

Versuch im Polymerpraktikum

Zug-Dehnungs-Versuch

1 Einleitung

Die Auswahl von Werkstoffen richtet sich nach den Anforderungen, denen sie im Anwendungsfall genügen müssen. Dabei stehen zunächst die mechanischen Beanspruchungen im Vordergrund. Ihre Ermittlung setzt die sorgfältige Analyse alter Einsatzbedingungen voraus. Wird ein festes, starres oder verformbares Material benötigt? Ist das vorgesehene Bauteil starken zyklischen Kräften oder hohen Spitzenbelastungen ausgesetzt? Liegt eine Dauerbeanspruchung bei erhöhter Temperatur vor? Muss das Material mechanischem Verschleiß widerstehen? Aus diesem Fragenkatalog ergeben sich die zu erfüllenden Hauptanforderungen. Als nächster Schritt folgt die Auswahl eines dafür geeigneten Werkstoffs anhand von Datenlisten, die uns z.B. aus Materialhandbüchern zur Verfügung stehen. Das setzt allerdings voraus, dass uns die Bedeutung und Definition der dort angegebenen Kenngrößen und die zu ihrer Bestimmung angewandten Meßverfahren genau bekannt sind. Wir müssen beachten, dass diese Kennwerte unter idealisierten Prüfbedingungen ermittelt wurden, die häufig nur näherungsweise mit der realen Einsatzsituation übereinstimmen.

In diesem Skript werden einige normierte Prüfmethode vorgestellt, die uns über die Widerstandsfähigkeit von Materialien gegenüber mechanischen Kräften Auskunft geben. Als Ergebnis dieser Prüfungen erhalten wir gebräuchliche Kenngrößen der mechanischen Materialeigenschaften [1].

2 *Mechanische Eigenschaften von Polymeren*

Polymere können verschiedenartige mechanische Eigenschaften aufweisen, also in unterschiedlicher Weise auf die Einwirkung einer äußeren Kraft reagieren. Basierend auf diesen Abweichungen erfolgt eine Unterteilung in energieelastische, viskoelastische und entropieelastische Polymere (Abbildung 1). Diese Einteilung ist recht grob und stark vereinfacht (so verhalten sich z.B. energieelastische Polymere bei starker Verformung viskoelastisch), aber als Übersicht über die Stoffklassen und Verhaltensformen gut geeignet. Das klassische Experiment zur Ermittlung der Elastizitätsart eines Polymeren ist der Zugversuch. Dabei wird eine konstante Kraft an die Probe angelegt und die erzeugte Verzerrung gemessen. Eine ausführliche Beschreibung dieses Experiments erfolgt in Kapitel 3.

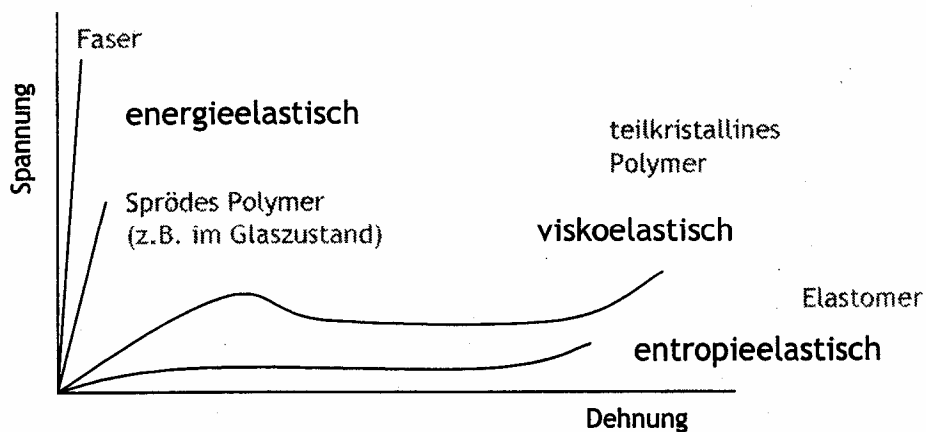


Abbildung 1: Typische Spannungs-Dehnungs-Diagramme verschiedener Polymerer [4].

2.1 Energieelastische Polymere

Energieelastische Polymere sind harte, steife Materialien, die bei Kräfteinwirkung eine Verformung erfahren und nach Beendigung der äußeren Einwirkung praktisch ohne Verzögerung in den ursprünglichen Zustand zurückkehren. Dieses Verhalten gilt jedoch nur für sehr geringe Verformungen (<0,1 %). Bei stärkeren Deformationen setzt eine irreversible Verformung ein, diese nennt man „kaltes Fliesen“. Das elastische Verhalten hängt im Idealfall nicht von der Vorgeschichte und auch nicht von der Verformungsgeschwindigkeit ab. Bei energieelastischen Polymeren handelt es sich um glasartige oder um teilkristalline Polymere unterhalb der Schmelztemperatur. Da diese Polymere ähnliche mechanische Eigenschaften aufweisen wie Stahl, spricht man auch von Stahlelastizität. In Tabelle 2 sind die E-Moduln für sehr unterschiedliche Werkstoffe aufgeführt, von Naturkautschuk über faserverstärkte Polymere bis hin zu Metallen, wobei auffällt, dass die beiden zuletzt genannten Materialien E-Module in ähnlichen Größenordnungen aufweisen[1], [2], [3].

Für hinreichend kleine Deformationen liegt ein linearer Zusammenhang zwischen der Spannung σ und der Verzerrung ε vor, so dass eine mathematische Beschreibung des Spannungs-Dehnungs Experiments mittels des Hookeschen Gesetzes erfolgen kann.

$$\sigma = M \cdot \varepsilon \quad (1)$$

M: Modul

Die Spannung kann auf verschiedene Arten auf den Probenkörper ausgeübt werden, daraus resultieren unterschiedliche Verzerrungen und Moduln:

Tabelle 1: Verschiedene Spannungen und deren Verzerrungen und Moduln [3]

Spannung σ	Verzerrung ε	Modul M
Zug	Dehnung	Elastizitätsmodul E
Druck	Stauchung	Kompressionsmodul K (falls allseitig)
Scher	Scherung (Verdrehung, Verdrillung Torsion)	Schermodul G
Biege	Biegung	E-Modul (Mittelwert von Zug und Druck)

Die Spannung σ ist definiert als die Kraft pro Fläche (2) und die Verzerrung ε ist gegeben über die relative Längenausdehnung (3):

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (2)$$

F: Kraft

A_0 : ursprüngliche Fläche auf die Spannung ausgeübt wird

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3)$$

l_0 : Länge des Prüfkörpers vor der Beanspruchung

l: Länge des Prüfkörpers nach der Beanspruchung

In die Bestimmung der Spannung und der Verzerrung gehen die ursprüngliche Fläche bzw. die Länge des Prüfkörpers vor der Beanspruchung ein. Die Probenform und die Abmessungen sind somit beliebig wählbar, solange A_0 und l_0 über den gesamten Probenkörper gleichbleibend sind.

Neben den verschiedenen Moduln (Tabelle 1) ist die Poissonsche Konstante μ eine weitere Materialkonstante. Sie beschreibt das Verhältnis der relativen Querkontraktion zur relativen Längsdehnung.

$$\mu = \frac{\Delta d \cdot l_0}{d_0 \cdot \Delta l} \quad (4)$$

d_0 : Durchmesser des Prüfkörpers vor der Beanspruchung

Δd : Querkontraktion des Prüfkörpers

Anhand der Poissonschen Zahl kann eine grobe Beschreibung der mechanischen Eigenschaften des untersuchten Materials erfolgen. Die μ -Werte liegen für Festkörper typisch im Bereich von 0,3 bis 0,4, d.h. das Volumen nimmt beim Dehnen zu. Eine Ausnahme sind Kautschuke mit $\mu = 0,5$. Hier ist das Volumen beim Dehnen konstant.

Darüber hinaus ist eine Verknüpfung der verschiedenen Moduln aus Tabelle 1 über die Poissonsche Zahl möglich.

$$E = 2G(1 + \mu) = 3K(1 - 2\mu) \quad (5)$$

Tabelle 2: Elastizitätsmodul E und Poissonsche Konstante μ verschiedener Materialien [1], [3]

Material	E / GPa	μ
Naturkautschuk	0,0011	0,50
Polyethylen (LDPE)	0,20	0,49
Polyamid 6.6	1,9	0,44
Epoxidharz	2,5	0,40
PMMA	3,2	0,40
faserverstärkte Polymere	10-100	
Blei	13,8	0,45
Magnesium	44,8	0,29
Aluminium	69,0	0,33
Kupfer	124,8	0,36
Eisen	206,9	0,27
Siliciumnitrid	303,4	0,24
Atuminiumoxid	379,3	0,26
Wolfram	408,3	0,28

Bei den angegebenen Elastizitätsmoduln handelt es sich um experimentell bestimmte Werte, sogenannte reale Module E_{σ} . Diese weichen sehr stark von Moduln ab, welche entweder theoretisch berechnet wurden (E_{th}) oder anhand von Röntgenmessungen an kristallinen Proben ermittelt wurden (E_{krist}) (Tabelle 3). Die realen E-Module E_{σ} liegen deutlich tiefer als die beiden anderen E-Module. Die Gründe dafür sind:

- starke visko- und entropieelastische Effekte treten auf, welche durch die Teilkristallinität der meisten Polymere bedingt sind.
- mangelnde Orientierung der Kristallite.
- keine alleinige Beanspruchung kovalenter Bindungen.
- Einflüsse durch die Umgebung, wie zum Beispiel durch Weichmacher und Wasser.

Theoretisches Elastizitätsmodul E_{th}

Der theoretische Elastizitätsmodul E_{th} , hängt außer von der Bindungslänge l , dem Bindungswinkel θ und der molekularen Querschnittsfläche der Kette A_m noch von den Kraftkonstanten für die Deformation der Bindungslängen, K_l , und der Bindungswinkel, K_{θ} , ab:

$$E_{th} = \frac{l \cdot \cos \tau}{A_m} \left[\frac{\cos^2 \tau}{K_l} + \frac{l^2 \sin^2 \tau}{4K_{\theta}} \right]^{-1} \quad (6)$$

τ ist der Komplementärwinkel des Bindungswinkels θ .

$$\tau = \frac{180 - \theta}{2} \quad (7)$$

Polymere mit etwa gleicher Querschnittsfläche können daher sehr unterschiedliche E-Module besitzen.

Scheinbares Gittermodul E_{krist}

Die theoretischen E-Moduln entsprechen bei Beanspruchung in Kettenrichtung in der Regel den aus Röntgenmessungen an kristallinen Proben ermittelten scheinbaren Gittermoduln E_{krist} .

$$E_{\text{krist}} = \frac{\text{angelegte Kraft} / \text{Querschnittsfläche}}{\text{gemessene Dehnung des Kristalls}} \quad (8)$$

Tabelle 3: E-Moduln verschiedener Polymerer bei Raumtemperatur [3]

Polymer	E_{th} / GPa	E_{krist} / GPa	E_{σ} / GPa
PE	186-347	250	200
PET	122-146	140	13
PP	50	35	6
PA 6.6	196		5
POM _{trigonal}	48	54	23

2.2 Entropieelastische Polymere

Entropieelastisches Verhalten (auch gummielastisches Verhalten genannt) findet man bei nicht zu stark vernetzten Polymeren oberhalb der Glasstemperatur (siehe Abbildung 1). Der E-Modul hängt naturgemäß von der Art des Polymers und vom Vernetzungsgrad ab und liegt oft bei 0,1-10 MPa. Auch gummielastische Stoffe kehren nach Beendigung der Krafteinwirkung sehr schnell in den Ausgangszustand zurück. Ein nahezu ideal entropieelastisches Verhalten findet man meist bei genügend kleinen Dehnungen (siehe Abbildung 1). Bei höheren Dehnungsverhältnissen kann eine Kristallisation eintreten, die sich mittels Dehnungskalorimetrie oder Röntgenmessungen nachweisen

lässt.

Wird an einen Festkörper eine äußere Kraft f angelegt, so verändern sich in Abhängigkeit von der Dehnung Δl die Innere Energie U und die Entropie S . Bei den meisten Materialien ist die Änderung der Inneren Energie U viel größer als die Änderung der Entropie S . Im Fall des Gummis ist dieses Verhältnis genau umgekehrt, d.h. die Deformation bei einem Gummi wird fast ausschließlich durch die Entropieänderung kontrolliert. Diese Besonderheit erklärt auch die elastische Eigenschaft des Polymers [3]. Der Gummi ist aus einem Netzwerk von Polymerketten aufgebaut. Im unverstreckten Zustand liegen die Ketten in einer zufälligen Knäuelkonformation vor, dies bedeutet ein Maximum an Entropie. Durch das Dehnen nimmt die Anzahl der möglichen Kettenkonformationen drastisch ab, bis im gestreckten Zustand alle Ketten völlig gerade und parallel zueinander ausgerichtet sind. Dies stellt den Zustand der geringsten Entropie dar. Wird die Spannung von dem Gummi genommen, so kehrt er in den Zustand maximaler Entropie zurück.

Mit dem Verstrecken eines entropieelastischen Polymers sind ungewöhnliche thermische Eigenschaften verbunden:

1. Gummi erwärmt sich beim Dehnen und kühlt sich beim Kontrahieren wieder ab. Dieses Phänomen ist dadurch zu erklären, dass beim Dehnvorgang Arbeit reversibel in Wärme umgewandelt wird.
2. Gummi unter konstanter Spannung kontrahiert, wenn er erwärmt wird oder anders ausgedrückt: soll ein Gummi bei Erhöhung der Temperatur auf einer konstanten Dehnung gehalten werden, so muß die Spannung ansteigen.

Abbildung 2 zeigt den linearen Zusammenhang zwischen der Spannung und der Temperatur für ein Gummi, welches bei einer konstanten Dehnung von 350 % gehalten wird. Am Glaspunkt des Gummis verändert sich die Abhängigkeit der Spannung von der Temperatur dramatisch, weil das Material glasig erstarrt und sich nicht mehr elastomer verhält.

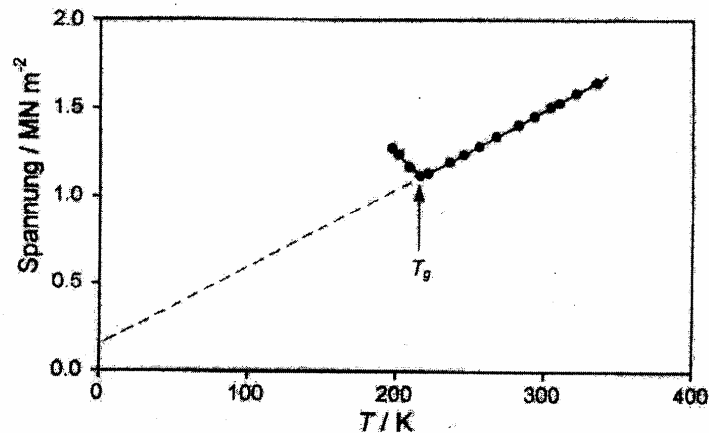


Abbildung 2: Zugspannung eines Gummis, der bei einer konstanten Dehnung von 350 % gehalten wird, als Funktion der Temperatur [3].

3. Ungedehnter Gummi zeigt normales thermisches Expansionsverhalten beim Erwärmen [3].

2.3 Viskoelastische Polymere

Praktisch alle Polymere weisen unter gewissen Bedingungen Viskoelastizität auf, angefangen bei hochmolekularen Schmelzen bis hin zu festen Polymeren außerhalb des elastischen Verformungsbereiches. Viskoelastische Polymere liegen in ihrem Verhalten zwischen den beiden Extremfällen, d.h. sie besitzen eine viskose und eine elastische Komponente. Das mechanische Verhalten des Polymers hängt unter anderem von der Frequenz der ausgeübten Spannung ab. Wird die äußere Kraft mittels einer hohen Frequenz übertragen, so verhält sich der Probenkörper elastisch. Im Gegensatz dazu hat eine länger andauernde äußere Belastung eine irreversible plastische Verformung des Polymers zur Folge [3]. Das viskoelastische Verhalten von Polymeren kann durch zwei Arten von Experimenten untersucht werden:

1. Spannungsrelaxationsmessungen

Bei dieser Messung wird die Probe bei konstanter Dehnung ε gehalten und die hierzu erforderliche Spannung σ als Funktion der Zeit t gemessen (Abbildung 3a). Man beobachtet ein exponentielles Abklingen von σ .

2. Messung des Kriech- bzw. Fließverhaltens

Für diese Messung wird an die Probe eine konstante Spannung σ angelegt und die hierbei erzielte Dehnung ε als Funktion der Zeit t gemessen (Abbildung 3b). Das Polymere dehnt sich zunächst rasch, dann immer langsamer aus, es „kriecht“ [3].

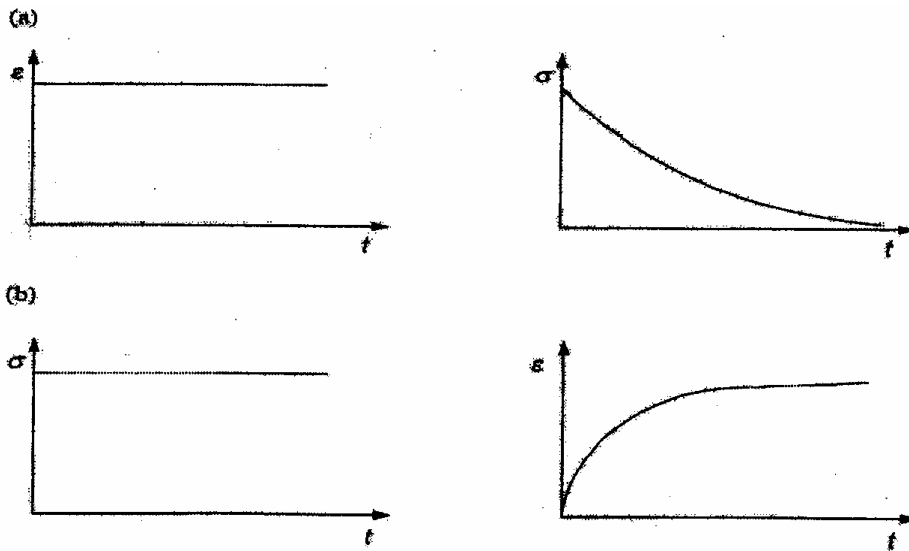


Abbildung 3: Viskoelastisches Verhalten einer Probe (a) unter konstanter Dehnung und (b) konstanter Spannung [3].

3 Zug-Dehnungs Experiment

Das Verhalten eines Polymeren gegenüber einer äußeren mechanischen Einwirkung kann über einen Zug-Dehnungs Versuch erfolgen. Dabei wird an die Probe eine Spannung angelegt und die erzeugte Dehnung gemessen (Abbildung 4).

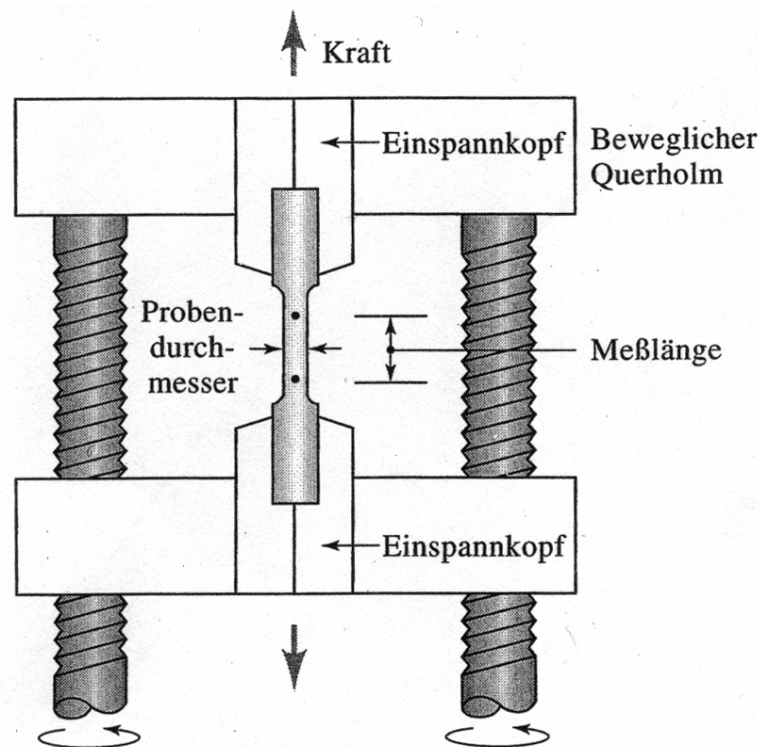


Abbildung 4: Messaufbau des Zugversuchs [1].

Die Unterteilung des Elastizitätsverhaltens eines Polymeren in energieelastisch, entropieelastisch und viskoelastisch stellt eine sehr grobe und theoretische Klassifizierung dar. Bei realen Polymeren ist ein fließender Übergang zwischen diesen Elastizitäten vorzufinden. So weisen Polymere für gewöhnlich bei sehr kleinen Dehnungen ein energieelastisches Verhalten auf und gehen bei größeren Dehnungen z.B. in eine Viskoelastizität über. Eine andere Möglichkeit eines drastischen Wechsels im mechanischen Verhalten kann durch eine Temperaturveränderung erfolgen (siehe Kapitel 3.2). Um diesen beiden Punkten Rechnung zu tragen, wird in Kapitel 3.1 ein typisches Zug-Dehnungs Diagramm und in Kapitel 3.2 die Temperaturabhängigkeit eines Polymeren diskutiert.

3.1 Zug-Dehnungs Diagramm eines Polymeren

Die Auftragung der Spannung gegen die Verzerrung ergibt typischerweise für Polymere ein Diagramm, wie es in Abbildung 5 zu finden ist. Diesem Diagramm sind sehr viele Informationen zu entnehmen. Neben verschiedenen Punkten und Bereichen, welche eine Charakterisierung der Polymeren ermöglicht, kann auch die Energie bestimmt werden, die notwendig ist um das Polymer zu zerreißen. Die Fläche unter der Kurve entspricht der Energie [1], [4].

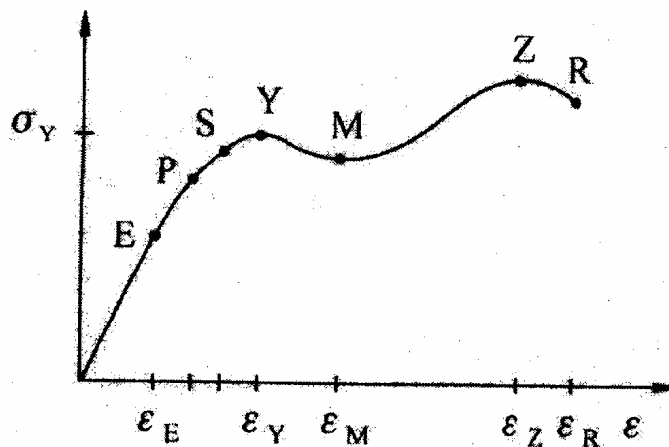


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer Zug-Dehnungs Kurve [4].

Bereich Ursprung bis E:

Im Bereich zwischen dem Ursprung und dem Punkt E gilt das Hookesche Gesetz. Die Zugspannung ist der Dehnung proportional. Die Polymere nehmen bei einer langsam vorgenommenen Entlastung wieder ihre ursprüngliche Form an. Die Dehnung durchläuft mit abnehmender Spannung die gleichen Werte wie bei zunehmender Spannung.

Bereich E bis S:

Oberhalb der Elastizitätsgrenze E führen innere Umlagerungen nach der Entspannung zu einer bleibenden Formveränderung. Der Proportionalitätspunkt P gibt an, dass die Polymerprobe eine bleibende Dehnung von 0,01 % aufweist. Eine bleibende Dehnung von 0,2 % heißt technische Streckgrenze. Sie wird im Punkt S erreicht.

Bereich S bis M:

Wird die Spannung über die Streckgrenze hinaus erhöht, so wächst die Dehnung deutlich stärker als die Spannung. Die Zugspannung erreicht im Punkt Y („Yield-Punkt“ mit der Yield-Spannung bzw. -Dehnung) ein relatives Maximum und wird dann sogar kleiner. Spröde Polymere reißen an dieser Stelle.

Bei den „zähen“ Polymeren brechen an dieser Stelle die van-der-Waals Bindungen auf. Die Kettensegmente richten sich parallel aus (Abbildung 6). Das Polymer beginnt zu fließen, wodurch eine Einschnürung des Probenkörpers bedingt ist (Abbildung 7). Der Yield-Punkt wird deshalb auch Fließpunkt genannt.

Oberhalb des Yield-Punktes nimmt die Verformung des Polymers zu. Die Spannung sinkt ab oder bleibt konstant. Wird die Spannung kleiner, so spricht man von einer Spannungsweichmachung (Punkt M).

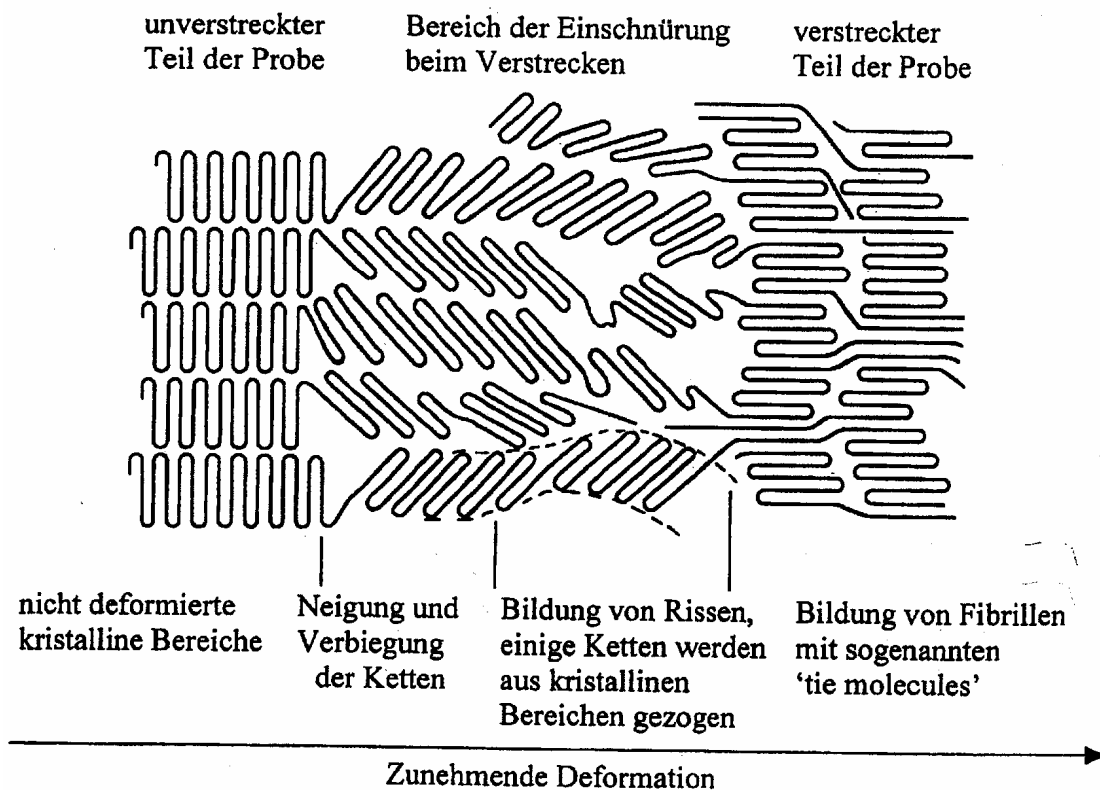


Abbildung 6: Mechanismus der Umorientierung kristalliner Bereiche während des Fließprozesses [3].

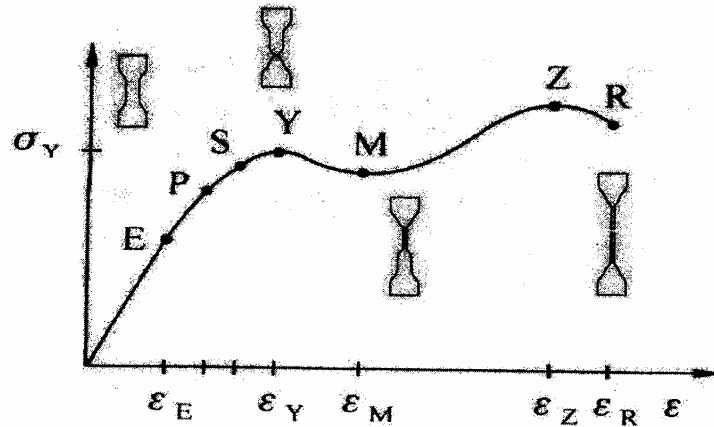


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Spannungs-Dehnungs Verhaltens eines teilkristallinen Polymeren und entsprechende Änderungen der Probendimensionen [3], [4].

Bereich M bis R:

Nach vollständiger Ver Streckung steigt die Spannung wieder an und erreicht im Punkt Z die höchste Dehnung (Zugdehnung ϵ_Z), die das Material gerade noch aushält, bevor es reißt. Das passiert im Punkt „R“. σ_R heißt deshalb Reißfestigkeit. ϵ_R ist die Reißdehnung. Einige Werte für σ_R und ϵ_R sind in Tabelle 4 angegeben. Die Zerstörung des Probenkörpers ist auf Kettenriß und Abgleiten benachbarter Ketten zurückzuführen (Abbildungen 6 und 7) [3], [4].

Tabelle 4: Reißfestigkeiten und Reißdehnung verschiedener Polymere [4].

Polymer	$\sigma_R / (10^7 \text{ N/m}^2)$	$\epsilon_R / \%$
Polyethylen (LD)	1,0	800
Polyethylen (HD)	3,0	600
Polypropylen	3,3	400
Polystyrol	5,0	2,5
Poly(vinylchlorid)	5,0	30
Nylon 6.6	8,0	200
Epoxid-Harz	5,5	5

Der Bruch des Probenkörpers kann auf sehr unterschiedliche Arten erfolgen, es existieren vier Bruch-Grundtypen. Beim spröden Bruch, der z.B. bei Glasern auftritt, findet kein Fließen statt. Der Bruch erfolgt unmittelbar nach Überschreiten der Proportionalitätsgrenze P. Bei einem zähen Bruch fließt das Material eine Zeitlang, bevor es bricht. Man spricht dann von plastischen Materialien. Je nach der Größe des E-Moduls wird zudem zwischen harten und weichen Materialien unterschieden. Ein Polymer heißt hart, wenn E groß ist und weich, wenn E klein ist. Typische Spannungs-Dehnungs-Kurven für diese Bruchgrundtypen sind in Abbildung 8 skizziert [4].

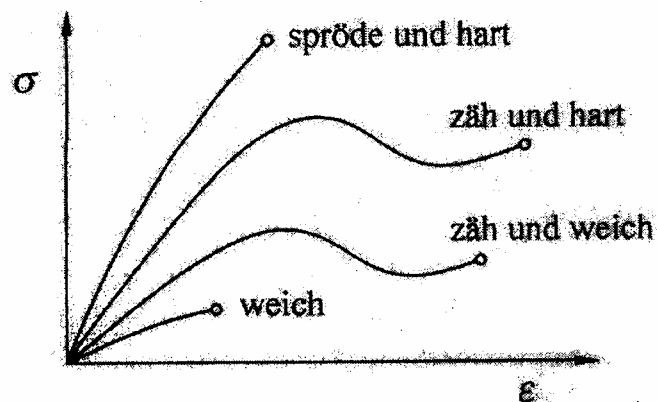


Abbildung 8: Die Spannungs-Dehnungs Kurven der vier Grund-Materialtypen [4].

3.2 Temperaturabhängigkeit der Elastizität eines Polymeren

Am Beispiel von Polyvinylchlorid (Abbildung 9) kann man zeigen, dass die Elastizität eines Polymeren sehr stark von der Temperatur abhängig ist. Bei genügend tiefen Temperaturen verhält sich jedes Polymer spröde, es tritt somit kein Fließen ein, weil es schon vor dem Yield-Punkt gebrochen ist. Verlässt man den Temperaturbereich von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und geht über zu -20 bis $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, so wird PVC immer weicher und zäher. Der Fließpunkt (Y) ist in diesem Bereich stark ausgeprägt, wodurch die Dehnung stark zunimmt und die Zugspannung deutlich abnimmt. Da es sich immer noch um relativ niedrige Temperaturen handelt, wird dieser Prozess auch „kaltes Fließen“ genannt. Steigt die Temperatur weiter auf $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ an, gibt es keinen Yield-Punkt mehr. PVC ist dann weich und verhält sich gummiartig [4].

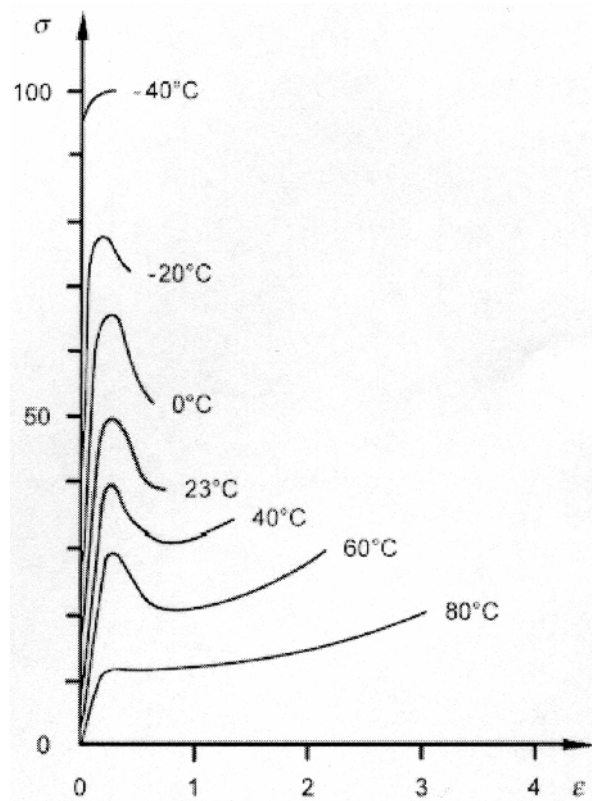


Abbildung 9: Zug-Dehnungskurven von Polyvinylchlorid bei verschiedenen Temperaturen [4].

4 Aufgaben

- 4.1 Nehmen Sie für vier verschiedene Geschwindigkeiten (zwischen 100-500 mm / min) Zug-Dehnungskurven auf. Für jede Geschwindigkeit müssen jeweils vier Kurven aufgenommen werden.
- 4.2 Bestimmen Sie für alle aufgenommenen Kurven die Elastizitätsmoduln E .
- 4.3 Bestimmen Sie für alle aufgenommenen Kurven die Spannungen am Yield-Punkt, an der unteren und oberen Fließgrenze und am Reißpunkt.
- 4.4 Untersuchen Sie die Abhängigkeit der unter 4.3 bestimmten Werte von der Streckgeschwindigkeit.
- 4.5 Bestimmen Sie für alle aufgenommenen Kurven die Energie, die notwendig war, um den Probenkörper zu zerreißen.

5 ***Literatur***

- [1] Donald R. Askeland, Materialwissenschaften, Grundlagen-Übungen-Lösungen, Spektrum Verlag; 1996
- [2] CD Römpp Chemie Lexikon - Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995
- [3] Bernd Tieke, Makromolekulare Chemie, VCH, 1997
- [4] M.D. Lechner, Makromolekulare Chemie, Dritte überarbeitete und erweiterte Auflage, Birkhäuser Verlag, 2003