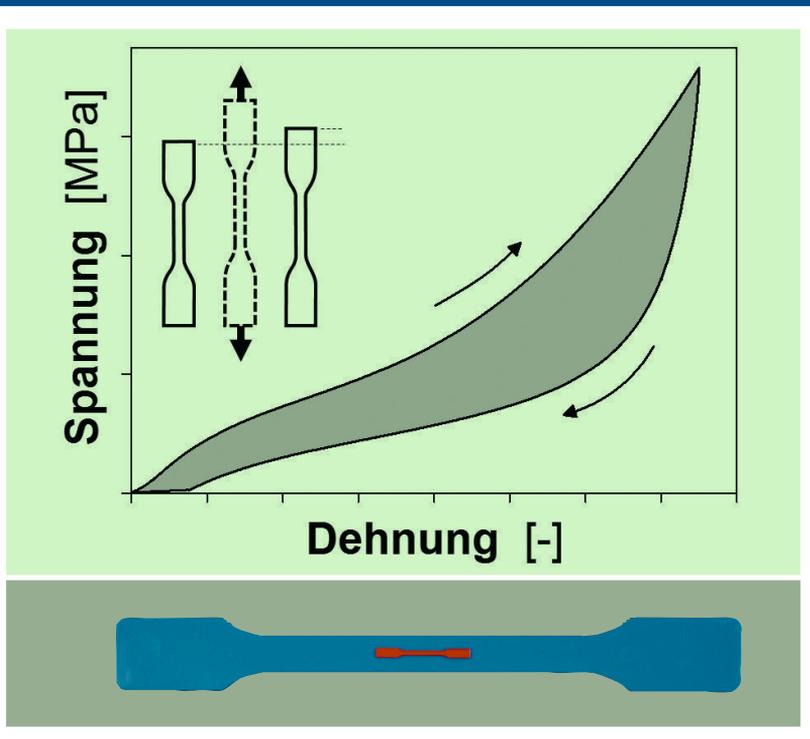


Achim Frick
Claudia Stern

Einführung in die Kunststoffprüfung

Prüfmethoden und Anwendungen



EXTRA
E-Book inside

HANSER



Bleiben Sie auf dem Laufenden!

Hanser Newsletter informieren Sie regelmäßig über neue Bücher und Termine aus den verschiedenen Bereichen der Technik. Profitieren Sie auch von Gewinnspielen und exklusiven Leseproben. Gleich anmelden unter

www.hanser-fachbuch.de/newsletter

Die Internet-Plattform für Entscheider!

Exklusiv: Das Online-Archiv der Zeitschrift Kunststoffe!

Richtungsweisend: Fach- und Brancheninformationen
stets top-aktuell!

Informativ: News, wichtige Termine, Bookshop, neue
Produkte und der Stellenmarkt der Kunststoffindustrie

Kunststoffe.de

Achim Frick
Claudia Stern

Einführung Kunststoffprüfung

Prüfmethoden und Anwendungen

HANSER

Die Autoren:

Prof. Dr.-Ing. Achim Frick, Hochschule Aalen, Kunststofftechnik, 73430 Aalen
Dr. Claudia Stern

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek:

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

ISBN: 978-3-446-44351-8

E-Book-ISBN: 978-3-446-44988-6

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Alle in diesem Buch enthaltenen Verfahren bzw. Daten wurden nach bestem Wissen erstellt und mit Sorgfalt getestet. Dennoch sind Fehler nicht ganz auszuschließen. Aus diesem Grund sind die in diesem Buch enthaltenen Verfahren und Daten mit keiner Verpflichtung oder Garantie irgendeiner Art verbunden. Autor und Verlag übernehmen infolgedessen keine Verantwortung und werden keine daraus folgende oder sonstige Haftung übernehmen, die auf irgendeine Art aus der Benutzung dieser Verfahren oder Daten oder Teilen davon entsteht.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdruckes und der Vervielfältigung des Buches oder Teilen daraus, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Verlages in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder einem anderen Verfahren), auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung – mit Ausnahme der in den §§ 53, 54 URG genannten Sonderfälle – reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

© Carl Hanser Verlag, München 2017

Coverconcept: Marc Müller-Bremer, www.rebranding.de, München

Coverrealisierung: Stephan Rönigk

Satz: Kösel Media GmbH, Krugzell

Druck und Bindung: Hubert & Co GmbH, Göttingen

Printed in Germany

Autoren

■ Prof. Dr.-Ing. Achim Frick



Prof. Dr.-Ing. Achim Frick, Jahrgang 1955, hat Maschinenbau an der Universität Stuttgart studiert und am Institut für Kunststoffprüfung über Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe promoviert. Nach mehrjähriger Industrietätigkeit im Entwicklungsbereich wurde er 1997 an die Hochschule Aalen in die Kunststofftechnik berufen. Seine Lehrgebiete sind polymere Werkstoffe, Bauteilentwicklung und Kunststoffprüfung. Er ist Leiter des Institutes Polymer Science and Processing (iPSP) an der Hochschule Aalen und forscht und publiziert zu werkstoff- und produktionstechnologischen Fragen. Als Leiter des Steinbeis Transferzentrums Polymer Engineering (PETZ) in Aalen ist er im Technologietransfer zur Industrie und in der Weiterbildung aktiv. Achim Frick ist Autor von Büchern zur Kunststoffprüfung.

■ Dr. Claudia Stern



Dr. Claudia Stern, Jahrgang 1975, studierte Chemie an der Hochschule Aalen. Nach ersten Stationen in der Industrie promovierte sie zum Thema Struktureigenschafts-Beziehungen von hochmolekularen Polypropylenen in Kooperation mit der niederländischen Universität Twente in Enschede. Von 2006 bis 2016 arbeitete sie bei der ElringKlinger Kunststofftechnik GmbH in Bietigheim und führte erfolgreich einen neuartigen, thermoplastischen Fluorpolymerwerkstoff in innovative Märkte ein. Dort verantwortete sie die Entwicklung, Fertigung und Vertrieb im Geschäftsbereich Thermoplastische Hochleistungskunststoffe. Seit Mitte 2016 ist sie nun Geschäftsführerin des global agierenden Spritzgießunternehmens Schlemmer Münchingen GmbH + Co. KG.

Vorwort

Die Kunststofftechnik ist ein hoch innovatives, eigenständiges Ingenieurfachgebiet mit stetigem Wachstum. Sie umfasst die Entwicklung, Herstellung und Qualifizierung von geometrisch und funktional komplexen Leichtbauteilen und -strukturen aus polymeren Werkstoffen und hybriden Materialverbunden. Für die Qualifizierung von polymeren Werkstoffen und Produkten bedarf es der Kunststoffprüfung. Im Rahmen des Kunststoffengineering ist die Kunststoffprüfung eine eigene, fachliche Disziplin innerhalb der Kunststofftechnik.

Die Einführung in die praktische Kunststoffprüfung soll Studierende, aber auch Praktiker aus der Entwicklung, Fertigung und Qualitätssicherung von kunststofftechnischen Produkten mit den für Kunststoffe praxisrelevanten Prüfverfahren vertraut machen. Es werden wichtige Prüfverfahren in einem gesamtkunststofftechnischen Kontext beschrieben. Die Leser sollen mit Hilfe der Informationen in die Lage versetzt werden, qualitätstechnische Fragestellung der Kunststofftechnik zu erfassen, zu quantifizieren, zu bewerten und erfolgreich zu lösen. Qualitätsengineering in der Kunststofftechnik erfordert eine ganzheitliche Betrachtung und die Anwendung geeigneter Prüfverfahren.

Wir hoffen, dass das Buch einen nützlichen Wissensbeitrag liefert und das Interesse der Leser findet.

Aalen im November 2016

Achim Frick

Claudia Stern

Inhaltsverzeichnis

Autoren	V
Vorwort	VII
1 Eigenschaften und Qualität von Kunststoffen und Formteilen	1
1.1 Aufbau und Verhalten von Kunststoffen	4
1.2 Struktur und Eigenschaften von Kunststoffen	6
1.3 Temperaturabhängigkeit der elastischen Eigenschaften der Kunststoffe	7
1.4 Zeitabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe	10
1.5 Einfluss von Zeit und Temperatur auf die Festigkeitseigenschaften der Kunststoffe	13
1.6 Verformungsverhalten der Kunststoffe unter mechanischer Zugbeanspruchung	14
1.6.1 Spröder, amorpher Kunststoff	14
1.6.2 Verformungsfähiger, amorpher Kunststoff	14
1.6.3 Verformungsfähiger, teilkristalliner Kunststoff	15
1.7 Ermüdungsverhalten der Kunststoffe unter dynamischer Beanspruchung	17
1.8 Qualitätseinflüsse bei Kunststoffen und Formteilen	20
1.8.1 Formmasse	20
1.8.2 Verarbeitung	24
1.8.3 Vorbehandlung	27
1.8.4 Fertigungsprozess	28
Literatur zu Kapitel 1	30
2 Kunststoffprüfung	31
2.1 Zweck der Kunststoffprüfung	31
2.2 Probenherstellung und Durchführung von Prüfungen	35
2.2.1 Probenentnahme	36

2.2.2	Arten von Proben	37
2.2.3	Durchführung von Prüfungen	39
2.3	Ergebnisdarstellung/Prüfbericht	39
	Normen	39
	Normen zu Abschnitt 2.1 und 2.2	40
	Normen zu Abschnitt 2.3	41
	Literatur zu Kapitel 2	42
3	Kunststoffidentifikation	43
3.1	Dichte	44
3.1.1	Schwebeverfahren	45
3.1.2	Dichtemessung nach dem Auftriebverfahren	46
3.1.3	Dichtegradientenverfahren	47
3.1.4	Pyknometerverfahren	48
3.2	Infrarot-Spektroskopie	49
	Normen zu Abschnitt 3.1	55
	Normen zu Abschnitt 3.2	55
	Literatur zu Kapitel 3	55
4	Rheologische Prüfung	57
4.1	Rheometrie	64
4.1.1	Rotationsverfahren	66
4.1.1.1	Kegel-Platte-Messanordnung	67
4.1.1.2	Platte-Platte-Messanordnung	68
4.1.2	Oszillationsverfahren	69
4.2	Viskosimetrie	73
4.2.1	Schmelzefließrate-Bestimmung	74
4.2.1.1	Schmelze-Massefließrate (MFR)	75
4.2.1.2	Schmelze-Volumenfließrate (MVR)	76
4.2.2	Hochdruckkapillarviskosimetrie	77
4.2.3	Lösungviskosimetrie	80
	Normen zu Abschnitt 4.1	85
	Normen zu Abschnitt 4.2.1	85
	Normen zu Abschnitt 4.2.2	85
	Normen zu Abschnitt 4.2.3	85
	Literatur zu Kapitel 4	86

5 Mechanische Prüfungen	87
5.1 Quasistatische Beanspruchung	89
5.1.1 Zugversuch	90
5.1.2 Druckversuch	100
5.1.3 Biegeversuch	104
5.1.4 Härteprüfung	109
5.2 Schlagartige Beanspruchung	118
5.2.1 Schlagzugversuch	120
5.2.2 Schlagbiegeversuch	121
5.2.2.1 Charpy-Verfahren	122
5.2.2.2 Izod-Verfahren	124
5.2.3 Fall- und Stoßversuch	124
5.3 Statische Langzeitbeanspruchung	127
5.3.1 Kriechversuch	128
5.3.2 Relaxationsversuch	134
5.4 Dynamische Langzeitbeanspruchung	136
5.4.1 Schwingversuch	141
5.4.1.1 Zug-Druck-Ermüdungsprüfung	141
5.4.1.2 Biege-Ermüdungsprüfung	141
Normen zu Abschnitt 5.1.1	141
Normen zu Abschnitt 5.1.2	142
Normen zu Abschnitt 5.1.3	142
Normen zu Abschnitt 5.1.4	143
Normen zu Abschnitt 5.2.1	144
Normen zu Abschnitt 5.2.2	144
Normen zu Abschnitt 5.2.3	144
Normen zu Abschnitt 5.3.1	144
Normen zu Abschnitt 5.3.2	145
Normen zu Abschnitt 5.4	145
Literatur zu Kapitel 5	145
6 Tribologische Prüfungen	147
6.1 Gleitverhalten	149
6.2 Reibungskoeffizient	150
6.3 Verschleiß	152
Norm	152
Literatur zu Kapitel 6	152

7	Thermische Prüfungen	153
7.1	Prüfungen unter Temperaturbeanspruchung	155
7.1.1	Zeitraffer-Prüfung	157
7.2	Prüfung der thermischen Alterung	159
7.3	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	160
7.4	Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)	169
7.5	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	177
7.6	Thermomechanische Analyse (TMA) – Dilatometrie	180
7.7	Bestimmung des Glührückstandes	184
7.8	Formbeständigkeit in der Wärme	186
7.8.1	Vicat-Erweichungstemperatur	188
7.8.2	Wärmeformbeständigkeitstemperatur	191
	Normen zu Abschnitt 7.2	192
	Normen zu Abschnitt 7.3	192
	Normen zu Abschnitt 7.4	193
	Normen zu Abschnitt 7.5	193
	Normen zu Abschnitt 7.6	193
	Normen zu Abschnitt 7.7	193
	Normen zu Abschnitt 7.8	194
	Literatur zu Kapitel 7	194
8	Chemische Prüfungen	195
8.1	Medienbeständigkeit	195
8.2	Spannungsrißbeständigkeit	197
8.2.1	Prüfung der Spannungsrißbeständigkeit im Zeitstandzugversuch	198
8.2.2	Prüfung der Spannungsrißbeständigkeit im Biegestreifenverfahren	200
8.2.3	Prüfung der Spannungsrißbeständigkeit im Kugel- oder Stifteindringverfahren	203
	Normen zu Abschnitt 8.1	203
	Normen zu Abschnitt 8.2	203
	Literatur zu Abschnitt 8	204
9	Physikalische Prüfungen	205
9.1	Massebestimmung	205

9.2 Bestimmung der Wasseraufnahme	206
Normen zu Abschnitt 9.2	209
Literatur zu Kapitel 9	210
10 Geometrische Prüfung	211
10.1 Maße und Toleranzen	211
10.1.1 Taktils Messen	213
10.1.2 Berührungsloses Messen	214
10.1.2.1 Streifenprojektionsverfahren	215
10.1.2.2 Röntgen-Computertomografie (CT)	215
10.2 Verarbeitungsschwindung, Nachschwindung	219
10.3 Schrumpfung	222
10.4 Verzug	223
Normen Abschnitt 10.1	225
Normen zu Abschnitt 10.1.1	225
Normen zu Abschnitt 10.2	225
Normen zu Abschnitt 10.3	226
Literatur zu Kapitel 10	226
11 Optische Prüfungen	227
11.1 Sichtprüfung	228
11.2 Lichtmikroskopie	229
11.2.1 Probenpräparation	231
11.2.1.1 Anschliff/Dünnschliff	233
11.2.1.2 Dünnschnitt	235
11.3 Digitalmikroskopie	237
11.4 Rasterelektronenmikroskopie	238
11.5 Polarisationsoptik	243
Normen zu Abschnitt 11.5	245
Literatur zu Kapitel 11	246
12 Weiterführende Literatur	247
Normen zur Kunststoffprüfung	251
Index	253

1

Eigenschaften und Qualität von Kunststoffen und Formteilen

Kunststoffe sind polymere Werkstoffe. Polymere bestehen aus langen, fadenförmigen Makromolekülen. Diese sind aus aufgereihten Monomer-Einheiten gebildet. In einem unvernetzten Kunststoff liegen einzelne Makromoleküle im Festkörper vor. Bei einem vernetzten Kunststoff sind die Makromoleküle durch chemische Bindungen miteinander verbunden. Es gibt verschiedene Arten von Kunststoffen mit unterschiedlichen Eigenschaften. Die vier Hauptgruppen sind (Bild 1.1):

- Thermoplaste
- Thermoplastische Elastomere
- Elastomere
- Duroplaste

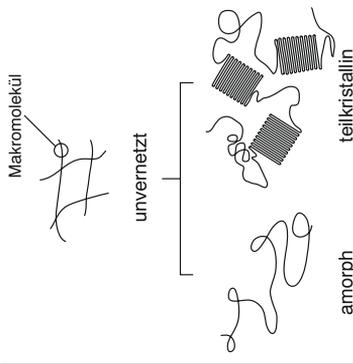
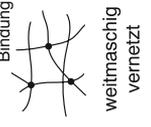
		Polymere (Kunststoffe)			
		Thermoplaste	thermoplastische Elastomere	Elastomere	Duroplaste
Molekülstruktur		 <p>Makromolekül unvernetzt</p> <p>amorph teilkristallin</p>	 <p>unvernetzt</p>	 <p>chemische Bindung weitmaschig vernetzt</p>	 <p>engmaschig vernetzt</p>
Festkörpercharakteristik bei Raumtemperatur		spröde bis zähhart	gummielastisch	gummielastisch	spröde, hart
Temperaturcharakteristik		schmelzbar Kristallitschmelztemperatur vorhanden	schmelzbar Kristallitschmelztemperatur teilweise vorhanden	nicht schmelzbar	nicht schmelzbar
chemische / physikalische Charakteristik		löslich	löslich	quellbar, nicht löslich	schwer quellbar, nicht löslich

Bild 1.1 Einteilung der polymeren Werkstoffe

Thermoplastische Kunststoffe sind schmelzbar. Es gibt amorphe und teilkristalline thermoplastische Kunststoffe. Bei den amorphen Kunststoffen sind die Makromoleküle völlig ungeordnet und liegen knäuelartig im Gefüge vor. Die teilkristallinen Kunststoffe besitzen ein teilweise kristallines Gefüge, hier bilden die Makromoleküle Lamellenblöcke durch Kettenfaltung (Kristallite). Thermoplastische Kunst-

stoffe erweichen mit zunehmender Temperatur und gehen schließlich vom Zustand eines Festkörpers in den einer hochviskosen Schmelze über. Bei amorphen Kunststoffen lässt sich keine Schmelztemperatur bestimmen. Teilkristalline Kunststoffe besitzen dagegen eine definierte Kristallitschmelztemperatur. Beim Abkühlen der polymeren Schmelze erstarrt diese wieder zum Festkörper, der Prozess ist reversibel. Thermoplaste sind also wiederholt schmelzbar und deshalb auch einfach recycelbar.

Thermoplastische Elastomere (TPE) lassen sich grundsätzlich wie thermoplastische Kunststoffe verarbeiten, sie sind ebenfalls wiederholt schmelzbar und recycelbar. Der Unterschied zwischen beiden Polymerarten besteht in den Gebrauchseigenschaften bei Raumtemperatur. Thermoplastische Kunststoffe sind bei Raumtemperatur steif und verhalten sich bei Verformung spröde bis zähhart. Im Gegensatz dazu besitzen die thermoplastischen Elastomere bei Raumtemperatur gummielastische Eigenschaften, sie sind weich und lassen sich weit dehnen. Die Dehnung bis zum Bruch kann mehrere hundert Prozent betragen.

Elastomere sind den thermoplastischen Elastomeren in ihren Gebrauchseigenschaften ähnlich. Bei Raumtemperatur verhalten sich beide gummielastisch. Bei Elastomeren handelt es sich aber um vulkanisierte, das heißt chemisch vernetzte Polymerwerkstoffe, die ein weitmaschig dreidimensional vernetztes Gefüge besitzen. Durch die chemische Vernetzung (Vulkanisation) sind Elastomere nicht schmelzbar und nur bedingt recycelbar. Bei hoher Temperatur tritt eine thermische Zersetzung des Werkstoffs ein.

Unterschiede zwischen thermoplastischen Elastomeren (TPE) und Elastomeren bestehen bei der Verarbeitung, den Gebrauchseigenschaften und beim Recycling. TPE sind thermoplastisch und lassen sich dadurch einfacher verarbeiten. Die Zykluszeit beim Spritzgießen von TPE ist gering. Elastomere erfordern nach der Formgebung eine Vernetzung, die dazu notwendige Vulkanisationszeit beträgt mehrere Minuten. Durch die chemische Vernetzung besitzen vernetzte Elastomere gegenüber TPE vergleichsweise bessere thermo-mechanische Gebrauchseigenschaften. Sie zeigen zeitabhängig unter einer langzeitigen mechanischen Belastung in geringerem Maß viskose Effekte. Ein werkstoffliches Recycling ist nur sehr begrenzt möglich. Elastomerpulver aus gemahlenem Elastomer kann beispielsweise als weicher Füllstoff verwendet werden.

Duroplaste sind nach ihrer Struktur chemisch dreidimensional vernetzte Polymere. Die Vernetzungsdichte ist hoch und die Vernetzung ist entsprechend engmaschig. Dadurch weisen sie meist eine geringe Dehnfähigkeit auf, ihre mechanischen Eigenschaften sind wenig temperaturabhängig, sie sind nicht schmelzbar und nur gering quellbar.

Die thermoplastischen Polymere sind heute mit Abstand die wichtigsten Polymerwerkstoffe, was sich am Gesamtverbrauch erkennen lässt.

■ 1.1 Aufbau und Verhalten von Kunststoffen

Polymere bestehen aus Makromolekülen, die aus vielen, aneinander gereihten Monomereinheiten (ME) der Molmasse M_{Monomer} gebildet werden (Bild 1.4). Die Molmasse eines Makromoleküls errechnet sich als Summe der Molmassen der in der Kette vorhandenen Monomereinheiten.

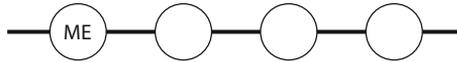


Bild 1.2 Kettenaufbau eines Polymers aus aneinander gereihten Monomereinheiten (ME)

Der Polymerisationsgrad n bezeichnet die Anzahl der in einem Makromolekül vorhandenen ME der Molmasse M_{Monomer} und ist ein Maß für die Kettenlänge. Mit zunehmendem Polymerisationsgrad wachsen die Kettenlänge und damit die Molmasse des Makromoleküls. Bei Annahme einer einheitlichen Kettenlänge des Polymers errechnet sich seine Molmasse M_{Polymer} nach Gleichung 1.1.

$$M_{\text{Polymer}} = n \cdot M_{\text{Monomer}} \quad (1.1)$$

Tatsächlich sind in einem Polymer nicht alle Makromoleküle gleich lang. Reale Polymere besitzen eine Molmassenverteilung und werden durch Angabe ihrer mittleren Molmasse und der Molmassenverteilungsbreite beschrieben. Die mittlere Kettenlänge und die Kettenlängenverteilung bestimmen die verarbeitungstechnischen Eigenschaften und die Gebrauchseigenschaften eines Polymers. Es ist verständlich, dass ein Haufwerk aus langen, verschlauften Polymerketten eine hohe Schmelzeviskosität besitzt aber auch eine hohe Widerstandsfähigkeit im Festkörper gegen Schlagbeanspruchung sowie einen hohen Widerstand gegen Verformung unter Langzeitbeanspruchung (Kriechen), Bild 1.3. Folglich führt ein verarbeitungs- oder einsatzbedingter Abbau der mittleren Kettenlänge eines Polymerwerkstoffs zu einem Eigenschafts- und damit Qualitätsverlust. Das werkstoffliche Recycling thermoplastischer Kunststoffe ist theoretisch unbegrenzt möglich, praktisch wird es durch die verbliebene Kettenlänge des zu rezyklierenden Polymers festgelegt.

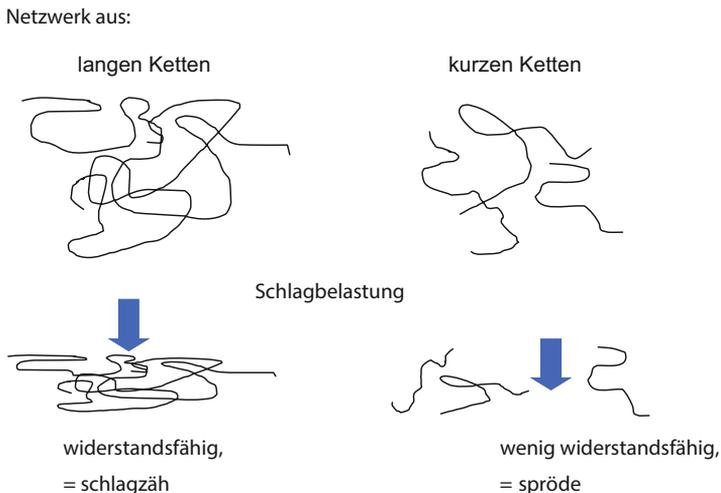


Bild 1.3 Einfluss der Moleküllänge auf die Gebrauchseigenschaften bei Kunststoffen

Für eine Extrusionsverarbeitung empfiehlt sich ein hochmolekularer, thermoplastischer Kunststoff mit enger Molmassenverteilung, der eine hohe Schmelzefestigkeit (Bild 1.4 a) besitzt, die für das Extrudieren benötigt wird. Polymere mit geringer Molmasse und breiter Molmassenverteilung eignen sich bevorzugt zum Spritzgießen. Die niedermolekulare Ketten-Fraktion (kurze Ketten) wirkt hier als eine Art Gleitmittel und verbessert die Fließfähigkeit der Kunststoffschmelze.

Das Schmelzefließverhalten thermoplastischer Kunststoffe ist strukturviskos und zeigt Scherverdünnung (Bild 1.4 b). Die Schmelzeviskosität sinkt mit wachsender Schergeschwindigkeit. Ein Thermoplast verhält sich deshalb bei unterschiedlichen Verarbeitungsprozessen, z. B. Pressen, Extrudieren oder Spritzgießen, verschieden viskos. Das strukturviskose Verhalten muss bei der Verarbeitung berücksichtigt werden. Beim Spritzgießen lässt sich die Strukturviskosität dadurch verfahrenstechnisch ausnutzen, dass durch schnelleres Einspritzen bei gleicher Zylinder-temperatur (= höherer Volumenstrom) das Spritzgießwerkzeug leichter gefüllt werden kann. Thermoplaste mit einer sehr ausgeprägten Strukturviskosität neigen zu einer nachteiligen Schwimmhautbildung am Formteil im Bereich der Werkzeugtrennung. Das Formteil erfordert dann Nacharbeit.

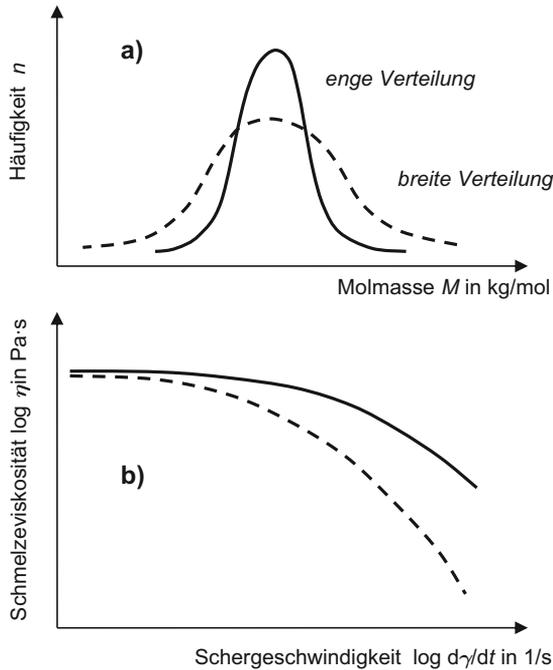


Bild 1.4 a) Molmassenverteilung b) resultierende Strukturviskosität zweier Polymerwerkstoffe gleicher mittlerer Molmasse (schematisch)

■ 1.2 Struktur und Eigenschaften von Kunststoffen

Der Zusammenhalt polymerer Werkstoffe basiert einerseits auf kovalenten Hauptvalenzbindungen im Kettenmolekül (intramolekulare Bindungskräfte) und gleichzeitig wirken Nebenvalenzbindungen zwischen den Molekülketten (intermolekulare Bindungskräfte). Unterschiedlich starke Bindungskräfte bei unterschiedlichen Polymeren führen zu einer großen Bandbreite in den mechanischen Eigenschaften. Gestalt und Beweglichkeit der Makromoleküle bestimmen die Verformungsfähigkeit eines Polymers. Deformationsprozesse und Gleitvorgänge im Polymer setzen Platzwechsel der Makromoleküle und damit Relaxationsprozesse voraus. Ein Relaxationsprozess wird durch seine charakteristische Relaxationszeit beschrieben. Erfolgt die Belastung eines Kunststoffs schneller als die charakteristische Relaxationszeit des Werkstoffs, dann verhält er sich verformungsarm, das heißt spröde. Praktisch besitzen Kunststoffe nicht nur eine Relaxationszeit sondern es liegt ein Relaxationszeitspektrum vor, das die Zeitabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften bestimmt.

Physikalische Nebenvalenzbindungen zwischen den Ketten wirken schwächer als chemische Bindungen innerhalb der Kette oder zwischen Ketten im Fall einer chemischen Vernetzung. Deshalb lassen sich Nebenvalenzbindungen bereits bei vergleichsweise geringer Temperatur durch thermisch bedingte Fluktuationen überwinden. Dies hat eine Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften bei Polymeren zur Folge.

■ 1.3 Temperaturabhängigkeit der elastischen Eigenschaften der Kunststoffe

Das Phänomen thermisch aktivierter Relaxationsprozesse lässt sich am Beispiel eines amorphen Kunststoffes erläutern. Die völlig regellose Struktur der Makromoleküle bildet ein Maschenwerk, das durch intermolekulare Wechselwirkungen und Verschlaufungen zusammengehalten wird.

Bei sehr tiefer Temperatur, weit unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g des Polymers, ist die Beweglichkeit der Molekülketten weitestgehend eingefroren. Bei einer mechanischen Belastung der Makromoleküle werden dann hauptsächlich intramolekulare Bindungen gedehnt. Das Polymer verhält sich steif und spröde (Bild 1.5). Das Verformungsverhalten wird als energieelastisch bezeichnet.

Bei Temperaturen im Bereich der Glasübergangstemperatur T_g und höher beginnen die Makromolekülketten aufzutauen und erlangen zunehmende Beweglichkeit. In der Folge kommt es innerhalb der Kette und zwischen den Ketten zu segmentweisen Bewegungen und schließlich treten ganze Kettenumlagerungsvorgänge ein. Die beschriebenen Prozesse sind auf thermische Aktivierung zurückzuführen und werden als Relaxationsprozesse bezeichnet, weil sie mit einem Abbau mechanischer Spannungen im Polymer bei konstanter Dehnung einhergehen. Die Deformation eines Polymers bei erhöhter Temperatur beruht mehrheitlich auf der Kettenbeweglichkeit. Es wird überwiegend das Maschenwerk der beweglichen Makromoleküle verformt (Bild 1.5).

Der Widerstand eines Polymers gegen mechanische Verformung, das heißt seine Steifigkeit E , nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Der temperaturabhängige Verlauf der Steifigkeit für polymere Werkstoffe weist charakteristische Unterschiede auf. Das Steifigkeitsverhalten eines amorphen und teilkristallinen Kunststoffs in Abhängigkeit der Temperatur zeigt (Bild 1.5).

Teilkristallines Polymer (Struktur)

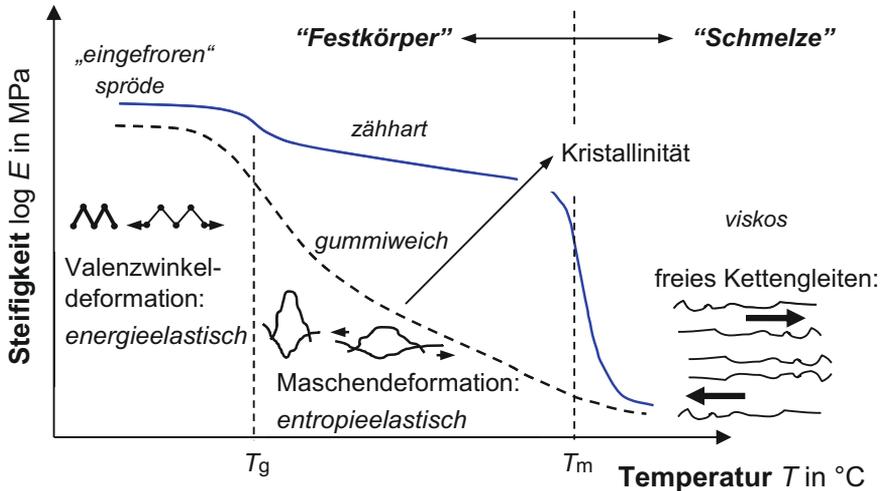
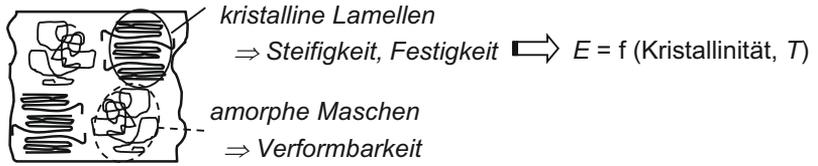


Bild 1.5 Deformationsverhalten der Thermoplaste in Abhängigkeit der Temperatur

Amorphe Polymere besitzen keine (Kristallit-)Schmelztemperatur T_m . Der Übergang vom gummiweichen Festkörperzustand oberhalb der Glasübergangstemperatur in den Zustand einer viskosen Schmelze erfolgt hier fließend. Dadurch ist bei amorphen Kunststoffen die Einsatztemperatur für eine Anwendung durch die Glasübergangstemperatur nach oben begrenzt.

Sofern amorphe Polymere nur eine Haupterweichung besitzen, nämlich den Glasübergang, dann verhalten sie sich bei einer Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur spröde. Existiert neben der Haupterweichung eine Nebenerweichung (sekundärer Übergang), dann ist der Werkstoff oberhalb der Nebenerweichung zähhart (duktil), hervorgerufen durch die teilweise Beweglichkeit der Molekülketten (Bild 1.6). Das erklärt die Unterschiede im Verformungsverhalten von Polystyrol (PS) und Polycarbonat (PC) bei Raumtemperatur. PS ist sehr spröde und PC extrem zäh.

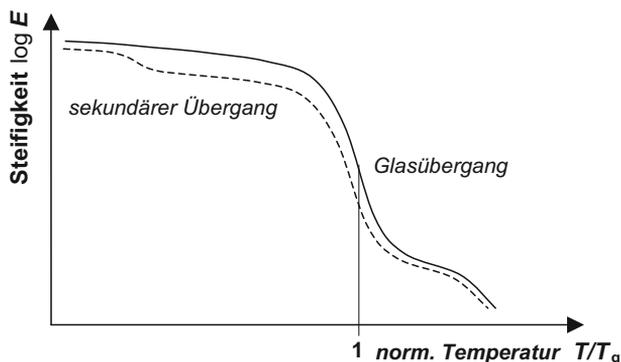


Bild 1.6 Amorphe Polymere mit und ohne sekundärem Übergang

Teilkristalline Kunststoffe erweichen oberhalb der Glasübergangstemperatur nicht vollständig, sondern bleiben zähhart bis nahe an ihre Kristallitschmelztemperatur. Dadurch lassen sie sich auch bis nahe an die Kristallitschmelztemperatur konstruktiv einsetzen (Bild 1.5). Die Ursache für dieses Verhalten sind die vorhandenen, harten Kristallite. Diese versteifen oberhalb der Glasübergangstemperatur die bereits erweichte amorphe Phase. Der zähharte, teilkristalline Kunststoff entspricht einem gummiartigen Matrixwerkstoff mit hartem Füllstoff. Die mechanischen Eigenschaften eines teilkristallinen Kunststoffs oberhalb seiner Glasübergangstemperatur werden maßgeblich durch den vorhandenen Volumenanteil an Kristallinität im Werkstoff bestimmt. Die Erstarrungsbedingungen der Schmelze während der Verarbeitung und das Vorhandensein möglicher, kristallisationsbefördernder Substanzen in der Schmelze (Nukleierungsmittel, Farbpigmente) beeinflussen den erreichbaren Kristallinitätsgrad in einem kristallisationsfähigen Kunststoff und damit die erreichbaren thermo-mechanischen Eigenschaften in der Anwendung.

Bild 1.7 zeigt den temperaturabhängigen Steifigkeitsverlauf der verschiedenen Polymerarten. Alle Polymere erweisen sich bei tiefen Temperaturen hoch steif, infolge ihrer eingeschränkten, molekularen Verformungsfähigkeit. Mit Erreichen der Glasübergangstemperatur erweichen sie. Die thermoplastischen Kunststoffe gehen dann mit steigender Temperatur aus dem erweichten Zustand eines Festkörpers in den Zustand einer viskosen Schmelze über. Im Falle der amorphen Kunststoffe ist dies ein fließender Übergang, die teilkristallinen Kunststoffe dagegen erreichen den Schmelzestand erst nach dem vollständigen Aufschmelzen ihrer Kristallite (Kristallitschmelztemperatur).

Elastomere und Duroplaste sind vernetzte Polymere, sie können aus dem erweichten Zustand nicht in Schmelze überführt werden. Chemische Bindungen zwischen den Molekülen verhindern ein Schmelzen. Werden diese Bindungen thermisch induziert aufgebrochen, dann ist das Polymer zerstört. Vernetzte Polymere gehen

folglich aus dem erweichten Zustand direkt in den Bereich der thermischen Zersetzung über.

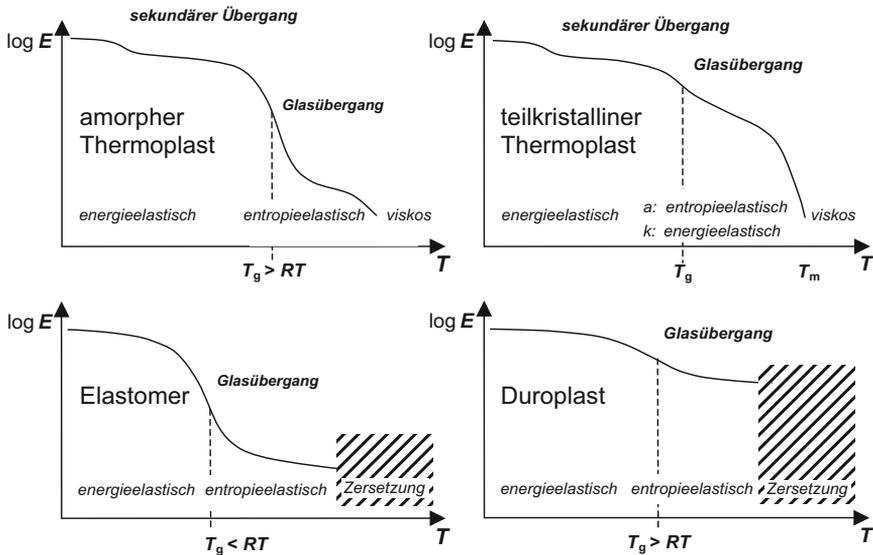


Bild 1.7 Verlauf der Steifigkeit E in Abhängigkeit der Temperatur T für verschiedene Arten von Polymerwerkstoffen (a = amorphe Phase, k = kristalline Phase)

Amorphe Kunststoffe und vernetzte Elastomere zeigen grundsätzlich ein ähnliches thermisches Verhalten. Abgesehen vom Schmelzen beziehungsweise Zersetzen bei hoher Temperatur unterscheiden sich die beiden Werkstoffgruppen nur in der Lage ihres jeweiligen Erweichungsbereichs; die Glasübergangstemperatur amorpher Kunststoffe liegt oberhalb Raumtemperatur (RT), die der Elastomere deutlich unterhalb RT . Die Steifigkeit E dieser Werkstoffe verringert sich vom eingefrorenen Zustand; weit unterhalb der Glasübergangstemperatur bis in den erweichten Bereich, weit oberhalb der Glasübergangstemperatur etwa um den Faktor 100.

■ 1.4 Zeitabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe

Polymere zeigen bereits bei Raumtemperatur und konstanter Belastung eine ausgeprägte zeitabhängige Deformation, die außerdem temperaturabhängig ist und deren Änderungsgeschwindigkeit mit wachsender Temperatur beschleunigt wird (Bild 1.8).

Wird ein Kunststoff zum Zeitpunkt t_0 sprunghaft mechanisch belastet und anschließend die Belastung konstant gehalten, antwortet er mit einer spontanen Dehnung ε_0 , die im Verlauf der Zeit weiter zunimmt. Entsprechend erfolgt bei einer sprunghaften Entlastung eines Kunststoffs zum Zeitpunkt t_1 die Rückverformung ebenfalls spontan um den Betrag ε_0 , und nimmt anschließend zeitabhängig (τ_{ret}) weiter ab. Die Dehnung muss nach Entlasten nicht auf Null zurückgehen, sondern es kann sich eine bleibende Verformung einstellen.

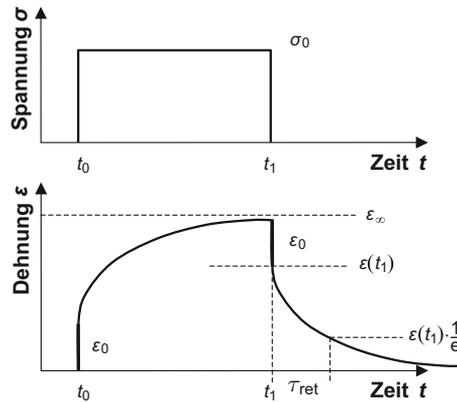


Bild 1.8 Zeitabhängige Deformation eines Polymers bei sprunghafter Änderung der Belastung; charakteristische Retardationszeit τ_{ret}

Unter der Annahme einer vollständigen Rückverformung nach dem Entlasten lässt sich das zeitabhängige Deformationsverhalten eines Polymers und damit seine zeitabhängige Steifigkeit $E(t)$ wie folgt modellieren (Bild 1.9).

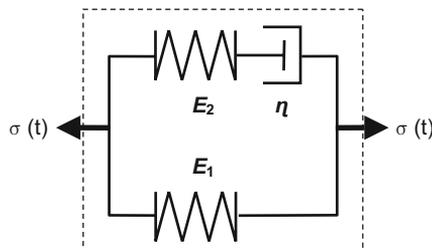


Bild 1.9 Ersatzmodell für einen viskoelastischen Werkstoff nach Poynting-Thomson; zeitabhängige Belastung $\sigma(t)$

Erfolgt eine kurzzeitige Belastung mit hoher Frequenz oder Belastung bei tiefer Temperatur, verhält sich der Kunststoff steif. Die Gesamtsteifigkeit E entspricht der Summe der Einzelsteifigkeiten $E_1 + E_2$, da sich der Dämpfer mit der Viskosität η praktisch starr verhält.

Erfolgt die Belastung langfristig mit geringer Frequenz oder bei hoher Temperatur, verhält sich der Kunststoff entsprechend weich. Die Gesamtsteifigkeit E beträgt nur E_1 , da der Dämpfer nachgibt.

Die Steifigkeit E eines Polymers ist zeitabhängig ($E = E(t)$) und fällt mit der Zeit ab. Das führt bei Kunststoffen zu Spannungsrelaxations- und Kriechvorgängen in der Anwendung (Bild 1.10).

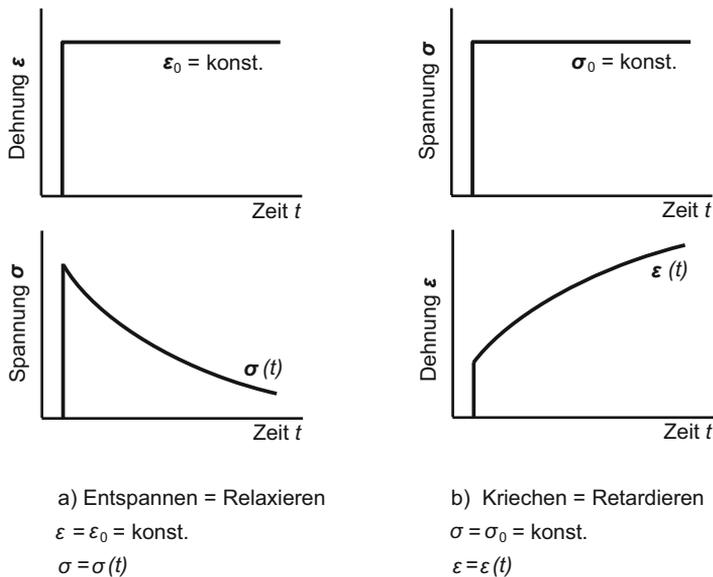


Bild 1.10 a) Entspannen und b) Kriechen von Kunststoffen

Steht ein Kunststoff unter konstanter Dehnung ϵ_0 , dann fällt die Spannung $\sigma(t)$ mit der Zeit ab, weil $E(t)$ sinkt. Das wird als Spannungsrelaxation bezeichnet.

$$\sigma(t) = \epsilon_0 \cdot E(t) \quad (1.2)$$

Die Spannungsrelaxation muss, z.B. bei Kunststoff-Pressverbindungen, berücksichtigt werden.

Steht ein Kunststoff unter konstanter Belastung σ_0 , dann wächst die Dehnung $\epsilon(t)$ über die Zeit an, weil $E(t)$ sinkt. Das wird als Retardation oder Kriechen bezeichnet.

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E(t)} \quad (1.3)$$

Bei statisch belasteten Formteilen kann das Kriechen über die Zeit zu einer unzulässigen Verformung führen.

Der zeitabhängige Elastizitätsmodul bei konstanter Spannung wird als Kriechmodul E_C bezeichnet (Gleichung 1.4).

$$E_C(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)} \quad (1.4)$$

■ 1.5 Einfluss von Zeit und Temperatur auf die Festigkeitseigenschaften der Kunststoffe

Kunststoffe verhalten sich ausgeprägt zeit- und temperaturabhängig. Das hat Auswirkungen auf die Festigkeitseigenschaften und muss entsprechend berücksichtigt werden (Bild 1.11).

Kunststoffe verlieren bei konstanter Verformungsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur an Steifigkeit und Festigkeit, gleichzeitig nimmt ihre Verformungsfähigkeit deutlich zu. Bleibt dagegen die Temperatur konstant, dann lässt sich mit abnehmender Verformungsgeschwindigkeit ein ähnliches Verhalten feststellen. Die Kunststoffe werden in beiden Fällen nachgiebiger. Damit gilt für die mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe eine Äquivalenz von Temperatur und Verformungsgeschwindigkeit beziehungsweise Belastungszeit. Tiefe Temperaturen oder hohe Verformungsgeschwindigkeiten führen zu einem steifen und spröden Werkstoffverhalten der Polymere. Umgekehrt erweisen sich Polymere bei hohen Temperaturen oder langsamer Verformung nachgiebig und verformungsfähig duktil.

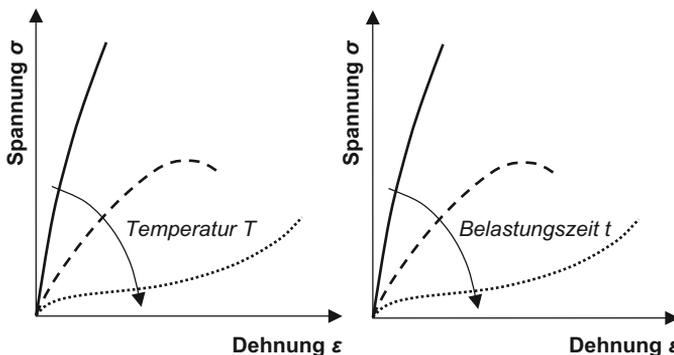


Bild 1.11 Einfluss von Temperatur und Belastungszeit $t = \frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon}}$ auf die Festigkeitseigenschaften von Kunststoffen