

# Grundpraktikum Makromolekulare Chemie

## Versuch 15

### Mechanische Charakterisierung von Polymeren

#### Inhalt

1	Einleitung.....	2
2	Grundlagen der Zug-Dehnungs-Experimente.....	6
3	Schlagversuche .....	8
4	Versuchsdurchführung.....	10
5	Fragen .....	10

## 1 Einleitung

Die mechanischen Eigenschaften eines Polymers sind sowohl von chemischen als auch physikalischen Aspekten sowie von den Einflüssen der Umgebung abhängig. Bei amorphen Polymeren gelten die Grundlagen der linearen Viskoelastizität (siehe Versuch 14), was jedoch bei teilkristallinen Polymeren nicht mehr zutrifft.

Das mechanische Verhalten eines Polymers wird grundlegend vom Kristallinitätsgrad der Probe beeinflusst. Die Bedeutung von Kristallinität und Molekulargewicht auf die Spannbreite von Eigenschaften wird in Abb. 1 am Beispiel von Polyethylen demonstriert, und man erhält einen Eindruck für den Einfluß dieser Variablen.

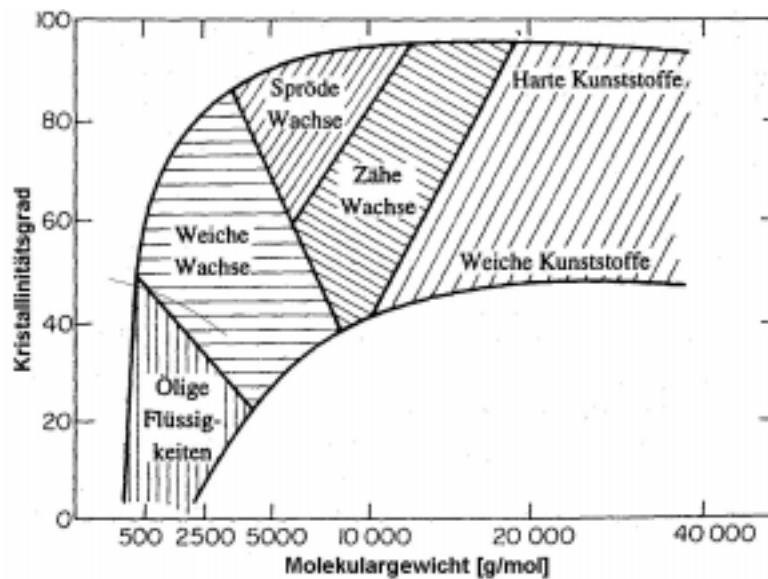


Abb. 1: Einfluß der Kristallinität und der Kettenlänge auf die physikalischen Eigenschaften von Polyethylen

Der Haupteffect der Kristallite in der Probe beruht auf ihrer Wirkung als Vernetzungsstellen in der Polymermatrix. Das Polymer verhält sich dadurch so stabil wie ein Netzwerk (physikalische Vernetzungspunkte). Doch aufgrund der Tatsache, daß die Verankerungspunkte der Kristallite thermisch labil sind, brechen sie, sobald die Temperatur sich der Schmelztemperatur annähert, zusammen, und das Material durchläuft eine fortschreitende strukturelle Änderung, bis es nach Überschreiten von Schmelztemperatur ( $T_m$ ) schmilzt. Kristallinität wird daher auch als eine „thermoreversible Vernetzung“ beschrieben. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 2 schematisch dargestellt.

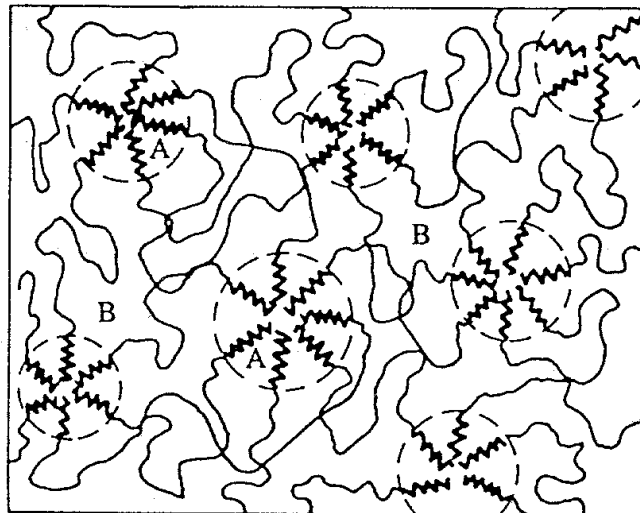


Abb. 2: Schematische Darstellung eines teilkristallinen Polymers mit den kristallinen Domänen (A) und den amorphen Bereichen (B)

Der hemmende Einfluß der Kristallite bewirkt eine Veränderung des mechanischen Verhaltens durch eine Erhöhung der Relaxationszeit  $\tau$  und eine Änderung der Relaxations-Verteilung. Als Konsequenz davon gehen kurze Relaxationszeiten verloren, wodurch sowohl der E-Modul als auch die Streckgrenze im Vergleich zu vollständig amorphen Polymeren erhöht werden. Das Kriechverhalten wird ebenso vermindert, und die Spannungsrelaxation verläuft über einen deutlich längeren Zeitraum. Auch bei semikristallinen Polymeren beobachtet man über einen breiteren Temperaturbereich als bei amorphen Proben einen verhältnismäßig höheren Modul. Durch einen Vergleich des elastischen E-Moduls von kristallinen (isotaktischen), amorphen und chemisch vernetzten Polystyrolproben lassen sich diese Punkte verdeutlichen, wie in Abb. 3 gezeigt.

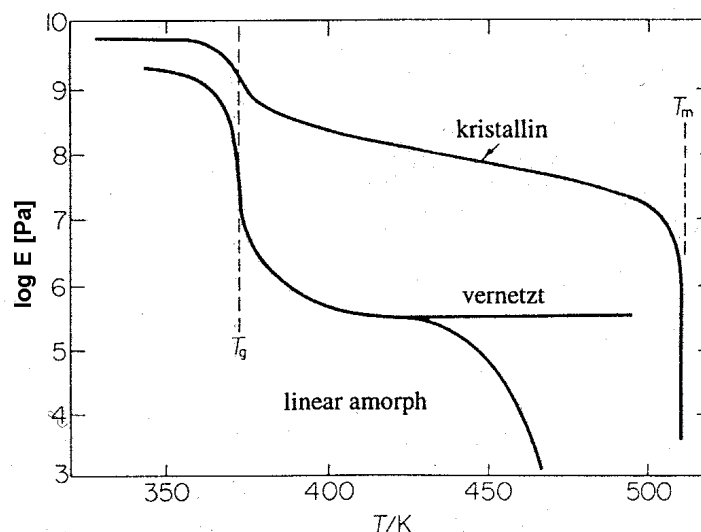


Abb. 3: Darstellung der Veränderung in den Modul-Temperatur-Kurven für drei Typen von Polystyrol

Unterhalb der Glasstemperatur ( $T_g$ ) besitzt die Kristallinität nur einen kleinen Effekt, steigt die Molekularbewegung jedoch oberhalb von  $T_g$  an, so fällt der Modul des

amorphen Polymeren stark ab. Der Wert von  $E$  bleibt bei kristallinen Polymeren in diesem Bereich hoch, bis eine rasche Abnahme bei Erreichen der Schmelztemperatur eintritt. Die vernetzte Probe hält bei dieser Temperatur ihren Modul, da die Vernetzungsstellen thermisch stabil sind und nicht schmelzen.

Ein schnelles Abschrecken eines isotaktischen Polystyrols zerstört die Kristallinität und bewirkt ein Verhalten, wie es bei einer ataktischen Probe beobachtet wird. Die Größe der Sphärolithe beeinflusst auch den Verlauf des Moduls; ein langsames Abkühlen aus der Schmelze fördert die Bildung großer Sphärolithe.

Der Einsatz von Polyvinylchlorid bei der Produktion von Plastik-Regenmänteln liefert eine gute Veranschaulichung des Effekts der Kristallitvenetzung. Das Polymer wird solange weichgemacht, bis  $T_g$  unterhalb der Raumtemperatur liegt, um das Material flexibel zu machen. Man könnte erwarten, wenn der Regenmantel am Haken hängt, also einer Zugbeanspruchung unterworfen wird, daß er nach längerem Hängen eigentlich auf den Boden fließen müßte. Dies ist jedoch nicht der Fall. Das Material verhält sich wie ein chemisch vernetztes Elastomer, da es eine genügende Anzahl von Kristalliten enthält, die dem Effekt entgegen wirken und so ein Zerfließen verhindern.

Wahrscheinlich ganz ähnlich würde sich bei Raumtemperatur ein amorphes Polyethylen, dessen Glasübergang unterhalb dieser Temperatur liegt, wahrscheinlich wie eine viskose Flüssigkeit verhalten. In Wirklichkeit handelt es sich um einen zähen lederartigen oder halbsteifen Kunststoff. Er ist hochkristallin, und die Kristallitvenetzungen verleihen dem Polymer zwischen  $-85$  und  $135$  °C, einem sehr gängigen Temperaturbereich, einen hohen Modul und verbesserte Festigkeit.

Die wichtigsten Punkte werden hier noch einmal kurz zusammengestellt:

- (1) Die Kristallinität beeinflusst das mechanische Verhalten nur im Temperaturbereich zwischen  $T_g$  und  $T_m$ ; unterhalb von  $T_g$  ist der Effekt auf den Modul nur gering.
- (2) Der Modul eines teilkristallinen Polymeren ist direkt proportional zum Kristallinitätsgrad und verbleibt unabhängig von der Temperatur, wenn sich der Anteil an kristalliner Ordnung nicht ändert.

Der Konflikt zwischen geringem Kriechen (als Kriechen versteht man den zeitabhängigen Deformationsverlauf bei einer angelegten konstanten Spannung) und hoher Schlagzähigkeit tritt bei der Auswahl geeigneter Kunststoffe in Erscheinung. Dies ist ein wesentlicher Gesichtspunkt, der bei den technischen Anforderungen des Materials berücksichtigt werden muß, insbesondere, wenn die Fähigkeit zur Energieabsorption erwünscht ist und dies sich mit den gleichfalls erwünschten Eigenschaften hoher Steifigkeit und geringen Kriechens nicht verträgt. Das Problem, mit dem man konfrontiert wird, ist ein sprödes, glasartiges Polymer zäher zu machen, oder in anderen Worten ausgedrückt, wie man den Modul oder die Zugfestigkeit begrenzt. Im allgemeinen macht eine Erhöhung der Kristallinität und somit des Moduls einen Kunststoff spröder. Die Kristallinität läßt sich durch Copolymerisation oder Verzweigung steuern und die Sprödigkeit durch die eine oder andere Modifikation abschwächen. Alternativ kann eine elastomere Komponente eingebaut werden, die die Schlagzähigkeit infolge reduzierter Steifigkeit und Fließspannung erhöht. Hiervon macht man bei der Herstellung von schlagfestem Polystyrol oder bei Acrylnitril-Butadien-Styrol-(ABS)-Copolymeren Gebrauch. Bei diesen Verbindungen befindet sich die elastomere Komponente unter den allgemeinen

Umgebungstemperaturen oberhalb ihres  $T_g$  und verhält sich wie eine zweite Phase. Das Phänomen ist ähnlich dem des Zäherwerdens bei teilkristallinen Polymeren, hervorgerufen durch die Verstärkung der amorphen Bereiche mit kristallinen Vernetzungsstellen, wobei im letztgenannten Fall der Zweiphaseneindruck von der Existenz kristalliner und amorpher Bereiche herrührt.

Die Orientierung ist nicht nur für die Faserbildung ausgesprochen wichtig, sondern kann auch das Verhalten eines spröden Polymers verbessern und seine Dehnbarkeit erhöhen. Besonders zutreffend ist dies bei der Herstellung von Filmen und Preßteilen, wo das viskose Fließen ein gewisses Maß an Kettenausrichtung in einigen Prozeßstufen hervorrufen kann.

Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ketten beeinflussen ebenfalls die Erscheinungsform. So hat Polyamid im Glaszustand einen höheren Modul als Polyethylen aufgrund der polaren Anziehungskräfte zwischen den Ketten.

Bei der Auswahl eines Kunststoffes für einen bestimmten Zweck muß man immer die Eigenschaften des Materials, die Verarbeitbarkeit, das Verhalten bei unterschiedlichen Umweltbedingungen (z.B. der Temperaturbereich) und selbstverständlich auch ökonomische Faktoren in Betracht ziehen. Die Wichtigkeit dieser Auswahlkriterien sollen anhand eines anschaulichen Beispiels dargestellt werden:

#### *Kunststoffauswahl für die Herstellung von Bierkästen*

Zur Herstellung von Bierkästen wird in Deutschland Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE) verwendet, weil dies der kostengünstigste Kunststoff mit der für diesen Zweck ausreichenden Zähigkeit und Festigkeit ist. Es hat sich darüber hinaus herausgestellt, daß er ein ausreichend geringes Kriechverhalten und eine gute Schlagzähigkeit bis hinunter zu  $-20^\circ\text{C}$  aufweist, was in etwa kontinentalen Wintertemperaturen entspricht. Dieser Kunststoff sowie die Form der Kästen sind in Deutschland geeignet, wo die Kästen in der Regel zu Stapeln von jeweils 12 aufeinandergesetzt werden.

Würde man diese Kästen in Großbritannien einsetzen, wo üblicherweise 20 bis 36 Kästen bei viel längeren Lagerzeiten übereinandergestapelt werden, würde man ein sehr rasches Versagen der Kästen beobachten. Somit erfordern die veränderten Bedingungen einen anderen Kunststoff. Dieser muß bessere Kriecheigenschaften und eine höhere Härte aufweisen, muß aber diese guten Eigenschaften aufgrund des milderen Winters in Großbritannien nicht mehr bei Temperaturen unterhalb von  $-10^\circ\text{C}$  besitzen. Polyvinylchlorid wurde in Betracht gezogen, jedoch ist es zu schwer verformbar. Polystyrol und Polypropylen haben gute Kriechcharakteristika, die sich aber bei niedrigeren Temperaturen verschlechtern. Die Problematik wurde mit Blockcopolymeren aus Polypropylen und Polyethylen gelöst, die im geforderten Temperaturbereich gute Zähigkeit und mechanisches Verhalten aufweisen. Abb. 4 ist dies noch einmal dargestellt. HDPE versagte bei einer Belastung von 1000 kg bereits nach 29 Stunden, während das Copolymere der Belastung über zwei Monate standhielt.

In diesem Fall waren sowohl die Umweltbedingungen als auch die industrielle Praxis die wesentlichen Faktoren zur Auswahl eines geeigneten Materials.

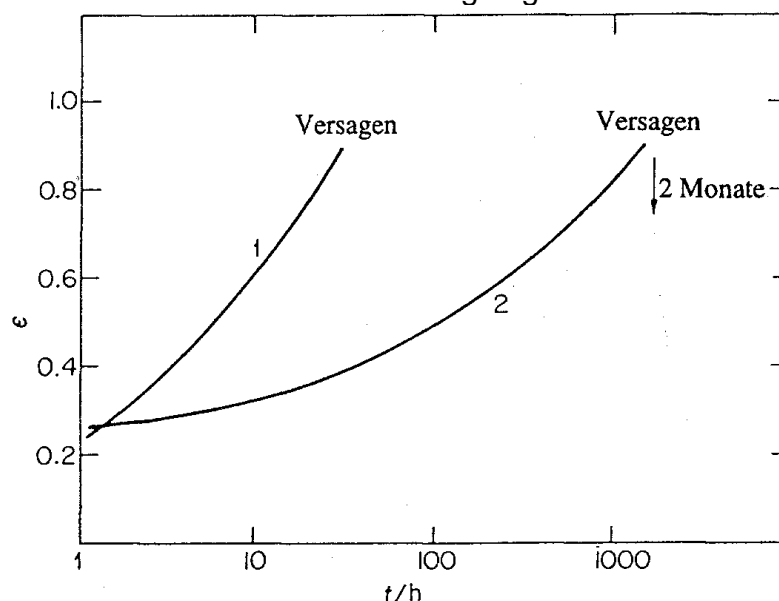


Abb. 4: Vergleichende Belastungstest (1000 kg) von Bierkästen aus (1) HDPE und (2) einem Blockcopolymer aus Ethylen und Propylen. Aufgetragen ist die Druckbeanspruchung  $\epsilon$  gegen die Zeit  $t$

## 2 Grundlagen der Zug-Dehnungs-Experimente

### Die einachsige Zugbeanspruchung

Betrachtet wird ein Prisma der Länge  $x_0$  und der Querschnittsfläche  $A_0=y_0 \cdot z_0$ . Wird dieses Prisma einem ausgewogenen Paar von Zugkräften  $F$  unterworfen, ändert sich seine Länge um das Inkrement  $dx$ , so daß  $x_0+dx=x$  wird (siehe Abb. 5). Ist  $dx$  klein ist gemäß dem Hook'schen Gesetz die Zugspannung  $\sigma$  proportional der Dehnung  $\epsilon$ . Die Proportionalitätskonstante wird als E-Modul (Young-Modul) bezeichnet und für elastische Körper gilt:

$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

Die Spannung  $s$  ist ein Maß für die Kraft pro Einheitsfläche ( $F/A$ ), und die Dehnung ist definiert als die Verlängerung pro Einheitslänge, d.h.  $\epsilon = (dx/x_0)$ .

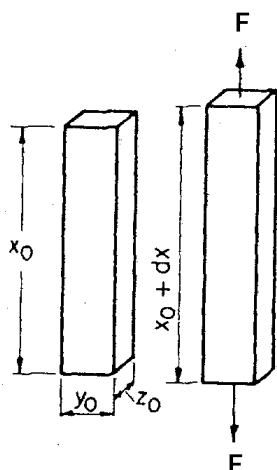


Abb. 5: Zugbeanspruchung eines Stabes

Zug-Dehnungsversuche dienen der Untersuchung der Steifigkeit und Festigkeit von Materialien. Der Prüfkörper wird dazu in eine Zug-Dehnungs-Maschine eingespannt und mit konstanter Geschwindigkeit solange gedehnt bis er reißt. Kontinuierlich wird während dessen die Spannung ( $\sigma$ ) gemessen. Zähne Polymere zeigen unter Zugbeanspruchung ein Verhalten, wie es in Abb. 6 dargestellt wird. Bei Erreichen der Streckgrenze (Punkt C) ist eine Einschnürung am Probenkörper zu beobachten („Necking“). Diese Einschnürung verlängert sich bei weiterer Zugbeanspruchung, das Polymer fließt.

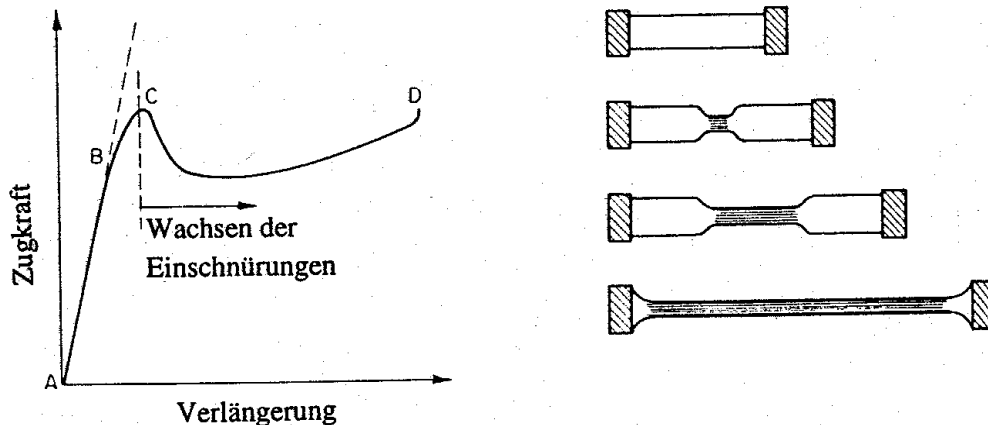


Abb. 6: Verschiedene Stadien bei der Verstreckung eines Polymers unter Bildung einer Einschnürung und späterer Vergrößerung mit einhergehender Ausrichtung der Ketten

Als Ergebnis der Zug-Dehnungs-Versuche erhält man Diagramme, wie das in Abb. 7 dargestellte, in dem die Spannung ( $\sigma$ ) gegen Dehnung ( $\epsilon$ ) aufgetragen wird.

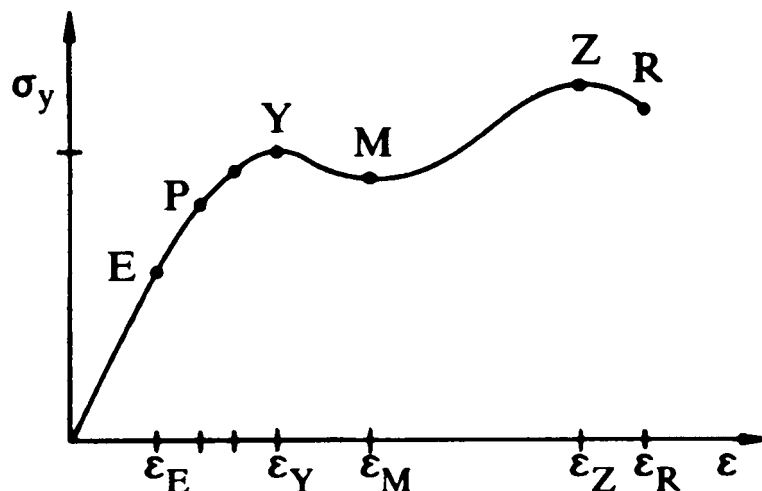


Abb. 7: Zug-Dehnungs-Diagramm mit den charakteristischen Punkten.

Im linearen Bereich zwischen dem Ursprung und dem Punkt E gilt das Hook'sche Gesetz. Die Zugspannung ist der Dehnung proportional. Die Polymerproben nehmen bei Entlastung wieder ihre ursprüngliche Form an, sie sind elastisch. Oberhalb der Elastizitätsgrenze E führen innere Umlagerungen zu einer bleibenden Formveränderung. Im Proportionalitätspunkt P weist die Polymerprobe nach Entlastung eine bleibende Dehnung  $\epsilon$  von 0.01% auf. Erhöht man die Spannung  $\sigma$

weiter, so wächst die Dehnung deutlich stärker als die Spannung.  $\sigma$  erreicht im Punkt Y ein lokales Maximum und nimmt mit zunehmender Dehnung wieder ab. Der Punkt Y wird als Yieldpunkt oder auch Fließpunkt bezeichnet. Spröde Materialien reißen spätestens bei Erreichen dieser Dehnung. Bei zähen Materialien brechen oberhalb der Fließdehnung  $\varepsilon_Y$  die van-der-Waals-Bindungen, d.h. die Kettensegmente rutschen voneinander ab, und das Material beginnt zu fließen. Oberhalb des Yieldpunktes nimmt die Verformung der Polymerprobe zu. Die Spannung sinkt oder bleibt konstant. Die Zugdehnung  $\varepsilon_Z$  ist die höchste Dehnung, die das Material gerade noch aushält, bei noch höherer Dehnung reißt oder bricht das Material im Punkt R.  $\sigma_R$  nennt man deshalb auch Reißfestigkeit und analog bezeichnet man  $\varepsilon_R$  als Reiß- oder auch Bruchdehnung.

Der E- oder auch Young-Modul ist die Steigung  $\sigma/\varepsilon$  im anfänglichen elastischen Teil des Experiments. Bei Zugexperimenten hängt er teilweise von der Zeit und der Dehnungsgeschwindigkeit  $d\varepsilon/dt$  ab. Aufgrund der Abhängigkeit des E-Moduls von der Dehnungsgeschwindigkeit wird diese genormt. Die Fließ-Spannung und die Fließ-Dehnung werden nach DIN 53455 bei einer Dehnungsgeschwindigkeit von 50 mm/min bestimmt.

Man kann bestimmte Bruch-Grundtypen unterscheiden. Beim Spröbruch, der z.B. bei anorganischen Gläsern bei Raumtemperatur auftritt, findet kein Fließen statt. Der Bruch erfolgt unmittelbar nach Überschreiten der Proportionalitätsgrenze P. Handelt es sich um plastische Materialien, so kommt das Material erst ins Fließen bevor es bricht. Man spricht von einem Zähbruch. Die Unterscheidung von harten und weichen Materialien erfolgt über die Größe des Young-Moduls.

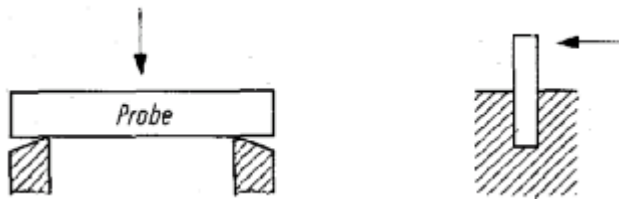
### 3 Schlagversuche

Das Werkstoffverhalten bei schlagartiger Belastung kann sich grundsätzlich von dem bei ruhender oder zügiger Belastung unterscheiden. Die Verformungsfähigkeit nimmt mit zunehmender Belastungsgeschwindigkeit ab, die Neigung zum spröden, verformungsarmen oder verformungslosen Bruch dagegen zu. Sprödes Verhalten wird weiter begünstigt durch andere äußere Einflüsse wie Kerben, mehrachsige Beanspruchung und tiefe Temperaturen. Schlagversuche werden daher oft unter derartigen zusätzlichen Bedingungen gemacht, z.B. als Kerbschlagversuche, die wie alle Schlagversuche bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen werden sollten. Die erhöhte Spröbruchneigung bei schlagartiger Belastung kann auch mit Zusatzbedingungen wie Kerbspannungen und tiefere Temperaturen zur Untersuchung innerer Einflüsse herangezogen werden. Dabei ist vor allem an die Wirkungen von Gefügeständen und Gefügeänderungen zu denken, z.B. kristalliner Zustand, Füllstoffverteilung, Orientierungen, Poren, Lunker, Bindefehler, Härtingsfehler, Schweißgefüge.

Bei Kunststoffen werden hauptsächlich der *Schlagbiegeversuch* und der *Kerb Schlagbiegeversuch* nach DIN 53453 eingesetzt. Man kommt dabei mit einfachen Prüfgeräten aus. Allerdings sind der Spannungszustand und das Verformungs- und Bruchgeschehen schwierig zu beurteilen. Festigkeits- und Verformungs-Kennwerte sind bei Schlagversuchen nur unter sehr großem Aufwand zu ermitteln. Man begnügt sich daher mit der Messung der Brucharbeit, d.h. der Arbeit, die von der Probe bis zum Bruch aufgenommen wird. Diese Brucharbeit wird auf den Ausgangsquerschnitt

der Probe bezogen. Man erhält dann bei ungekerbten Proben die Schlagzähigkeit  $a_n$  in  $\text{kJ/m}^2$ , bei gekerbten Proben die Kerbschlagzähigkeit  $a_k$   $\text{kJ/m}^2$ . Die beiden

gebräuchlichen Belastungsanordnungen sind in Abb. 8 schematisch dargestellt. Abb. 8a zeigt die Anordnung im Pendelschlagwerk nach Charpy, Abb. 8b die Anordnung im Izod-Schlagwerk. Die Proben haben unterschiedliche Formen, bei Kerben auch unterschiedliche Kerbformen. Die Ergebnisse aus verschiedenen Belastungsanordnungen und Probenformen sind nicht miteinander vergleichbar. Es sind überhaupt keine Werkstoffkennwerte, die in die Festigkeitsrechnung eingehen, sondern nur Vergleichswerte. Man kann aber die Möglichkeiten unterschiedlichen Bruchverhaltens bei Werkstoffen erkennen. Für die Beurteilung eines Bauteils unter bestimmten Betriebsbeanspruchungen spielt die Art des Versagens durch verformungslosen Sprödbbruch oder durch Bruch nach großen bleibenden Formänderungen eine Rolle.



a)

b)

Abb.:8: Belastungsanordnung bei Schlagversuchen mit Pendelschlagwerken

a) nach Charpy b) nach Izod.

## 4 Versuchsdurchführung

Ziel des Versuches ist die mechanische Charakterisierung der in Versuch 13 hergestellten Polyamid/ABS-Blends. Mit der Zug-Dehnungs-Maschine der Firma Instron sollen von jeder Probe fünf Prüfkörper untersucht werden. Die Einweisung in das Prüfgerät erfolgt vor dem Versuch. Weiterhin soll mit dem Schlagpendelwerk der Firma Zwick die Kerbschlagzähigkeit der hergestellten Blends untersucht werden. Zu diesem Zweck werden die Probenkörper mit Kerben versehen und durchgeschlagen. Die verbrauchte Bruchenergie wird am Gerät angezeigt und läßt sich bei bekanntem Probenquerschnitt berechnen.

## 5 Fragen

1. Was versteht man unter den Begriffen *Zähbruch* und *Sprödbbruch*, wo liegen die Unterschiede?
2. Wie unterscheidet sich das Zug-Dehn-Verhalten eines harten zähen Materials von dem eines weichen zähen Materials
3. Was versteht man unter dem Yield-Punkt? Zeigen Zug-Dehnungs-Diagramme immer einen solchen Yield-Punkt?
4. Was versteht man unter dem Hook'schen Gesetz? In welchem Bereich eines Zug-Dehnungs-Experimentes besitzt dieses Gesetz Gültigkeit?
5. Wie sieht das Zug-Dehnungs-Diagramm eines vollständig elastischen Festkörpers (z.B. ein Gummiband) aus?
6. Sie wollen den Markt für Compact-Disks revolutionieren und suchen nach einem neuen Material. Welche Eigenschaften muß dieser Kunststoff aufweisen?
7. Welche Unterschiede bestehen zwischen physikalischen und chemischen Netzwerken?
8. Wie muß der Prüfkörper bei der KSZ nach Charpy eingespannt werden, um eine Materialbeanspruchung zu realisieren, die der Prüfmethode nach IZOD entspricht?