

Gruppierung hochpolymerer Werkstoffe auf Grund der Temperaturabhängigkeit ihres mechanischen Verhaltens Grundlagen Gruppierung Begriffe

DIN
7724

Grouping of high-polymeric materials on the basis of the effect of temperature on their mechanical behaviour; fundamentals, grouping, terms and definitions

1. Zweck und Anwendung

Nach dieser Norm werden hochpolymere Werkstoffe aufgrund der meßtechnisch erfassbaren Temperaturabhängigkeit ihres mechanischen Verhaltens in Gruppen zusammengefaßt und für die Gruppen Begriffe festgelegt.

In die aufgeführten Gruppen können zwar sehr viele, aber nicht alle hochpolymeren Werkstoffe eingeordnet werden. Die Norm läßt die Möglichkeit offen, weitere Gruppen, z. B. für hochtemperaturbeständige Kunststoffe, zu bilden und neben die hier definierten Begriffe zu stellen, sobald dies notwendig sein sollte.

Die Zusammenfassung von hochpolymeren Werkstoffen zu Gruppen anhand des Temperaturverlaufs des Schubmoduls und des mechanischen Verlustfaktors nach DIN 53 445 bzw. DIN 53 520 ist naturgemäß nur eine der möglichen Gruppierungen. Das gesamte System ist so aufgebaut, daß Polymergruppen, die vom System zur Zeit nicht erfaßt werden, jederzeit nebengeordnet werden können. Ebenso läßt sich eine Unterteilung der Gruppen im Bedarfsfalle durchführen.

Ausgangsstoffe und Vorprodukte, die nicht als hochpolymere Werkstoffe verwendet werden, sind nicht Gegenstand dieser Norm. Eine vereinfachte Zusammenfassung, die eine erste Orientierung ermöglicht, ist in DIN 7724 Beiblatt enthalten.

1) siehe Broschüre: „Elastische und viskose Eigenschaften von Werkstoffen, Grundlagen und Begriffe“, herausgegeben vom Deutschen Verband für Materialprüfung (DVM). Beuth-Vertrieb GmbH, Berlin 30, Köln und Frankfurt/Main (1963).

2. Grundlagen

2.1. Allgemeines

Die Gruppierung hochpolymerer Werkstoffe wird nach dieser Norm nicht anhand von Einzelwerten, sondern mit Hilfe von Funktionen vorgenommen. Hierfür bietet sich die bei bestimmten zeitlichen Bedingungen gemessene Temperaturabhängigkeit viskoelastischer Kenngrößen an, insbesondere die bei bestimmten Frequenzen gemessene Temperaturabhängigkeit des komplexen Schubmoduls und des komplexen Elastizitätsmoduls. Der beim gegenwärtigen Stand der Entwicklung am häufigsten benutzte Schwingungsversuch ist der Torsionsschwingungsversuch nach DIN 53 445 bzw. DIN 53 520. Für das elastische Verhalten ist in diesem Fall der Schubmodul G' (Speichermodul), in dieser Norm mit G bezeichnet, maßgebend. Als Kenngröße für die mechanische Dämpfung wird meist der mechanische Verlustfaktor d angegeben. G' und d sind mit dem komplexen Schubmodul G^* durch die Gleichung $G^* = G' + iG'' = G'(1 + id)$ verbunden, wobei $d = G''/G'$ ist und G'' als Verlustmodul bezeichnet wird¹⁾. Im Torsionsschwingungsversuch werden der Schubmodul und der mechanische Verlustfaktor als Funktion der Temperatur bei einer Frequenz von 0,1 bis 10 Hz gemessen. Der Torsionsschwingungsversuch kann deshalb unmittelbar nur zur Charakterisierung des mechanischen Verhaltens bei Beanspruchungen mit diesen Frequenzen bzw. mit den entsprechenden Zeiten von 0,1 bis 10 Sekunden herangezogen werden.

Der Temperaturverlauf des Schubmoduls und des mechanischen Verlustfaktors hochpolymerer Werkstoffe spiegelt die Zustands- und Übergangsbereiche wieder, die der Werkstoff mit zu- oder abnehmender Temperatur durchläuft (siehe Bild 1).

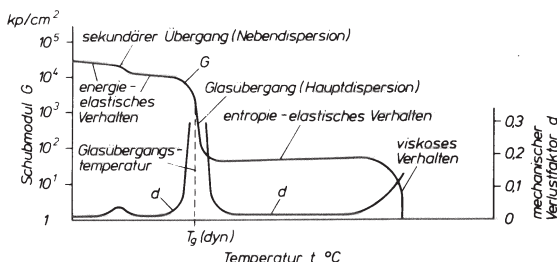


Bild 1. Schematische Darstellung der Zustands- und Übergangsbereiche amorpher, hochpolymerer Werkstoffe anhand des Temperaturverlaufs des Schubmoduls und des mechanischen Verlustfaktors.

Fortsetzung Seite 2 bis 5
Erläuterungen Seite 5

Ausschuß Gemeinsame Terminologiefragen auf dem Gebiet der hochpolymeren Werkstoffe
im Deutschen Normenausschuß (DNA)

Anmerkung: Bei Werkstoffen, die aufgrund eines heterogenen Aufbaus mehrere Glasübergangs- und Schmelztemperaturen aufweisen (heterogene Mischungen, Blockcopolymere, Pfropfcopolymere), ergeben sich hinsichtlich der Einordnung als Thermoplaste keine Schwierigkeiten, weil allein das Absinken des Schubmoduls auf im Torsions-schwingungsversuch unmeßbare Werte entscheidend ist. Bei weitmaschig homogen vernetzten Werkstoffen muß bei der Zuordnung zu den Elastomeren notwendigerweise die höchste Glasübergangs- bzw. Schmelztemperatur kleiner als 0 °C sein. Bei der Zuordnung zu den Thermoplasten muß mindestens eine Glasübergangs- oder Schmelztemperatur über 0 °C liegen. Die Gruppierung eines engmaschig homogen vernetzten Werkstoffes mit mehreren Glasübergangs- oder Schmelztemperaturen zu den Duroplasten setzt voraus, daß mindestens eine Glasübergangstemperatur größer als 50 °C ist. In all diesen Fällen müssen die in Abschnitt 3.3 bis 3.5 genannten Modulwerte bis zur Zersetzungstemperatur erhalten bleiben.

2.2. Energieelastizität (Stahlelastizität)

Im eingefrorenen Zustand verhalten sich alle hochpolymeren Werkstoffe überwiegend energieelastisch (stahlelastisch). Die Energieelastizität beruht auf der reversiblen Änderung der Schwingungs- und Rotationszustände der Atome und Molekülteile. Rein elastisches Verhalten ist streng bei keinem Stoff erfüllt, sondern immer mehr oder weniger von viskosem Fließen (siehe Abschnitt 2.5) begleitet. Das heißt, daß das Verhältnis der elastischen und viskosen Deformationsanteile sehr verschieden sein kann und nicht nur vom Stoff und seiner Temperatur, sondern auch von der Art und Dauer der Beanspruchungen abhängt. Für die Energieelastizität sind Schubmodulwerte von der Größenordnung 10^4 bis 10^6 kp/cm² charakteristisch²⁾. Die reversiblen, d. h. ohne bleibende Verformung möglichen Deformationen liegen im genannten Frequenzbereich bei 0,1 bis 1 %.

2.3. Übergangsbereiche, Glasübergangstemperatur, Schmelztemperatur

Der energieelastische Zustandsbereich wird nach höheren Temperaturen durch das Einsetzen translatorischer Bewegungsmechanismen von Hauptkettensegmenten begrenzt. Der Beginn dieser Bewegungen hängt von den intra- und intermolekularen Kräfteverhältnissen ab. Eine Weichmachung, z. B., läßt die Bewegung von Hauptkettensegmenten bereits bei tieferen Temperaturen zu, während eine zunehmende Vernetzung oberhalb einer kritischen Vernetzungsdichte das Einsetzen der translatorischen Bewegungen in ähnlicher Weise nach höheren Temperaturen verschiebt wie raumbeanspruchende oder polare Molekülgruppen.

Bei amorphen Stoffen macht sich das Einsetzen translatorischer Bewegungsmechanismen, der sogenannte Glasübergang, durch ein charakteristisches Absinken des Moduls und ein Maximum des mechanischen Verlustfaktors bemerkbar. Der Übergang ist nicht scharf, sondern erstreckt sich über einen mehr oder weniger breiten Temperaturbereich (Übergangsbereich). Neben dem Glasübergang (Hauptdispersion) existieren bei tiefen Temperaturen mitunter weitere sekundäre Übergangsbereiche (Nebendispersionen), die beispielsweise durch beweglich werdende Seitengruppen verursacht sein können und sich als Stufen in der Temperaturfunktion des Schubmoduls und als Nebenmaxima des mechanischen Verlustfaktors ausdrücken. Die Lage der Übergangsbereiche ist von der Versuchsdauer bzw. im Schwingungsversuch von der Frequenz abhängig.

²⁾ Der Schubmodul wird außer in kp/cm² auch in dyn/cm²; in Zukunft aber in daN/cm² ($1 \text{ daN/cm}^2 \approx 1 \text{ kp/cm}^2$) ausgedrückt.

Da jeder molekulare Bewegungsmechanismus eine gewisse mit steigender Temperatur abnehmende Zeit erfordert, die durch die Relaxations- bzw. Retardationszeit charakterisiert ist, wird sich bei vorgegebener Beobachtungsdauer oder im Schwingungsversuch bei vorgegebener Frequenz ein Bewegungsmechanismus gerade bei derjenigen Temperatur bemerkbar machen, bei der seine Relaxationszeit die Größenordnung der Beobachtungsdauer erreicht. Wird die Beobachtungsdauer verkürzt bzw. die Frequenz erhöht, ist demnach, um ein Ansprechen des Bewegungsmechanismus zu erreichen, eine höhere Temperatur erforderlich. Bei kürzerer Beobachtungsdauer oder höherer Frequenz (z. B. bei Schlagbeanspruchung) treten deshalb Übergangsbereiche bei höherer Temperatur auf, wie umgekehrt bei längerer Versuchsdauer oder niedrigeren Frequenzen, d. h. bei Langzeitbeanspruchung, die Übergangsbereiche nach tieferen Temperaturen verschoben werden.

Die Glasübergangstemperatur (engl.: glass transition temperature) ist für die quasi-statische Messung definiert (Frequenz $\rightarrow 0$). Sie fällt deshalb nicht mit der im Torsionsschwingungsversuch bei 0,1 bis 10 Hz ermittelten Temperatur des mechanischen Verlustfaktormaximums zusammen, sondern liegt bei tieferen Temperaturen etwa am Beginn des Übergangsbereiches. Die Abhängigkeit der gemessenen Temperaturlage des Übergangsbereiches von der Beobachtungsdauer ist beispielsweise auch dafür verantwortlich, daß hochpolymere Werkstoffe, die sich im Falle kurzer Beobachtungs- und Beanspruchungsdauer bei 20 °C im energieelastischen Zustand befinden, im Falle statischer Beanspruchung unter den gleichen Temperaturverhältnissen viskoelastische Eigenschaften zeigen (siehe nachfolgend unter Entropieelastizität und viskoses Fließen).

Teilkristalline Stoffe verhalten sich in ihren kristallinen Bereichen energieelastisch. Der Kristallisationsgrad kann so groß sein, daß nahezu reine Energieelastizität besteht und ein Glasübergang praktisch nicht mehr nachweisbar ist. Doch können auch im Temperaturgebiet zwischen dem Übergangsbereich und dem Schmelzen schon erhebliche entropieelastische Effekte auftreten. Kristallisation wird beobachtet, wenn bestimmte Forderungen bezüglich der Regelmäßigkeit des sterischen Baus der Makromoleküle erfüllt sind. Zum Beispiel stören unregelmäßig an der Hauptkette angeordnete Seitenketten und Vernetzungen die Kristallisationstendenz.

Der Schmelzvorgang erstreckt sich bei hochpolymeren Werkstoffen über einen Temperaturbereich. Die Schmelztemperatur ist in der Regel an einem steilen Abfall des Schubmoduls zu erkennen.

2.4. Entropieelastizität (Gummielastizität)

Das mechanische Verhalten vernetzter hochpolymerer Werkstoffe ist oberhalb der Glasübergangstemperatur bei amorphen oder oberhalb der Schmelztemperatur bei überwiegend kristallinen Polymeren vorwiegend durch Entropieelastizität bestimmt.

Die Entropieelastizität beruht auf translatorischen Bewegungsmechanismen von Kettensegmenten ohne Verlagerung des Schwerpunktes des Gesamtmoleküls (mikro-Brownsche Bewegung). Mit zunehmender Vernetzungsdichte wird die mikro-Brownsche Bewegung mehr und mehr gehindert.

Bei unvernetzten oder nur teilweise vernetzten Stoffen überlagern sich entropieelastische und viskose Eigenschaften; viskoelastisches Verhalten (siehe nachfolgend unter viskoses Fließen). Mit zunehmendem Molekulargewicht machen sich in steigendem Maße Kettenverschlingungen bemerkbar, die in ihrer Wirkung dem Aufbau eines dreidimensionalen Netzwerkes gleichkommen. Hierdurch wird der Einfluß der viskosen Vorgänge zurückgedrängt und der Bereich der Entropie