

1 Bindungskräfte bei Polymeren

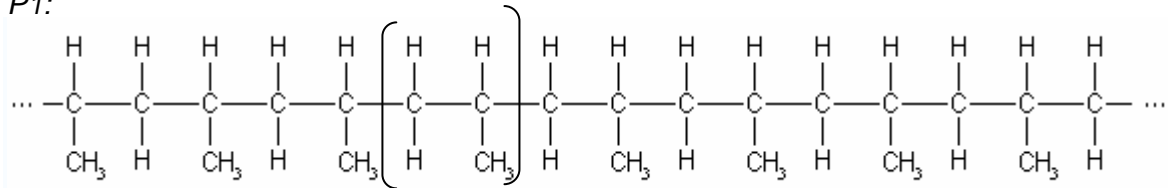
In Polymeren wirken unterschiedliche Bindungskräfte.

- a) Wo wirken Hauptvalenzen?
- b) Von welchem Bindungstyp sind die Hauptvalenzen?
- c) Wo wirken Nebenvalezen?
- d) Von welchem Bindungstyp sind die Nebenvalezen?

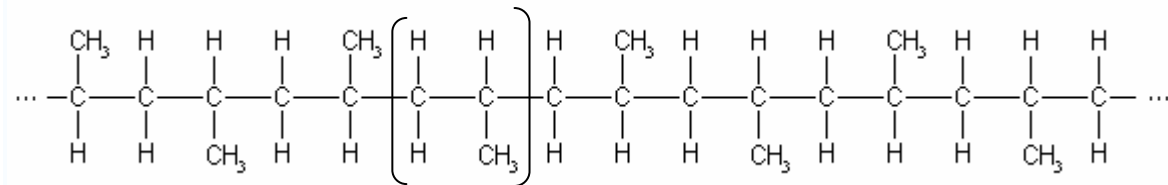
2 Sterische Konfiguration

- Wodurch unterscheiden sich die folgenden Polymere P_1 und P_2 ?
- Wie sieht das Monomer aus, aus welchem die Polymere gebildet wurden?
- Mit welchem Prozess wurden diese Makromoleküle erzeugt?
- Wie bezeichnet man CH_3 in diesem Zusammenhang?

P_1 :



P_2 :



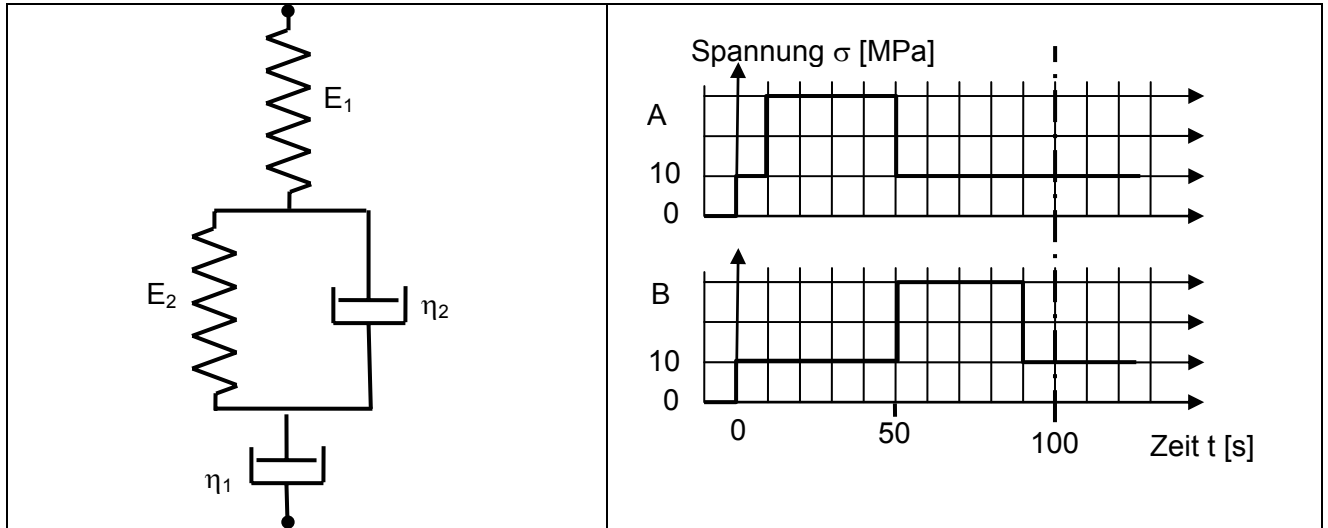
3 Superpositionsprinzip

Gegeben ist ein Polymer, das sich nach dem Maxwell-Voigt-Modell verhält ($E_1 = 4000 \text{ MPa}$, $E_2 = 2200 \text{ MPa}$, $\eta_1 = 7 \cdot 10^{11} \text{ Pas}$, $\eta_2 = 6.2 \cdot 10^{10} \text{ Pas}$). Es wird zwei unterschiedlichen Belastungsverläufen unterworfen:

Verlauf A: 10 s mit 10 MPa, 40 s mit 30 MPa, 50 s mit 10 MPa.

Verlauf B: 50 s mit 10 MPa, 40 s mit 30 MPa, 10 s mit 10 MPa.

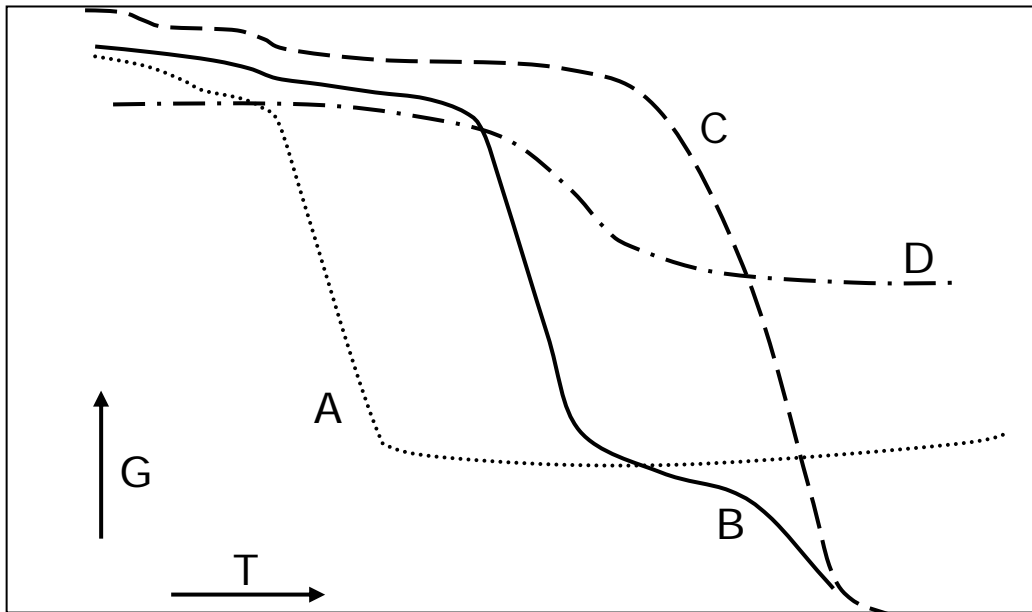
Wie hoch ist die Dehnung zur Zeit 100 s für die beiden Fälle?



4 Thermomechanische Kurven

Gegeben sind die Schubmodul G – Zeit T - Kurven von vier Polymeren.

- Geben sie die Typen der Polymere an.
- Zeichnen Sie den üblichen Gebrauchsbereich ein.
- Zeichnen Sie die Glas- und die Schmelztemperatur ein.
- Skizzieren Sie die entsprechenden Makromolekül-Strukturen.



1 Bindungskräfte bei Polymeren

In Polymeren wirken unterschiedliche Bindungskräfte.

- a) Wo wirken Hauptvalenzen?
- b) Von welchem Bindungstyp sind die Hauptvalenzen?
- c) Wo wirken Nebenvalezen?
- d) Von welchem Bindungstyp sind die Nebenvalezen?

Lösung

- a) *Die Hauptvalenzen sind die Bindungskräfte innerhalb der Hauptketten und der Nebenkette und der Anschlüsse der Neben- an die Hauptketten.*
- b) *Hauptvalenzen sind Atombindungen (Elektronenpaarbindung, kovalente Bindung).*
- c) *Die Nebenvalezen wirken zwischen verschiedenen Ketten (Haupt- oder Nebenkette)*
- d) *Nebenvalezenkräfte sind*
 - *Dispersionskräfte (Van-der-Waals-Kräfte)*
 - *Dipolkräfte*
 - *Wasserstoffbrücken*
 - *Ionenbindungskräfte*

2 Sterische Konfiguration

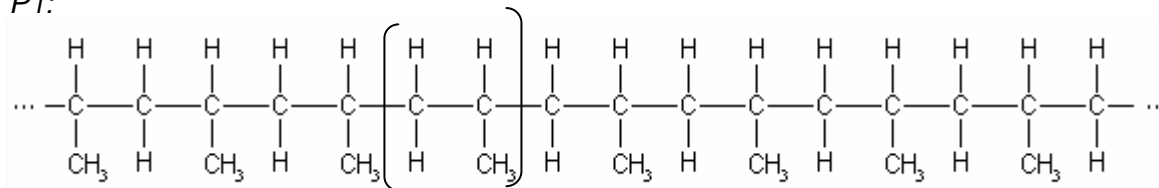
- Wodurch unterscheiden sich die folgenden Polymere P_1 und P_2 ?
- Wie sieht das Monomer aus, aus welchem die Polymere gebildet wurden?
- Mit welchem Prozess wurden diese Makromoleküle erzeugt?
- Wie bezeichnet man CH_3 in diesem Zusammenhang?

Lösung a)

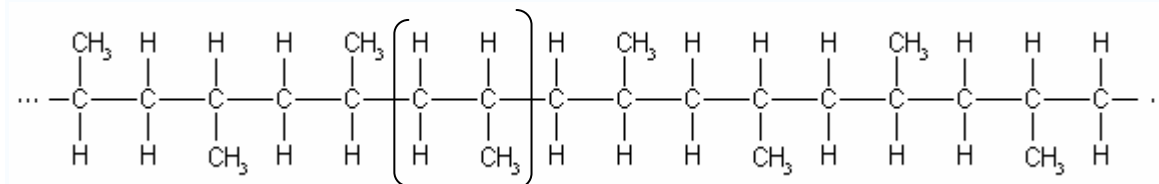
P_1 : isotaktisch, die Methylgruppe CH_3 ist regelmässig einseitig angeordnet

P_2 : syndiotaktisch, die Methylgruppe CH_3 ist regelmässig wechselseitig angeordnet.

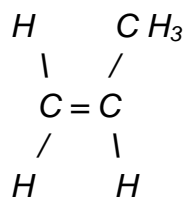
P_1 :



P_2 :



b) Das Monomer ist Propen (Propylen) C_3H_6



c) Polymerisation

- Einheitliche Ausgangsmoleküle (Monomere)
- Bildung des Polymers durch Öffnen der Doppelbindung

d) Die Methylgruppen CH_3 bezeichnet man als „Substituenten“

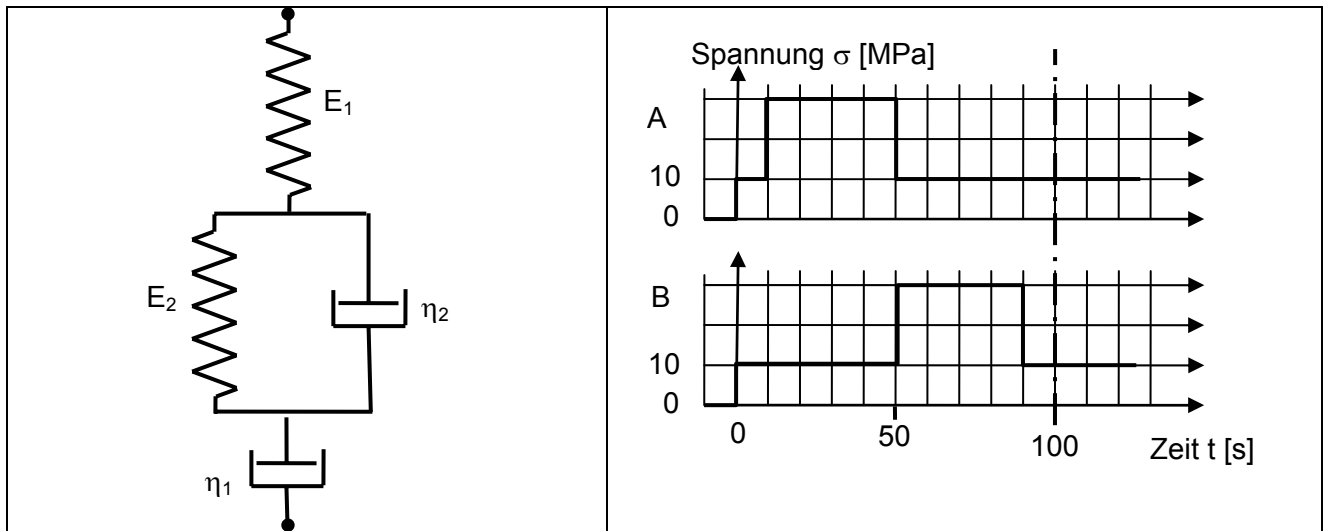
3 Superpositionsprinzip

Gegeben ist ein Polymer, das sich nach dem Maxwell-Voigt-Modell verhält ($E_1 = 4000 \text{ MPa}$, $E_2 = 2200 \text{ MPa}$, $\eta_1 = 7 \cdot 10^{11} \text{ Pas}$, $\eta_2 = 6.2 \cdot 10^{10} \text{ Pas}$). Es wird zwei unterschiedlichen Belastungsverläufen unterworfen:

Verlauf A: 10 s mit 10 MPa, 40 s mit 30 MPa, 50 s mit 10 MPa.

Verlauf B: 50 s mit 10 MPa, 40 s mit 30 MPa, 10 s mit 10 MPa.

Wie hoch ist die Dehnung zur Zeit 100 s für die beiden Fälle?



Maxwell-Voigt-Modell

Lösung

Maxwell-Voigt-Modell, Kriechen, $\sigma_0 = \text{const.}$ abschnittsweise.

Das Superpositionsprinzip sagt aus, dass man den Spannungsverlauf als Überlagerung von Belastungen mit konstanter Spannung allenfalls auch negativen Vorzeichens bis zum Beobachtungszeitpunkt erzeugt.

$$\varepsilon_e + \varepsilon_v + \varepsilon_r = \left\{ \frac{1}{E_1} + \frac{t}{\eta_1} + \frac{1}{E_2} \left(1 - \exp\left(-\frac{E_2}{\eta_2} \cdot t \right) \right) \right\} \cdot \sigma_0$$

$$\tau = \frac{\eta_2}{E_2} = \frac{6.2 \cdot 10^{10} \text{ Pas}}{2.2 \cdot 10^9 \text{ Pa}} = 27.9 \text{ s}$$

Verlauf A: 10 MPa während 100 s, 20 MPa während 90 s, -20 MPa während 50 s

$$\varepsilon_1 = \left\{ \frac{1}{4000\text{MPa}} + \frac{100\text{s}}{7 \cdot 10^5 \text{MPas}} + \frac{1}{2200\text{MPa}} \left(1 - \exp\left(-\frac{2200\text{MPa}}{6.2 \cdot 10^4 \text{MPas}} \cdot 100\text{s} \right) \right) \right\} \cdot 10\text{MPa}$$

$$\varepsilon_1 = \left\{ \frac{1}{4000\text{MPa}} + \frac{100\text{s}}{7 \cdot 10^5 \text{MPas}} + \frac{1}{2200\text{MPa}} (1 - 0.02877) \right\} \cdot 10\text{MPa}$$

$$\varepsilon_1 = \{0.00025 + 0.0001429 + 0.0004415\} \cdot 10\text{MPa} = 0.00834$$

$$\varepsilon_2 = \left\{ \frac{1}{4000\text{MPa}} + \frac{90\text{s}}{7 \cdot 10^5 \text{MPas}} + \frac{1}{2200\text{MPa}} \left(1 - \exp\left(-\frac{2200\text{MPa}}{6.2 \cdot 10^4 \text{MPas}} \cdot 90\text{s} \right) \right) \right\} \cdot 20\text{MPa}$$

$$\varepsilon_2 = \left\{ \frac{1}{4000\text{MPa}} + \frac{90\text{s}}{7 \cdot 10^5 \text{MPas}} + \frac{1}{2200\text{MPa}} (1 - 0.0410) \right\} \cdot 20\text{MP}$$

$$\varepsilon_2 = \{0.00025 + 0.000129 + 0.0004359\} \cdot 20\text{MPa} = 0.0163$$

$$\varepsilon_3 = \left\{ \frac{1}{4000\text{MPa}} + \frac{50\text{s}}{7 \cdot 10^5 \text{MPas}} + \frac{1}{2200\text{MPa}} \left(1 - \exp\left(-\frac{2200\text{MPa}}{6.2 \cdot 10^4 \text{MPas}} \cdot 50\text{s} \right) \right) \right\} \cdot (-20)\text{MPa}$$

$$\varepsilon_3 = \left\{ \frac{1}{4000\text{MPa}} + \frac{50\text{s}}{7 \cdot 10^5 \text{MPas}} + \frac{1}{2200\text{MPa}} (1 - 0.1696) \right\} \cdot (-20)\text{MPa}$$

$$\varepsilon_3 = \{0.00025 + 0.0000714 + 0.0003774\} \cdot (-20)\text{MPa} = -0.0140$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 0.00834 + 0.0163 - 0.0140 \Rightarrow \underline{\underline{\varepsilon = 0.01064}}$$

Verlauf B: 10 MPa während 100 s, 20 MPa während 50 s, -20 MPa während 10 s

$$\varepsilon_1 = \left\{ \frac{1}{4000\text{MPa}} + \frac{100\text{s}}{7 \cdot 10^5 \text{MPas}} + \frac{1}{2200\text{MPa}} \left(1 - \exp\left(-\frac{2200\text{MPa}}{6.2 \cdot 10^4 \text{MPas}} \cdot 100\text{s} \right) \right) \right\} \cdot 10\text{MPa} = 0.00834$$

$$\varepsilon_1 = \left\{ \frac{1}{4000\text{MPa}} + \frac{100\text{s}}{7 \cdot 10^5 \text{MPas}} + \frac{1}{2200\text{MPa}} (1 - 0.02877) \right\} \cdot 10\text{MPa}$$

$$\varepsilon_1 = \{0.00025 + 0.0001429 + 0.0004415\} \cdot 10\text{MPa} = 0.00834$$

$$\varepsilon_2 = \left\{ \frac{1}{4000\text{MPa}} + \frac{50\text{s}}{7 \cdot 10^5 \text{MPas}} + \frac{1}{2200\text{MPa}} \left(1 - \exp\left(-\frac{2200\text{MPa}}{6.2 \cdot 10^4 \text{MPas}} \cdot 50\text{s} \right) \right) \right\} \cdot 20\text{MPa}$$

$$\varepsilon_2 = \left\{ \frac{1}{4000\text{MPa}} + \frac{50\text{s}}{7 \cdot 10^5 \text{MPas}} + \frac{1}{2200\text{MPa}} (1 - 0.1696) \right\} \cdot 20\text{MPa}$$

$$\varepsilon_2 = \{0.00025 + 0.0000714 + 0.0003774\} \cdot 20\text{MPa} = 0.0140$$

$$\varepsilon_3 = \left\{ \frac{1}{4000\text{MPa}} + \frac{10\text{s}}{7 \cdot 10^5 \text{MPas}} + \frac{1}{2200\text{MPa}} \left(1 - \exp\left(-\frac{2200\text{MPa}}{6.2 \cdot 10^4 \text{MPas}} \cdot 10\text{s} \right) \right) \right\} \cdot (-20)\text{MPa}$$

$$\varepsilon_3 = \left\{ \frac{1}{4000\text{MPa}} + \frac{10\text{s}}{7 \cdot 10^5 \text{MPas}} + \frac{1}{2200\text{MPa}} (1 - 0.7013) \right\} \cdot (-20)\text{MPa}$$

$$\varepsilon_3 = \{0.00025 + 0.00001429 + 0.0001358\} \cdot (-20)\text{MPa} = -0.008002$$

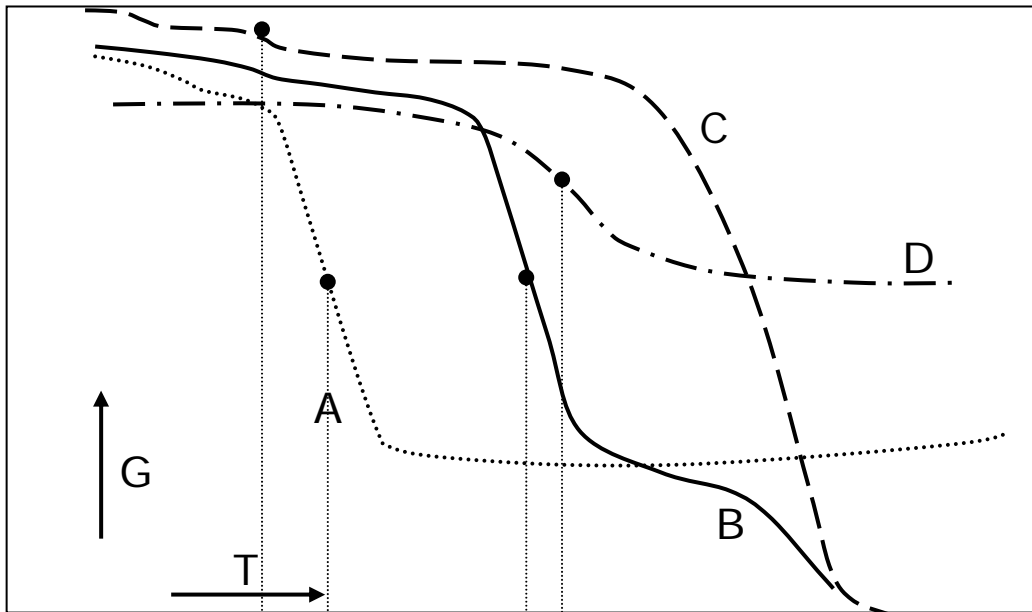
$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 0.00834 + 0.0140 - 0.008002 \Rightarrow \underline{\underline{\varepsilon = 0.014338}}$$

Folgerung: Bei Fall B liegt zur Zeit $t=100\text{s}$ die grössere Gesamtdehnung vor, weil die Wirkung der Zusatzspannung noch nicht so stark abgeklungen ist.

4 Thermomechanische Kurven

Gegeben sind die Schubmodul G – Zeit T - Kurven von vier Polymeren.

- e) Geben sie die Typen der Polymere an.
- f) Zeichnen Sie den üblichen Gebrauchsbereich ein.
- g) Zeichnen Sie die Glasübergangstemperatur und die Schmelztemperatur ein.
- h) Skizzieren Sie die entsprechenden Makromolekül-Strukturen.

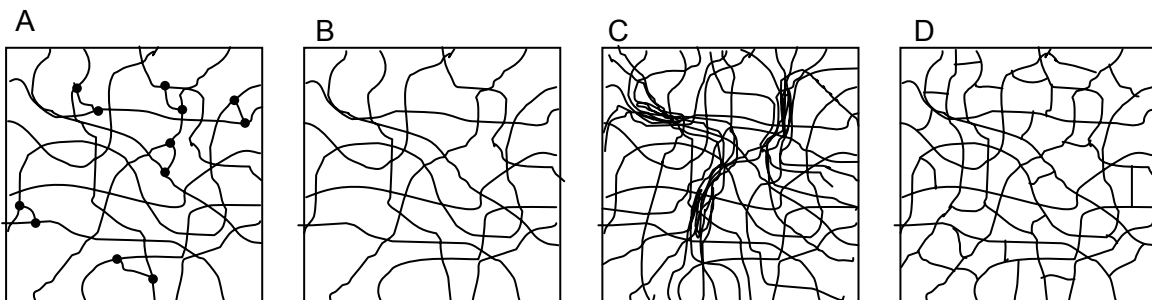


Lösung:

- a) A: Elastomer, B: amorpher Thermoplast, C: teilkristalliner Thermoplast, D: Duromer

	Gebrauchsbereich	Glastemperatur T_G	Schmelztemp. T_S
A		T_G	
B		T_G	
C		T_G	T_S
D		T_G	

Molekülstrukturen:



(Die Linien stellen Fadenmoleküle dar. Bei D sind Kreuzungsstellen der Linien kovalente Verbindungen = Vernetzung, bei B und C nicht. Bei A sind die kovalenten Bindungen mit Kreisen markiert)