

MECHANISCHE RELAXATION VON KUNSTSTOFFEN

Ausarbeitung von Erik Brambrink
Betreuer: Martin Moneke

Ziel des Versuches

Bei diesem Versuch soll die Glastemperatur von Polycarbonat bestimmt werden. Zu diesem Zweck werden die mechanischen Eigenschaften und die Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, um aus deren Änderung dann die Glastemperatur zu bestimmen.

Theoretische Grundlagen

Polymere zeigen als makromolekulare Substanz aufgrund ihrer vielfältigen räumlichen Anordnungs- und Bewegungsmöglichkeiten ein von niedermolekularen abweichendes, komplizierteres Verhalten. Sie weisen im festen Zustand verschiedene Modifikationen auf, je nach dem, wie der Übergang in den festen Zustand stattfand. Bei zu schneller Abkühlung hat das Material nicht genügend Zeit vor dem Einfrieren der Segmentbewegungen in einen Gleichgewichtszustand überzugehen. Es geht in einen glasartigen Zustand über, dem sogenannten statistischen Knäuel. Es handelt sich hierbei um einen Nicht-Gleichgewichtszustand.

Erhöht man nun die Temperatur, so wird das freie Volumen und damit die Beweglichkeit der Molekülgruppen größer. Bei der Glastemperatur ändern sich die mechanischen Eigenschaften erheblich und die Wärmekapazität ändert sich sprunghaft. Dies bezeichnet man dann als Glasübergang. Während unterhalb der Glastemperatur die Verformung und Verschiebung der Atome untereinander aus einer Gleichgewichtslage heraus für die elastischen Eigenschaften verantwortlich sind (Energieelastizität) ist oberhalb der Glastemperatur die Möglichkeit der Moleküle, weniger wahrscheinliche Anordnungen anzunehmen, da sie ja nun beweglicher sind, die Ursache der Elastizität (Entropieelastizität). Die Entropieelastizität ist um Größenordnungen kleiner als die Energieelastizität. Im Bereich des Glasübergangs ist es den Molekülen zwar möglich, aufgrund der Energiezufuhr andere Anordnungen anzunehmen, jedoch ist die Beweglichkeit zu gering, als daß sie aus diesem Zustand wieder zurückkehren. Deshalb wird in diesem Bereich die Schwingung stark gedämpft.

Um die mechanischen Eigenschaften mikroskopisch zu beschreiben, bedient man sich einfacher Modelle aus Federn und mechanischen Dämpfungen (Stempel). Das Maxwell-Modell schaltet Dämpfung und Feder in Reihe, wodurch jede Spannung zu einer irreversiblen Dehnung führt, die Probe damit also nicht von selbst in die Ausgangsposition zurückschnellt. Dieses Modell entspricht dem Zustand oberhalb der Glastemperatur. Das Kelvin-Voigt-Modell dagegen schaltet Feder und Dämpfung parallel, weshalb die Probe in den Ausgangszustand zurückkehrt, wenn auch gedämpft. Dies entspricht eher dem Verhalten des Glaszustandes. Beide Modelle beschreiben zwar nur das Längendehnungsverhalten, lassen sich aber analog auch auf die Torsion anwenden.

Die Wärmekapazität weist im Bereich der Glastemperatur theoretisch einen Sprung auf. In der Praxis ist jedoch die Kurve „stetig“, weshalb der Wendepunkt als Maß für die Glastemperatur gewählt wird. In der Praxis ähnelt die Kurve dann der eines Phasenübergang 2. Ordnung, die ja auch eine Unstetigkeitsstelle in der 2. Ableitung der freien Enthalpie hat. Trotzdem handelt es sich hier nicht um einen Phasenübergang, da bei einem Phasenübergang die beiden Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht sein müssen, was beim Glasübergang nicht der Fall ist.

Meßverfahren

Zur Bestimmung der Glastemperatur wurden im Versuch zwei Verfahren angewandt: Die Messung mit einem Torsionspendel und die Messung der Wärmekapazität mit einem DSC.

Das Torsionspendel ist eine Vorrichtung, in dem ein Polycarbonat-Streifen tordiert wird. Die Schwungmasse bzw. ihr Trägheitsmoment, die an dem Streifen hängt, wird so reguliert, daß die Schwingungsfrequenz nahezu bei 1 Hz konstant bleibt. Gemessen wird dann die Schwingungsamplitude aufeinanderfolgender Schwingungen, woraus sich das logarithmische Dekrement der Dämpfung bestimmen läßt. Aus diesen Daten läßt sich dann mittels der Lösung der Schwingungsgleichung, die ja für eine gedämpfte Schwingungen eine komplexe Kreisfrequenz benötigt, ein komplexes Schubmodul bestimmen, daß sich aus Kreisfrequenz und logarithmischen Dekrement direkt wie folgt bestimmen läßt:

$$G = G_1 + iG_2; G_1 = \frac{J\omega^2}{k} \left(1 - \frac{\Lambda^2}{4\pi^2} \right); G_2 = \frac{J\omega^2 \Lambda}{k\pi}$$

k ist in diesem Fall ein Proportionalitätsfaktor, der das Rückstellmoment D mit dem Schubmodul verknüpft. G_1 ist für die rückstellende Kraft verantwortlich (Speichermodul) G_2 dagegen für die Dämpfung (Verlustmodul). Während des Meßvorgangs wird die Temperatur langsam erhöht, um der Probe Zeit zu lassen, einen neuen Gleichgewichtszustand einzugehen. Aus den Messungen der Module bei verschiedenen Temperaturen läßt sich dann die Glastemperatur bestimmen.

Mit dem DSC wird die Wärmekapazität der Probe bestimmt. In diesem Gerät werden zwei identische Probekammern gleichmäßig aufgeheizt, so daß beide die gleiche Temperatur haben. In der einen Probekammer befindet sich ein kleines Stück Polycarbonat. Aus der Differenz der Heizströme läßt sich nun die aufgenommene Energie und damit auch die Wärmekapazität des Polycarbonats bestimmen. Durch diese Vergleichsmessung werden apparative Fehler weitstgehend kompensiert. Desweiteren sorgt eine künstliche Atmosphäre für eine weitere Verbesserung der Meßgenauigkeit.

Auswertung

Die Messung mit dem Torsionspendel erlaubt leider nur eine sehr ungenaue Bestimmung der Glastemperatur, da im Bereich des Übergangs das Gerät die Messung eingestellt hat, da die hohe Dämpfung eine zu hohe Kraft erforderlich macht. Die Meßwerte bei 150 °C und 155 °C sind deshalb null und werden nicht in die Kurve einbezogen. Die Kurve muß deshalb im interessanten Bereich extrapoliert werden, was natürlich die Meßgenauigkeit stark einschränkt. Speicher- und Schubmodul fallen beim Glasübergang stark ab, während Verlustmodul und logarithmisches Dekrement dort ein Maximum haben. Aus den Kurven kann man eine Glastemperatur von ca. 150°C abschätzen, wobei der Fehler bei 3°C liegt. Gerade das Maximum des Verlustmoduls und insbesondere des Dekrements ist praktisch gar nicht bestimmbar und damit als Meßwert schlecht brauchbar. Der starke Abfall des Speichermoduls ist jedoch eindeutig der Umstellung von Energieelastizität auf Entropieelastizität zuzuordnen. Insofern kann der Glasübergang bei ca. 150 °C klar bestimmt werden.

Die Messung mit dem DSC ergibt, den Wendepunkt nach Augenmaß bestimmt, eine Glastemperatur von 148 °C. Diese graphische Bestimmung ist natürlich relativ ungenau, woraus sich ein Fehler von ca 1,5 °C ergibt. Im Vergleich dazu dürften die Fehler der Meßapparatur vernachlässigbar sein. Die Kurve entspricht zwar nicht den theoretischen Werten (zwei konstante Geraden mit Sprung), ist jedoch damit erklärbar, daß ja nicht nur die Wärmekapazität für Energieverbrauch sorgt, sondern auch das „auftauen“ des Glaszustandes beim Übergang. Dies erklärt auch den Peak nach dem Glasübergang, da die Umwandlungsenergie natürlich auch für Wärmefluß sorgt, der jedoch nicht auf eine erhöhte

Wärmekapazität sondern auf die nötige Energie zur Erreichung des Gleichgewichtszustands zurückzuführen ist.

Beide Meßverfahren weisen annähernd gleiche Werte für die Glasübergangstemperatur auf, wobei die Werte des DSC eine exaktere Bestimmung erlauben, da es sich in diesem Fall um eine stetige Kurve handelt, die im Übergangsbereich auch noch Meßwerte liefert. Die Ergebnisse der Torsionspendelmessung lassen sich problemlos mit dem Ergebnis des DSC in Einklang bringen, da im Übergangsbereich die Kurve nahezu beliebig gezeichnet werden kann. Die 148 °C des DSC und die 150 °C der Torsionspendelmessung stimmen also trotz sehr verschiedener Meßverfahren überein und rahmen den Literaturwert von 149 °C sehr schön ein. Es gibt natürlich noch weitere Fehler bei der Messung, wie zum Beispiel die Schwankung der Kurve des DSC zeigt. Diese sind jedoch klein und fallen im Vergleich zur Ungenauigkeit der graphischen Ermittlung nicht ins Gewicht. Außerdem sind Fehler, die durch fehlerhafte oder ungenaue Meßparameter, schwer anzugeben, da bei den Meßgeräten Toleranzangaben fehlten. Insgesamt dürften diese Fehler jedoch klein sein gegen die Fehler durch die graphische Temperaturermittlung.