Auswertung des Versuches
Mechanische Relaxation in Kunststoffen

Andreas Buhr, Matrikelnummer 1229903

30. Januar 2006

Inhaltsverzeichnis

1 Formales **3**

2 Überblick über den Versuch **4**

3 Theoretische Grundlagen **4**
3.1 Polymere: Definition und Eigenschaften 4
3.1.1 Relaxation 4
3.2 Die Glastemperatur 4
3.2.1 Einfluss der Relaxation beim Einfrieren 5
3.2.2 Einfluss auf das Schubmodul 5
3.2.3 Einfluss auf Wärmekapazität 6
3.3 Biopolymere 6
3.4 Gummibärchen als Polymer 6
3.5 Phasenübergänge vs. Glasübergang 6

4 Messung **7**
4.1 Messung der Wärmekapazität mit dem DSC 7
4.1.1 Eichung des DSC 7
4.1.2 Die Kühlrate 8
4.1.3 Messung der Wärmekapazität 8
4.2 Messung des Schubmoduls mit dem Rheometer 8

5 Auswertung **9**
5.1 Bestimmung der Glastemperatur über die Wärmekapazität 9
5.1.1 Glastemperatur bei Erwärmung mit 10 K/min 10
5.1.2 Glastemperatur bei Erwärmung mit 30 K/min 10
5.2 Interpretation 10
5.3 Bestimmung der Glastemperatur aus dem Schubmodul 11

6 Zusammenfassung **11**

1 Formales

Versuch: Mechanische Relaxation in Kunststoffen
Versuchsteilnehmer: Andreas Buhr und Markus Fasel
Datum: 09. 01. 2006
Betreuer: Harald Oehler

2 Überblick über den Versuch

Ziel des Versuches ist es, die Glastemperatur eines Gummibärchens mit verschiedenen Verfahren zu bestimmen. Zum Einen mechanisch mittels eines Rheometers, zum Anderen thermisch mit einem Differential Scanning Calorimeter.
Die so gewonnenen Ergebnisse sollen miteinander und mit der Theorie verglichen werden. Bei der theoretischen Beschreibung wird das Gummibärchen als Biopolymer angesehen.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Polymere: Definition und Eigenschaften

Das charakteristische an einem Polymer ist, dass es aus langen Ketten von Monomeren besteht. Diese Monomere sind die Grundbausteine, aus denen sich das Polymer zusammensetzt. Die Ketten haben oft eine Kettenlänge von deutlich mehr als 10^5 Einheiten. Die langen Ketten bewirken, dass es im Polymer Relaxationszeiten gibt, die so lang sind, dass man sie bei der Beobachtung berücksichtigen muss. Das unterscheidet sie von anderen Festkörpern, in denen es auch Relaxationszeiten gibt, die aber in der Regel so klein sind, dass man sie mit einfacher Betrachtung und Untersuchung nicht auflösen kann.
Im Festen Zustand unterscheiden sich Polymere deutlich von anderen Festkörpern, da sie in unterschiedlichen Konfigurationen vorliegen können, und weil es für die Moleküle sehr viele Freiheitsgrade der Bewegung und viele Möglichkeiten der Anordnung gibt.
Typische, großindustriell produzierte und verarbeitete Polymere sind z.B. PE (Polyethylen), PP (Polypropylen) und PVC (Polyvinylchlorid). Diese lassen sich billig in großen Mengen herstellen.

3.1.1 Relaxation

Ein System im Allgemeinen ist im Gleichgewicht, wenn sich seine Zustandsgrößen bei konstanten äußeren Bedingungen nicht mehr ändern. Jede Änderung der äußeren Bedingungen veranlasst das System, sich in einen neuen Gleichgewichtszustand zu begeben, also zu Relaxieren. Polymere haben unterhalb der Glastemperatur so große Relaxationszeiten, dass wir diese Relaxationen bei normalen (kurzen) Beobachtungsdauern nicht wahrnehmen. Wir sehen viele Polymere nicht im Gleichgewicht, da sie innerhalb unserer Lebensdauer nicht relaxieren.

3.2 Die Glastemperatur

Jede Messung von Eigenschaften eines Stoffes muss mit einer endlichen Geschwindigkeit geschehen. Das Ergebnis der Messung ist davon abhängig, ob der Stoff im Beobachtungszeitraum Relaxieren kann oder nicht.

3.2.1 Einfluss der Relaxation beim Einfrieren

Abhängig davon, ob dem System beim Einfrieren ausreichend Zeit gegeben wurde, sich in einen energetisch günstigen Zustand zu begeben, können Polymere in regelmäßiger Struktur erstarren, also kristallisieren, oder sie erstarren in einem „statistischen Knäul“. Anschaulich: Alle Moleküle bleiben so stehen, wie sie zu diesem Zeitpunkt gerade standen. Dieser amorphe Zustand ist für viele bei Kunststoff gewünschten Eigenschaften verantwortlich.

3.2.2 Einfluss auf das Schubmodul

Bei der Messung des Schubmoduls muss man mit einer bestimmten Geschwindigkeit vorgehen. Hat die Probe bei der Messung Zeit zu Relaxieren, so wird man eine geringere Kraft messen, als wenn sie diese Zeit nicht hat. Die Relaxationszeit ist abhängig von der Temperatur. Öberhalb der Glastemperatur sind die Relaxationszeiten so kurz, dass der Stoff während der Messung eine optimale interne Konfiguration finden kann. Er begibt sich deshalb mit weniger Energieaufwand in die neuen äußeren Bedingungen als oberhalb der Glastemperatur, wo man den Stoff mit hohem Energieaufwand in die neuen äußeren Bedingungen zwingen muss, ohne dass sich seine interne Konfiguration den neuen Bedingungen anpassen kann.

Das Schubmodul beschreibt die Antwort eines Systems auf eine Verdrehung, einen Scherwinkel. Die benötigte Schubspannung τ hängt mit dem Schwerwinkel γ über

$$\tau = G \cdot \gamma$$

zusammen. Bei Stoffen, in denen es zu Verlusten kommt, ist die Antwort des Systems nicht proportional zur von Außen angelegten Kraft. Sie ist phasenverschoben. Um dies einfach zu beschreiben, verwendet man ein komplexes Schubmodul

$$G = G_1 + iG_2$$

Der Drehmoment hängt von der Beschaffenheit der Probe ab und ist proportional zur Schubspannung τ:

$$M = D \cdot \phi \qquad D = k \cdot G$$

Der reelle Anteil von G beschreibt die elastische Reaktion des Stoffes. Er dominiert weit oberhalb der Glastemperatur, wo der Stoff „entropieelastisch“ ist. Das heißt, der Stoff folgt der Änderung der Eigenschaften so schnell, dass es dadurch zu keinem Energieverlust kommt. Er dominiert auch weit unterhalb der Glastemperatur. Dort folgt der Stoff gar nicht der Änderung der äußeren Bedingungen, und deshalb kommt es auch dort nicht zum Energieverlust. Im Bereich der Glastemperatur dagegen ist die Änderung der Bedingungen so schnell, dass sich der Stoff nicht während der Änderung darauf einstellen kann. Er relaxiert aber doch so schnell, dass die gespeicherte Energie bei der Rückführung der Bedingungen nicht wieder frei wird. Hier kommt es also zu Energieverlust (bzw. Umwandlung der geleisteten mechanischen Energie in Wärme), was sich in einem großen imaginären Anteil des Schubmoduls ausdrückt.

Das Schubmodul ändert sich also, abhängig von der Temperatur. Bei der Glastemperatur sollte das Schubmodul einen großen imaginären Anteil haben. Der reelle Teil des Schubmoduls sollte unterhalb der Glastemperatur deutlich höher sein als oberhalb.

Misst man das Schubmodul in Abhängigkeit von der Temperatur, so sollte man die Glastemperatur an diesem Sprung der Eigenschaften identifizieren können.

3.2.3 Einfluss auf Wärmekapazität

Bei der Wärmekapazität, wie auch beim Schubmodul, kommt es bei der Messung auf die Geschwindigkeit der Änderung der äußeren Bedingungen an. Hat der untersuchte Stoff im Beobachtungszeitraum die Möglichkeit zu Relaxieren, kann er bei gleicher Temperaturänderung deutlich mehr Wärme in sich unterbringen, als wenn er diese Möglichkeit nicht hat. Bei Erwärmung sinken die Relaxationszeiten. Oberhalb einer bestimmten Temperatur, der Glastemperatur, sind die Relaxationszeiten kurz genug, so dass dieser Effekt beobachtbar wird: oberhalb der Glastemperatur ist die Wärmekapazität viel höher als darunter.

Wichtig dabei ist die Messvorschrift für die Wärmekapazität: Man legt eine konstante Erwärmungsrate fest und misst dann die für die Erwärmung benötigte Leistung über die Zeit. Das Material hat nicht beliebig viel Zeit, die Wärmeenergie in sich unterzubringen.

3.3 Biopolymere

Einfache Polymere bestehen oft aus Kohlenwasserstoffen. Aber auch komplexere Moleküle (Makromelküle) können zu Polymeren verkettet werden. So ist Gelatine ein aus Proteinen zusammengesetztes Bio Polymer. Im Körper von Lebewesen sorgt es für die Stabilität in Knochen und Zellverbünden. Es ist nicht wasserlöslich (sonst würde es ja im Körper weg schwimmen, statt zu stabilisieren). Je drei der Proteinketten winden sich umeinander zu einer Tripelhelix, die dann eine hohe Stabilität hat. Viele dieser Tripelhelices lagern sich zusammen zu Kollagenfibrillen. Diese Fibrillen bilden ein dreidimensionales, quervernetztes Netzwerk.

Auch Biopolymere haben (im Vergleich zu anderen Festkörpern) sehr hohe Relaxationszeiten, so dass auch für sie eine Glastemperatur existiert.

3.4 Gummibärchen als Polymer

Zur Untersuchung eines Bio Polymeres nehmen wir ein Gummibärchen. Dieses besteht zu einem großen Teil aus Gelatine, und sollte sich deshalb wie ein Polymer verhalten. Wir gehen davon aus, dass die dem Gummibärchen zugesetzten Stoffe (Zucker, Farbstoffe, Geschmack) in so geringer Konzentration vorliegen, dass sie das Verhalten nicht grundlegend ändern.

3.5 Phasenübergänge vs. Glasübergang

Man klassifiziert Phasenübergänge danach, welche Ableitung des Gibbs-Potentials nach der Temperatur unstetig ist. Ist die erste Ableitung unstetig, hat der Phasenübergang eine latente Wärme, man spricht von einem Phasenübergang erster Ordnung. Ist die erste Ableitung stetig, die zweite aber unstetig, so spricht man von einem Phasenübergang

zweiter Ordnung. Dieser hat keine latente Wärme. Der Glasübergang hat einige Gemeinsamkeiten mit einem Phasenübergang zweiter Ordnung. Auch beim Glasübergang ist die erste Ableitung des Gibbs-Potentials stetig und die zweite Ableitung unstetig.

Qualitativ ist der Glasübergang jedoch etwas völlig anderes. Bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung ist das System sowohl über der Übergangstemperatur im Gleichgewicht wie auch darunter. Es existiert eine definierte Temperatur, bei der die Struktur des Gleichgewichtes sich ändert. Bei einem Phasenübergang ändern sich die Symmetrieeigenschaften eines Systems.

Ein Glasübergang dagegen ist der Übergang zwischen dem System im Gleichgewicht und dem System im Ungleichgewicht. Die Struktur des Systems ändert sich bei der Glastemperatur nicht, die Symmetrien bleiben erhalten.

Phasenübergänge sind ein Effekt der Thermodynamik. Diese beschreibt Gleichgewichtssysteme und ist damit für die Beschreibung von Polymeren unterhalb der Glastemperatur nicht geeignet.

4 Messung

Mit Hilfe der schon beschriebenen Effekte bei der Glastemperatur wollen wir diese im Gummibärchen bestimmen.

4.1 Messung der Wärmekapazität mit dem DSC

Bei der Glastemperatur sollte die Wärmekapazität deutlich zunehmen. Die Wärmekapazität muss daher sehr genau vermessen werden. Auch muss die Probe sehr klein sein, denn man muss eine in der Probe eine weitgehend konstante Temperatur annehmen können. Eine inhomogene Temperaturverteilung würde die Messung verfälschen.

Wir vermessen die Leistung, die zur Erhitzung von $20mg$ Gummibärchenmasse nötig ist, wir vermessen also einen sehr kleinen Effekt. Da der Effekt so klein ist benutzen wir ein DSC, ein Differential Scanning Calorimeter. Dieses beruht auf Differenzmessung. Es wird gemessen, wie viel Leistung zur Erhitzung einer Kammer mit der Probe benötigt wird. Zusätzlich wird vermessen, wie viel Energie für die Erhitzung einer Referenzkammer ohne Probe notwendig ist. Die Differenz ist die Leistung, die in die Probe geflossen ist.

4.1.1 Eichung des DSC

Dieser Überlegung liegt zu Grunde, dass man für beide Kammern ohne Probe darin exakt gleich viel Leistung zur Erhitzung benötigt. Dies ist in der Praxis jedoch nicht gegeben. Das DSC hat interne Effekte, die die Messung verfälschen. Um diese zu identifizieren, nehmen wir eine „Baseline“ auf. Das heißt, wir lassen das Messprogramm ohne Proble laufen. Alle bei diesem Leerlauf sichtbaren Effekte können wir dann bei der richtigen Messung dem DSC zuordnen. Das gesamte Messprogramm, welches später an der Probe durchgeführt wird, wird einmal ohne Probe gemacht. Das Messprogramm ist:

- Auf $40°C$ aufheizen und diese Temperatur für eine Minute halten, damit die Probe oberhalb der Glastemperatur vollständig relaxiert ist.
- Mit 30 K/min bis auf $-70°C$ abkühlen und diese Temperatur für eine Minute halten. Eine definierte Kühlrate ist wichtig, siehe unten.
- Mit 10 K/min auf $40°C$ heizen (1. Messung)
- Eine Minute halten
- Mit 30 K/min bis auf $-70°C$ abkühlen und diese Temperatur für eine Minute halten.
- Mit 30 K/min auf $40°C$ heizen (2. Messung)
- Eine Minute halten

Die Ergebnisse dieser Messung ergeben eine Korrektur, die nachher an der richtigen Messung angebracht wird. Zum einen messen wir die Differenz zwischen den beiden Probenkammern, und wir messen nur die Differenz zwischen einer Messung mit Probe und einer Messung ohne Probe.

4.1.2 Die Kühlrate

Wie schon im Theorieteil beschrieben, gefriert ein Polymer nicht immer gleich. Es ist daher wichtig, das Polymer vor jeder Messung unter definierten Bedingungen einzufrieren. Wir tun dies mit 30K/min. Um auch bei der ersten Messung diese Bedingungen zu haben, haben wir das Polymer bei der ersten Messung zunächst hochgeheizt, und es dann mit dieser Kühlrate heruntergekühlt.

4.1.3 Messung der Wärmekapazität

Das schon bei der Kalibrierung beschriebene Messprogramm wird ein weiteres Mal mit 21,2 mg Gummibärchen in einem Probenbehälter durchgeführt. Dabei wird die benötigte Leistung aufgetragen. Diese ist proportional zur Wärmekapazität. Von den so gewonnenen Werten werden die Korrekturen aus der Kalibrierung abgezogen. So haben wir die unter „Auswertung“ dargestellten Daten gewonnen.

4.2 Messung des Schubmoduls mit dem Rheometer

Das Schubmodul sollte sich bei der Glastemperatur deutlich ändern.

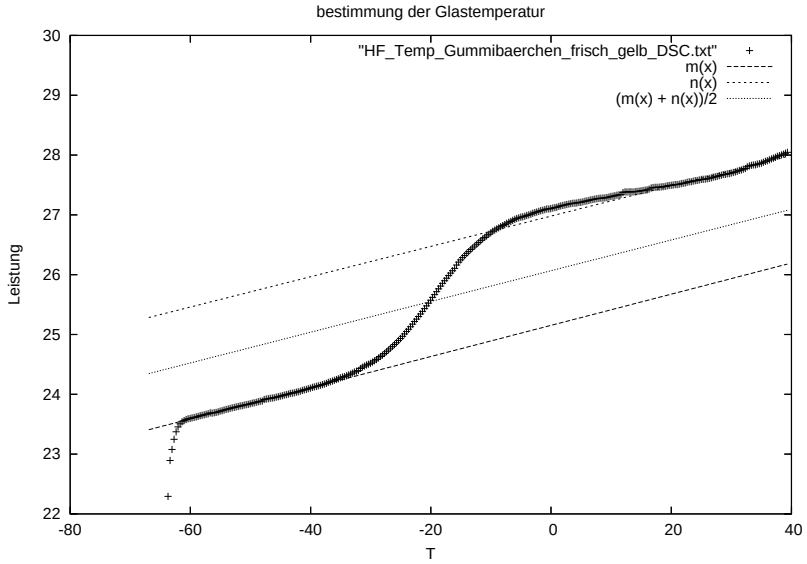
Zur Messung des Schubmoduls steht ein modernes, Computergesteuertes Rheometer zur Verfügung. Dieses besteht aus zwei planparallelen Platten, zwischen die die Probe gebaut wird. Gemessen wird, indem die beiden Platten sich gegeneinander verdrehen, und die dazu notwendige Kraft gemessen wird. Da dies bei verschiedenen Temperaturen geschehen soll, sind die beiden Platten mit der Probe von einem isolierenden Behälter umgeben, so dass die Temperatur der Probe in einem weiten Bereich eingestellt werden kann. Der Computer berechnet das komplexe Schubmodul sowie den Tangens des Winkels, mit dem die Reaktion der Anregung folgt.

Das Ergebnis dieser Messung ist das Schubmodul in Abhängigkeit von der Temperatur, wie im Anhang dargestellt.

5 Auswertung

5.1 Bestimmung der Glastemperatur über die Wärmekapazität

Als Ergebnis der Messung erhalten wir eine Abhängigkeit der benötigten Leistung in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Leistung ist proportional zur Wärmekapazität. Die erhaltenen Daten sehen so aus:



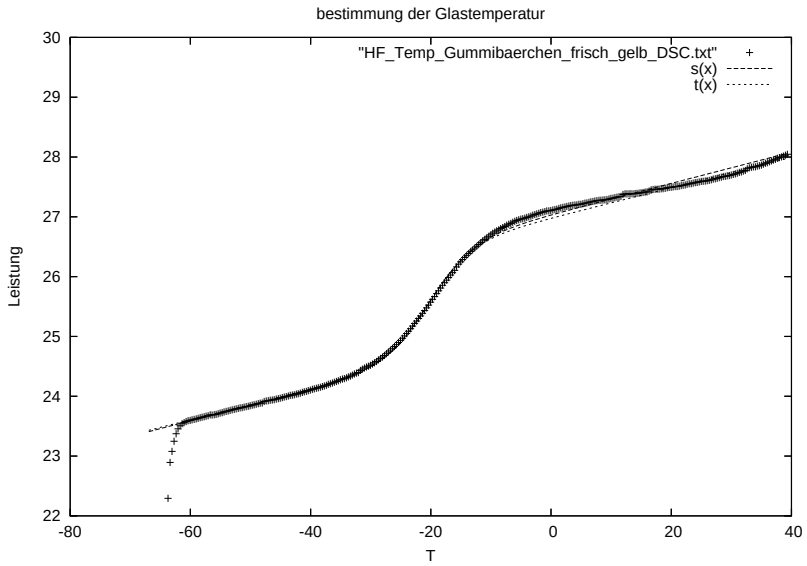
Man sieht einen linearen Anstieg, dann eine weiche Stufenfunktion, dann wieder einen linearen Anstieg. Nach der weichen Stufe sieht man einen kleinen „overshoot“.

Der Verlauf der Stufe sieht aus wie der Verlauf einer Fermifunktion. Aus diesem Grund habe ich angenommen, dass der Verlauf einem linearen Verlauf mit hinzu addierter Fermifunktion entspricht. Die so erzeugte Kurve liegt fast perfekt auf den experimentellen Daten. Zur Verifizierung der so erhaltenen Glastemperatur habe ich das gleiche noch einmal andersherum gemacht: Ich habe angenommen, dass der Verlauf einem linearen Verlauf mit <u>subtrahierter</u> Fermifunktion entspricht. Eventuelle Fehler durch die Methode müssten so sichtbar werden. Die mit beiden Methoden erhaltenen Glastemperaturen sind fast identisch. Das bestätigt die Richtigkeit der Glastemperatur. Der Vorteil bei dieser Art der Auswertung liegt darin, dass die Genauigkeit des Ergebnisses ca. eine Größenordnung besser ist als bei Auswertung mit dem Auge, etwa durch Flächenabgleich oder ähnliches, weil alle Messpunkte in die Auswertung einfließen, und nicht nur die Daten genau bei der Glastemperatur.

5.1.1 Glastemperatur bei Erwärmung mit 10 K/min

Bei der Erwärmung mit 10 K/min erhalte ich durch den Fit mit der Fermifunktion:

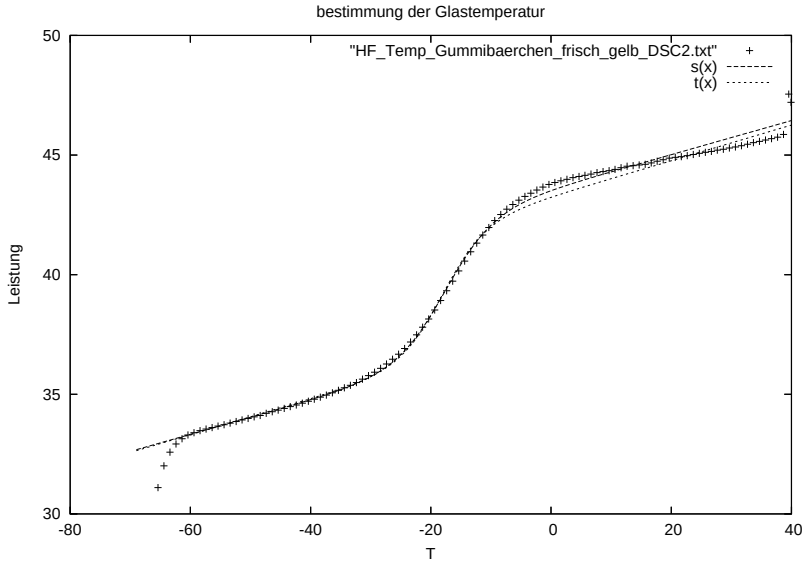
$$T_{Glas} = -20,4 \pm 0,3\,^{\circ}C$$



5.1.2 Glastemperatur bei Erwärmung mit 30 K/min

Bei der Erwärmung mit 30 K/min erhalte ich

$$-17,8 \pm 0,3\,^{\circ}C$$



5.2 Interpretation

Bei der schnelleren Erwärmung haben wir eine um ca. 2,5 $^{\circ}C$ höhere Glastemperatur gemessen als bei der langsamen Erwärmung. Dies entspricht den Erwartungen.

5.3 Bestimmung der Glastemperatur aus dem Schubmodul

Wie schon beschrieben erwarten wir, dass das Schubmodul bei der Glastemperatur deutlich kleiner wird, während der komplexe Teil des Schubmoduls, der Verlustteil, dort ein Maximum haben sollte.

In den gewonnenen Daten (siehe Anhang) ist dies jedoch nicht zu erkennen. Man erkennt, dass die Daten unterhalb vom Gefrierpunkt deutlich verrauschter sind als oberhalb. Gerade beim Gefrierpunkt ist der reelle Teil des Schubmoduls deutlich kleiner als sonst.

Wir vermuten, dass ein Fehler die Messwerte wertlos gemacht hat. Eventuell war die Probe nicht richtig im Rheometer befestigt, so dass sie auf den Platten rutschen konnte.

6 Zusammenfassung

In diesem Versuch haben wir die Eigenschaften eines Gummibärchens eingehend untersucht. Wir haben bei der kalorimetrischen Messung wie erwartet glasartiges Verhalten festgestellt. Die Glastemperatur hing wie erwartet von der Heizrate ab. Leider haben wir keine Daten aus der mechanischen Messung. Ein Vergleich mit diesen wäre sehr interessant gewesen.

Impressum	
Autor:	Andreas Buhr, Karlstraße 18, D-63225 Langen
Satz:	LaTeX
E-Mail	andreas at andreasbuhr.de
Web	www.andreasbuhr.de