

3te Vorlesung MCII

Mechanische Eigenschaften

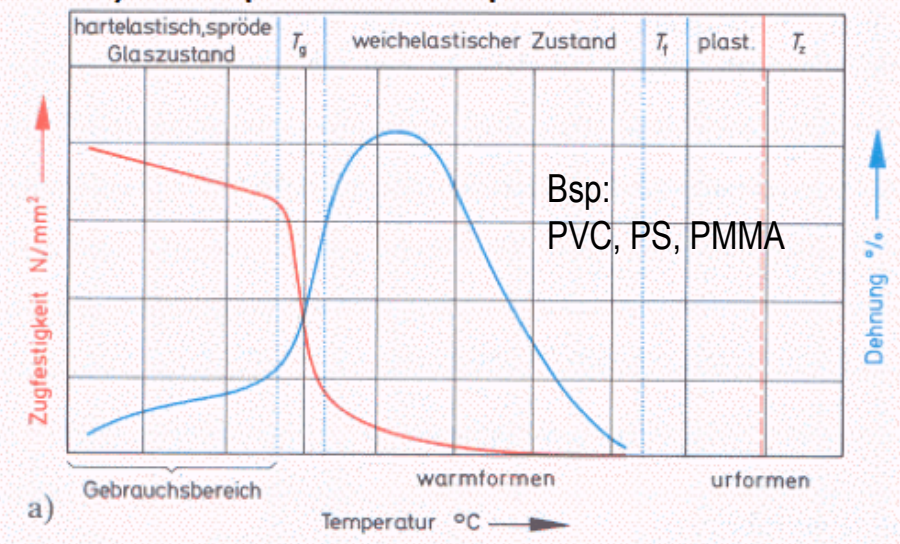
HOOKSches Gesetz

Rheologie

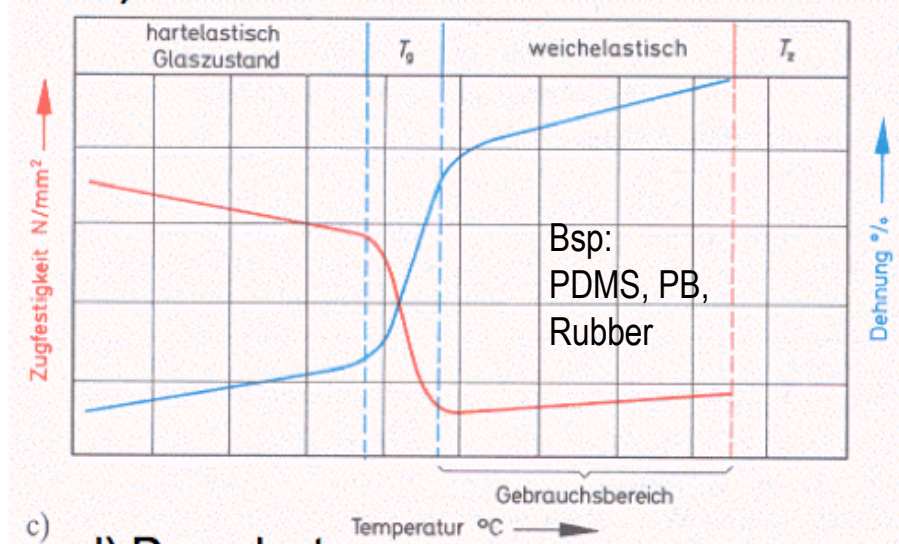
Einfluß der Polymerstruktur auf Werkstoffeigenschaften

Thermisches Verhalten: Zusammenfassung

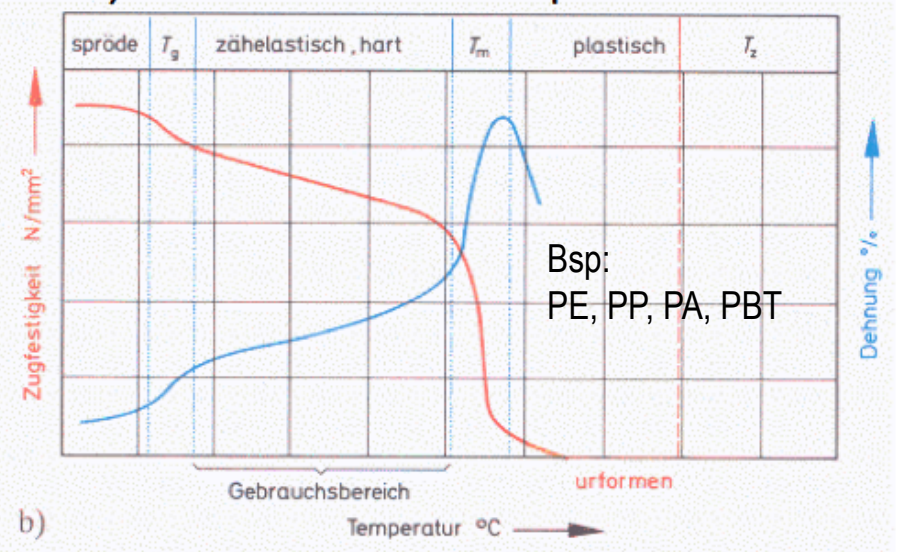
a) amorphe Thermoplaste



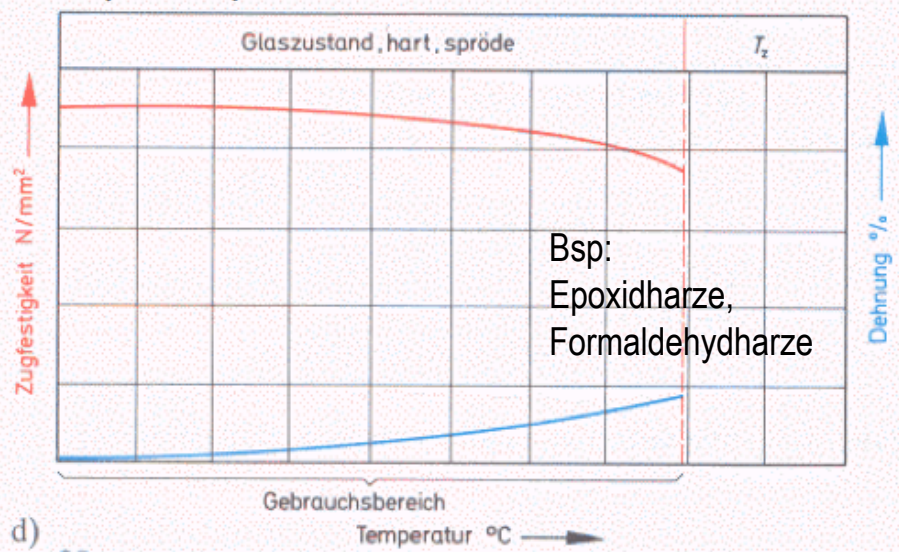
c) Elastomere



b) teilkristalline Thermoplaste



d) Duroplast



Mechanische Eigenschaften

Werkstoffeigenschaften:

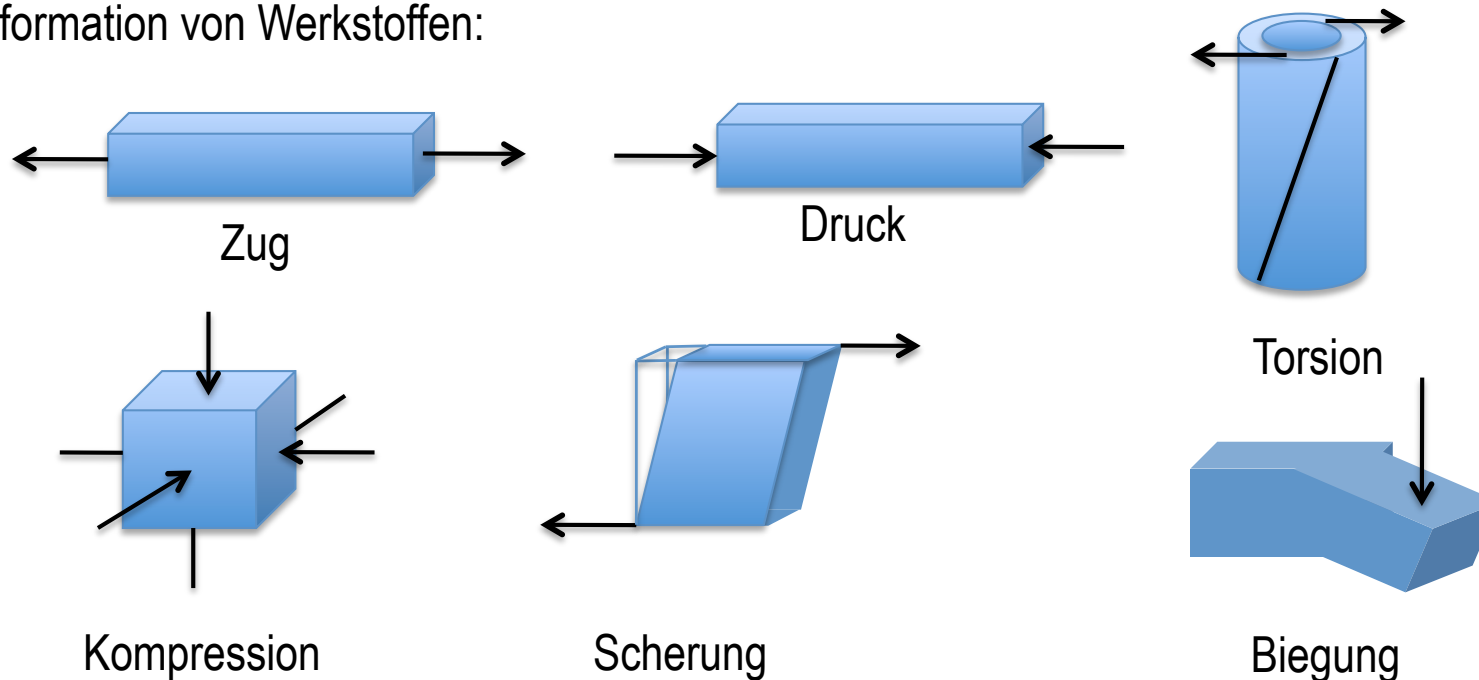
Elastizität: reversible Verformung in Ausgangsform nach Entlastung

Plastizität: irreversible Verformung, Formbeibehaltung nach Entlastung

Sprödigkeit: kaum Verformung, plötzlicher Bruch unter Belastung

Zähigkeit/Duktilität: allmähliche Bruchbildung nach großer plastische Verformung unter Belastung

Deformation von Werkstoffen:



Zug/ Dehnung:



Zug bewirkt positive Längenänderung (Dehnung)

→ linear: Gültigkeit **HOOKSches Gesetz**

$$\sigma = \varepsilon \cdot E$$

d.h.: Zug (Spannung) und rel. Längenänderung sind linear proportional (siehe Feder)

Spannung = Verhältnis zwischen wirkender Kraft auf die Fläche: $\sigma = \frac{F}{A}$ $[\sigma] = \frac{N}{m^2}$

Dehnung = Längenänderung (Ende-Anfang) zur Ausgangslänge: $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$

E = Elastizitätsmodul (Proportionalitätsfaktor zwischen Zug (Spannung) und rel. Längenänderung)

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F}{A} \cdot \frac{l}{\Delta l}$$

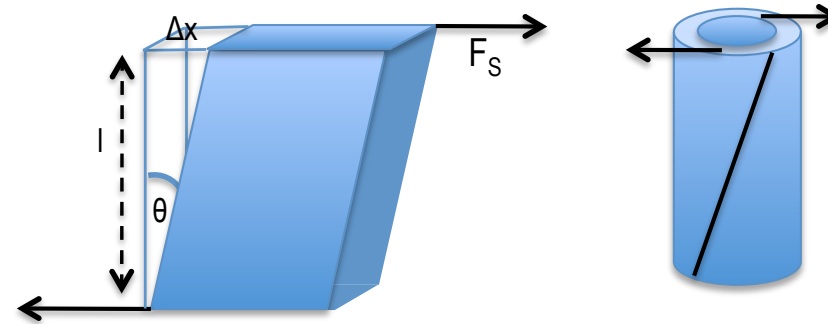
Obergrenze für E-Modul ↑: hohe Bindungsstärke, hohe Bindungsdichte
 $E = 1000 \text{ GPa}$

Untergrenze für E-Modul ↓: schwach gebundene Atome
 $E \approx 1 \text{ GPa}$

Scherung/ Kompression:

•Scher-/Schubspannung:

Scherverformung eines Körpers aufgrund einer gegen-parallel Kraft zur parallelen Fläche



A

$$\tau = \frac{F_s}{A} \quad \underbrace{\theta = \tan \theta}_{\text{kleine Winkel}} = \frac{\tau}{G} = \frac{\Delta x}{l}$$

Scher-/Schubspannung = Scherkraft proportional zur Fläche

Gleit-/Schub-/Torsionsmodul G = Proportionalitätskonstante zwischen Schub/Gleitspannung unter Berücksichtigung des Scherwinkels

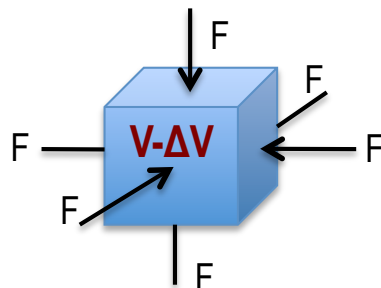
→ HOOKSCHES GEsETZ:

$$\tau = G \cdot \theta$$

•Kompression:

Volumenänderung unter Einwirken allseitigen Drucks

Ereignis: reversible Dichteänderung (elast. Verformung)



Druck (allseitig)

$$p = \frac{F}{A}$$

Volumenänderung

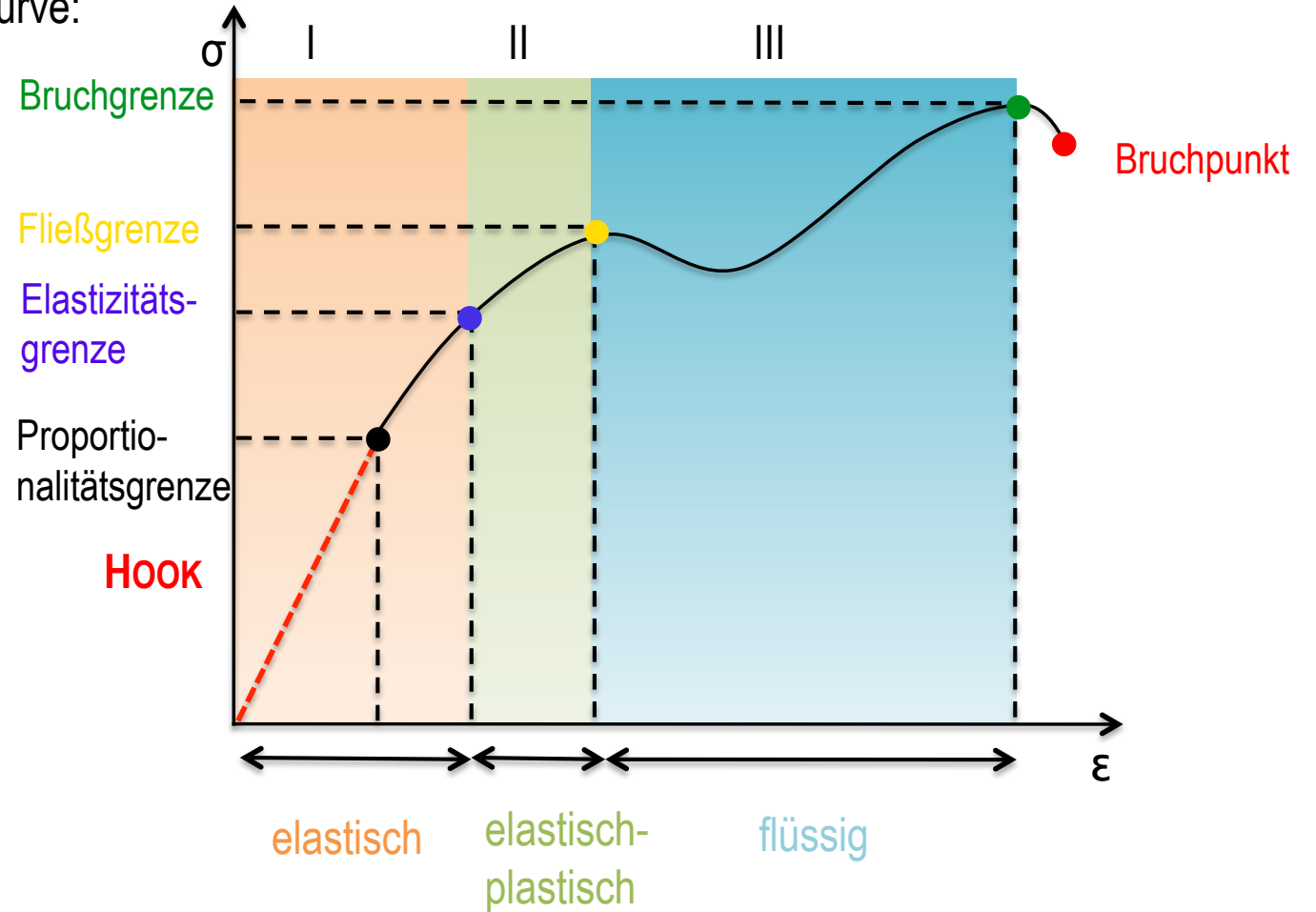
$$\delta = \frac{\Delta V}{V}$$

→ HOOKSCHES GEsETZ:

$$p = -K \cdot \delta$$

K = Kompressionsmodul

Spannungs-Dehnungs-Kurve:



I: linear-elastischer Bereich

reversible Verformung, HOOK: Dehnung ϵ proportional Spannung σ

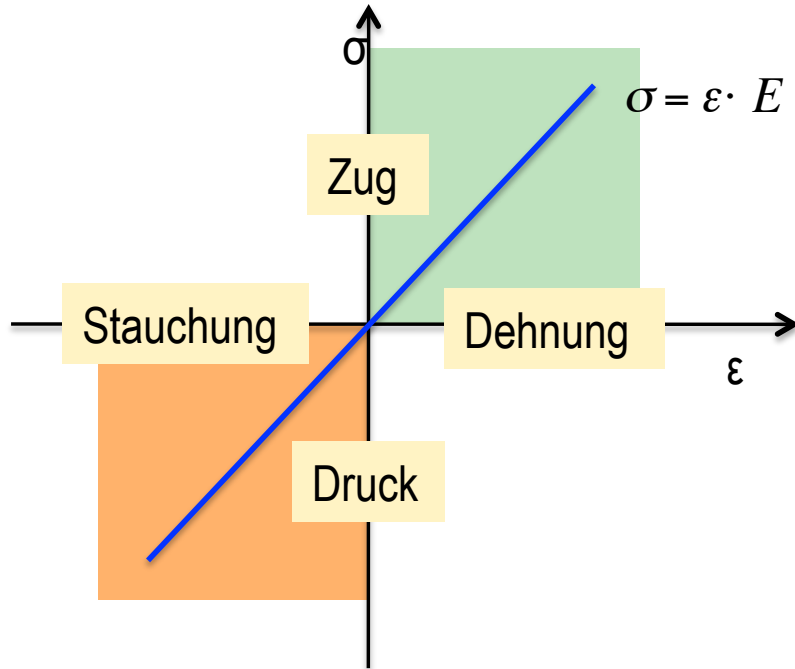
II: nicht-linearer elastischer Bereich
= viskoelastischer Bereich

(noch) reversible/elastische Verformung,
Dehnung ϵ nicht mehr proportional Spannung σ

III: Fließbereich

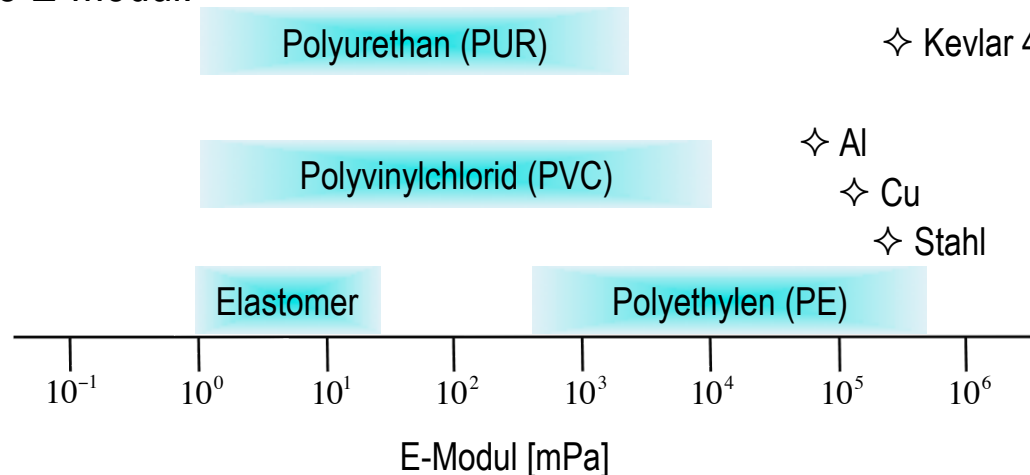
irreversible Verformung

Zusammenfassung Hooksches Gesetz:



- Linearität zwischen:
 - Spannung ϵ und Längenänderung $\Delta l/l$
 - Kraft F und Δl
- reversible Stauchung/Dehnung
- Steigung der Geraden bestimmt elastischen Eigenschaften des Körpers
 - kleine Steigung: elastisch weich
 - große Steigung: elastisch hart
 - (E-Modul)

Beispiele E-Modul:



Zugmodul variiert je nach Struktur über mehrere Größenordnungen

Theoretischer Grenzfall Hooksches Gesetz:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

η = dynamische Viskosität

τ = Scherspannung

$\dot{\gamma}$ = Schergeschwindigkeit

Gültigkeit: für Newtonsche Flüssigkeiten bzw. sehr kleinen Fließgeschwindigkeiten der Schmelze

• Newtonsche Flüssigkeiten → linear-viskoses Verhalten

Bsp.: Wasser, Luft

• Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten → Viskoelastisch

Eigenschaften Festkörper (Elastizität) + Eigenschaften Flüssigkeit (Fließverhalten)

Bsp.: Leim, Ketchup, Blut

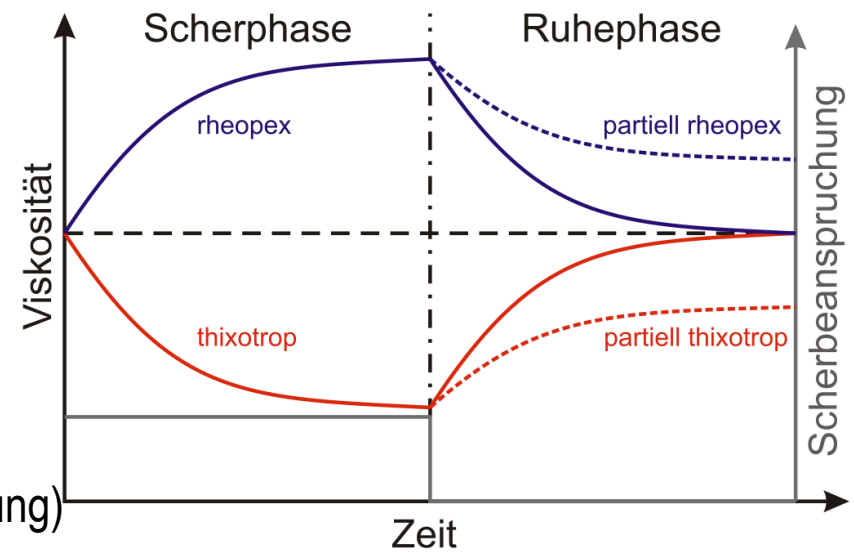
-kurzzeitige Krafteinwirkung: elastisch abfedern

-Langzeitkrafteinwirkung: wegfließen

Viskoelastizität

- Zeitabhängig:
 - zeitl. Viskositätsänderung bei konst. Scherbeanspruchung

Thixotropie: Abnahme η mit Dauer (Joghurt);
 Rheopexie: Zunahme η mit Belastungsdauer (Gipslösung)



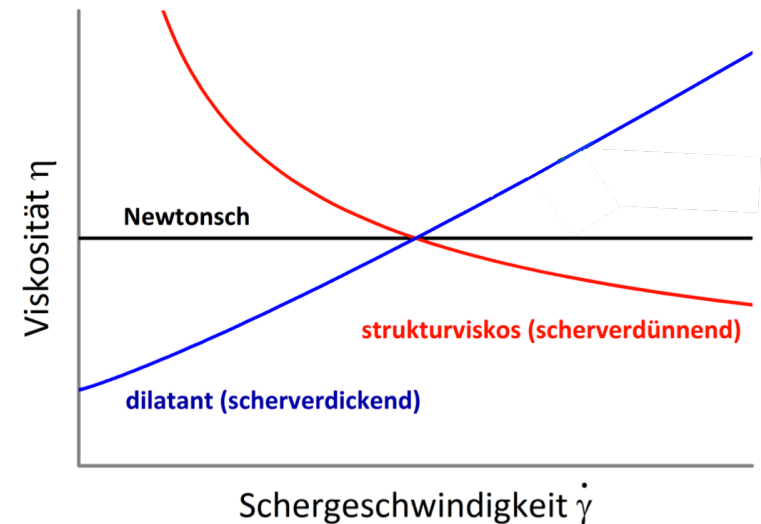
- Schergeschwindigkeitsabhängigkeit:
 - Viskositätsänderung unter Scherbeanspruchung

Strukturviskos:

- Viskositätsminderung unter Zunahme der Schergeschwindigkeit = Scherverdünnend
- oft Fließgrenze vorhanden; Scherspannung unter der Schmelze elastisch ist (HOOK)
- oft Nullviskosität vorhanden; Viskosität bei Schergeschwindigkeit = 0
- Bsp.: Polymerschmelzen, Dispersionen

Dilatanz:

- Viskositätsanstieg unter Zunahme der Schergeschwindigkeit
- Bsp.: Stärkesuspension

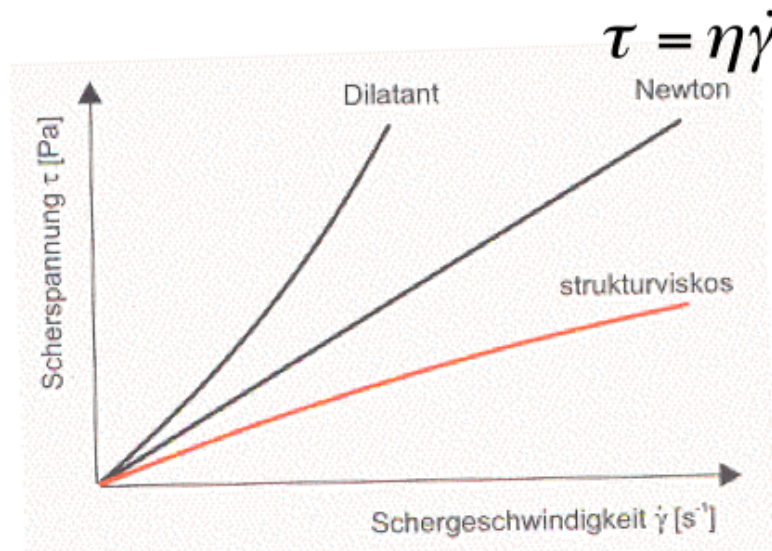
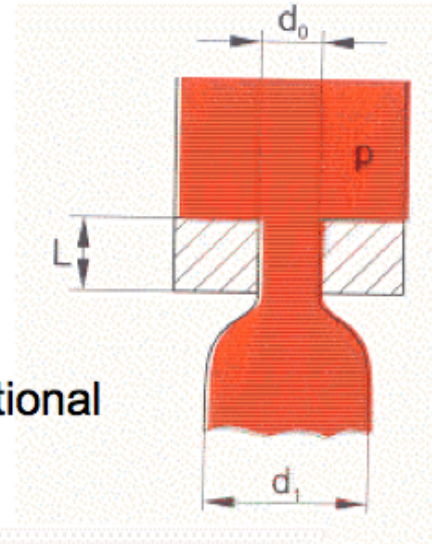


Fließverhalten von Kunststoffschmelzen, Rheologie

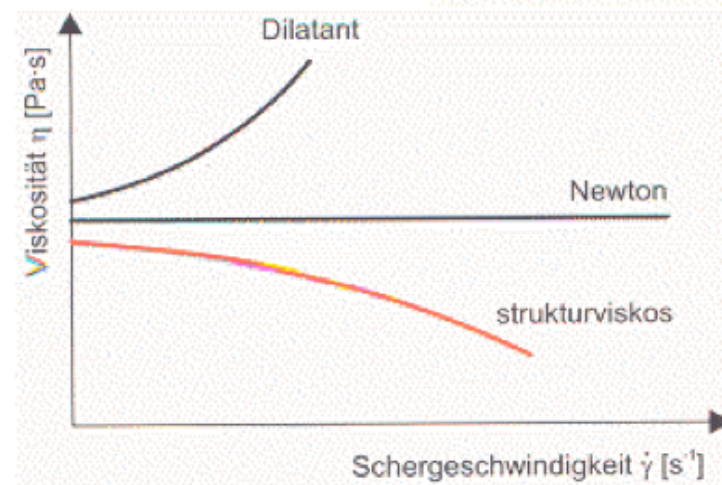
Pressen einer Polymerschmelze durch eine Düse:

Bei Durchpressdruck p resultiert Durchsatz m an Polymer

Bei Druckerhöhung zu $10 p$ resultiert ein Durchsatz von $\gg 10 m$!
D.h. Scherspannung und -geschwindigkeit sind nicht mehr proportional



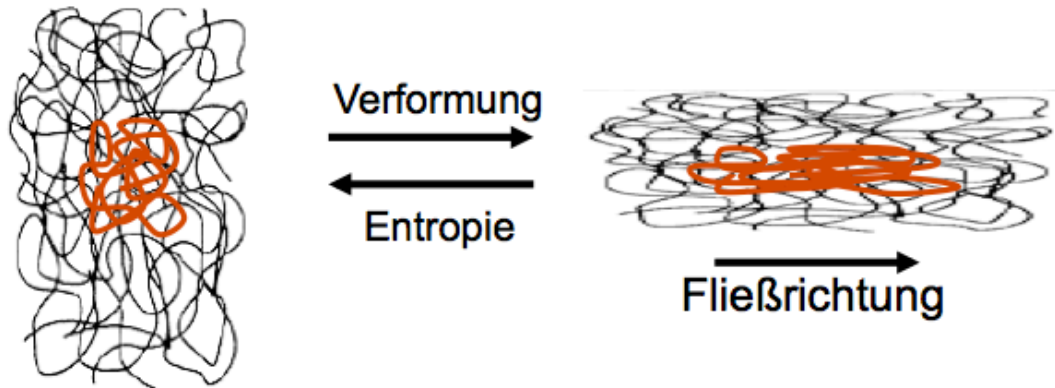
Viskositätskurve:



τ Schub-/Scherspannung [Pa]; η Viskosität [Pa s]; γ Schergeschwindigkeit [1/s]

Fließverhalten von Kunststoffschmelzen, Rheologie

Strangaufweitung: $d_1 > d_0$: **Entropie-elastisches Verhalten**



statistisches Knäuel

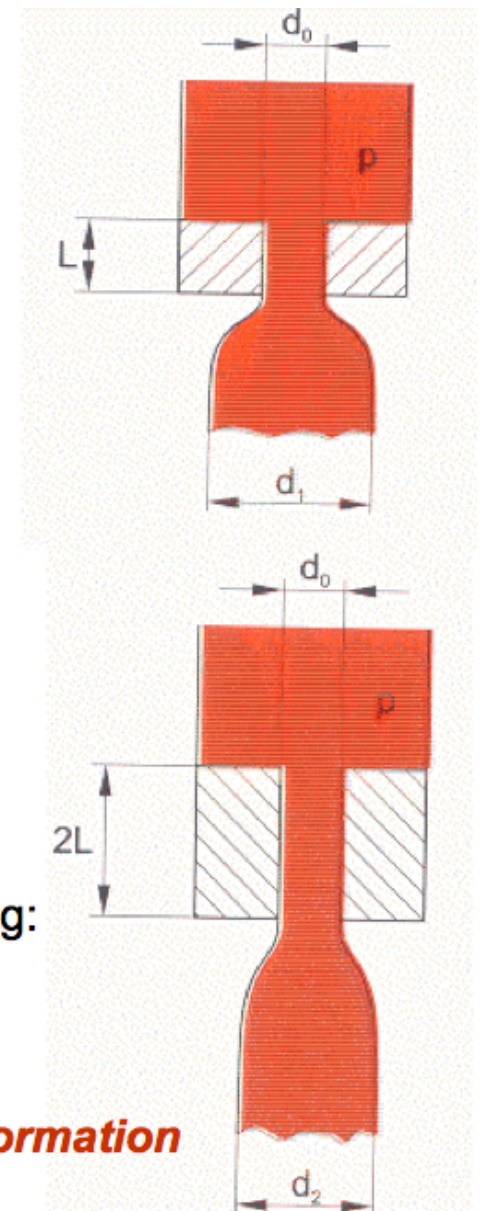
Verdopplung der Düsenlänge bei gleichem Durchsatz:

$$d_1 > d_2 > d_0$$

Strangaufweitung ist von der Düsenlänge (=Zeit der Verformung) abhängig:

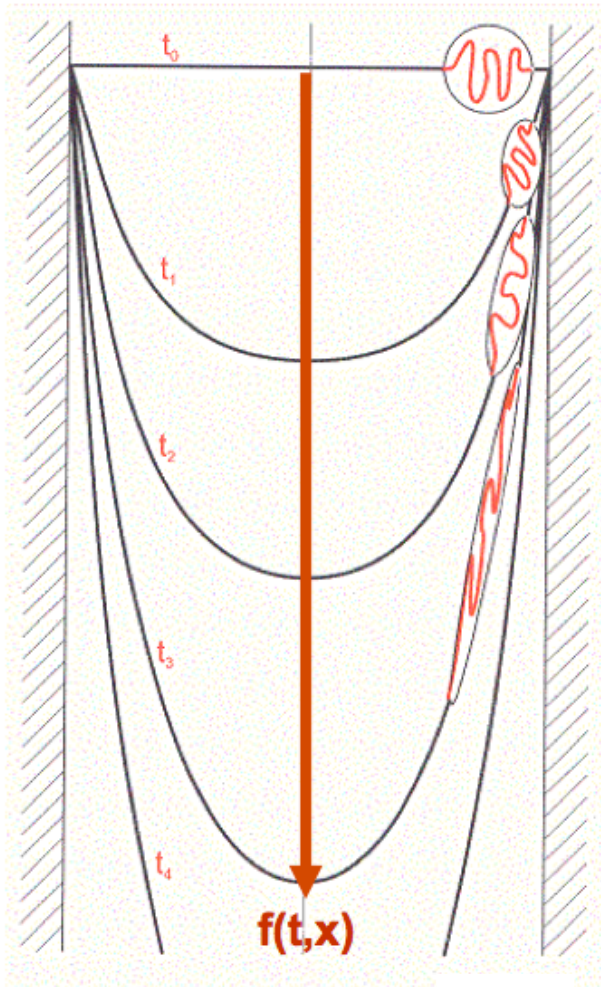
Viskoelastisches Verhalten von Polymerschmelzen

Zeitabhängige Kopplung von viskosem Fließen und elastischer Deformation

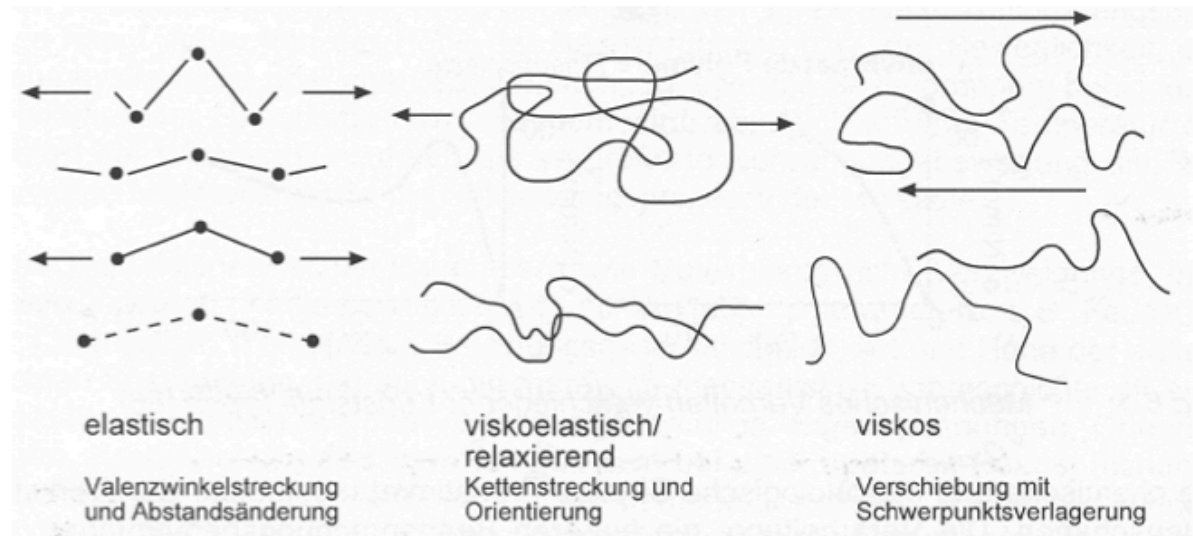


Verformungsverhalten von Polymeren

Orientierung bei Scherung



Molekulares Bild des Verformungsverhaltens von Polymeren

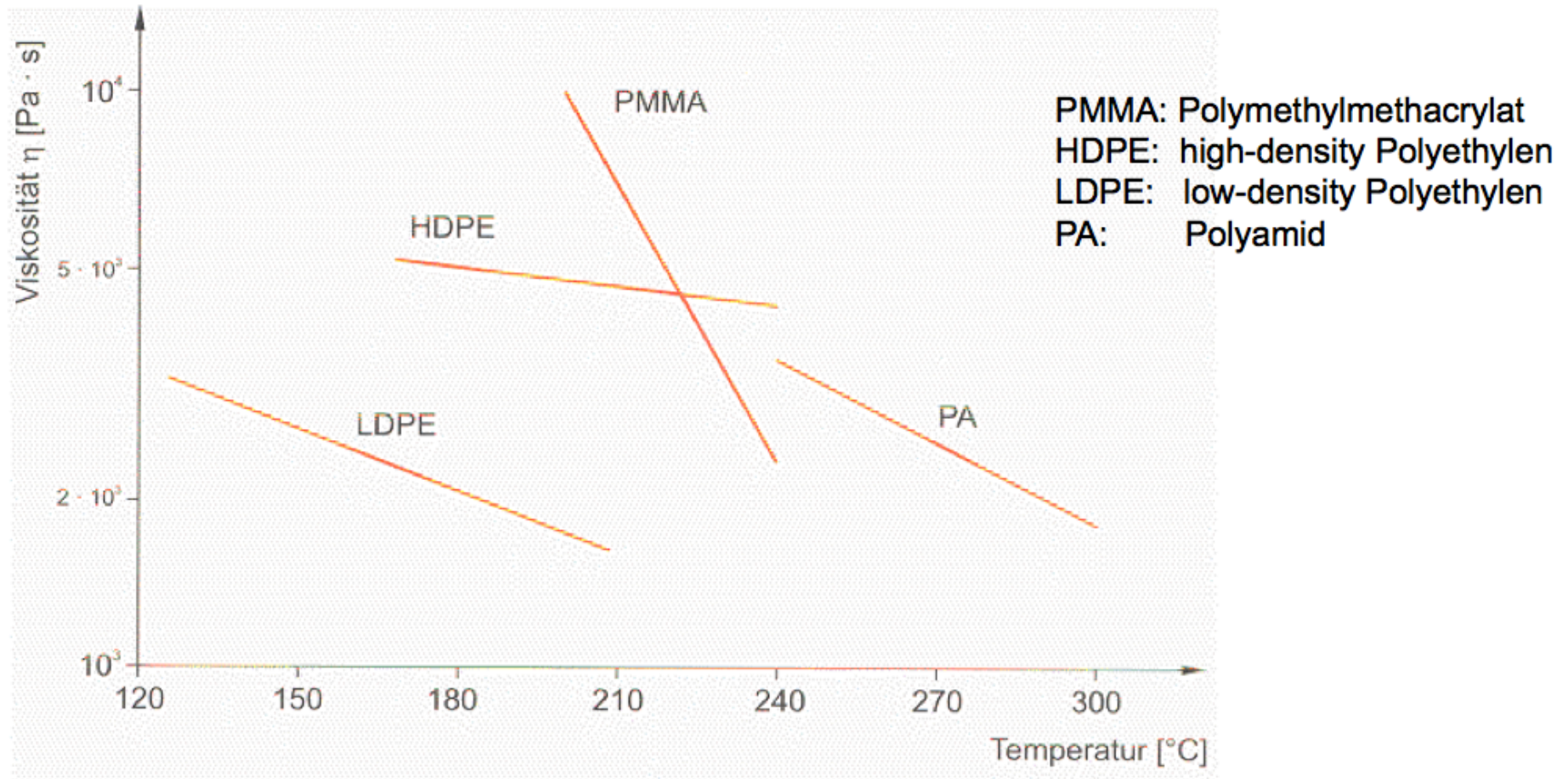


Fließverhalten von Kunststoffschmelzen, Rheologie

Starke Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Thermoplastschmelzen wichtiger Polymere



hilfreich bei der Verarbeitung



Energieelastizität:

= interatomare/intermolekulare Abstandsänderung

• für $T < T_G \rightarrow$ thermisch eingefrorener Zustand
(linear-elastisches) Hook'sches Gesetz:

$$\sigma = \varepsilon_e E \quad \text{bzw.} \quad \tau = \theta_e G$$

\rightarrow Steigung der Kraft-Abstandskurve im GW-Bereich bestimmt elastische Konstante E bzw. G

va. Belastung von Sekundärbindungen zwischen Ketten

(entspricht elastischen Verhalten von Metallen)

Entropieelastizität:

= reversible Molekülstreckung

• für $T > T_G \rightarrow$ thermische Lösung der zwischenmol. Bindungen

- bei kleinen Verformungen linear-elastisch

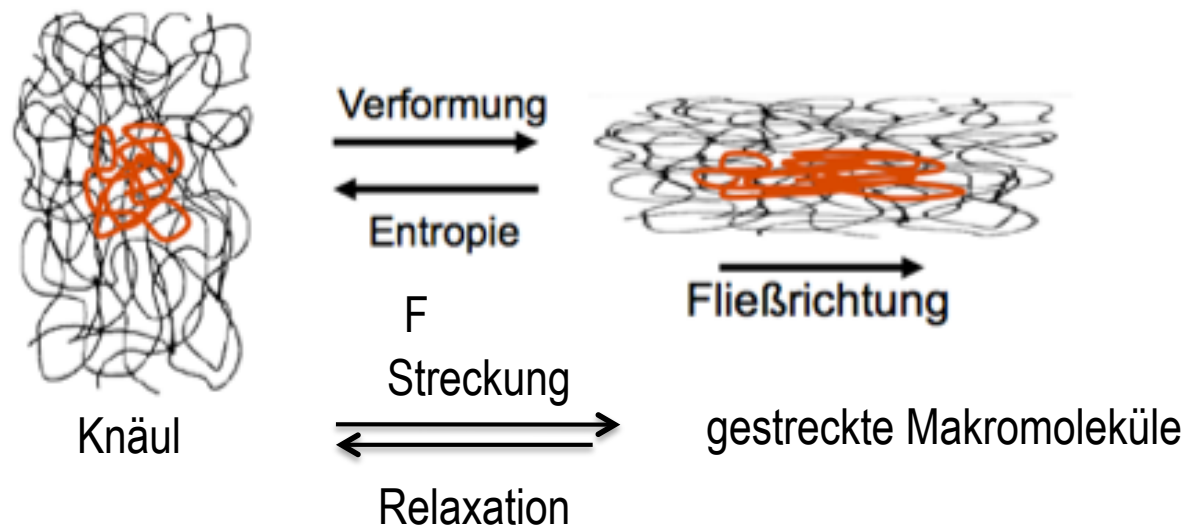
- bei größeren Verformungen:

$$\sigma = \varepsilon_e E(\sigma) \quad \text{bzw.} \quad \tau = \theta_e G(\tau)$$

Begrenzung durch Primärkräfte

Rückstellkraft: Entropieminderung

elastische Konstante: Widerstand gegen reversible Molekülstreckung



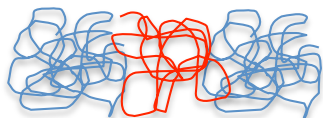
Z.: Thermisch-Mechanisches Verhalten



Thermoplaste

$T_G > RT$
 Verarbeitung/
 Formgebung T
 → Recycling

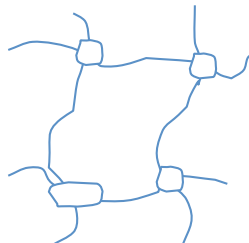
Struktur:
 lineare Vernetzung



Thermoplastische Elastomere

$T_G < RT$ und $T_G > RT$
 Verarbeitung/
 Formgebung
 -Entropieelastisch
 → Recyclebar

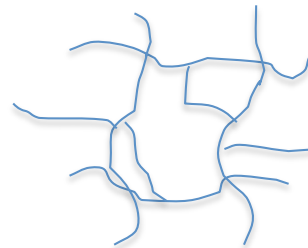
Struktur:
 physikalische Vernetzung



Elastomere

$T_G < RT$
 -Entropieelastisch

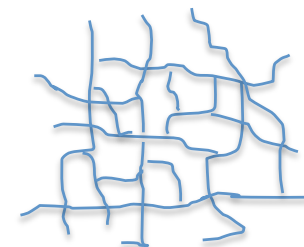
Struktur:
 chemische Vernetzung



Duromere

$T_G \gg RT$
 -Temperaturstabil
 -Chemikalienresistent

Struktur:
 stabile chemische Vernetzung



Einfluß der Polymerstruktur auf Werkstoffeigenschaften:

Molekulargewicht:

bei Polymeren M.Gewichtsverteilung (MMs unterschiedlich lang, je nach Prozess)

- PDI: stark von Polymerisationsart abhängig
 - Ionisch, Poly-addition, -kondensation: PDI eng
 - radikalisch: PDI breiter
- Beeinflussung PDI: c Monomere/Aktivatoren/gebild.Polymere, Temperatur, Druck
- Beurteilung Polymerer Werkstoff: MG-Verteilung gegen Polymerisationsgrad P_j (Zahlen- (n_j/N_0), Massenbezogene (m_j/M_0) Verteilung)
- enge Verteilung:
 - höhere Gleichmäßigkeit der Werte,
 - engeren therm. Erweichungsbereich
 - geringere Spannungsrissempfindlichkeit
 - bessere chem. Beständigkeit
- breitere Verteilung:
 - bessere Verarbeitung, da niedermol. MMs wie Schmierstoffe, wirken wie Weichmacher
 - Sprödigkeit sinkt
 - Erniedrigung Kristallisationsgrad (geringerer gleichmäßiger Aufbau)
- Bestimmung via Lösungsviskosimetrie, Schmelzindexbestimmung

Beeinflussung mechanische Eigenschaften Werkstoffe:

- Molgewicht:

M_w (g/mol)	Zugfestigkeit σ (N/mm ²)	Dichte ρ (g/cm ³)	Aggregatzustand
1400 – 10000	3 - 10	0,92 – 0,96	fest
250 – 1400	2	0,87 – 0,93	fest
70 – 240	–	0,63 – 0,78	flüssig
60	–	–	gasförmig

Eigenschaften für PE unterschiedl. Molekulargewichte bei RT

- MW↑; hohe Kettenlänge → Verschlaufung↑:
 - Verringerte Beweglichkeit, Viskosität↑ (Beeinflussung Verarbeitungstechniken Spritzgießen, Extrudieren, Blasgießen...)
 - verringerte Kristallitbildung, Erhöhung Amorphität → Dichte↓, Abrieb↓, E-Modul↓, Bruchdehnung↑

Netzkettenlänge:

- Anzahl Kettenglieder zwischen 2 Vernetzungspunkten
- enge Vernetzung:
 - hohe Steifigkeit
 - hohe Sprödigkeit
 - Chemikalienbeständigkeit

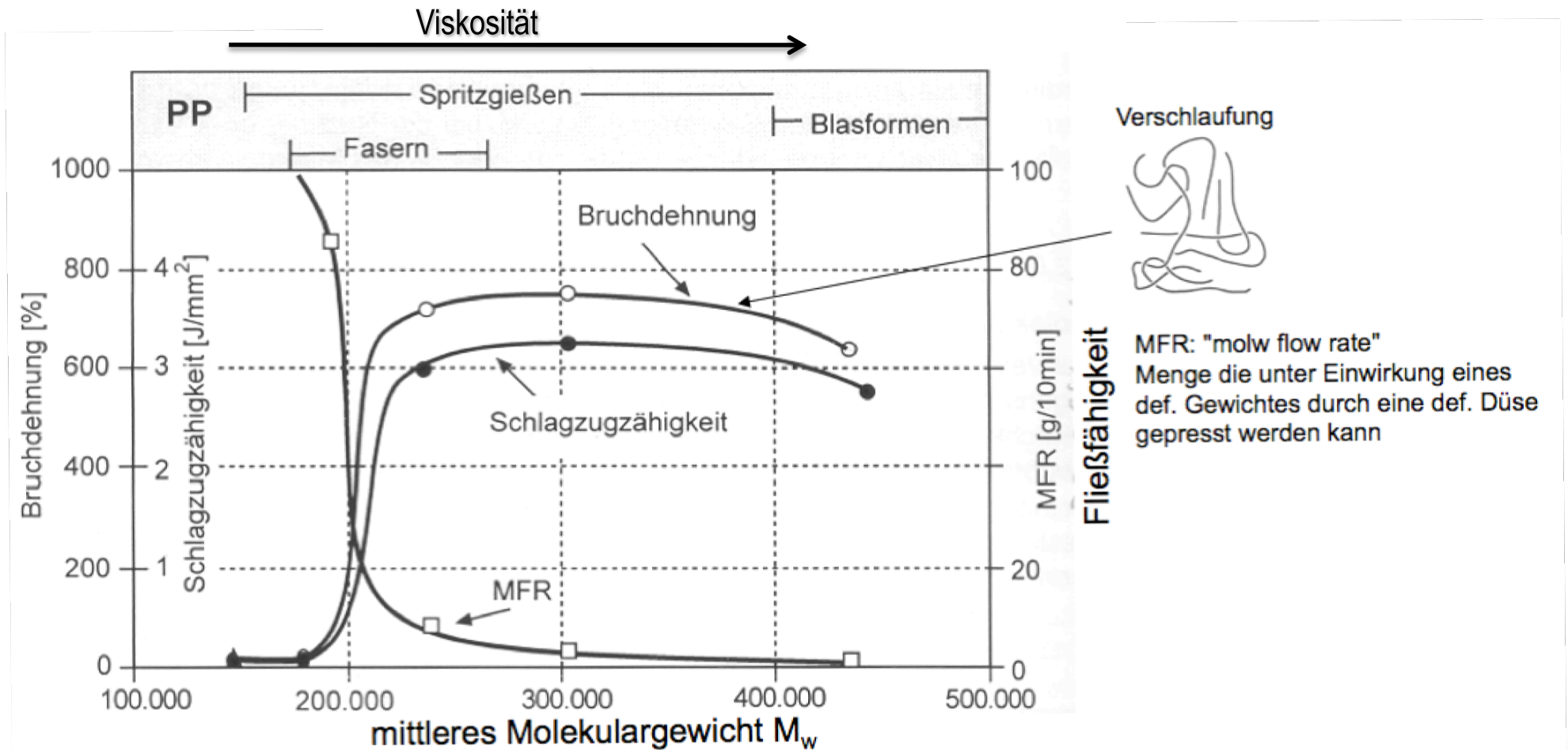
Seitenketten:

- Verringerung der Dichte im Polymer (siehe PE-HD vs PE-LD)
- Reduktion Kristallinität und Festigkeit
- Erhöhung Zähigkeit
 - Einflussnahme auf Viskosität und Schergeschwindigkeit

Materialtechnische Eigenschaften Werkstoffe

- Viskosität/Schergeschwindigkeit – Fließverhalten Kunststoffschmelze
- Dichte
- Formverhalten:
- E-Modul – Widerstand des Materials gegen elastische Verformung
- Zugfestigkeit – Werkstoffwiderstand gegen beginnende Bruchschnürung
- Bruchdehnung – Verformungsfähigkeit des Werkstoffs (die bleibende Verlängerung der Probe nach dem Bruch, bezogen auf die Anfangsmesslänge) = Duktilität
- Schlagzugfestigkeit – Absorptionsvermögen der Schlag-/Stoßenergie
- Abrieb – Materialverlust unter mechanischer Einwirkung (Reibung) = Verschleiß

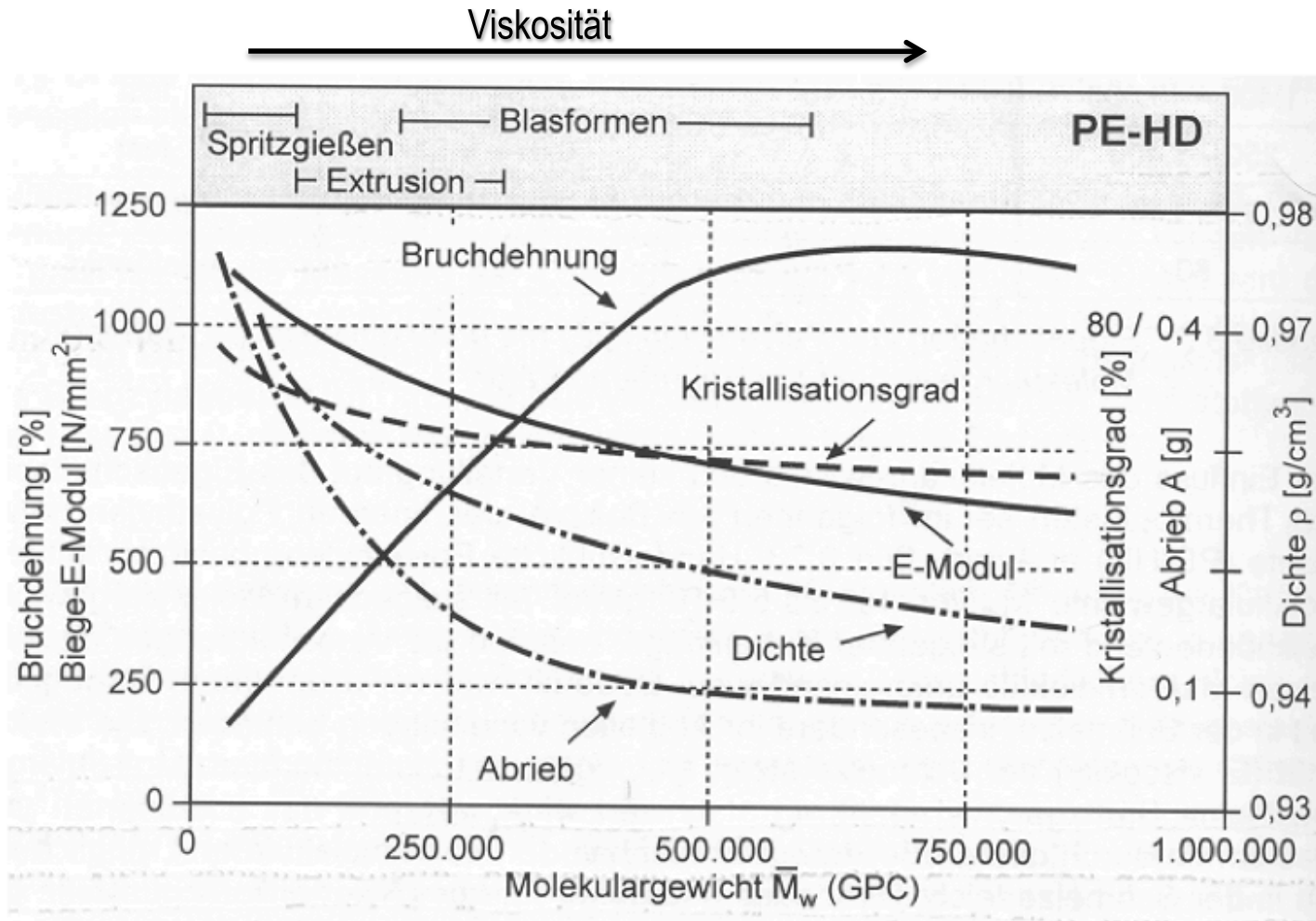
am Beispiel PP:



- längere Ketten: abrupter Abfall der Fließfähigkeit (schlechter Verarb.eig.)
- abrupter Anstieg Schlagzug (bessere Materialeig.)
- Zunahme Verschlaufungen (Max. der Bruchdehnung wegen Kettenriss)

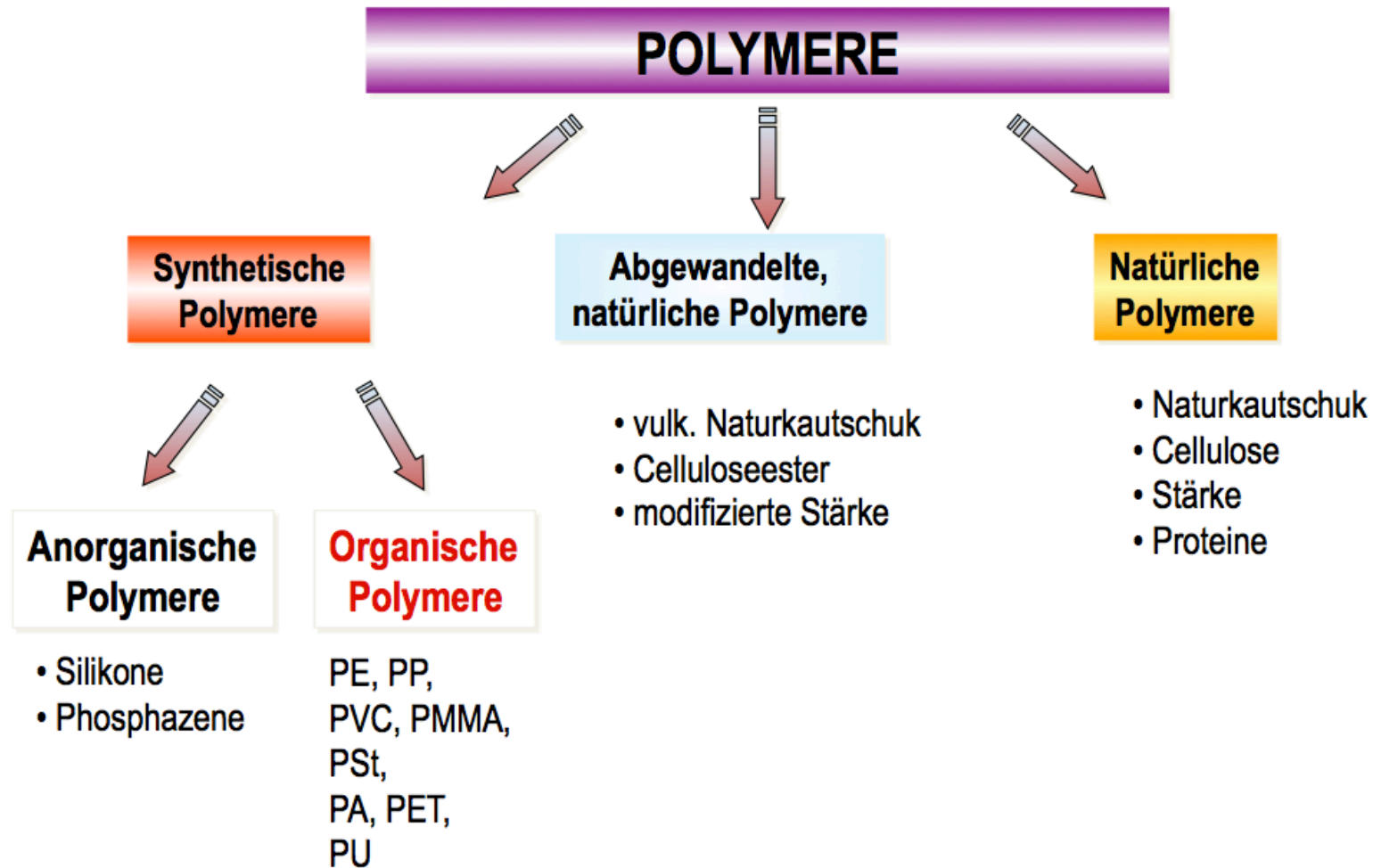
- M_w zur Einstellung der Eigenschaften v.a. bei Thermoplasten variabel
bei Duromeren, Elastomeren im Idealfall nur 1 MM vorliegend !

Beeinflussung Werkstoffeigenschaften am Beispiel linearen PE-HDs:

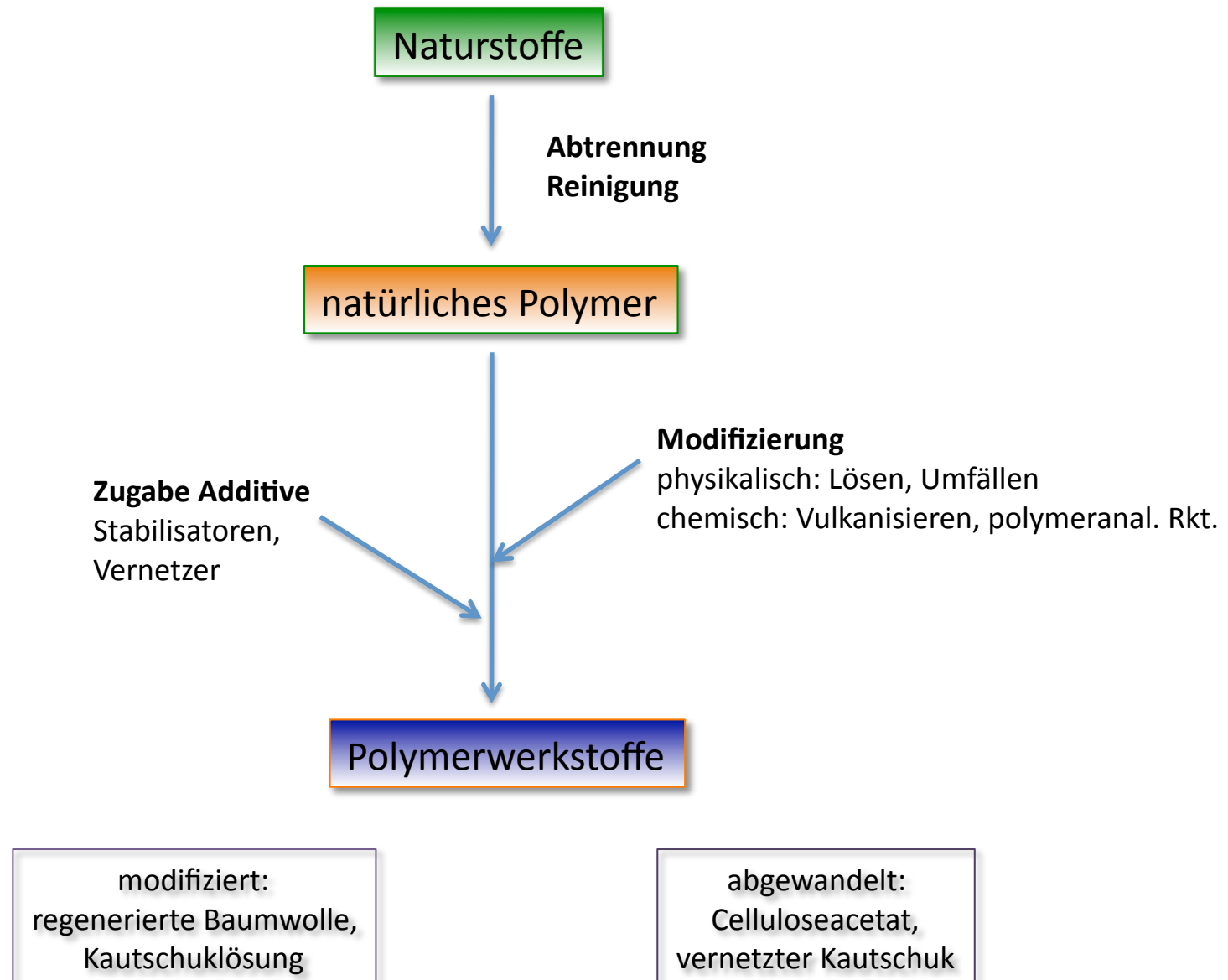


teilkristalliner Thermoplast

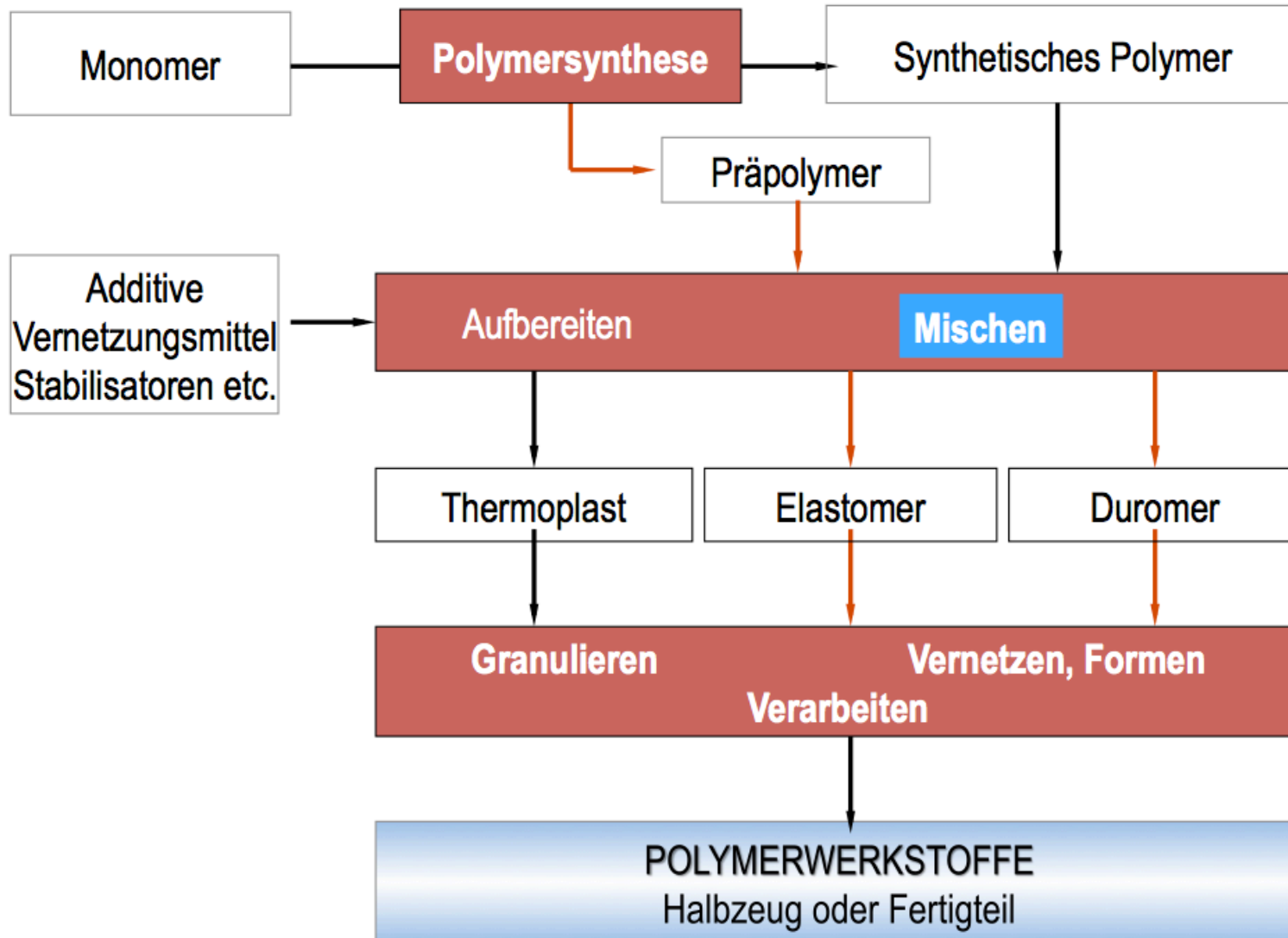
Einteilung nach Herkunft



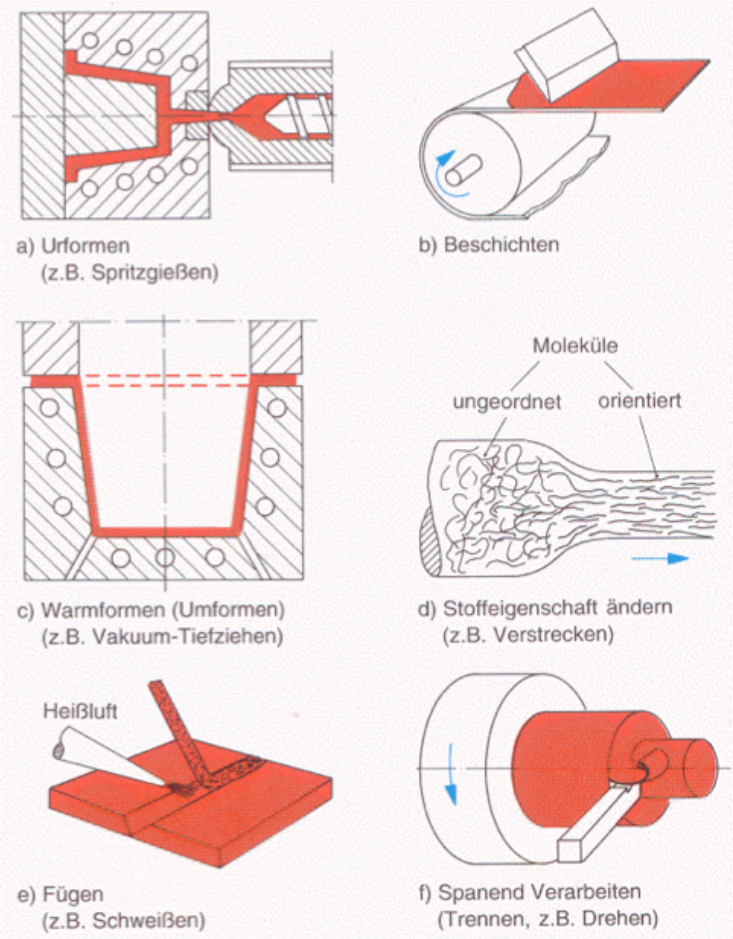
Verarbeitung Polymere



Verarbeitung Polymere

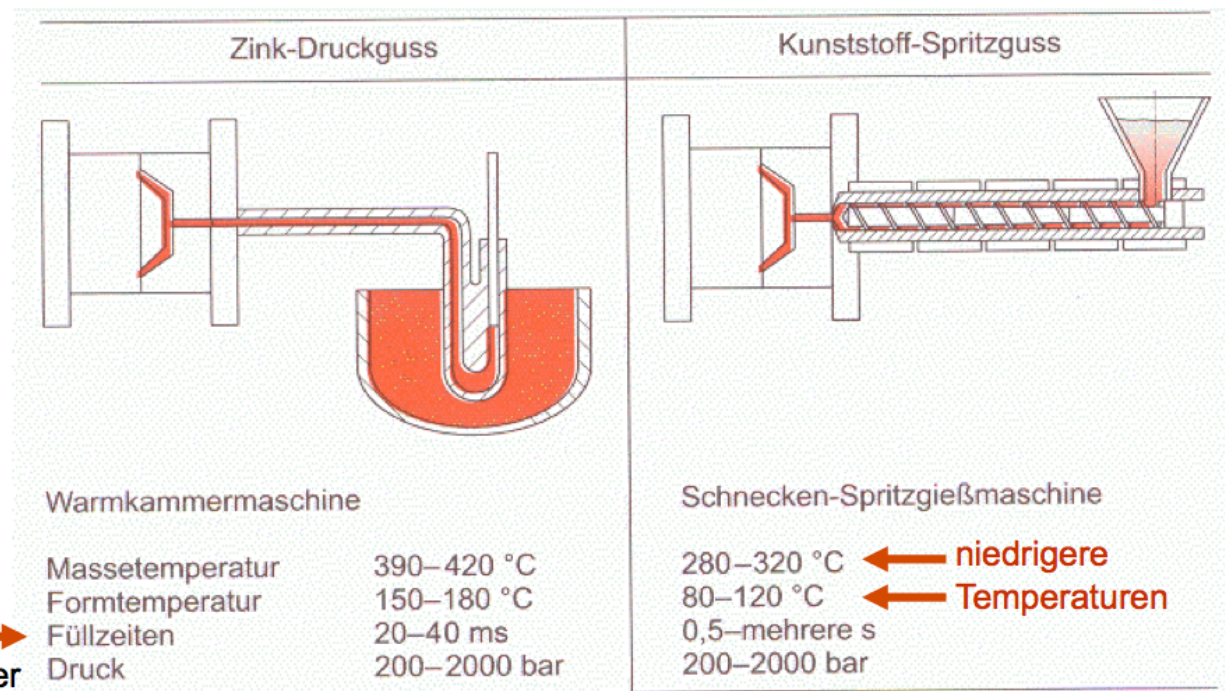



Wichtige Verarbeitungsverfahren von Kunststoffen



Die wichtigsten Verarbeitungsverfahren erfolgen aus der Polymerschmelze

Vergleich Zink-Druckguss und Thermoplast-Spritzguss




**niedrigerer
Durchsatz
für Polymerschmelzen**