumens $|V|$ von Monomeren eingenommen wird.

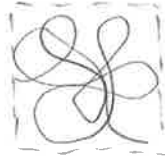
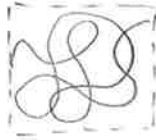
Zum anderen kann man den Überlappparameter

$$P := \rho R^d \quad (3)$$

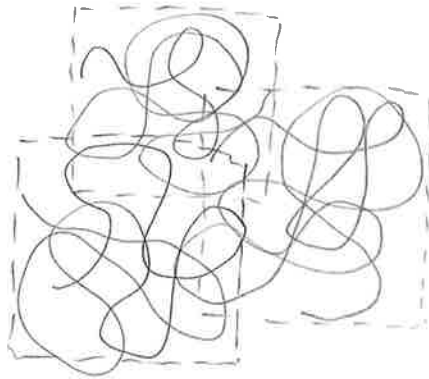
definieren, der den Anteil des Systemvolumens $|V|$ angibt, das von Polymersketten überdeckt wird:



§5. • Für $\rho < 1$ heißt eine Polymerlösung verdünnt:



• Für $\rho > 1$ aber $\phi \ll 1$ heißt eine Polymerlösung halb-verdünnt:

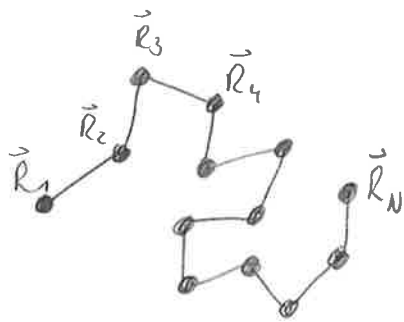


• Verdünnte Polymerlösungen haben im Wesentlichen die Eigenschaften des Lösungsmittels, die geringfügig durch die geringe Menge weit voneinander separierter Polymerketten (\approx ideales Gas) modifiziert sind.

Halbverdünnte Polymerlösungen zeigen von Lösungsmittel stark verschiedene Eigenschaften, z.B. eine größere Viskosität auf Grund der Verschlingung der Polymerketten.

§6. Im Folgenden sollen immer nur lineare Polymere betrachtet werden.

Die Konformation einer Polymerkette kann dann z.B. durch Angabe der Positionen \vec{R}_n , $n \in \{1, \dots, N\}$ der Monomere beschrieben werden.



Der End-zu-End-Abstand ist dann durch

$$R = |\vec{r}_N - \vec{r}_1| \quad (4)$$

gegeben.

§7. Bei ideal Polymerkette werden Wechselwirkungen zwischen Monomeren vernachlässigt, die sich entlang der Kontur des Polymeres in großem Abstand befinden.

§8. Das einfachste ideale Polymermodell ist das „freely jointed chain model“, in dem der Bindungswinkel zwischen drei aufeinanderfolgenden Monomeren beliebig ist, der Abstand l zwischen zwei Monomeren aber unveränderlich ist.

Das Quadrat des End-zu-End-Abstands R ist

$$\begin{aligned} R^2 &= (\vec{r}_N - \vec{r}_1)^2 = \sum_{i,j=1}^{N-1} (\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i) \cdot (\vec{r}_{j+1} - \vec{r}_j) \\ &= \sum_{i=1}^{N-1} \underbrace{(\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i)^2}_{l^2} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N-1} \underbrace{(\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i) \cdot (\vec{r}_{j+1} - \vec{r}_j)}_{l^2 \cos \vartheta_{ij}}, \end{aligned} \quad (5)$$

wobei ϑ_{ij} der Winkel zwischen der i -ten und der j -ten Bindung ist.

Mittlung über alle Konformationen ergibt

$$\langle R^2 \rangle = (N-1)l^2 + l^2 \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N-1} \underbrace{\langle \cos \vartheta_{ij} \rangle}_{=0} = (N-1)l^2. \quad (6)$$

Es gilt $\langle \cos \vartheta_{ij} \rangle = 0$, da im „freely jointed chain model“ ϑ_{ij} beliebig ist für $i \neq j$.

Insbesondere folgt für $N \gg 1$

$$\langle R^2 \rangle \approx \ell^2 N \quad (7)$$

also

$$N \sim \sqrt{\langle R^2 \rangle}^D, \quad D=2. \quad (8)$$

§9. Ein weiteres Modell idealer Polymere ist das „freely rotating chain model“, bei dem die Bindungswinkel $\vartheta_{i,i+1} = \vartheta$ konstant sind.

Dann ist

$$\langle \cos \vartheta_{ij} \rangle = (\cos \vartheta)^{|i-j|}, \quad (9)$$

und analog zu Gl. (6) erhält man

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &= (N-1)\ell^2 + \ell^2 \sum_{i=1}^{N-1} \left(\sum_{j=1}^{i-1} (\cos \vartheta)^{i-j} + \sum_{j=i+1}^{N-1} (\cos \vartheta)^{j-i} \right) \\ &\approx (N-1)\ell^2 + \ell^2 \sum_{i=1}^{N-1} 2 \sum_{k=1}^{\infty} (\cos \vartheta)^k \\ &= (N-1)\ell^2 \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \quad (10) \end{aligned}$$

• Gleichung (9) lässt sich in der Form schreiben

$$\langle \cos \vartheta_{ij} \rangle = \exp\left(-\frac{|i-j|}{s_p}\right) \quad (11)$$

mit der Anzahl von Monomeren im Persistenzabschnitt

$$s_p = -\frac{1}{\ln(\cos \vartheta)}. \quad (12)$$

Die Richtungen der Bindungen sind also nur über eine Anzahl von Sp Monomeren entlang der Polymerkette hinweg korreliert. Die Länge l_{sp} heißt Persistenzlänge.

- Der Term

$$C_{\infty} := \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \quad (13)$$

in Gl. (10) stellt einen Korrekturfaktor gegenüber dem Ausdruck in Gl. (7) für das „freely jointed chain model“ dar.

Er heißt Flory's charakteristisches Verhältnis und ist materialspezifisch.

- Der maximale End-zu-End-Abstand R_{max} innerhalb des „freely rotating chain models“ beträgt

$$R_{max} = (N-1)l \cos \frac{\vartheta}{2} \quad (14)$$

und das mittlere Quadrat des End-zu-End-Abstands ist

$$\langle R^2 \rangle = (N-1)l^2 C_{\infty}. \quad (15)$$

Ein „freely jointed chain model“ mit den selben Größen R_{max} und $\langle R^2 \rangle$ besitzt K sogenannte „Kuhn-Monomere“ mit der „Kuhn-Länge“ b , sodass

$$R_{max} = Kb, \quad \langle R^2 \rangle = Kb^2 \quad (16)$$

$$\Rightarrow K = \frac{R_{max}^2}{\langle R^2 \rangle}, \quad b = \frac{\langle R^2 \rangle}{R_{max}} \quad (17)$$

$$\Rightarrow K = (N-1) \frac{\cos^2(\frac{\vartheta}{2})}{C_{\infty}} = (N-1) \frac{1 - \cos \vartheta}{2}, \quad (18)$$

$$b = l \frac{C_{\infty}}{\cos(\frac{\vartheta}{2})} = l \frac{\cos(\frac{\vartheta}{2})}{1 - \cos(\frac{\vartheta}{2})^2} \quad (19)$$

§10. Für sehr steife Polymerketten, für die der Bindungswinkel ϑ klein ist, erhält man aus dem „freely rotating chain model“ (vgl. §9) das sogenannte Worm-like chain model.

Mit $\cos \vartheta \approx 1 - \frac{\vartheta^2}{2}$ ist in Gl. (12)

$$s_p \approx \frac{2}{\vartheta^2}, \quad (19)$$

was auf die Persistenzlänge

$$l_p = \frac{2l}{\vartheta^2} \quad (20)$$

führt.

Flory's charakteristisches Verhältnis Gl. (13) wird zu

$$C_{\infty} \approx \frac{4}{\vartheta^2} \quad (21)$$

und die Kuhn-Länge ist das Doppelte der Persistenzlänge:

$$b \approx \frac{4l}{\vartheta^2} = 2l_p. \quad (22)$$

§11. Die Abbildung eines Polymer auf ein effektives „freely jointed chain model“ mit N „Kuhn-Segmenten“ der Kuhn-Länge b gestattet es, die Verteilung der End-zu-End-Abstände \vec{R} zu bestimmen.

Offensichtlich entspricht die Menge aller Polymerkonformationen der Menge aller „random walks“ in d Raumdimensionen aus N Schritten der festen Schrittweite b .

Die Endposition \vec{R} ist bekanntlich normalverteilt mit Wahrscheinlichkeitsdichte

$$P(\vec{R}) = \sqrt{\frac{d}{2\pi \langle \vec{R}^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{d \vec{R}^2}{2 \langle \vec{R}^2 \rangle}\right). \quad (23)$$

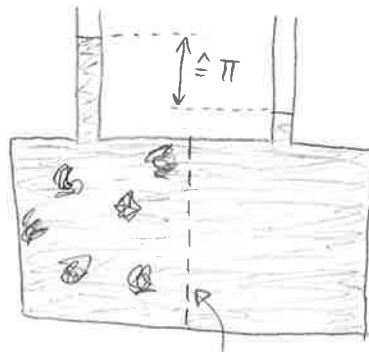
Wegen Gl. (16) ist also

$$P(\bar{R}) = \sqrt{\frac{d}{2,5^2 K}} d \exp\left(-\frac{d \bar{R}^2}{2,5^2 K}\right). \quad (24)$$

12.2 Experimentelle Charakterisierung von Polymeren

§1. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie der Polymerisationsgrad, die Ausdehnung und die fraktale Dimension Φ von Polymeren in verdünnten Lösungen experimentell bestimmt werden können.

§2. Der Polymerisationsgrad N eines Polymeren lässt sich aus dem osmotischen Druck Π einer verdünnten Polymerlösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel bestimmen:



semipermeable Membran

Da sich Polymere in verdünnten Lösungen wie ein ideales Gas verhalten, gilt das Van't-Hoff'sche Gesetz

$$\beta \Pi = \rho \quad (1)$$

mit der Teilchendichte ρ des Polymeren.

Kennt man nun die Massendichte ρ_m des Polymeren und die Monomerenmasse m_{mono} , so folgt der Polymerisationsgrad N aus

$$\rho_m = N m_{\text{mono}} \rho \Rightarrow N = \frac{\rho_m}{m_{\text{mono}} \rho} = \frac{\rho_m}{m_{\text{mono}} \beta \Pi}. \quad (2)$$

§3. Nun sollen Strukturexperimente von Photonen oder Neutronen an Polymeren untersucht werden.

Dafür ist es nötig, dass ein Strukturkontrast zwischen den Monomeren und dem Lösungsmittel besteht.

- In einer verdünnten Polymerlösung seien L Polymerketten mit Polymerisationsgrad N enthalten.

Die Konformation des Polymeres $l \in \{1, \dots, L\}$ sei durch die Positionen $(\vec{r}_1^{(l)}, \dots, \vec{r}_N^{(l)})$ seiner Monomere gegeben.

- Der Strukturfaktor der Monomere ist dann (vgl. §6.2.2)

$$\begin{aligned}
 S(\vec{q}) &= \frac{1}{LN} \left\langle \sum_{l, l'=1}^L \sum_{n, n'=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r}_n^{(l)} - \vec{r}_{n'}^{(l')})) \right\rangle \\
 &= \frac{1}{LN} \left(\left\langle \sum_{l=1}^L \sum_{n, n'=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r}_n^{(l)} - \vec{r}_{n'}^{(l)})) \right\rangle \right. \\
 &\quad \left. + \left\langle \sum_{\substack{l, l'=1 \\ l \neq l'}}^L \sum_{n, n'=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r}_n^{(l)} - \vec{r}_{n'}^{(l')})) \right\rangle \right). \quad (3)
 \end{aligned}$$

- Auf Längenskalen $\frac{2\pi}{|\vec{q}|}$ kleiner als der mittlere Abstand zwischen zwei Polymeren, d.h. für

$$\left(\frac{2\pi}{|\vec{q}|}\right)^d \rho \ll 1 \Leftrightarrow |\vec{q}| \gg 2\pi \sqrt[2]{\rho} \quad (4)$$

mit der Polymer-Eichteilchendichte $\rho = \frac{L}{N \Omega}$, ist der zweite Beitrag von zwei verschiedenen Polymeren $l \neq l'$ verschwindend klein, und der erste Beitrag ist de facto unabhängig von l :

$$S(\vec{q}) \approx \frac{1}{N} \left\langle \sum_{n, n'=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_{n'})) \right\rangle. \quad (5)$$

Dies ist der Strukturfaktor der Monomere eines einzelnen Polymeres.

- Für $\frac{2\pi}{|\vec{q}|}$ größer als der mittlere End-zu-End-Abstand eines Polymeres, aber kleiner als der mittlere Abstand zwischen zwei Polymeren ist $S(\vec{q}) \approx N$, sodass man den sogenannten Form-Faktor

$$f(\vec{q}) := \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{n, n'=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_{n'})) \right\rangle \quad (6)$$

definiert mit

$$f(\vec{q} \rightarrow 0) \rightarrow 1.$$

- Taylor-Entwicklung von $f(\vec{q})$ um $\vec{q}=0$ bringt

$$\begin{aligned} f(\vec{q}) &= \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{n, n'=1}^N \left(1 + i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}) - \frac{1}{2} (\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}))^2 + \dots \right) \right\rangle \\ &= 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{n, n'=1}^N (\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}))^2 \right\rangle + \mathcal{O}(|\vec{q}|^4) \quad (7) \end{aligned}$$

Der Term $\sim |\vec{q}|^2$ muss rotationsinvariant sein, d.h.

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{n, n'=1}^N (\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}))^2 \right\rangle &= |\vec{q}|^2 \left\langle \sum_{n, n'=1}^N (\vec{u} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}))^2 \right\rangle \\ &\quad \vec{q} = |\vec{q}| \vec{u} \\ &= |\vec{q}|^2 \frac{1}{|S_{d-1}|} \int_{S_{d-1}} d\Omega \left\langle \sum_{n, n'=1}^N (\vec{u} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}))^2 \right\rangle \quad (8) \end{aligned}$$

In $d=3$ Raumdimensionen ist

$$\frac{1}{|S_2|} \int_{S_2} d\Omega (\vec{u} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}))^2 = \frac{|\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}|^2}{2} \int_{-1}^1 dy y^2 = \frac{1}{3} |\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}|^2 \quad (9)$$

also

$$\left\langle \sum_{n, n'=1}^N (\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}))^2 \right\rangle = \frac{|\vec{q}|^2}{3} \left\langle \sum_{n, n'=1}^N (\vec{R}_n - \vec{R}_{n'})^2 \right\rangle \quad (10)$$

- Die Größe R_g mit

$$R_g^2 := \frac{1}{2N^2} \sum_{n, n'=1}^N (\vec{R}_n - \vec{R}_{n'})^2 \quad (11)$$

heißt Gyrationsradius.

Mit dem Schwerpunkt

$$\vec{S} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \vec{R}_n \quad (12)$$

ist

$$\begin{aligned} R_g^2 &= \frac{1}{2N^2} \sum_{n,n'=1}^N (\vec{R}_n - \vec{S} + \vec{S} - \vec{R}_{n'})^2 \\ &= \frac{1}{2N^2} \sum_{n,n'=1}^N \left((\vec{R}_n - \vec{S})^2 - 2(\vec{R}_n - \vec{S}) \cdot (\vec{R}_{n'} - \vec{S}) + (\vec{R}_{n'} - \vec{S})^2 \right) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (\vec{R}_n - \vec{S})^2 - \frac{1}{N^2} \underbrace{\sum_{n=1}^N (\vec{R}_n - \vec{S})}_{=0} \cdot \underbrace{\sum_{n'=1}^N (\vec{R}_{n'} - \vec{S})}_{=0} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (\vec{R}_n - \vec{S})^2 \end{aligned} \quad (13)$$

- In $d=3$ Raumdimensionen ist also mit Gln. (7), (10) und (12)

$$f(\vec{q}) = 1 - \frac{\langle R_g^2 \rangle}{3} q^2 + \mathcal{O}(q^4) \quad (14)$$

Durch Minimierung des Formfaktors findet man somit den Gyrationsradius $\langle R_g^2 \rangle$.

§4. Für ein ideales lineares Polymeres mit K „Kuhn-Planomeren“ der „Kuhn-Länge“ b ist für den Gyrationsradius

$$\begin{aligned} \langle R_g^2 \rangle &\approx \frac{1}{2K^2} \int_0^K dn \int_0^K dn' \langle (\vec{R}_n - \vec{R}_{n'})^2 \rangle \\ &= \frac{1}{K^2} \int_0^K dn \int_0^n dn' \langle (\vec{R}_n - \vec{R}_{n'})^2 \rangle \\ &= \frac{b^2}{K^2} \int_0^K dn \int_0^n dn' (n-n') \quad = (n-n')b^2 \\ &\quad \underbrace{\int_0^n dn' = \frac{n^2}{2}} \\ &= \frac{Kb^2}{6} = \frac{\langle R^2 \rangle}{6} \quad \frac{K^3}{6} \end{aligned} \quad (15)$$

Der Gyrationsradius ist somit $\frac{1}{\sqrt{6}}$ -mal der mittlere End-zu-End-Abstand.

§5. Im Längenbereich $\frac{2\pi}{|\vec{q}|} \in (l, R_g)$ besitzt ein Polymer aus Monomeren der Länge l eine fraktale Dimension D .

Sei

$$\bar{g}(\vec{r}) := \left\langle \frac{1}{N} \sum_n \sum_{n'=n}^N \delta(\vec{r} - (\vec{R}_n - \vec{R}_{n'})) \right\rangle \quad (16)$$

die Dichte an Monomeren im Abstand \vec{r} von einem Monomer des selben Polymeres, gemittelt über alle Monomere.

Der Ausdruck

$$\int_{|\vec{r}| \leq R} d^d r \bar{g}(\vec{r}) \quad (17)$$

gibt die Anzahl an Monomeren an, die sich in einer Kugel mit Radius R befinden.

Nach Definition der fraktalen Dimension D skaliert diese Größe $\sim R^D$, d.h.

$$\int_{|\vec{r}| \leq R} d^d r \bar{g}(\vec{r}) \sim \int_0^R ds s^{d-1} \bar{g}(s) \sim R^D \quad (18)$$

$$\Rightarrow R^{d-1} \bar{g}(R) \sim R^{D-1} \quad (19)$$

$$\Rightarrow \bar{g}(R) \sim R^{D-d} \quad (20)$$

Aus Gln. (6) und (16) folgt der Zusammenhang

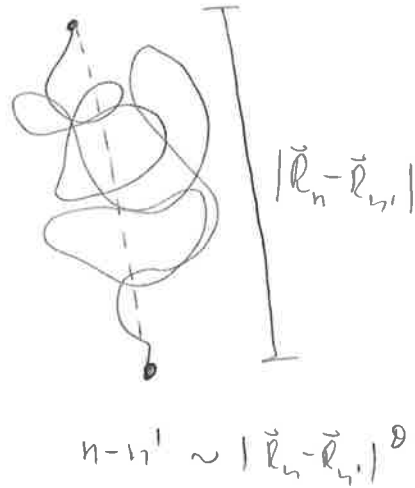
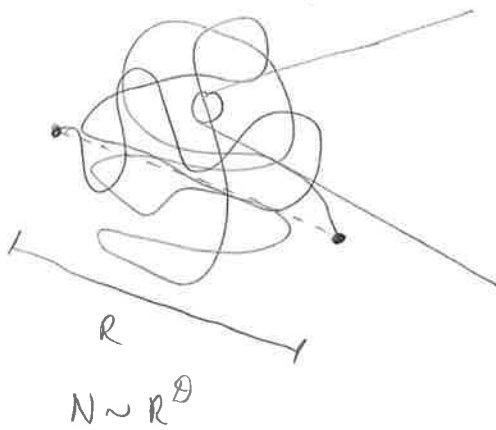
$$f(\vec{q}) = \frac{1}{N} \bar{g}\left(\frac{1}{q}\right). \quad (21)$$

Wegen

$$\bar{g}\left(\frac{1}{q}\right) = \int d^d r \bar{g}(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \sim |q|^{-D} \quad (22)$$

ergibt sich die fraktale Dimension \mathcal{D} aus dem Formfaktor im Wellenzahlintervall $|q| \in (\frac{1}{R_0}, \frac{1}{l})$:

$$f(q) \sim |q|^{-\mathcal{D}}, \quad (23)$$



§6. Für ideale lineare Polymerketten, bei denen entlang des Polymerkonturs weit entfernte Monomere nicht miteinander wechselwirken und die Polymerkonformationen daher „random walks“ darstellen, ist $\mathcal{D} = 2$ (vgl. Gl. (12.1.8)).

Für reale lineare Polymerketten, bei denen der Überlapp von Monomeren stets ausgeschlossen ist und die Polymerkonformationen daher „self-avoiding random walks“ sind, findet man $\mathcal{D} \approx \frac{5}{3} < 2$.

12.3 Entropische Elastizität

§1. Die Entropie $S(K, b, \vec{R})$ eines idealen linearen Polymeres mit K „Kuhn-Monomeren“ der „Kuhn-Länge“ b und End-zu-End-Abstand \vec{R} ist gemäß

$$S(K, b, \vec{R}) = k_B \ln \Omega(K, b, \vec{R}) \quad (1)$$

mit der Zahl $\Omega(K, b, \vec{R})$ der Konformationen unter diesen Nebenbedingungen verknüpft.

Andererseits ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(\vec{R})$ der End-zu-End-Abstände \vec{R} (vgl. § 12.1.1)

$$P(\vec{R}) = \frac{\Omega(K, b, \vec{R})}{\int d^d \vec{R}' \Omega(K, b, \vec{R}')} \quad (2)$$

$$\Rightarrow S(K, b, \vec{R}) = k_B \ln P(\vec{R}) + k_B \ln \int d^d \vec{R}' \Omega(K, b, \vec{R}')$$

$$\stackrel{\text{Gl. (12.1.24)}}{=} \frac{k_B d}{2} \ln \left(\frac{d}{2 \cdot b^2 K} \right) - \frac{k_B d \vec{R}^2}{2 b^2 K} + k_B \ln \int d^d \vec{R}' \Omega(K, b, \vec{R}')$$

$$= S(K, b, 0) - \frac{k_B d \vec{R}^2}{2 b^2 K} \quad (3)$$

§2. Die freie Energie ist dann

$$F(K, b, \vec{R}) = U(K, b, \vec{R}) - TS(K, b, \vec{R}) \quad (4)$$

Da in idealen Polymeren Monomere im großen Abstand entlang der Kontur nicht wechselwirken hängt $U(K, b, \vec{R})$ tatsächlich nicht von \vec{R} ab:

$$U(K, b, \vec{R}) = U(K, b, 0) \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow F(K, b, \vec{R}) &= U(K, b, 0) - TS(K, b, 0) + \frac{d}{2} k_B T \frac{\vec{R}^2}{b^2 K} \\ &= F(K, b, 0) + \frac{d}{2} k_B T \frac{\vec{R}^2}{b^2 K} \end{aligned} \quad (6)$$

§3. Gleichung (6) zeigt, dass die Dehnungskraft

$$\vec{f}_D = -\vec{\nabla}_{\vec{R}} F(K, b, \vec{R}) = -\frac{d k_B T}{b^2 K} \vec{R} \quad (7)$$

einem Hooke'schen Gesetz genügt.

Polymere sind also elastisch, allerdings nicht auf Grund von Beiträgen des Monomer-Monomer-Wechselwirkung U , sondern auf Grund von Beiträgen der Konformationsentropie S .

Man spricht deshalb bei Polymeren von entropischer Elastizität.

§4. An Gl. (7) ist zu erkennen, dass die elastische Konstante („Federkonstante“)

$$D = \frac{d k_B T}{b^2 K} \quad (8)$$

proportional zur Temperatur T ist, d.h. Polymere werden „härter“ bei Erhöhung der Temperatur.

Dies steht im Gegensatz zum Verhalten von Festkörpern, deren elastische Konstanten mit zunehmender Temperatur abnehmen.