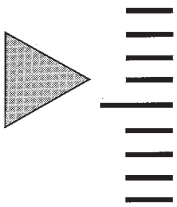


Dynamisch-mechanische Tests (DMT) bei polymeren Werkstoffen

DMT of solid polymers

A.J. Franck
Frankfurt/Main,
Germany



1 Einführung

Polymere Werkstoffe natürlichen Ursprungs verwendete man lange bevor präzise Meßsysteme zur Charakterisierung verfügbar waren. So war man häufig bei der Nutzung auf bestehende Erfahrungen angewiesen. Heutzutage gibt es erheblich mehr Erkenntnisse darüber, wie die thermischen Eigenschaften solcher als viskoelastisch zu bezeichnenden Materialien mit ihrer molekularen Struktur in Zusammenhang stehen. Auf dieser Grundlage läßt sich unter Verwendung hierauf abgestimmter dynamisch-mechanischer Testmethoden angeben, wie man zu Werkstoffen für ganz spezielle Einsatzzwecke gelangt.

Dynamisch-mechanische Tests beruhen darauf, daß die Probe periodischen Deformationen unterworfen wird und man die hierfür erforderlichen Kräfte bestimmt. In diesem Sinne zeigt Abb. 1 die Temperaturabhängigkeit des Moduls (Verhältnis von Spannung und eingestellter Verformung) für eine typische Schmelze. Charakteristisch ist die Umwandlung, markiert durch dramatischen Rückgang des Moduls aufgrund zunehmender Mobilität in der Kette des Polymermoleküls. Ein solcher Übergang steht in Zusammenhang mit Relaxationen (Bewegungsmöglichkeiten) in der Polymerkette. Oberhalb der Übergangstemperatur wird im wesentlichen das Schmelzverhalten des Materials bestimmt. Demgegenüber manifestiert sich in den Plateau-Zonen das Verhalten der Probe, einmal bedingt durch Relaxationen der Kettensegmente zwischen Vernetzungsstellen bei Elastomeren, zum anderen der zeitabhängigen Verschlingungen in polymeren Schmelzen. Im Fließbereich werden auf diese Weise Bewegungen längerer Kettensegmente, unter Umständen sogar des gesamten Makromoleküls, erfaßt.

Prüfungen in der Schmelze erlauben wichtige Rückschlüsse auf die Verarbeitbarkeit des Materials. Unterhalb der Hauptumwandlungs-Temperatur gilt die Polymerkette als „eingefroren“; das Material verhält sich nicht anders als ein Festkörper. Werden in diesem Zustand Testmethoden angewandt, erfaßt man vorwiegend das Verhalten atomarer Gruppen der Monomereinheiten. Bestimmen läßt sich somit die morphologische Struktur des Polymeren und deren Zusammenhang mit den Werkstoffeigenschaften.

Charakteristisch für dynamisch-mechanisch Tests ist, daß nur kleine Deformationen zugrunde gelegt werden. Man geht von der Gültigkeit des Hookeschen Gesetzes aus. Das Materialverhalten wird in ungestörtem Zustand geprüft. Eine zu große Deformation würde zu Änderungen der Materialstruktur führen, sei es durch plastisches Fließen oder gar durch Bruchvorgänge.

1 Preface

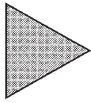
Naturally occurring polymers were used for a very long time before instrumental techniques were available for the precise measurements of various materials and their effective use often depended on experience.

It is understood today, how thermal properties of viscoelastic materials are related to the specific molecular structure and how dynamic mechanical testing can be used to help design materials with specialized properties.

Dynamic mechanical testing is based on probing materials with oscillatory deformations and measuring the applied stress necessary to deform the material. Fig. 1 shows the modulus (stress/applied strain) of a typical melt as a function of temperature. The main transition marked by a dramatic drop in the modulus is due to an increasing mobility of the main polymer chain. This transition is related to relaxations (motions) of the polymer backbone. Mechanical testing above this transition temperature is referred to as melt testing. In the plateau region, the material response is related to the relaxations of chain segments between crosslinking points in elastomers or time dependent entanglements in polymer melts. In the flow region, motions of longer chain segments i.e. the complete polymer chain are probed.

Dynamisch-mechanische Tests in Abhängigkeit von der Temperatur, oft angewendet zur Werkstoffcharakterisierung, erlauben auch bei polymerem Material Voraussagen über dessen technische Eignung. Die Prüfgeräte müssen der vielfältigen Probenzusammensetzung und -form entsprechen. Diskutiert werden hier einmal die Haupteigenschaften dynamisch-mechanischer Analysator-Systeme, zum anderen deren typische Anwendungsbereiche. Untersuchen lassen sich hiernach Materialien in Form von Filmen, Fasern und Verbundwerkstoffen, ferner Gummi und modifizierte Thermoplaste.

Dynamic mechanical testing as a function of temperature for solid materials is widely used to characterise polymeric materials and to predict their end use performance. As this test method is applied to a large variety of materials (shape and nature), versatility of the test instrument is needed. The main features of dynamic mechanical thermal analysers are presented and discussed. Examples of important applications are given for films, fibres, composites, rubbers, and modified thermoplastics.



eingespannt. Die Hauptkomponente des Musters 1 ist ein SBR-Kautschuk. Die Darstellung von $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt einen Umwandelungspunkt bei $-44\text{ }^\circ\text{C}$.

Muster 2 unterscheidet sich von 1 durch seinen Ruß-Gehalt. Ruß vermag den Modul des Gummimaterials über den gesamten Temperaturbereich hinweg zu erhöhen. Außerdem verursacht Ruß eine Verschiebung der Umwandelungstemperatur auf $-39\text{ }^\circ\text{C}$.

In Muster 3 ist der SBR-Anteil durch Polyisopren ersetzt. Für Isopren liegt T_g niedriger, bei $-56\text{ }^\circ\text{C}$. Der Modul dieser Mischung ist im Bereich unterhalb T_g höher als jener des Musters 1.

Gummi generell und sonstige Kautschukverbund-Materialien lassen sich auch vorteilhaft im Kompressionstest untersuchen, in einer Parallelplatten-Anordnung. Voraussetzung ist nur, daß die Proben relativ klein sind und keine zu hohen Modulwerte haben. Ähnlich wie bei der Zugbelastung ist hier auch mit einer Vorkompression zu arbeiten.

3.5 Weiche Festkörper und Schaumstoffe

Die als Schaum auftretenden Werkstoffe sowie weiche Feststoffe allgemein (Niedrigmodul-Elastomere und schließlich einige Stoffe aus dem Nahrungsmittelsektor) haben generell den prüftechnischen Nachteil, daß man solche Muster nicht einfach für Zug- oder Torsionsversuche einspannen kann. Die mit Deformationen verbundenen Kräfte sind außerdem verhältnismäßig gering. Eine Prüfung in Kompression ist daher vielfach erfolgversprechender.

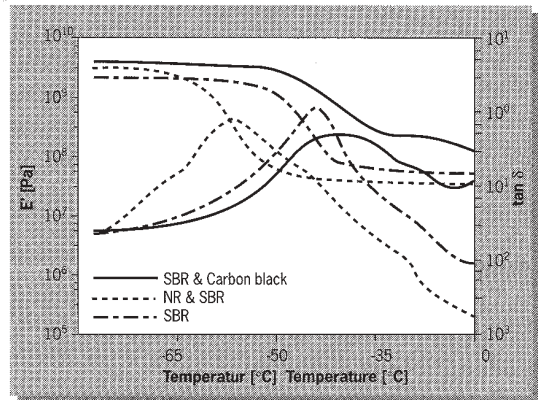
So zeigt Abb. 7 das dynamisch-mechanische Verhalten, ferner Steifigkeit und Verluste im Bereich -75 bis $80\text{ }^\circ\text{C}$ für zylindrische Polyurethan-Muster, wie sie technisch als Ohrstöpsel verwendet werden. Diese Polyurethan-Schäume zeigen eine einzige Relaxation (T_g) bei etwa $25\text{ }^\circ\text{C}$. Die Nähe zur Raumtemperatur ist maßgebend für die lange Relaxationszeit des Schaumstoffs; sie äußert sich in nur langsamer Rückstellung bei größeren Deformationen unter Raumtemperatur. Das entspricht praktischen Erfordernissen, weil man bei solchen Objekten relativ große Verformungen ohne merklichen Kraftaufwand, zudem nur langsames Zurückgehen dieser Deformationen, aus gebrauchstechnischen Gründen geradezu wünscht.

3.6 Standardmuster und Verbundwerkstoffe

Bei wachsender Steifigkeit und/oder Dicke eines Musters bleibt zur Untersuchung nur die Möglichkeit einer Zweifach-Backeneinspannung oder ein Test nach dem Dreipunkt-Biegeprinzip, ohne Einspannung.

Abb. 6: Gummi-Verbundmaterialien bei Prüfung in Zweifach-Einspannung

Fig. 6: Rubber compounds tested in the dual cantilever



3.5 Soft solids and foams

Foams and other soft solids (low modulus elastomers, food) are difficult to grip for tensile and torsion tests. The generated forces are also usually very low – thus compression between plates is more convenient. Fig. 7 shows the dynamic mechanical behaviour, stiffness and loss between -75 and $80\text{ }^\circ\text{C}$ of a cylindrical urethane sample, commonly used as an ear plug. The urethane foam studied shows a single relaxation (T_g) around $25\text{ }^\circ\text{C}$. The proximity of the T_g to room temperature accounts for the long relaxation time of the foam observed at room temperature in recovery from large deformations. Large deformations attainable with a minimum force and slow recovery are the key properties required for ear plugs.

3.6 Standard specimen and composites

With increasing stiffness and/or thickness of a sample the dual cantilever (clamped) and the three point bending (unclamped) fixture must be used to characterize the material. The dual cantilever fixture provides accurate absolute data on $\tan \delta$, whereas the three point bending fixture limits the accuracy of $\tan \delta$ due to friction effects at the support. The three point bending fixture is able to handle higher material stiffness – thus it is the most important test geometry for fibre reinforced composites, sandwich composites and others.

Uniaxial oriented fibres make a composite behave anisotropically. In Fig. 8, modulus and loss of a carbon

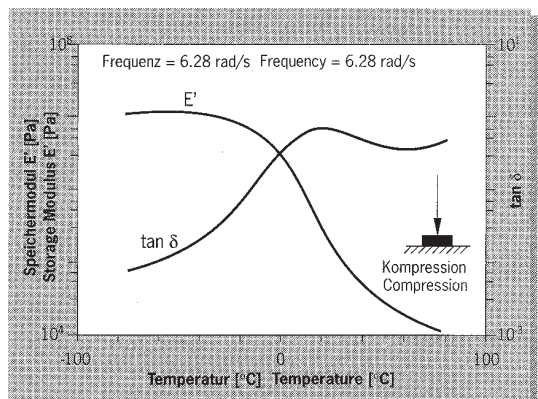


Abb. 7: Temperatureinfluß auf dynamisch-mechanische Eigenschaften von Polyurethanschaumstoffen

Fig. 7: Effect of temperature on the dynamic mechanical properties of urethane foam

Die erstere Halterungsart ermöglicht es, genaue und absolute Werte für $\tan \delta$ zu ermitteln. Bei der zweiten ist die Genauigkeit geringer, weil Reibungseffekte an den Unterstützungspunkten nicht gänzlich auszuschließen sind. Die Dreipunkt-Biegehalterung eignet sich vornehmlich zur Prüfung von Mustern größerer Steifigkeit. Sie ist bevorzugte Meßgeometrie für solche Materialien wie Faserverbund-Werkstoffe, Sandwich-Verbundsysteme und ähnliche Produkte.

Einachsige orientierte Fasern in einem Verbundwerkstoff lassen diesen anisotrop erscheinen. Dies kommt in Abb. 8 zum Ausdruck, wo Modul und Verlust eines kohlefaserverstärkten Materials bei Tests in transversaler und longitudinaler Richtung aufgeführt sind, ermittelt nach dem Dreipunkt-Biegeprinzip. In longitudinaler Richtung ist der Modul wesentlich größer, bedingt durch den dominierenden Einfluß der Kohlefasern.

Die Umwandlung des Harzes tritt bei etwa 130 °C ein, verbunden damit ist ein deutlicher Rückgang des Moduls der Probe in transversaler Richtung. Die ebenso deutliche Relaxation, ablesbar aus den Werten für $\tan \delta$, bestätigt, daß vom Harz mehr zum Materialverhalten beigesteuert wird, wenn die Belastung in transversaler Richtung vorstatten geht.

4 Schlußfolgerungen

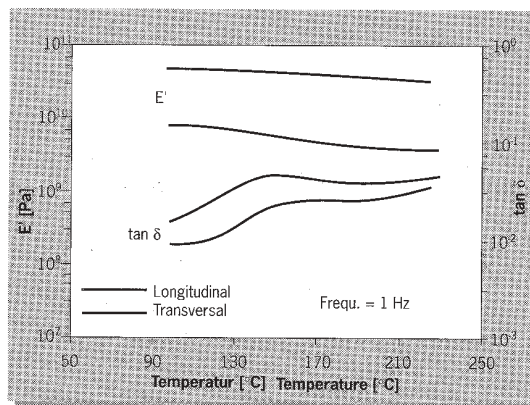
Dynamisch-mechanische Tests gelten als leistungsfähiges Prüfverfahren zur Materialanalyse, weil man hiermit nicht nur eingehende Informationen über Struktur und Eigenschaften der Substanz selbst bekommt, sondern danach auch deren Eignung für technische Zwecke beurteilen kann. Dabei ist DMT ein Verfahren mit größerer Nachweispempfindlichkeit als jene der sonstigen thermoanalytischen Methoden zur Materialcharakterisierung.

Um bei hochwertigen Werkstoffen, gleich, ob in Forschung und Entwicklung oder zur Qualitätssicherung, eine vielseitige Untersuchung zu ermöglichen, müssen die Prüfsysteme entsprechend variabel ausgelegt sein. Diese Forderung bezieht sich einmal auf die Anpassung an die Form des Probekörpers, vor allem darauf, ob dieser als einheitliches Material erscheint oder in Kombination mit einem Substrat. Wichtige und für eine erfolgreiche Bestimmung maßgebende Kenngrößen des Meßsystems sind darüber hinaus Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit und insbesondere Automatisierbarkeit. Forderungen hiernach erhebt man nicht nur jetzt schon in Prüflaboratorien, sie werden künftig noch viel stärker in den Vordergrund treten.



Abb. 8:
Einachsial kohlefaserverstärkter Verbundwerkstoff bei Prüfung in longitudinaler und transversaler Richtung

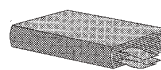
Fig. 8:
Carbon fibre uniaxial reinforced composite tested in longitudinal and transversal direction



fibres reinforced composite are shown when tested in longitudinal and transversal direction using the three point bending fixture. The modulus in longitudinal direction is much higher because the influence of the carbon fibres dominates. The transition of the resin seen around 130 °C is a more pronounced drop in the modulus for the sample in transversal direction. The pronounced relaxation shown in $\tan \delta$ confirms that the resin contributes more to the material response if the sample is tested in transversal direction.

4 Conclusions

Dynamic mechanical testing is a key technique for material analysis as it not only provides a detailed characterization of a material but also information on the material performance. DMT is more sensitive than any other thermoanalytic method for differentiating between materials. For versatile applications of high performance materials in R&D as well as in QC, the specific test equipment needs to be able to test a variety of materials regardless of their form, whether plain or applied on a substrate. Sensitivity, reproducibility and automated performance are key features for successfully meeting the needs of material testing laboratories today and in the future.



- [1] Cowie, J.M.G.: Polytherm 90, 1st Int. Conf. Thermal Characterization, April 1990, Windermere, England
- [2] Franck, A.J.P.: Introduction to solids testing, Composites 28 (1988), Nr. 2 p. 20
- [3] Rheometrics Application Bulletin 16
- [4] Xue, Du: Rresults, Rheometrics periodic newsletter, May 1988
- [5] Ruppert, H.: Vortrag/Paper Deutsche Rheologentagung, Darmstadt, April 1989