

Mechanische Relaxationsspektroskopie an Polymeren

1. Mechanisch-thermisches Verhalten von Polymeren

Polymere sind Makromoleküle mit Molmassen von 10^4 g/mol bis über 10^6 g/mol. Sie besitzen eine Vielzahl von Anwendungsfeldern. Unter anderem werden sie eingesetzt als Verpackungsmaterial, Beschichtungs- und Isoliermaterial, Reifen, Klebstoffe und Brillengläser. Da man Polymere mit sehr unterschiedlichen Strukturen herstellen kann, unterscheiden sich auch ihre physikalischen Eigenschaften sehr stark.

Polymere können nach unterschiedlichen Gesichtspunkten klassifiziert werden, u.a. nach der Methode ihrer Synthese, nach ihrem molekularen Aufbau und nach ihrer Struktur auf nanoskopischen oder mesoskopischen Längenskalen. Eine der gebräuchlichsten Klassifizierungsmethoden ist die nach ihrem mechanischen und thermischen Verhalten. Hierbei unterscheidet man drei Hauptgruppen von Polymeren: die Thermoplaste, die Elastomere und die Duroplaste (manchmal auch als Duromere bezeichnet).

Thermoplaste bestehen aus langen Molekülketten mit starken Bindungen innerhalb der Ketten und schwachen Bindungen zwischen den Ketten. Abb. 1 zeigt eine schematische Illustration der Struktur eines Thermoplastes. Die Ketten liegen in einer Knäuelstruktur vor, und diese Struktur wird durch van der Waals-Bindungen und durch mechanisches Verhaken stabilisiert. Da die Bindungen zwischen den Ketten aber schwach sind, können sich die Ketten bei einer mechanischen Belastung leicht verdrehen und gegeneinander verschieben. Bei Raumtemperatur zeigen Thermoplaste daher in der Regel plastisches Verhalten, d.h. das Polymer kehrt nach einer mechanischen Belastung nicht mehr in den ursprünglichen Zustand zurück.

Die Abb. 2 und 3 zeigen den Einfluss der Temperatur auf die Struktur, die Dynamik und das mechanische Verhalten eines Thermoplasten. Bei sehr tiefen Temperaturen ist die Struktur eingefroren (glasartiger Zustand). Deshalb ist der Elastizitätsmodul (Definition siehe nächster Abschnitt), der ein Maß für die Steifigkeit des Materials ist, sehr hoch. Oberhalb der sog. Glasübergangstemperatur T_g werden die Ketten beweglich und können ihre Struktur bei Einwirkung einer mechanischen Belastung ändern. Daher nimmt der Elastizitätsmodul bei der Glasübergangstemperatur stark ab, d.h. das Poly-

mer wird oberhalb von T_g lederartig und bei weiterer Temperaturerhöhung gummiartig. Es wirken aber immer noch schwache Kräfte zwischen den Ketten, die ein Fließen des Materials verhindern. Oberhalb der Schmelztemperatur spielen diese Bindungskräfte dann keine Rolle mehr, und das Polymer verhält sich wie eine viskose Flüssigkeit.

Bei *Elastomeren* sind die Molekülketten teilweise durch kovalente Bindungen untereinander vernetzt, siehe Abb. 4. Deshalb lassen sich Elastomere sehr stark elastisch deformieren und kehren nach einer mechanischen Belastung wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurück, siehe Abb. 5. Das mechanische Verhalten von Elastomeren bei hohen Belastungen wird in Abb. 6 illustriert. In Abhängigkeit von der Dehnung lassen sich verschiedene Bereiche unterscheiden. Bei einer geringen Dehnung (Bereich 1) befinden sich die Ketten im geknäulten Zustand, und die Dehnung führt zu einem Strecken der Bindungen innerhalb der geknäulten Ketten. Erhöht man die Dehnung (Bereich 2), so fangen die Ketten an, sich zu entknäulen und zu strecken. Sind die Ketten vollständig gestreckt, so führt eine weitere Dehnung zu einem Strecken der Bindungen innerhalb der gestreckten Ketten (Bereich 3).

Duroplaste bestehen aus dreidimensionalen Polymernetzwerken, siehe Abb. 7. Deshalb zeigen sie in ihren mechanischen Eigenschaften starke Ähnlichkeiten mit Keramiken. Sie besitzen eine hohe Steifigkeit und eine geringe Duktilität und Bruchfestigkeit.

Im Praktikumsversuch wird das mechanisch-thermische Verhalten von verschiedenen Elastomeren untersucht. Dazu werden die Elastomere in einem dynamisch-mechanischen Analysator einer Zugbelastung unterworfen, und das mechanische Verhalten wird als Funktion der Temperatur analysiert.

2. Theorie der mechanischen Relaxationsspektroskopie

Im Praktikumsversuch wird das mechanische Verhalten plättchenförmiger Polymerproben mit Hilfe eines Zugexperimentes untersucht. Abb. 8 zeigt eine schematische Illustration des Zugexperimentes mit den zugehörigen Messgrößen. In Abb. 9 ist die Zugspannklemme zu sehen, die sich im dynamisch-mechanischen Analysator befindet und in die die Probe eingebaut wird. Abb. 10 zeigt den Aufbau des dynamisch-mechanischen Analysators.

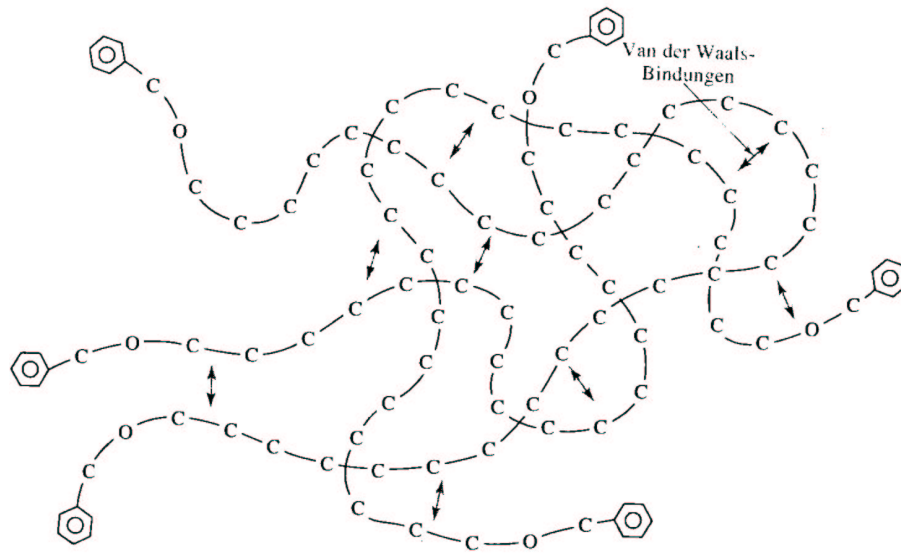


Abbildung 1: Schematische Illustration der Struktur eines thermoplastischen Polymers.

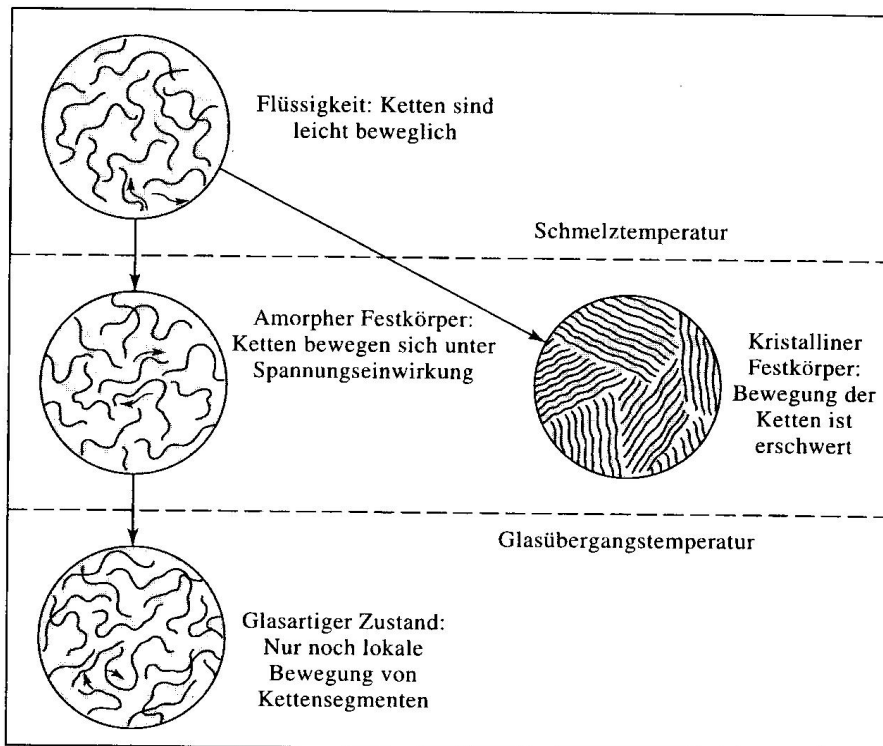


Abbildung 2: Temperaturabhängigkeit von Struktur und Dynamik eines thermoplastischen Polymers

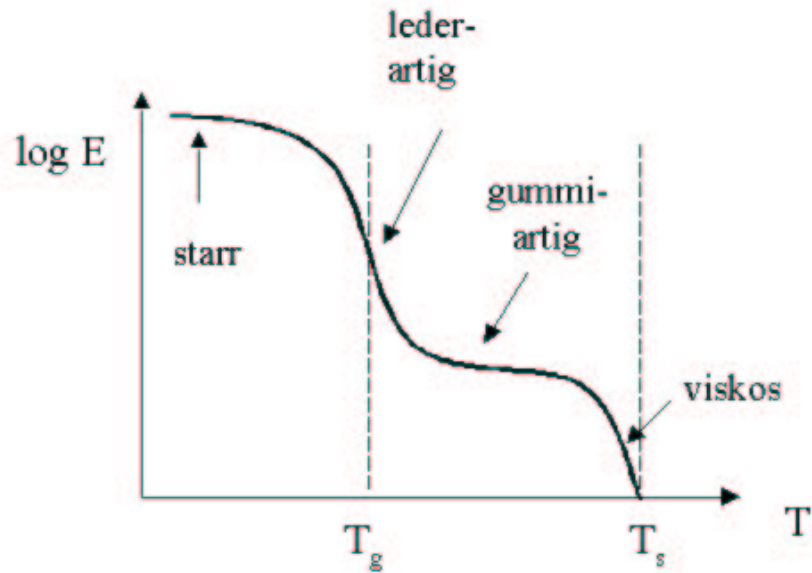


Abbildung 3: Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls E eines thermoplastischen Polymers. T_g und T_s bezeichnen die Glasübergangstemperatur bzw. die Schmelztemperatur.

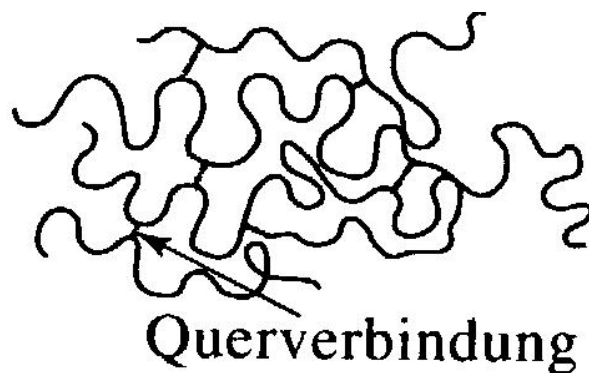


Abbildung 4: Schematische Illustration der Struktur eines Elastomers.

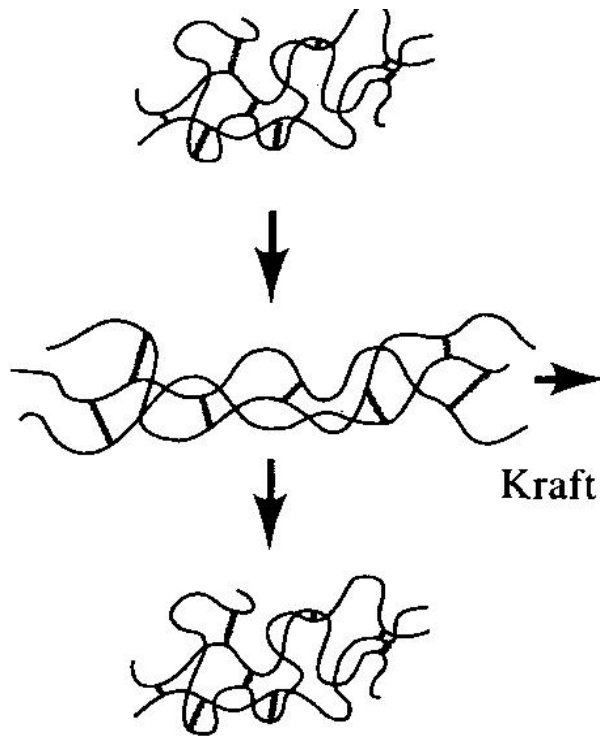


Abbildung 5: Reversible Änderung der Struktur eines Elastomers durch Anwendung einer mechanischen Kraft.

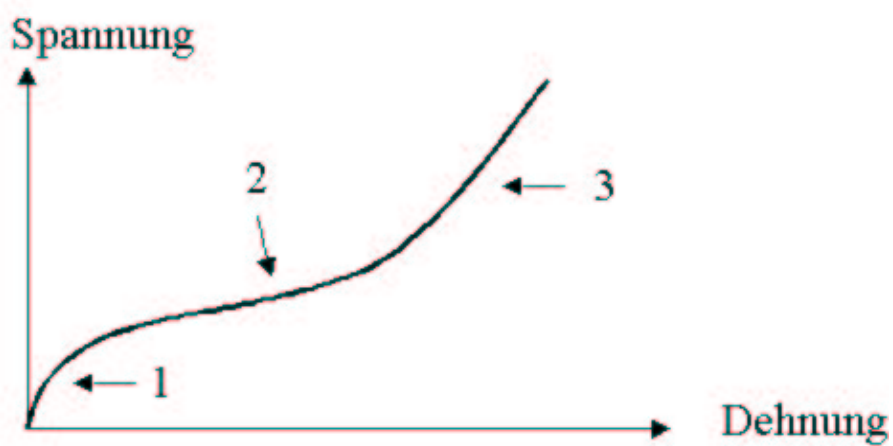


Abbildung 6: Typisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Elastomers.

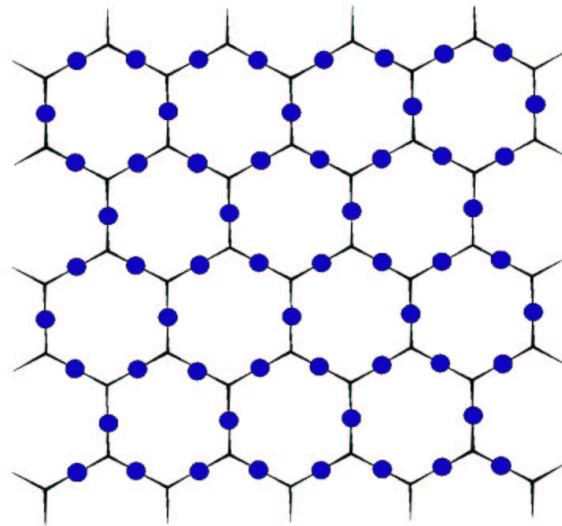


Abbildung 7: Schematische Illustration der Struktur eines duroplastischen Polymers.

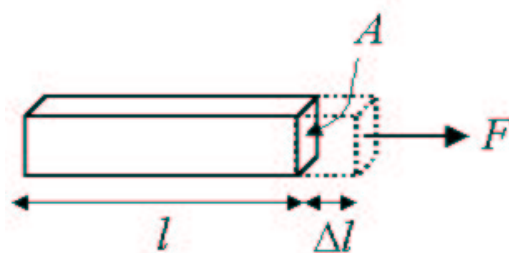


Abbildung 8: Zugversuch zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften unterschiedlicher Elastomere. F und A bezeichnen die äußere Kraft bzw. die Fläche, an der die Kraft angreift. l ist die Länge der Probe und Δl die Längenänderung durch die äußere Kraft

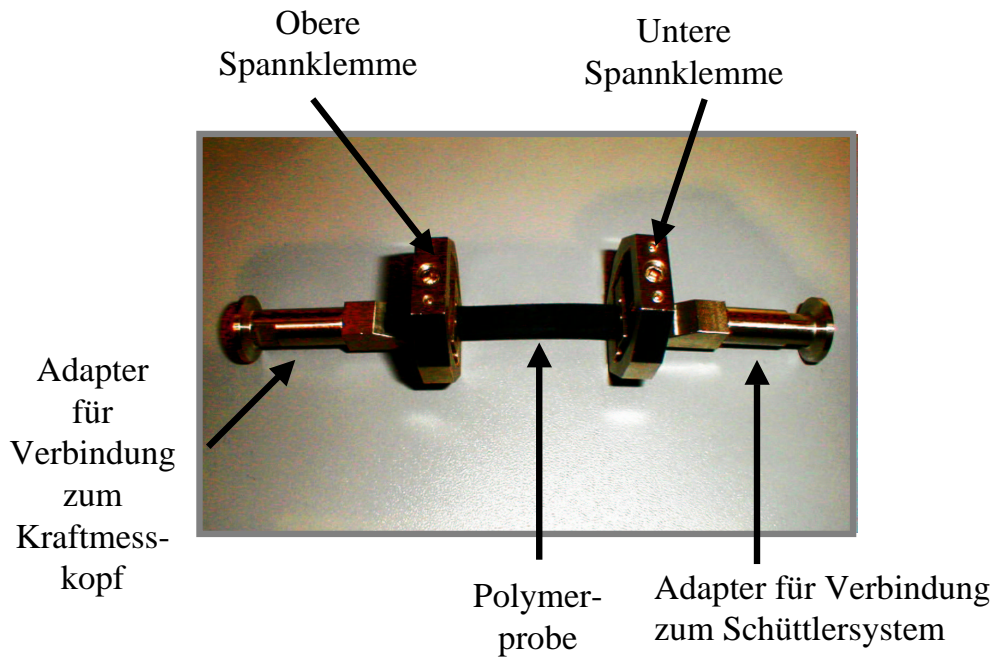


Abbildung 9: Zugsdanklemme

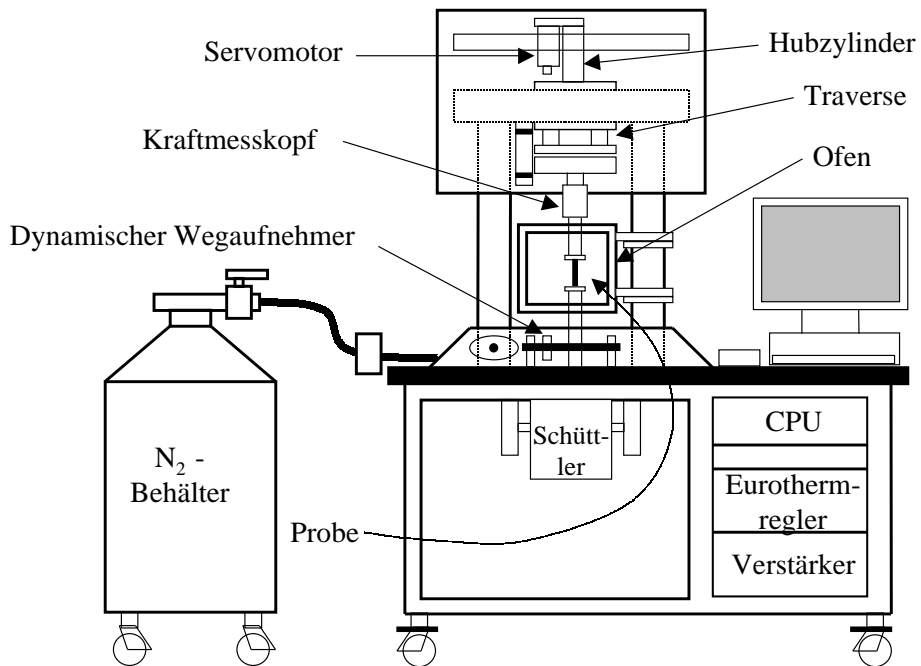


Abbildung 10: Aufbau des dynamisch-mechanischen Analysators Gabo Eplexor 25 N.

Zunächst wird eine statische Kraft F_s auf die Probe angewendet. Anschließend wird die Probe mit Hilfe eines elektromagnetischen Schüttlersystems periodisch verformt. Im Folgenden wird die ursprüngliche Länge der Probe mit l bezeichnet, die Längenänderung durch die äußere Kraft mit Δl und die Dehnung mit $\varepsilon = \Delta l/l$. Für die Zeitabhängigkeit der Dehnung gilt dann:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t) . \quad (1)$$

Hier bezeichnet $\omega = 2\pi \cdot \nu = 2\pi/T$ ist die Kreisfrequenz der dynamischen Verformung, ν die Frequenz und T die Periodendauer. Gemessen werden Amplitude F_0 und Phase δ der für die Verformung benötigten dynamischen Kraft,

$$F = F_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) . \quad (2)$$

Wichtig bei dieser Methode ist, dass die Amplitude der dynamischen Kraft, F_0 , kleiner ist als die statische Kraft F_s . Die Zugspannung σ ist nun definiert als:

$$\sigma(t) = \frac{F(t)}{A} = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) , \quad (3)$$

wobei A die Fläche ist, an der die Kraft F angreift.

Im Falle einer ideal elastischen Probe sind Zugspannung $\sigma(t)$ und Dehnung $\varepsilon(t)$ in Phase, und man kann einen Elastizitätsmodul E wie folgt definieren:

$$E = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \quad (4)$$

Dieser Elastizitätsmodul ist ein Maß für die mechanische Steifigkeit der Probe.

Treten nun aber in der Probe Bewegungsprozesse auf, wie die Bewegung von Polymerketten oder einzelner Kettensegmente, so führt dies zu einer Phasenverschiebung zwischen Spannung und Verformung, siehe Abb. 11. In diesem Fall macht es Sinn, zwischen einem Speichermodul E_s :

$$E_s = E \cdot \cos \delta , \quad (5)$$

einem Verlustmodul E_v :

$$E_v = E \cdot \sin \delta , \quad (6)$$

und dem Betrag des Elastizitätsmoduls, E :

$$E = \sqrt{E_s^2 + E_v^2} , \quad (7)$$

zu unterscheiden.

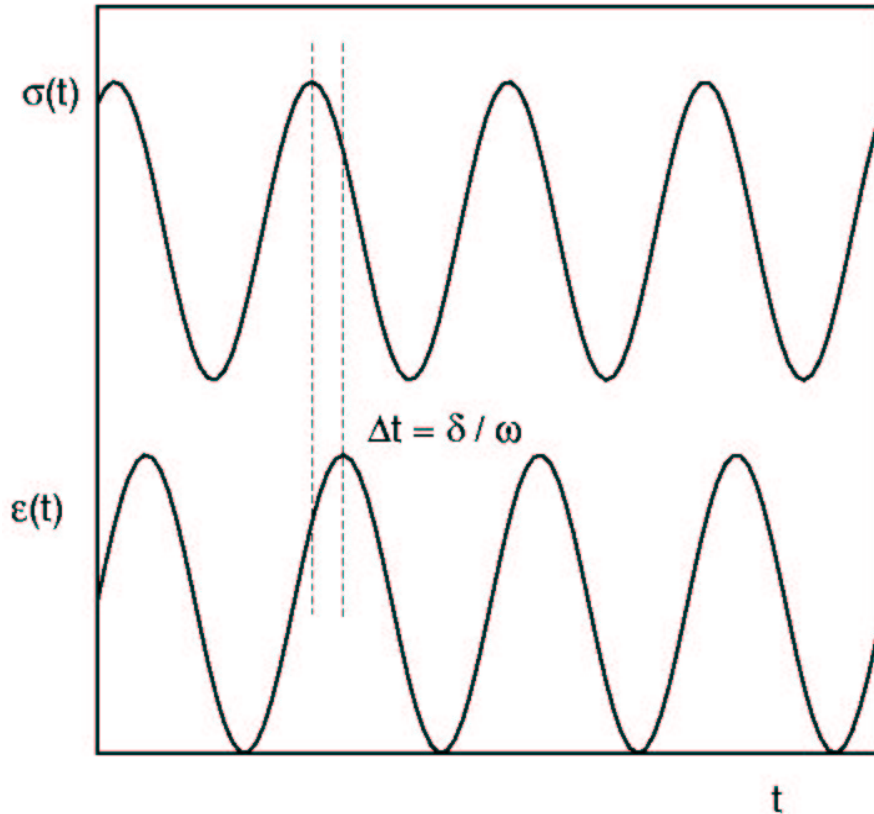


Abbildung 11: Phasenverschiebung zwischen Zugspannung und Dehnung aufgrund von Bewegungsprozessen in der Probe.

Es soll nun die während der dynamischen Verformung der Probe gespeicherte bzw. dissipierte mechanische Energie berechnet werden. Dazu ist es sinnvoll, die dynamische Kraft F in zwei Anteile zu zerlegen, einen Anteil F_s in Phase zur Verformung Δl und einen Anteil F_v , der um 90° gegenüber der Verformung Δl phasenverschoben ist.

$$\begin{aligned}
 F(t) &= F_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) = F_0 \cdot \sin(\omega t) \cdot \cos \delta + F_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \sin \delta \\
 &= F_s(t) + F_v(t).
 \end{aligned} \tag{8}$$

Zur gespeicherten Energie W_s trägt nur F_s bei, d.h.

$$\begin{aligned}
 W_s(t) &= \int_0^{\Delta l(t)} F_s(t') d\Delta l(t') = \int_0^t F_s(t') \frac{d\Delta l(t')}{dt'} dt' \\
 &= F_0 \cdot \Delta l_0 \cdot \cos \delta \cdot \int_0^t \sin(\omega t') \cdot \omega \cdot \cos(\omega t') dt' \\
 &= \frac{1}{2} \cdot F_0 \cdot \Delta l_0 \cdot \cos \delta \cdot \int_0^t \omega \cdot \sin(2\omega t') dt'
 \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{4} \cdot F_0 \cdot \Delta l_0 \cdot \cos \delta \cdot [1 - \cos(2\omega t)] . \quad (9)$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass die gespeicherte Energie bei $t = \frac{1}{4}T$ und bei $t = \frac{3}{4}T$ maximal wird. Der entsprechende Maximalwert beträgt:

$$W_s^{\max} = \frac{1}{2} \cdot F_0 \cdot \Delta l_0 \cdot \cos \delta . \quad (10)$$

Aus den Gleichungen (4) und (5) folgt $F_0 \cdot \cos \delta = E_s \cdot A \cdot \varepsilon_0$, und mit $\Delta l_0 = l \cdot \varepsilon_0$ und dem Probenvolumen $V = A \cdot l$ ergibt sich:

$$W_s^{\max} = \frac{1}{2} \cdot V \cdot E_s \cdot \varepsilon_0^2 . \quad (11)$$

Für die während einer Schwingungsperiode T dissipierte Energie W_v gilt entsprechend:

$$\begin{aligned} W_v &= \int_0^{\Delta l(T)} F_v(t) d\Delta l(t) = \int_0^T F_v(t) \frac{d\Delta l(t)}{dt} dt \\ &= F_0 \cdot \Delta l_0 \cdot \sin \delta \cdot \omega \cdot \int_0^T \cos^2(\omega t) dt \\ &= F_0 \cdot \Delta l_0 \cdot \sin \delta \cdot \pi . \end{aligned} \quad (12)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen (4) und (6) ergibt sich hieraus:

$$W_v = \pi \cdot V \cdot E_v \cdot \varepsilon_0^2 . \quad (13)$$

Für das Verhältnis von dissipierter zu maximal gespeicherter Energie gilt folglich:

$$\frac{W_v}{W_s^{\max}} = 2\pi \cdot \frac{E_v}{E_s} = 2\pi \cdot \tan \delta . \quad (14)$$

Die Größe $\tan \delta$ wird als 'mechanischer Verlust' oder 'innere Reibung' bezeichnet. Im Praktikumsversuch werden die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Größen E_s und $\tan \delta$ gemessen.

3. Durchführung des Versuchs

Folgende Polymere werden untersucht:

- Ethylen–Propylen–Dien–Terpolymer (EPDM). Die molekulare Struktur dieses Polymers ist in Abb. 12 gezeigt. In der zu untersuchenden Probe sind die Dien–Einheiten zusätzlich untereinander vernetzt.

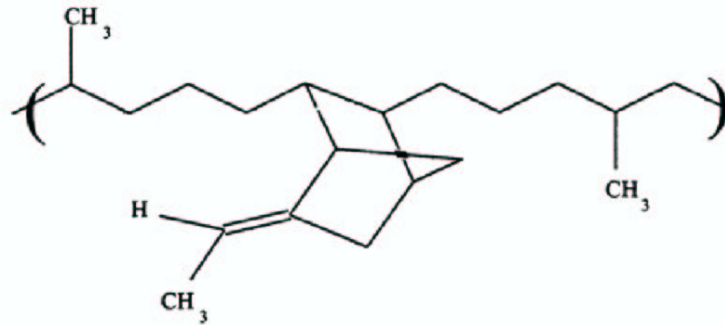


Abbildung 12: Molekulare Struktur des Elastomers EPDM.

- 'schneller' Squash-Ball (1 roter Punkt)
- 'langsamer' Squash-Ball (2 gelbe Punkte)

Bei allen Proben ist im Temperaturbereich zwischen -60 °C und Raumtemperatur ein Glasübergang zu beobachten. Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g sind die Polymerketten starr, oberhalb der Glasübergangstemperatur beweglich. Diese Änderung in der Kettenbeweglichkeit führt zu einem starken Abfall des Elastizitätsmoduls am Glasübergang und zu einem Maximum des mechanischen Verlustes bei der Glasübergangstemperatur T_g .

Da es sich bei den Bewegungen der Polymerketten um thermisch aktivierte Vorgänge handelt, folgt die Rate der Kettenbewegungen Γ einem Arrhenius-Gesetz:

$$\Gamma = \Gamma_0 \cdot \exp[-E_A/(k_B T)] . \quad (15)$$

E_A ist die für die Bewegungsprozesse benötigte Aktivierungsenergie, k_B ist die Boltzmann-Konstante und T ist die Temperatur. Γ_0 wird in der Regel als präexponentieller Faktor bezeichnet.

Das Maximum des mechanischen Verlustes $\tan \delta$ tritt dann auf, wenn die Rate der Kettenbewegungen Γ mit der Frequenz der Zugbelastung ν übereinstimmt. Deshalb kann zur Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A folgendermaßen vorgehen: Man bestimmt bei unterschiedlichen Messfrequenzen ν die Temperatur T_{max} , bei der das Verlustmaximum auftritt, und trägt dann die Messfrequenz logarithmisch gegen $1/T_{max}$ auf, siehe Abb. 13. Aus Gl. (15) ergibt sich, dass die Messpunkte auf einer Geraden mit der Steigung $-E_A/k_B$ und dem Achsenabschnitt $\ln \Gamma_0$ liegen.

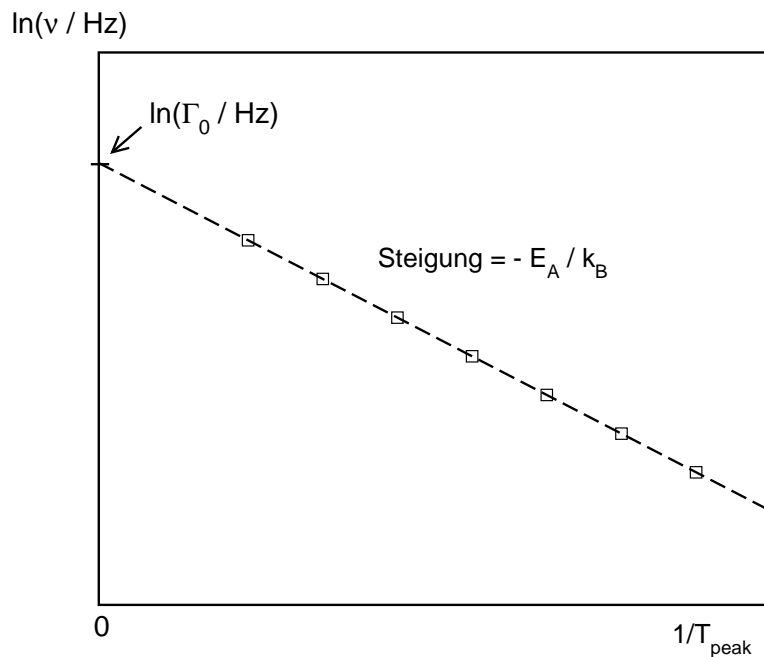


Abbildung 13: Arrhenius–Auftragung der Messfrequenz gegen die Verlustpeaktemperatur.

Außerdem wird das mechanische Verhalten der Polymere oberhalb der Glasübergangstemperatur bei unterschiedlich starken Dehnungen untersucht. Dazu wird der Speichermodul E_s bei Raumtemperatur und einer Frequenz von 10 Hz unter Anwendung unterschiedlicher statischer Kräfte zwischen 1 N und 15 N gemessen.

4. Aufgaben

- Bestimmen Sie die Aktivierungsenergie für Kettenbewegungen im Elastomer EPDM mit Hilfe des im vorigen Abschnitt beschriebenen Verfahrens.
- Vergleichen Sie die Breite der mechanischen Verlustpeaks der unterschiedlichen Elastomere auf der Temperaturskala (d.h. Breite auf halber Peakhöhe) bei einer Frequenz von $\nu = 10 \text{ Hz}$. Welche Ursachen können die beobachteten Unterschiede in den Peakbreiten haben?
- Vergleichen Sie die mechanischen Eigenschaften der drei Polymere bei

Raumtemperatur. Inwiefern spiegelt sich das mechanische Verhalten des 'schnellen' und des 'langsamen' Squash-Balls in den Spektren wider?

- Tragen Sie den Speichermodul der Polymere bei Raumtemperatur und $\nu = 10$ Hz gegen die statische Dehnung der Polymere auf. Vergleichen Sie die mechanischen Eigenschaften der Polymere bei unterschiedlich hohen Dehnungsamplituden und diskutieren Sie kurz die Ergebnisse.

5. Anhang

In Abschnitt 2 werden folgende trigonometrische Identitäten benutzt:

$$\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha = 1 , \quad (16)$$

$$\sin(\alpha + \beta) = \sin \alpha \cdot \cos \beta + \cos \alpha \cdot \sin \beta , \quad (17)$$

$$\sin \alpha \cdot \cos \alpha = \frac{1}{2} \cdot \sin 2\alpha . \quad (18)$$