

## **Untersuchung Thermischer Eigenschaften von Poly(ethylen-terephthalat) mittels DSC**

### **1. Theoretische Grundlagen**

Die thermischen Kenngrößen eines Polymeren, wie Schmelz- und Erweichungstemperatur, müssen nicht nur für seine praktische Anwendung bekannt sein, sondern geben auch wichtige Hinweise für das Verständnis seiner physikalischen Struktur. Das Schmelzverhalten von Polymeren unterscheidet sich dabei auffällig vom Verhalten niedermolekularer Verbindungen. Oft findet man breite Schmelzbereiche statt klarer Schmelzpunkte. Diese hängen außerdem stark von der Vorgeschichte des Polymeren ab. Teilweise wird statt eines Schmelzens nur ein allmähliches Erweichen beobachtet. Auch die Schmelzwärmen schwanken stark je nach Probe und Vorgeschichte. All diese Effekte liegen in der Größe der Makromoleküle begründet, die eine völlig regelmäßige Anordnung in einem Kristall bereits aus rein kinetischen Gründen stark behindert und zum Teil sogar völlig verhindert. In diesem Fall wird statt einer Schmelztemperatur ein Erweichungspunkt (bzw. statt einem Gefrierpunkt ein Erstarrungspunkt) beobachtet, der sogenannte Glaspunkt, unterhalb dessen das Polymer als amorpher Festkörper - glasartig - vorliegt. Naturgemäß liegt die Glasübergangstemperatur  $T_g$  immer tiefer als die Schmelztemperatur  $T_m$ . Theoretische Überlegungen sagen ein Verhältnis von  $T_g \sim 2/3 T_m$  (in K) voraus, doch liegen die experimentellen Werte von  $T_g$  zum Teil merklich näher bei  $T_m$ .

Selbst bei gut kristallisierenden Polymeren sind nie alle Moleküle vollständig kristallisiert, und die Kristallstruktur nähert sich im besten Fall dem theoretischen Optimum an. Entsprechend können Kristallinitätsgrad und Kristallqualität (und damit der Schmelzpunkt) für ein gegebenes Polymer von Probe zu Probe stark variieren. Abschreck- und Temperprozesse erlauben es daher vielfach, die Eigenschaften eines Polymeren (z.B. mechanische, optische, Lösemittelbeständigkeit) in weiten Grenzen nur durch die Verarbeitung zu beeinflussen.

Man unterscheidet zwischen hochkristallinen, teilkristallinen und amorphen Polymeren. Hochkristalline Polymere besitzen eine ausgeprägte Schmelztemperatur und praktisch keinen Glasübergang, während amorphe Polymere nur eine Glasübergangstemperatur aufweisen, jedoch keine Schmelztemperatur. Teilkristalline Polymere zeigen sowohl eine Glasübergangstemperatur als auch eine Schmelztemperatur. Das obere Ende des Schmelzbereiches wird als Schmelztemperatur  $T_m$  eines Polymers definiert, da hier die größten und

# Werkstoffkunde

## Praktikum zur Werkstoffkunde

### Thermische Eigenschaften von Polymeren

---

- 2 -

vollkommensten Kristallite schmelzen. Diese Schmelztemperatur der Probe ( $T_m$ ) ist stets tiefer als die thermodynamische (ideale) Schmelztemperatur ( $T_m^0$ ) eines perfekten Kristalls. Die Grösse der während der Kristallisation entstehenden Kristallite hängt davon ab, wie leicht sich die Polymerketten in die Kristallstruktur einordnen. Das hängt zum einen von der Molekülstruktur ab, aber auch von der Kristallisationskinetik. Generell gilt, dass bei tieferen Temperaturen die Polymerketten weniger beweglich sind und deshalb in unterkühlten Schmelzen nur kleine, weniger stabile Kristalle entstehen. Diese Kristalle haben einen tiefen Schmelzpunkt. Bei höheren Temperaturen, d. h. in der Nähe des Schmelzpunkts, ermöglicht die höhere Beweglichkeit der Moleküle, dass sich grössere und perfektere Kristalle bilden, die bei höheren Temperaturen schmelzen.

Schmelzen ist eine typische thermodynamische Umwandlung 1. Ordnung. Derartige Umwandlungen sind durch Sprünge in den ersten Ableitungen der freien Enthalpie ("Gibbs- Energie") nach der Temperatur definiert. Es treten also z.B. Übergangsenthalpien und - entropien auf genau wie ein Volumensprung. Da im Schmelzgleichgewicht  $G_m = 0$  gilt, folgt aus den Hauptsätzen der Thermodynamik, dass hohe Schmelzpunkte erhalten werden, wenn entweder die Schmelzwärme (d.h. die Gitterenergie) sehr hoch ist, d.h., die Makromoleküle effizient miteinander wechselwirken können, oder die Schmelzentropie sehr klein ist, d.h., die Moleküle auch außerhalb des Kristallverbandes relativ unbeweglich sind. Hohe Symmetrie der Bausteine, hohe Packungsdichten, hohe Rotationsbarrieren und funktionelle Gruppen mit starken Wechselwirkungen (hohe Dipolmomente, H-Brücken) führen daher zu hohen Werten von  $T_m$ .

Im Gegensatz zum Schmelzen ist der Glasübergang ein kinetischer und kein thermodynamischer Übergang. Die theoretischen Grundlagen bzw. Beschreibungen des Glasübergangs sind allerdings bis heute nicht vollständig geklärt. Er weist phänomenologisch viele Charakteristika einer thermodynamische Umwandlung 2. Ordnung auf (d.h. es treten Sprünge in den zweiten Ableitungen der Gibbs-Energie nach der Temperatur auf, wie im thermischen Ausdehnungskoeffizienten oder in der Wärmekapazität). Der Übergang vom Glaszustand in den flüssigen oder viskoelastischen Zustand führt auch zu einem signifikanten Wechsel der mechanischen Eigenschaften wie Härte und Elastizität. Da es sich um einen kinetisch kontrollierten Übergang handelt, hängt die beobachtete Glasübergangstemperatur von der Geschwindigkeit des Aufheizens einer Probe ab.  $T_g$ -Werte verschiedener Proben lassen sich daher nur für gleiche Heizgeschwindigkeiten sinnvoll vergleichen. Außerdem unterscheiden sich die  $T_g$ -Werte, wenn sie mit verschiedenen Analysemethoden bestimmt werden (z.B.

# Werkstoffkunde

## Praktikum zur Werkstoffkunde

### Thermische Eigenschaften von Polymeren

- 3 -

Differentialkalorimetrie und dielektrische Spektroskopie), da sie als kinetische Größen vom charakteristischen erfassten Zeitfenster der Methode abhängen. In der Schmelze bzw. im viskoelastischen Bereich können sich die Polymerketten relativ schnell bewegen. Sobald die Temperatur erniedrigt wird, wird auch die Bewegung der Ketten geringer, bis die verfügbare thermische Energie nicht mehr reicht, um die Translationsbarrieren zu überwinden. Bei dieser Temperatur, der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), wird die Position der Polymerketten eingefroren, es bildet sich ein Glas. Das Polymer im Glaszustand lässt sich daher als eine eingefrorene Flüssigkeit mit einer statistischen isotropen Anordnung ungeordneter Knäuel betrachten. Im Gegensatz zu Gläsern aus niedermolekularen Substanzen, wie sie durch Abschrecken erhalten werden, bleiben aber viele Fragmente eines Makromoleküls auch noch weit unterhalb von  $T_g$  lokal beweglich, auch wenn das Molekül als ganzes seine Position nicht mehr ändern kann. Je nach Art der lokalen Bewegungen verschwinden diese schrittweise mit abnehmender Temperatur, so dass sich neben dem Glasübergang (auch als  $\alpha$ -Übergang bezeichnet) u.U. auch  $\beta$ ,  $\gamma$ , und  $\delta$ -Übergänge finden.

Da die Polymerkettensegmente oberhalb der Glasübergangstemperatur zunehmend beweglicher werden, kann es bei teilkristallinen Polymeren beim Aufheizen zu einer Kristallisation der amorphen Bereiche kommen. Das führt nicht nur zu einer höheren Schmelzwärme, weil mehr Kristalle vorliegen, sondern meist auch zu einer Erhöhung von  $T_m$ , da die Kristallite wachsen und sich perfektionieren können. Dieses Verhalten hat massive Konsequenzen für die Polymerverarbeitung.

Auch die Glasübergangstemperatur hängt von der chemischen Natur eines Polymeren ab. So beeinflussen beispielsweise die Kettensteifigkeit, intermolekulare Kräfte, die Molmasse, Vernetzungen, Endgruppen, die Kristallinität, die Taktizität sowie Plastifizierungsmittel ("Weichmacher") die Glasübergangstemperatur.

Die Kettensteifigkeit wird bestimmt durch die Linearität, stäbchenförmiges Verhalten und Rotationsbarrieren. Eine unflexible Polymerkette kann völlig linear sein (z.B. Poly(phenylen) und lineare Polyimide), oder Knicke mit linearen Segmenten dazwischen enthalten. Derartige Materialien zeigen gewöhnlich eine sehr hohe Glasübergangstemperatur. Rotationsbarrieren um die C-C Bindungen werden primär durch die Größe der Substituenten an den Kohlenstoffatomen bestimmt. Besonders deutlich wird dieser Substituenteneinfluss bei der Betrachtung von Polymeren mit einer aliphatischen Hauptkette wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyren, Poly(2-methylstyren), Poly( $\alpha$ -vinylnaphthalin) und Poly(vinylbiphenyl). Hier steigt  $T_g$  in der Reihenfolge der Größe der Substituenten. Ist dieser Substituent eine Methylgruppe, so ist die Barriere für die Rotation um die C-C-Bindung relativ niedrig. Daher ist die

# Werkstoffkunde

## Praktikum zur Werkstoffkunde

### Thermische Eigenschaften von Polymeren

---

- 4 -

Glasübergangstemperatur von Polypropylen ( $T_g = -10^\circ\text{C}$ ) zwar höher als die Glasübergangstemperatur von Polyethylen (PEHD:  $T_g = -20^\circ\text{C}$ ), aber dennoch relativ niedrig. Polystyren ( $T_g = 100^\circ\text{C}$ ) zeigt aufgrund des Phenylsubstituenten eine deutlich höhere Glasübergangstemperatur. Eine weitere Vergrößerung des betrachteten Substituenten steigert  $T_g$  noch weiter. Beispiele hierfür sind Poly(2-methylstyren) ( $T_g = 115^\circ\text{C}$ ), Poly( $\alpha$ -vinylnaphthalin) ( $T_g = 135^\circ\text{C}$ ) und Poly(vinylbiphenyl) ( $T_g = 145^\circ\text{C}$ ). Eine drastische Erhöhung der Glasübergangstemperatur wird ebenfalls oft beobachtet, wenn zwei Substituenten an demselben Kohlenstoffatom gebunden sind. Ein Beispiel hierfür ist der Vergleich von Polystyren ( $T_g = 100^\circ\text{C}$ ) und Poly( $\alpha$ -methylstyren) ( $T_g = 175^\circ\text{C}$ ). Werden dagegen flexible Seitenketten an die Polymerkette gebunden, sinkt die Glasübergangstemperatur mit steigender Länge der Seitenkette wie Messungen an Poly(methacrylaten) zeigen (Abbildung 1). Bei längeren flexiblen Seitenketten ist nur das erste Kohlenstoffatom relativ steif an die Hauptkette gebunden, was zu einer Erhöhung der Rotationsbarriere und somit zu einem Anstieg der Glasübergangstemperatur führt. Bei einer Verlängerung der Seitenkette um weitere Kohlenstoffatome können diese außerhalb der sich bewegenden Hauptkette relaxieren, was eine Verringerung der Glasübergangstemperatur bewirkt. Das direkt an die Hauptkette gebundene Kohlenstoffatom ist von diesen Relaxationsprozessen ausgeschlossen. Die Erniedrigung der Glasübergangstemperatur infolge der Verlängerung der Alkylseitenkette eines Polymermoleküls wird als Plastifizierung betrachtet, ähnlich der Verringerung der Glasübergangstemperatur durch den Zusatz von niedermolekularen Lösungsmitteln ("innere Weichmachung").

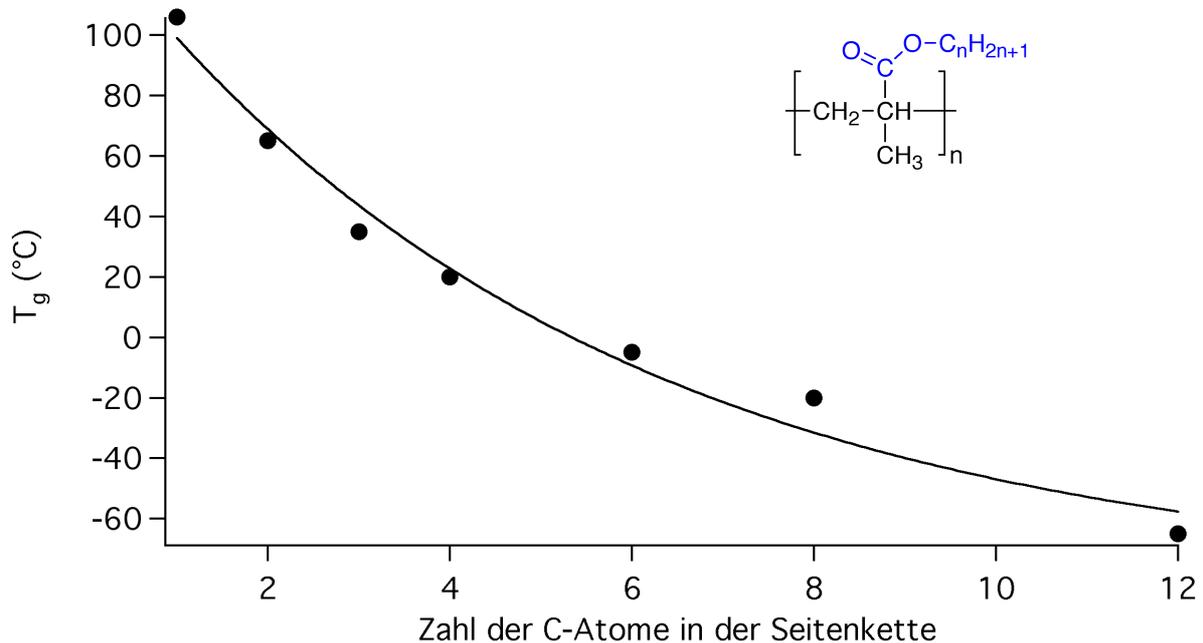


Abbildung 1: Einfluss der Länge der Seitenkette auf die Glasübergangstemperatur von Poly(methacrylaten)

Statistische Copolymere zeigen eine Glasübergangstemperatur, die zwischen der Glasübergangstemperatur der Homopolymere liegt. Im Idealfall (Gl. 1) ergibt sich  $T_{g}$  eines Copolymeren aus den Glasübergangstemperaturen der beiden Homopolymere ( $T_{g1}$  und  $T_{g2}$ ) und den Massen der reinen Polymere ( $W_1$  und  $W_2$ ).

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

Bedeutende Einflussfaktoren sind die Rotationsbarrieren zwischen den AB Monomerpaaren im Vergleich zu AA oder BB Monomerpaaren. Die Glasübergangstemperatur alternierender Copolymere kann daher von dem aus Gleichung (1) berechneten Wert stark abweichen. Blockcopolymere mit unverträglichen Sequenzen der reinen Homopolymere gehören wie die meisten Polymerblends zu den (mikro)phasenseparierten Systemen. Diese zeigen zwei Glasübergangstemperaturen.

Eine Vernetzung von Polymeren beeinflusst ebenfalls  $T_g$ . Eine steigende Netzwerkdichte erhöht aufgrund der Verringerung des freien Volumens der Probe die Glasübergangstemperatur. Erfolgt die Vernetzung durch Zugabe eines Comonomeren (Vernetzer), so ist neben dem eigentlichen Vernetzungseffekt auch

**Werkstoffkunde**  
**Praktikum zur Werkstoffkunde**  
**Thermische Eigenschaften von Polymeren**

der Copolymereffekt zu berücksichtigen. Abbildung 2 veranschaulicht den Einfluss des Polymerisationsgrades (DP = degree of polymerization) auf die Glasübergangstemperatur. Allgemein gilt, dass  $T_g$  mit dem Polymerisationsgrad ansteigt. Das gilt im besonderen Maße für den oligomeren Bereich (Region III) und merklich auch noch für den Bereich mittlerer Molmassen (Region II). Der Polymerisationsgrad, oberhalb dessen die Glasübergangstemperatur trotz weiterer Erhöhung des Polymerisationsgrades nicht mehr weiter steigt (Region I) wird als kritischer Polymerisationsgrad bezeichnet. Am Beispiel von Polypropylen wird außerdem der Einfluss der Taktizität auf die Glasübergangstemperatur illustriert.

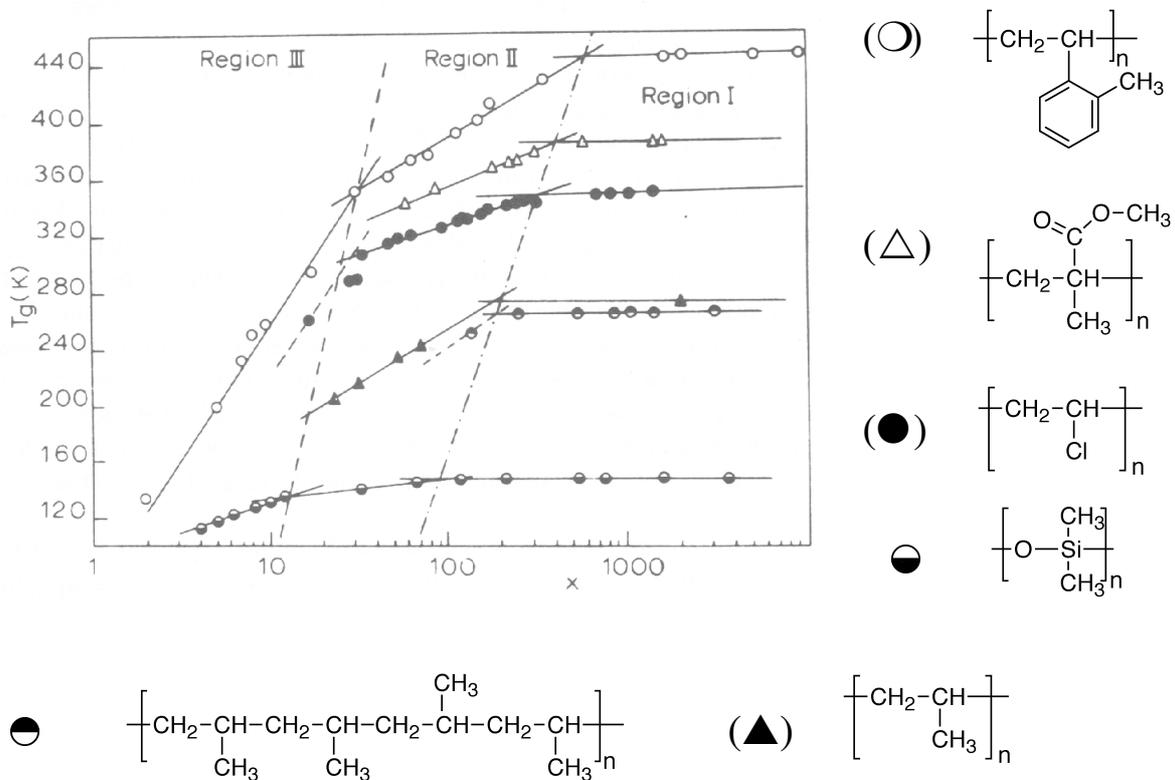


Abbildung 2: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Logarithmus des Polymerisationsgrades ( $x = \log(\text{DP})$ ).

Bei teilkristallinen Polymeren wird der Glasübergang auch durch den Kristallinitätsgrad beeinflusst. Es lassen sich zwei Arten von amorphen Bereichen unterscheiden: die beweglich amorphen Bereiche und die starr amorphen Bereiche. Die beweglich amorphen Bereiche befinden sich zwischen den Kristalliten. Sie bestimmen die Stufenhöhe beim Glasübergang. Die starr amorphen Bereiche befinden sich an der Oberfläche der Kristallite. Sie weisen zwar eine amorphe Struktur auf, nehmen aber aufgrund der reduzierten Beweglichkeit nicht am Glasübergang teil.

## **2. Aufgabenstellung**

Die Glasübergangstemperatur, das Schmelzverhalten und das Kristallisationsverhalten von Poly(ethylenterephthalat) sind mittels DSC im Temperaturbereich von 25°C bis 280°C zu bestimmen. Die erhaltenen Heiz- und Kühlkurven sind auszuwerten und die Ergebnisse sind zu diskutieren.

## **3. Chemikalien**

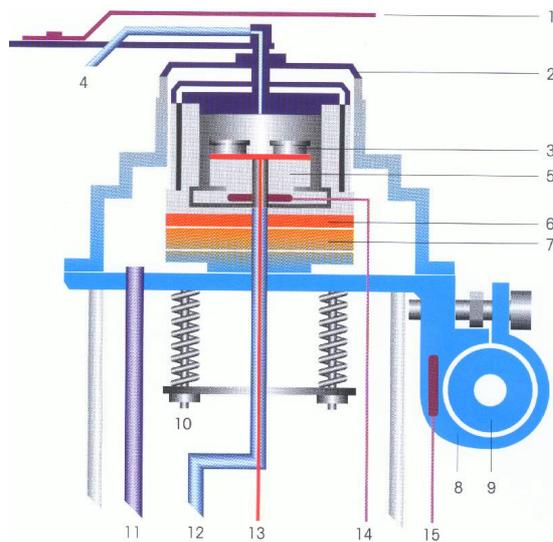
Polyethylenterephthalat PET.

Es stehen granuliertes PET-Rohmaterial sowie unterschiedliche Proben kommerzieller Verpackungsmaterialien aus PET zur Verfügung. Wählen Sie eine Probe für Ihre Messung aus.

## **4. Messtechnik**

Mit der DSC von Netzsch (Typ notieren!) steht ein Messgerät zur Verfügung. Dieses Gerät besitzt eine gewisse Auflösung (Welche? Notieren!) und Temperaturgenauigkeit (Welche? Notieren!) aus. Die Differenz der Wärmeströme zum Proben- und Referenztiegel wird mit einem hochempfindlichen Keramiksensoren gemessen. Zum Messen bei tiefen Temperaturen und für eine effektive Kühlung ist eine Flüssigstickstoff-Kühlung angeschlossen. Die Kondensation von Wasserdampf aus der Luft und die oxidative Zersetzung der Probe werden durch Spülen mit Stickstoffgas während der gesamten Messzeit verhindert.

Ein Einblick in den Aufbau des DSC-Gerätes ist in Abbildung 3 gegeben.



- 1 Hitzeschutzschild
- 2 automatischer Ofendeckel
- 3 Tiegel auf dem DSC-Sensor
- 4 Spülgas-Auslass mit Anschluss für Pumpe
- 5 Silberofen
- 6 Flachheizung zwischen zwei Isolierscheiben
- 7 Wärmewiderstand zum Kühler
- 8 Kühlfinger
- 9 Kühlfinger
- 10 Druckfederkonstruktion
- 11 Trockengas-Einlass
- 12 Spülgas-Einlass
- 13 DSC-Rohsignal zum Verstärker
- 14 Pt100 des Ofens
- 15 Pt100 des Kühlflansches

Abbildung 3: Schematischer Aufbau der DSC von Netzsch

## 5. Versuchsdurchführung

Die korrekte Temperaturmessung ist gegebenenfalls vor Beginn der Messung der Polymerprobe mittels Kalibrierung anhand des Schmelzpunktes von reinem Indium zu überprüfen. Dazu wird z.B. ein Tiegel mit Indium unter Verwendung des dafür vorgesehenen Temperaturprogramms (In-Check) vermessen.

Eine Probe des ausgewählten Polyethylenterephthalats mit einer Masse zwischen 2 -10mg wird in einen Aluminiumtiegel genau eingewogen. Beim Einwägen ist darauf zu achten, dass sich keine Probe auf dem Rand des Tiegels befindet. Anschließend wird der Aluminiumtiegel mit einem Aluminiumdeckel, in den zuvor ein kleines Loch mit einer Nadel eingestochen wird, unter Verwendung eines speziellen Tiegelschliessapparates verschlossen.

Anschließend wird die Probe im Temperaturbereich von 25°C bis 280°C mit einer Heiz-bzw. Kühlrate von 10K/min vermessen. Die komplette Messung sollte zwei Heizläufe und Kühlläufe umfassen. Die Messungen der PET-Probe werden mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 20K/min und 30 K/min wiederholt.

Exportieren Sie die Messwerte und tragen Sie die Daten in einem Diagramm auf. Achten Sie auf eine sinnvolle Auswahl der Größe von Linien, Achsen und

Beschriftung. Insbesondere sind aus den Heizkurven die Glasübergangstemperatur und die Schmelztemperatur zu bestimmen. Das kann sowohl mit dem Computer als auch manuell im Ausdruck erfolgen. Ihre Auswertung muss nachvollziehbar sein. Für den Fall, dass beim Aufheizen eine Kristallisation auftritt, wird aus dem Kristallisationspeak der amorphe Anteil bestimmt. Aus dem Kühllauf ist die Kristallisationstemperatur zu bestimmen. Die erhaltenen Ergebnisse sind unter Einbeziehung der Heiz- und Kühlläufe zu diskutieren.

### **6. Ergebnisdiskussion**

Die Heizläufe und die Kühlläufe der einzelnen Messungen werden verglichen. Die aus dem 2. Heizlauf jeweils berechneten Glasübergangstemperaturen sowie der amorphe Anteil sind in Abhängigkeit von der gewählten Heizrate zu diskutieren. Außerdem sind die während des Abkühlens gemessenen Kurven im Hinblick auf eine Kristallisation zu betrachten.

Machen Sie eine Fehlerdiskussion.

### **7. Literatur**

H.-G. Elias "Makromoleküle", Hüthig & Wepf Verlag