

# **Vorlesung Polymerwerkstoffe**

## **IV Polymerphysik**

**Prof. Dr. Michael Stoll** ([michael.stoll@filkfreiberg.de](mailto:michael.stoll@filkfreiberg.de))

Forschungsinstitut für Leder und  
Kunststoffbahnen gGmbH  
Meißner Ring 1 - 5  
D - 09599 Freiberg

Telefon +49 (0)3731 366 0  
Telefax +49 (0)3731 366 130  
e-Mail [mailbox@filkfreiberg.de](mailto:mailbox@filkfreiberg.de)  
Internet [www.filkfreiberg.de](http://www.filkfreiberg.de)





# Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen

gegründet 1889 als Deutsche Gerberschule  
seit 1992 private gemeinnützige Forschungseinrichtung  
seit 1993 An-Institut der TU Bergakademie Freiberg

Gesellschafter: Verein zur Förderung des  
Forschungsinstitutes für Leder und Kunststoffbahnen  
(FILK) Freiberg/Sachsen e.V.

ca. 80 Mitarbeiter

> 45 laufende Projekte



# Fachbereiche



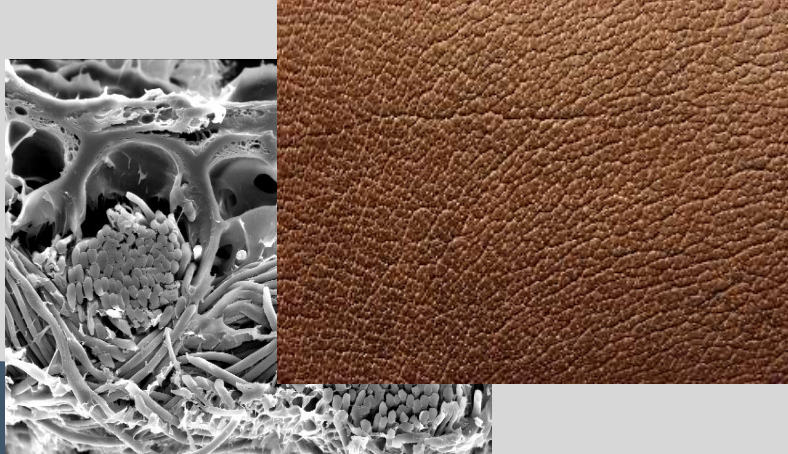
## FB Kunststoffbahnen



## FB Materialcharakterisierung



## FB Leder / Biopolymere



# Leistungsangebot



- **Produkt- und Technologieentwicklung**
- **umfangreiche Prüfleistungen**
- **Bereitstellung von Forschungstechnik für Pilotversuche**
- **Fertigung von Spezialprodukten**
- **Beratung und Begutachtung**
- **Weiterbildung**



# Fachbereich Kunststoffbahnen



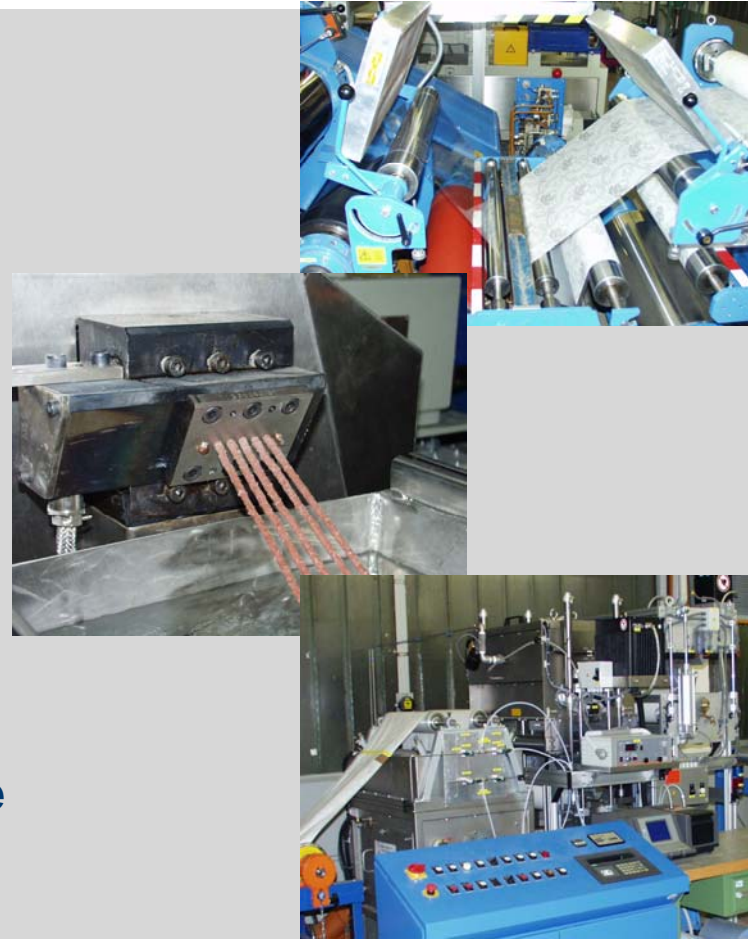
**Ausbildung funktioneller Folien und  
Werkstoffverbunde**

**Beschichtung flächenhafter Substrate  
mit Polymersystemen**

**Compoundierung**

**Vorbehandlung / Modifizierung und  
Dünnschichtbeschichtung**

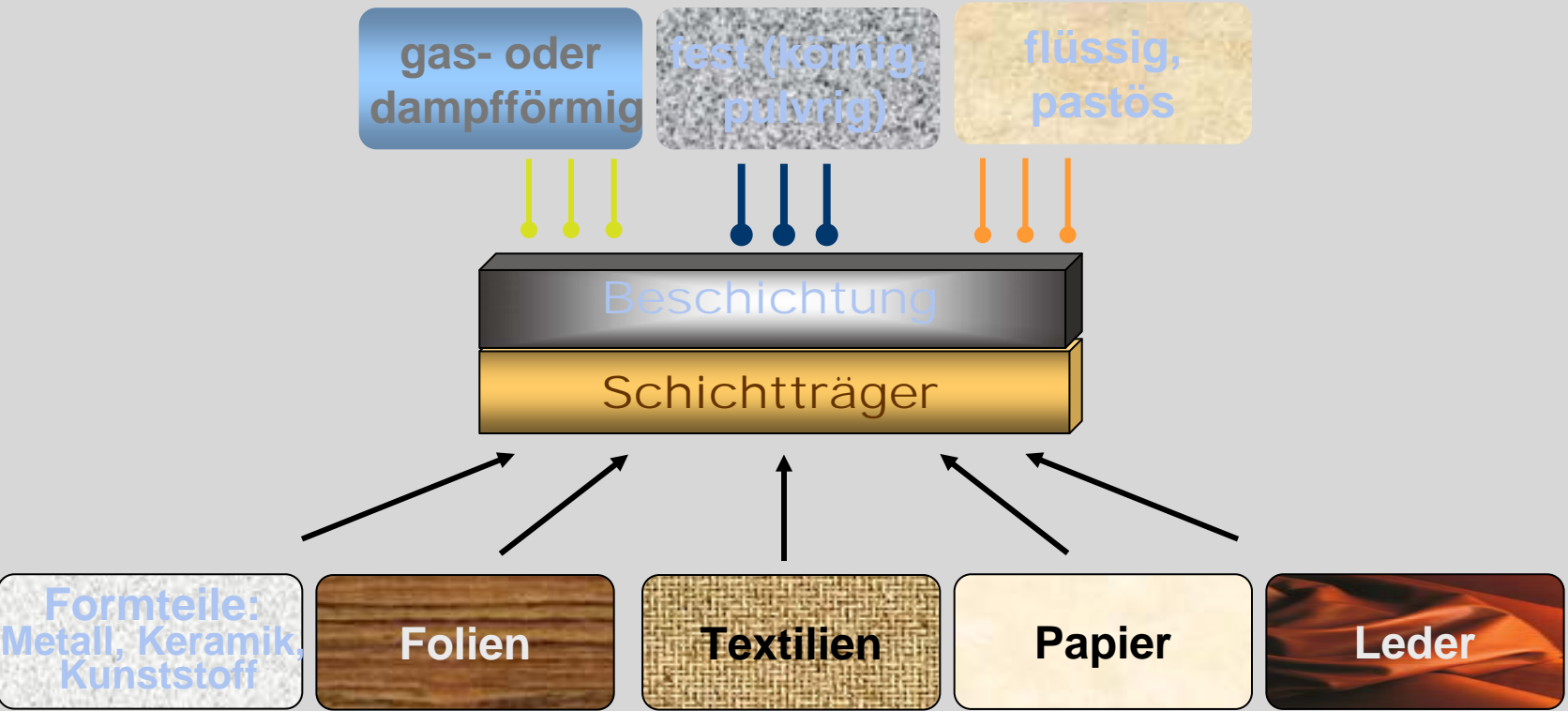
**Ermittlung von Struktur-Eigenschafts-  
Beziehungen von Bulk und Oberfläche**



# Fachbereich Kunststoffbahnen



## Ausbilden von Werkstoffverbunden



# Fachbereich Leder / Biopolymere



Verfahrensentwicklung Gerberei

Entwicklung von Analysemethoden für die Lederindustrie

Freiberger Hautpulver

Spezialleder

Gerberei und Zurichtung

Lederlabor

Lederarchäologie und -restaurierung



# Fachbereich Leder / Biopolymere



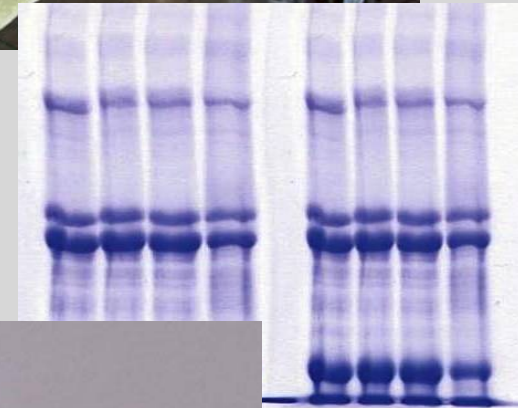
Bereitstellung unterschiedlichster kollagenhaltiger Rohstoffe

Kollagenaufbereitung und -verarbeitung als Lösung, Paste, thermoplastisch

Materialentwicklung Kollagenprodukte  
Folien, Filme, Composites, 3D-Teile

Analyse von Kollagen, Gelatine und Hydrolysaten

Kalibrierstandards für die wässrige SEC



# Fachbereich Materialcharakterisierung



Prüfungen und Analysen von

- Leder, Lederfaser- und Kollagenprodukten
- Kunstleder, Kunststoffen
- Textilien

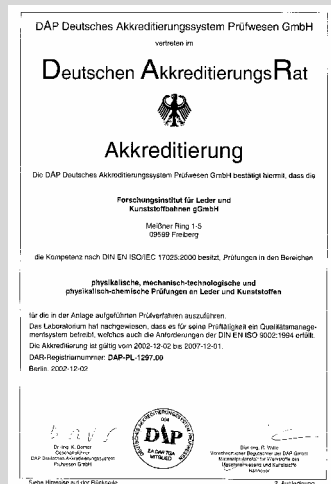
im akkreditierten Prüflabor

projektbegleitende Prüfungen und Spezialuntersuchungen

Schadensanalysen und Gutachten

Entwicklung neuer Prüf- und Analyseverfahren

Normungsarbeit



# Fachbereich Materialcharakterisierung



## Physikalische und chemische Prüfungen

- Festigkeiten
- Echtheiten / Verschleiß
- Alterung
- Chemische Analytik

## Emissionen aus Innenraummaterialien

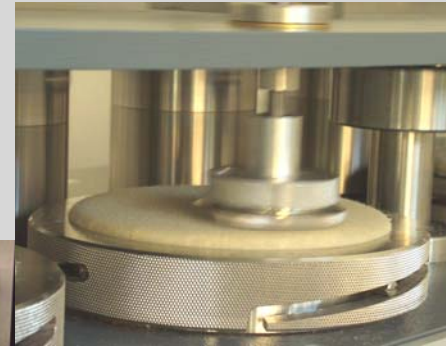
- VOC, Fog, Formaldehyd
- Geruch, Fogging

## Oberflächeneigenschaften

- Stick-Slip-Effekte
- Topographie
- Benetzungsverhalten

## Mikroskopie, Spektroskopie

- REM, Lichtmikroskopie
- EDX, XPS, IR



# Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen



weitere Informationen:

[www.filkfreiberg.de](http://www.filkfreiberg.de)

Meißner Ring 1- 5

09599 Freiberg

++49 (0) 3731 366 0

[mailbox@filkfreiberg.de](mailto:mailbox@filkfreiberg.de)



# Beschichten

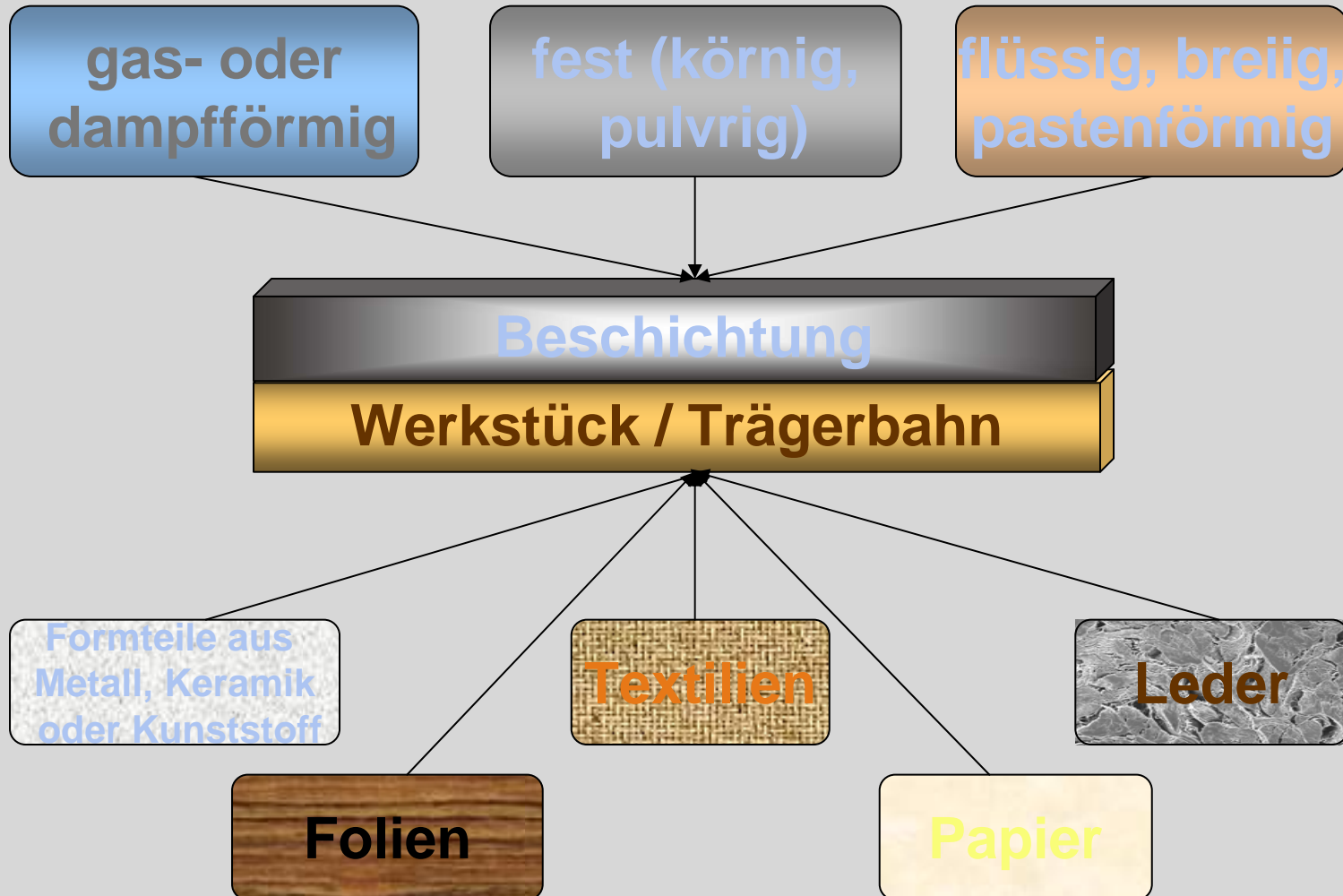


## Definition:

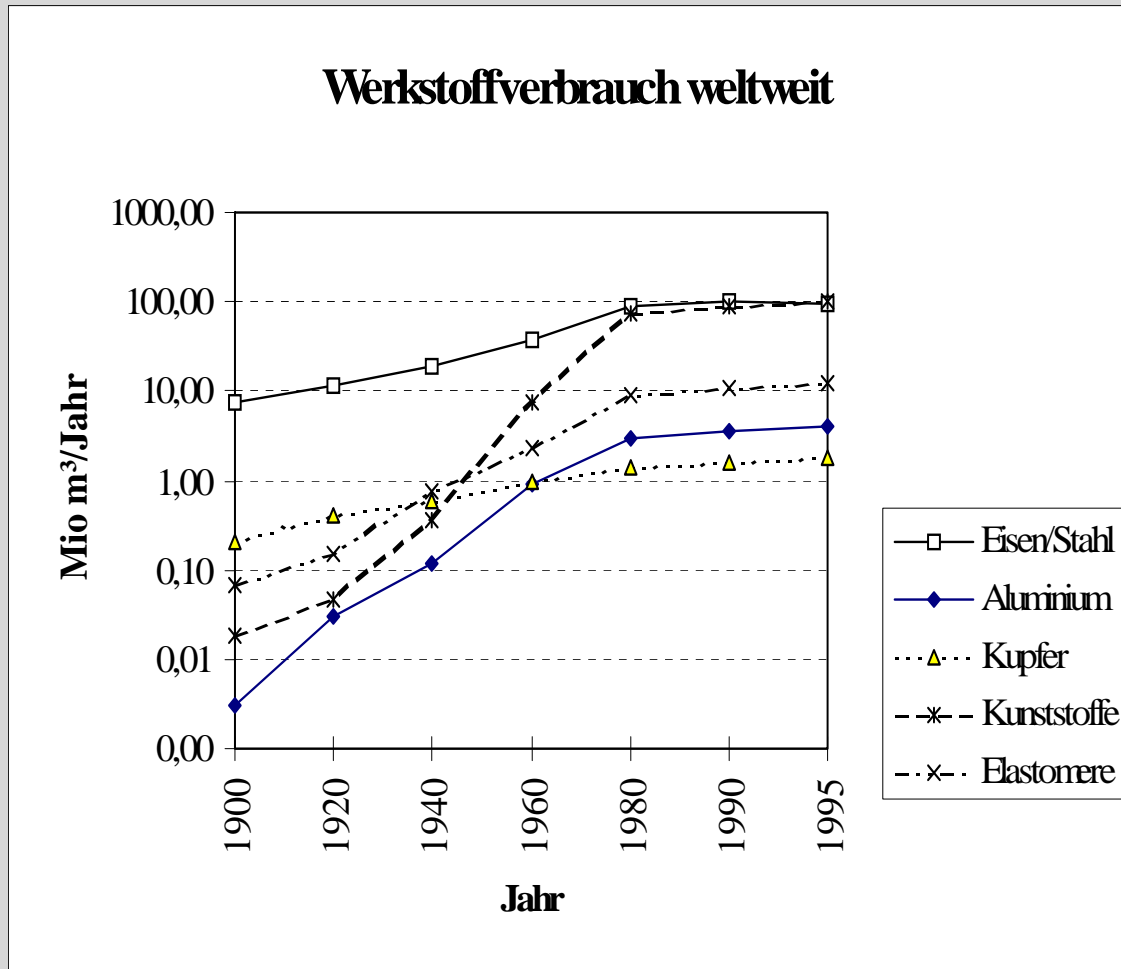
**Ein Fertigungsverfahren zum Aufbringen einer fest haftenden Schicht aus formlosem Stoff auf ein Werkstück oder eine Trägerbahn, wobei für die Zuordnung der vor der Beschichtung herrschende Zustand des Beschichtungsstoffes maßgebend ist.**

Quelle: RÖMPP CH: Lexikon, 9.Auflage, 1989

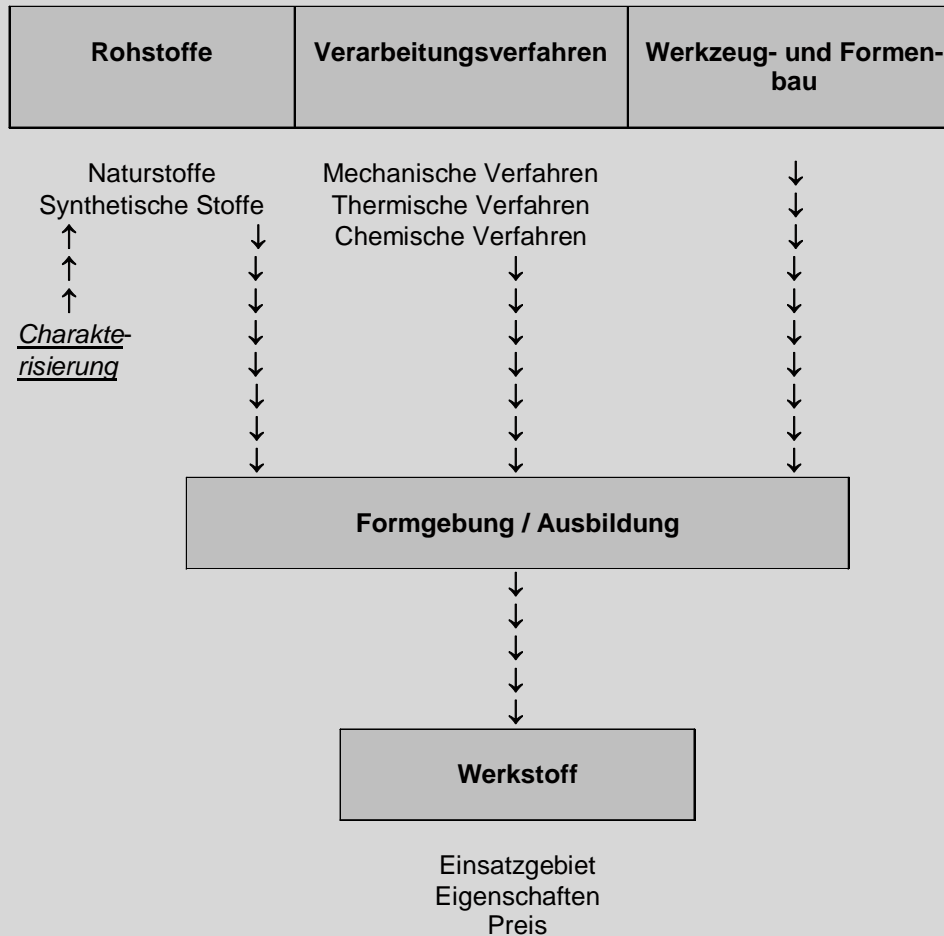
# Herstellung von Verbundwerkstoffen durch Beschichten



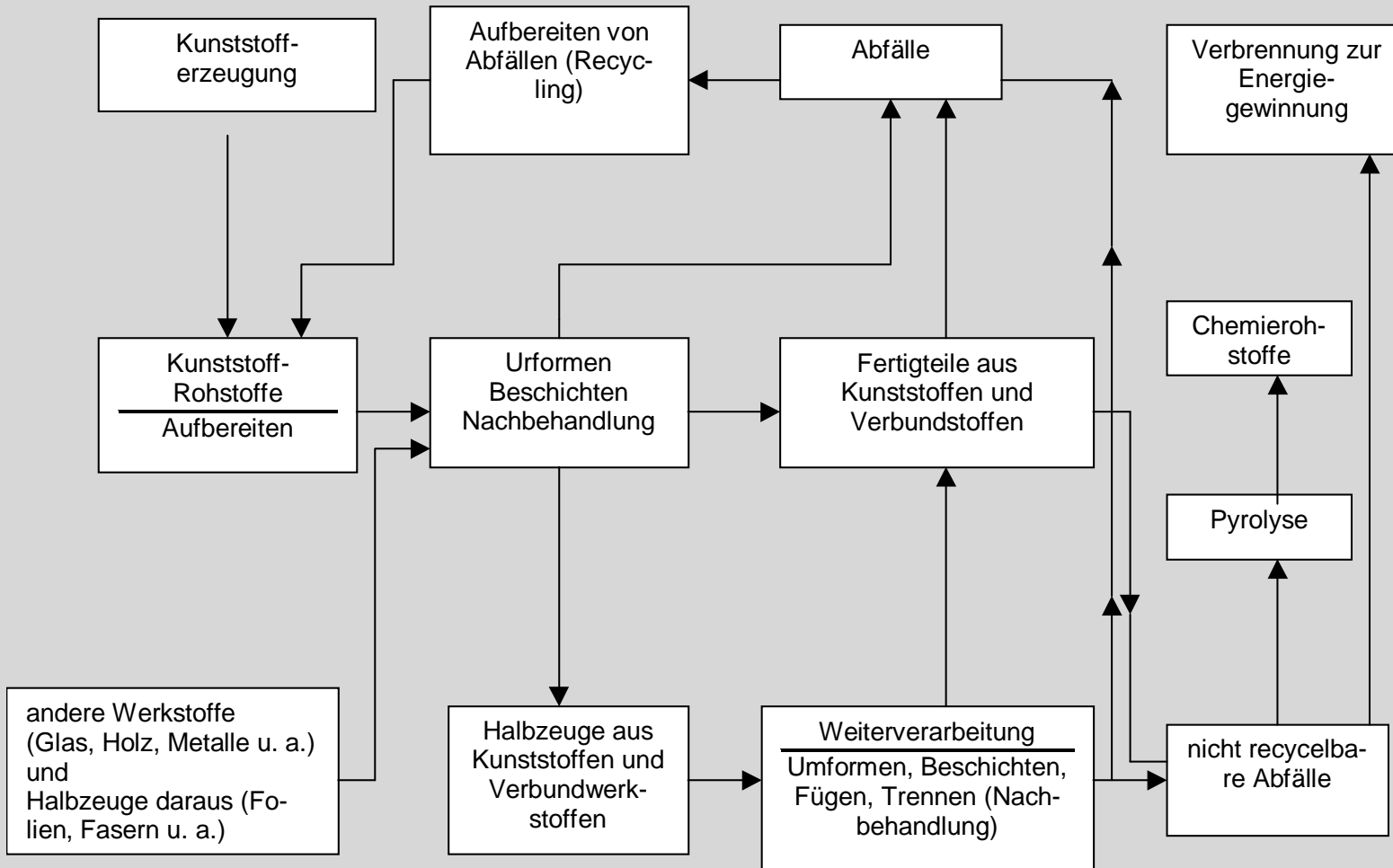
# Vergleich verschiedener Werkstoffe bezogen auf deren Verbrauch



# Herstellung von Werkstoffen



# Übersicht über die Herstellung von Kunststoffen



# Klassifizierung von Kunststoffen nach technologischen Gesichtspunkten



Bezeichnung	Thermoplaste (Plastomere)		Duroplaste (Duromere) (härtbare Kunststoffe)	Elastomere (kautschukartige Kunststoffe)
	amorph	teilkristallin		
plastische Verformung möglich	bei erhöhter Temperatur $T > T_E$	bei erhöhter Temperatur $T > T_S$	vor und während der Härtung (Kalthärtung bei Zimmertemperatur, Warmhärtung bei erhöhter Temperatur)	vor und während der Vernetzung (Härtung, Vulkanisation)
Verformung	reversibel	reversibel	irreversibel	irreversibel
Struktur der Makromoleküle	linear oder verzweigt	linear oder schwach verzweigt	engmaschig vernetzt	weitmaschig vernetzt
Verhalten gegen Lösungsmittel	löslich	löslich im Schmelzbereich und bei $T > T_S$	unlöslich	quellbar



# Festigkeiten, Dehnbarkeiten und Module von thermoplastischen Kunststoffen



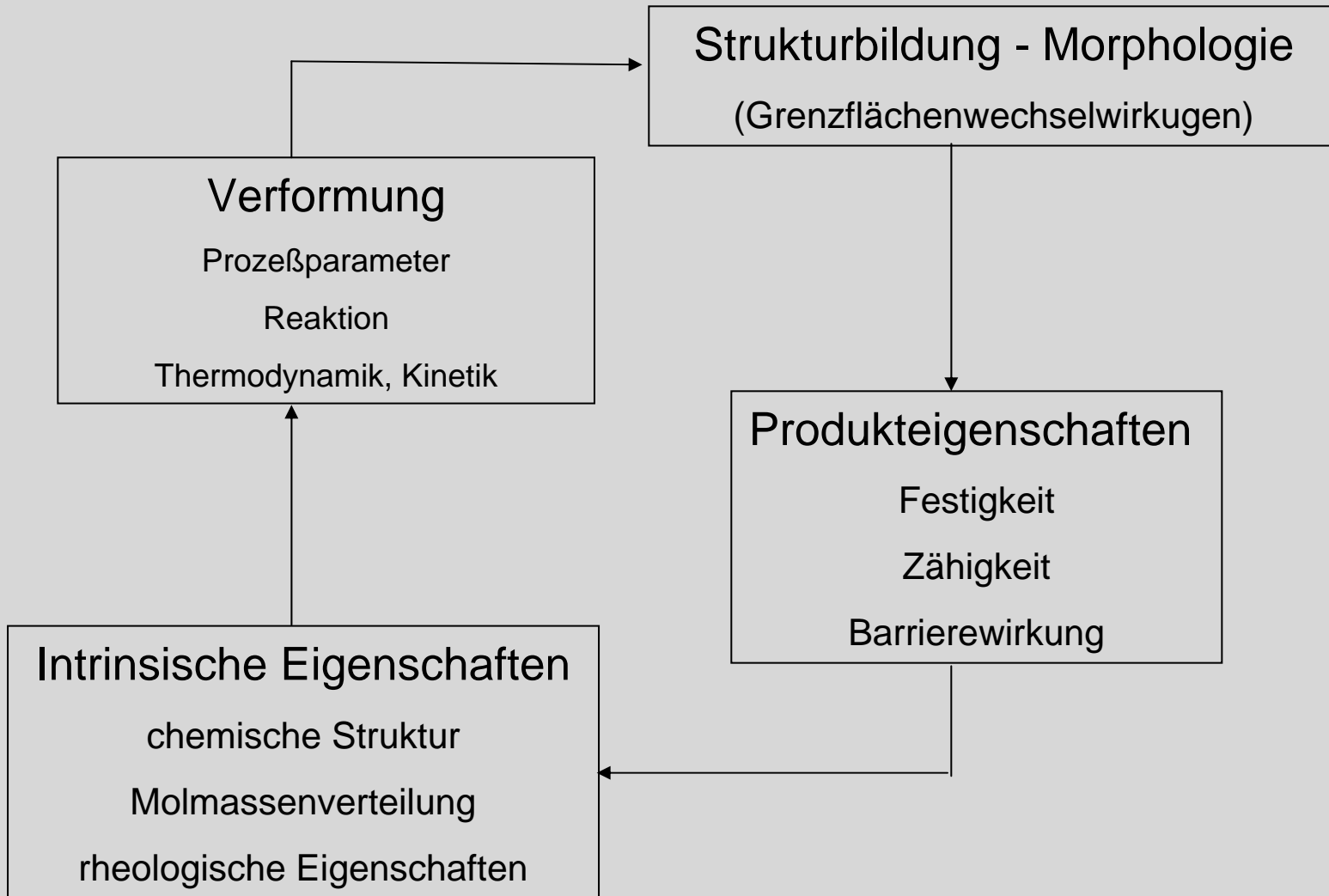
Material	Reißspannung $\sigma_R$ N/mm <sup>2</sup> (=Mpa)	Reißdehnung $\epsilon_R$ %	E-Modul E 10 <sup>3</sup> N/mm <sup>2</sup> (=Gpa)
unorientierte Thermoplaste (PS, PVC, PE, PP usw.)	20 bis 100	1 bis 1000	2,5 bis 3,5
orientierte Thermoplaste (PS, PVC, PE, PP usw.)	200 bis 300	1 bis 20	3,0 bis 4,0
hochorientierte Thermoplaste (PE, PET-Fasern usw.)	500 bis 2000	1 bis 20	20 bis 100
Rigid-chain Polymere (z. B. Kevlar-Fasern)	ca. 3000	2 bis 3	ca. 150
theoretische Maximalwerte	ca. 10000	-	ca. 250

# Zustände von Hochpolymeren



- **Der Zustand** eines Systems ist die Gesamtheit aller makroskopischen, physikalischen Eigenschaften des Systems, die für das innere Verhalten des Systems von Bedeutung sind. Man kann auch sagen, zwei Proben eines Stoffes mit gleichen physikalischen Eigenschaften befinden sich im gleichen Zustand.
- **Ziel:** Einstellung definierter Eigenschaften eines Werkstoffes
- **Weg (Herstellungsverfahren):** Regulierung (Beherrschung) der Zustände eines Polymeren bei seiner Verarbeitung im Zusammenhang mit seinen intrinsischen Eigenschaften
- **Verarbeitung von Polymeren:** Verfahren zur Verformung von Schmelzen, Lösungen, Dispersionen und reaktiven Systemen

# Entwicklungszyklus eines polymeren Werkstoffes



# Der feste Zustand von Hochpolymeren



- Bindungen in Hochpolymeren
  - kovalente Bindungen, Wasserstoffbrückenbindung
- Strukturformel
- Polymerisationsgrad
  - Molmasse, Molmassenverteilung: eng, uneinheitlich
- Kristallstruktur
  - amorph, teilkristallin
- Konstitution
  - Homopolymer, Copolymer, Polymerblend,
  - linear, verzweigt, vernetzt
- Konfiguration
  - ataktisch, syndiotaktisch, isotaktisch, cis-und trans-Konfiguration
- Konformation
  - Ringverbindung, Knäuelstruktur, gestreckte Molekülgestalt
- Morphologie
  - übergeordnete Struktur

# Teilkristallisation bei Hochpolymeren



- Es gelten gleiche thermodynamische und kinetische Gesetzmäßigkeiten wie für Metalle
- kristalline Bereiche = parallel angeordnete fadenförmige Molekülketten (Lamellen, Fibrillen, Sphärolite), dazwischen amorphe Bereiche
- kristalline und amorphe Bereiche gehen allmählich ineinander über, daher keine klassischen Korngrenzen
- je einfacher, chemisch und sterisch symmetrischer desto besser die Möglichkeit der räumlichen Ausrichtung

**Kristallisationsgrad: 40...60%, bei PP max. 80%**

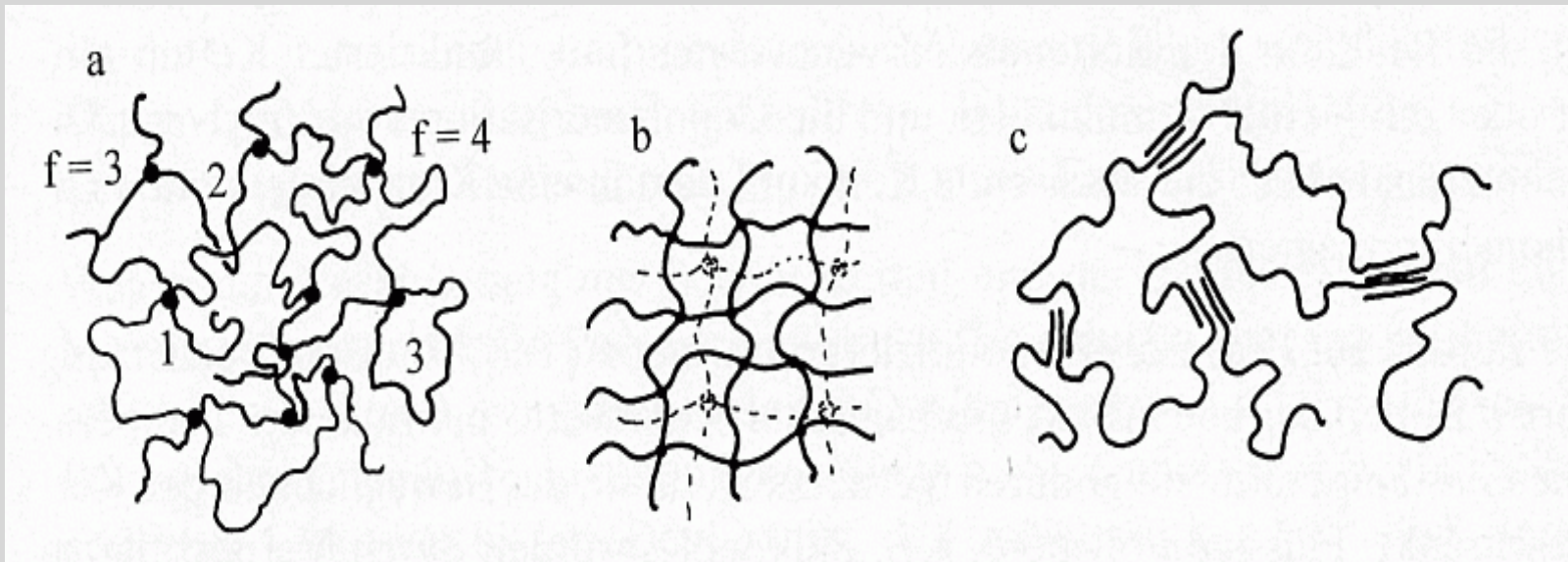
# Teilkristallisation bei Hochpolymeren

## Kristallisationsbegünstigende und hemmende Struktureinflüsse

Konstitution	Konfiguration	Konformation
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Linear (PA; PES)</li> <li>- Homopolymerisate</li> <li>- Kopolymere mit regelmäßig alternierenden Monomeren</li> <li>- Keine Seitengruppen</li> <li>- Symmetrisch angeordnete Seitengruppen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Isotaktischer, syndiotaktischer Aufbau</li> <li>- Verknüpfungen in trans-Stellung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mögliche Ausrichtung in Zick-Zackform</li> <li>- Polare Bindungen in Verbindung mit Wasserstoffbrücken</li> <li>- Stärkere Van der Waalssche Kräfte durch große Seitengruppen</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Verzweigungen und vernetzte HP</li> <li>- Unregelmäßiger chemischer Aufbau</li> <li>- Große Seitengruppen bei unregelmäßiger Anordnung</li> <li>- Seitengruppen unterschiedlicher Größe</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ataktischer Aufbau</li> <li>- Verknüpfungen in cis-Stellung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Unregelmäßige Verdrehungen längs der kette</li> <li>- Knäuelstrukturen</li> </ul>



# Einteilung und Beschreibung der Polymernetzwerke

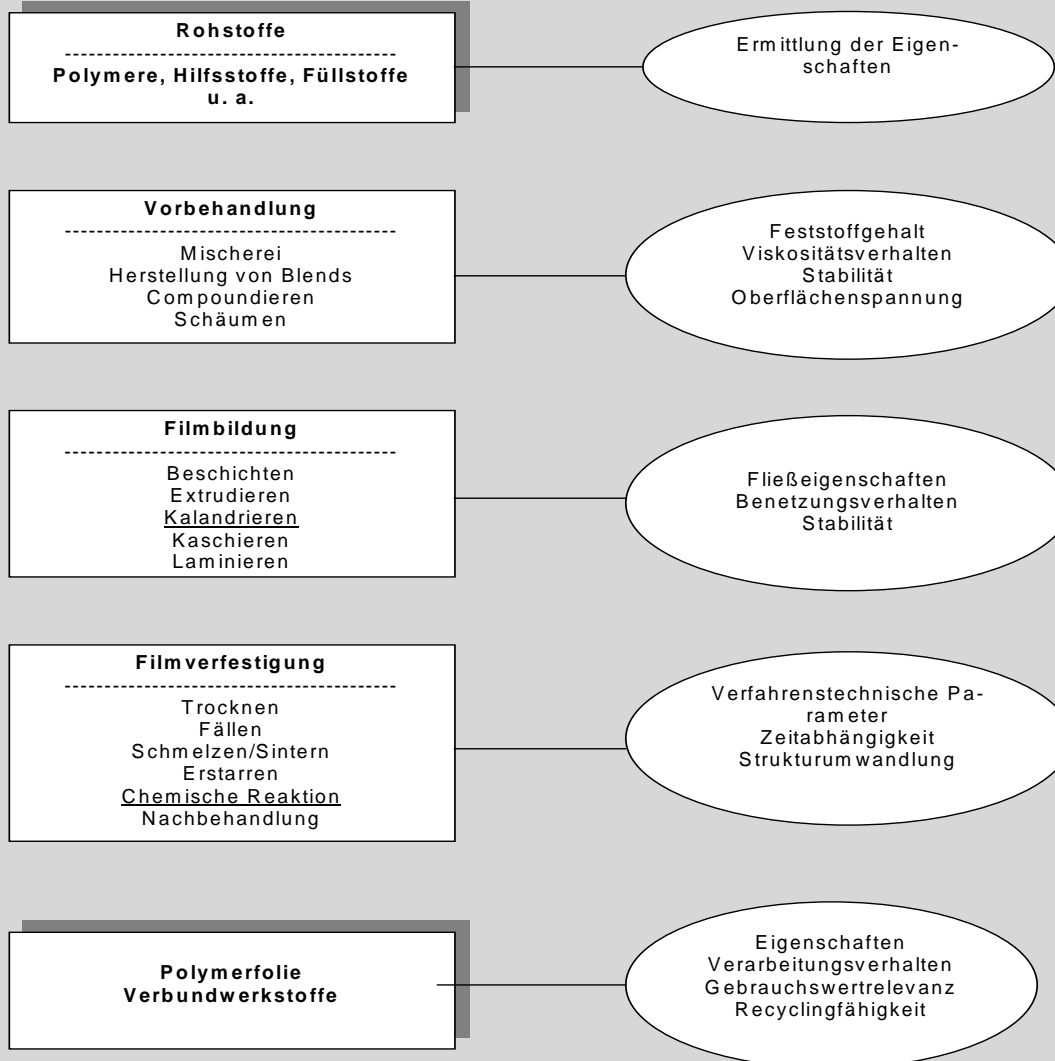


a: Netzwerk mit (1) freien Kettenenden, (2) Verhakung, (3) Ring

b: interpenetrierendes Netzwerk

c: physikalische Vernetzung durch geordnete (kristalline) Bereiche

# Herstellung von Polymerfolien und Verbundwerkstoffen



# Herstellung von Werkstoffverbunden



## *Beschichtungsmaterialien*

- Schmelzen
- organische Lösungen
- Organisole
- Plastisole
- wäßrige Dispersionen
- Anstrichstoffe (Lacke, Klebstoffe)

## *Beschichtung aus flüssigem, breiigem oder pastenförmigem Zustand*

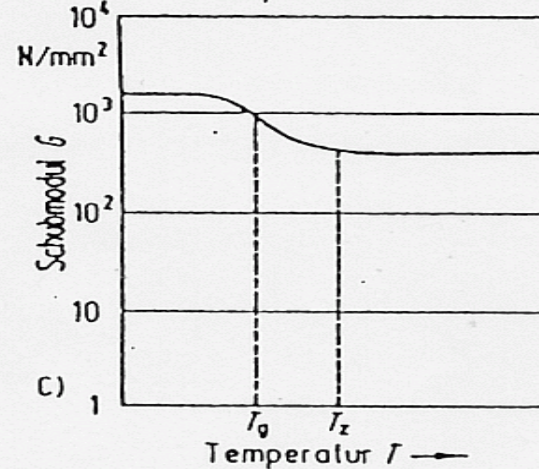
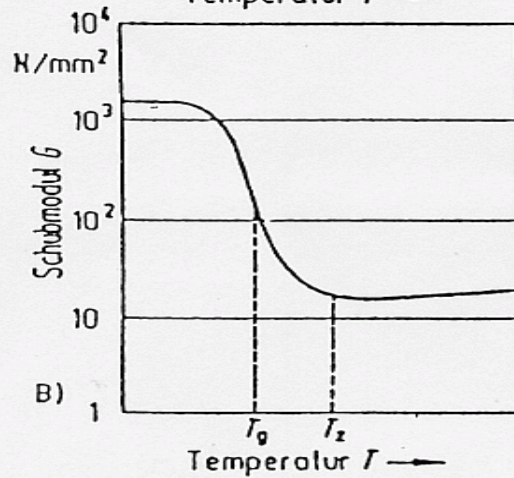
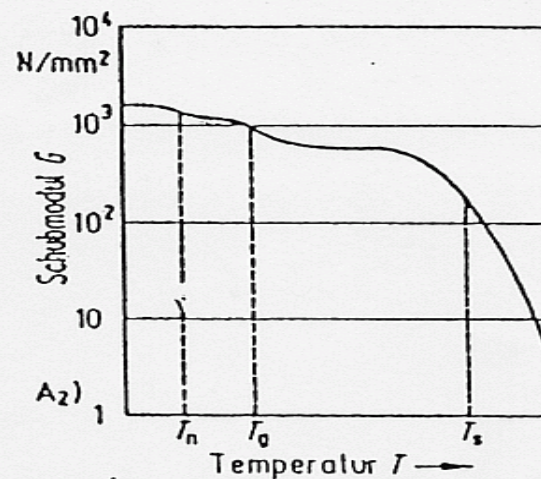
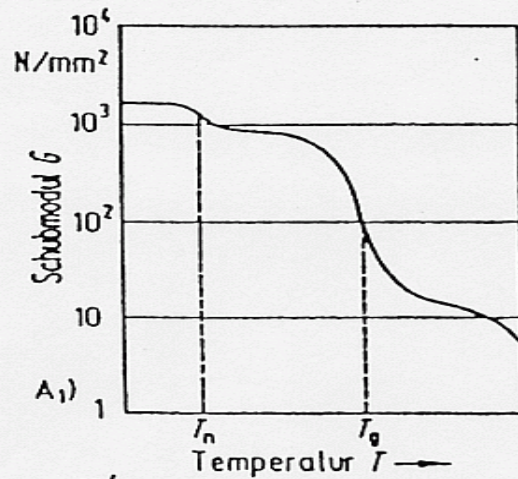
## *Beschichtungsverfahren*

- Anstreichen
- Streichen
- Lackieren
- Dispersionsbeschichten
- Schmelzbeschichten
- Extrudieren
- Gießen
- Tauchen
- Hotmelts

# Hochpolymere Schmelzen



- Poly heißt so viel wie viel. Polymer ist ein Molekül welches aus vielen gleichen Moleküleinheiten besteht. z.B.: bei Polyethylen sind es CH<sub>2</sub>-Einheiten.
- Eine Schmelze ist der flüssige Aggregatzustand von einem Stoff. Wasser ist sozusagen die Schmelze von Eis. Nur das sagt keiner. Also eine Polymerschmelze ist dann eben ein Kunststoff (Polymer) der geschmolzen wurde.



**Klassifizierung von amorphen Thermoplasten (A<sub>1</sub>), teilkristallinen Thermoplasten (A<sub>2</sub>), Elastomeren (B) und Duroplasten (C) nach physikalischen Gesichtspunkten;**

*T<sub>g</sub>: Glasübergangstemperatur*

*T<sub>s</sub>: Schmelztemperatur der Kristallite*

*T<sub>z</sub>: Zimmertemperatur*

*T<sub>n</sub>: Temperatur eines Nebendispersionsgebiets*

# Die polymere Lösung



## Konzentrationsbereiche

- Überwindung der bestehenden Wechselwirkungskräfte durch geeignete Lösungsmittel
- In verdünnten Lösungen liegt das Makromolekül als einzelnes Molekül vor
- wenn die Nebervalenzkräfte (Dispersionskräfte, Dipolkräfte, Wasserstoffbrückenbindungen) des polymeren Festkörpers zu groß sind, ist das Polymer schwer oder unlöslich.
  - Einfluß auf die Löslichkeit: Molmasse, geordnete kristalline Bereiche
- verdünnte Lösung: Platzangebot für ein Makromolekül größer als sein Bedarf ( $c^*$  abhängig von Trägheitsradius, Molmasse, Lösemittelgüte)
- mäßig konzentrierte Lösungen ( $c > c^*$ ) beginnendes kontrahieren der Moleküle, Form ist konzentrationsabhängig
- konzentrierte Lösung: polymere Kette nimmt die Dimension im wechselwirkungsfreien Zustand an

# Konzentrationsbereiche polymerer Lösungen

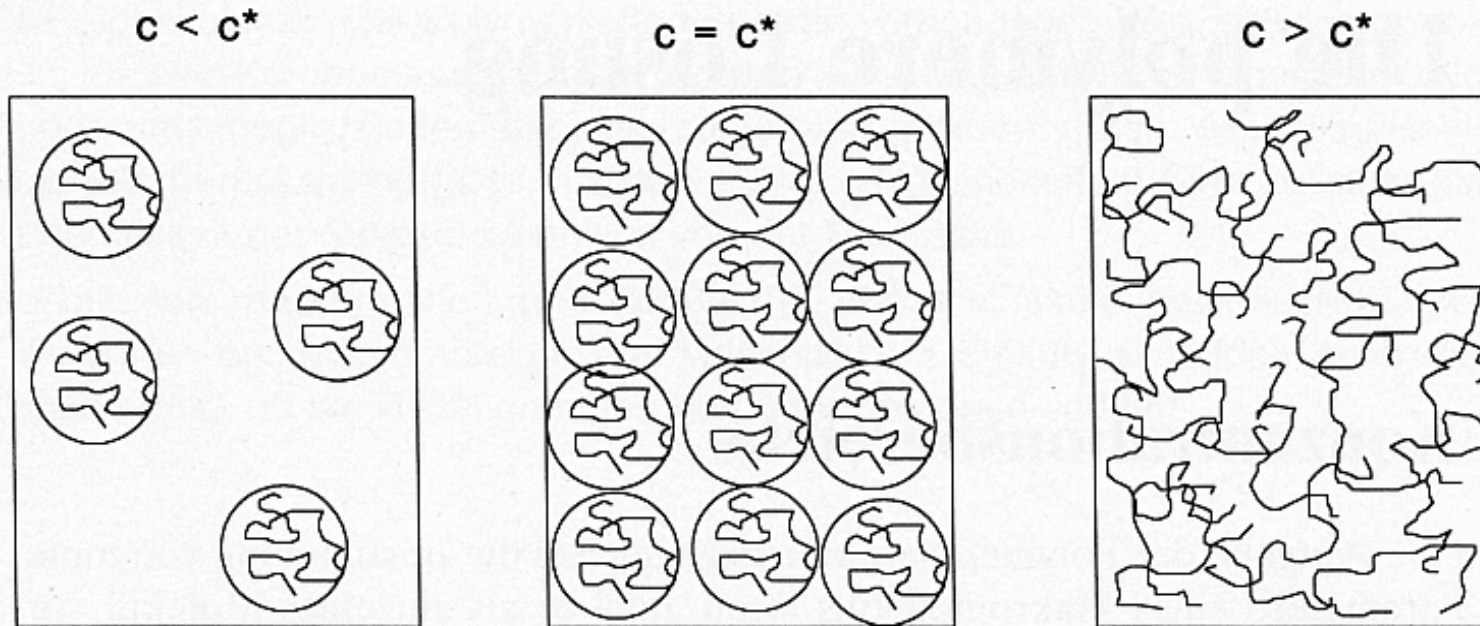


Abb. 3.1 Konzentrationsbereiche einer polymeren Lösung  
 $c < c^*$ : verdünnte Lösung  
 $c = c^*$ : Überlappungskonzentration  
 $c > c^*$ : mäßig konzentrierte Lösung

# Die polymere Lösung



## Thermodynamische Beschreibung, Entropie

- Abweichung von idealen Lösungen durch die Größe der Makromoleküle
- Beschreibung durch FLORY-HUGGINS-Theorie
- (beruht auf dreidimensionalen Gittermodell und berechnet die Mischungsentropie einer verdünnten Polymerlösung, als Konzentrationsmaß dient der Volumenbruch. Das chemische Potential des Lösungsmittels in der Lösung im Vergleich zum reinen Lösungsmittel ist vom Polymerisationsgrad abhängig)
- Mischungsenthalpie (Mischungsenthalpie wird durch HUGGINSchen Wechselwirkungsparameter  $\chi$  beschrieben. Man kann sagen, dass durch  $\chi$  alle Abweichungen der realen Polymerlösung von der kombinatorischen Lösung beschrieben werden. Damit ist  $\chi$  temperatur- und druckabhängig)
- Der Löslichkeitsparameter (Abschätzung der Kohäsionsenergie nach Art und Anzahl funktioneller Gruppen)
- Phasentrennung/Phasendiagramme (Konzentrations-, Temperaturabhängigkeit durch Entzug von LM oder Temperaturerniedrigung oder Zugabe Nichtlösungsmittel)

# Löslichkeitsparameter

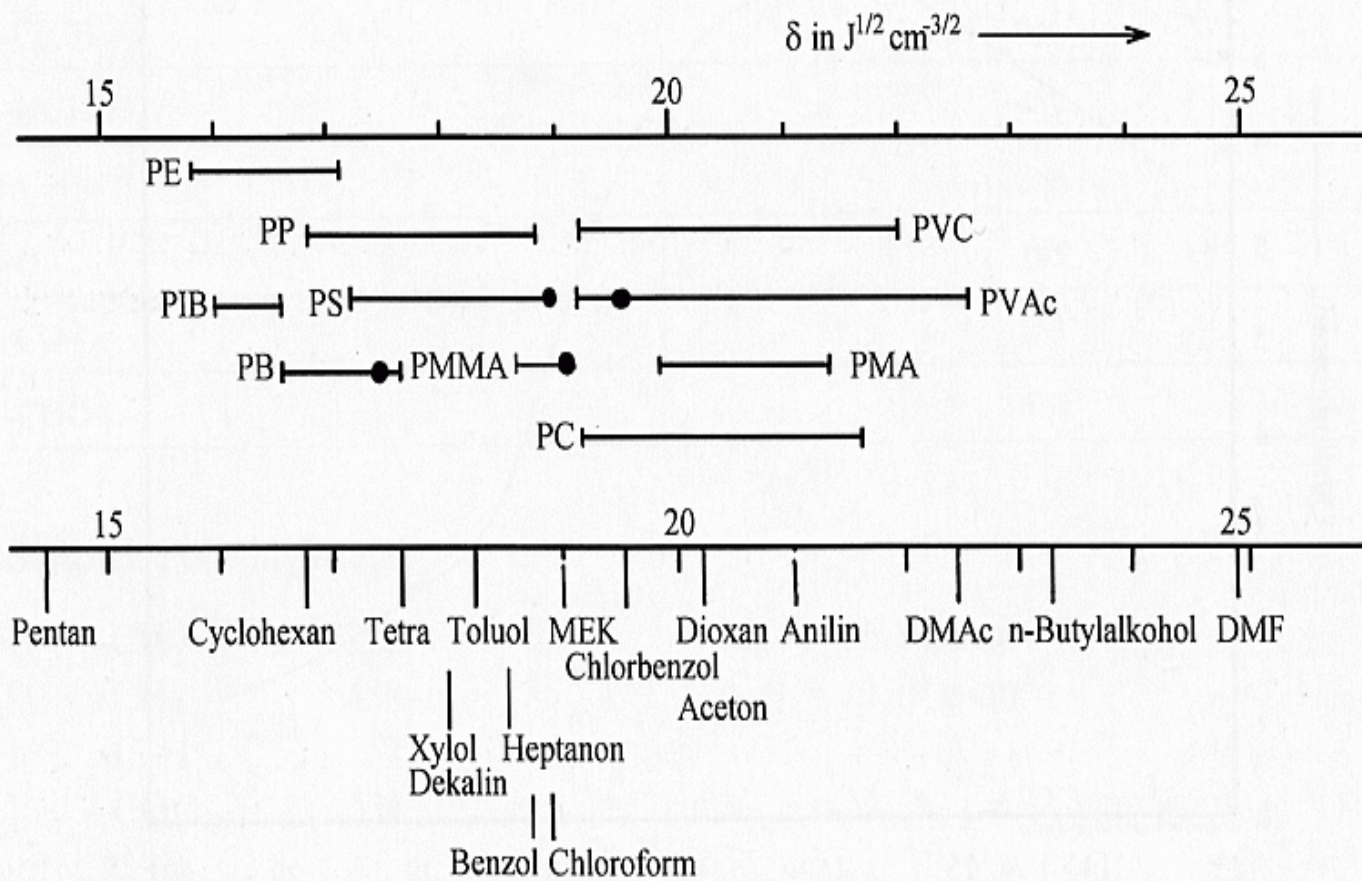


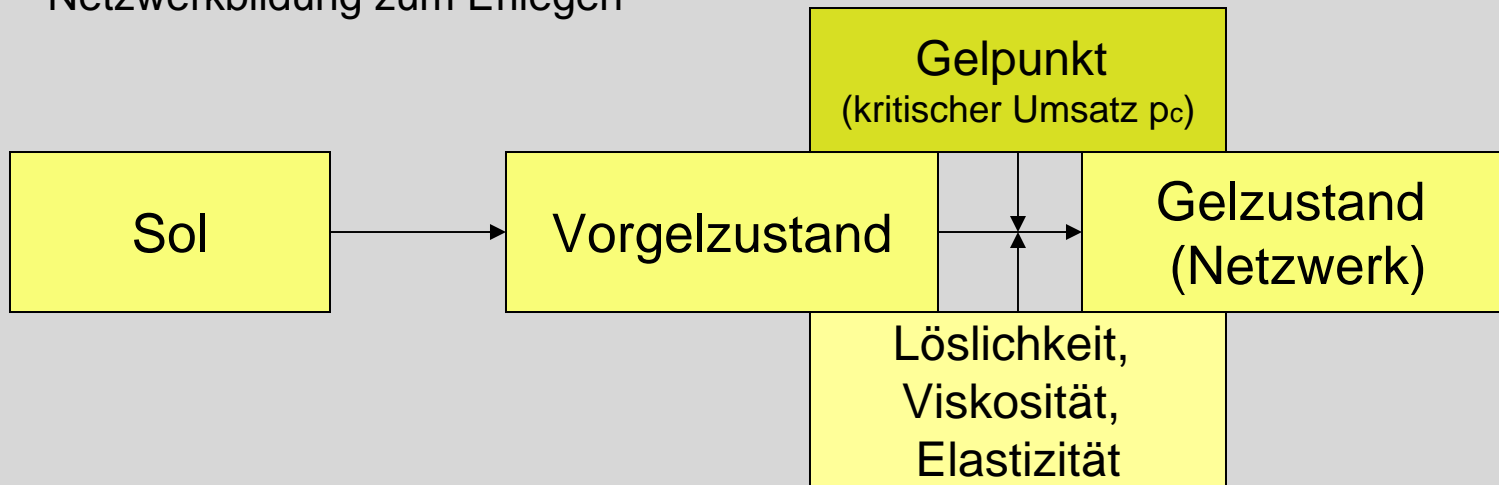
Abb. 3.8 Löslichkeitsparameter von ausgewählten Polymeren und Lösungsmitteln

## Einteilung

- Verknüpfung durch chemische oder physikalische Bindungen
- Eigenschaften von der Kettenlänge zwischen den Verknüpfungspunkten abhängig
  - elastische Netzwerke (lange Netzketten, Glasstemperatur unterhalb der Anwendungstemperatur, meist kovalente Bindungen, z.B. Kautschuk)
  - harte oder hochvernetzte (nur wenige Monomereinheiten lange Netzketten mit eingeschränkter Beweglichkeit, hohe Glasstemperatur, z. B. Epoxidharze oder durch Polykondensation entstandene Duromere)
- Charakterisierung
  - Netzkettendichte (Zahl der Netzketten im Volumen)
  - Elastizität
  - Glasstemperatur
- Eigenschaften
  - können nicht schmelzen
  - unlöslich
  - quellbar (dreidimensionale Aufweitung der Netzketten, Quellungsgrad, Quellmittel)

## Sol-Gel-Übergänge

- Mischung niedermolekularer Ausgangsstoffe (meist flüssig)
- Vernetzungsreaktion in entsprechender Form (mit drastischer Änderung der Eigenschaften mit zunehmendem Umsatz  $p$ )
  - $p_c$  = Gelpunkt (zum ersten Mal entsteht ein Riesenmolekül)
  - mit zunehmender Vernetzungsdichte nimmt Glastemperatur zu und Anzahl unvernetzter Moleküle ab
  - wenn die Glastemperatur der Reaktionstemperatur entspricht kommt die Netzwerkbildung zum Erliegen



# Dispersionen, Emulsionen, Suspensionen



- Eine **Dispersion** ist ein Gemenge, das heißt eine Vermischung von Stoffen, ohne dass diese chemisch verbunden sind. Die Teile sind nicht in der Flüssigkeit gelöst. Flüssigkeit, in der sehr kleine Teilchen eines Stoffes fein verteilt sind, ohne dass sie gelöst sind.
- Unter einer **Emulsion** versteht man ein fein verteiltes **Gemisch** zweier verschiedener (normalerweise nicht mischbarer) **Flüssigkeiten**. Die sogenannte innere Phase liegt dabei in kleinen Tröpfchen zerteilt in der sog. äusseren vor. Emulsionen gehören somit zu den dispersen Systemen. Je nach Phasenlage spricht man von einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O), z.B. **Milch, Majonäse** oder einer Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W), z.B. **Kosmetika**.
- Eine **Suspension** ist ein heterogenes Stoff**gemisch** aus einer **Flüssigkeit** und einem darin fein verteilten **Feststoff**.

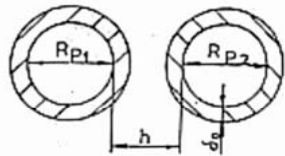


# Schäume



- **Einteilung der Schäume:** kugelförmig, polyederförmig, geschlossenzellig, offenzellig
- **Definition:** Schäume sind mikroheterogene, kolloide Systeme, in denen Gase als disperser Bestandteil in einem flüssigen oder festen Dispersionsmittel fein verteilt vorliegen. Sie bestehen aus gasgefüllten Zellen, die durch flüssige, halbflüssige, hochviskose oder feste Zellstege begrenzt werden. Bilden die Zellstege über sog. Knotenpunkte ein zusammenhängendes Gerüst, spricht man von einem geschlossenzelligen Schaum. Beim offenzelligen Schaum sind die Schaumlamellen teilweise zerstört.
- **Zustand:** thermodynamisch nicht stabil, da eine größere Oberfläche und damit eine höhere Oberflächenenergie als die Ausgangsstoffe, beispielsweise Luft und Flüssigkeit. Schäume sind in- und bestenfalls metastabil und neigen zum Zerfall. Durch trocknen, Gelieren bzw. Vernetzungsreaktionen kann ihre Struktur als Schaumstoff fixiert werden.
- **Einteilung der Schaumstoffe:** nach Polymerbasis, nach Rohdichte, nach dem Verhalten beim kurzfristigen Zusammendrücken und nach der Art der Zellen





$R_{P1}$  - Radius Teilchen 1  
 $R_{P2}$  - Radius Teilchen 2  
 $h$  - Abstand zwischen den Teilchen  
 $\delta_0$  - Dicke der Doppelschicht

Abstand zwischen zwei kugelförmigen Teilchen

Energiebilanz

- elektrostatische Wechselwirkungsenergie  $V_{el}$

$$V_{el} = const. \cdot \frac{1}{\chi} \cdot e^{-\chi h} \cdot \gamma_0^2$$

$$\chi = f(I)$$

$$\gamma_0 = f(\psi_0 \text{ bzw. } \delta_0)$$

$\chi$  - Debye-Hückel-Param.  
 $I$  - Ionenstärke  
 $\psi_0$  - Oberflächenpotential  
 $\delta_0$  - Oberflächenladung

- London - van der Waals-Wechselwirkungsenergie

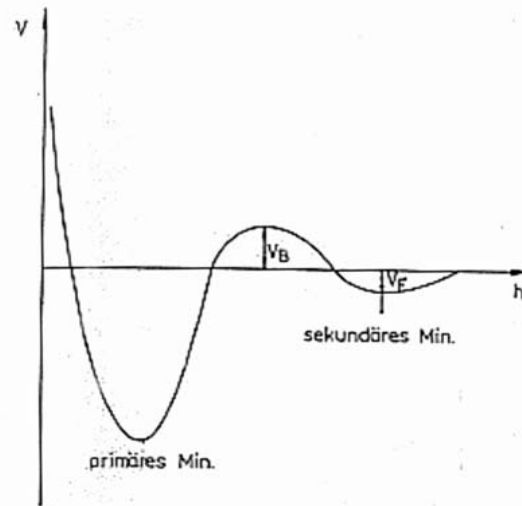
$$V_{vdw} = \frac{R_{P1} \cdot R_{P2} \cdot A}{6h \cdot (R_{P1} + R_{P2})}$$

$A = f(\epsilon)$   
 $A$  - Hamakerkonstante  
 $\epsilon$  - Dielektrizitätskonstante

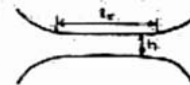
- Strukturelle Wechselwirkungsenergie

$$V_{ST} = \frac{E}{1,325} \cdot \left(\delta_0 - \frac{h}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot (R_P + \delta_0)^{\frac{1}{2}}$$

$E$  - Elektrostatischer Modul



Energie - Abstands - Kurve



$$\frac{dh}{dt} = v_R = -\frac{2 \cdot h^3 \cdot F_{TR}}{3\pi \cdot \eta \cdot R_P^4}$$

$v_R$  = Ausflußgeschwindigkeit  
 $F_{TR}$  = Triebkraft

# Zustandsbeschreibung



- Glasübergang/Glaszustand
- Kristallisieren und Schmelzen
- gummielastischer Zustand
- Quellen und Lösen

⇒⇒⇒ Physikalische und morphologische Strukturen

## MESS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN

- mikroskopische Methoden
- röntgenografische Strukturanalyse, Lichtstreuung, Elektronen- und Neutronenbeugung
- spektroskopische Methoden
- thermoanalytische Methoden

# Eigenschaften



## Mechanische Eigenschaften

- viskoelastisches Verhalten
- Bruchverhalten
- Festigkeit
- Oberflächeneigenschaften (Härte, Rißbildung)

## Akustische Eigenschaften

- Schalldämpfung
- Schalldämmung

## Thermische Eigenschaften

- spezifische Wärme und Wärmekapazität
- thermische Ausdehnung
- Wärmeleitung

## Elektrische Eigenschaften

- Dielektrizitätszahl
- elektrische Leitfähigkeit
- Oberflächenwiderstand, Kriechstromfestigkeit, Durchschlagfestigkeit

## Optische Eigenschaften

- Brechungsindex
- Reflexion und Glanz
- Transparenz, Lichtabsorption, Trübung
- Farbe

## Physikalisch-chemische Eigenschaften

- Beständigkeit und Alterung
- Permeation – Sorption und Desorption

