

Materialwissenschaften

Prof. Peter Müller-Buschbaum, TUM School of Natural Sciences

Kapitel 8: Mechanische Eigenschaften von Polymeren

8.1 Strukturen von Polymermaterialien

8.2 Thermoplastische Elastomere

8.3 Spannungs-Dehnungs-Verhalten

8.4 Viskoelastische Deformation

8.5 Elastomere

8.6 Teilkristalline Polymere

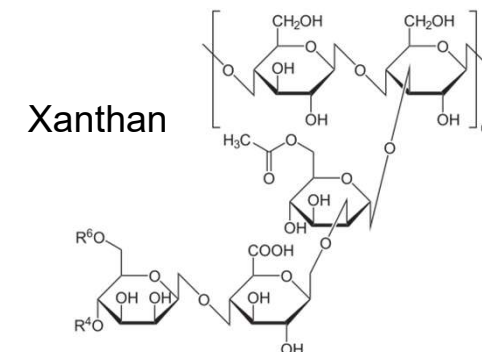
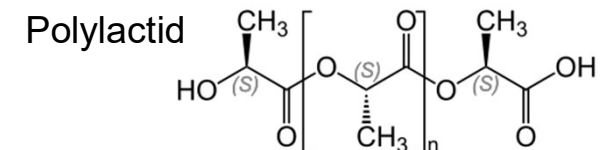
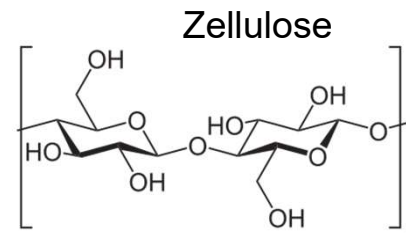
8.7 Zusammenfassung

W. D. Callister, D.G. Rethwisch: Materialwissenschaften und Werkstofftechnik.
Wiley-VCH. Kapitel 14 und 15.

J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz: Introduction to Material Science.
Elsevier, 2002. Kapitel 11 und 12.

D. R. Askeland: Materialwissenschaften. Spektrum. Kapitel 15.

- **natürlich vorkommende Polymere:**
Holz, Gummi, Baumwolle, Wolle, Leder, Seide, ...
Proteine, Enzyme, Stärke, Zellulose, ...
- **synthetische Polymere:** Plastik-, Gummi- und Faserwerkstoffe
- mechanische Eigenschaften abhängig vom strukturellen Aufbau, nämlich der **Molekülstruktur** und der **mesoskopischen Struktur**, z.B. der Kristallinität



Breite Anwendungsgebiete von Polymeren

durch sehr unterschiedliche Eigenschaften, z.B. in Auto



Molekularer Aufbau

Monomer (Wiederholungseinheit) mit Molmasse M_{mon}

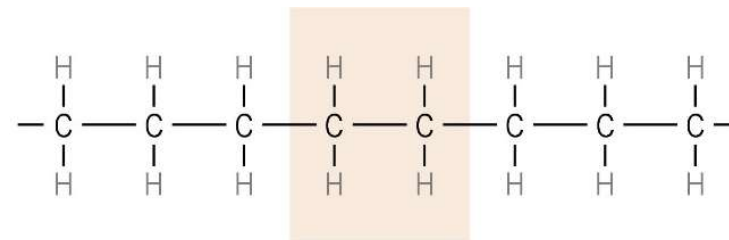


Polymer: Aufgebaut aus Monomeren

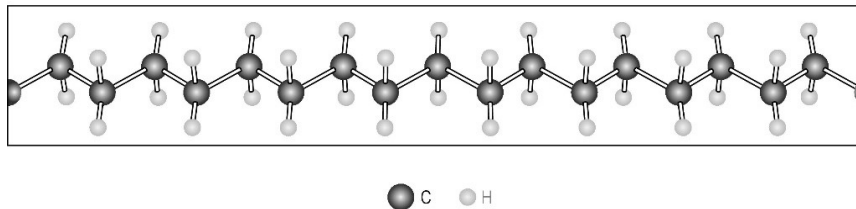
lineare Makromoleküle

oft: lange Kette aus Kohlenstoffatomen

beachte: C-C-Bindungswinkel ist 109°



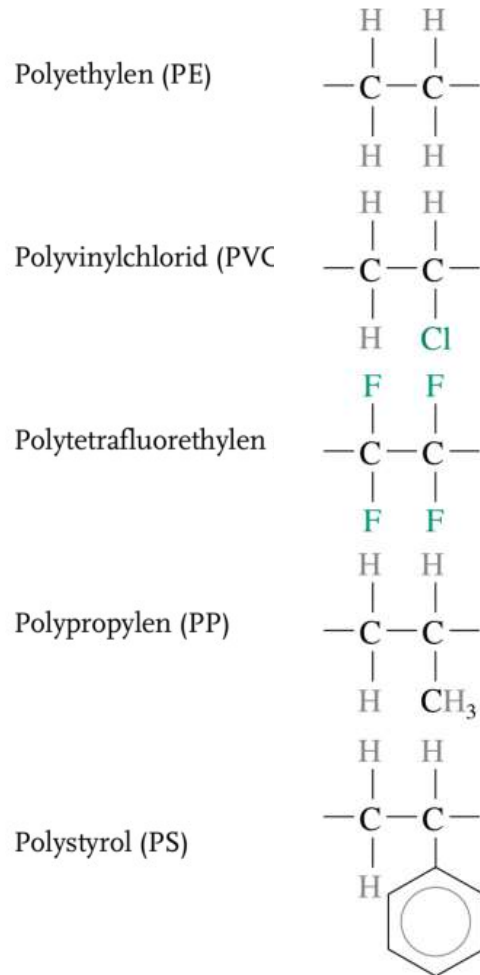
Sequenz oder Wiederholungseinheit



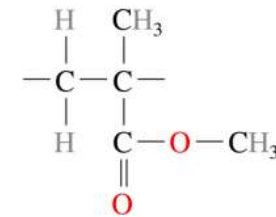
n : Anzahl der Monomere,
“**Polymerisationsgrad** D_P ”, ~ 100 - 10.000

Molmasse des Polymers $M = D_P M_{\text{mon}}$
 $M \sim 10.000 - 10^6 \text{ g/mol}$

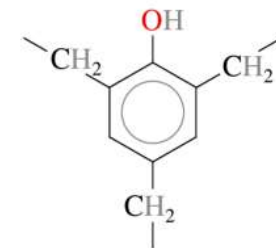
Beispiele für Polymere



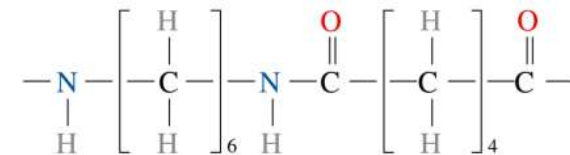
Polymethylmethacrylat (PMMA)



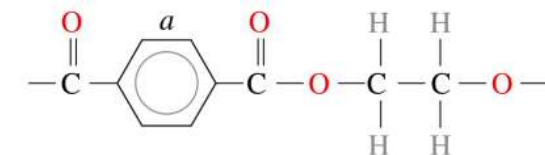
Phenolformaldehydharz (Bakelit)



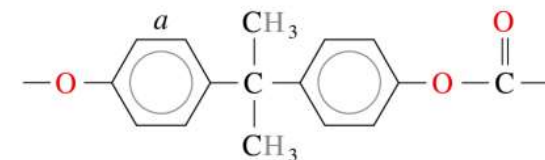
Polyhexamethylenadipamid
(Polyamid PA 6,6, Nylon)



Polyethylenterephthalat (PET, ein Polyester)

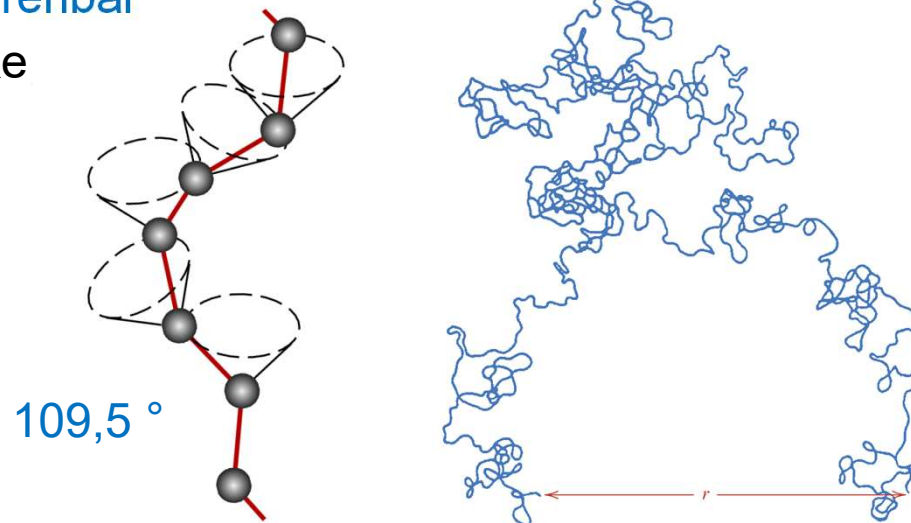


Polykarbonat (PC)

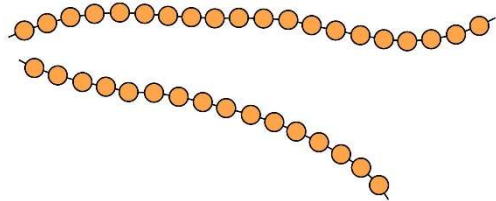


Molekulare Architektur und Form

- **Homopolymer:** Polymer besteht aus einer Art Monomere
- **Copolymer:** Polymer besteht aus zwei Arten von Monomeren
- **Funktionalität:** Anzahl der Bindungen, die ein Monomer eingehen kann – wenn drei oder mehr Bindungen möglich sind, ermöglicht dies eine **Netzwerkstruktur** (z.B. Phenolformaldehyd)
- **Einfachbindungen (-C-C-) frei drehbar**
 - zahlreiche Biegungen, Knicke
Schlaufen, Verdrehungen
 - wichtig für Elastizität

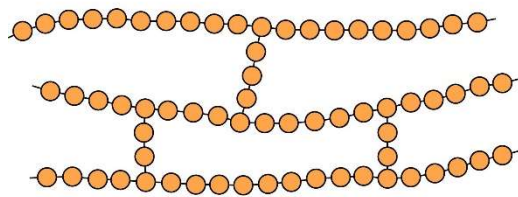


Verzweigungen



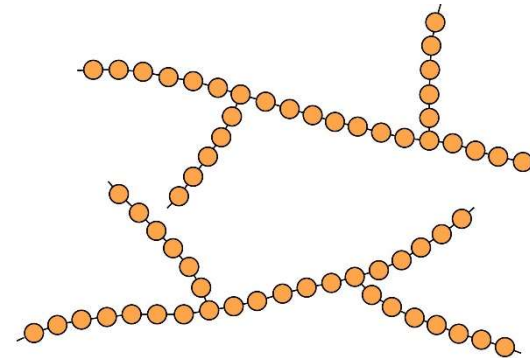
unverzweigt (linear):

zwischen den Ketten van-der-Waals- und Wasserstoffbrücken-Bindungen,
z.B. Polyethylen hoher Dichte (PE-HD)

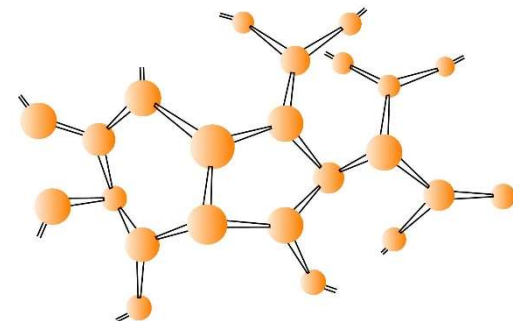


leicht vernetzt: Elastomere,
z.B. Gummi ("vulkanisiert")

verzweigt: an Hauptketten
kürzere Seitenketten → reduzierte Dichte,
z.B. Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD)



stark vernetzt: Duroplaste,
z.B. Epoxide, Polyurethane



Duroplaste

auch “thermisch aushärtende Polymere”, “**thermosets**”

irreversibles Aushärten während Verarbeitung

Temperaturerhöhung

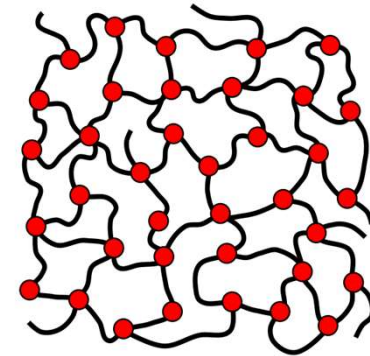
→ Erzeugen großer Anzahl kovalenter **Bindungen zwischen Ketten**

→ diese Bindungen halten Ketten zusammen

→ Vernetzung von 10-50 % der Monomere

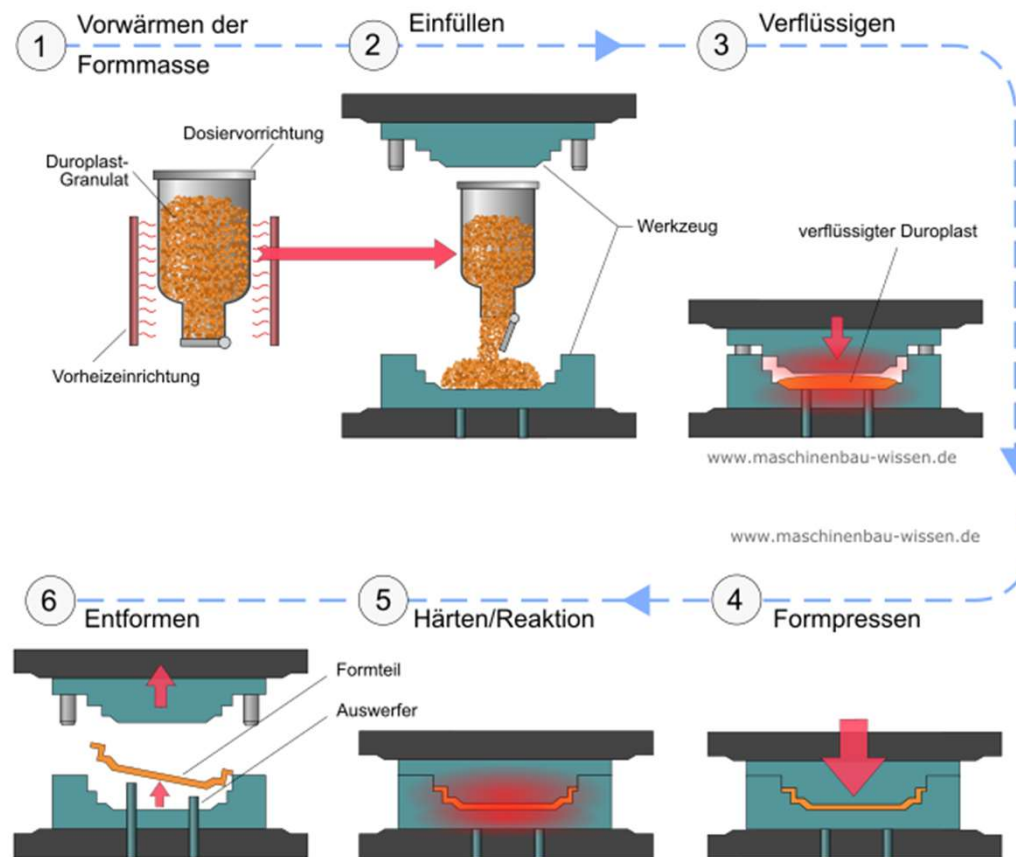
härter und stabiler als Thermoplaste, höhere **Formstabilität**

z.B. Phenole, Silikon, Melamin, Epoxidharz,
Polyvinylidenfluorid (PVDF)
Polytetrafluorethylen (PTFE),
Polyurethan, Polyimid



Duroplaste

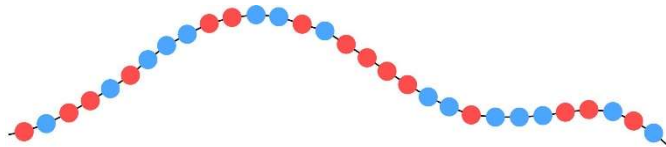
Formpressen: Verarbeitung von Duroplasten



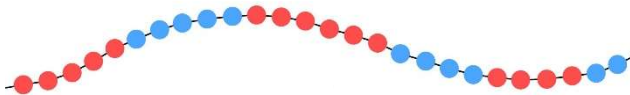
1. Die Formmasse wird vorgewärmt
2. Einfüllen und Dosieren der Formmasse in das Werkzeug
3. Verflüssigen der Formmasse und gegebenenfalls Entlüftung zwecks Entgasen sowie Abziehen des Kondensations-Wasserdampfs
4. Formen des Formteils = Formpressen
5. Aushärten / Ausreagieren
6. Entformen des Formteils
7. Entgratung des Werkstücks

Copolymere

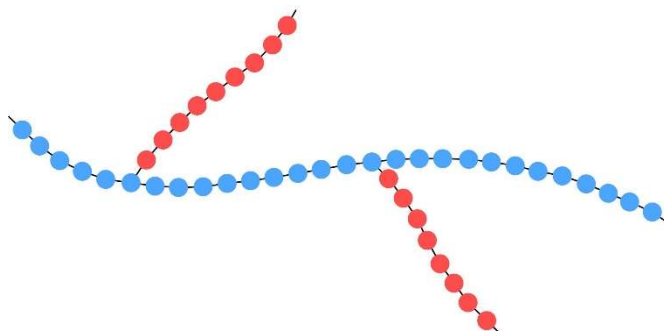
bestehen aus zwei chemisch verschiedenen Arten von Monomeren



statistisches Copolymer,
z.B. Styrol-Butadien-Kautschuk
→ Autoreifen

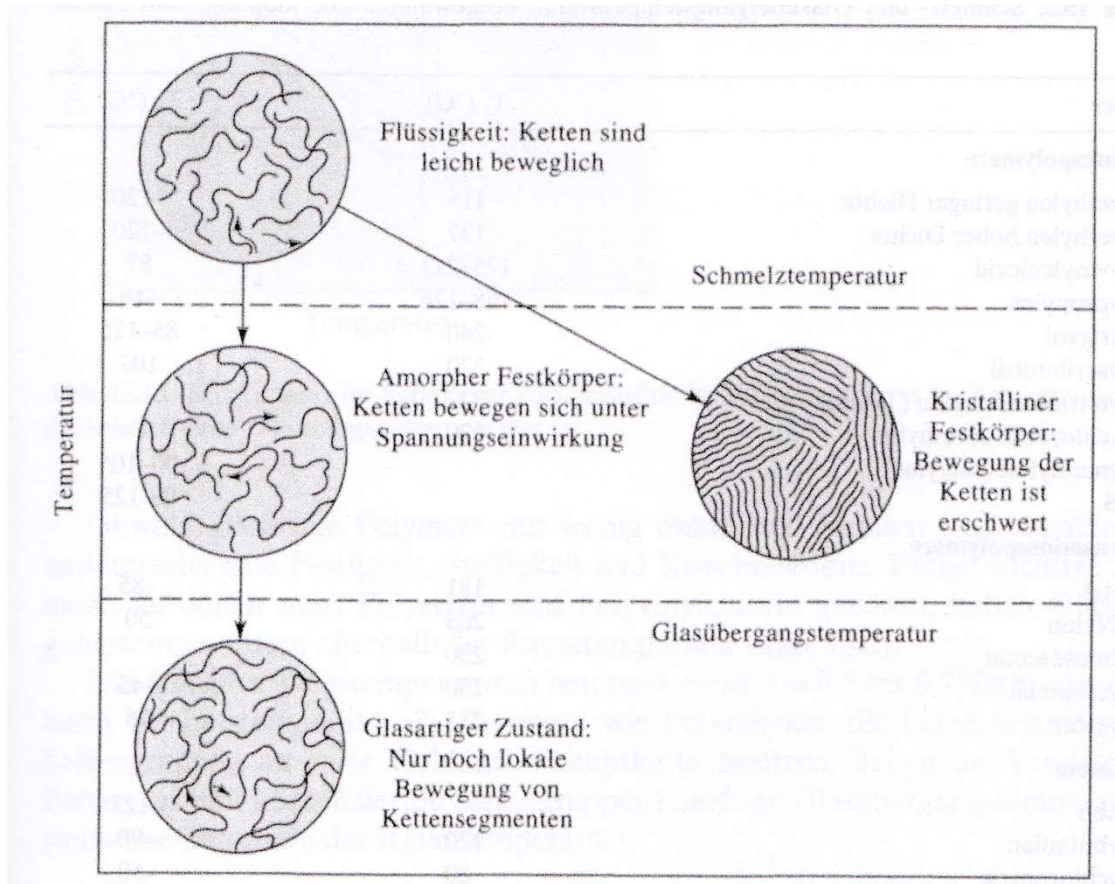


Blockcopolymer, z. B. schlagzähes Polystyrol
aus Styrol und Butadien – gummiartige
Butadiendomänen verhindern Ausbreitung
von Rissen im Material



Pfropfcopolymer, z.B. Polybutadien-
Hauptkette mit Polystyrol-Seitenketten
→ flexible Hauptketten absorbieren Energie
→ schlagzähes Polystyrol

Glasbildung oder Kristallisation



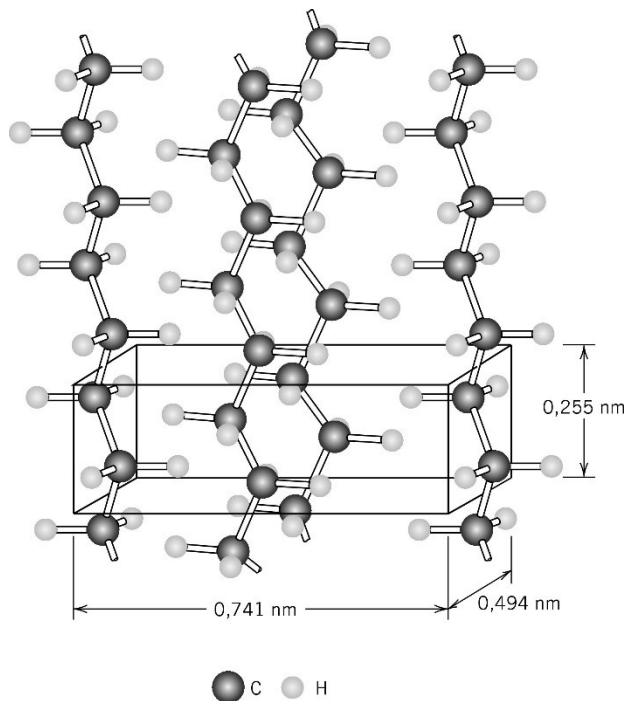
Verhalten von Thermoplasten
als Funktion der Temperatur:

bei niedrigen Temperaturen
Glasbildung oder Kristallisation

je nach Mikrostruktur und
thermischem Protokoll,
d.h. Wahl der Kühlrate

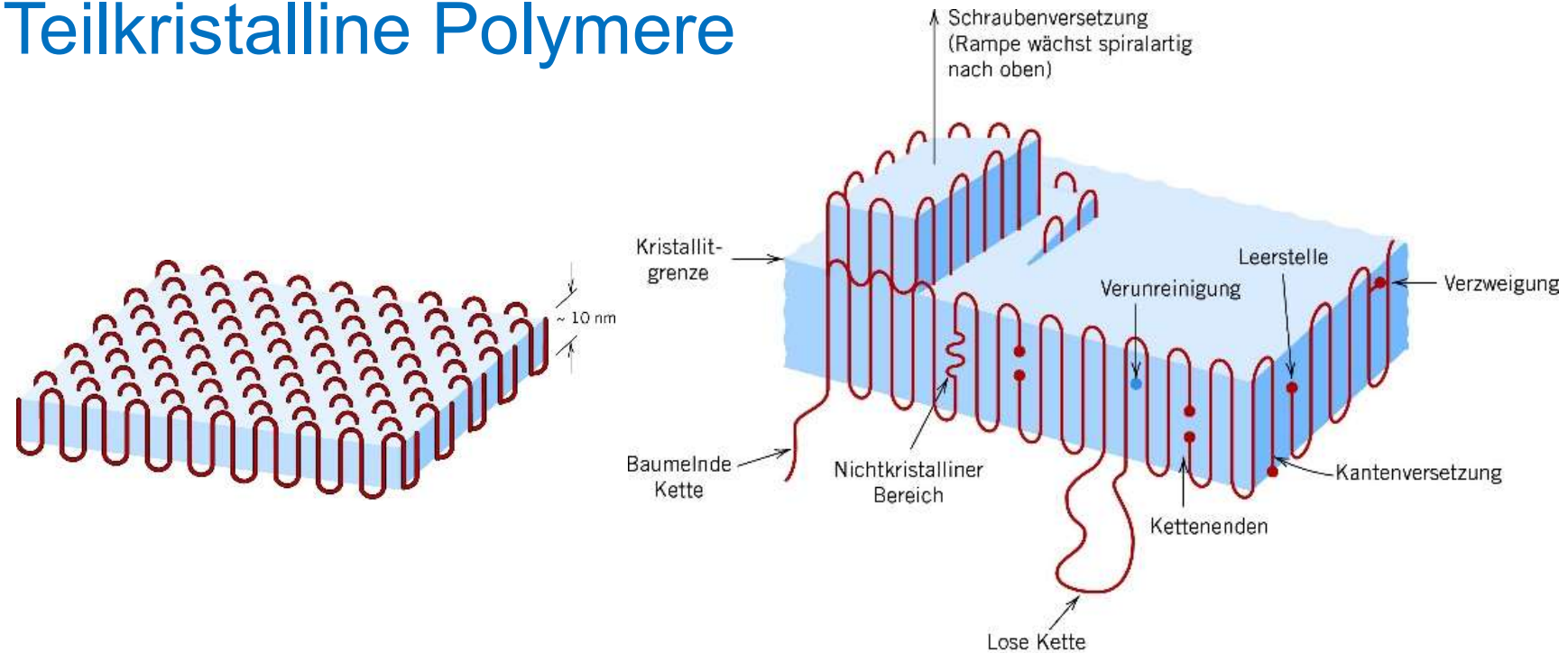
Teilkristalline Polymere

Polyethylen: orthorhombisch



- regelmäßige Packung von Polymerketten zu geordneten Bereichen → Elementarzelle
- einzelne Ketten durchlaufen zahlreiche Elementarzellen
- Polymermaterialien oft nur teilkristallin wegen Defekten oder Knicken in der Kette, Verschlaufungen, zu hoher Abkühlrate ...

Teilkristalline Polymere

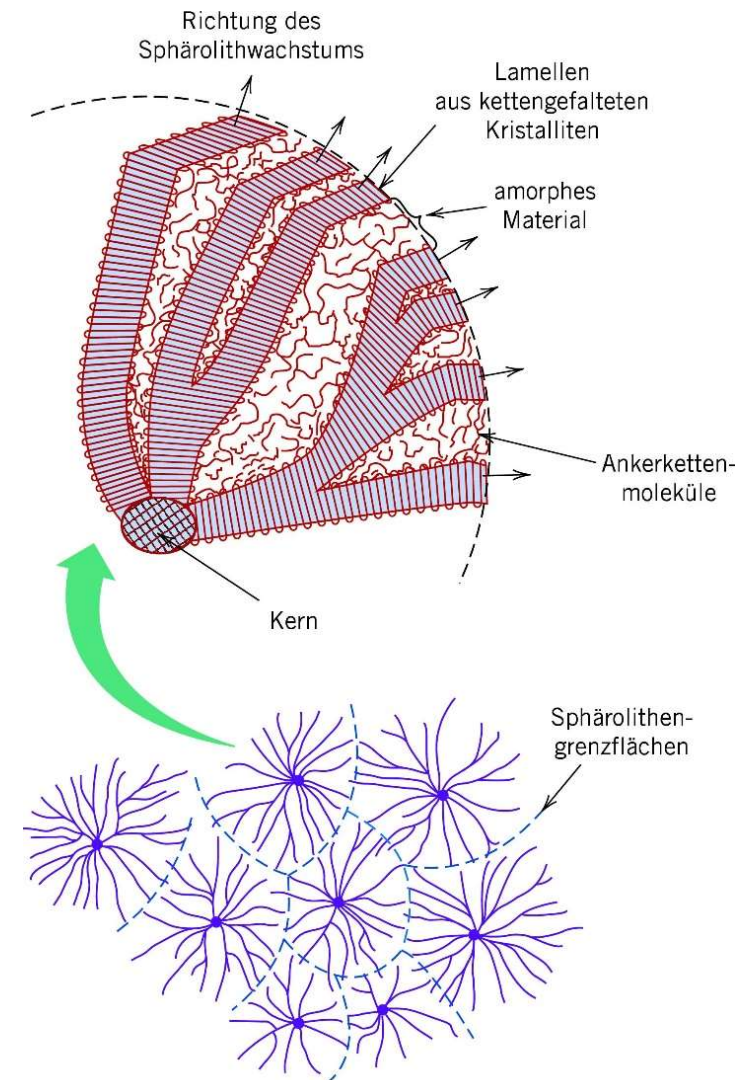
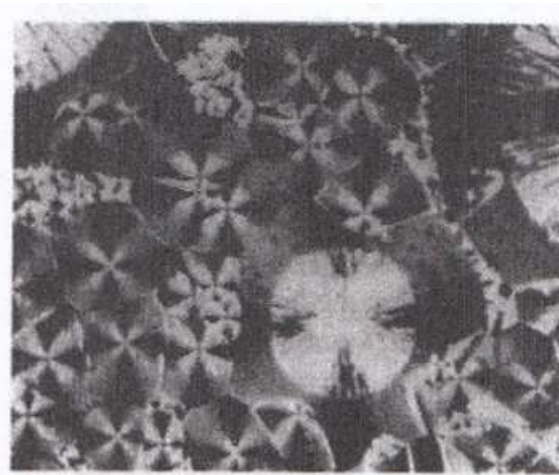


- kristalline Bereiche umgeben von amorphen Bereichen
- **Kristallite**: 10-20 nm dicke Plättchen, laterale Größe 10-50 μm
- **Ketten gefaltet**
- zahlreiche Arten von **Defekten**

Teilkristalline Polymere

- Bildung von **Sphäroliten** aus der Schmelze
→ kugelförmige Objekte
- Kristallite wachsen von Nukleationszentrum
radial nach außen
- dazwischen amorphes Material

Sphärolite in
amorpher
Nylon-Matrix
(200-fache Vergrößerung)



W. D. Callister, D.G. Rethwisch: Materialwissenschaften und Werkstofftechnik. Wiley-VCH.
D. R. Askeland: Materialwissenschaften. Spektrum.

8.2 Thermoplastische Elastomere

auch “**Thermoplaste**”

- Erweichen bei Erhitzung
- Erstarren bei Abkühlung
- vollständig **reversibel**

Temperaturerhöhung

→ **thermische Bewegung**

→ Verringerung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen
und der van-der-Waals-Kräfte

unverzweigte Polymere und **flexible Polymere mit wenigen Seitenketten**

z.B. Polycarbonat (PC), Polyethylen (PE), Polystyrol (PS), Polypropylen (PP),
Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylenterephthalat (PET), Teflon

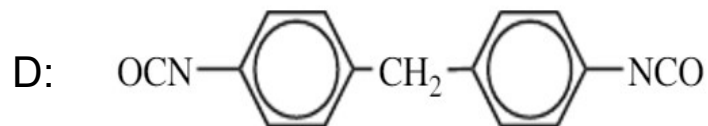
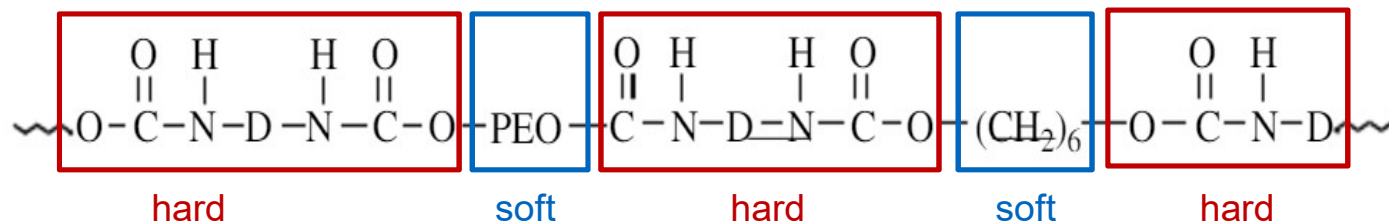
Verarbeitung bei hohen Temperaturen und unter Druck

Thermoplastische Elastomere aus Blockcopolymeren

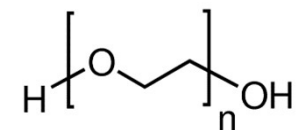
B. F. Goodrich Co., in den späten 1950'ern:

Polyurethane: Multiblockcopolymere aus harten und weichen Segmenten

→ Stoßdämpfer, soft coatings...



PEO: Poly(ethylenoxid)

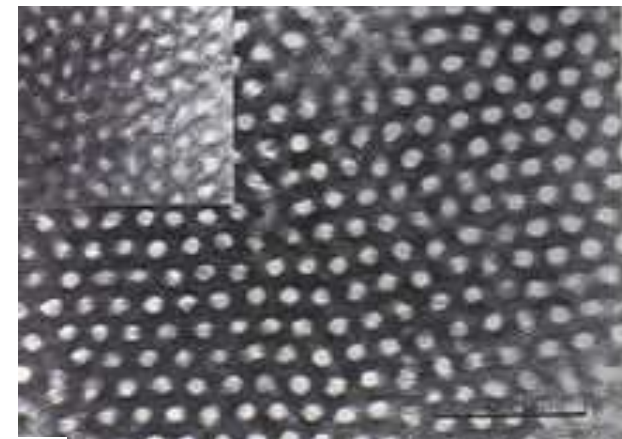
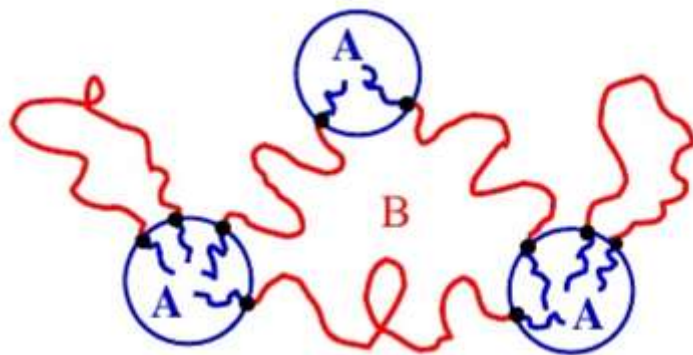


N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas:
Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties,
and Applications. Chapter 21. Wiley 2003.

Thermoplastische Elastomere aus Blockcopolymeren

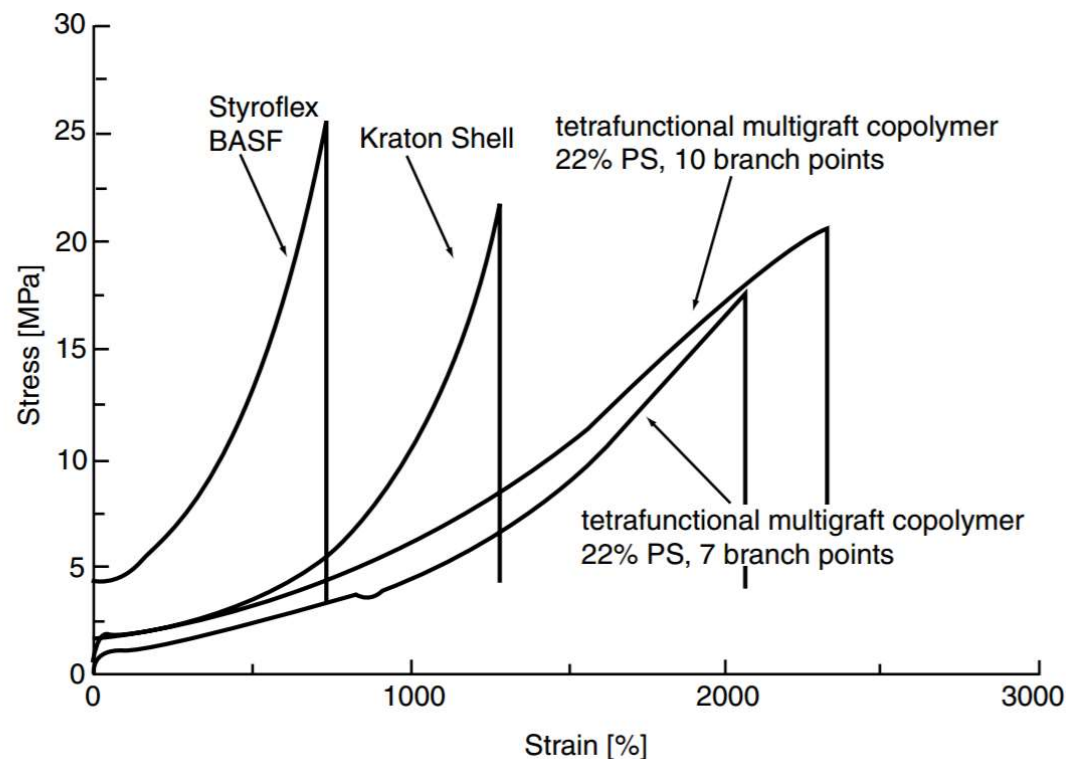
Shell 1965: „Kraton“

- thermoplastische Elastomere aus Polystyrol (PS)
 - 25-40 Massen-% PS (Glastemperatur ~ 100 °C)
- Schuhe, Kleber, Kabelisolierung, ...
- Formen bei $T > 100$ °C, elastisch bei Zimmertemperatur



N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas:
Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties,
and Applications. Chapter 21. Wiley 2003.

Spannungs-Dehnungs-Kurven von thermoplastischen Elastomeren



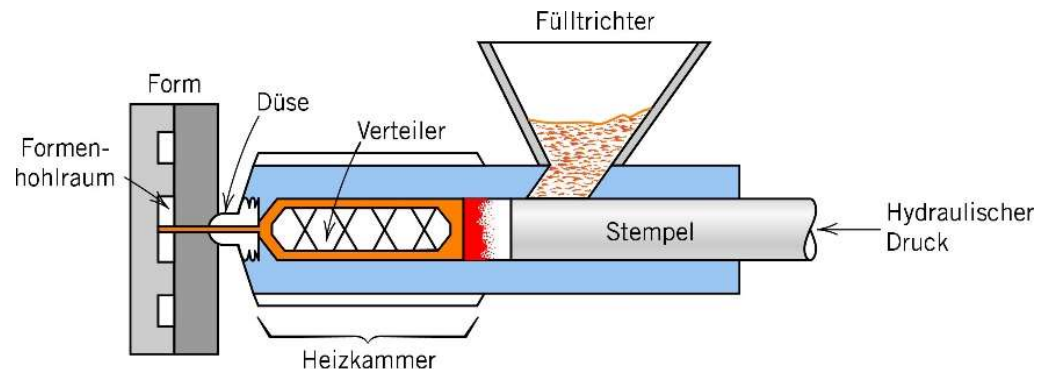
Kombination von
hoher Zugfestigkeit
und hoher Duktilität

weiche Segmente/Blöcke
→ starke Dehnbarkeit

harte Segmente/Blöcke
→ physikalische Vernetzung

N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas:
Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties,
and Applications. Chapter 21. Wiley 2003.

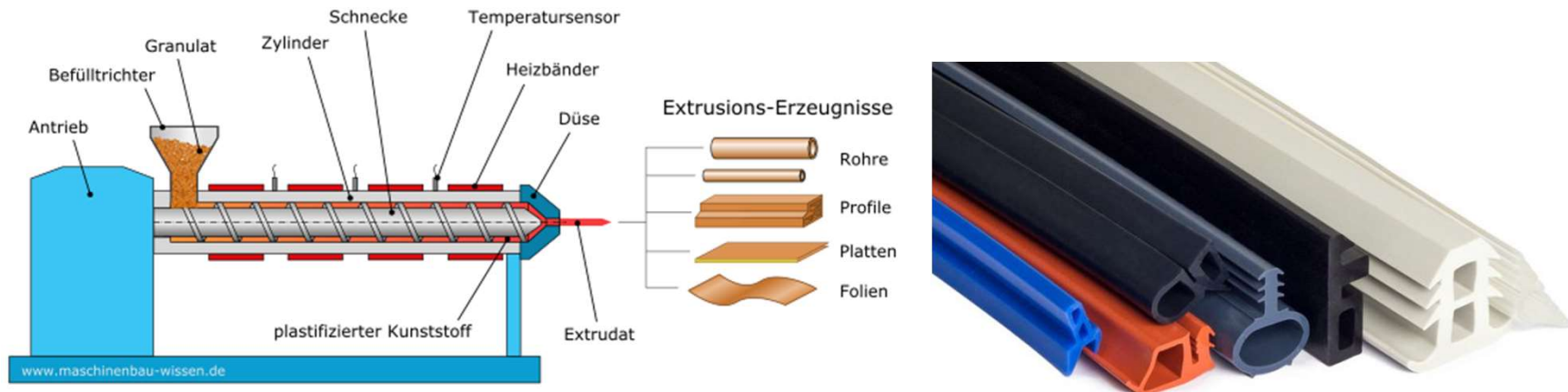
Verarbeitung thermoplastischer Elastomere: Spritzguss



- Pelletmaterial wird aus Granulatbehälter in Zylinder gebracht und in Heizkammer gedrückt
 - thermoplastisches Material bildet viskose Flüssigkeit
 - wird durch Düse in Hohlraum der Form gedrückt, wo es erstarrt
 - Form wird geöffnet
- alle möglichen Kleinteile, Spielzeug, ...

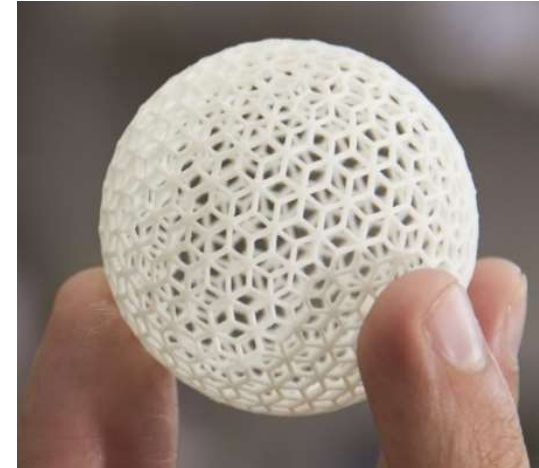
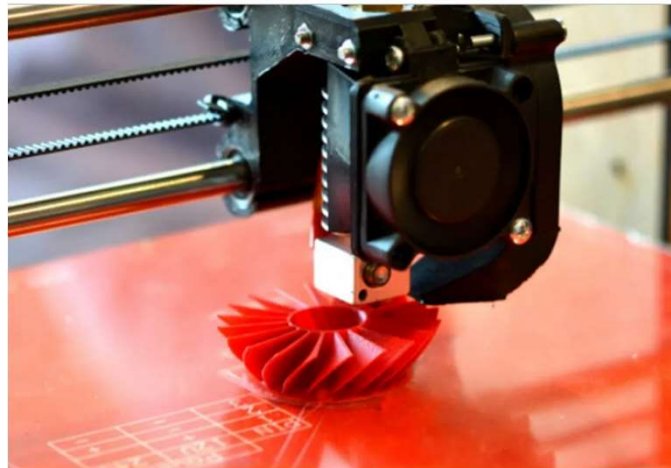
W. D. Callister, D.G. Rethwisch: Materialwissenschaften und Werkstofftechnik. Wiley-VCH.
https://www.hesse-kunststoffverarbeitung.de/files/my_files/pic/kunststoff-spritzguss-formen.jpg

Verarbeitung thermoplastischer Elastomere: Extrudieren



- Schnecke treibt pelletiertes Material nach vorn, dieses wird dabei kompaktiert und geschmolzen und bildet kontinuierlichen viskosen Massestrom
 - Extrusion durch geformte Düse
 - Verfestigung durch Gebläse oder ein Bad
- Rundstäbe, Rohre, Platten,...

Verarbeitung thermoplastischer Elastomere: 3D-Druck

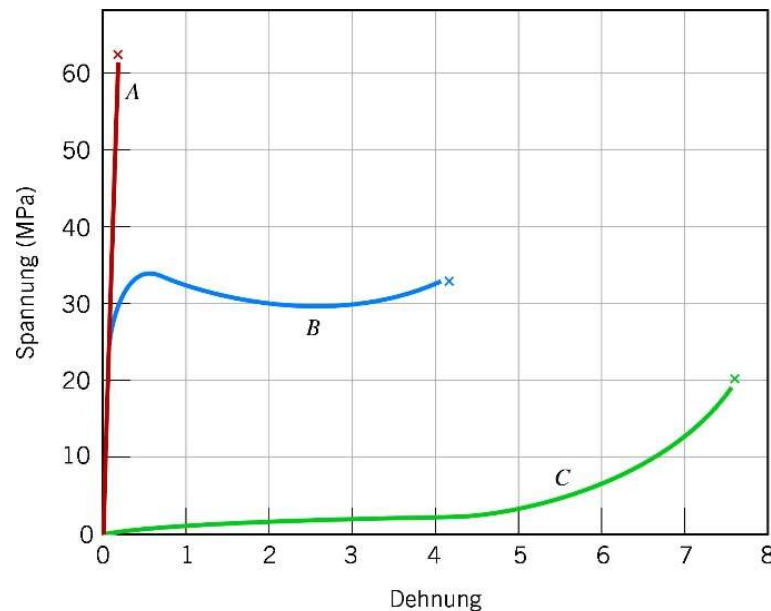


- „additive Fertigung“, Drucken zahlreicher Schichten
 - Drucken eines 3D-Objekts anhand eines digitalen Entwurfs
 - basiert auf Extruder
 - evtl. Härten (Vernetzen) durch UV-Bestrahlung
- ganz neue Formen zugänglich

W. D. Callister, D.G. Rethwisch: Materialwissenschaften und Werkstofftechnik. Wiley-VCH.
www.autodesk.com. <https://3druck.com>

8.3 Spannungs-Dehnungs-Kurven von Polymermaterialien

- **charakteristische Größen:** Elastizitätsmodul, Fließgrenze, Zugfestigkeit
- oft **Spannungs-Dehnungs-Versuch** ausreichend
- **wichtige Parameter:** Deformationsrate, Temperatur, Umgebungsvariablen



- A: **sprödes Polymermaterial**
elastische Verformung, dann Bruch
- B: **plastisches Material**
elastische Dehnung, dann Fließen
- C: **hochelastisches Elastomer**
vollständig elastische Deformation

Spannungs-Dehnungs-Kurven

Bestimmung der mechanischen Größen:
Durchführung wie bei Metallen

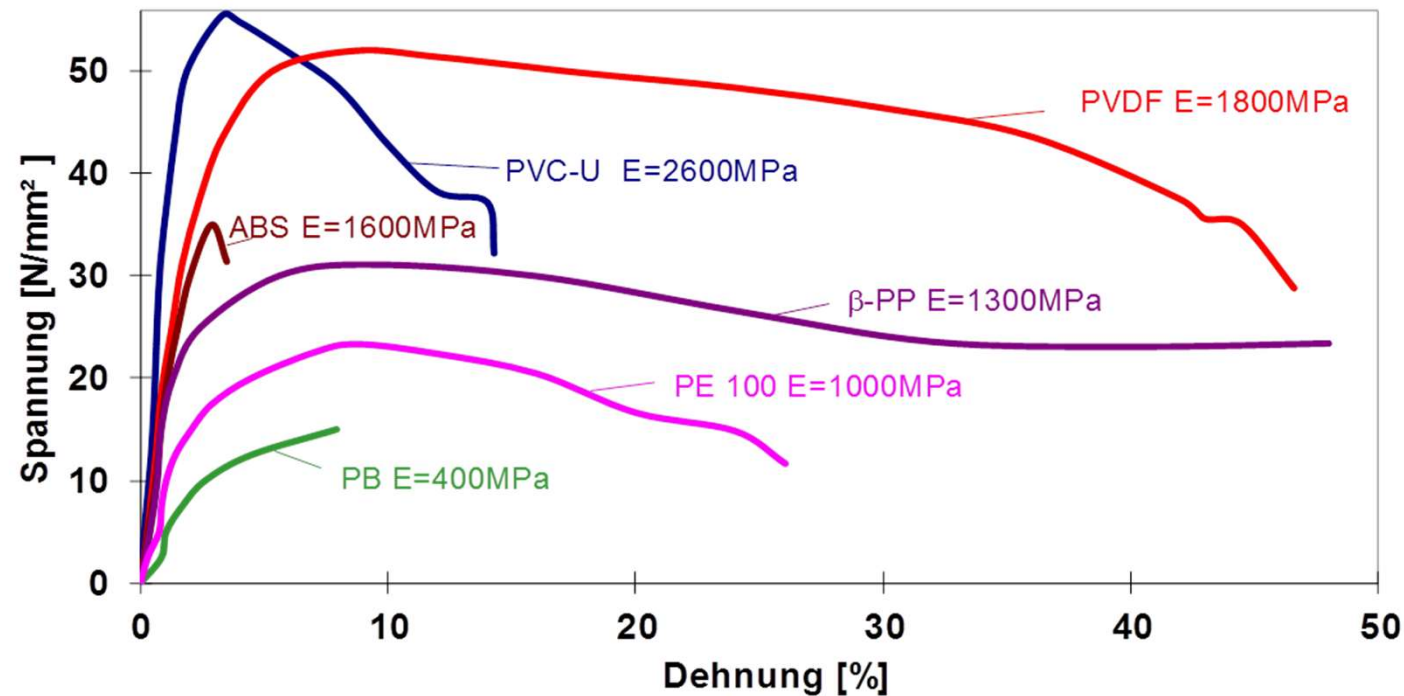
Unterschiede:

- **Elastizitätsmodul:**
MPa – einige GPa
(vgl. Metalle: 40-400 GPa, s. Kapitel 5)
- **maximale Zugfestigkeit** viel geringer als bei Metallen
(vgl. Metalle: 50-3000 MPa, s. Kapitel 7)
- **Dehnbarkeit** wesentlich höher als bei Metallen

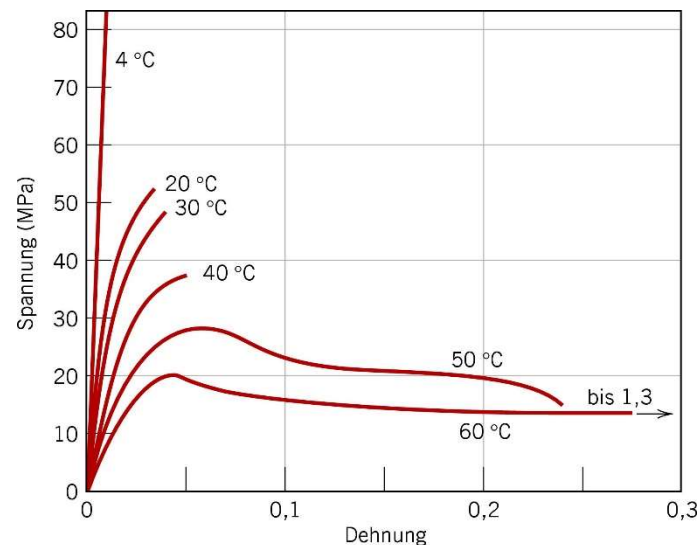
| Kunststoff | E-Modul (MPa) |
|------------|---|
| PB | 450 |
| PE-X | 800 |
| PP-R | 800 |
| PP-B | 1000 |
| PE 100 | 1200 |
| PP-H | 1300 |
| PP | 1700 |
| PP-HM | 1800 |
| PP-MD | 1700 - 3600 abhängig von Veredelung |
| PVC-U | 3000 |
| GFK | 4000 - 39000 |

Spannungs-Dehnungs-Kurven

Beispiel: unterschiedliche Kunststoffe



Temperaturabhängigkeit



Beispiel: Poly(methylmethacrylat) (Plexiglas)

je höher die **Temperatur**

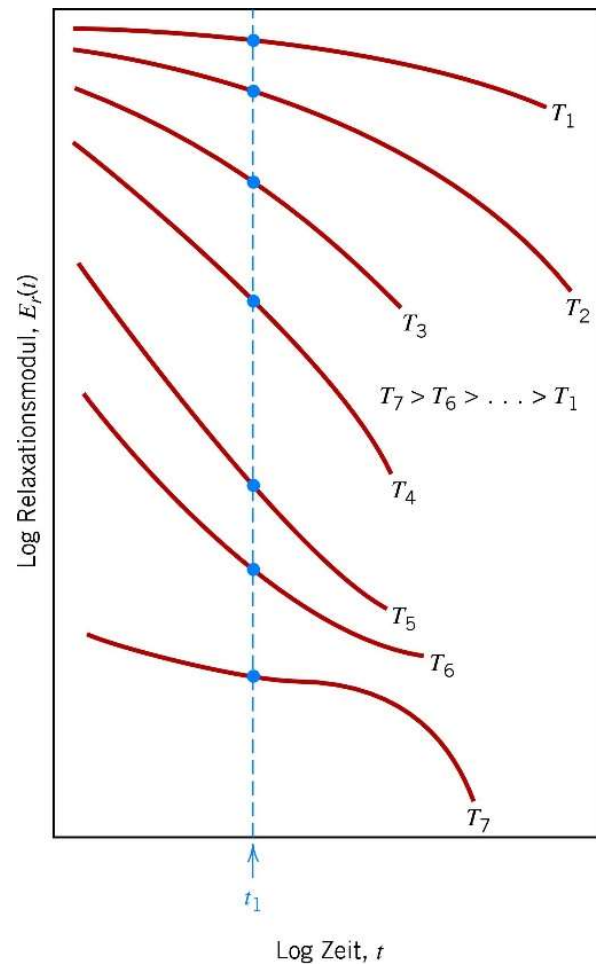
- desto niedriger der Elastizitätsmodul
- desto geringer die Zugfestigkeit
- desto höher die Verformbarkeit

von spröde bei 4 °C **zu plastisch** bei 60 °C

Dehnrage hat analogen Effekt:

Verringerung der Dehnrage hat ähnlichen Effekt wie Temperaturerhöhung

8.4 Viskoelastische Polymermaterialien



mechanisches Verhalten hängt ab von

- der **Zeit**
- der **Temperatur**

→ definiere **Relaxationsmodul**

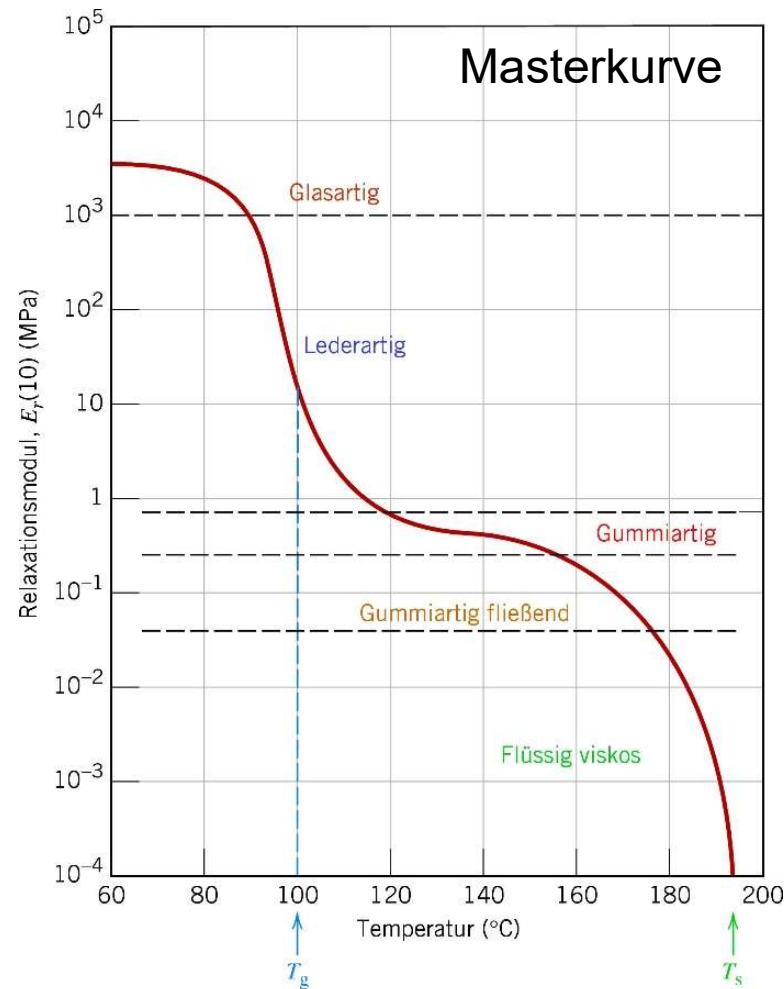
$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0}$$

$\sigma(t)$: gemessene
zeitabhängige Spannung
 ε_0 : konstante Dehnung

$E_r(t)$ ist auch **Funktion der Temperatur**:

- $E_r(t)$ nimmt mit der Zeit ab
- je größer die Temperatur, desto geringer $E_r(t)$

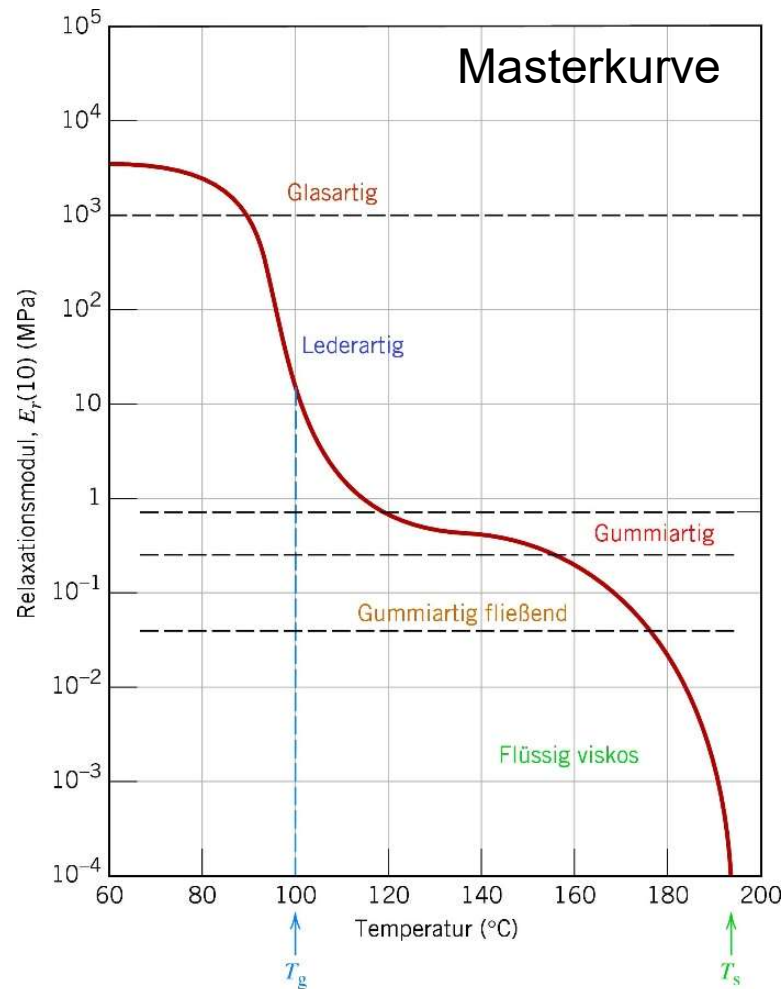
Charakteristische Temperaturbereiche



Beispiel: amorphes Polystyrol

- Referenzzeit $t_1 = 10\text{ s}$ gewählt
- aufgetragen: $\log E_r(t)$
als Funktion der Temperatur

Charakteristische Temperaturbereiche



→ hoher Modul bei niedriger Temperatur

→ starker Abfall bei **Glastemperatur T_g**

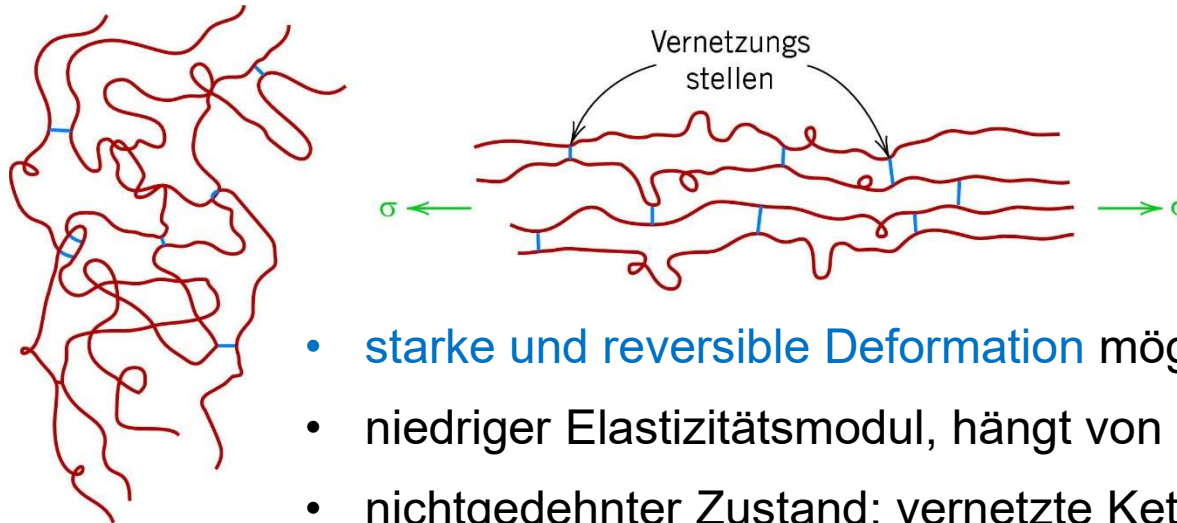
→ bei höheren Temperaturen:
gummiartiges Plateau,
elastisches und plastisches Verhalten

→ dann **gummiartiges Fließen**

→ dann **viskoses Fließen**

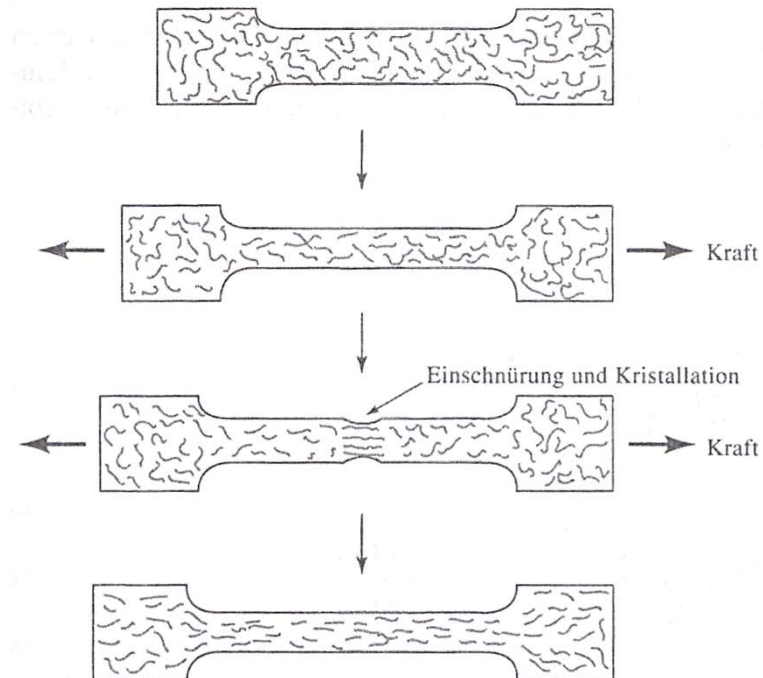
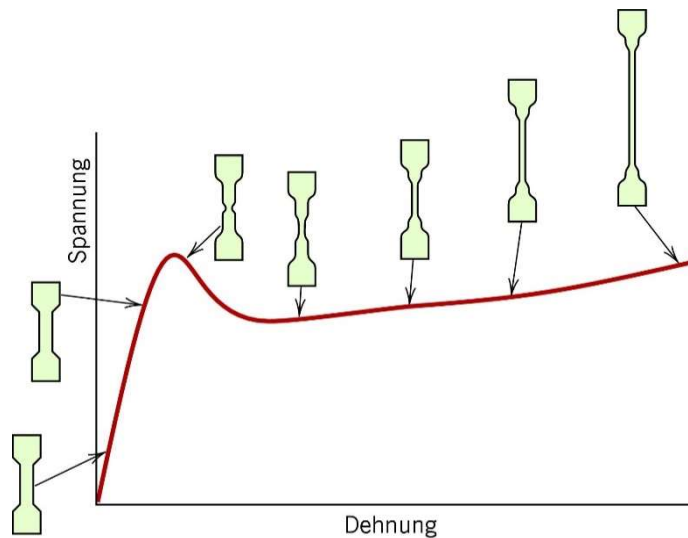
bei Vernetzung: gummiartiges Plateau
setzt sich zu hohen Temperaturen fort

8.5 Elastomere



- **starke und reversible Deformation** möglich
- niedriger Elastizitätsmodul, hängt von Spannung ab
- nichtgedehnter Zustand: vernetzte Ketten, stark geknäult
- Dehnung → **Auffalten der Ketten**, Verlängerung in Zugrichtung
- Nachlassen der Spannung
→ sofortiges Annehmen der ursprünglichen Konformation
- Grund: **Entropieerniedrigung** beim Dehnen
- Erhöhung der Temperatur beim Dehnen bzw.
Erhöhung des Elastizitätsmoduls mit der Temperatur

8.6 Teilkristalline Polymere



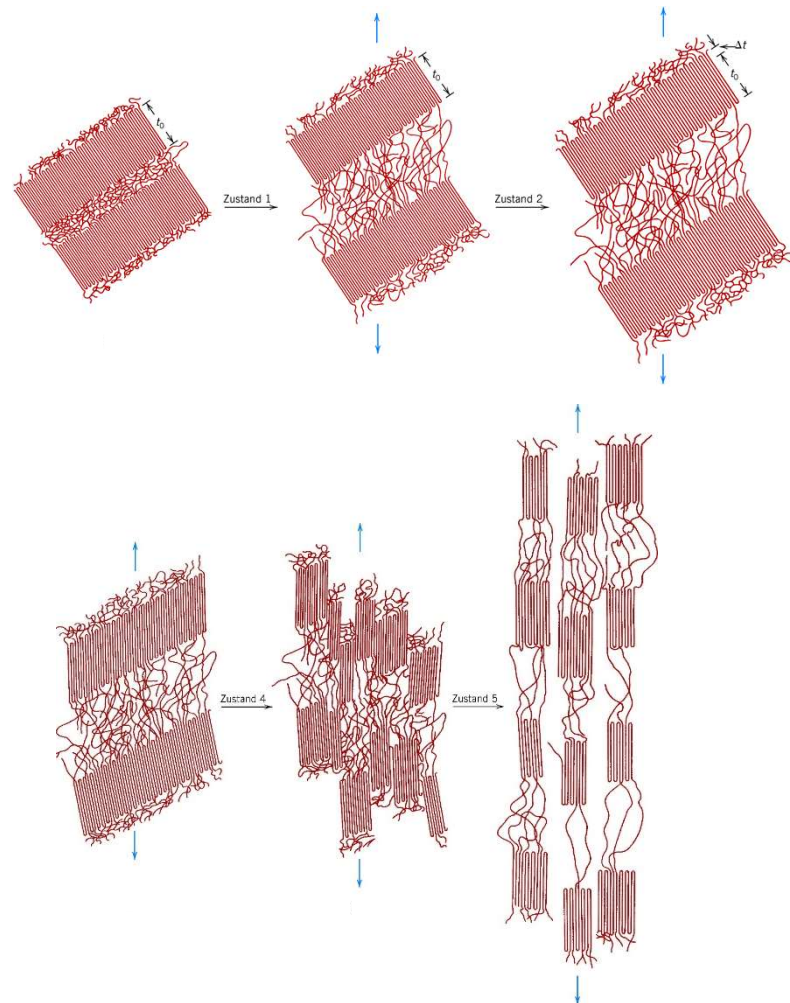
an oberer Fließgrenze: **Einschnürung**
darin richten sich Polymerketten aus,
so dass sie parallel zur Dehnungsrichtung sind

→ **lokale Verstärkung**

→ weitere Verlängerung der Einschnürung

W. D. Callister, D.G. Rethwisch: Materialwissenschaften und Werkstofftechnik. Wiley-VCH.
D. R. Askeland: Materialwissenschaften. Spektrum.

Molekulare Prozesse



elastische Deformation:

- zunächst Streckung der **amorphen Ketten**
- dann Zunahme der Dicke der **lamellaren Kristallite** durch Verbiegung und Streckung der Ketten im kristallinen Bereich

Übergang zur plastischen Deformation:

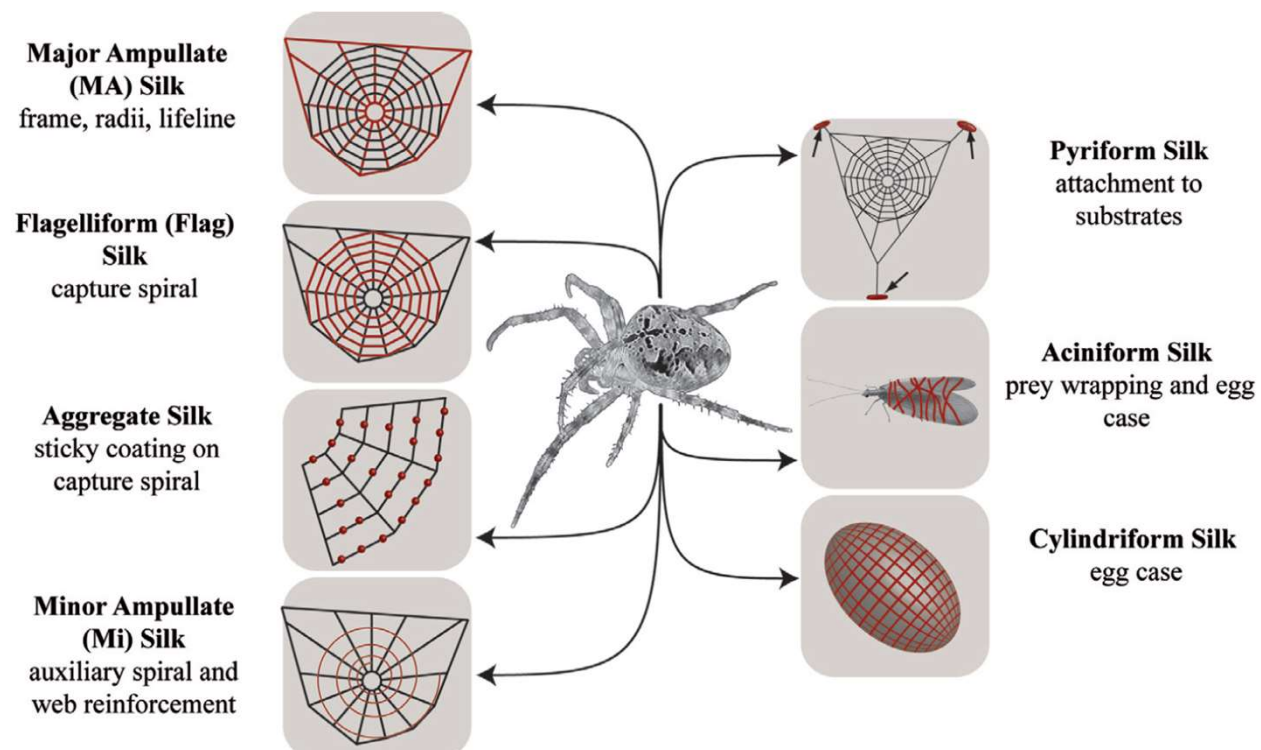
- Ketten gleiten in den Lamellen aneinander entlang
- Lamellen verkanten
- Kristallite brechen auf
- Segmente und amorphe Ketten richten sich in Richtung der Dehnung aus

Spinnenseide

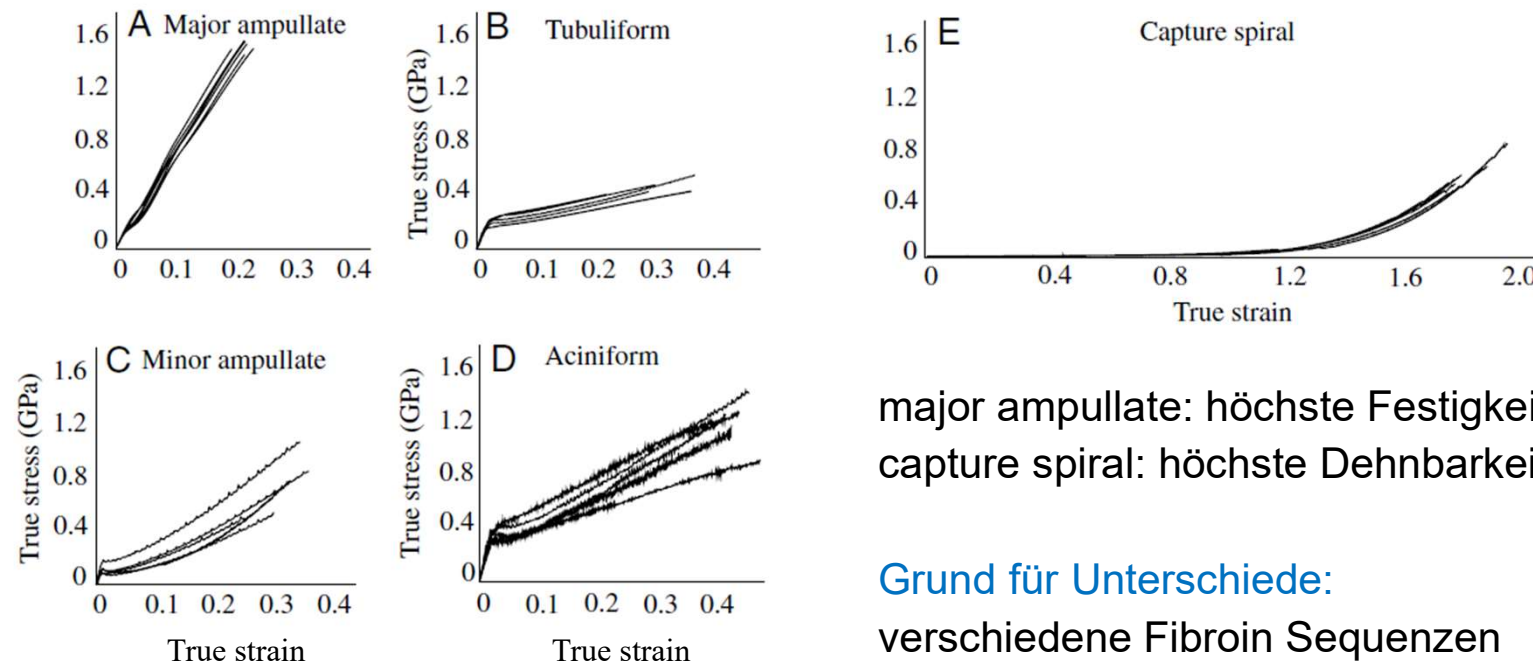
ein Material aus Proteinen mit hoher Festigkeit (0,02-1,7 GPa)
und hoher Dehnbarkeit (10-500 %)

→ extrem hohe Zähigkeit und viskoelastisches Verhalten

Die Spinne produziert sieben verschiedene Arten von Spinnenseide in verschiedenen Drüsen.



Mechanische Eigenschaften der Spinnenseide



major ampullate: höchste Festigkeit (1.5 GPa)
capture spiral: höchste Dehnbarkeit

Grund für Unterschiede:

verschiedene Fibroin Sequenzen

→ verschiedene Anteile kristalliner β -Faltblätter

für alle untersuchten Arten:

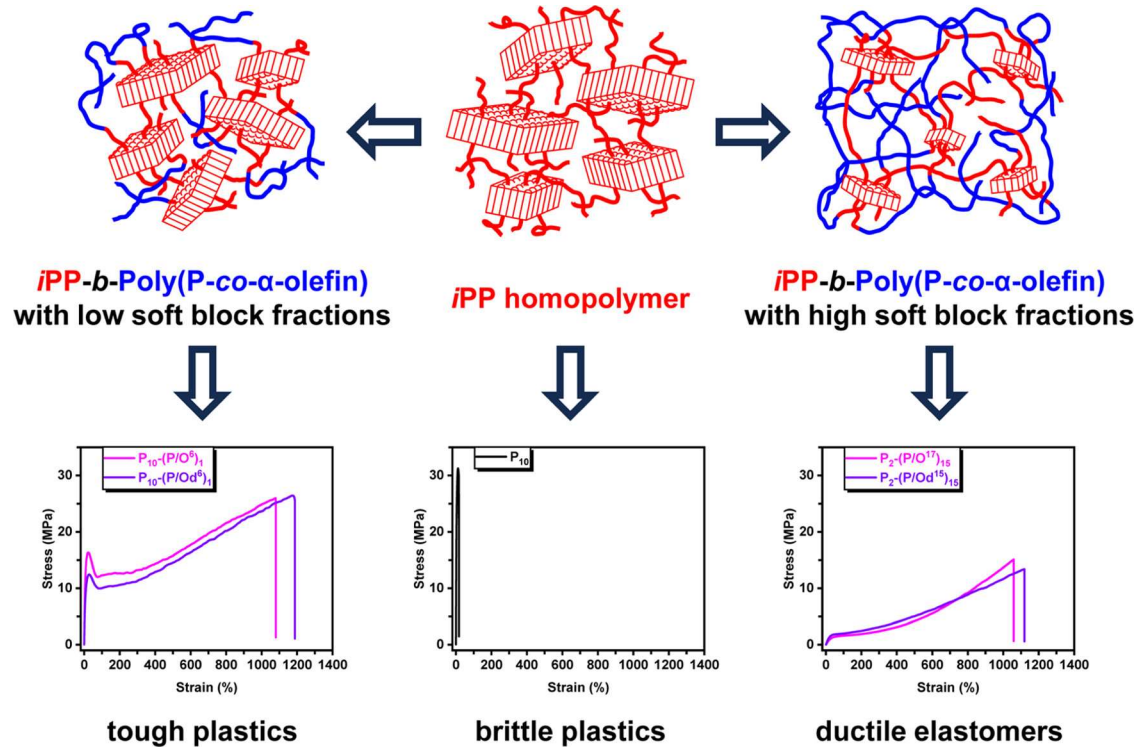
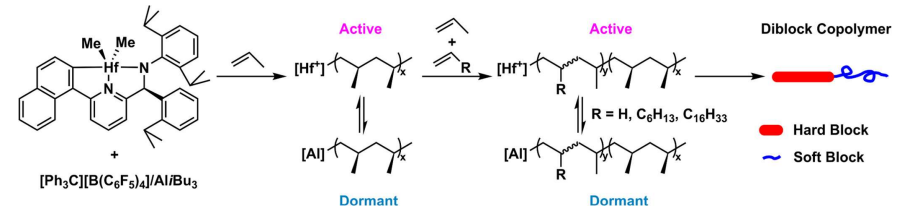
- elastischer Bereich bis 1-2 % Dehnung
- Fließgrenze
- zweiter linearer Bereich, außer bei minor ampullate

bei **Dehnung** passiert in amorphen Bereichen:

- Aufbrechen von H-Bindungen
- Orientierung der Segmente
- ...

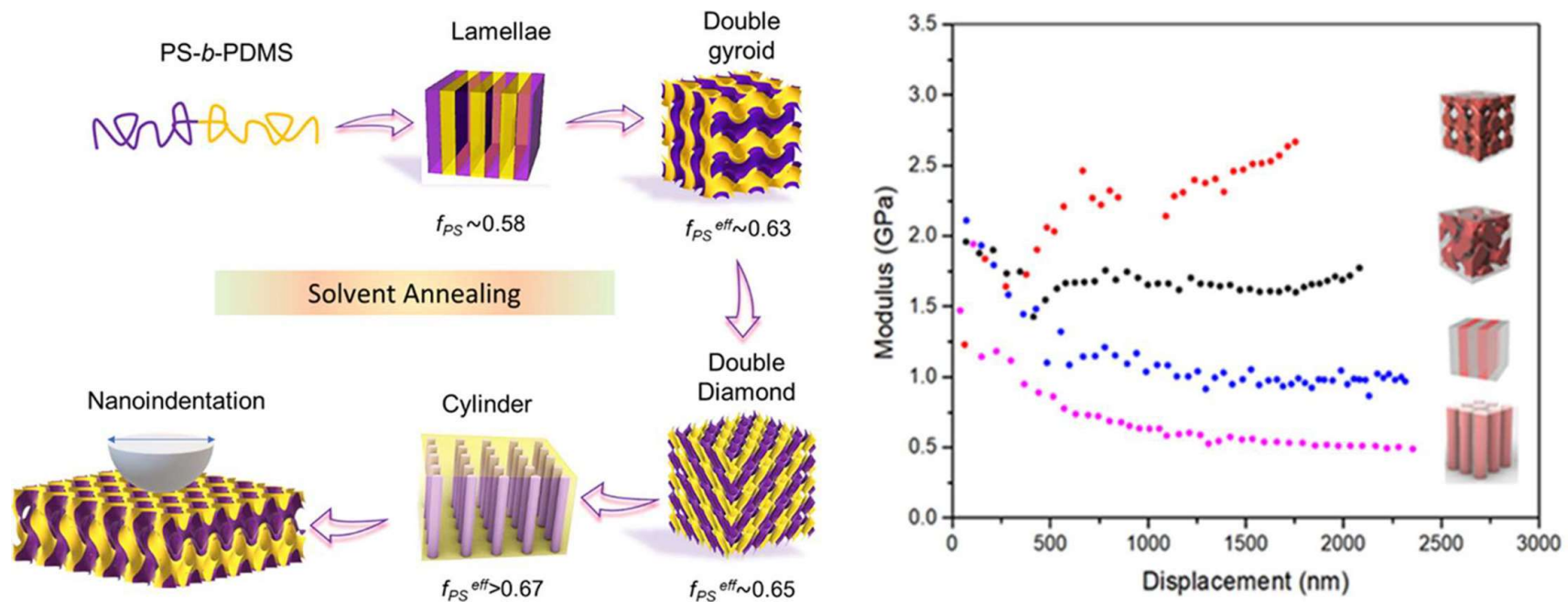
Abstimmbare mechanische Eigenschaften

von Thermoplasten zu Elastomeren:
Isotaktische Blockcopolymere auf
Basis von Polypropylen



Topologische Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften

eines selbstorganisierten Blockcopolymers PS-*b*-PDMS



Hohes E-Modul durch Netzwerktopologie (d. h. dreidimensionale, zusammenhängende Bereiche aus hartem PS und weichem PDMS)

S.K.. Siddique, et al., *Giant* **17**, 100205 (2024)

8.7 Zusammenfassung

Polymere: lange kettenförmige Moleküle aus Wiederholungseinheiten

- Homo-/Copolymere, verzweigte Polymere, vernetzte Polymere
- thermoplastische Elastomere / Duroplaste
- teilkristalline Polymere

spröde / plastische / hochelastische Polymermaterialien

mechanische Eigenschaften stark temperaturabhängig:

Glasübergang, gummiartiges Plateau, viskoses Fließen

Elastomere: Ausrichtung der Ketten unter Dehnung

teilkristalline Polymere: Abschnüren unter Dehnung

Streckung der amorphen Ketten, Verdickung der Kristallite,

Gleiten der Ketten in Kristalliten, Aufbrechen der Kristallite und Ausrichten