

Strukturprinzipien bei Polymeren

Molekulare Strukturen

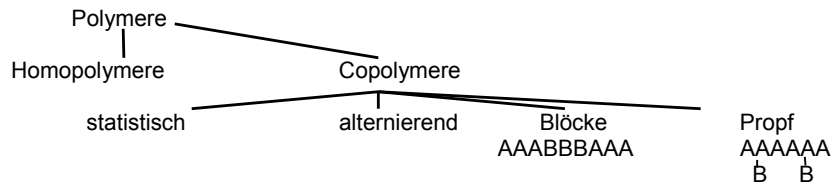
Globale und lokale molekulare Strukturen

Konstitution

Aufbauprinzip des Moleküls aus den Atomen:

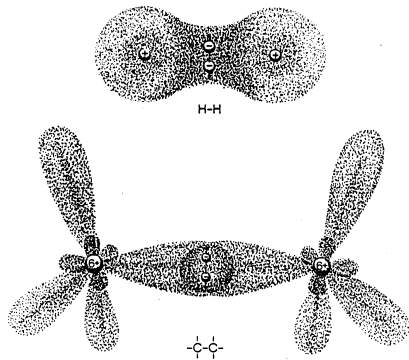
Typ und Anordnung der Kettenatome
Art der Endgruppen und Substituenten
Art und Länge der Verzweigungen
Art und Dichte der Vernetzungen
Molmasse

Art und Anordnung der Grundbausteine und die dadurch bedingte Molekülstruktur



Hauptvalenzbindungen
in Polymeren

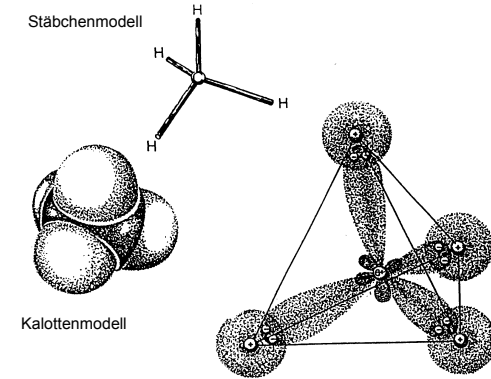
fast ausschließlich **homöopolare Bindung**
(Atombindung, kovalente Bindung)



Die gemeinsame Elektronenwolke eines bindenden Elektronenpaares kann verschiedene Gestalten und damit verschiedene Eigenschaften haben: Bei der Bindung zwischen zwei Wasserstoffatomen z. B. verschmelzen zwei Kugelschalen zu einer Art Hantel; bei der Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen hingegen überlappen sich zwei der keulenförmigen Elektronenwolken der Einzelatome zu einem um die Verbindungssache rotationssymmetrischen Gebilde.
(Quelle: Kunststoff-Werkstoffe im Gespräch – Aufbau und Eigenschaften, BASF (Hrsg.))

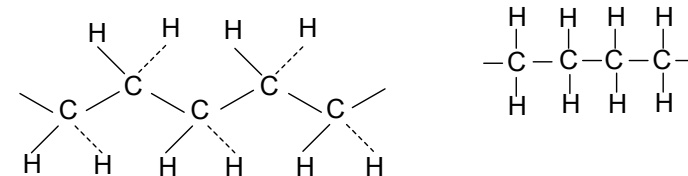
Molekülmodelle

Stäbchenmodell
Kalottenmodell
Orbitalmodell
(Elektronenwolkenstruktur)



verfeinertes Modell der räumlichen
Elektronenwolkenstruktur

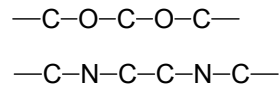
Die Struktur von Methan (CH_4), die durch die räumliche Lage der vier Elektronenpaarwolken bestimmt ist, lässt sich auf verschiedene Art und Weise darstellen. Das Stäbchenmodell gibt die Atomkernabstände richtig wieder, das Kalottenmodell die Raumerfüllung des Moleküls und das verfeinerte Modell der räumlichen Elektronenwolkenstruktur die Feinheit der vier Elektronenpaarbindungen.
(Quelle: Kunststoff-Werkstoffe im Gespräch – Aufbau und Eigenschaften, BASF (Hrsg.))



In die Ebene projizierte Molekülkette des Polyethylens (links),
übliche vereinfachte Schreibweise (rechts)

Valenzwinkel **C-C-Einfachbindung** $\approx 109^\circ$

Polymere mit Heteroatomen: N, O, S



Ringbausteine: z. B. Cellulose

Bindungsenergie C—C ≈ 350 kJ/mol
 theoretische Festigkeit $1,4 \dots 1,9 \cdot 10^4$ N/mm²
 effektive Festigkeit $10 \dots 100$ N/mm²

Festigkeit der Polymere nicht durch Hauptvalenzbindungen bestimmt, sondern durch Verschlaufungen und Nebervalenzkräfte

– Verzweigungen:

Hauptkette längste der vereinigten Ketten

Kurzkettenverzweigung Anzahl der Strukturelemente in der Hauptkette $\gg 1$, in der Verzweigung nur wenig größer oder gleich 1

Langkettenverzweigung Anzahl der Strukturelemente in Hauptkette und in Verzweigungen $\gg 1$

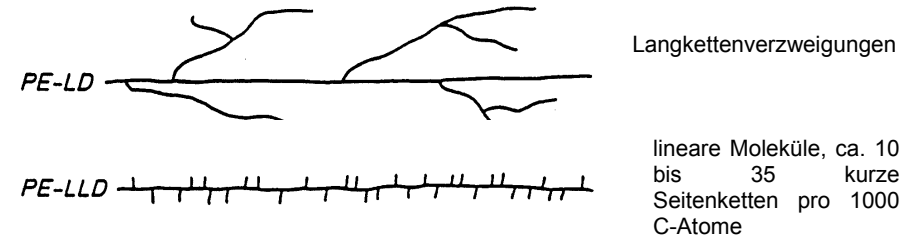
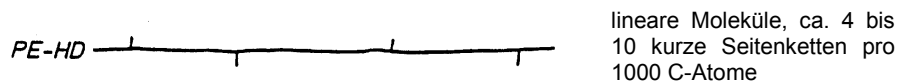
Verzweigungsgrad Verhältnis der Menge verzweigter Grundbausteine zu den insgesamt vorhandenen Grundbausteinen

Leiterpolymere regelmäßig querverbundene lineare Hauptketten

Beispiel: Polyethylen

bei Polymerisation in statistischer Verteilung Verzweigungen (Baufehler)
 → unterschiedliche Eigenschaften von PE-LD, PE-HD, PE-LLD

Molekülaufbau der verschiedenen PE-Typen (nach G. Menges)



Einfluß von Verzweigungen auf die Eigenschaften von Polyethylen

Verzweigungsart	Anzahl	Auswirkung
kurze Verzweigung (2 bis 6 C-Atome)	steigend	Kristallisation ↓
		Dichte ↓
		Steifigkeit ↓
lange Verzweigung (>10 C-Atome)	steigend	Molmasseverteilung ↓
		Fließfähigkeit ↑
		Glanz von Folien ↓
		Einschnürung von Folien beim Verstrecken ↓

(nach G. Menges)

Einfluß der Seitenketten-Art und -Anzahl bei Polyethylen niedriger Dichte (Hochdruckverfahren, PE-LD) auf dessen Eignung für bestimmte Verwendungszwecke

Verwendungszweck	Anzahl	
	kurzer Seitenketten	langer Seitenketten
transparente Folien	mittel	wenig
zähe Folien	wenig	viel
leichtfließendes Spritzmaterial	viel	viel
steife Spritzgußteile	wenig	wenig
Blasformteile	mittel	viel
Extrusionsbeschichten	mittel	viel

(nach G. Menges)

- **Vernetzte Polymere:** praktisch unendlich groß

Vernetzungsgrad = Verhältnis der Menge vernetzter Grundbausteine zu den insgesamt vorhandenen Grundbausteinen
 $\sim$ Zahl der Netzknoten

Vernetzungsgrad **beeinflusst mechanische Eigenschaften:**

Schubmodul im kautschukelastischen Bereich
 Zugfestigkeit

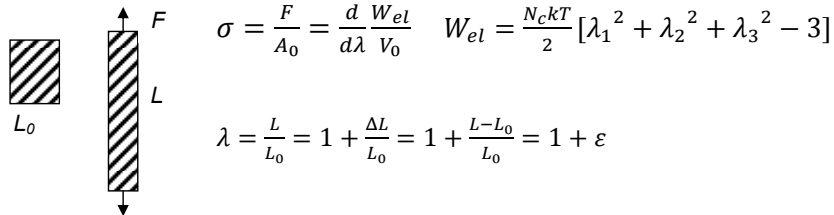
mit **zunehmendem Vernetzungsgrad** steigen

Steifigkeit
 Sprödigkeit
 Chemikalienbeständigkeit

- **Bestimmung des Vernetzungsgrades**

Vernetzte Polymere quellen in Lösungsmittel (LM) bis zu bestimmtem Gleichgewichtswert, der Funktion des Vernetzungsgrades ist. Dieser kann **über Quelldehnung** ermittelt werden.

Dehnverhalten von Netzwerken



$$\sigma = \frac{F}{A_0} = \frac{d}{d\lambda} \frac{W_{el}}{V_0} \quad W_{el} = \frac{N_c k T}{2} [\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3]$$

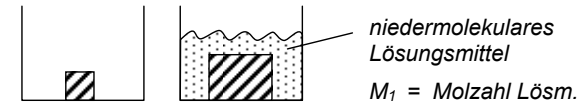
$$\lambda = \frac{L}{L_0} = 1 + \frac{\Delta L}{L_0} = 1 + \frac{L - L_0}{L_0} = 1 + \varepsilon$$

Neo-Hooke: $\sigma = G(\lambda - \lambda^{-2}); \quad \lambda_x \lambda_y \lambda_z = \frac{V}{V_0} = 1$

$$G = \frac{E}{3} = \frac{\rho_p \cdot RT}{M_c} = \frac{\rho_p \cdot N_A}{M_c} kT = \nu_c kT$$

$$\left\{ \nu_c = \frac{\text{Ketten d. NW}}{m^3} \left[= \frac{kg}{m^3} \frac{\text{Ketten}}{mol} \frac{1}{kg/mol} \right] \right\}$$

Quellung von Netzwerken



Quellgleichgewicht: freie Enthalpieänderung hinsichtlich weiterer Lösungsmittelaufnahme = 0

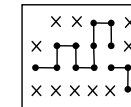
$$(1) \quad \Delta G = \Delta G_m + \Delta G_{el} = 0$$

$$\Delta G_m = \frac{\partial G_m}{\partial n_1}; \quad \Delta G_{el} = \frac{\partial W_{el}}{\partial n_1}$$

ΔG_m : freie Lösungsenthalpie der unvernetzten Polymere

G_m : Mischungsenthalpie der unvernetzten Polymere

ΔG_{el} : Änderung der freien elastischen Enthalpie durch elastische Expansion des Netzwerkes bei Absorption von Lösungsmittel



Gittermodell $\rightarrow$ Platzierungsmöglichkeiten
 Flory-Huggins-Theorie

$$(2) \quad \Delta G_m = RT \{ \ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2 \}$$

$\rightarrow$ „letzte Verdünnungswärme“

$$(3) \quad v_2 = \frac{V_{pol}}{V_{pol} + V_{L\ddot{o}m}} = \frac{V_{pol}}{M_1 \bar{v}_1 + V_{pol}}$$

Molzahl Löm. $\leftarrow$ $\rightarrow$ molares Volumen

$$v_2 + v_1 = 1$$

χ ... Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter > 0
 (beschreibt energetische Wechselwirkung; Abweichungen vom ideal-athermischen Verhalten)

$$\chi = \alpha + \frac{\beta}{T}$$

$\rightarrow$ Enthalpie-Anteil
 $\rightarrow$ Entropie-Anteil

$$\chi = \chi_{segm/L\ddot{o}m} - \frac{1}{2} (\chi_{seg/seg} + \chi_{L\ddot{o}m/L\ddot{o}m})$$

$\chi \ll \frac{1}{2} \dots$ athermisches Lösungsmittel / gutes Lösungsmittel

$\chi = \frac{1}{2} \dots$ θ -Lösungsmittel

$\chi > \frac{1}{2} \dots$ schlechtes Lösungsmittel

Isobare Zustandsänderung $\delta G' = \delta F$
(„konst. Druck“-Prozess)

$$\Delta G_{el} = \frac{\partial F_{el}}{\partial n_1} = \frac{\partial W_{el}}{\partial v_2} \cdot \frac{\partial v_2}{\partial n_1}$$

$$\Delta F_{el} = W_{el} = \frac{N_C}{2} kT \left(3 \cdot v_2^{-\frac{2}{3}} - 3 \right)$$

Quellung: $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = v_2^{-\frac{1}{3}}$

$$\frac{\partial W_{el}}{\partial v_2} = -N_C kT v_2^{-\frac{5}{3}}$$

$$\frac{\partial v_2}{\partial n_1} = \frac{\partial}{\partial n_1} \frac{V_p}{M_1 \bar{v}_1 + V_p} = -\frac{V_p}{V^2} \bar{v}_1 = -v_2^2 \frac{\bar{v}_1}{V_p}$$

$$\hookrightarrow \Delta G_{el} = \frac{N_C}{V_p} kT \bar{v}_1 v_2^{\frac{1}{3}} = v_C kT \bar{v}_1 v_2^{\frac{1}{3}}$$

$$(4) \Delta G_{el} = \frac{\rho_p R T}{M_C} \bar{v}_1 v_2^{\frac{1}{3}}$$

$\hookrightarrow$ Quellgleichgewicht:

$$\ln(1 - v_{2,eq}) + v_{2,eq} + \chi v_{2,eq}^2 = -\frac{\rho_p \bar{v}_1}{M_C} v_{2,eq}^{\frac{1}{3}}$$

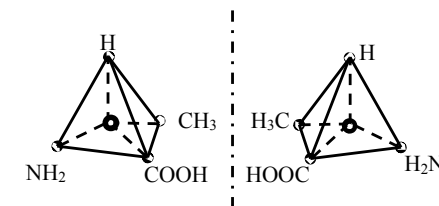
Flory-Rehner-Gleichung

Konfiguration räumliche Anordnung der Atome und Atomgruppen im Molekül bei gleicher Konstitution (z. B. Taktizität)

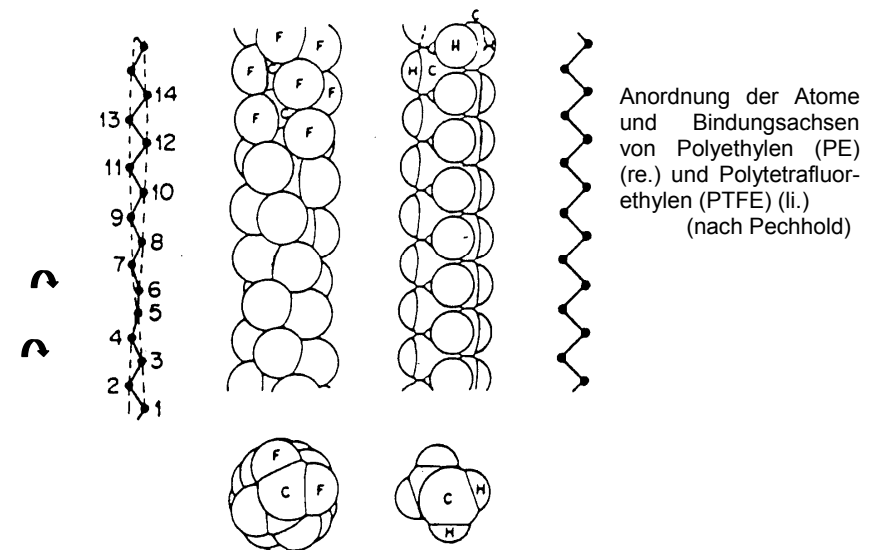
bildliche Darstellung durch Strukturformel (keine Aussage über Konformation)

zum Verständnis: Stereoasymmetrie tetraedrischer C-Atome
 sp^3 -Kohlenstoffatome der Grundbausteine eines Makromoleküls besitzen jeweils 4 Substituenten, die in Form eines Tetraeders um das jeweilige C-Atom angeordnet sind. Bei verschiedenen Substituenten können sich zwei verschiedene räumliche Anordnungen des Tetraeders ausbilden, die spiegelbildlich sind

$\rightarrow$ Stereoisomerie des Alanins:



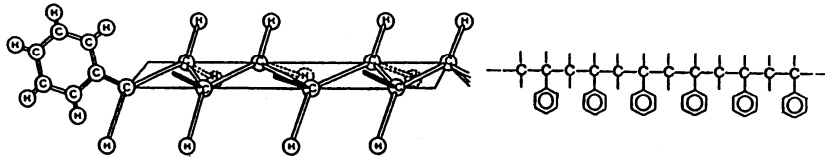
Makromolekül enthält i.A. viele asymmetrische C-Atome.



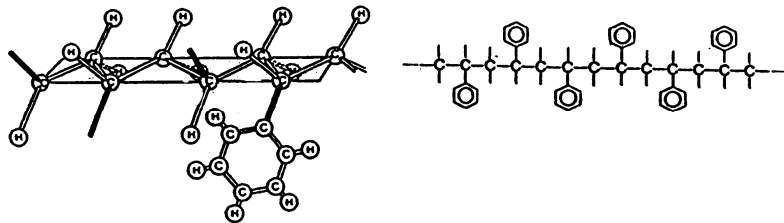
Taktizität

isotaktisch: Substituenten geordnet auf gleicher Seite
 syndiotaktisch: Substituenten geordnet jeweils auf anderer Seite
 ataktisch: Substituenten regellos verteilt entlang der Kette.

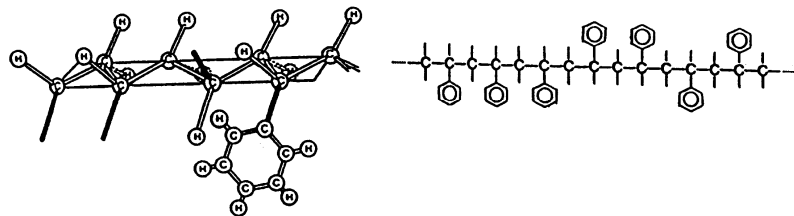
Isotaktische Kette



Syndiotaktische Kette

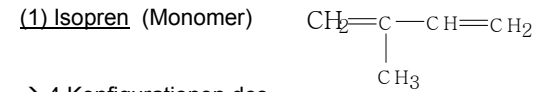


Ataktische Kette

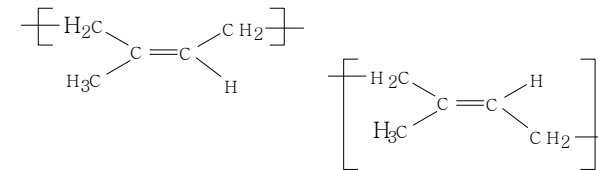


CIS-TRANS-Isomerie

Stereoisomerie durch die verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der Substituenten an einer C-Doppelbindung



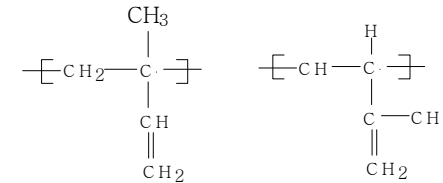
→ 4 Konfigurationen des Polyisoprens



trans-1,4

cis-1,4

Ermittlung der Struktur über IR und NMR-Spektroskopie



1,2

3,4

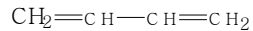
Gravierender Einfluss auf die Werkstoffeigenschaften:

cis-1,4-Polyisopren: Naturkautschuk

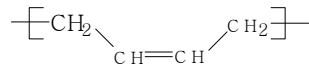
trans-1,4-Polyisopren: Guttapercha

Naturkautschuk: 100% cis-Anteil; $M_w \sim 1 \dots 1,25 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$
 $T_g \sim -75^\circ\text{C}$ (DSC)
 Dehnungsinduzierte Kristallisation (u.a. auch durch Fettsäuren)
 → gute Festigkeitseigenschaften (tear strength)
 hohe Lebensdauer für Laufflächen von LKW-Reifen
 → exzellenter Risswachstumswiderstand (De Mattia)
 Synthet. Polyisopren: $M_w \sim 750 \cdot 10^3 \dots 1,25 \cdot 10^6$
 Guttapercha
 (=Balata) hoher trans-Anteil
 hart bei RT
 $\sim 80^\circ\text{C}$; Kristallinität schmilzt

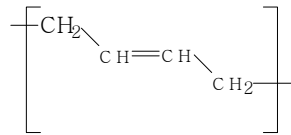
(2) Butadien



→ 3 Konfigurationen des Polybutadien:

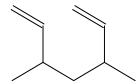
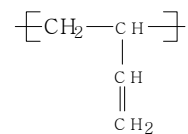


cis-1,4



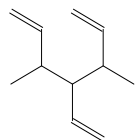
trans-1,4

substitutionelle Isomere:



1,2 vinyl

1,2 Polybutadien Isotaktisch



1,2 Polybutadien Syndiotaktisch

Polybutadien mit ~98% cis; $T_g \sim -102^\circ\text{C}$

sog. Neodym, Ziegler-Natta Katalysatoren für Co, Ni, Ti

Mikrostruktureinfluss auf T_g und T_m

	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$
Cis	-106	2
Trans	-107	97/125
Syndiotaktisch 1,2	-28	156
Isotaktisch 1,2	-15	126

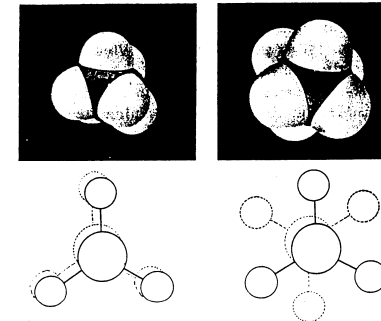
Konformation räumliche Gestalt, die bei gleicher Konfiguration durch Umlappen oder Drehen um die Bindungsachse erreicht werden kann (reversible Vorgänge, geringe Energieunterschiede)

Konformation kann nur geändert werden, wenn Bindungen geöffnet und andere anschließend neu geschlossen werden

Makromoleküle mit gleicher Konstitution können sich in Bezug auf ihre Konformation unterscheiden (= makromolekulare Stereoisomerie, Konfigurationsisomerie)

Konformation gibt die genaue räumliche Anordnung aller Atome und Atomgruppen wieder.

- ein Molekül bestimmter Konfiguration kann in unendlichen Konformationen existieren
- unterschiedliche Konfigurationen kann man nicht ohne Lösen der Hauptvalenzbindungen ineinander überführen.
- die freie Drehbarkeit um Einfachbindungen erlaubt eine Vielzahl von Konformationen; also räuml. Orientierungen der Bindungen zueinander
- die verschiedenen Konformationen sind unterschiedlich stabil (Tage, Stunden, $10^{-8} \dots 10^{-10}$ s); Stabilität hängt von den Wechselwirkungen der Molekülteile ab, die nur bei bestimmten räumlichen Stellungen zu einem Energieminimum führen.



Extreme Rotations-Stellung der H-Atome des Ethans zueinander

(nach G. Henrici-Olivé)

Helix

spiralförmige Anordnung der Moleküle

Kinken und Jogs:

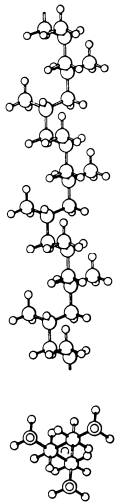
abweichende Konformationen größerer Kettenabschnitte vom ideal-geordneten Zustand

Kinken

parallele Auslenkungen
kleiner als Abstand der Zentren
benachbarter, durch van-der-Waals-Kräfte
gebundener Ketten

Jogs

größere Auslenkungen als der Abstand der
Zentren der Ketten

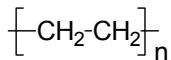


Helix eines isotaktischen Polypropylens
große Kreise = C-Atome, kleine Kreise = H-Atome

oben: senkrecht zur Kettenrichtung gesehen,
unten: in Kettenrichtung gesehen
(nach Geil)

Molmasse und Molmassenverteilungen

- Beispiel Polyethylen:
natürliche Paraffine: bis zu 40 C-Atome
PE: $10^3 \dots 10^5$ C-Atome



n = **Polymerisationsgrad** → Anzahl der Grundbausteine im Makromolekül

Molmasse des Grundbausteins * n = Molmasse des Makromoleküls

- Einfluß der Molmasse

bei Thermoplasten:

mit steigender Kettenlänge steigt Zahl der Verschlaufungen der Makromoleküle
Beweglichkeit wird zunehmend behindert
Schmelzviskosität steigt,
kristalliner Anteil sinkt, Dichte sinkt,
Festigkeit steigt
Bruchdehnung steigt (Ableitstrecke der Moleküle erhöht)

bei vernetzten Polymeren im Falle der nachträglichen Vernetzung von Makromolekülen:

Steigerung der Molmasse der zu vernetzenden Makromoleküle
Erhöhung Erweichungstemperatur
Erhöhung Zähigkeit
Chemikalienbeständigkeit

- Einfluß der steigenden Molmasse auf verschiedene Eigenschaften

steigende Molmasse bedingt:

höhere Festigkeit	höhere Zähigkeit	höhere chemische Beständigkeit	schlechteres Fließverhalten
-------------------	------------------	--------------------------------	-----------------------------

Ursachen:

höhere Nebenvale- nkraften, mehr Verschlaufungen	geringerer Kristallisations-grad bei längeren Molekülen, mehr Verschlaufungen	höhere Nebenvale- nkraften, geringer Einfluß von Abbau, da insgesamt hohes Niveau	mehr Verschlaufungen, Folge: früher Schmelzebruch
--	---	---	--

Physikalische Eigenschaften von Polystyrol in Abhängigkeit von der Molmasse $\bar{M}$

$\bar{M} < 10\,000$ spröde, Festigkeit mäßig

$\bar{M} \approx 250\,000$ hart, fest, glasartig

$\bar{M} > 10^6$ faserig

- Molmasseverteilung

• da einzelne Makromoleküle unterschiedlich lang: Molmasseverteilung

Polymer ist molekularuneinheitlich, deshalb Mittelwertbildung $\bar{M}$

verschiedene Mittelwertbildungen möglich, je nachdem, ob die zu messende Größe von der Anzahl der Moleküle in den einzelnen Größenklassen oder von ihrer Masse abhängt

Zahlenmittel der Molmasse

$$\bar{M}_n = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i}$$

i Fraktion

m_i Masseanteil einer Fraktion eines bestimmten Polymerisationsgrades

M_i Molmasse der jeweiligen Fraktion

n_i Anzahl der Moleküle einer Fraktion

Massenmittel der Molmasse

$$\bar{M}_W = \frac{\sum m_i \cdot M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i}$$

Viskositätsmittel der Molmasse

$$\bar{M}_V = \left(\frac{\sum m_i \cdot M_i^{\alpha+1}}{\sum m_i} \right)^{1/\alpha}$$

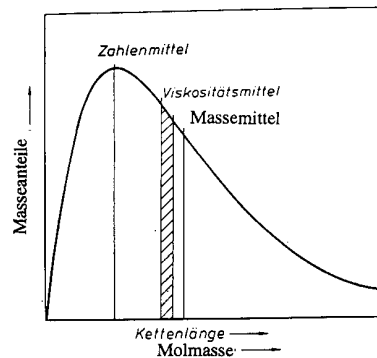
experimentell aus Viskositätszahl $[\eta]$ der Lösung zugänglich

$[\eta] = k \cdot \bar{M}^\alpha$ Mark-Houwink-Beziehung
 k, α Konstanten für gegebenes Polymer-LM-System

$$[\eta] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \frac{\eta_L - \eta_{LM}}{\eta_{LM}}$$

η_L ...Viskosität der Lösung

η_{LM} ...Viskosität des Lösungsmittels



Molmassenverteilung eines Polymeren mit Angabe der Lage verschiedener Mittelwertangaben

völlig einheitliches (monodisperses) Polymer: $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_v$

polydisperse Polymere: $\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$

- rel. einheitliches Polymer

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \approx 1$$

- uneinheitliches Polymer

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \gg 1$$

Uneinheitlichkeit

$$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1$$

- Uneinheitlichkeit beeinflusst im starken Maße die Eigenschaften der Polymerwerkstoffe
- Molmasseverteilung hängt besonders von Polymerisationsart ab
 - ionische Polymerisation → meist enge Verteilung
 - radikalische Polymerisation → breite Verteilung
- Beeinflussung im Reaktionsprozeß durch Änderung der Monomerkonzentration, der Aktivatoren - Konzentration, T, p, c des gebildeten Polymeren, c von Beimengungen

Einfluß der Uneinheitlichkeit der Molmasse $(\bar{M}_w / \bar{M}_n)$ auf Verarbeitung und Eigenschaften

$1 < \bar{M}_w / \bar{M}_n$		$\bar{M}_w / \bar{M}_n \rightarrow 1$
Einfluß auf Verarbeitung		Einfluß auf Festigkeit
Spritzgießen	Extrudieren	
verlängerte Zykluszeit durch langsame Abkühlung infolge schlechter Kristallisation (Wärmeleitung)	Schmelzebruch später, da kurze Kettenmoleküle als Schmiermittel wirken, stärkeres Schwellen durch lange Kettenmoleküle	möglichst enge Verteilung ergibt bessere Stoßfestigkeit (kurze Kettenmoleküle führen zum Reißen)

(nach G. Menges)

enge Molmasseverteilung → höhere Gleichmäßigkeit der Kennwerte
 engerer Erweichungsbereich
 geringere Spannungsrißempfindlichkeit
 bessere Chemikalienbeständigkeit

breitere Molmasseverteilung

→ Vorteile bei Verarbeitung (niedermolekularer Anteil = Gleitmittel, Weichmacher)
 geringere Sprödigkeit
 Kristallinitätsgrad erniedrigt (Störung des gleichmäßigen Aufbaus)

Beispiel zur Mittelwertbildung:



500 Steine á 1kg = 500kg
 2 Steine á 250kg = 500kg
 Totalgewicht = 1000kg



400 Steine á 1kg = 400kg
 100 Steine á 6kg = 600kg
 Totalgewicht = 1000kg

Zahlenmittel: A $M_n = \frac{\sum w_i}{\sum n_i} = \frac{1000}{502} = 1,99$

B $M_n = \frac{\sum w_i}{\sum n_i} = \frac{1000}{500} = 2,0$

Gewichtsmittel: A $M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{500 \cdot 1 + 500 \cdot 250}{1000} = 125,5$

B $M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{400 \cdot 1 + 600 \cdot 6}{1000} = 4$

Uneinheitlichkeit:

A $U = \frac{125,5}{1,99} - 1 = 62$

B $U = \frac{4,0}{2,0} - 1 = 1$

Messung der Molmasse

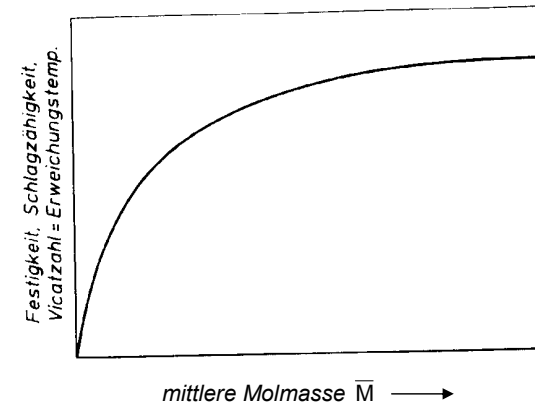
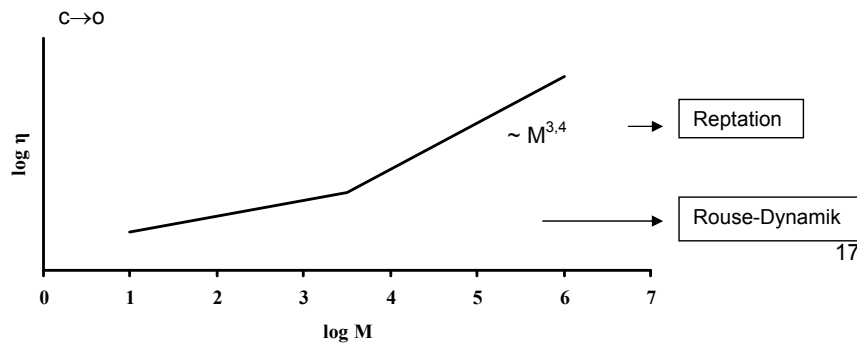
- gebräuchlichste Methode: Bestimmung über Viskosität von verdünnten Lösungen
- Vorteil: durch Messung im gleichen LM bei unterschiedlichen Konzentrationen können Wechselwirkungseffekte durch Extrapolation eliminiert werden
- unlösliche oder schlechtlösliche Thermoplaste: Bestimmung des **Schmelzindex**
- Kapillarviskosimeter

$$\eta_{sp} = \frac{t_L}{t_{LM}} - 1 \quad \text{spezifische Viskosität}$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{red.} \quad \text{reduzierte Viskosität}$$

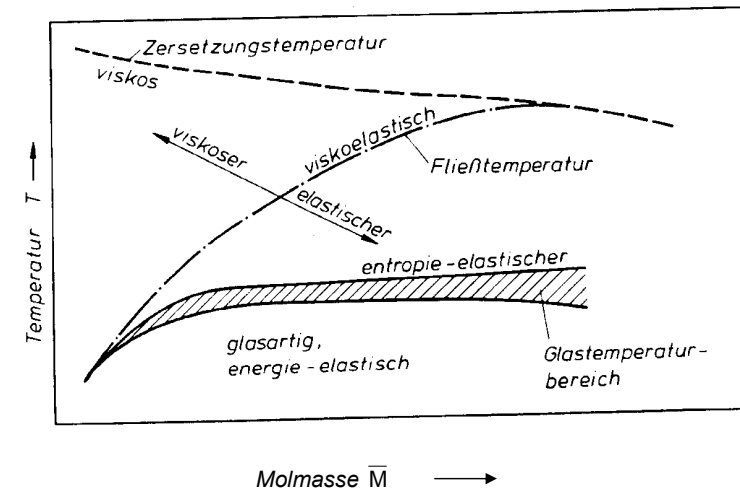
Extrapolation auf $c \rightarrow 0$ (Grenzviskosität)

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = [\eta] \quad [\eta] = k \cdot \bar{M}^\alpha$$



a) Einfluß der Molmasse auf physikalische Eigenschaften

(nach G. Menges)



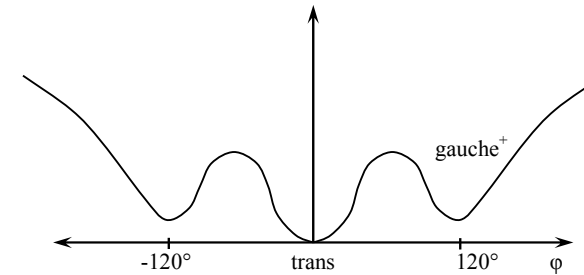
b) Formänderungsverhalten eines amorphen Thermoplasts als Funktion der Molmasse und der Temperatur

(nach G. Menges)

Grundlagen der Polymerkettenstatistik: Knäuelstruktur flexibler Makromoleküle

- Grundlage der statistischen Mechanik
- Konformationsstatistik
- Makromoleküle in Lösung

- Konformationen und Bindungspotential:



ϕ ist Winkel, um den die Kette an einer Einfachbindung zwischen zwei C-Atomen aus der trans-Konformation gedreht ist. Dazu ist Energie nötig.

Rotationsisomere:

Wahrscheinlichkeit für einen Zustand

$$w_i \sim \exp\left\{\frac{-E_i}{kT}\right\}$$

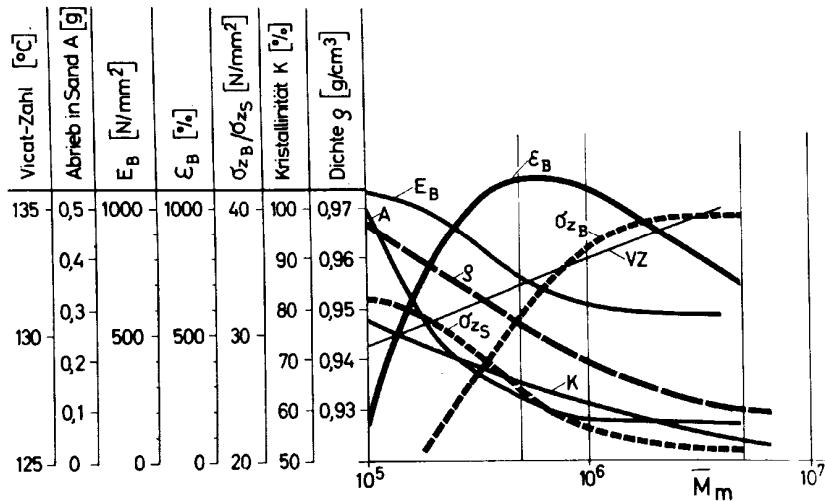
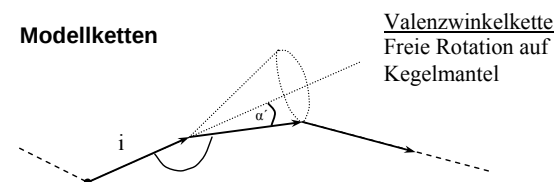
$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Boltzmannkonstante

$$\text{Normierung } \sum w_i = 1$$

$$\rightarrow w_i = \frac{\exp\left\{\frac{-E_i}{kT}\right\}}{\sum \exp\left\{\frac{-E_i}{kT}\right\}}$$

Modellketten



Einfluß der Molmasse auf die Eigenschaften von linearem Polyethylen (HDPE)

E_B = Elastizitätsmodul aus dem Biegeversuch

σ_{zB} = Zugfestigkeit

VZ = Vicat-Zahl

A = Abrieb

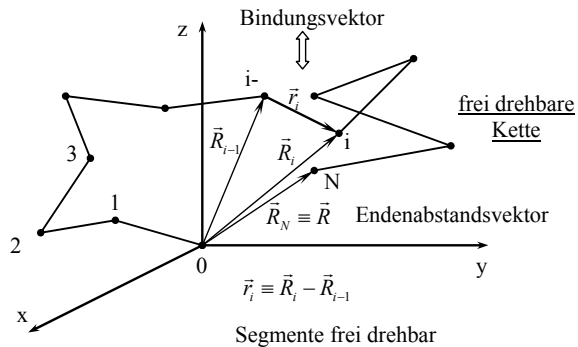
σ_{zS} = Zugspannung bei der Streckgrenze

ϵ_B = Bruchdehnung

K = Kristallinitätsgrad

ρ = Dichte

(nach A.F. Margol)



• = z.B. Polyethylen $\text{---}[\text{CH}_2\text{---C H}_2]\text{---}$

Ideale Kette (im Lösungsmittel; Flory'sche Θ -Temp.)

Definition:

- jedes Segment wechselwirkt nur mit unmittelbaren Nachbarn
- keine WW mit Lösungsmittelmolekülen
- keine WW mit weiter entfernten Segmenten

Wärmebewegung der Segmente
(Stöße mit Lösungsmittelmolekülen)
→ Realisierung unterschiedlicher Konformationen

Endenabstandsvektor

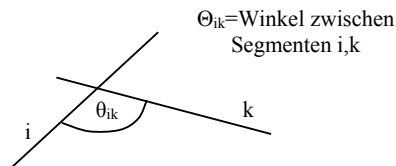
$$\langle \vec{R} \rangle = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i = 0$$

$$\langle \vec{R} \rangle = 0$$

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \vec{r}_i^2 \rangle + 2 \sum_{i < j} \langle \vec{r}_i \vec{r}_j \rangle \quad |\vec{r}_i| \approx 0,15 \text{ nm} \quad \text{gleich für alle } i$$

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = N \langle \vec{r}^2 \rangle$$

$$|\vec{r}_i| \equiv a \quad \forall i$$



$$\vec{r}_i \vec{r}_k = a^2 \cos \theta_{ik}$$

$$\langle \vec{r}_i \vec{r} \rangle_k = a^2 \underbrace{\langle \cos \theta_{ik} \rangle}_{e^{|i-k|} = e^{-s}}$$

Abnahme der Korrelation der Richtungen von zwei ausreichend weit voneinander entfernten Gliedern i und k.

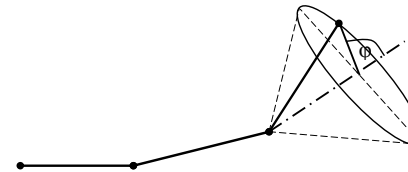
$$\rightarrow \langle \vec{R}^2 \rangle \equiv N a^2 \cdot C_\infty \quad C_\infty \text{ beschreibt Steifigkeit der Kette}$$

a) Valenzwinkelkette:

$$C_\infty = \frac{1 + \cos \alpha'}{1 - \cos \alpha'} = \frac{1 - \cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \quad \text{Eyring}$$

b) Kette mit behinderter innerer Rotation:

≡ unterschiedlicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf dem Kegel



$$C_\infty = \frac{1 + \cos \alpha'}{1 - \cos \alpha'} \cdot \frac{1 + \eta}{1 - \eta} = \frac{1 + \cos \alpha'}{1 - \cos \alpha'} \cdot \sigma^2$$

$$\eta = \overline{\cos \varphi} = \int_{-\pi}^{\pi} w(\varphi) \cos \varphi \, d\varphi \quad w(\varphi) d\varphi \dots \text{Wahrscheinlichkeit, dass Bindung im Intervall } \varphi, \varphi + d\varphi \text{ auf Kegelmantel}$$

· Konkrete Behandlung im Rotationsisomeren Modell
· Berücksichtigung zweier aufeinanderfolgender Drehwinkel

c) random-flight-Kette (random-walk)

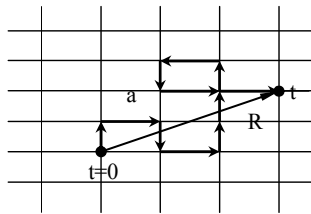
$$\langle \vec{r}_i \vec{r}_k \rangle = 0 \quad i \neq k$$

$$\langle \vec{r}_i^2 \rangle = a^2 \quad \forall i$$

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = R^2 = N a^2$$

$$R \sim N^{1/2} \quad R = N a^{1/2}$$

Analogie: random walk



$d=2$ ebenes Gitter
 $N=11$ Schritte

$N \sim t$ (z.B.: 1 Schritt in 1 Sek.)

mittlere quadr. Verschiebung (Diffusion):

$$R^2 = N \cdot a^2 = \alpha \cdot t$$

$$\alpha = \begin{matrix} 2D_i & 4D_i & 6D_i \dots \\ d=1 & d=2 & d=3 \dots \end{matrix}$$

$D_i \dots$ Diffusionskonstante

Bemerkung: $R^2 \sim t^\kappa$, $\kappa = 1$ unabhängig von c

Aber: Zufallswanderer auf Fraktal

→ Diffusion behindert (R^2 wird kleiner)

$$\langle R^2(t) \rangle \equiv R^2 \sim t^\kappa = t^{2/d_w} = t^{2/2+\Theta}$$

$d_w = 2 + \Theta$ Wanderungsdimension

$\Theta = 0, d_w = 2$: normale Diffusion

$\Theta > 0, d_w > 2$: anormale Diffusion

$$d_w = d_w(d)$$

$$d=1 \quad d_w=2$$

$$d=2 \quad d_w=2,25$$

$$\vdots \quad \vdots$$

$$d \geq 6 \quad d_w=6$$

→ Gelbildung!

Wanderung auf Perkulationsmustern

Polyethylen	$C_\infty \approx 7$
Polystyren	$C_\infty \approx 10$
Polybutadien	$C_\infty \approx 5$
PDMS	$C_\infty \approx 6$

Das Kuhn'sche statistische Segment:

Konstruktion der äquivalenten Kette aus statistischen Segmenten der Länge l und der Zahl N_{st} an statistischen Segmenten

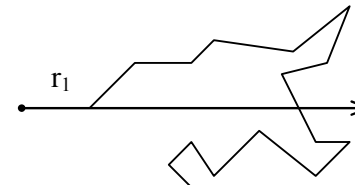
$$l = C_\infty \cdot a \quad ; \quad N_{st} = \frac{N}{C_\infty}$$

$$\rightarrow \underline{Na^2 \cdot C_\infty = N_{st} \cdot l^2}$$

gestreckte Länge
 $L = N_{st} \cdot l = N \cdot a$

Persistenzlänge und Porod/Kratky-Kette

Ausdehnung des Makromoleküls in der Richtung, die das erste Monomer angibt.
→ direktes Maß für die Steifigkeit!



$$l_p = \frac{\langle \vec{r}_1 \cdot \vec{R}_{1N} \rangle}{a} = \frac{1}{a} \cdot \sum_{i=1}^N \langle \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_i \rangle$$

Valenzwinkelkette mit α' sehr klein:

doppelstrangige DNA → relativ steif, Knäuel
nur wenn N sehr groß

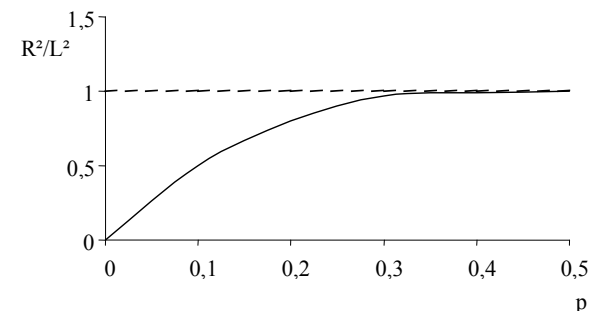
$$\cos \alpha' = 1 - \frac{1}{2} \alpha' + \dots$$

$$l_p = \frac{a}{1 - \cos \alpha'} \approx \frac{2a}{\alpha'^2}$$

$$\frac{R^2}{L^2} = 2p - \frac{1}{N} - 2p^2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{1}{p}}\right)$$

$$p = \frac{l_p}{a}$$

Porod/Kratky, 1958



- 1) N groß und relativ flexible „steife Makromoleküle“ : $p \ll 1$
 $\rightarrow R^2 = 2p \cdot L^2 = 2l_p \cdot L$

Kuhn: $R^2 = N_s \cdot l_s^2$
 $L = N_s \cdot l_s$
 $\rightarrow l_s = 2 \cdot l_p$

- 2) $l_p \ll L$, d.h. sehr steife Makromoleküle : $p \gg 1$

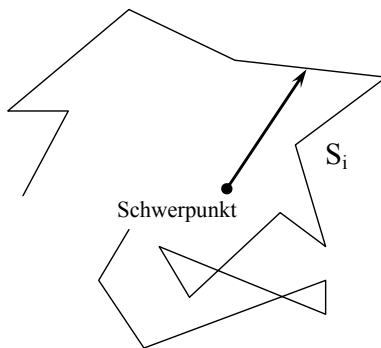
$R^2 \approx L^2$
 $R \approx L$

$\rightarrow$ Persistenzkettenmodell beschreibt Zufallsknäuel, Stäbchenmolekül und Gestalten mit dazwischen liegender Flexibilität.

Gyrationsradius (oder Trägheitsradius)

$$\bar{S}^2 = \frac{1}{N} \sum_i \langle \bar{S}_i^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle \bar{R}_N^2 \rangle S_i \dots \text{Abstand zum Schwerpunkt}$$

oder oft: $S \equiv R_g$

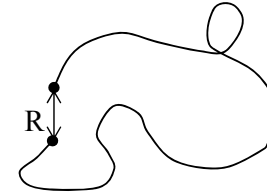


Verzweigte Ketten:

$$S_v^2 = g \cdot S_{\text{lim}}^2 \text{ (gleiche Molmassen)}$$

$g \leq 1$ **Kontaktiver** Faktor

Durchdringung bei dichten polymeren Systemen ($S \approx 1 \text{ g/cm}^3$) (Flory-Zahl) Flory: Nobelpreis 1972



$$R^2 = \langle \bar{R}^2 \rangle = N \cdot a^2 \cdot C_\infty$$

$$R \approx a \cdot C_\infty^{1/2} \cdot N^{1/2}$$

Anzahl der Makromoleküle mit Segmenten im Volumen eines speziellen Makromoleküls:

$$N_F = \mu_K \cdot V_K$$

μ_K ...Kettendichte (Zahl der Ketten pro Vol.)

V_K ...Knäulvolumen

$$N_F = \frac{\mu_m}{N} \cdot (C_\infty^{1/2} \cdot a \cdot N^{1/2})^3$$

$$\mu_m \dots \text{Monomerdichte} = \frac{\rho \cdot N_A}{M_m}$$

M_m ...Molmasse der Monomere

$$N_F \cong \underbrace{\mu_m}_{\approx 1} \cdot a^3 \cdot C_\infty^{3/2} \cdot N^{1/2}$$

$$N_F \sim N^{1/2}: \approx 50 \dots 100 \rightarrow \text{„Spaghetti-Bild“}$$

Wahrscheinlichkeit für die Realisierung eines Kettenendenabstandes R:

Voraussetzung: $N \gg 1$ ($R \ll Na$)

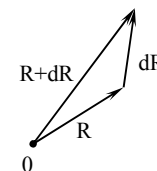
Gauß'sche Normalverteilung

$$p_N(R) = \left(\frac{3}{2\pi \cdot N \cdot a^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{3}{2 \cdot N \cdot a^2} R^2}$$

$$b^2 = \frac{3}{2 \cdot n \cdot a^2}$$

$$p_N(R) = \frac{b^3}{\pi^{3/2}} \cdot e^{-b^2 \cdot R^2}$$

Wahrscheinlichkeit, Kettenende zwischen R und d+R zu finden



$$\vec{R} = (R_x, R_y, R_z)$$

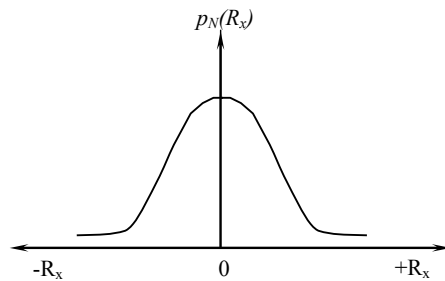
$$p_N(R)dR = \frac{b^3}{\pi^{3/2}} \cdot e^{-b^2 \cdot (R_x^2 + R_y^2 + R_z^2)} dR_x dR_y dR_z$$

$$p_N(R)dR = p_N(R_x) \cdot p_N(R_y) \cdot p_N(R_z) \cdot dR_x dR_y dR_z$$

$$p_N(R_x) = \frac{b}{\pi^{1/2}} \cdot e^{-b^2 \cdot R_x^2}$$

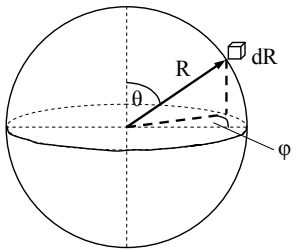
∴ etc.

Verteilungsfunktion der Projektion des Vektors R auf die x-Achse usw.



Wahrscheinlichkeitsdichte nimmt Maximalwert bei $R=0$ an; wenn also beide Kettenenden zusammenfallen.
Das bedeutet aber nicht, dass der wahrscheinlichste Wert des Endenabstandes R gleich Null ist.

→ Wahrscheinlichkeit, das Betrag des Endenabstandes zwischen R und R+dR:

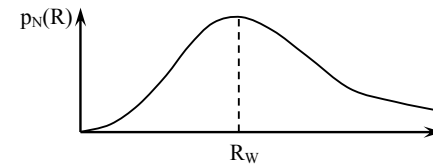


$$\begin{aligned} d^3 \vec{R} &= dR_x dR_y dR_z \\ &= R^2 \cdot \sin \theta \cdot d\theta d\varphi dR \\ R &= |\vec{R}| \end{aligned}$$

$$p_N(R)dR = 4\pi \frac{b^3}{\pi^{3/2}} \cdot e^{-b^2 \cdot R^2} \cdot R^2 dR$$

$$\underline{\underline{p_N(R)dR = 4\pi \frac{b^3}{\pi^{3/2}} \cdot e^{-b^2 \cdot R^2} \cdot R^2 dR}}$$

wahrscheinlichster Wert :



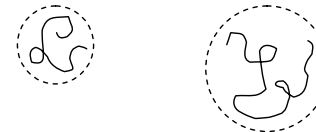
$$R_w = \frac{1}{b} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot N^{1/2} \cdot a$$

mittlerer quadratischer Endenabstand:

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}^2 \rangle &= \langle R^2 \rangle = \int_0^\infty p_N(R) \cdot R^2 \cdot dR \\ &= 4\pi \frac{b^3}{\pi^{3/2}} \cdot \int_0^\infty e^{-b^2 \cdot R^2} \cdot R^2 dR \\ &= \underline{\underline{N \cdot a^2}} \end{aligned}$$

Eigenschaften des Gauß'schen Knäuls:

verdünnte Lösung!



Dichte:

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle} = R = N \cdot a^{1/2}$$

Knäuelvolumen:

$$V_k \sim R^3 = a^3 \cdot N^{3/2}$$

Eigenvolumen Segment:

v (Perlenkette)

Eigenvolumen Makromolekül:

Nv

Volumenbruch (Konzentration) der Segmente im Knäul:

$$\Phi \cong \frac{N \cdot v}{N^{3/2} \cdot a^3} = N^{-1/2} \left(\frac{v}{a^3} \right)$$

$$\Phi \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad N \rightarrow \infty$$

Der überwiegende Teil des Knäuelvolumens ist mit Lösungsmittel gefüllt und sinkt mit Segmenten der Kette. (kein Kollaps)

• **Fluktuationen von R^2 :**

relative mittlere quadratische Funktion einer Größe x :

$$\delta_x \equiv \frac{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}{\langle x \rangle^2} \quad \text{hier: } x = R^2$$

$$\rightarrow \delta_{R^2} = \frac{\langle (\bar{R}^2 - \langle \bar{R}^2 \rangle)^2 \rangle}{\langle \bar{R}^2 \rangle^2} = \frac{\langle \bar{R}^4 \rangle - \langle \bar{R}^2 \rangle^2}{\langle \bar{R}^2 \rangle^2} = \frac{2}{3}$$

$$\begin{aligned} \langle (\bar{R}^2)^n \rangle &= \int (\bar{R}^2)^n \cdot p_N(\bar{R}) \cdot d\bar{R} \\ &= (N \cdot a^2)^n \cdot \left[1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot \frac{(2n+1)}{3^n} \right] \end{aligned}$$

Fluktuation von R^2 in Größenordnung des Mittelwertes dieser Größe:

$$\delta_{R^2} = \frac{2}{3}$$

Gauß'sches Knäuel $\rightarrow$ kleine Dichte und große Fluktuationen

Das Hooke'sche Gesetz einer idealen Polymerkette

Entropie (Boltzmann-Beziehung) einer einzelnen Kette

$$S = k_B \cdot \ln p_N(\bar{R}) = \text{const.} - k_B \cdot \frac{3}{2N \cdot l^2} \cdot \bar{R}^2$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Freie Energie



$$\begin{aligned} F(\bar{R}) &= U - T \cdot S(\bar{R}) \\ &= U - \text{const.} + k_B \cdot T \cdot \frac{2}{2N \cdot l^2} \cdot \bar{R}^2 \end{aligned}$$

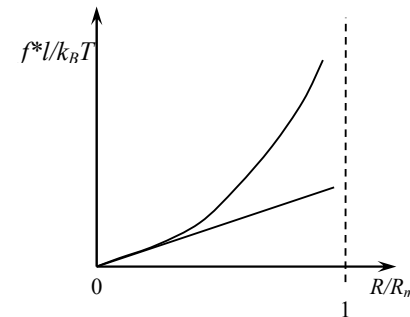
$$f = f_x \rightarrow x$$

$$R(R,0,0)$$

Kraft $f = \left(\frac{\partial F(R)}{\partial R} \right)_T = \frac{3k_B \cdot T}{N \cdot l^2} \cdot R$

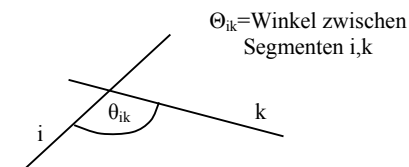
$$f = \frac{3k_B \cdot T}{R_m \cdot l} \cdot R$$

$f \sim R$ nur für $R \ll R_m$ gültig



Ergänzende Bemerkungen

Kurzreichweitige Wechselwirkungen



Die random-flight-Kette aus statistischen Segmenten

a) Valenzwinkelkette

$$r_i \cdot r_k = a^2 \cdot \cos \theta_{ik}$$

$$\langle r_i r_k \rangle = a^2 \underbrace{\langle \cos \theta_{ik} \rangle}_{e^{-|i-k|} = e^{-s}}$$

Die Korrelation der Richtungen von zwei ausreichend weit voneinander entfernten Gliedern i und k nimmt wegen der Rotation der dazwischen liegenden Glieder schnell ab. Ab einer gewissen Zahl s gilt $\langle \cos \theta_{ik} \rangle \approx 0$.

Je größer s , desto steifer ist die Kette!

$$A_i \equiv \sum_{k=i+1}^N \langle \cos \theta_{ik} \rangle \approx \sum_{k=i+1}^{i+s} \langle \cos \theta_{ik} \rangle$$

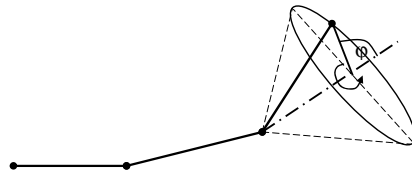
$$A_i = A \quad \forall i, \text{ wenn } N \gg s \quad (\text{kleine Randeﬀekte})$$

- für Valenzwinkelkette (freie Rotation auf Kegelmantel)

$$A = -\frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha}$$

$$\rightarrow \langle R^2 \rangle = N \cdot a^2 \cdot \frac{1 - \cos \alpha}{1 + \cos \alpha}$$

Eyring'sche Formel



b) Ketten mit behinderter innerer Rotation

$$\langle R^2 \rangle = N \cdot a^2 \cdot \frac{1 - \cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \cdot \frac{1 + \eta}{1 - \eta}$$

$$\eta = \overline{\cos \varphi} = \int_{-\pi}^{+\pi} w(\varphi) \cos \varphi \cdot d\varphi$$

$w(\varphi) d\varphi \dots$ Wahrscheinlichkeit, dass Bindung im Intervall $\varphi, \varphi + d\varphi$ auf Kegelmantel

c) Das Kuhn'sche statistische Segment

Konstitution der äquivalenten Kette durch Definition einer *random-flight-Kette* aus statistischen Segmenten.

$$\langle R^2 \rangle = N_{st} \cdot l^2 \quad \text{und} \quad R_m = N_{st} \cdot l$$

$$\rightarrow N_{st} = \frac{R_m^2}{\langle R^2 \rangle}, \quad l = \frac{\langle R^2 \rangle}{R_m}$$

Bsp.: Vinylpolymere, z.B.: PE

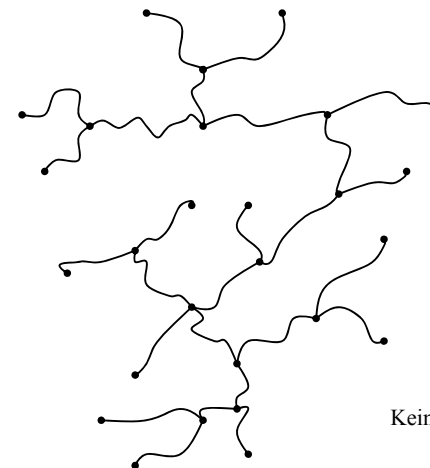


$$R_m = N \cdot a \cdot \sin(\alpha/2) = 0,82 \cdot N \cdot a$$

$$\langle R^2 \rangle = N \cdot a^2 \cdot \frac{1 - \cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \cdot \sigma^2$$

$$N_{st} = \frac{N}{2\sigma^2} (1 + \cos \alpha); \quad l = 2a \cdot \frac{\sin(\alpha/2)}{1 + \cos \alpha} \sigma^2$$

2. Modell der stochastisch verzweigten Polymere



v =Verzweigungen

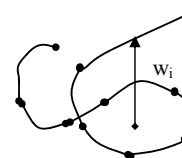
n =mittlere Segmentzahl zw. Verzweigungen

l =Länge der Basiseinheit

Keine Zyklen $\Rightarrow$ s.a. Bethe-

Gyrationsradius eines Makromoleküls

R_g^2 : mittlerer quadratischer Abstand der N Segmente (Streuzentren!) vom Schwerpunkt.



$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle w_i^2 \rangle$$

$R_g \cong 100 \dots 200 \text{ \AA}$ für gewöhnliche Polymere

Gauß'sches Knäul

$$R_g^2 = \frac{1}{6} R^2$$

R^2 ...mittleres Endenabstandsquadrat

„Nichtlineares“ Knäul

Zimm, Stockmayer 1949

$$R_g^2 \sim N^{1/2} \mu^{1/2} \cdot l^2$$

$R_g \sim N^{1/4}$, d.h. Größe des Makromoleküls nimmt mit wachsender Segmentzahl langsamer zu als lineares Molekül

Dichte der Segmente im Knäul (Volumenbruch)

$$\Phi \sim \frac{N \cdot v}{R^3} \sim \frac{N \cdot v}{N^{3/4} \mu^{3/4} \cdot l^3}$$

$$\Phi \sim N^{1/4} \cdot \mu^{-3/4} \cdot l^{-3}$$

$\Phi \rightarrow \infty$ für $N \rightarrow \infty$ Nichtphysikalisches Resultat!

Modell muss *ausgeschlossene Volumenwechselwirkungen* berücksichtigen.
Diese sind immer da, da Seitenarme nicht „ausweichen“ können.

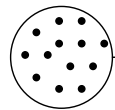
3. Makromoleküle mit ausgeschlossenen Volumeneffekten (excluded volume)

Gauß'sches Knäul (ideales Knäul)

$$R \sim l \cdot N^{1/2} \quad \Phi = \frac{N \cdot v}{R^3} = \frac{N \cdot v}{N^{1/2} \cdot a^3} = N^{-1/2} \cdot \frac{v}{a^3}$$

$N \uparrow \rightarrow \Phi \downarrow \rightarrow$ Zahl der Stöße zwischen Segmenten kleiner

$$\Phi \sim N^{-1/2} \cdot \left(\frac{v}{l^3}\right)$$



$$\text{Volumen} \sim l^3 N^{3/2} = R^3$$

Abzählen der Stöße:

- 2er Stöße (Paarwechselwirkung):
N...Teilchenzahl
Φ...Wahrscheinlichkeit einen Partner zu finden

$$\rightarrow N_2 \sim N \cdot \Phi$$

- 3er Stöße:

$$\rightarrow N_3 \sim N \cdot \Phi^2 \quad \text{usw.}$$

- p-er Stöße

$$\rightarrow N_p \sim N \cdot \Phi^{p-1} \sim N \cdot N^{-\frac{(p-1)}{2}} \cdot \left(\frac{v}{l^3}\right)^{p-1}$$

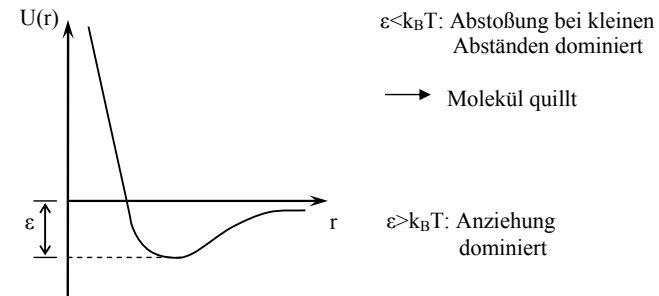
$$N_p \sim N^{(3-p)/2} \cdot \left(v/l^3\right)^{p-1}$$

$\rightarrow$ „Mehrfach-Stöße“ *sehr unrealistisch*

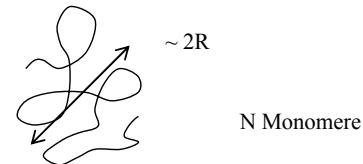
$N_p \ll 1$ für $p > 3$
 $N_3 \sim 1$
 $N_2 \sim N^{1/2}$ aber noch $N_2 \ll N$

Trotzdem: Paarwechselwirkungen führen zu beträchtlichen Änderungen in den physikalischen Eigenschaften eines Makromoleküls!
z.B.: zu sehen beim Modul, der $\sim 1/N$

Wechselwirkung zweier Monomereinheiten als Fkt. ihres Abstandes r:



Makromolekül im Lösungsmittel



c sei lokale Monomerkonzentration (Monom. pro Volumeneinheit) $c(w)$

- **Freie Energie der Wechselwirkung**

$$F_{WW} = V \cdot k_B T \cdot \underbrace{(B \cdot c^2 + C \cdot c^3 + \dots)}_{\text{freie Energiedichte}}$$

c ersetzen durch mittl. Konzentration $\Phi \sim N / R^3$
(= Molekularfeldnäherung, od. *mean-field-approximation*)

$$\text{genauer: } c(w) \xrightarrow{\text{ersetzen}} \langle c^2 \rangle^{1/2} \\ \langle c^2 \rangle \cong \langle c \rangle^2 = \Phi^2$$

B...zweiter Virialkoeffizient
C...dritter Virialkoeffizient

$$B \cong \frac{1}{2} \nu(T), \quad \nu(T) = (1 - 2\chi(T)) \cdot l^3 \quad \chi \text{ „chi“...Flory-Huggins-Parameter}$$

$$B = 0 \text{ für } \chi = 1/2, \text{ d.h. } T = \theta \text{ (Flory-Temp.)}$$

→ Kompensation von anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen komplett möglich, da 3er-Stöße, usw. verschwindend gering sind.

Gesamte freie Energiebilanz (Flory-Konzept) eines Knäuls:

gutes Lösungsmittel → Gleichgewicht zwischen Aufquellen u. entropieelastischer Rückstellung

$$F \rightarrow \min$$

$$F = F_{\text{elast}} + F_{\text{WW}}$$

$$F \cong k_B T \cdot \left\{ \frac{R^2}{N \cdot l^2} + \nu \cdot R^3 \cdot \Phi^2 \right\}$$

$$N \cdot l^2 = R_0^2 \text{ ideale Moleküldimension}$$

$$F \cong k_B T \cdot \left\{ \frac{R^2}{N \cdot l^2} + \nu \cdot R^3 \cdot \left(\frac{N}{R^3} \right)^2 \right\}$$

$$F \cong k_B T \cdot \left\{ \frac{R^2}{N \cdot l^2} + \nu \cdot \frac{N^2}{R^3} \right\}$$

$$dF/dR = 0 \rightarrow R \cong \left(\frac{3}{2} \nu \cdot l^2 \right)^{1/4} \cdot N^{3/5}$$

oder:	$R \sim N^{3/5}$	$3/5 > \frac{5/2}{5} = \frac{1}{2}$
	$N \sim R^{5/3}$	
	$R \sim N^\nu$	$\nu = \frac{3}{5} = 0,6$ universeller Flory-Exponent
		$\nu = 0,588$ Renomierungsgruppentechnik

Einschub:

$$R \sim N^\nu \quad \text{in d-Dimensionen: } \beta = 1/k_B T$$

$$\beta \cdot F = \frac{R^2}{N \cdot a^2} + \nu \cdot \frac{N^2}{R^d}$$

$$F \rightarrow \min \quad dF/dR = 0$$

$$\rightarrow R \sim N^\nu, \quad \nu = \frac{3}{d+2}$$

$$N \sim R^{d_f}, \quad d_f = 1/\nu = \frac{d+2}{3}$$

$$R \rightarrow R_0 = a \cdot N^{1/2} \text{ für } d \geq 4 \equiv d_{UCD} \quad \text{„Upper Critical Dimension“}$$

$$\beta \cdot F \sim \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 + \nu \cdot N^{\frac{4-d}{d+2}} \quad N^{\frac{4-d}{d+2}} \rightarrow 0 \text{ für } N \rightarrow \infty \text{ und } d > 4$$

$$\frac{N^2}{N^{\nu \cdot d}} = \frac{N^2}{N^{\frac{3d}{d+2}}} = N^{2 - \frac{3d}{d+2}} = N^{\frac{4-d}{d+2}}$$

• negativer zweiter Virialkoeffizient (= schlechtes Lösungsmittel)

Knäul kollabiert wegen Anziehung zwischen Monomeren
→ anziehender Term in F in Balance mit 3. Virialterm ($\nu_B > 0$)

$$\frac{F}{k_B T} \cong \nu_2 \cdot R^3 \cdot \left(\frac{N}{R^3} \right)^2 + \nu_3 \cdot R^3 \cdot \left(\frac{N}{R^3} \right)^2$$

Minimalisierung:

$$R \cong \left(\frac{\nu_3}{|\nu_2|} \right)^{1/3} \cdot N^\nu, \quad \nu = 1/3$$

Kompakter Globulit, da Monomerdichte im Globulit $\sim N/R^3$ unabhängig von der Kettenlänge wird.

Übermolekulare Strukturen und Zustände

Nebenvaleanzbindungen/zwischenmolekulare Kräfte

bewirken **Zusammenhalt der Makromoleküle**
elektrostatistischer Natur

Maßgebend für

mechanisch-thermisches Verhalten
Kristallitbildung
Löslichkeit, Quellbarkeit
Erweichungsbereich (Breite)

– Dispersionskräfte

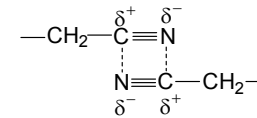
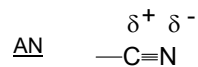
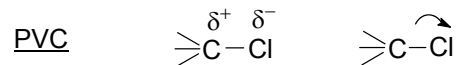
- allgemein in Materie wirkende Anziehungskräfte
- durch Elektronenbewegung in benachbarten unpolaren Makromolekülen induziert; bei unpolaren Polymerwerkstoffen einzige Nebenvaleanzbindungen (PE, PS, BR); **niedrige Schmelztemperatur**
- **Bindungsenergie** < 10 kJ/mol

$$W_{an} \sim \frac{1}{r^6} \quad r = \text{Abstand benachbarter Moleküle}$$

- gehören zu van-der-Waalschen Kräften
- besonders hoch **bei dichter Packung** (**kristalline Bereiche**, hohe Festigkeit im hochverstreckten Zustand)
- **Abnahme durch** Erwärmung
 - Aufnahme von Fremdmolekülen (LM, H₂O, Weichmacher)

– Dipolkräfte

- unsymmetrische Verteilung der Bindungselektronen zwischen den verbundenen Atomen (unterschiedliche Elektronegativität; **permanenter Dipol**)
stark ausgeprägt bei **Elementen starker Elektronegativität**: O, F, Cl



polare Gruppen führen zur **gegenseitigen Anziehung** (geringere Löslichkeit, höhere Erweichungstemperatur); stark polare LM erforderlich

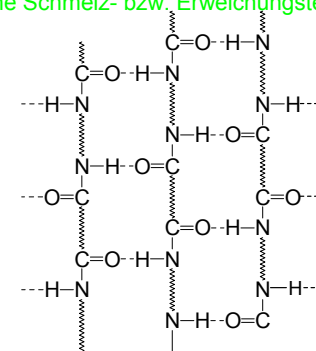
$$W_{Dip} \sim \frac{1}{r^4}$$

• induzierter Dipol:

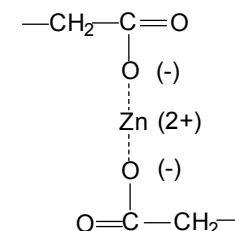
durch Einwirkung von polaren Gruppen in polarisierbaren Nachbarmolekülen induziert

– Wasserstoffbrücken

- H-Atom als Brücke zwischen einem elektronegativen Atom, an das es kovalent gebunden ist, und einem ebenfalls elektronegativen Atom eines Nachbarmoleküls
- führt zur **Verringerung des Molekülabstandes**
- in Polymeren mit **O-, N-, F-Atomen**; insbesondere zwischen OH- bzw. NH-Gruppen und O-Atomen
- Ursache für besondere mechanische und chemische Eigenschaften bei einigen Polymeren (Cellulose, Polyamide):
hohe Schmelz- bzw. Erweichungstemperaturen, hohe Zähigkeit



– Ionenbindung



z. B. in **Ionomeren**
wirkt analog H-Brücken; Verarbeitbarkeit bei hohen Temperaturen

– Stärke der Nebenvalenzbindungen

- | | | |
|--|-------------|----------------------|
| Hauptvalenzbindungen | 200 ... 500 | kJ mol^{-1} |
| Dispersionskräfte
(schwächste Nebenvalenzbindung) | ca. 8 | kJ mol^{-1} |
| Wasserstoffbrückenbindung
(stärkste Nebenvalenzbindung) | ca. 20 | kJ mol^{-1} |
- 1...2 Zehnerpotenzen kleinere Bindungsenergie als bei Hauptvalenzbindungen; können durch die bei T-Erhöhung zunehmende Wärmebewegung leicht überwunden werden.
- Eigenschaftsbestimmend bei**

Thermoplasten	Nebenvalenzbindungen
Elastomeren	Anteil von Haupt- und Nebenvalenzbindungen
Duroplasten	Hauptvalenzbindungen
- Hauptvalenzbindungen bleiben bei Verarbeitung erhalten, bis Zersetzung eintritt

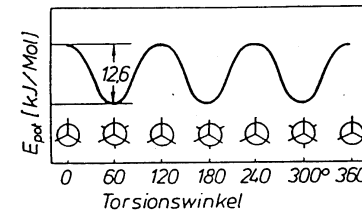
Allgemeine Strukturbetrachtung

Um C-C -Achse nur leichtbegrenzte freie Drehbarkeit bei Polyolefinen:

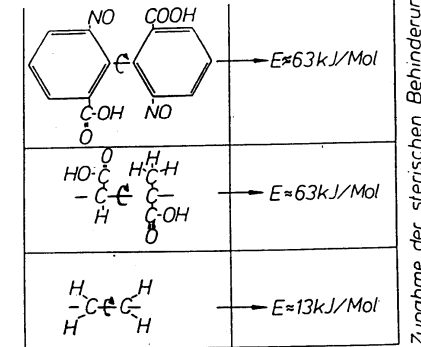
- energetisch am günstigsten: H-Atome auf Lücke
- drei um 120° versetzte energiearme Stellungen
- Drehbarkeit um Bindungsachse verantwortlich für **Steifigkeit** des Polymeren
 - Ketten mit Heteroatomen** (z. B. -C-O-C-) besonders leicht drehbar
 - Ketten mit Ringen** besonders steif (höhere Wärmefestigkeit)
- wenn keine ordnenden Kräfte einwirken (Schmelze, Lösung) statistisch wahrscheinlichste Form der Kette:

Knäuelstruktur

- Rotation** stark von sterischen Behinderungen abhängig (Substituenten, Verzweigungen) → mechanisch-thermisches Verhalten (Höhe der Einfrier- und Schmelztemperatur)



a)



b)

Zunahme der sterischen Behinderung

Beweglichkeit um die Hauptvalenzachse bei organischen Molekülen
(nach G. Menges)

- Verlauf der potentiellen Energie bei der inneren Rotation eines Ethanmoleküls als Funktion des Torsionswinkels
- Energie der Rotation um die C-Bindung

– **Kristallisation** nur bei regelmäßigem Molekülaufbau (dichteste Packung, **Dispersionskräfte stark**):

- Kopf-Schwanz-Kopf-Schwanz-Konfiguration
- Stereoregularität (regelmäßige Anordnung der Substituenten im dreidimensionalen Raum)
- PP → Helix (eine Drehung über 3 Monomereinheiten, 3_1 -Helix)
- möglichst wenig und kurze Verzweigungen

gut kristallisieren (zu ca. 70 %):

PE- HD

POM —CH₂-O-CH₂-O-CH₂—

teilkristalline Polymere haben höhere Zähigkeit
(Nebeneinander von harten kristallinen und weichen amorphen Phasen)

– **Einschränkung der Kristallisation** durch unregelmäßigen Aufbau:

PE-LD (Kristallinität ca. 35 %)

oder durch Copolymerisation mit anderen Monomeren
EPM E/P-Cp.
bei 30 % Propylen völlig amorph

– **Einfriertemperatur (Glastemperatur)**

sie steigt bei amorphen Thermoplasten mit der Erhöhung von

- sterischer Behinderung
- Nebenvalenzkräften
- Regelmäßigkeit des Kettenaufbaus

starke sterische Behinderung bei PS, PMMA → gewöhnlich amorph, hart, spröde (glasklar)

– **innere Weichmachung**, wenn anstelle von sperrigen Substituenten lange Paraffinseitenketten: PE-LD

– **besonders steife Ketten** bei Leiterpolymeren und Polymeren mit Ringstrukturen in Hauptkette
Polyimide = Leiterpolymere (besonders hohe Erweichungstemperatur)
bei Leiterpolymeren Formgebung an Präpolymeren, dann durch Tempern Aufbau der Leiter

bei **hocharomatischen Polymeren** Verarbeitung oft erst möglich, wenn aliphatische Brücken oder Heteroatome (wie O) eingebaut

Verhalten in Schmelzen und Lösungen

– **unvernetzte Polymere:** Knäuelgestalt
(mit Ausnahme von LC-Polymeren)

– **thermodynamisches Kriterium** für Entstehen einer **Lösung**:

ΔG_m wird negativ

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$$

Löslichkeitsparameter δ nach Hildebrand

(aus Kohäsionseigenschaften des Lösungsmittels)

$$\frac{\Delta H_m}{V} = \Delta h_m = f_1 \cdot f_2 \cdot (\delta_1 - \delta_2)$$

f_1, f_2 Volumenanteile der beiden Stoffe

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{Kohäs}}{V}}$$

Löslichkeitsparameter (Kohäsionsenergiedichte)

bei $h_m \leq 0$ tritt Lösung ein, d. h. $\delta_1 \leq \delta_2$

$$E_{Kohäs} = E_d + E_p + E_h$$

d	Dispersions-	}	Nebenvalenzkräfte
p	polare		
h	Wasserstoffbrücken-		

Abkühlen von Thermoplast-Schmelzen

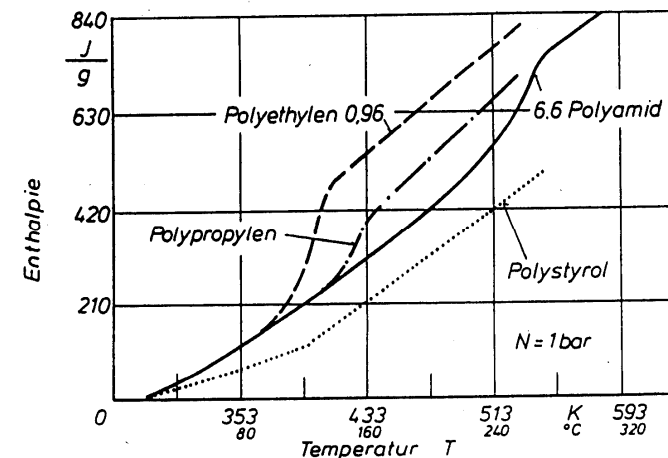
– **nicht kristallisationsfähige Thermoplaste**

- Zunahme der Viskosität, zunehmend dichtere Packung, **segmentweises Einfrieren**, zunehmende Versteifung

- völliges Erstarren bei **Einfriertemperatur** T_{ET} bzw. Glastemperatur T_g → harter, spröder Körper
besser: Einfriertemperaturbereich

- oberhalb und unterhalb von T_g : **linearer Zusammenhang zwischen T und V** (Vorteil für Fertigung!);

Glastemperatur aus Schnittpunkt der beiden Geraden bestimmbar

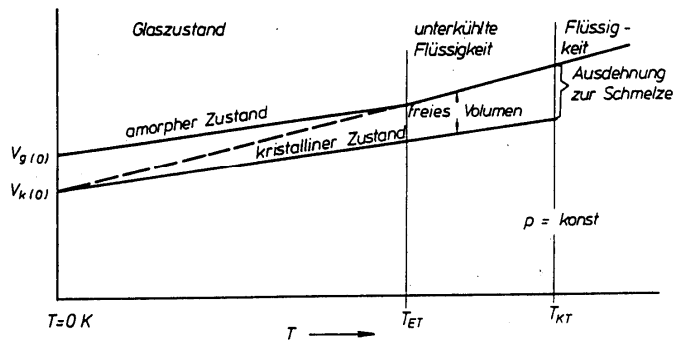


Wärmeinhalt als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Thermoplasten
(nach G. Menges)

– **kristallisationsfähige Thermoplaste**

- schon weit oberhalb der Einfriertemperatur nehmen einzelne Segmente höchste Packungsdichte an → Beginn der Kristallisation bei **Kristallisations-Temperatur** T_{KT} ; Temperaturhalbtebereich durch Freiwerden der **Kristallisationswärme**
- T_{KT} gewöhnlich nicht identisch mit **Kristallitschmelztemperatur** T_m ; beide stark von Abkühl- bzw. Aufheizgeschwindigkeit abhängig (eigentlich Bereiche)
- **Kristallisationsgrad** bei meisten teilkristallinen Thermoplasten 30 ... 70 %
- infolge der noch nicht eingefrorenen amorphen Anteile ist Körper **zäh**

- in Schmelze freies Volumen (Leerstellen), das Molekülbeweglichkeit erlaubt und von T abhängt



Wärme-Volumen-Ausdehnungsmodell für Thermoplaste
(nach Simha und Boyer)

Bei Einfrieren der Molekül- und Segmentbeweglichkeit

Glaszustand (bei T_g);

Einfrieren des freien Volumens bei T_g in amorphen Bereichen

- Druckabhängigkeit des spezifischen Volumens
- eingefrorenes freies Volumen steigt mit Abkühlgeschwindigkeit;** Werkstoff weniger spröde wegen höherer Molekülbeweglichkeit; Diffusion von Gasen und Flüssigkeiten erhöht; stärkere Maßänderungen
- Tempern**
Abbau des eingefrorenen freien Volumens
- Spritzgießen von Thermoplasten:** teilkristalline Thermoplaste ungünstiger als amorphe: Abführung der **Kristallisationswärme**; größere **Volumenänderung** bedingt längere Nachdruckzeiten und größere Schwindung; durch schnelles Abkühlen kann Kristallisation weitgehend unterdrückt werden, jedoch allmählich **Nachkristallisation** sowie weiterer Schwund und Verzug

Kristallisieren

- „Embryo“: günstige Position von Kettenabschnitten für weitere Kristallisation
- Keimbildung**

$$G = V \cdot G_c + O \cdot \sigma_s$$

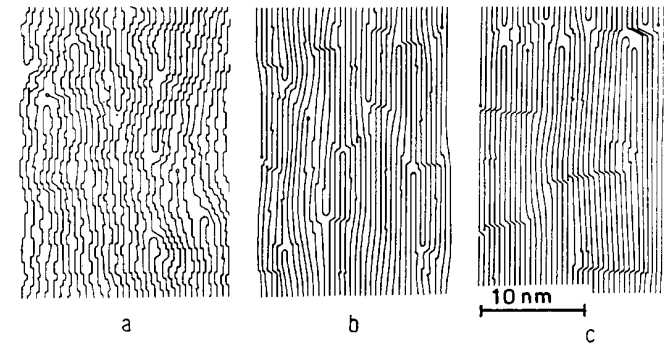
G	freie Keimbildungsenthalpie (muß niedrig sein)
G_c	freie Kristallisationsenthalpie pro Volumeneinheit (negativ)
σ_s	Oberflächenspannung (positiv)
V	Volumen des Keims
O	Oberfläche des Keims

im Anfangsstadium dominiert σ_s

G durchläuft Maximum (Maximum an Instabilität des Keims bei kritischer Keimgröße K_{krit})

Keim beinhaltet Teile eines Makromoleküls oder mehrerer benachbarter Makromoleküle (als Nahordnung in Schmelze vorgebildet)

bei Kristallisation wird geringe Oberfläche angestrebt (z. B. Würfel), Konzentration an Kinken nimmt stark ab.



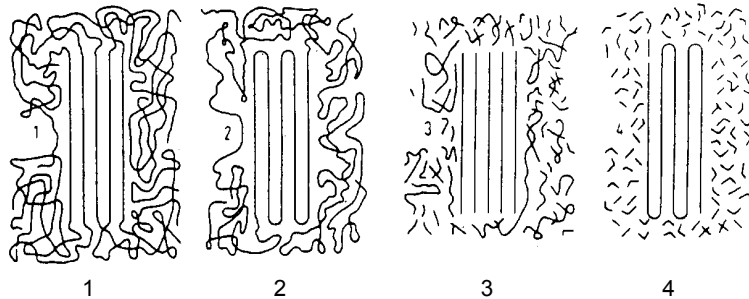
(nach W. Pechhold)

Modellvorstellung:

Nahordnungen in der Schmelze (a) und größere geordnete Bereiche (Parallellagerungen) unterhalb der Kristallisationstemperatur (b) und bei tiefen Temperaturen (c)

Keimbildungs-Modelle:

1. Fransenmizellenkeim (intermolekular)
2. Faltkeim (innermolekular)
3. Oligomerkeim (intermolekular)
4. Einzelmolekülkeim (innermolekular)

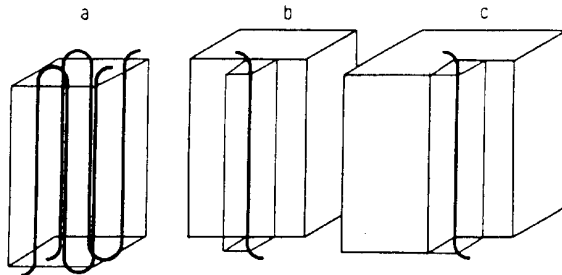


(nach B. Wunderlich)

- zu 1. Kalkristallisation, bei höherer T instabil
 zu 2. bei höherer T: aus Abschnitt eines Makromoleküls
 zu 3. bei Polymerisation
 zu 4. bei Polymerisation, selten

Keimbildungstypen:

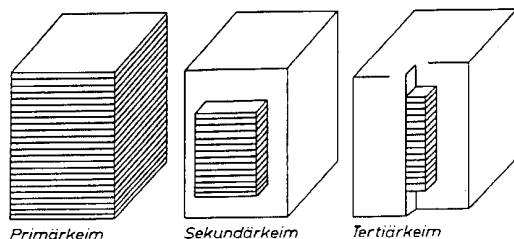
- a) Primärkeim, homogene Keimbildung
 b) Sekundärkeim
 c) Tertiärkeim } an Oberflächen
 (heterogene Keimbildung)



(nach Wunderlich)

Keimbildungstypen

- a) Primärkeim
 b) Sekundärkeim
 c) Tertiärkeim



Primärkeim

Sekundärkeim

Tertiärkeim

Arten von Kristallkeimen

Oberflächen können Keimbildner oder Kristallisationsbeschleuniger sein
 (anorganische kristalline Substanzen → feines Kristallitgefüge)

athermische Keime

in realen Schmelzen Verunreinigungen oder nicht aufgeschmolzene Kristalle
 (heterogene Keimbildung)

thermische Keime

Keime werden erst durch Wärmebewegungen gebildet (Embryonen);
 unterhalb T_K entstehen aus Embryonen stabile Keime, deren Zahl
 temperaturabhängig, Wachstumsgeschwindigkeit hat Maximum

homogene Keimbildung

thermisch oder athermisch in reiner Polymerschmelze
 (kommt kaum vor)

heterogene Keimbildung

gewöhnlich Verunreinigungen (Verarbeitungshilfsmittel, Farbstoffe, Füllstoffe)
 vorhanden; Bildungsenthalpie und Keimbildungsarbeit für Keime an Gefäßwand oder
 Verunreinigung geringer;
 thermisch oder athermisch

Eigenkeime

nicht völlig aufgeschmolzene Kristallite

optimale Keimbildungstemperatur:

ausreichende Beweglichkeit der Moleküle
 Stabilität der Keime und Kristallite noch gegeben

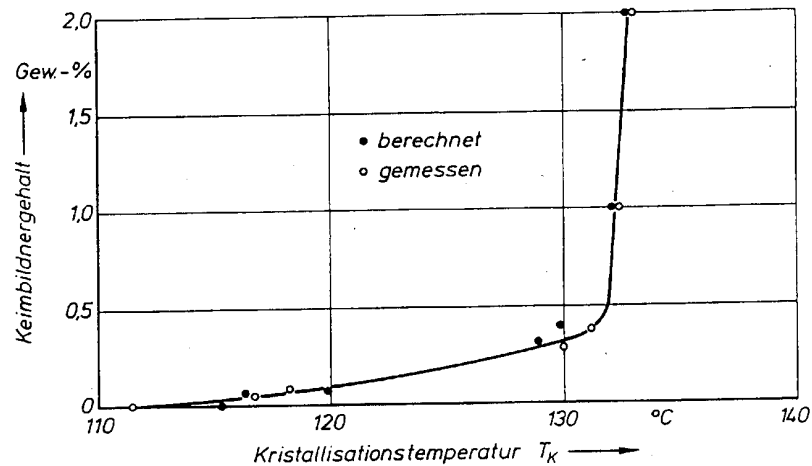
Keimbildungsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Schmelztemperatur zu.
 (homogene Keimbildung)

Nukleierung:

PE kristallisiert 100 x schneller als isotakt. PP;
 deshalb bei PP Nukleierungsmittel:

Verarbeitungshilfsmittel
 Farbstoffe, Füllstoffe
 Flüssigkeiten, Gase
 Metallsalze org. Säuren

Beispiel PP: Keimbildner mit polarer Gruppe
 Natriumbenzoat



Einfluß des Keimbildnergehaltes auf die Kristallisationstemperatur von Polypropylen (nach Beyer)

"tie-Moleküle":

Zusammenhalt zwischen geordneten Strukturbereichen über ungeordnete Molekülbrücken;
Verbindung geordneter oder kristalliner Bereiche untereinander;
Ursache für **Memory-Effekt** kalt verstreckter Thermoplaste

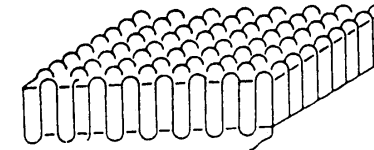
Maßnahmen zur

- Erhöhung der Kristallinität:
gleichmäßige, symmetrische Molekülstruktur
geringere Molmasse
langsames Abkühlen der Schmelze
Keimbildner
mechanisches Verstrecken
- Verringerung der Kristallinität:
große Seitengruppen
Verzweigungen
höhere Molmasse
Vernetzung
Fremdmoleküle

Kristalline Überstrukturen

- **Faltungen, Lamellen**

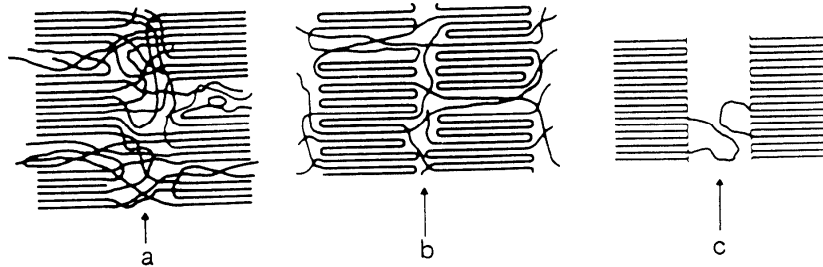
kristallisationsfähige Makromoleküle falten sich bevorzugt zu lamellenförmigen Einkristallen (Faltungsblöcke)



Schematische Darstellung eines Polymer-Einkristalls oder Faltungsblocks (nach Williams)

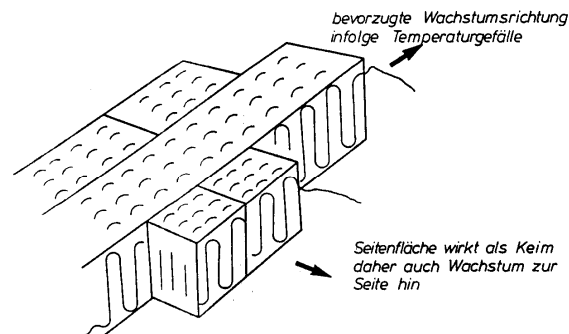
kristalliner Anteil der Faltungsblöcke 80 ... 85 %,
Rest Faltungsbögen und Verschlaufungen an Grenzschicht und Defekte im Kristallinneren (Kettenenden, Kinken)

PE: amorphe Grenzschicht mit rauchender HNO_3 entfernbar;
kristallines Material sehr spröde,
für hohe Zähigkeit amorphe Bereiche notwendig



Modelle für nichtkristalline Bereiche zwischen den Kristalliten
(nach Zachmann)

senkrecht zu den Ketten Wachstum durch Anlagerung von gefalteten oder gestreckten Ketten zu **Lamellen** (ca. 10 bis 100 nm dick), die sich zu **Lamellenpaketen** zusammenlagern

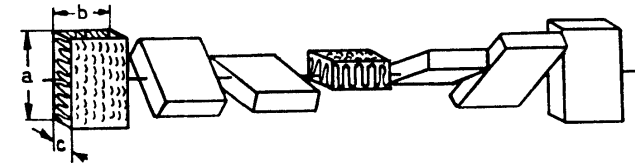


Mechanismus der
Lamellenbildung
bei der
Kristallisation

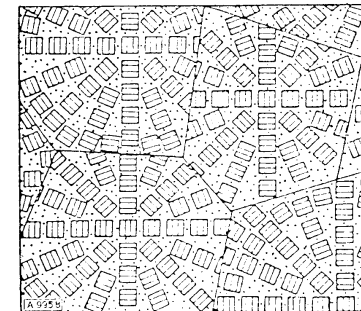
(nach G. Menges)

- **Sphärolithe**

Meist ordnen sich Faltungsblöcke **beim Abkühlen aus der Schmelze** zu polyedrischen Einheiten, den Sphärolithen.
zentralsymmetrische Überstrukturen mit meist tangential zum Radius angeordneten Makromolekülen;
Durchmesser bis 0,1 mm



Schraubenförmige Anordnung der gefalteten kristallinen Bereiche im Sphärolith
(nach Y. Fujiwara)

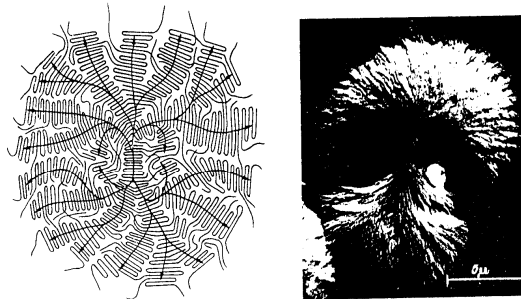


Schematische Darstellung des
Aufbaus eines Sphäroliths mit
ebener Anordnung der gefalteten
kristallinen Bereiche
(nach H.G. Zachmann)

kristalline Bereiche radial angeordnet,
Beobachtung mit Mikroskop mit polarisiertem Licht (**Malteserkreuz**),
Grenzflächen zw. Sphärolithen können Strukturschwachstellen sein.

Garbenförmige Sphärolithe

Die vom Zentrum ausgehenden Faltungen verzweigen vielfach, wenn sie radial nach außen wachsen.



Bei Verarbeitung durch Spritzguß an Randzonen hohe amorphe Anteile und kleine Sphärolithe, im Inneren größere kristalline Strukturen. Schwindungsvorgänge rufen zwischen Sphärolithen Zugspannungen hervor, können bei großen Sphärolithen zu Rissen führen, die entweder entlang der Sphärolith-Grenzen oder längs der Sphärolithradialen verlaufen. (Begünstigung der Spannungsrissbildung, Senkung der Schlagzähigkeit)

Garbenförmiger Sphärolith aus Polyamid (PA)

(nach G.W. Ehrenstein)

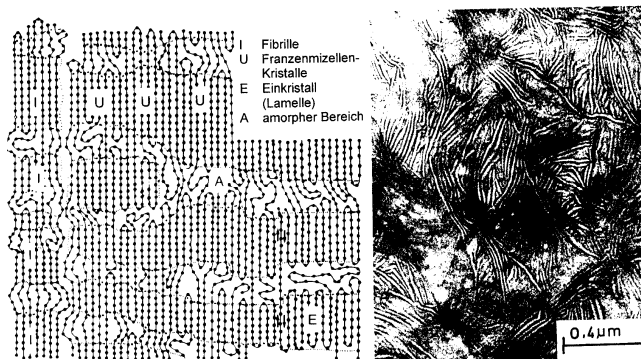
links: Schema
rechts: Bruchfläche
(Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Abdrucks)

Shish-Kebab-(Schaschlik)-Strukturen; Whisker

Überstrukturen in bei der Kristallisation gescherten Schmelzen

Entstehen, wenn erstarrende Schmelze einer Scherung unterworfen; seitliches Ankristallisieren von Faltungsblöcken an Fibrillen (Whisker) → Shish-Kebab-Struktur (Stab + runde Plättchen), ferner Whisker-Strukturen

– Realkristalle



Lamellenstruktur in teilkristallinen Thermoplasten

links: Modell für verschiedene Kristallitanordnungen
rechts: Anordnung der Lamellen von gepreßten HDPE-Proben, kristalline Bereiche sind hell, amorphe dunkel, Kontrastierung in Chlorsulfonsäure und Uranylacetat, Lamellendicke ungefähr 25 nm, Kristallinitätsgrad = 80 %, $\bar{M}_m = 3 \cdot 10^5$ (Ultradünnschnitt)

(nach G.W. Ehrenstein)