



KfK 5016
Juni 1992

Thermische Ausdehnung, mechanische Dämpfung und Schubmodul von anisotropen Flüssigkristallpolymeren bei tiefen Temperaturen

V. Giese
Institut für Materialforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Materialforschung

KfK 5016

**Thermische Ausdehnung, mechanische Dämpfung
und Schubmodul von anisotropen Flüssigkristallpolymeren
bei tiefen Temperaturen**

Volker Giese

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

ABSTRACT

Flüssigkristalline Polymere zeichnen sich dadurch aus, daß die durch den Verarbeitungsprozeß erreichte Moleküllorientierung im fertigen Bauteil durch die steifen Molekülkettensegmente erhalten bleibt. Die kovalente und die van der Waals-Bindung eines Kunststoffes liegen somit gerichtet vor. In Abhängigkeit vom Winkel zur Spritz- bzw. Molekülrichtung ergeben sich unterschiedliche Materialeigenschaften, besonders bei ungefüllten Produkten.

In dieser Arbeit soll die Anisotropie dieses Materials bezüglich der thermischen Ausdehnung, der mechanischen Dämpfung und des Schubmoduls bei kryogenen Temperaturen (5-293 K) herausgearbeitet werden.

Durch Blends hat man die Möglichkeit, Materialeigenschaften in einem begrenzten Rahmen nach gewünschten Erfordernissen maßzuschneidern. Der Einfluß anderer Polymere soll anhand zweier Mischungen unterschiedlicher Prozentanteile mit Polyethersulfon bzw. Polyetherimid und dem Flüssigkristallpolymer untersucht werden.

THERMAL EXPANSION, MECHANICAL DAMPING AND SHEAR MODULUS OF ANISOTROPIC LIQUID CRYSTAL POLYMERS AT LOW TEMPERATURES

Liquid crystal polymers are characterized by the fact that the molecular orientation achieved by means of the fabrication process is maintained by the stiff chain segments. Hence, the covalent and van der Waals bonds of a polymer are found to be oriented. Depending on the orientation angle relative to the molecule direction, various material properties are obtained in particular as far as filler-free products are concerned.

The present report shall concentrate on the anisotropy of this material with respect to the thermal expansion, mechanical damping and shear modules at cryogenic temperatures (5-293 K).

By means of blends the material properties can be tailored to the requirements desired within certain limits. The influence of other polymers shall be investigated using two mixtures with variable percentages of polyethersulfone or polyetherimide on the one hand and the liquid crystal polymer on the other hand.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Probenmaterialien	4
2.1	LCP Vectra A950 (Hoechst)	4
2.2	PES Victrex 5200 P (ICI)	4
2.3	PEI Ultem 1000 (General Electric)	5
2.4	Blends 30/70 und 50/50 Gew.%	5
3.	Orientierung durch den Verarbeitungsprozeß	5
4.	Theoretische Grundlagen	8
4.1	Thermische Ausdehnung	8
4.2	mechanische Dämpfung, Schubmodul	11
5.	Meßapparaturen	13
5.1	Laser-Dilatometer	13
5.1.1	Meßprinzip	13
5.1.2	Aufbau der Apparatur	14
5.1.3	Probenform und Herstellung	16
5.2	Torsionspendel	18
5.2.1	Meßprinzip	18
5.2.2	Aufbau der Apparatur und Durchführung	18
5.2.3	automatische Meßdatenerfassung und Auswertung	21
5.2.4	Probenform und Herstellung	26

6.	Meßergebnisse	27
6.1	Laserdilatometermessungen	27
6.1.1	LCP, PES, PEI und Blends (Stabprobe)	27
6.1.2	LCP Vectra A950 (Plattenprobe)	29
6.1.3	LCP Vectran HS1000 (gesinterte Faserplatte)	29
6.2	Torsionspendelmessungen	36
6.2.1	LCP, PES, PEI und Blends	36
6.2.2	Vergleich eines kurzglasfaserverstärkten und eines ungefüllten LCP-Produkts	39
6.2.3	Torsionsschwingungsprüfung unter verschie- denen Winkeln zur Molekül-/Faserrichtung	39
7.	Zusammenhang zwischen dem Schubmodul G' und dem Ausdehnungskoeffizienten α	53
8.	Zusammenfassung / Summary	60/61
9.	Literaturverzeichnis	62
10.	Anhang	A1
10.1	Fehlerbetrachtung	A1
10.2	Auswerteprogramm	A3

1. Einleitung

Flüssigkristalline Polymere (Liquid Crystal Polymers - LCP) werden als eine einzelne Polymerklasse für sich bezeichnet, weil ihre Moleküle in der Schmelze teilweise geordnet sind und sich damit von den regellos angeordneten Molekülketten der üblichen Polymere unterscheiden.

Zwischen den beiden Zuständen fest und flüssig können die LCPs einen Zwischenzustand einnehmen, der als mesomorph (griech.: meso-zwischen, morph-Form) bezeichnet wird. Anschaulich erklärt wird die Existenz von flüssigkristallinen Phasen durch stabförmige, steife Moleküle (mesogene Gruppen), die sich in dieser Phase durch ihre Steifigkeit zumindest teilweise parallel aneinander lagern. In der Mesophase liegen die LCP also nicht in einem Kristallgitter vor, erst nach dem Erstarren können sich Kristallite bilden, so daß man LCPs in die Gruppe der teilkristallinen Polymere einordnet. Aus starren linearen Molekülen allein kann jedoch kein LCP aufgebaut werden, da es dann wegen zu hoher Schmelztemperatur, die über der Zersetzungstemperatur liegt, nicht mehr über einen Schmelzprozeß (Spritzgießen, Extrusion) verarbeitbar wäre (das Material müßte dann direkt als fertiges Bauteil synthetisiert werden). Die Polymerforschung hat dieses Problem durch den Einbau von solchen monomeren Bausteinen gelöst, die in ihrer Wirkung Teilabschnitte in der Makromolekülkette flexibilisieren (sog. Spacer) [1].

Ein Motiv für die Entwicklung von LCPs war die Hoffnung, daß mit gestreckten Polymerketten die theoretisch erreichbare Festigkeit von Polymeren zu einem wesentlich höheren Anteil ausgeschöpft werden könnte, als dies bei konventionellen Kunststoffen mit ihrer knäueiförmigen statistisch verteilten Makromolekülen der Fall ist.

Auch durch den Verarbeitungsprozeß tritt eine Ausrichtung der Molekülketten ein. Diese von Scher- und Dehnungsvorgängen abhängige Ausrichtung der Moleküle ist von entscheidender Bedeutung für das Verhalten von realen Formkörpern. Tatsächlich erreichte man bei spritzgegossenen einaxialen Prüfkörpern sehr früh hohe Steifigkeits- und Festigkeitswerte in der Spritzrichtung. Man spricht daher auch von selbstverstärkenden Polymeren - im Gegensatz zu faserverstärkten Polymeren.

Senkrecht zu dieser Spritzrichtung sind Moduli und Festigkeiten wesentlich geringer, bedingt durch die schwachen van der Waals-Bindungspotentiale.

Ziel dieser Diplomarbeit ist es nun, diese Unterschiede bezüglich der thermischen Ausdehnung, der mechanischen Dämpfung und des Schubmoduls bei kryogenen Temperaturen herauszuarbeiten und den Zusammenhang zwischen den beiden Größen darzulegen.

Aufgrund der Struktur der LCPs lassen sich typische Eigenschaften vorhersagen:

- mittlere bis hohe Steifigkeit und Festigkeit
 - sehr kleine negative bis große thermische Ausdehnung
 - hohe, bis sehr hohe Wärmeformbeständigkeit
 - mäßige Dehnbarkeit
 - hervorragende Flammwidrigkeit ohne Zusätze
 - hohe Chemikalienbeständigkeit
 - hohe Erstarrungsgeschwindigkeit
 - hervorragende Fließfähigkeit
 - geringe Wasseraufnahme
- } stark richtungsabhängig

Konventionelle Hochleistungspolymere erreichen in einzelnen Bereichen vergleichbares Niveau. In der Kombination der Eigenschaften Fließfähigkeit, thermische Ausdehnung, Flammwidrigkeit und Chemikalienbeständigkeit werden LCP von keinem

anderen Polymer übertroffen.

Als nachteilige Eigenschaften ergeben sich:

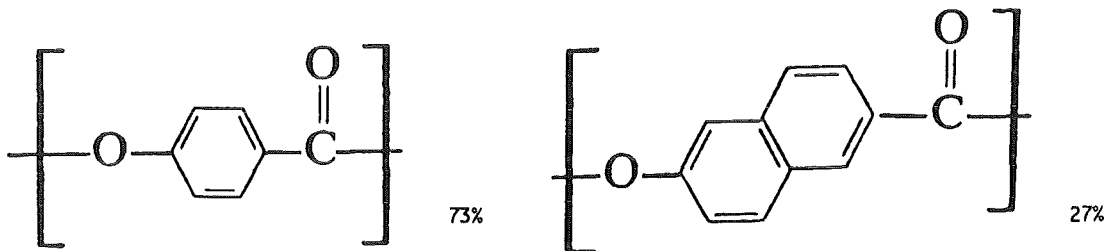
- Anisotropie
- Faser- und Fibrillenstruktur
- Oberflächenschichtablösung
- Kriechneigung bei Belastung
- schlechte Kriechstrombeständigkeit
- (hoher Preis)

Flüssigkristalline Polymere können als Fließhilfe und auch als Verstärkungsmaterial für andere Kunststoffe eingesetzt werden. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit außer dem reinen LCP auch in-situ-Blends [2] mit Polyethersulfon PES und Polyetherimid PEI in zwei unterschiedlichen Gewichtsanteilen untersucht.

2. Probenmaterialien

2.1 LCP Vectra A 950 (Hoechst)

Das verarbeitete LCP ist aus vollaromatischen, thermotropen Polyestern, die wiederum aus p-Hydroxybenzoesäure und 6-Hydroxynaphthoesäure im Verhältnis 73:27 hergestellt wurden, aufgebaut.

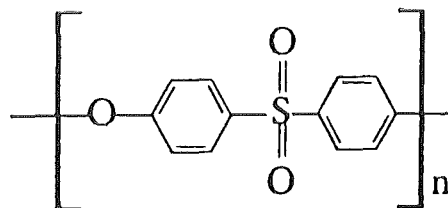


Strukturformel LCP Vectra

Durch die vollaromatische Struktur werden Dauergebrauchstemperaturen bis zu 200°C erreicht. Das Material kann mehrmals aufgeheizt und verarbeitet werden. Verwendet man das LCP in einem Blend als Verstärkungsmaterial, hat dies, im Gegensatz zu Faserverbunden, den Vorteil, daß das hergestellte Produkt regranuliert und wiederverarbeitet werden kann. Im Zuge des zunehmenden Umweltdenkens ist der Recyclinggedanke ein nicht zu unterschätzender Punkt.

2.2 Polyethersulfon PES Victrex 5200 P (ICI)

PES wird aus Bisphenol-S und Dichlorphenylsulfon synthetisiert.

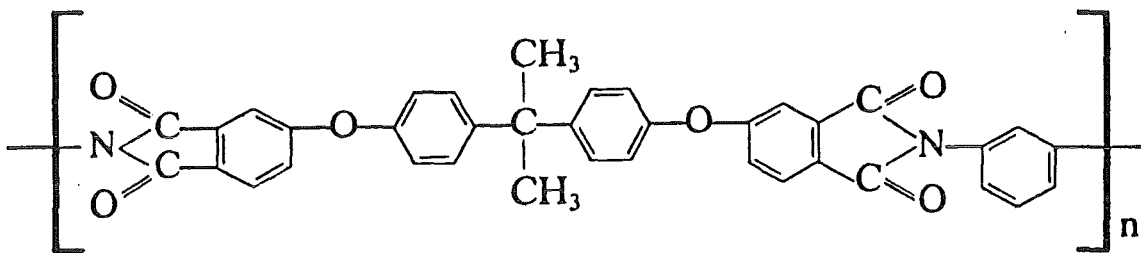


Strukturformel PES

PES ist ein hochoberaturbeständiger, amorpher Kunststoff mit einer Dauergebrauchstemperatur bis +180°C.

2.3 Polyetherimid PEI Ultem 1000 (General Electric)

Die Synthetisierung erfolgt aus Diaminen und Dianhydriden.



Strukturformel PEI

PEI ist ebenfalls ein hochoberaturbeständiger, amorpher Thermoplast mit einer Dauergebrauchstemperatur bis ca. 170°C.

2.4 Blends mit 30/70 und 50/50 Gew. %

Wie in der Einleitung schon erwähnt, kann ein LCP auch als Verstärkungsmaterial und als Fließhilfe für andere Polymere eingesetzt werden.

Die Blends wurden in Gewichtsanteilen von 30/70 und 50/50 LCP und PES oder PEI als Granulat miteinander vermengt und anschließend in der Spritzgußmaschine verarbeitet (in-situ-Blends [2]). Ein entsprechend hoher Staudruck gewährleistete eine gute Durchmischung der Bestandteile.

3. Orientierung durch den Verarbeitungsprozeß

Beim Spritzgießen und Extrudieren treten Scher- und Dehnströmungen auf, die zu einer Ausrichtung der Moleküle führen.

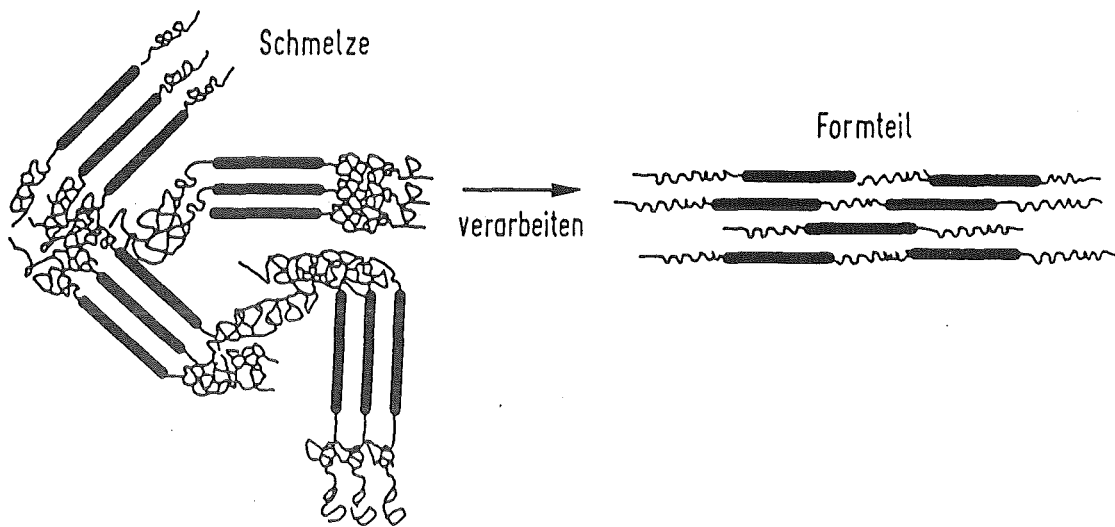
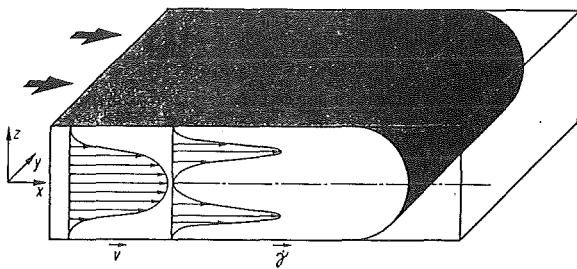


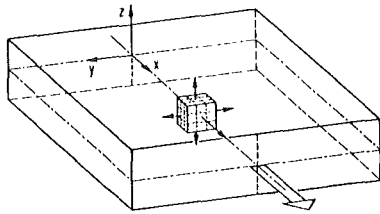
Abb.1: molekulare Struktur von LCP, vereinfacht [1]



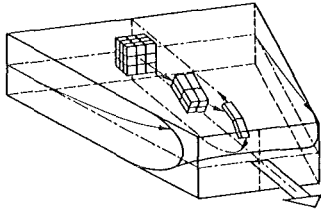
Wie das Schergeschwindigkeitsprofil zeigt, werden vor allem in der randnahen Schicht die Moleküle besonders stark geschert und in Fließrichtung ausgerichtet. Zusätzlich zur Scherströmung wirken noch Dehnströmungen, z. B. wenn sich Strömungskanäle verengen oder verbreitern.

Abb.2: Scherströmung [4]

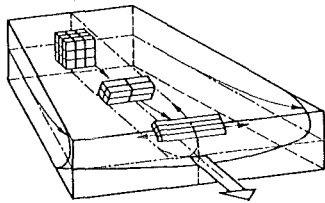
Bei konvergenten Strömungen kommt es zur Ausrichtung der Moleküle in Fließrichtung (Abb.3). Da Scher- und Dehnströmungen aber immer gleichzeitig auftreten, muß man sich die wirkliche Orientierung als Überlagerung bei beiden Strömungsarten vorstellen. In den randnahen Schichten überwiegt daher die Orientierung durch Scherung, im Kernbereich der Orientierung durch Dehnung, da dort, wie das Schergeschwindigkeitsprofil in Abb. 2 zeigt, kaum eine Scherbeanspruchung auftritt.



a bei konstantem Querschnitt liegt eine gleichmäßige Dehnströmung vor



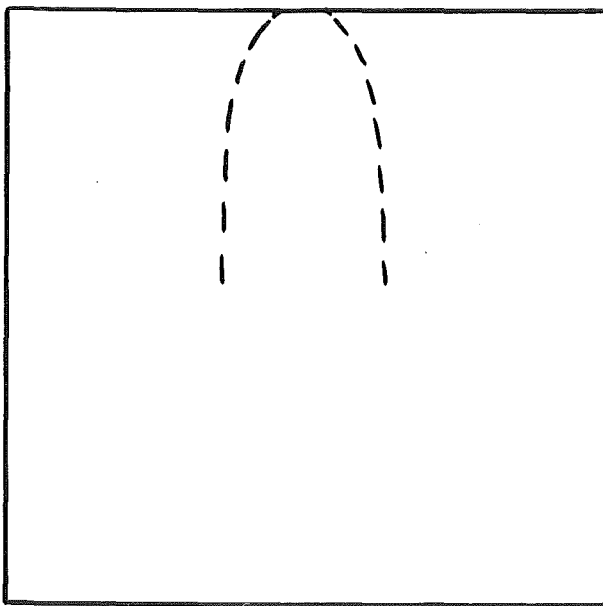
b verengt sich der Strömungskanal, werden die Moleküle stärker ausgerichtet



c verbreitert sich der Strömungskanal, tritt eine Orientierung senkrecht zur Hauptströmungsrichtung ein

Abb.3: Dehnströmung [4]

Angußkanal



Bei der Herstellung der Probenformen wurden Spritzgußwerkzeuge gewählt, die den Effekt unter Abb.3c ausschließen sollen. Jedoch machten sich durch die hervorragende Fließeigenschaft des LCP der Anguß noch im Formteil bemerkbar, so daß nicht von einer 100 %-igen Orientierung ausgegangen werden kann.

Abb.4: mit Filmanguß spritzgegossene Platte (100·100·1)

Bei der Fertigung von Bauteilen aus LCP muß das Werkzeug entsprechend für den Spritzguß mit LCP ausgelegt und gefertigt werden, da unter Umständen ein bisher für herkömmliche Thermoplaste verwendetes Werkzeug die Orientierung des LCP in Belastungsrichtung nicht garantieren kann.

4. Theoretische Grundlagen

4.1 Thermische Ausdehnung

4.1.1 Definition der thermischen Ausdehnung

Den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α definiert man aus der relativen Längenänderung pro Temperaturänderung:

$$\alpha = \frac{dL}{dT} \frac{1}{L_0} \quad ; \quad \text{mit } L_0 = L_{293K} \quad ; \quad (1)$$

Die primäre Messgröße ist die integrale thermische Ausdehnung, die folgendermaßen definiert ist:

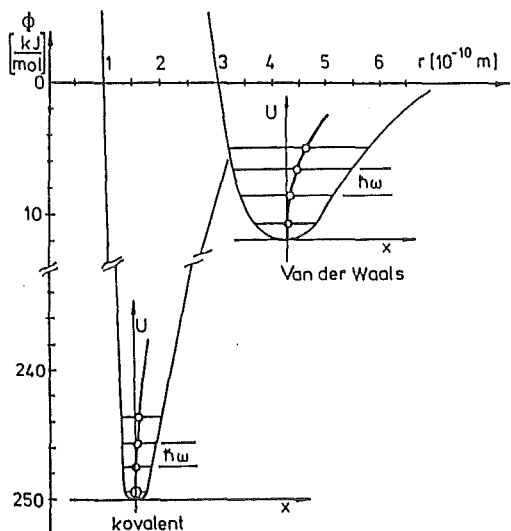
$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L(T) - L(T_0)}{L(T_0)} = \int_{T_0}^T \alpha \, dT \quad ; \quad (2)$$

Bei positivem α ist beim Abkühlen $\Delta L/L_0$ negativ, was einer Kontraktion entspricht.

4.1.2 Physikalische Grundlagen zur thermischen Ausdehnung

In einem homogenen Festkörper resultiert die thermische Ausdehnung aus einem asymmetrischen Bindungspotential zwi-

schen den Atomen. Der mittlere Abstand der in thermischen Schwingungen befindlichen Atome verändert sich bei Temperaturvariation. Der anharmonische Anteil im asymmetrischen Bindungspotential bewirkt bei größer werdenden Amplituden eine Verschiebung des mittleren Oszillatorabstandes, was eine Änderung der Größe des Festkörpers bei Temperaturänderung bewirkt.



$\hbar\omega$ quantisierte Energie

kovalentes Potential nach Lennard-Jones

Abb.5: Änderung der Atomabstände mit zunehmender Anregungsenergie in anharmonischen Potentialen

Nahe dem Temperaturminimum sind alle Potentiale symmetrisch, was einer zeitlich mittleren Abstandsänderung von 0 entspricht. Dies steht im Einklang mit dem 3. Hauptsatz der Wärmelehre, der für $T \rightarrow 0$ ein $\alpha \rightarrow 0$ fordert.

Bei Polymeren sind verschiedene Bindungspotentiale vorhanden:

1. kovalentes Bindungspotential (intra-chain)
2. nebenvalentes, van der Waals - Bindungspotential (inter-chain)

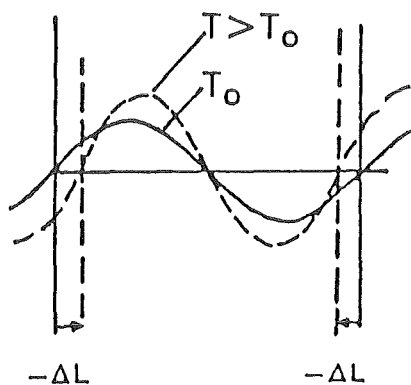
Für die anharmonischen Potentiale der beiden Bindungsarten,

die in Abb. 5 dargestellt sind, gilt wegen ihrer unterschiedlich starken Asymmetrie:

- Longitudinalschwingungen der Atome im schwach asymmetrischen kovalenten Bindungspotential bewirken eine relativ kleine positive Ausdehnung
- Molekülkettenschwingungen im stark asymmetrischen van der Waals - Potential bewirken eine relativ große positive Ausdehnung

Bei isotropen Polymeren sind die Molekülketten regellos und statistisch verknäuelte und beide Ausdehnungsbeiträge sind gewichtet beteiligt.

Bei einem Flüssigkristallpolymer ist jetzt jedoch eine starke Ordnung im Aufbau vorhanden, so daß man in der Molekül- (Spritz-) richtung durch das kovalente Bindungspotential nur einen kleinen positiven Beitrag zur thermischen Ausdehnung erhält. Senkrecht zur Molekülrichtung ist durch das van der Waals - Potential aber ein hoher positiver Beitrag zur thermischen Ausdehnung zu vermerken.



Wegen des relativ großen Abstandes der Molekülketten im van der Waals - Potential (freies Volumen) bietet sich Platz für einen weiteren Schwingungsmodus, nämlich der Transversalschwingung.

Sie bewirkt eine negative Ausdehnung in Molekülrichtung,

Abb.6: Transversalschwingung, wie aus der Abbildung 6 ersichtlich wird.

Die Schwingungsamplitude wird bei Temperaturerhöhung größer, was jedoch eine Verkleinerung der mittleren Kettenlänge bewirkt. Der Ausdehnungskoeffizient α in Molekül- (Spritz-) richtung ergibt sich somit aus der Summe der Beiträge der Longitudi-

nal- und Transversalschwingungen. Die Transversalschwingungen können in Spritzrichtung derart dominant werden, daß bei Erwärmung des flüssigkristallinen Materials eine Kontraktion auftritt; es liegt also ein negativer Ausdehnungskoeffizient vor. Senkrecht zur Kettenrichtung ist die thermische Ausdehnung jedoch besonders groß.

4.2 Mechanische Dämpfung und Schubmodul

Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, sind Polymere durch eine starke Bindungsanisotropie gekennzeichnet. Es wirken innerhalb der Molekülkette Hauptvalenzkräfte (kovalent) und zwischen den Molekülen die ungefähr 20 - 100 mal schwächeren Nebervalenzkräfte (van der Waals). Der Abstand zwischen den Molekülketten ist 2-3 mal größer als der zwischen den Atomen. Durch diesen hohen Abstand zwischen den einzelnen Polymeren ist ein hohes Maß an freiem Volumen vorhanden, welches Platzwechselfvorgänge (Umlagerungsprozesse) zwischen zwei benachbarten Potentialen ermöglicht [6]. Für die Einleitung von Umlagerungsprozessen ist eine entsprechende Aktivierungsenergie nötig, die zur Überwindung der Potentialbarrieren zwischen den einzelnen relativen Potentialminima der Haupt- und Nebenkette benötigt wird.

Führt man extern Energie durch mechanische Kraft zu, wird die Potentialverteilung der Molekülketten verzerrt, so daß sich diese in Belastungsrichtung umorientieren. Das thermische Gleichgewicht zwischen zwei benachbarten Potentiallagen wird dabei gestört. Die Relaxationszeit τ bezeichnet man als diejenige Zeitspanne, die für einen Platzwechselfvorgang benötigt wird. Die zeitliche Verschiebung zwischen der Belastung und der verzögerten Reaktion im Polymer führt zu einer Verlustleistung (Dämpfung).

Die Relaxationszeit hängt stark von der Temperatur ab. Bei vorgegebener Potentialbarriere ist sie aus der Arrheniusgleichung berechenbar:

$$\tau(T) = v_0^{-1} \cdot \exp \left[\left(-\frac{\Delta E}{R \cdot T} \right) \right] ; \quad (3)$$

mit: τ Relaxationszeit

v_0 thermische Frequenz von ca. 10^{12} bis 10^{14} Hz

R Gaskonstante

ΔE Potentialbarriere

Bei sinusförmiger Anregung existiert bei einer experimentellen Frequenz ω_m ein Maximum wenn gilt:

$$\omega_m \cdot \tau(T_m) = 1 \quad ; \quad (4)$$

wobei ω_m und T_m das Frequenz-Temperatur-Wertepaar des Maximums sind.

Zur Beschreibung der externen Anregung durch eine mechanische Scherspannung verwendet man die komplexen Größen des Schubmoduls G^* :

$$G^* = G' + iG'' \quad ; \quad (5)$$

mit: G' Speichermodul

G'' Verlustmodul [6]

Beim Torsionspendel wird durch eine Verdrillung der Probe eine freie gedämpfte Torsionsschwingung initiiert; die Probe wird dabei durch eine reine Scherspannung belastet.

Die mechanische Dämpfung $\tan \delta$ berechnet sich aus dem Verhältnis von dissipierter Energie ($W_{Diss.}$) zur elastisch gespeicherten Energie ($W_{El.}$) zwischen zwei Nulldurchgängen. Der Winkel δ ist der Phasenwinkel zwischen Belastung und Reaktion.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \approx \frac{W_{Diss.}}{W_{El.}} \quad ; \quad (6)$$

5. Messapparaturen

5.1 Laser-Dilatometer

5.1.1 Meßprinzip

Für die Messung kleiner thermischer Ausdehnungen, wie z.B. bei Faserverbunden in Faserrichtung oder bei LCPs in Spritzrichtung ist eine Apparatur erforderlich, die eine hohe Meßgenauigkeit ermöglicht. Im Gegensatz zu einem induktiven Dilatometer arbeitet ein Laser-Dilatometer berührungslos, so daß Meßfehler durch die thermische Ausdehnung der Probenhalterung bzw. des Meßgestänges entfallen.

Das Messprinzip beim Laser-Dilatometer beruht auf der Interferenz eines kohärenten Laserstrahls, der von einem halbdurchlässigen Spiegel oberhalb der Probe und von einem Vollspiegel unterhalb der Probe reflektiert wird.

Die entstehenden Interferenzringe breiten sich mit der Ausdehnung der Probe aus, wobei eine Längenänderung der Probe um 316 nm (= 1/2 Wellenlänge des He-Ne-Laserlichts) ein Wandern eines Interferenzringes auf die Position eines Ringes höherer oder niederer Ordnung entspricht. Die Ausbreitungsrichtung hängt davon ab, ob es sich um eine Kontraktion oder eine Expansion handelt. Der Faktor 1/2 kommt dadurch zustande, daß der Laserstrahl die Probenlänge, und somit auch die Längenänderung ΔL zweimal durchläuft.

Nimmt man nur das Wandern der Interferenzmaxima als Meßereignis, so ist die maximale Auflösung der Meßapparatur festgelegt auf:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{316 \cdot 10^{-9} \text{ m}}{5 \cdot 10^{-2} \text{ m}} = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ bzw. } 6,3 \cdot 10^{-4} \%$$

(bei einer Probenlänge von 50 mm). Werden aber außerdem die Interferenzminima oder zusätzlich die Halbwerte der Amplituden registriert, so kann die Auflösung nochmals halbiert,

bzw. geviertelt werden, so daß $\Delta L/L_0 \approx 1,5 \cdot 10^{-4} \%$ beträgt.

5.1.2 Aufbau der Apparatur

Den prinzipiellen Aufbau des Laser-Dilatometers veranschaulicht das folgende Bild:

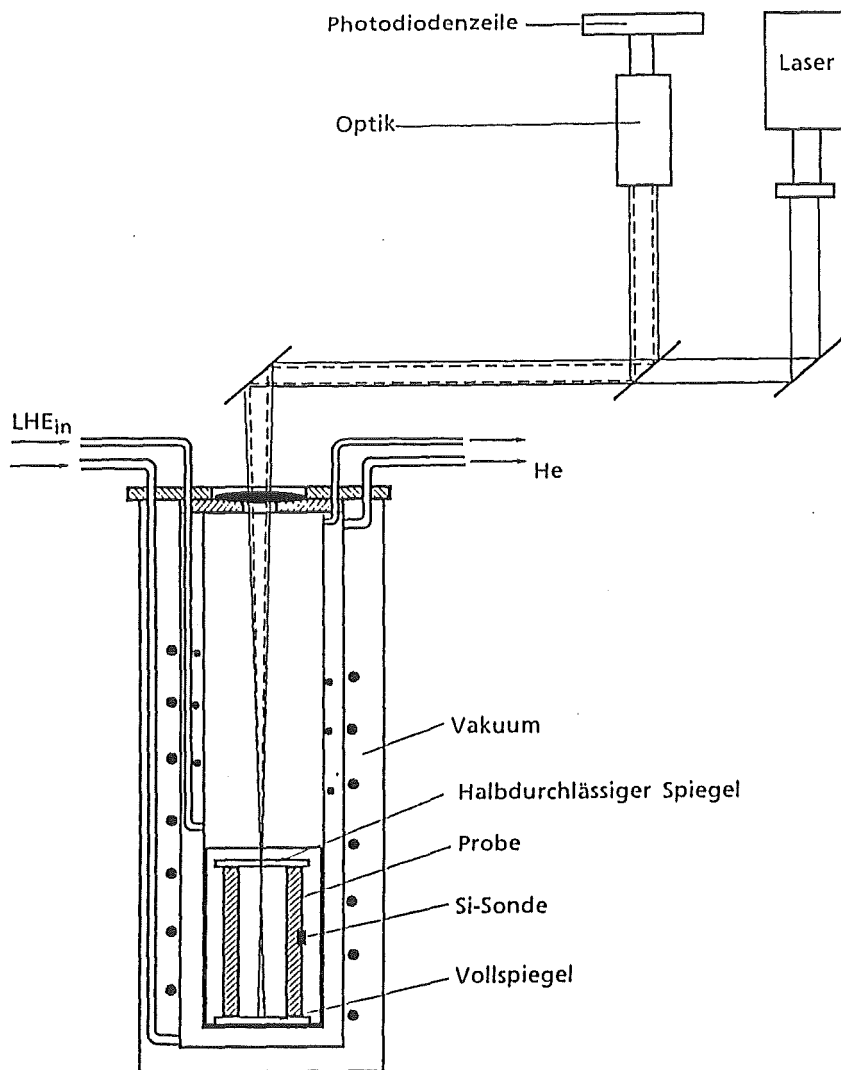


Abb.7: Versuchsaufbau Laserdilatometer

Eine Probe mit der bei Raumtemperatur gemessenen Länge L_0 befindet sich in einem Verdampferkryostat, der durch Verdampfen einer steuerbaren Menge flüssigen Heliums gekühlt wird. Die Abkühlung der Probe geschieht ebenfalls mit Hilfe von Helium als Wärmeübertragungsgas (Kontaktgas) im Probenraum.

Eine Komplikation der Messung bringt die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex von Heliumgas nahe seiner Verdampfungstemperatur mit sich. Die dadurch verursachte Verschiebung der Interferenzringe würde eine nicht vorhandene Ausdehnung vortäuschen. Um diesen Effekt zu vermeiden, wird das Heliumgas nach dem Abkühlvorgang aus dem Probenraum gepumpt. Die Probe einschließlich der Spiegel ist von einem Kupfermantel umgeben und wird allein durch diesen beheizt. Der Kryostat selbst wird während der gesamten Messung nicht über 40K erwärmt, da sich sonst Gasmoleküle von der Kryostatwand ablösen und sich auf den Spiegeln niederschlagen und somit der Laserstrahl nicht mehr reflektiert wird. Dieser Vorgang vollzieht sich sehr plötzlich, so daß auch bei angeschlossener Vakuumpumpe die anfallenden Gasmoleküle nicht schnell genug entfernt werden können.

Das Aufheizen der Probe erfolgte mit durchschnittlich 1.5 K/min, um eine homogene radiale Temperaturverteilung zu gewährleisten.

Die Temperatur wurde mit einer Si-Sonde gemessen, die mit Vakuumschmierfett an der Probe kontaktiert war und mit einem Silberdraht mechanisch befestigt wurde. Um Fehler durch die Leitungswiderstände zu eliminieren, ist die Sonde in üblicher Vierleiterschaltung verdrahtet.

Das Interferenzbild wurde über eine Fotodiodenzeile als Punktwellenlänge auf einem Oszilloskop dargestellt. Das manuelle Auslösen eines Zählimpulses erfolgte nach Überschreiten einer Markierungslinie der Wellenberge bzw. -täler. Die jeweiligen Spannungswerte der Si-Sonde wurden bei jedem Zählerereignis automatisch vom Meßprogramm abgerufen und festgehalten. Nach Erreichen der Endtemperatur von 293 K brach das

Meßprogramm automatisch ab und mit Hilfe eines Auswerteprogrammes wurden die Spannungswerte in Temperaturwerte und die Zählimpulse in Dilatation umgerechnet.

Die weitere Auswertung erfolgt nach Datenübertragung auf einem PC [5]. Dort lassen sich:

- die Daten sofort auf dem Bildschirm grafisch darstellen
- negative oder wechselnde Ausdehnungskoeffizienten aus der Dilatation berechnen und darstellen.

5.1.3 Probenform und Herstellung *

Für die Messung im Laserdilatometer ist eine Probengeometrie erforderlich, die einen sicheren Stand der Probe auf dem Spiegel gewährleistet (z.B.: quadratische Grundfläche mit mindestens 1 cm Kantenlänge).

Für die reinen Kunststoffe und die Blends wurden stabförmige Spritzgußproben mit den Abmessungen 120*15*10 gewählt, die für das LCP unter dem Gesichtspunkt der Orientierung keine optimale Lösung darstellen. Es läßt sich so aber sehr gut der Einfluß der Verarbeitung auf die Orientierung erkennen.

Um eine Probenform mit höherer Molekülausrichtung zu erhalten, wurden aus gespritzten LCP-Platten (100*100*1) unter 0°, 45° und 90° Lineale herausgeschnitten, die dann in eine zu einem passenden Probenkörper umgeformt wurden. (Abb.8)

In Zusammenarbeit mit der DLR Stuttgart wurden unidirektionale Platten aus einzelnen LCP-Fasern (Hoechst Vectran HS1000) unter erhöhter Temperatur gesintert [9]. Dieser Einkomponenten-LCP-Faserverbund erzielt eine hohe Ausrichtung, die im Gegensatz zur Spritzgußprobe keinen Schichtaufbau zeigt. Auch aus diesen Platten wurden Probenmaterialien unter 0°, 45° und 90° entnommen.

* sämtliche Spritzgußproben wurden am Deutschen Kunststoff Institut in Darmstadt gefertigt

Ein Problem stellte hierbei die starke Spleißneigung des Materials dar (ähnlich zu Kevlar-Fasern). Auf die Möglichkeit der Bearbeitung mittels Wasserstrahl konnte nicht zurückgegriffen werden, da sich auch hierbei eine noch zu schlechte Schnittfläche ergab. Zufriedenstellende Ergebnisse konnten mit einem scharfen Cutter erreicht werden, jedoch mußten die Randbereiche mit Schmirgelleinen nachbearbeitet werden. Da in Spritzrichtung die Ausdehnung sehr klein ist, sollte die Probenlänge hinsichtlich einer hohen Meßgenauigkeit möglichst groß sein. Bei zu langen Proben entsteht ein Temperaturgradient im Probenraum, der die Temperaturgenauigkeit reduziert. Eine Probenlänge von 50 mm hat sich als günstige Lösung erwiesen.

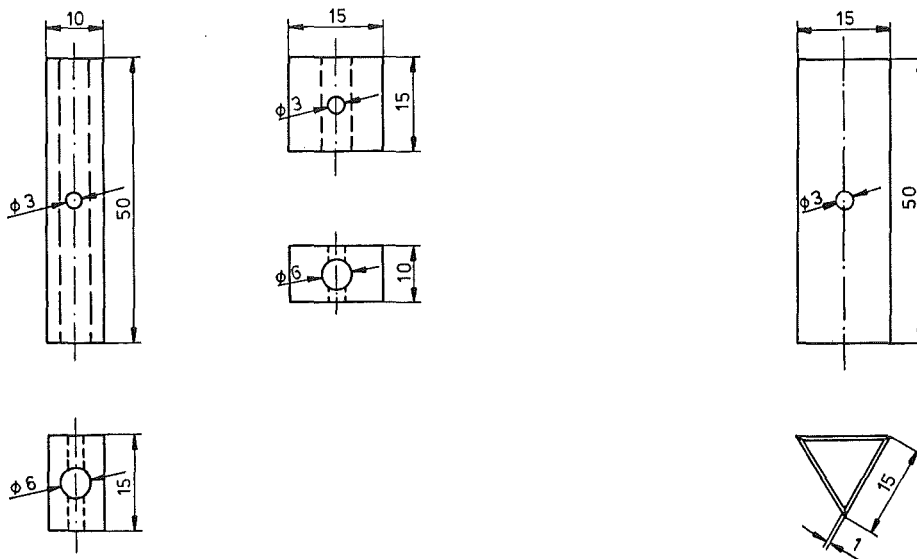


Abb.8: Probenformen Laserdilatometer

- a) gespritzte Stabprobe b) zusammengesetzte Lineale
 0° und 90° aus LCP-Platten

die senkrechten 3mm-Bohrungen dienen lediglich zur Evakuati-
 on.

Eine ausreichende Planparallelität der Stirnflächen ist Vor-
 aussetzung dafür, daß ein sauberes Interferenzbild einge-
 stellt werden kann. Nur wenn die Stirnflächen, und damit

auch die anliegenden Spiegel eine Abweichung von unter 5/100 mm hatten, konnte ein sauberes Interferenzbild eingestellt werden. Ansonsten traten störende Nebeninterferenzen auf, bzw. war überhaupt kein Bild mehr zu sehen, da der rücklaufende Laserstrahl auseinanderlief.

Die Probenmaterialien wurden vor dem Versuch in einem Exsikator unter Vakuum aufbewahrt, da adsorbierte Feuchtigkeit bei den polaren Polymeren zu einer Verfälschung der Meßergebnisse führen kann.

5.2 Torsionspendel

5.2.1 Meßprinzip

Zur Bestimmung der Dämpfung und des Schubmoduls der Proben wird ein Torsionspendel (Firma Zwick) verwendet, das für Messungen von 5-293 K durch einen Kryostat als Temperierkammer und einer rechnergestützten Versuchssteuerung ergänzt wurde. Eine automatische Spanneinrichtung zur Schwingungsanregung bringt einen Drehimpuls auf die Probe und die darunter angebrachte Schwungscheibe und bewirkt eine Torsion der Probe, wobei die Verformung so gering bleibt, daß der Hook'sche Bereich nicht verlassen wird.

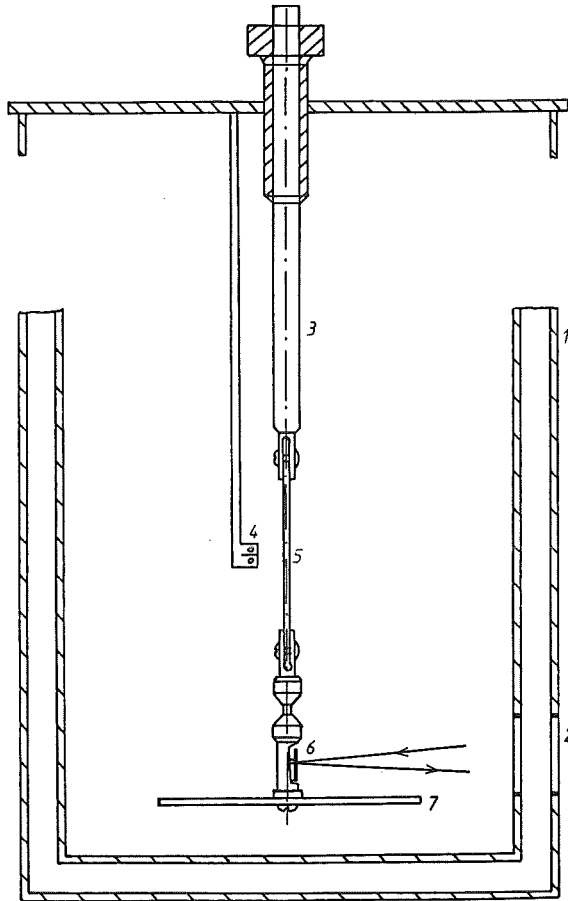
Das Schwinggehänge wird zu einer Torsionsschwingung angeregt, die exponentiell abklingt. Aus deren Frequenz läßt sich der Schubmodul und aus dem logarithmischen Dekrement die mechanische Dämpfung bestimmen.

5.2.2 Aufbau der Apparatur

Die wesentlichen Bauteile der Apparatur sind

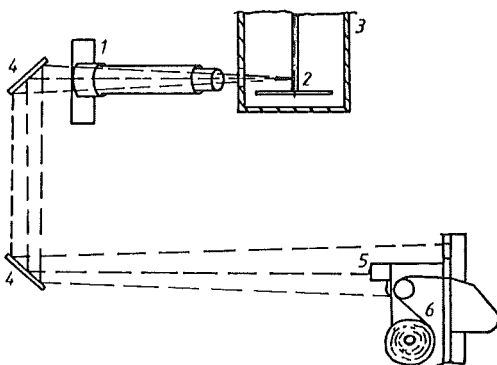
- das Schwinggehänge
- das optische Lichtzeigersystem
- die lichtempfindliche Registriereinheit

- der Kryostat und
- die digitale Datenerfassung und Verarbeitung



- 1 Kryostat
- 2 Quarzglas
- 3 Haltestab
- 4 Temperatursonde
- 5 Probe
- 6 Schwingspiegel
- 7 Schwungscheibe

Abb.9: Kryostat mit Schwinggehänge (5 + 6 + 7)



- 1 Halogenlampe
- 2 Schwingspiegel
- 3 Kryostat
- 4 Umlenkspiegel
- 5 Phototransistoren
- 6 Filmtransport

Abb.10: Optisches Lichtzeigersystem und Registriereinrichtung

Als Verbindung zwischen dem Antrieb auf dem Kryostatdeckel und der Probe im Kryostaten dient ein langer, dünner Haltestab (3) aus Edelstahl, der eine ausreichende Steifigkeit besitzt. Durch Bohrungen am unteren Ende, sowie durch das Hohlprofil, besteht nur eine relativ geringe Wärmeleitung. Am Haltestab ist mit der oberen Spannklemme die Probe befestigt. Diese trägt über die untere Klemme die freihängende Schwingeinrichtung, bestehend aus einem Keramikrohr, dem Spiegel mit Halterung und der Schwungscheibe mit dem bekannten Trägheitsmoment J :

$$J = 1/2 m \cdot r^2 \quad ; \quad (6)$$

mit: m ... Masse (in g)
 r ... Radius der Scheibe (in cm)

Die durch die Spannvorrichtung eingebrachten Drehschwingungen werden mit Hilfe des Lichtzeigersystems auf die Registriereinrichtung übertragen. Dabei trifft der Lichtstrahl durch die Quarzglasfenster am Kryostat auf den Spiegel an der Probenhalterung. Von dort wird er über zwei Umlenkspiegel auf den Filmstreifen, eine Mattscheibe (Justierhilfe) und die Fotodioden reflektiert. Die kleinen Drehwinkel werden durch die resultierende, lange Übersetzung gut aufgelöst.

Der Heliumkryostat ist ein doppelwandiger Edelstahlzylinder mit einem Isolationsvakuum (< 0.1 mPa) im Zwischenraum und einem Sichtfenster aus Quarzglas. Ein Styroporeinsatz, der vom Deckel bis zur oberen Probenklemme reicht, vermindert Konvektionsströmungen und dadurch bedingte Kühlmittelverluste im Probenraum.

Die Temperaturmessung von 5 K bis 293 K geschieht berührungslos in der nahen Umgebung der Probe mit einer geeichten Si-Sonde. Der Temperaturunterschied zwischen der gemessenen und der tatsächlichen Probentemperatur kann vernachlässigt werden [7].

Versuchsdurchführung:

Die streifenförmige Probe ist symmetrisch zur Drehachse angebracht. Danach wird der Spiegel im Lichtzeigersystem justiert und LHe in den Probenraum eingefüllt, bis es im Quarzglasfenster sichtbar wird.

Die erste Messung wird unmittelbar nach dem Start der automatischen Versuchssteuerung eingeleitet. Weitere Messungen erfolgen in programmierbaren Schritten von 1-20 K. Die Aufzeichnungen der Schwingungen geschieht durchgehend digital mit Fototransistoren und, wenn gewünscht zur Überprüfung, optisch auf Filmstreifen. Ab 50 - 60 K muß eine elektrische Heizung stufenweise zugeschaltet werden, um eine Erwärmungsgeschwindigkeit von ungefähr 1 K/min einzustellen. Bei der Untersuchung der Wärmediffusion ergab sich, daß eine gleichmäßige Temperaturverteilung über die Probe gewährleistet ist [7].

Nach Erreichen der Endtemperatur von 293 K bricht das Meßprogramm automatisch ab und anschließend werden die einzelnen Schwingungszeiten in Werte für $\tan \delta$, G' und G'' umgerechnet. Anschließend wird die Datei mit Hilfe eines Datenübertragungsprogrammes auf einen PC übermittelt. Im Mathcad-Anwender-Programm "TORDAT" werden jetzt einzelne Dateien für die Meßwerte angelegt, die im Grafikprogramm Techplot am Bildschirm dargestellt werden können.

5.2.3 Automatische Meßdatenerfassung und Auswertung

Die Schwingungszeiten wurden bei allen Messungen automatisch erfaßt und ausgewertet. Das logarithmische Dekrement wurde hierzu mit Hilfe zweier Fototransistoren aus den Durchgangsgeschwindigkeiten der Torsionsschwingung ermittelt.

Der erste Transistor befindet sich an der Nulllinie der Schwingung und der zweite Transistor ist im definierten Abstand s dazu montiert. Überstreicht der Lichtstrahl die Fototransistoren, so wird je ein Impuls (a,b) abgegeben.

Diese Impulse werden automatisch registriert und die zugehörige Zeit t_1 berechnet. Der Vorgang wiederholt sich nach n Schwingungen. (c, d, t_n) .

In Abbildung 11 ist der Verlauf der Schwingung mit den Impulsen und Zeitintervallen, sowie die Anordnung der Foto-transistoren skizziert.

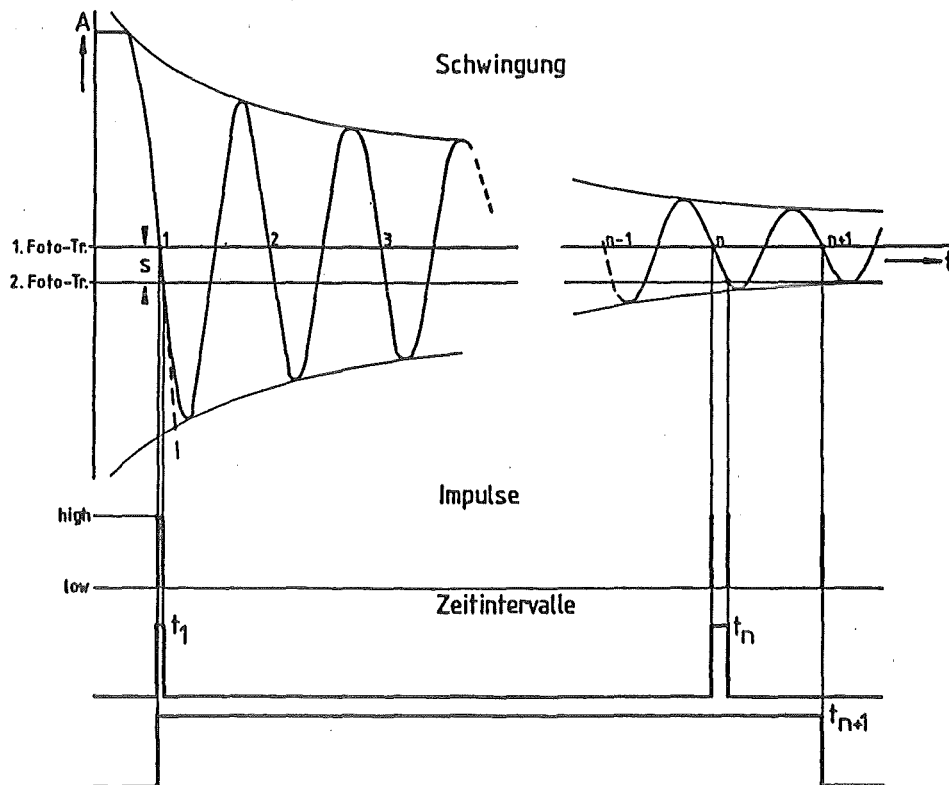


Abb.11: Schwingdiagramm mit Impulsen und Zeitintervallen [7]

Die allgemeine Gleichung der gedämpften Schwingung lautet:

$$A = \hat{A} \exp(- at) \cos wt \quad ; \quad (7)$$

mit: \hat{A} mittlere Amplitudenhöhe
 a Abklingmaß
 w Kreisfrequenz

Durch die Ableitung nach der Zeit erhält man die Geschwindigkeit v :

$$v = \frac{dA}{dt} ; \quad (8)$$

Es gilt: $A \sim v$ und mit dieser Bedingung folgt für das logarithmische Dekrement für eine Schwingungsanzahl n :

$$\Delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{A_1}{A_{n+1}} \right) = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{v_1}{v_{n+1}} \right) ; \quad (9)$$

Die Geschwindigkeiten v_1 und v_n berechnen sich aus den Zeiten t_1 und t_n sowie dem definierten Abstand s :

$$v_1 = \frac{s}{t_1} ; \quad (10)$$

$$v_n = \frac{s}{t_{n+1}} ; \quad (11)$$

Somit gilt für das logarithmische Dekrement:

$$\Delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{\frac{s}{t_1}}{\frac{s}{t_{n+1}}} \right) = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{t_{n+1}}{t_1} \right) ; \quad (12)$$

Durch die Änderung der Geschwindigkeit beim Zurücklegen der Wegstrecke s ergibt sich ein systematischer Meßfehler, um den das logarithmische Dekrement durch die Potenzreihe:

$$\Delta_K = a\Delta - b\Delta^2 + c\Delta^3 - d\Delta^4 + \dots ; \quad (13)$$

korrigiert wird. a, b, c und d werden für verschiedene Schwingungszyklen n iterativ vom Rechner ermittelt.

Somit berechnet sich der mechanische Verlustfaktor aus:

$$\tan \delta = \frac{\wedge_K}{\pi} \quad ; \quad (14)$$

Ein weiteres Zeitintervall t_{n+1} zwischen der 1-ten und der $n+1$ -ten Schwingung dient zur Bestimmung der Frequenz f :

$$f = \frac{n+1}{t_{n+1}} \quad ; \quad (15)$$

Der elastische Teil des Schermoduls G' errechnet sich nach DIN 53445, [8]:

$$G' = f^2 \cdot J \cdot F_g \cdot F_d \quad ; \quad (16)$$

Dabei ist J das Trägheitsmoment der Schwungscheibe (in gcm^2) (Gl. 6), f die Frequenz (Gl. 15) und F_g der Geometriefaktor nach DIN 53445:

$$F_g = \frac{12 \pi^2 \cdot l}{bh^3 (1 - 0.63 \frac{h}{b})} \quad ; \quad (17)$$

mit: l Einspannlänge (in cm)
 b Probenbreite (in cm)
 h Probendicke (in cm)

Bei $\wedge < 1$, was für diese Messungen immer der Fall war, kann der Faktor F_d (Gl. 16) gleich 1 gesetzt werden (DIN 53445). Er beschreibt ansonsten den Einfluß der Dämpfung auf den Schubmodul.

Der Verlustmodul G'' kann mit Gleichung (6) aus:

$$G'' = \tan \delta \cdot G' \quad ; \quad (6a)$$

bestimmt werden. Die Erdanziehung auf das rücktreibende Drehmoment ist kleiner als 0.5 % des Speichermoduls G' und kann daher vernachlässigt werden.

Für die Genauigkeit der Meßergebnisse ist es vorteilhaft, die Anzahl n der Schwingungszyklen möglichst groß zu wählen. Da bei zunehmender Dämpfung die Amplituden der ausgeführten Schwingungen stark abnimmt, muß n schrittweise kleiner gewählt werden, damit zur Messung des Zeitintervalles t_{n+1} der Transistor vom Lichtstrahl noch überstrichen werden kann. Die Änderung des Faktors n muß aus Gründen der Rechnersteuerung eine Schwingung früher erfolgen. Es haben sich folgende Werte für n als günstig erwiesen:

$$n = 50 ; n = 3 ; n = 0.5$$

Die experimentell ermittelten Ober- und Untergrenzen der Meßintervalle zu den entsprechenden Werten n sind in Tabelle 1 angegeben:

n	Untergrenze $\tan \delta$	Obergrenze $\tan \delta$
50	$3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-3}$
3	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$
0.5	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 1: Meßintervalle für verschiedene zusammengefasste Schwingungszyklen n

5.2.4 Probenform

Für Prüfkörper, die in Spritzrichtung untersucht worden sind, wurde ein Werkzeug mit den Abmessungen $127 * 10 * 1$ gewählt. Die Länge der Proben wurde auf 100 mm gekürzt, so

daß die freie Einspannlänge 90 mm betrug.

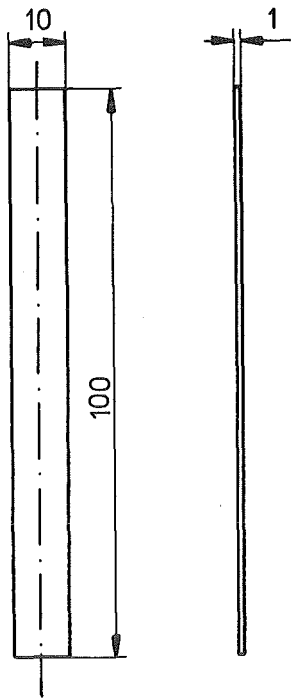


Abb.12: Probenform für Torsionsschwingversuch

Um den Einfluß der Orientierung auf die Kennwerte $\tan \delta$ und den Schubmodul zu untersuchen, wurden außerdem Platten aus LCP mit den Abmessungen 100 100 1 gespritzt. Daraus wurden unter 0° , 45° und 90° zur Spritzrichtung Probekörper mit den gleichen Abmessungen herausgefräst. Dabei ist die seitliche Zerstörung der hochorientierten Oberflächenschicht der LCPs leider unvermeidlich.

Aus den gesinterten LCP-Faserplatten wurden ebenfalls unter 0° , 45° und 90° zur Faserrichtung Proben entnommen.

Auch hierbei entstehen durch die schlechte Bearbeitbarkeit, Schädigungen in den Randbereichen, so daß in beiden Fäl-

len die Meßergebnisse nur relativ zu sehen sind.

Durch die thermische Ausdehnung der Proben ergibt sich zwangsläufig eine kontinuierliche Veränderung der Probenform, die bei den LCP-Proben nachträglich noch mitberücksichtigt wurde. Bei den LCP-Blends wurde darauf verzichtet, da sich durch die verschiedene Spritzgußprobenform keine identische Molekülorientierung ergibt und somit verschiedene Ausdehnungskoeffizienten vorliegen.

6. Meßergebnisse

6.1 Laserdilatometermessungen

Die Proben wurden mit einer Mikrometerschraube auf 1/100 mm bei Raumtemperatur vermessen. Die Kurven für die Dilatation zeigen daher ihren Nullpunkt bei 293 K. Ein Material mit positivem thermischen Ausdehnungsverhalten hat demzufolge eine negative prozentuale Dilatation, da sich das Material beim Abkühlen zusammenzieht.

Aus den Kurven der Dilatation wurde die Ableitung berechnet und hieraus der thermische Ausdehnungskoeffizient bestimmt. Für 0 Kelvin geht dieser gegen Null, entsprechend dem 3. Hauptsatz der Wärmelehre.

6.1.1 LCP, PES, PEI und Blends (Stabprobe, vgl. 5.1.3)

6.1.1.1 LCP Vectra A 950 (Bilder 1 + 2)

Apparativ ist die mögliche Probenabmessung stark eingeschränkt. Die verwendete Spritzgüßprobenform stellt für das LCP keine optimale Voraussetzung für eine hohe Ausrichtung dar (sie wurde gewählt, um auch eine Probenentnahme senkrecht zur Spritzrichtung zu ermöglichen).

Trotz einer nur mäßigen Orientierung zeigte das Material in Spritzrichtung eine sehr geringe, z. T. negative thermische Ausdehnung. Senkrecht dazu zeigte sich ein wesentlich stärkeres, positives Ausdehnungsverhalten.

Um den Einfluß der Probendicke auf die Orientierung zu ermitteln, wurden noch Platten mit dünnem Querschnitt gespritzt und einzelne unidirektionale LCP-Faserlagen zusammengesintert, so daß eine äußerst hohe Orientierung erreicht wurde.

6.1.1.2 PES Victrex 5200 P (Bilder 3 + 4)

Die Dilatation sinkt bei Abkühlung von 290K auf 4.2K auf einen Gesamtwert von -1.03%. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α beträgt bei RT ca. $49 \cdot 10^{-6}$ /K.

6.1.1.3 LCP/PES - Blends mit 30/70- und 50/50- Gew.-%

Durch unterschiedliche Zugabe von LCP in unterschiedlichen Gewichtsanteilen läßt sich die thermische Ausdehnung wieder steuern. Die prozentuale Gesamtdilatation setzt sich aber nicht exakt nach einer linearen Mischungsregel additiv zusammen, die Dilatation ist etwas geringer, als sie dem Anteil an LCP entspräche. Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist somit ebenfalls in Bezug auf das LCP überadditiv.

6.1.1.4 PEI Ultem 1000 (Bilder 5 + 6)

PEI zeigt eine geringfügig niedrigere Ausdehnung als PES. Die integrale thermische Dilatation liegt um 0.1 % tiefer. Bei RT hat PEI ein α von ca. $40 \cdot 10^{-6}$ /K.

6.1.1.5 LCP/PEI - Blends mit 30/70- und 50/50- Gew.-%

Auch hier zeigt sich wieder die Steuerbarkeit des thermischen Ausdehnungsverhaltens durch die unterschiedliche Zugabe von LCP bzw. PEI.

Da PEI einen niedrigeren Ausdehnungskoeffizienten besitzt als PES, liegen die Kurven für die Dilatation bei betragsmäßig niedrigeren Werten als bei den entsprechenden LCP/PES - Blends. Die thermische Ausdehnung ist also geringer.

6.1.2 LCP Vectra A 950 (Spritzgußplatten) (Bilder 7 + 8)

Die 1 mm starken Spritzgußplatten wurden unter 0°, 45° und 90° zur Spritzrichtung gemessen. Unter 0°, also in Molekülrichtung, zeigte sich jetzt eine deutlich negative thermische Ausdehnung, die durch die Transversalschwingungen der Moleküle hervorgerufen wird. Bei Raumtemperatur beträgt α ca. $4.7 \cdot 10^{-6}$ /K. Dieser Wert stimmt mit dem Materialdatenblatt der Firma Hoechst [10] von $5 \cdot 10^{-6}$ /K recht gut überein.

Unter 45° zur Spritzrichtung ist die Ausdehnung deutlich positiv. Unter 90° zur Spritzrichtung liegt die Kurve für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten sehr hoch. Auffallend ist ein erneuter Anstieg bei 225K, der nicht mit dem Einsetzen eines sekundären Glasübergangs zusammenhängt. Eine Erklärung steht aus. Bei RT stimmt α mit dem von Hoechst angegebenen Wert von $7.5 \cdot 10^{-5}$ /K überein.

6.1.3 LCP Vectran HS 1000 (gesinterte UD-Faserplatten) (Bilder 9 + 10)

Unter 0° zur Faserrichtung ergibt sich praktisch die gleiche thermische Ausdehnung wie bei den Spritzgußplatten. Die Orientierung ist also bei den Spritzgußproben ebenfalls schon sehr gut.

Unter 45° zur Faserrichtung ist die Dilatation etwas größer als bei den LCP-Spritzgußproben.

90° zur Faserrichtung ist die thermische Ausdehnung jedoch enorm hoch und liegt sogar noch über den Spritzgußproben. Bei RT wurden Werte von fast 10^{-4} /K erreicht. Die nochmalige Steigerung der Ausdehnung ist eventuell durch den wesentlich schwächeren Zusammenhalt der einzelnen LCP-Fasern untereinander zurückzuführen.

Es zeigt sich bei den unterschiedlich hergestellten LCP-Proben, daß die Verarbeitung auf die Eigenschaften immensen Einfluß (Bilder 11+12) ausübt.

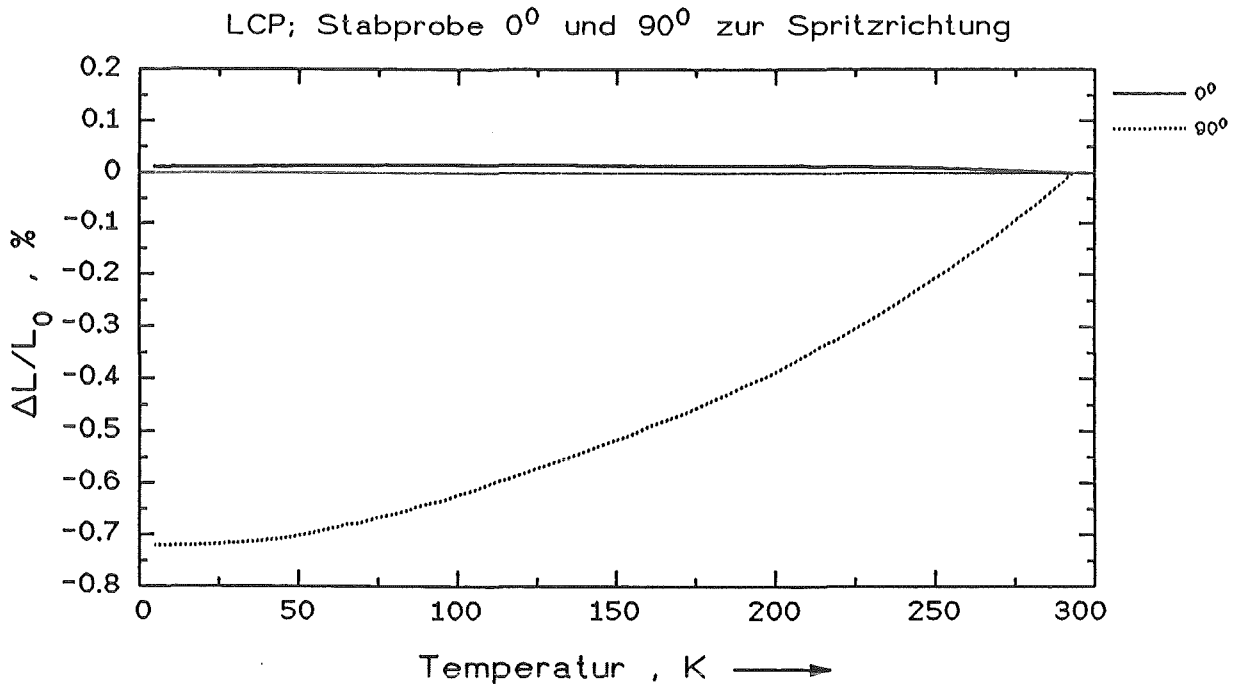


Bild 1: integrale thermische Ausdehnung, LCP Vectra A950
Stabprobe; 0° und 90° zur Spritzrichtung

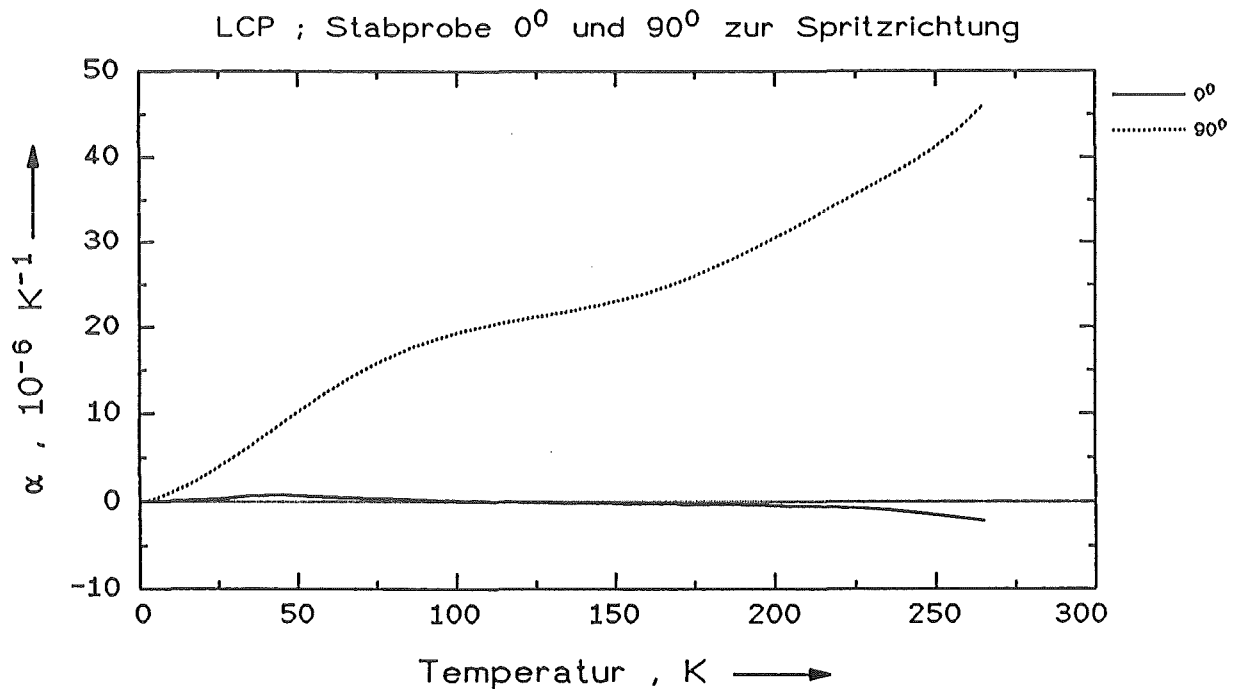


Bild 2: thermischer Ausdehnungskoeffizient, LCP Vectra A950
Stabprobe; 0° und 90° zur Spritzrichtung

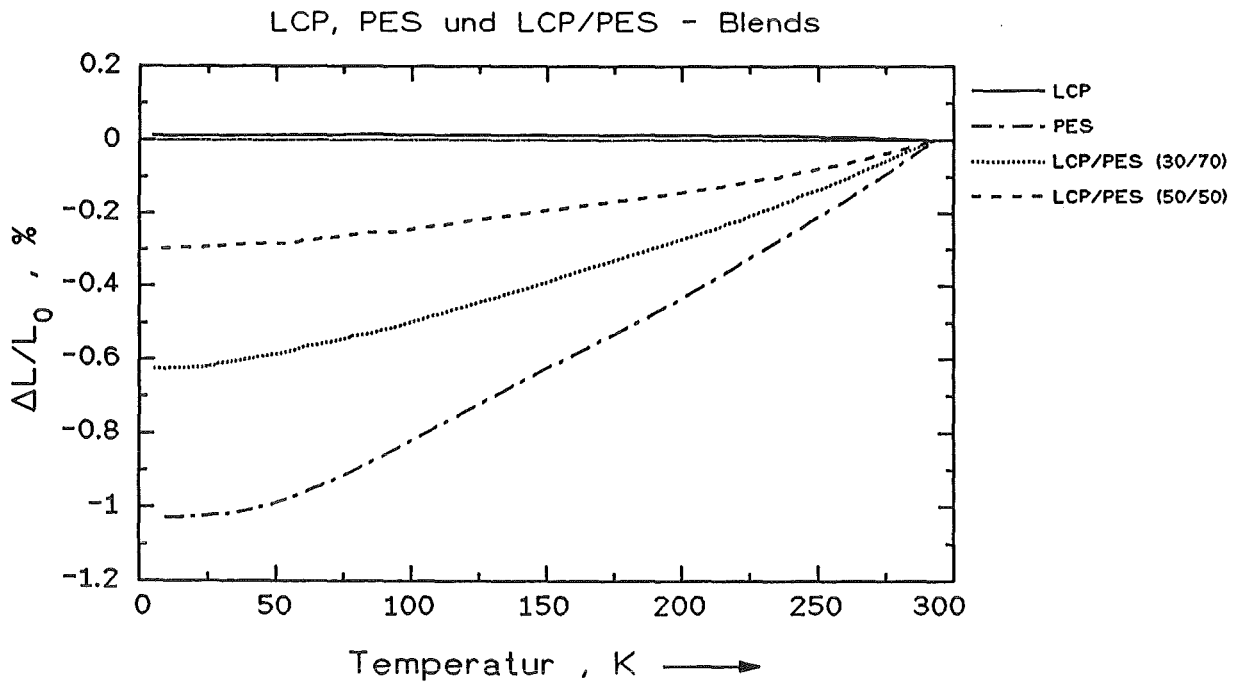


Bild 3: integrale thermische Ausdehnung, LCP, PES und LCP/PES-Blends
Stabprobe; in Spritzrichtung

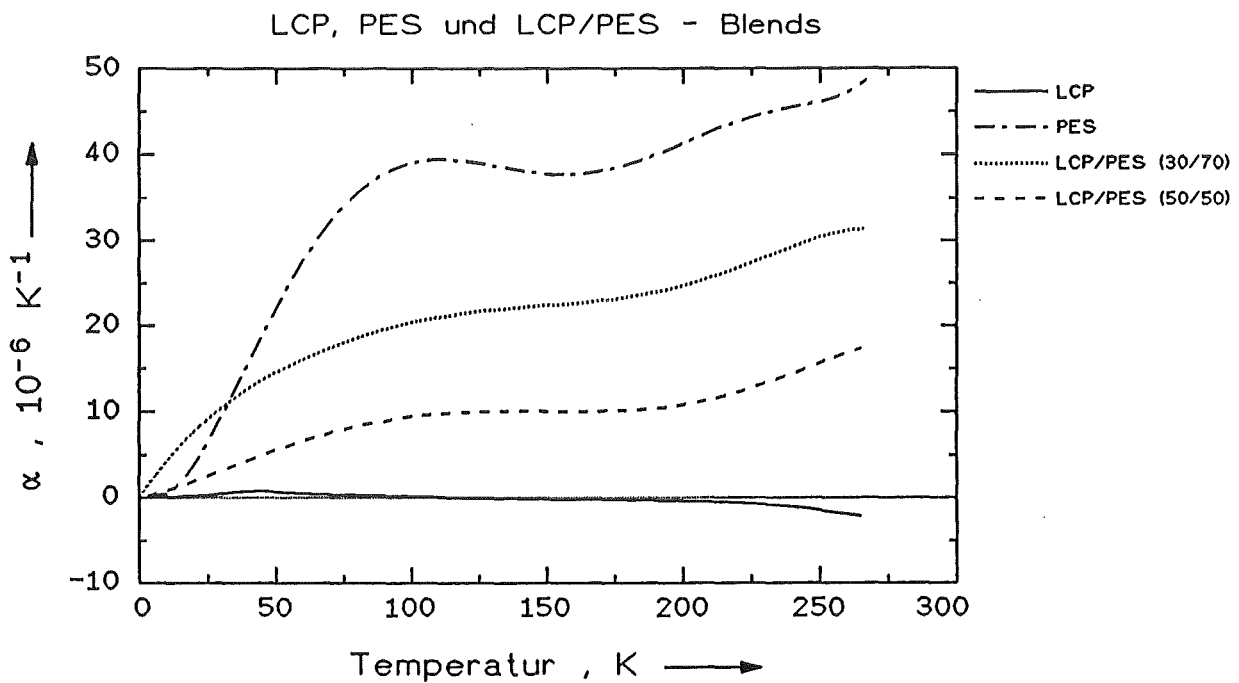


Bild 4: thermischer Ausdehnungskoeffizient, LCP, PES und LCP/PES-Blends
Stabprobe; in Spritzrichtung

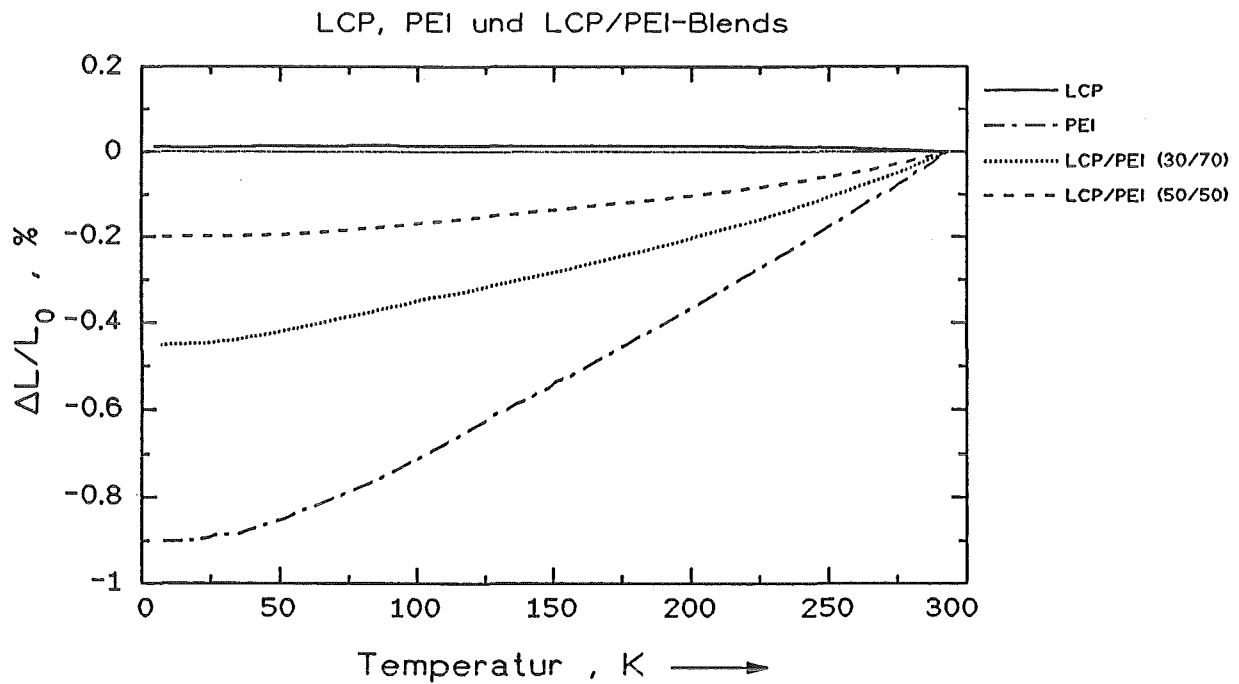


Bild 5: integrale thermische Ausdehnung, LCP, PEI und LCP/PEI-Blends
Stabprobe; in Spritzrichtung

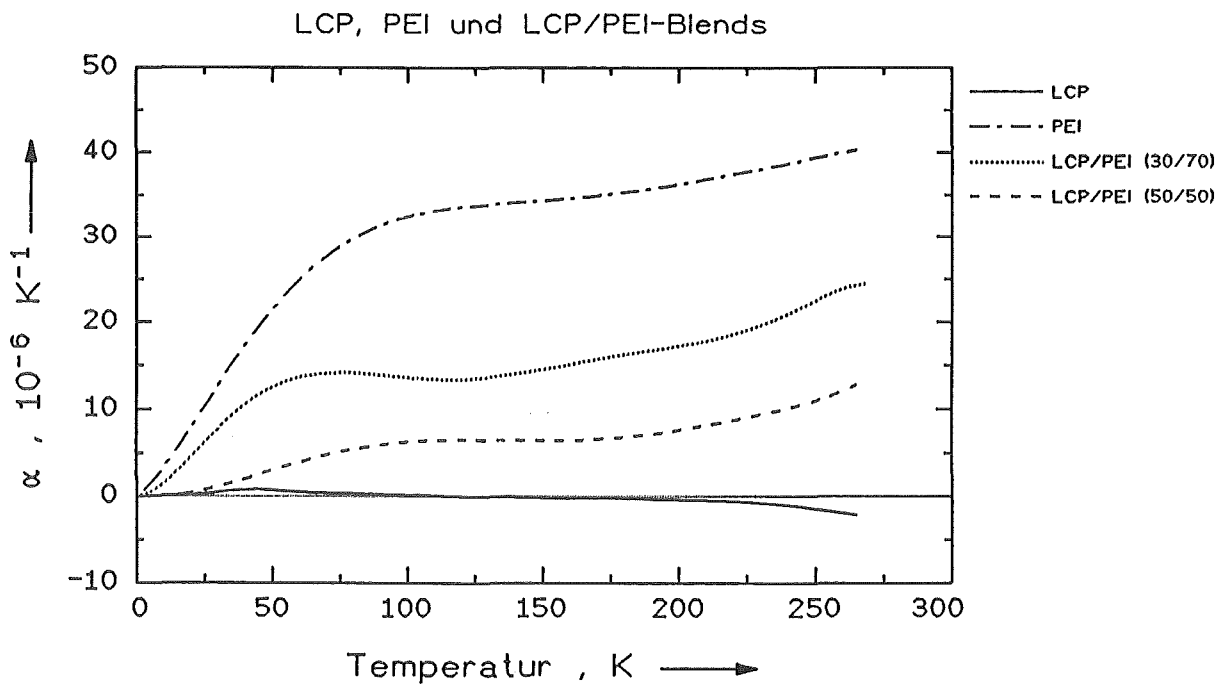


Bild 6: thermischer Ausdehnungskoeffizient, LCP/PEI und LCP/PEI-Blends
Stabprobe; in Spritzrichtung

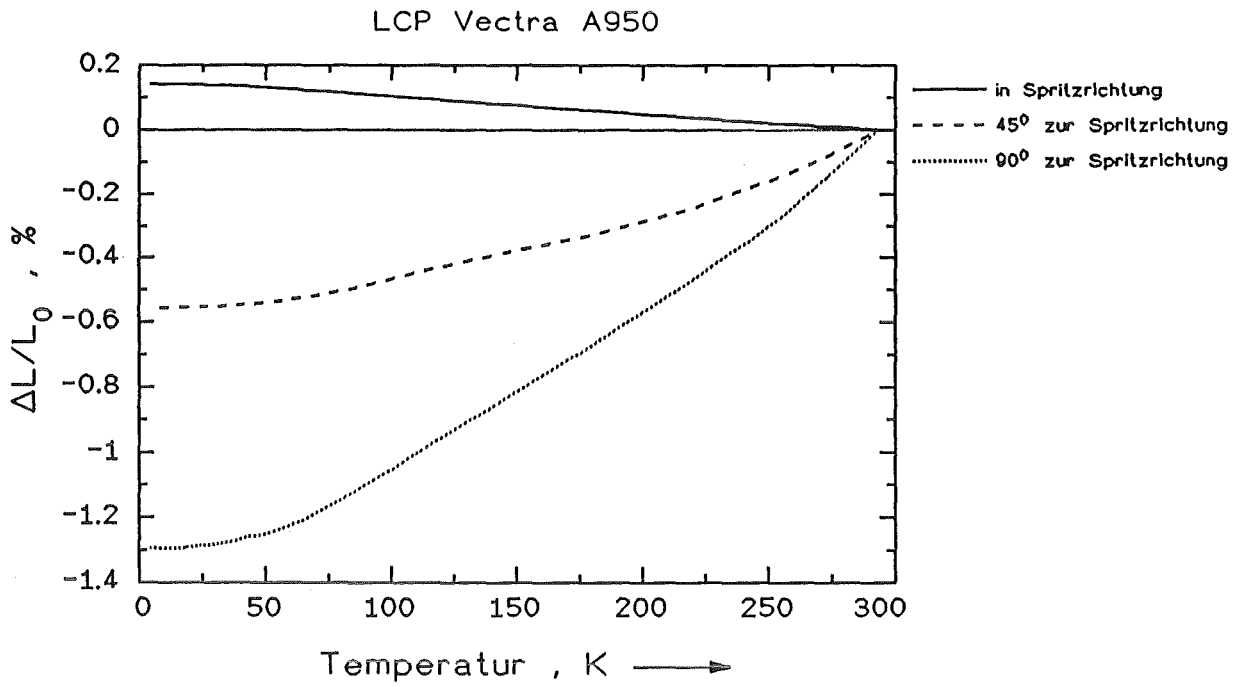


Bild 7: integrale thermische Ausdehnung, LCP Vectra A 950
Plattenprobe; 0°, 45° und 90° zur Spritzrichtung

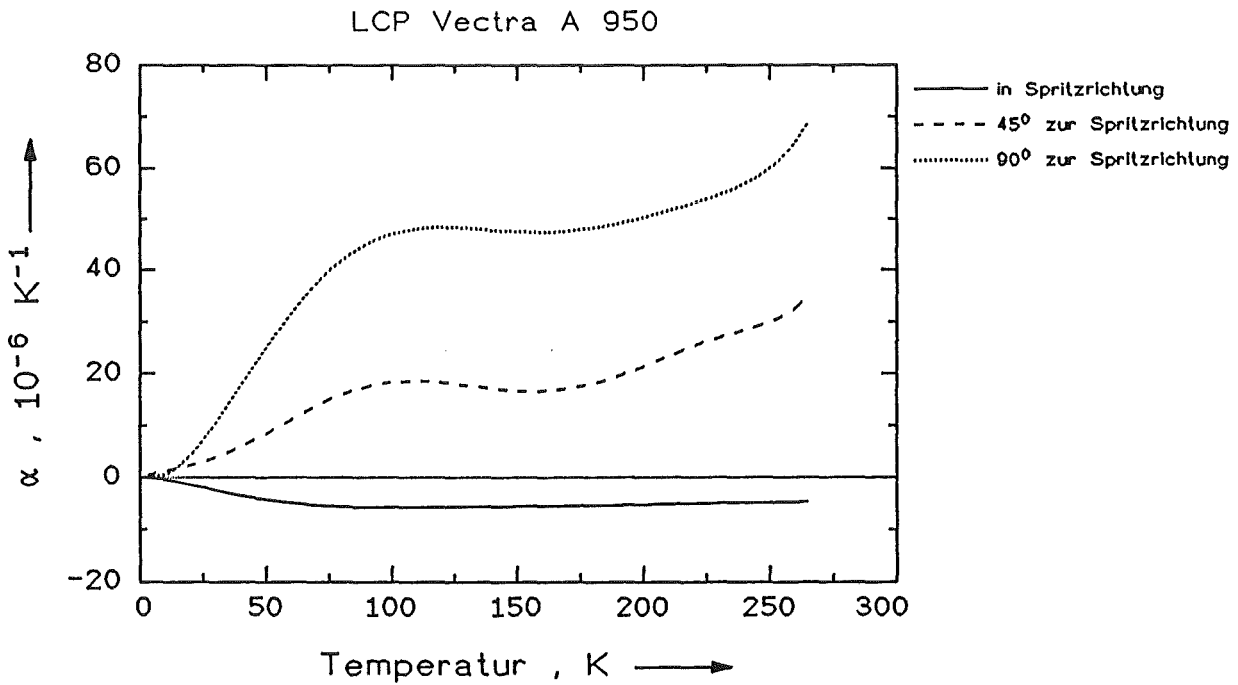


Bild 8: thermischer Ausdehnungskoeffizient, LCP Vectra A950
Plattenprobe; 0°, 45° und 90° zur Spritzrichtung

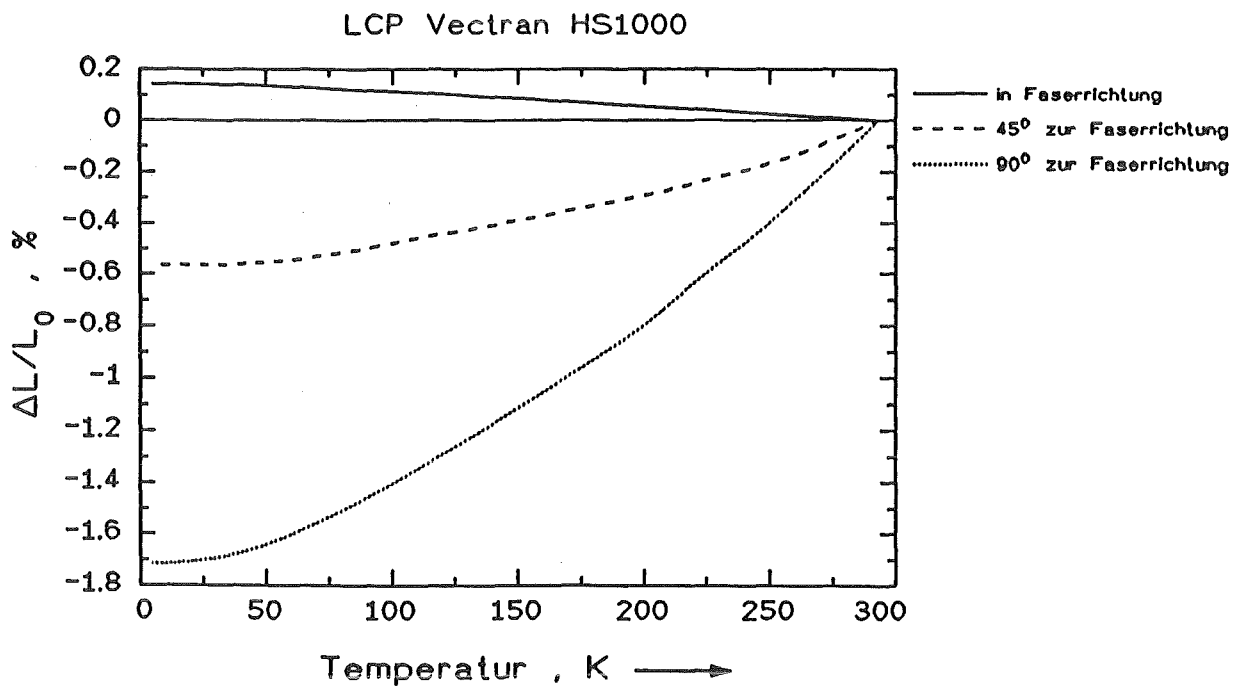


Bild 9: integrale thermische Ausdehnung, LCP Vectran HS1000
 Plattenprobe; 0°, 45° und 90° zur Faserrichtung

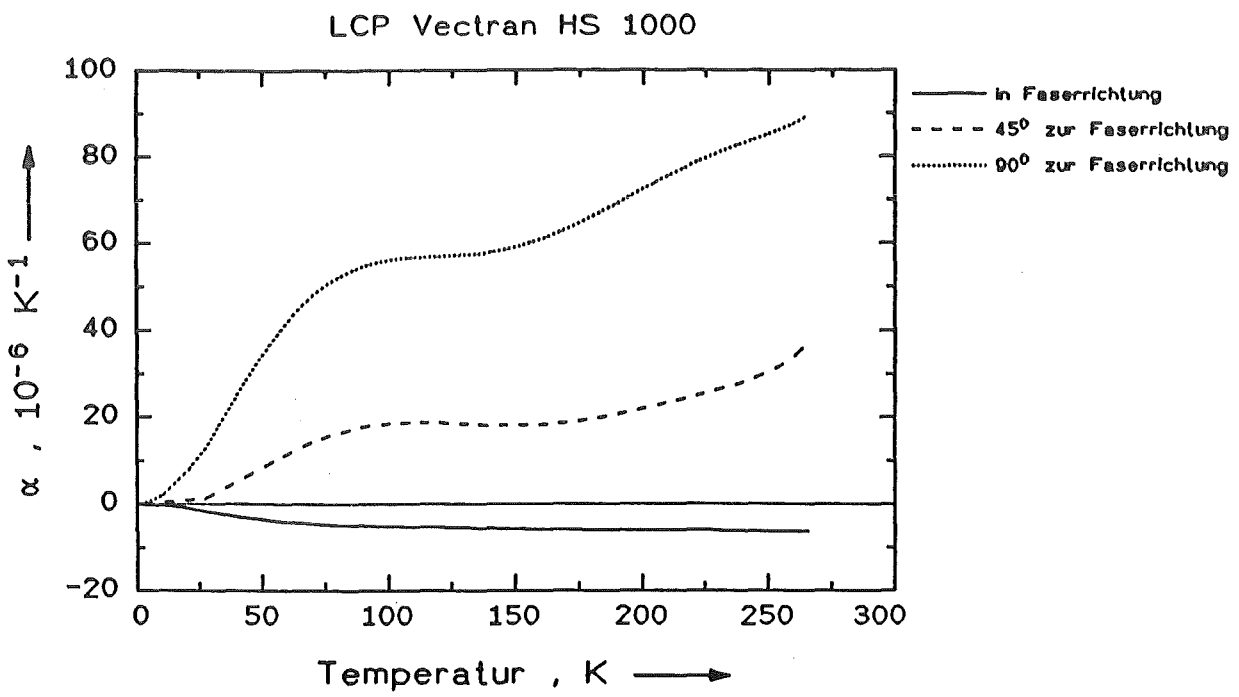


Bild 10: thermischer Ausdehnungskoeffizient, LCP Vectran HS1000
 Plattenprobe; 0°, 45° und 90° zur Faserrichtung

LCP Vectra A950 / HS1000 ; in Molekülrichtung

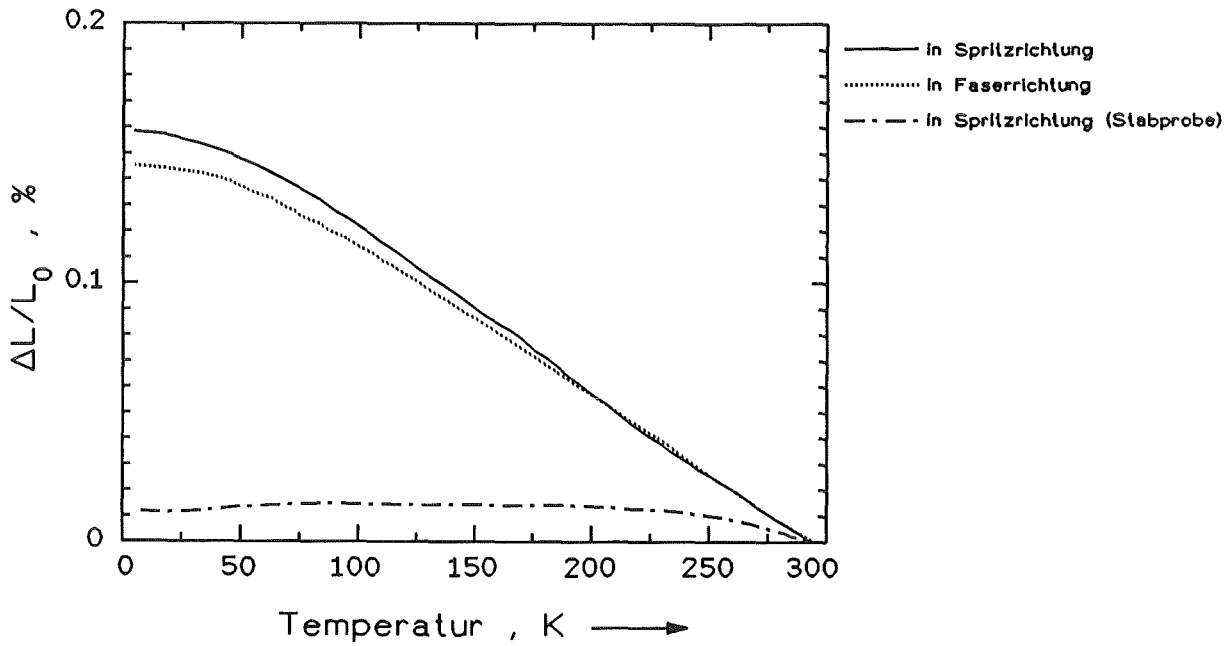


Bild 11: integrale thermische Ausdehnung, Vectra A950 Stab- und Plattenprobe in Spritzrichtung; Vectra HS1000 in Faserrichtung

LCP Vectra A950 / HS1000 ; in Molekülrichtung

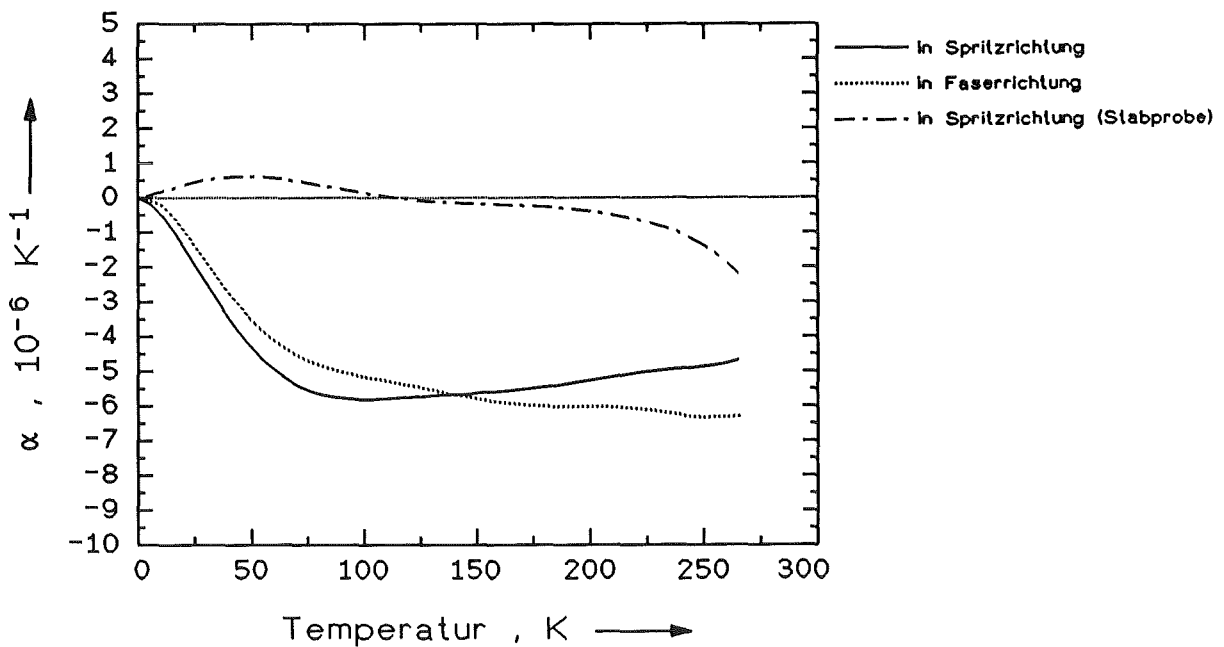


Bild 12: thermischer Ausdehnungskoeffizient, Vectra A950 Stab- und Plattenprobe in Spritzrichtung; Vectra HS 1000 in Faserrichtung

6.2 Torsionspendelmessungen

6.2.1 LCP, PES, PEI und Blends (in Spritzrichtung) Anschluß an Messungen bis T_g der Uni Erlangen

6.2.1.1 LCP Vectra A950/A900 (Bilder 13 + 14)

Allgemein gilt für die Dämpfung im Tieftemperaturgebiet, daß die Dämpfung weniger von der Chemie des Polymers abhängt, als von dessen Kristallinitätsgrad. Für teilkristalline Kunststoffe findet man für $\tan \delta$ Werte im Bereich von 10^{-4} und für amorphe Polymere um etwa 10^{-3} .

Das teilkristalline LCP Vectra A950 bei 5 K eine Dämpfung von $5 \cdot 10^{-4}$. Im Bereich bis 50 K sinkt die Dämpfung auf etwa $4 \cdot 10^{-4}$ ab (auch bei Abpumpen des He-Gases).

Die Dämpfung steigt ab diesem Minimum extrem stark an, bis auf Werte knapp unterhalb 10^{-1} . Da die Moleküle bei Flüssigkristallpolymeren stark ausgerichtet sind und zwischen ihnen nur van der Waals-Bindungen existieren, besteht für die Molekülgruppen ein hohes Maß an freiem Volumen, das ausgeprägte Umlagerungsprozesse ermöglicht.

Zum Vergleich wurden Messungen vom Institut für Werkstoffwissenschaften 5 der Erlanger Universität herangezogen, die von 110K bis zum Glasübergang des Polymers durchgeführt wurden [16]. Die Kurvenverläufe zeigen aufgrund des Frequenzunterschiedes eine deutliche Temperaturverschiebung.

Bei 300 K ist ein eindeutiges Maximum zu finden, das auf eine Rotation der substituierten Naphthalineinheit zurückgeführt wird. Ein weiteres Maximum bei 380 K wird auf den Glasübergang der amorphen Phase zurückgeführt. Bis 500 K steigt die Dämpfung leicht an auf $\tan \delta \approx 10^{-1}$.

Der Speichermodul G' liegt bei 5 K bei 3.9 GPa und sinkt stetig ohne Dispersionsstufen bis auf einen leichten Knick beim Glasübergang der amorphen Phase. Bei 500 K liegt der Schubmodul bei 0.15 GPa.

6.2.1.2 PES Victrex 5200P (Bilder 15 + 16)

Für PES liegt die Dämpfung bei tiefen Temperaturen etwas höher als der Wert 10^{-3} , den man für amorphe Polymere erwartet. Nach einem sofortigen Steilanstieg geht die Kurve für $\tan \delta$ in ein breites Maximum über. Dieses wird darauf zurückgeführt, daß das Polymer nicht linear, sondern verzweigt vorliegt. Dadurch können endständige Phenylringe leichter zu Bewegungen angeregt werden [13].

Bei etwa 180 K zeigt sich ein schärferes und sehr ausgeprägtes Maximum, das von den Phenylringen der Hauptkette herrührt ($\tan \delta \approx 0.038$). Die Dämpfung sinkt bis 360 K wieder ab, bis sie im Bereich des Glasüberganges bei 490 K erneut stark zunimmt.

Der Schubmodul liegt bei 1.95 GPa für 5 K. Bei den jeweiligen Dämpfungsmaxima zeigen sich deutliche Dispersionsstufen. Im weiteren Verlauf sinkt G' bis zum Glasübergang nur gering.

6.2.1.3 LCP/PES-Blends mit 30/70- und 50/50- Gew.- % (Bilder 17, 18 + 19)

Der Verlauf der Dämpfung wird im Tieftemperaturgebiet durch PES dominiert. Es liegt also ein relativ gesehen, weniger kristallines Polymerblend vor, als dem prozentualen LCP-Anteil entspräche. Dies ist verständlich, da durch den beigemengten Kunststoff das Kristallwachstum behindert wird.

Ab etwa 180 K, also bei der Lage des Dämpfungsmaximums von PES, ist der Dämpfungsverlauf eher durch das LCP gegeben. Die 30/70-Mischung zeigt noch ein abgeschwächtes Maximum, während das 50/50 - Blend bereits stetig ansteigt.

Der Verlauf des Schubmoduls setzt sich ebenfalls nicht ganz additiv zusammen. Dies ist zum einen durch die behinderte Kristallisation und zum anderen auf mangelnde Haftung zwischen den beiden Komponenten zurückzuführen [3].

6.2.1.4 PEI Ultem 1000 (Bilder 20 + 21)

Der Dämpfungsverlauf des amorphen PEI entspricht anfangs dem des PES. Ebenfalls findet man ein breites Maximum bei etwa 40 K, durch endständige Phenylringe hervorgerufen, und ein ausgeprägtes bei 177 K, das jedoch einen niedrigeren Wert von 0.012 aufweist. Im Unterschied zu PES tritt jetzt aber noch bei 330K ein flaches Maximum auf. Im Glasübergang bei 490 K steigt $\tan \delta$ steil an.

G' liegt bei 1.9 GPa für 5 K. Im Bereich der Dämpfungsmaxima zeigen sich auch bei PEI deutliche Stufen des Schubmoduls. Bis zum Glasübergang ist der Abfall von G' etwas steiler als bei PES.

6.2.1.5 LCP/PEI-Blends mit 30/70- und 50/50- Gew.- % (Bilder 22, 23 + 24)

Im Endeffekt zeigen sich hier die gleichen Erscheinungen wie bei den LCP/PES-Blends.

Der Schubmodul ist jedoch noch stärker unteradditiv. Dies wird nicht auf eine schlechtere Haftung zwischen den beiden Komponenten zurückgeführt, da in [3] durch REM - Aufnahmen von Bruchflächen eine gute Haftung nachgewiesen wurde. Vielmehr wird vermutet, daß die Kristallisation noch stärker gehemmt ist.

Im Gegensatz zur Messung vom Institut WW 5 ist bei der 30/70-Mischung das Dämpfungsmaximum bei 160 K lediglich zu einem Plateau verzerrt.

Über die LCP-Blends läßt sich zusammenfassend sagen, daß man durch die Zugabe unterschiedlicher Gewichtsanteile der Komponenten verschiedene Materialeigenschaften maßschneidern kann. Die Erniedrigung der Viskosität von Hochtemperaturkunststoffen läßt sich auch schon mit geringeren Anteilen an LCP erreichen (5-10 %).

Eine Verstärkungswirkung der HT-Kunststoffe ist auf ein niedriges Temperaturniveau beschränkt, im Gegensatz zu Glas- oder Kohlefasern, deren Temperaturbeständigkeit bis zu wesentlich höheren Werten reicht.

6.2.2 Vergleich eines kurzglasfaserverstärkten und eines ungefüllten LCP-Produkts (Bild 25)

Untersucht wurden 2 Produkte von Hoechst (Vectra C130; 30% Glasfasergehalt und Vectra A950, unverstärkt), die die gleiche Polymerbeschaffenheit besitzen.

Der Dämpfungsverlauf ist für die beiden Polymere im betrachteten Temperaturintervall nahezu identisch. Bei tiefen Temperaturen liegen die Werte etwas auseinander, was auf eine durch die Glasfasern gehemmte Kristallisation zurückzuführen ist. Zu höheren Temperaturen hin (ab 250 K), steigt die Dämpfung des ungefüllten Kunststoffes etwas stärker an, als bei dem glasfaserverstärkten Material.

Dies wird besonders im Verlauf des Schubmoduls G' deutlich, der jetzt bei Vectra A950 stärker sinkt. Der Einfluß der Kurzglasfasern nimmt mit steigender Temperatur zu. Von daher wäre eine Untersuchung des Materials bei hohen Temperaturen anzuraten.

6.2.3 Torsionsschwingungsprüfung unter verschiedenen Winkeln zur Molekül- / Faserrichtung

6.2.3.1 LCP Vectra A950 (Spritzgußplatten) (Bild 26)

Die Dämpfung ist bei allen Proben praktisch identisch. Lediglich bei tiefen Temperaturen ergeben sich leichte Abweichungen, wahrscheinlich wieder durch unterschiedliche Kristallisationsgrade hervorgerufen.

Laut Spannungstensor sollte der Verlauf für die Speichermodule unter 0° und 90° zur Spritzrichtung zusammenfallen. Durch die Probenpräparation ergeben sich zwangsläufig Schädigungen in den Randbereichen. Diese machen sich, abhän-

gig davon, ob man in 90° oder 0° (also senkrecht oder parallel zur Orientierung) die Probe abgefräst hat, unterschiedlich bemerkbar.

Unter 45° zur Spritzrichtung liegen die Werte für G' ungefähr doppelt so hoch wie für 0° und 90° .

Durch den Temperaturunterschied und die damit verbundene thermische Ausdehnung ergibt sich zusätzlich eine Verfälschung der Meßergebnisse, da sich die Probenabmessungen ständig mit der Temperatur verändern. Dieser Einfluß auf den Schubmodul wurde durch nachträgliches Umrechnen berücksichtigt (Bild 27). Dabei ergaben sich für den Schubmodul jeweils etwas höhere Werte, da die Dickenänderung mit der 3. Potenz in die Formel für G' eingeht. Unter 90° zur Spritzrichtung ist der Einfluß der thermischen Ausdehnung am geringsten und beträgt bei 5 K ca. 2%. 45° zur Spritzrichtung ist der Einfluß merklich höher mit einer Abweichung von etwa 6 %.

6.2.3.2 LCP Vectran HS1000 (gesinterte UD-Faserplatten) (Bild 28)

Der Dämpfungsverlauf stimmt wieder unter allen 3 Richtungen zur Faserrichtung überein und ebenfalls mit den LCP-Spritzgußproben, was durch die gleiche chemische Zusammensetzung der Fasern und des Granulats bedingt ist.

Unter 45° zur Faserrichtung ist G' noch etwas höher als bei der Spritzgußprobe. Dies wird auf die noch gesteigerte Orientierung der Moleküle zurückgeführt.

Unter 0° und 90° liegen die Kurven für die Faserproben jedoch niedriger als bei den Spritzgußproben. Erklärt wird das durch die schlechtere Haftung der einzelnen LCP-Fasern untereinander und andererseits dadurch, daß im Gegensatz zur Spritzgußprobe keine ausgeprägte Oberflächenschicht vorhanden ist, die viel zur Steifigkeit beiträgt.

Unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung ergaben sich für den Schubmodul G' wieder etwas höhere Werte (Bild 29).

6.2.3.3 AS4/PEEK (UD Kohlefaserverbund) (Bild 30)

Den Einfluß der Faser- oder Molekülorientierung auf die Torsion von Materialien kann man mit einem Kohlefaserverbund (CFK) deutlicher herausstellen, da die Anisotropie in unidirektionalen Faserverbunden noch stärker ausgeprägt ist.

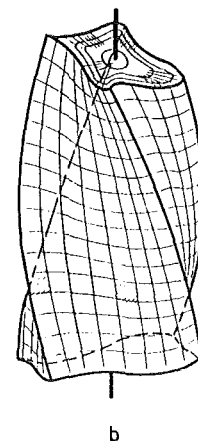
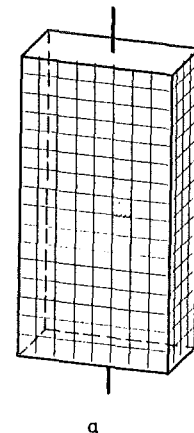
Die Gestalt des Verlaufes der Dämpfung wird durch die PEEK-Matrix bestimmt, da die Kohlefasern praktisch keine Dämpfung besitzen. Lediglich durch den Faseranteil ergibt sich eine Verschiebung des $\tan \delta$ - Verlaufes auf der logarithmischen Ordinate.

Für 0° und 90° zur Faserrichtung fallen die Dämpfungskurven wieder zusammen. Für 45° zur Faserrichtung liegen die Werte niedriger, da hier der Schubmodul fast doppelt so hoch ist wie unter 90° .

Mit einem anschaulichen Bild läßt sich verdeutlichen, weswegen der Schubmodul unter 45° am höchsten liegt [11]:

eine streifenförmige Probe wird mit einem Raster überzogen (a). Verdrillt man jetzt die Probe (b), erkennt man, daß vertikal und horizontal keine Längenänderung des Rasters erfolgt. Diagonal hingegen ergibt sich eine Dehnung oder Stauchung. Die Rasterquadrate werden zu Parallelogrammen verzerrt. Tordiert man ein Material, das unter 45° zur Molekül- bzw. Faserrichtung präpariert worden ist, und somit in dieser Richtung eine Verstärkung aufweist, wird verständlich, daß der Schubmodul dann am höchsten liegen muß.

Rein theoretisch müßte bei den LCP-



Proben der $\tan \delta$ unter 45° auch etwas niedriger liegen als bei 0° und 90° zur Molekülrichtung. Da jedoch die Anisotropie bei Flüssigkristallpolymeren nicht so stark ausgeprägt ist und außerdem die Dämpfung sehr hoch liegt, läßt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Unterschied feststellen.

Um die Anisotropie hinsichtlich der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse herauszuarbeiten, müßte die Torsionsschwingungsprüfung noch durch ein weiteres Verfahren ergänzt werden, das bei der Scherung ausschließlich die kovalenten Bindungen belastet. Dies ist aber nicht ohne weiteres möglich, da sich beim geringsten biegenden Moment die Schubspannungen ungleichmäßig über den Querschnitt verteilen und somit keine exakte Größe meßbar ist, d.h. es ist nur ein für die jeweilige Apparatur vergleichender Wert ermittelbar.

Reine Biegeschwingsuntersuchungen stellen auch keine Lösung des Problems dar, da hier komplexe, zusammengesetzte Spannungszustände aus Zug und Druck auftreten.

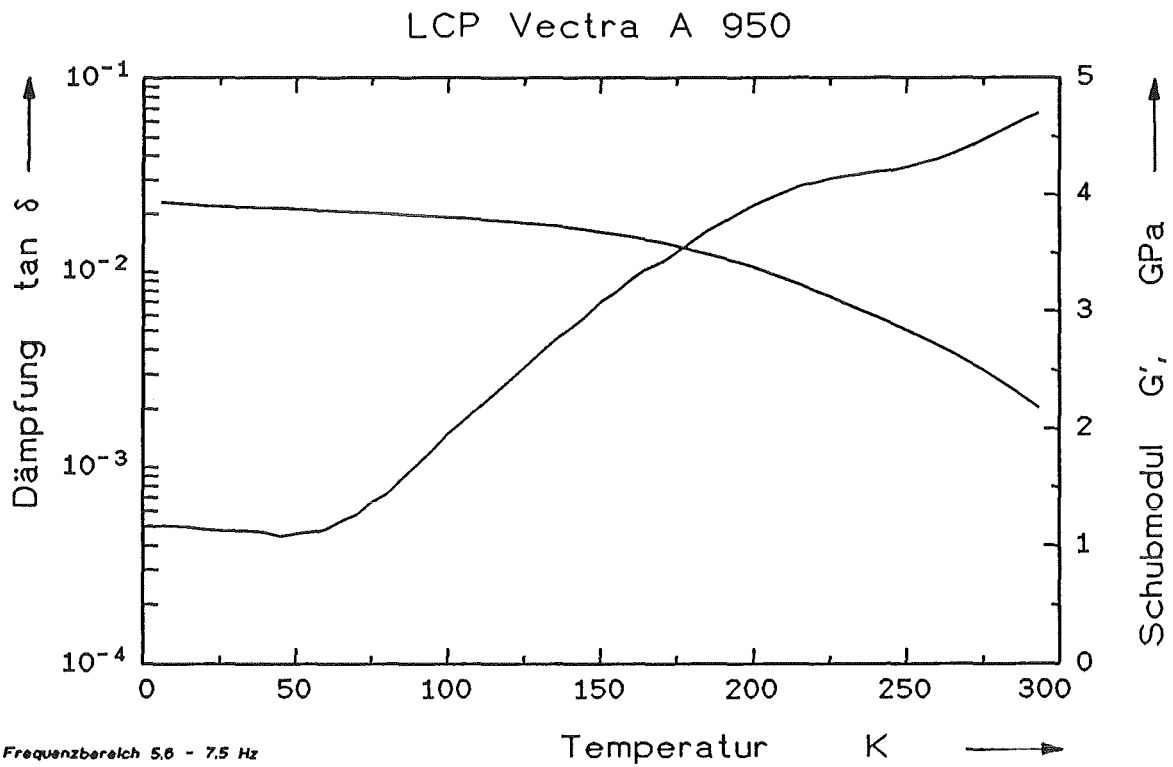


Bild 13: Schubmodul und mechanische Dämpfung LCP Vectra A950

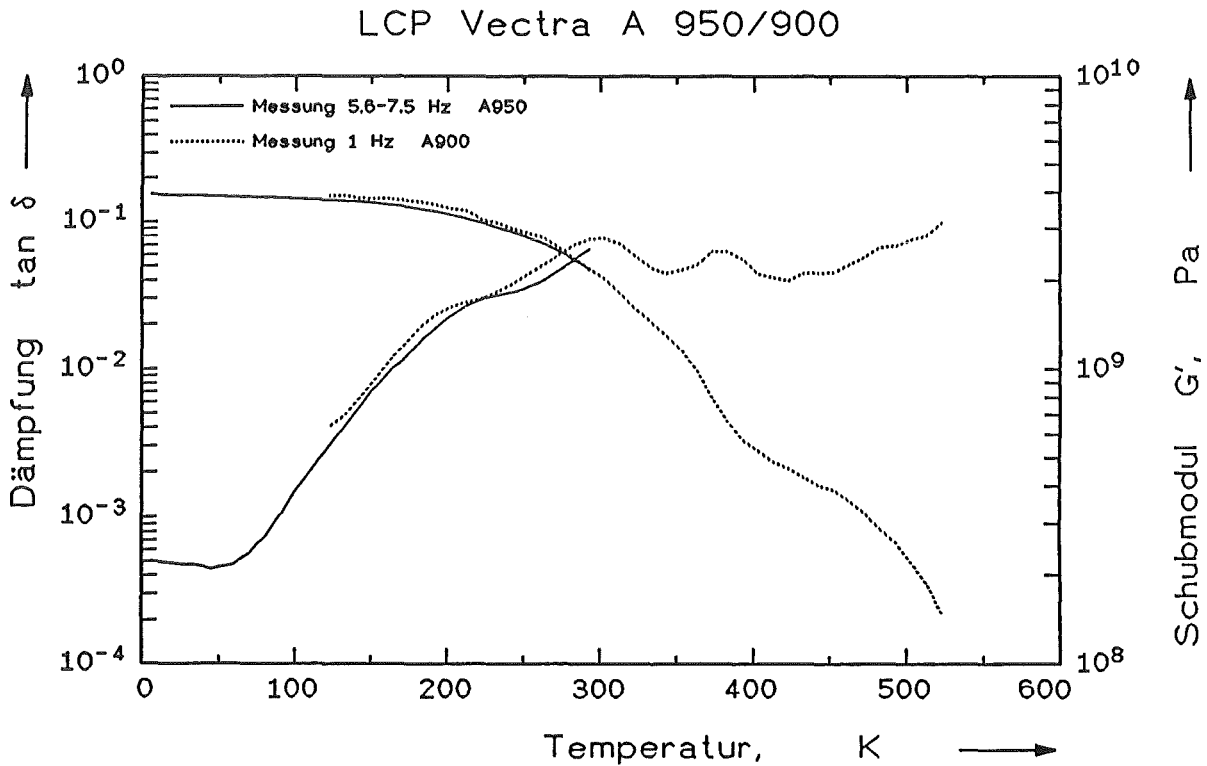


Bild 14: Schubmodul und mechanische Dämpfung LCP Vectra A950 und A900

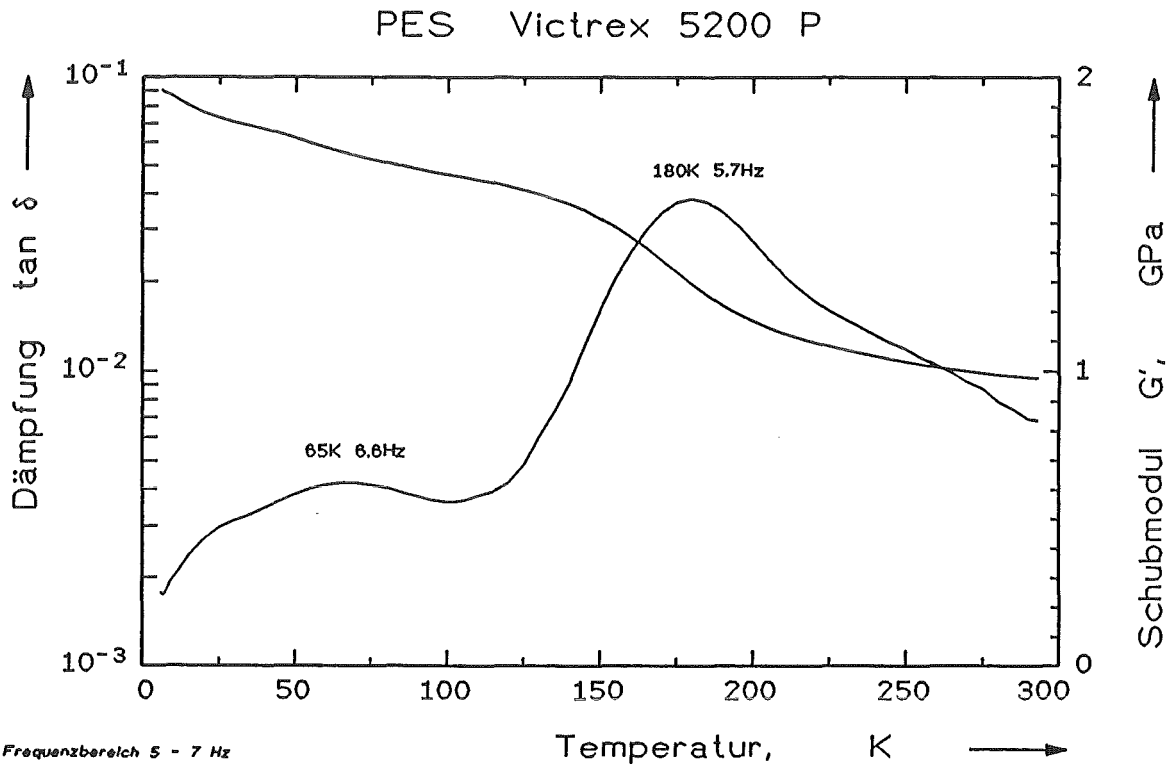


Bild 15: Schubmodul und mechanische Dämpfung PES Victrex 5200P

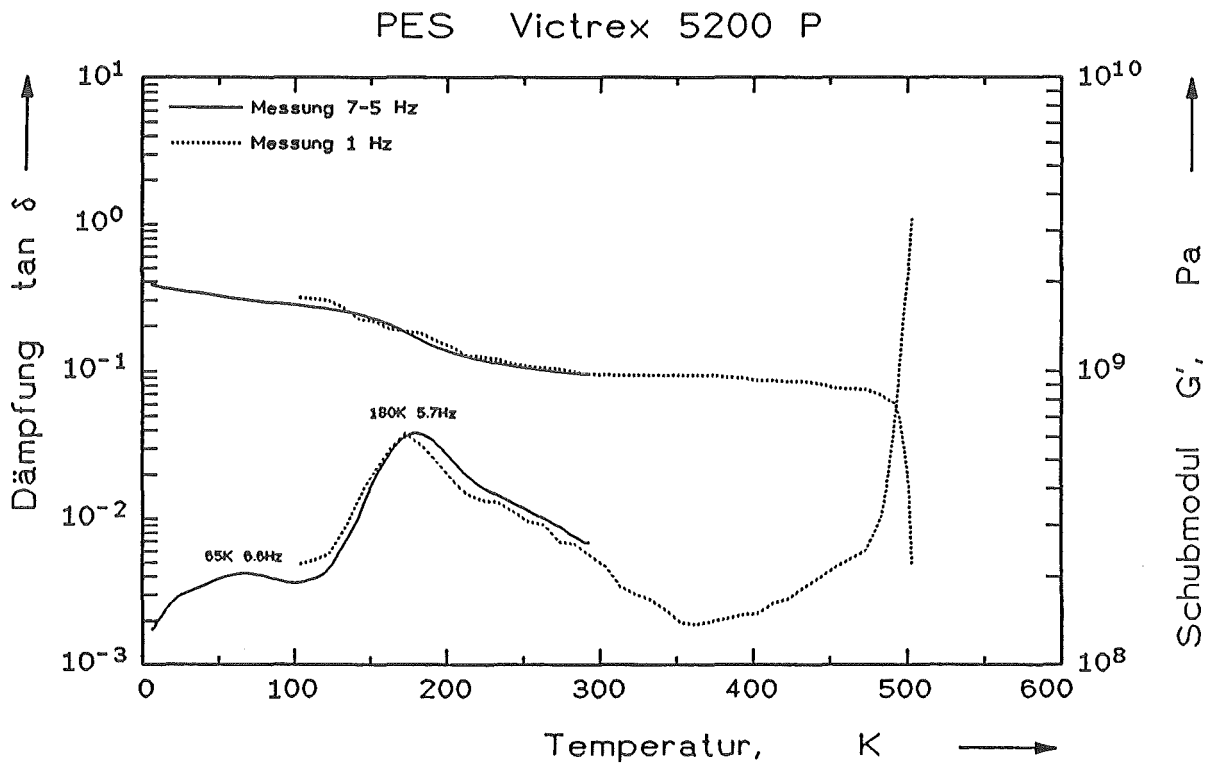


Bild 16: Schubmodul und mechanische Dämpfung PES Victrex 5200P

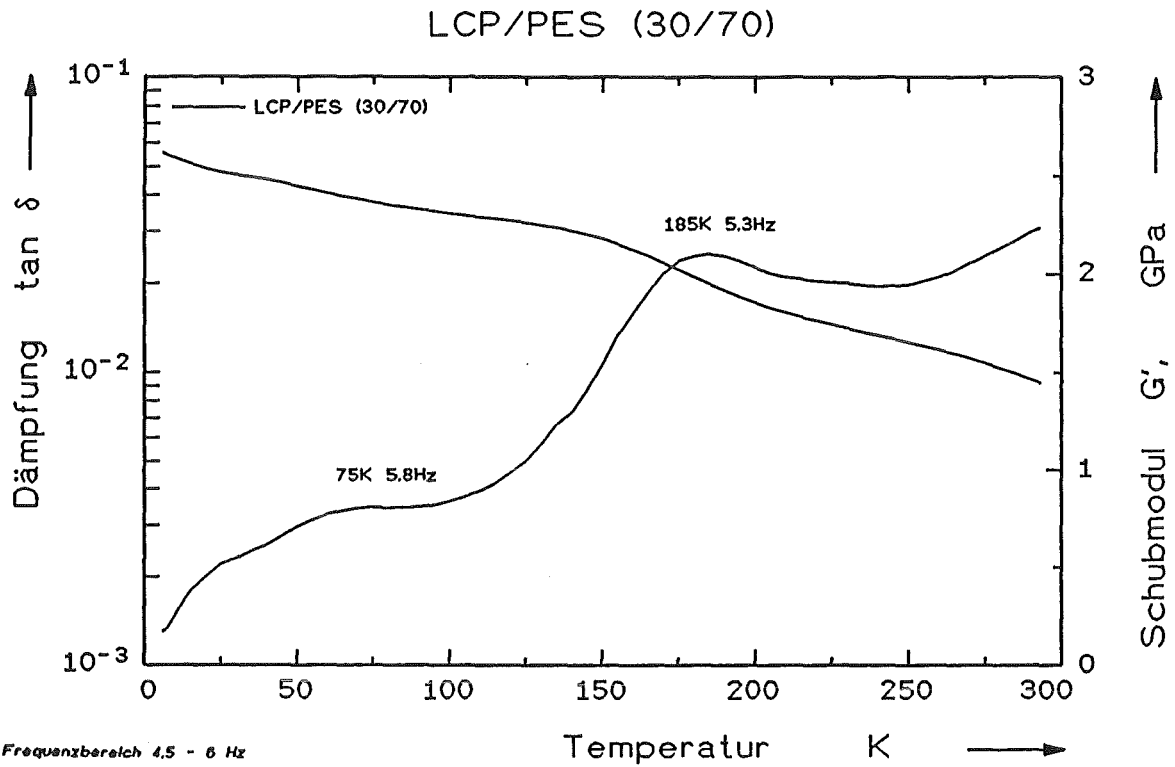


Bild 17: Schubmodul und mechanische Dämpfung LCP/PES (30/70)

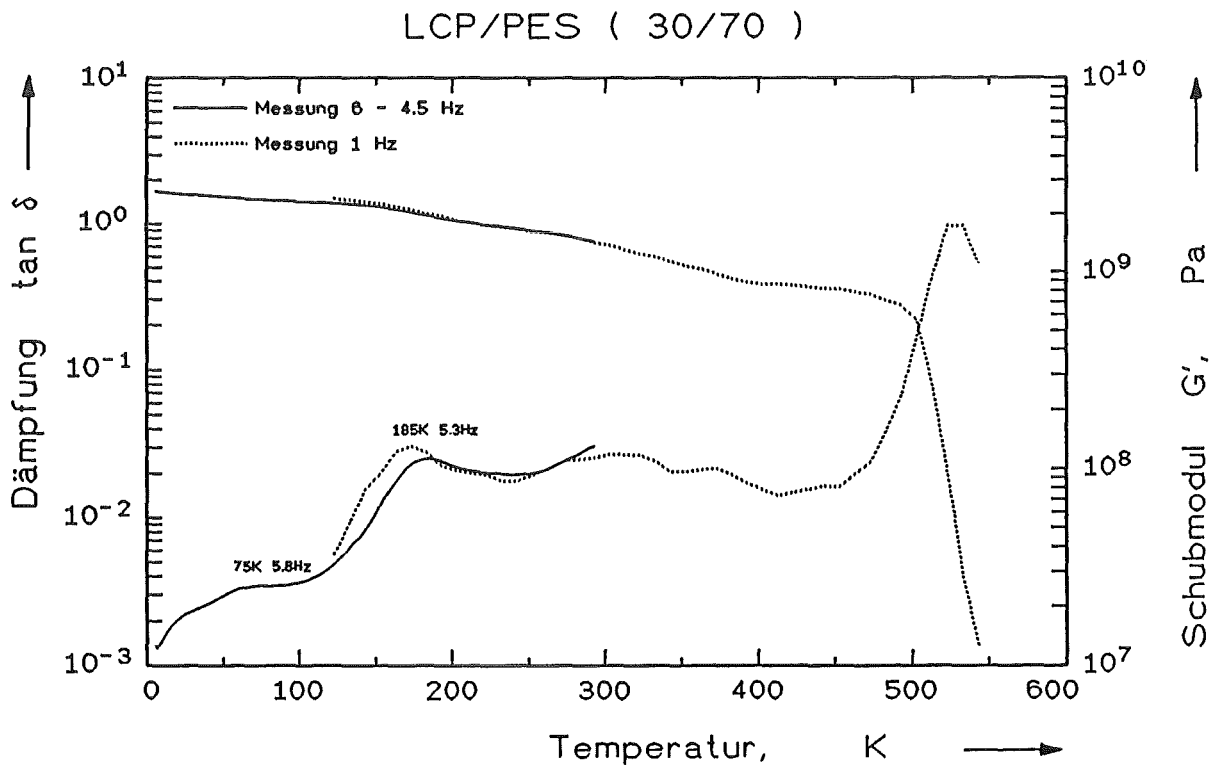


Bild 18: Schubmodul und mechanische Dämpfung LCP/PES (30/70)

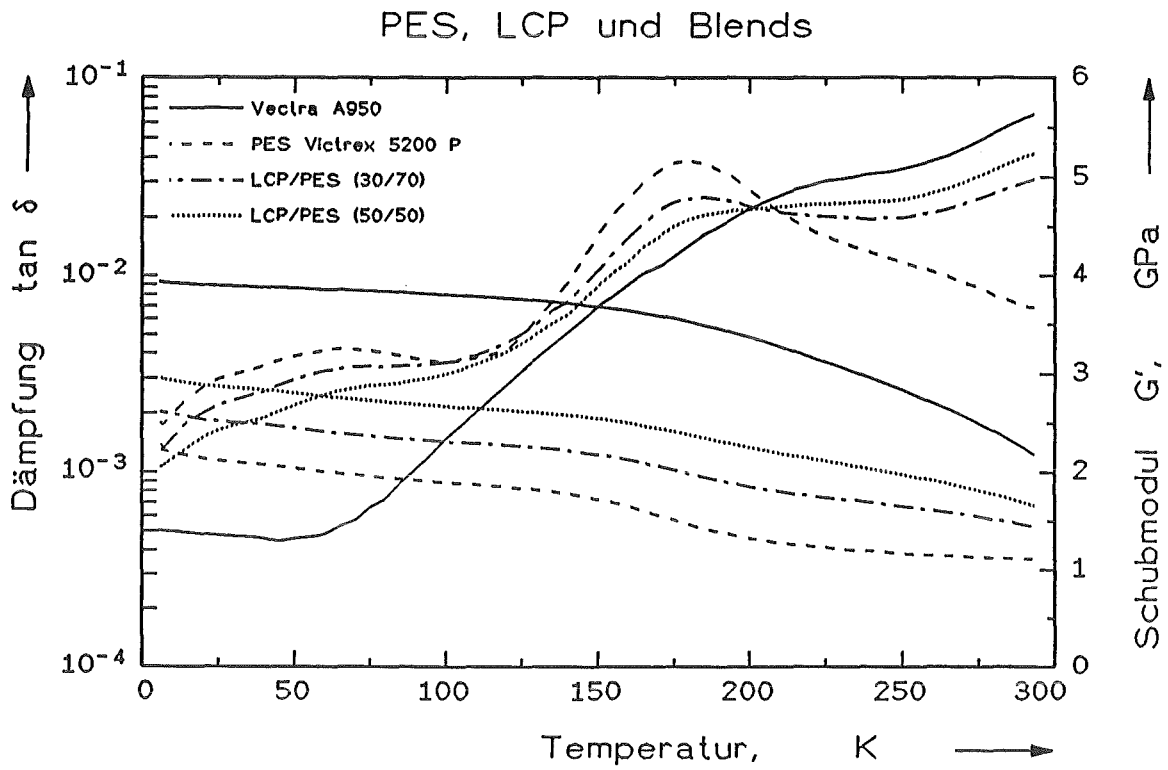
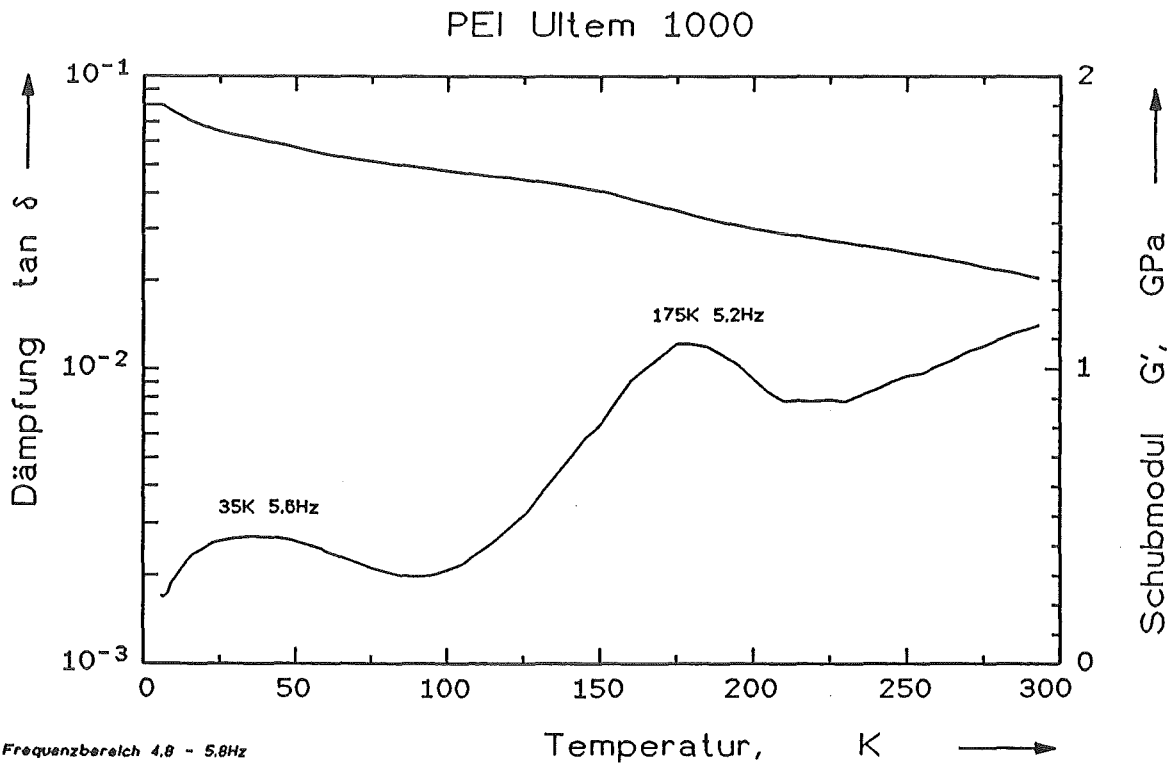


Bild 19: Schubmodul und mechanische Dämpfung LCP, PES und Blends



Frequenzbereich 4,8 - 5,8Hz

Bild 20: Schubmodul und mechanische Dämpfung PEI Ultem 1000

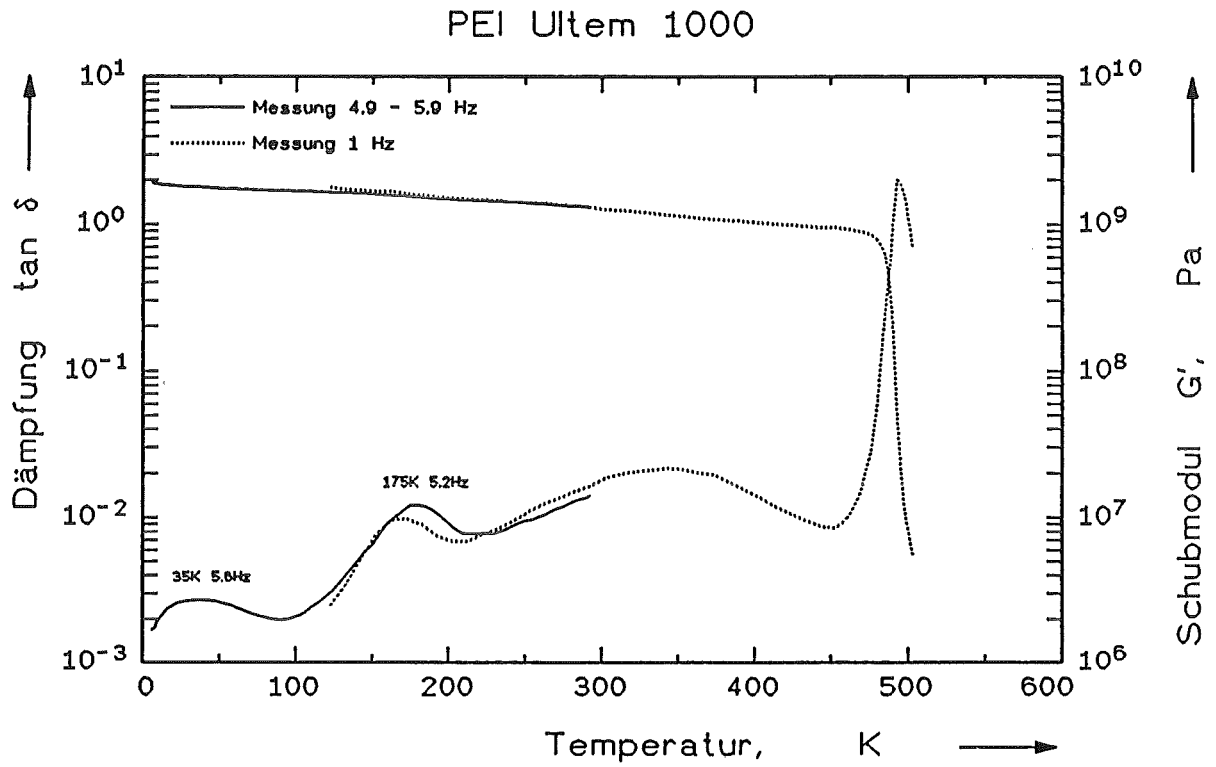


Bild 21: Schubmodul und mechanische Dämpfung PEI Ultem 1000

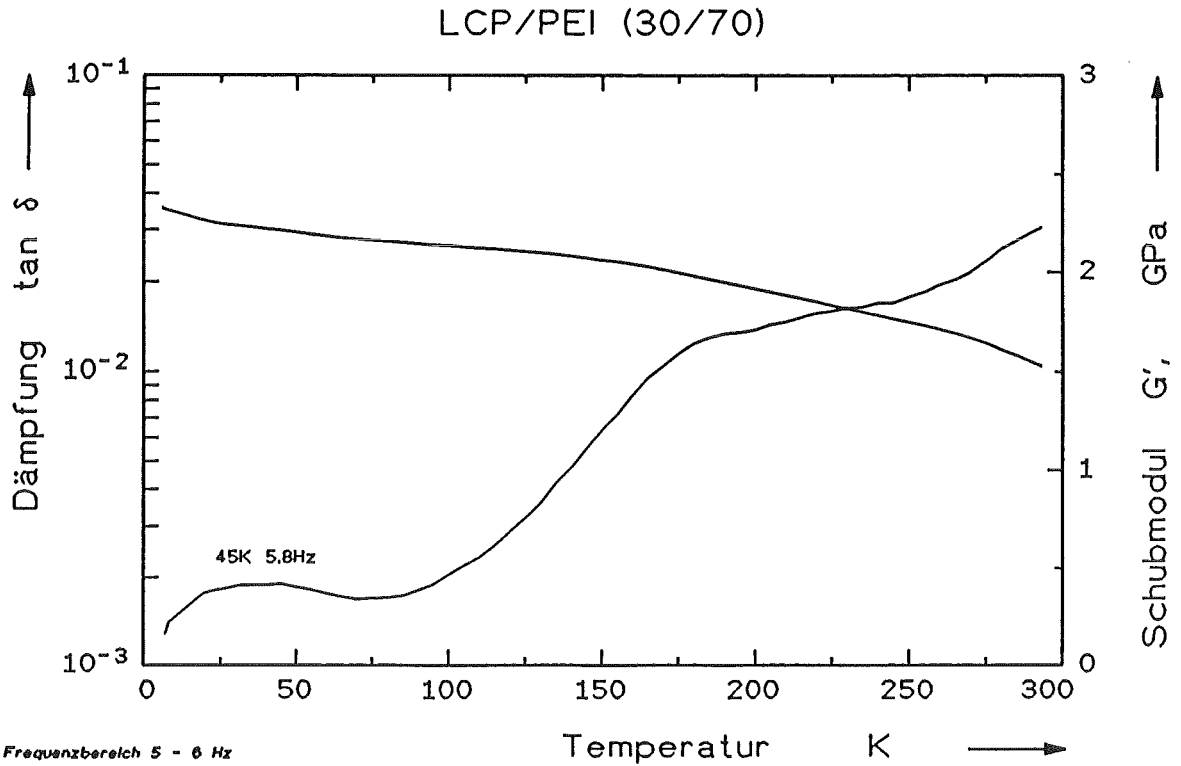


Bild 22: Schubmodul und mechanische Dämpfung LCP/PEI (30/70)

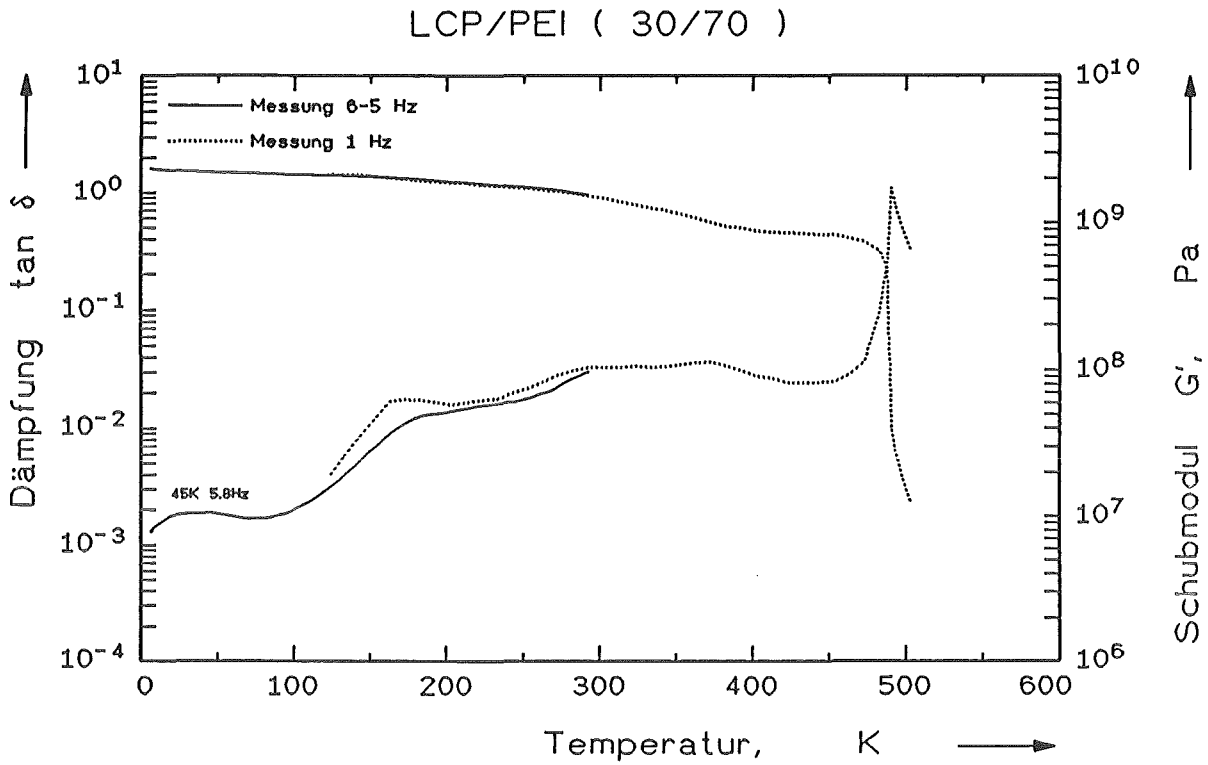


Bild 23: Schubmodul und mechanische Dämpfung LCP/PEI (30/70)

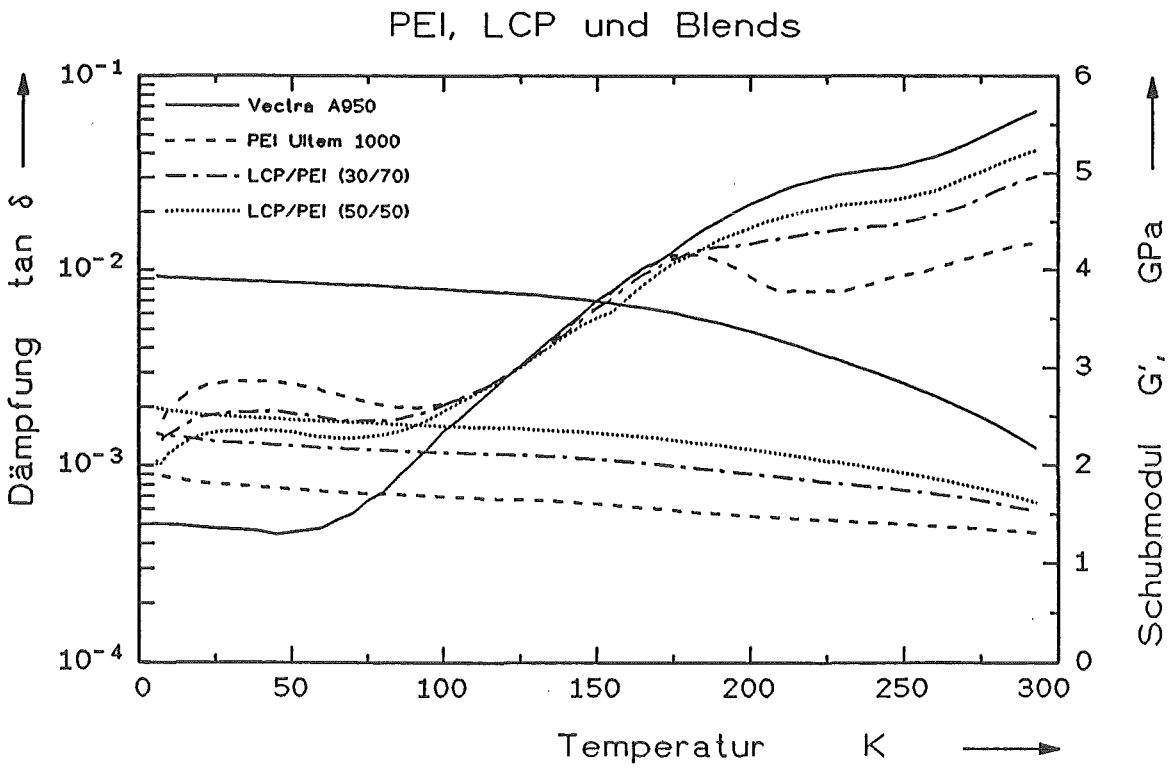


Bild 24: Schubmodul und mechanische Dämpfung LCP, PEI und Blends

Vergleich eines ungefüllten und eines kurzglasfaser-
verstärkten Flüssigkristallpolymers

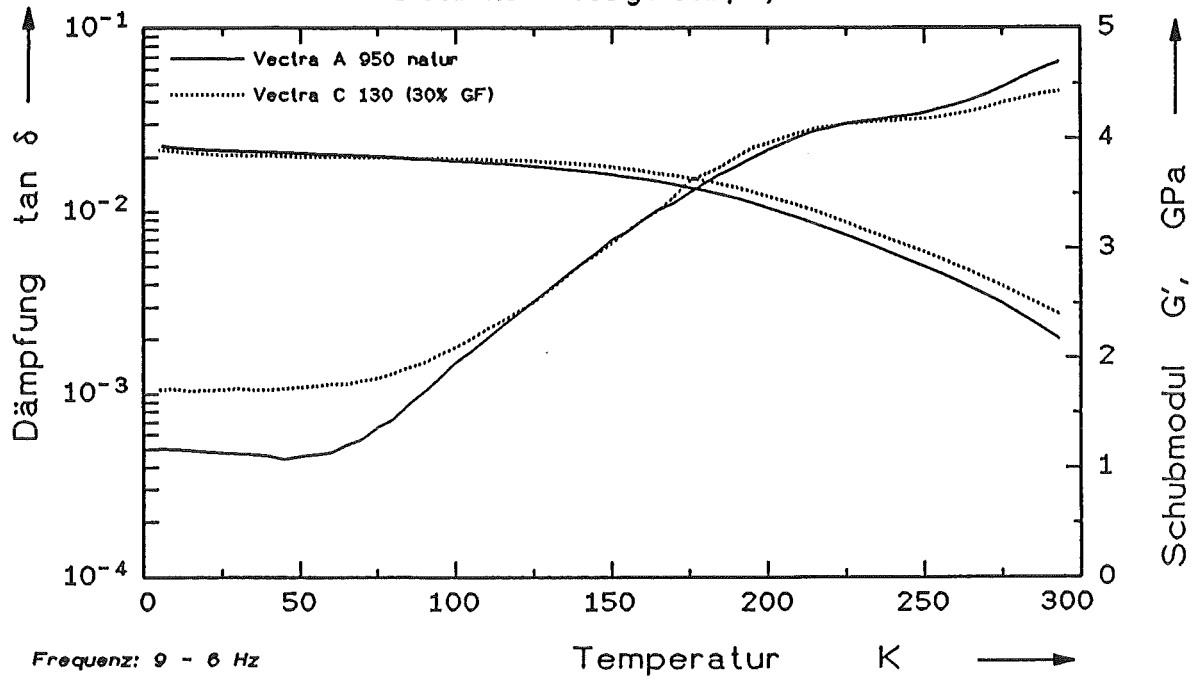


Bild 25: Schubmodul und mechanische Dämpfung eines ungefüllten und eines kurzglasfaserverstärkten LCPs

LCP Vectra A950

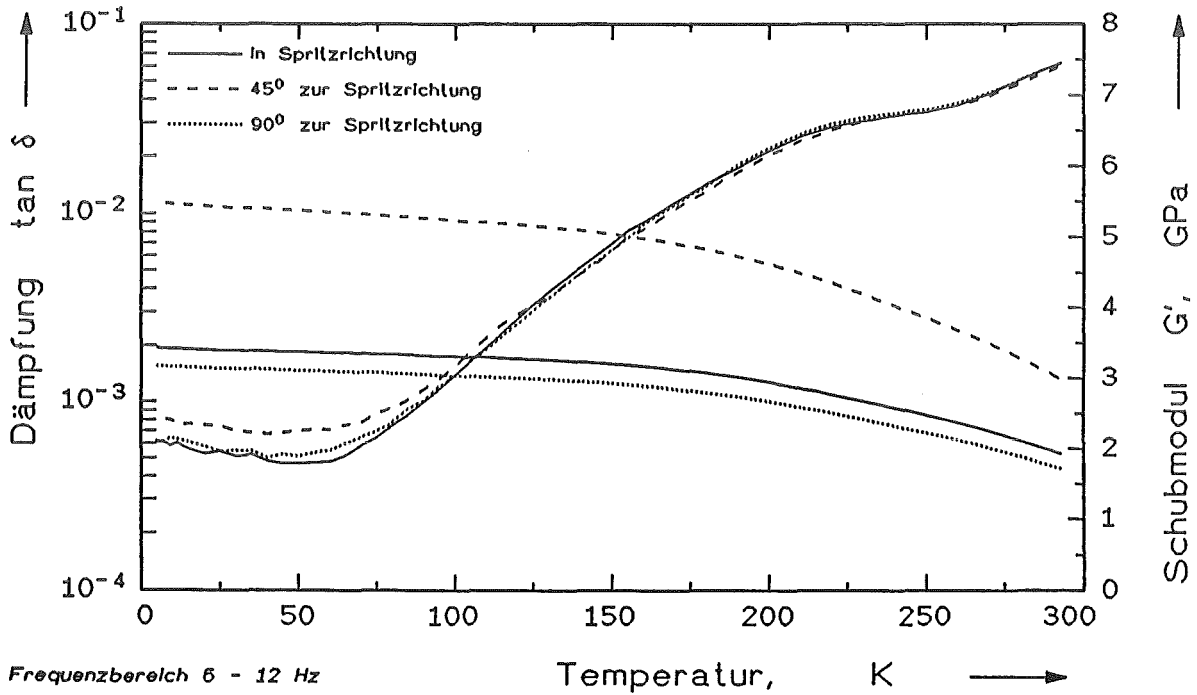


Bild 26: Schubmodul und mechanische Dämpfung unter verschiedenen Winkeln zur Spritzrichtung (Vectra A950)

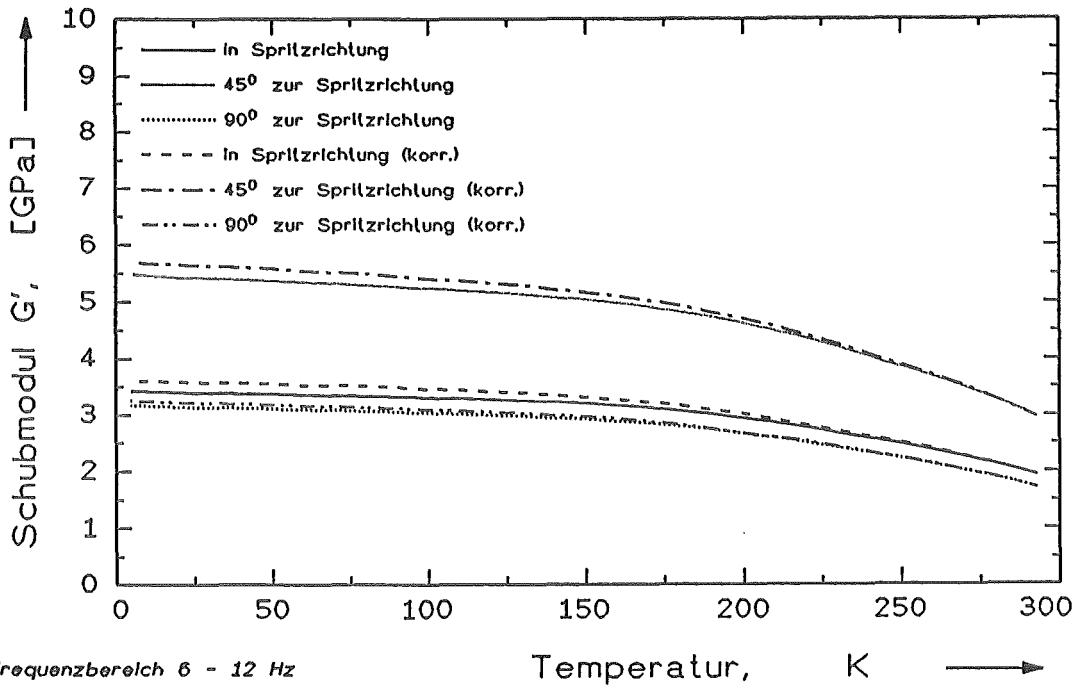


Bild 27: Schubmodul von Vectra A950 unter verschiedenen Winkeln zur Spritzrichtung, unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung

LCP Vectran HS1000

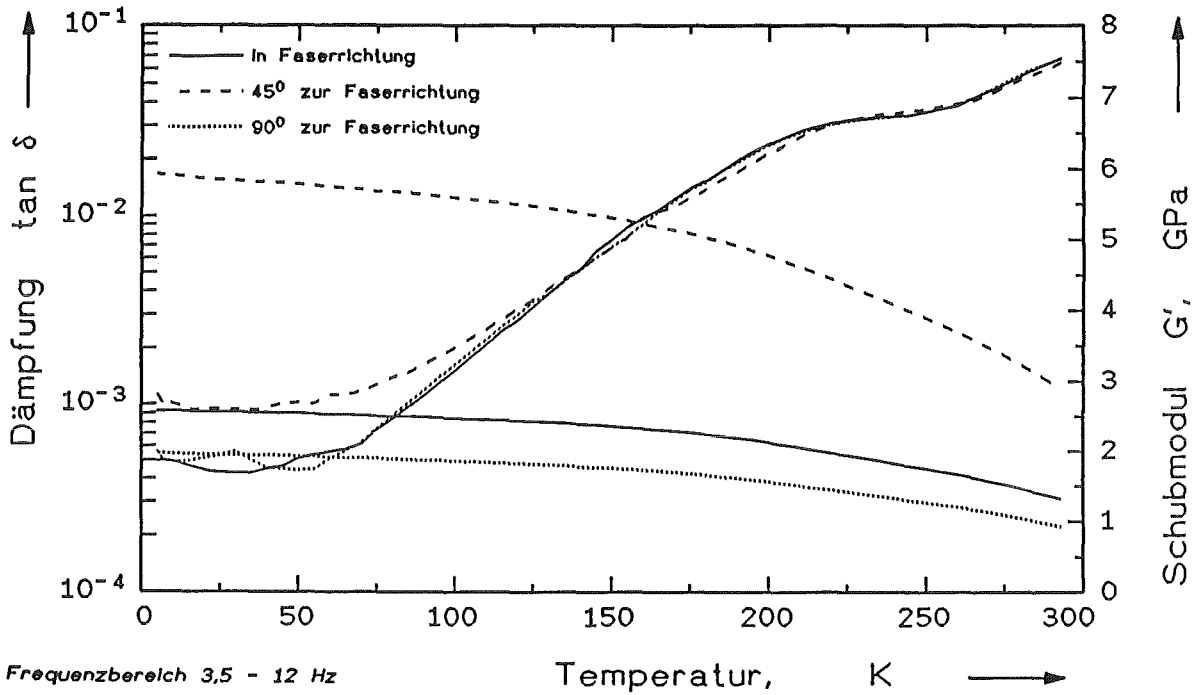


Bild 28: Schubmodul und mechanische Dämpfung unter verschiedenen Winkeln zur Faserrichtung (Vectra HS1000)

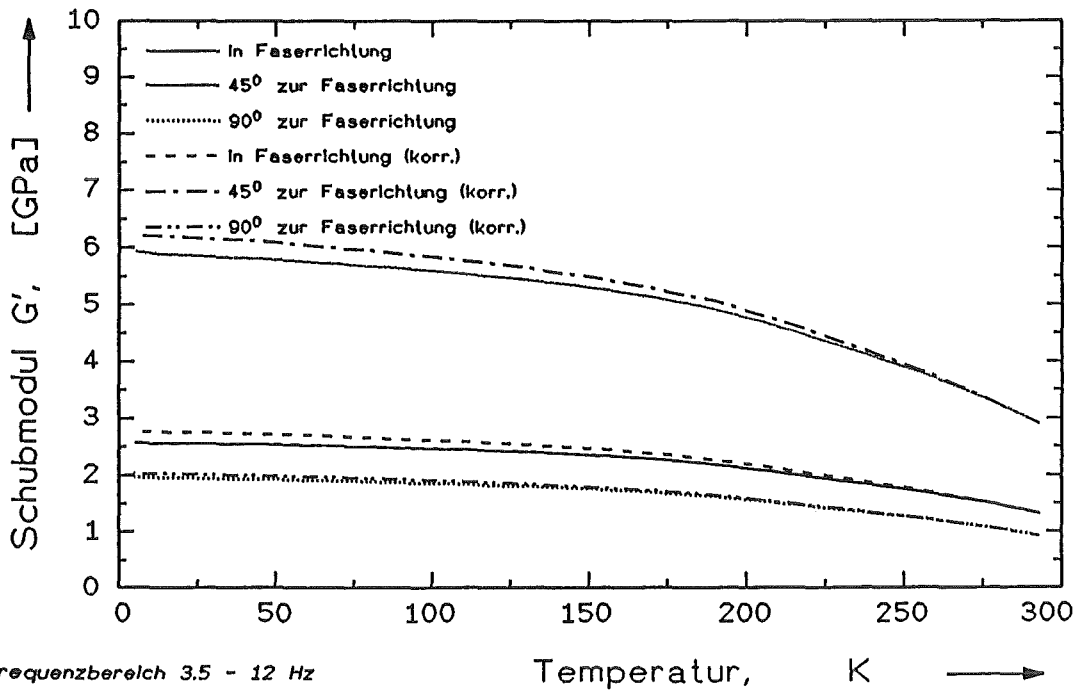


Bild 29: Schubmodul von Vectran HS1000 unter verschiedenen Winkeln zur Faserrichtung, unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung

AS4/PEEK UD-Verbunde und PEEK

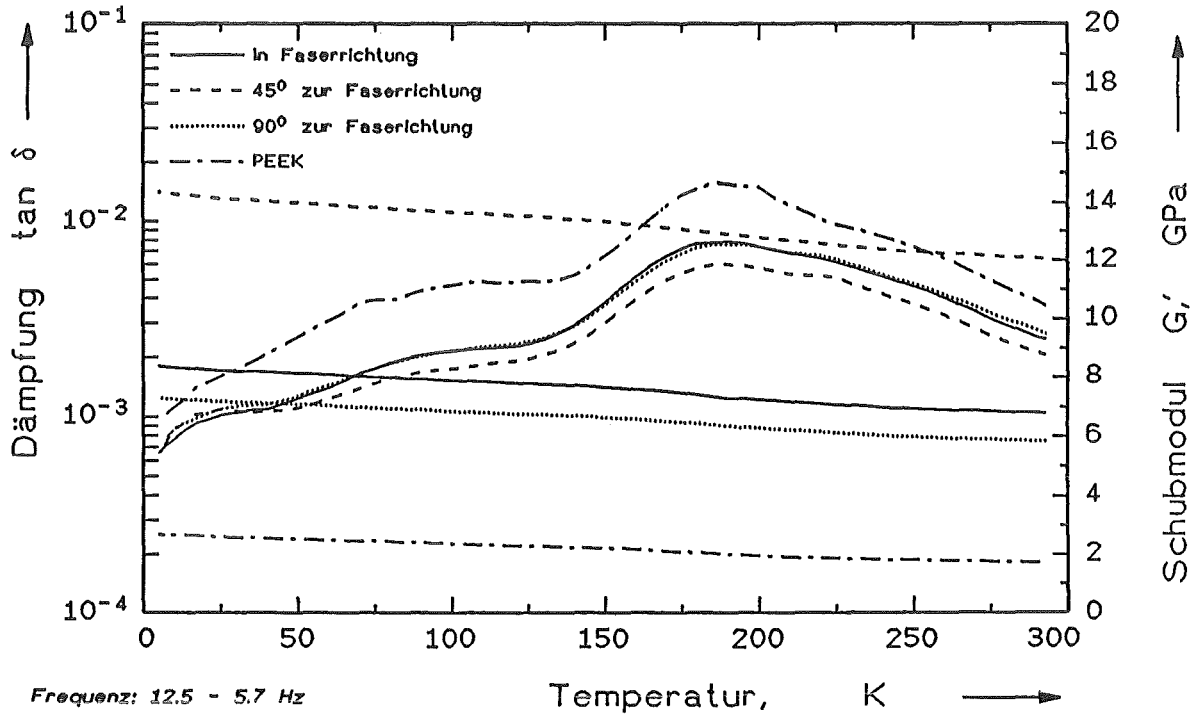


Bild 30: Schubmodul und mechanische Dämpfung unter verschiedenen Winkeln zur Faserrichtung (Kohlefaserverbund AS4/PEEK und PEEK)

7. Zusammenhang zwischen dem Schubmodul G' und dem Ausdehnungskoeffizienten α

Die Abnahme des Schubmoduls mit der Temperatur beruht einerseits auf Relaxationserscheinungen, die durch Molekülbewegungen hervorgerufen sind.

Der andere Grund für die Abnahme ist durch die thermische Ausdehnung bedingt, da sich die Molekülketten immer weiter entfernen und somit die zwischenmolekularen Kräfte abnehmen. Dieser Zusammenhang wurde von Struik in einer Formel zusammengefaßt [15]. Um diesen zu verifizieren, wird ausgehend vom Bindungspotential ein Ansatz zugrundegelegt, aus dem sich ein temperaturabhängiger Modul und die thermische Ausdehnung berechnen lassen.

Lennard-Jones-Ansatz für das kovalente und das van der Waals-Potential:

$$\Phi = \frac{a_0}{r^{12}} - \frac{b_0}{r^6} \quad ; \quad (18)$$

a_0 und b_0 sind materialspezifisch und hängen von der Art des Potentials ab.

Das Potential ist asymmetrisch. Nur der Bereich des Minimums ist durch ein harmonisches Potential darstellbar, das jedoch keine thermische Ausdehnung bewirkt (3. Hauptsatz der Wärmelehre). Erst bei höheren Anregungszuständen ist das Potential asymmetrisch und führt zu einer thermischen Ausdehnung.

Man kann nun das Potential von Gleichung (18) ausgehend von einem in Abb. 5, S.9 gezeigten transformierten Koordinatensystem in der Form entwickeln [14]:

$$U = s x^2 - a x^3 + b x^4 - d x^5 + \dots \quad ; \quad (19)$$

Entscheidend für die thermische Ausdehnung ist der Term $a x^3$ und die höheren Terme dieser Entwicklung. Im folgenden werden nur die zwei ersten Terme berücksichtigt. In einfacher Näherung erhält man mit Hilfe der Boltzmann-Statistik die

mittlere Verschiebung \bar{x} , die ein Maß für die thermische Ausdehnung ist:

$$\bar{x} = \frac{\int x \exp(-U/kT) dx}{\int \exp(-U/kT) dx} = \frac{3 \cdot k \cdot a}{4 \cdot s^2} T \quad ; \quad (20)$$

Damit ergibt sich in dieser groben Näherung ein konstanter linearer Ausdehnungskoeffizient:

$$\alpha = \frac{d\bar{x}}{dT} \frac{1}{r_c} = \frac{3 \cdot k \cdot a}{4 \cdot s^2 \cdot r_c} \quad ; \quad r_c \dots \text{Kettenabstand} \quad (21)$$

Ein temperaturunabhängiger Ausdehnungskoeffizient ist nur in einem sehr engen Temperaturbereich erfüllt. Bei tiefen Temperaturen spielen quantenmechanische Effekte eine Rolle, und es muß für Phononen die Bose-Statistik angewendet werden.

Der Modul G' läßt sich aus der zweiten Ortsableitung aus dem Potential Φ berechnen:

$$G(T) = \frac{d^2 \Phi}{dx^2} \frac{1}{r_a} \quad ; \quad r_a \dots \text{Atomabstand} \quad (22)$$

\approx temperaturunabhängig

mit (19) und (20) läßt sich $G(T)$ folgendermaßen darstellen:

$$G(T) = (2s - 6a \bar{x}) \frac{1}{r_a} \quad ;$$

$$= \frac{2s}{r_a} - \frac{9 \cdot a^2 \cdot k}{2 \cdot s^2 \cdot r_a} T \quad ; \quad (23)$$

Nach Struik [15] soll gelten:

$$\frac{1}{G} \frac{dG}{dT} = - C \alpha \quad ; \quad (24)$$

Dabei ist C eine temperaturunabhängige Konstante, die den Wert $C \approx 10,5$ haben soll. Berechnet man dagegen die Terme von Gleichung (24) aus (21) und (23), so ergibt sich eine stark temperaturabhängige Größe C und keine Übereinstimmung mit Struik:

$$\frac{12 \cdot a \cdot s^2 \cdot r_c}{4 \cdot s^3 - 9 a^2 \cdot k \cdot T} \sim C(T) \quad ; \quad (24')$$

Im Gegensatz zum Ansatz (24) ist also hier eine Temperaturabhängigkeit von C vorhanden. Unter diesen Voraussetzungen kann C nicht konstant sein.

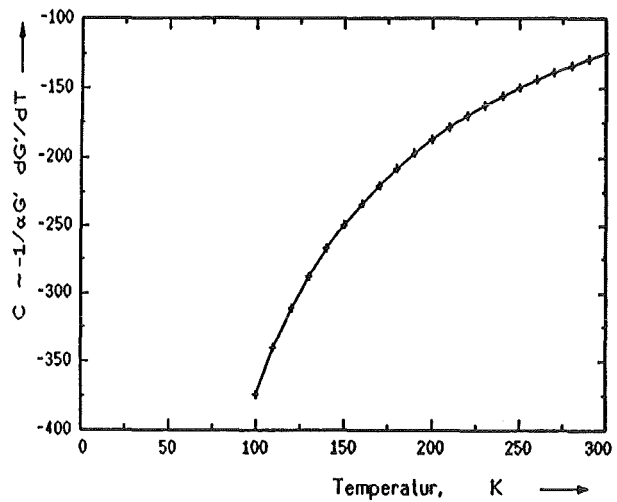
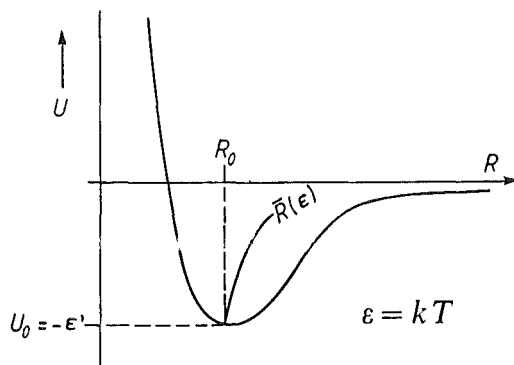


Bild 31: Verlauf von C nach Gleichung (24')

Von Stierstadt [17] wurde prinzipiell der gleiche Ansatz verwendet, der Sachverhalt jedoch durch andere Größen ausgedrückt.

Das Potential $U(R)$ ergibt sich als:



$$U(R) = 4 \epsilon' \left[\left(\frac{\sigma'}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma'}{R} \right)^6 \right] \quad (25)$$

wobei: $U(\sigma') = 0$ und $\epsilon' = -U_0$

Der Modul läßt sich aus der zweiten Ortsableitung aus dem Potential U berechnen:

$$G(R) = \frac{d^2 U}{dR^2} \frac{1}{R_a} \Big|_{R=\bar{R}} \quad ; \quad R_a \dots \text{Atomabstand} \quad (26)$$

\approx temperaturunabhängig

Wobei sich \bar{R} mit der Temperatur folgendermaßen verhält:

$$\bar{R}(T) = R_0 \left[1 + \frac{7 \cdot k \cdot T}{72 \cdot \epsilon'} \right] \quad ; \quad (27)$$

Damit ergibt sich in dieser Näherung ein konstanter linearer Ausdehnungskoeffizient:

$$\alpha = \frac{7 \cdot k \cdot T}{72 \cdot \epsilon'} \quad ; \quad (28)$$

Drückt man jetzt den temperaturabhängigen Modul mit (25), (27) und (28) aus, erhält man:

$$G(T) = \frac{4 \cdot \epsilon'}{R_a} \left[\frac{144 \cdot \sigma'^{12}}{\left[R_0 \cdot \left[1 + \frac{7 \cdot k \cdot T}{72 \cdot \epsilon'} \right] \right]^{14}} - \frac{36 \cdot \sigma'^6}{\left[R_0 \cdot \left[1 + \frac{7 \cdot k \cdot T}{72 \cdot \epsilon'} \right] \right]^8} \right] \quad (29)$$

Der Koeffizient ϵ' läßt sich aus dem Ausdehnungskoeffizienten α (ca. $50 \cdot 10^{-6}$ /K) ermitteln:

$$\epsilon' = \frac{7 \cdot k}{72 \cdot \alpha} \quad ; \quad (30)$$

Der Koeffizient σ' ergibt sich aus :

$$R_0 = \sqrt[6]{2} \sigma' \quad ; \quad \text{mit } R_0 = 4.25 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (31)$$

Die Ableitung von $G(T)$ nach der Temperatur ergibt:

$$\frac{dG}{dT} = \frac{-(4 \cdot \epsilon') \cdot 7 \cdot Ro \cdot k}{Ra \cdot 72 \cdot \epsilon'} \left[\frac{2016 \cdot \sigma'^{12}}{\left[Ro \cdot \left[1 + \frac{7 \cdot k \cdot T}{72 \cdot \epsilon'} \right] \right]^{15}} - \frac{288 \cdot \sigma'^6}{\left[Ro \cdot \left[1 + \frac{7 \cdot k \cdot T}{72 \cdot \epsilon'} \right] \right]^9} \right] \quad (32)$$

In (24) eingesetzt ergibt sich für $C(T)$:

$$c(T) = \frac{Ro}{\frac{144 \cdot \sigma'^{12}}{\left[Ro \cdot \left[1 + \frac{7 \cdot k \cdot T}{72 \cdot \epsilon'} \right] \right]^{14}} - \frac{36 \cdot \sigma'^6}{\left[Ro \cdot \left[1 + \frac{7 \cdot k \cdot T}{72 \cdot \epsilon'} \right] \right]^8}} \left[\frac{2016 \cdot \sigma'^{12}}{\left[Ro \cdot \left[1 + \frac{7 \cdot k \cdot T}{72 \cdot \epsilon'} \right] \right]^{15}} - \frac{288 \cdot \sigma'^6}{\left[Ro \cdot \left[1 + \frac{7 \cdot k \cdot T}{72 \cdot \epsilon'} \right] \right]^9} \right] \quad (33)$$

Die resultierende Funktion ergibt für $\sigma' = 3.786 \cdot 10^{-10}$ und $\epsilon' = 2.795 \cdot 10^{-20}$ einen nahezu konstanten Verlauf für C .

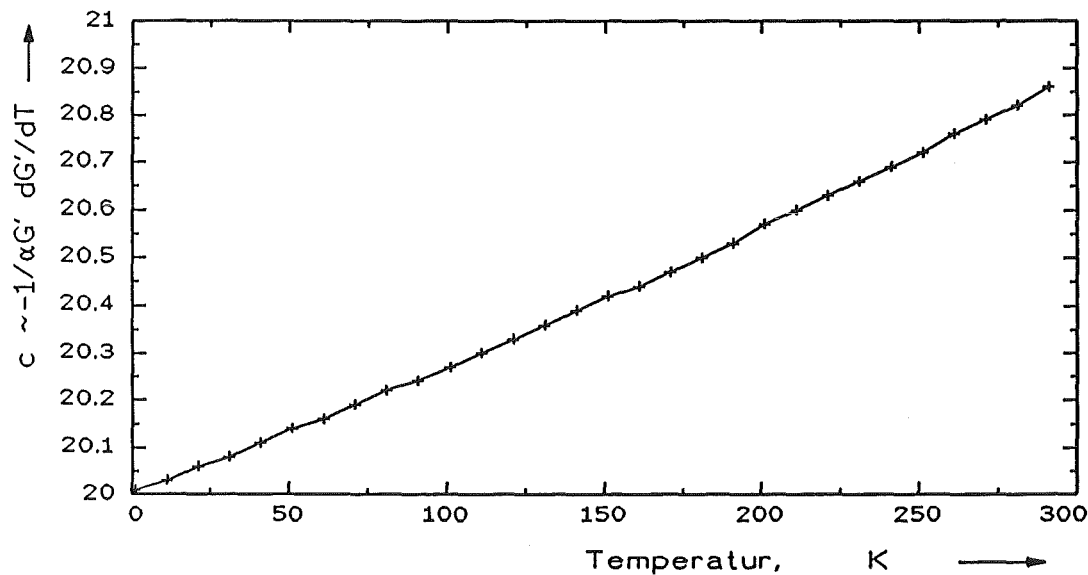


Bild 32: Verlauf für $C(T)$ nach Gleichung (33)

Eine Temperaturkonstanz ist also weitestgehend gegeben, jedoch kann der Wert für C von 10,5 nicht nachvollzogen werden

Es muß darauf hingewiesen werden daß die Annahme auf einem konstanten Ausdehnungskoeffizienten basiert. Dies ist aber eine, gerade im Tieftemperaturgebiet, nicht statthafte Verallgemeinerung.

Außerdem kann Gleichung (24) bei sehr tiefen Temperaturen nicht gültig sein, da der Ausdehnungskoeffizient für $T \rightarrow 0$ gegen Null und somit $C \rightarrow \infty$ geht .

Berücksichtigt man bei der Potentialreihenentwicklung (Gl. (19)) auch die höheren Terme für die thermische Ausdehnung , dann ergibt sich in vereinfachter Form:

$$\alpha(T) = b_1 + b_2 T \quad ; \quad (34)$$

dabei ist b_2 eine Funktion von s, a, b und d

$$G(T) = G_1 - G_2 T \quad ; \quad (35)$$

für den Modul ist die bisherige Entwicklung ausreichend

$$\frac{dG}{dT} = \text{const.} = - G_2 \quad ; \quad (36)$$

Setzt man dies ein, so ergibt sich:

$$\frac{- G_2}{(G_1 - G_2 T) (b_1 + b_2 T)} \sim - C \quad ; \quad (37)$$

$$\frac{G_2}{b_1 b_2 - b_1 G_2 T + b_2 G_1 T - b_2 G_2 T^2} \sim C \quad ;$$

Der Term mit T^2 wird vernachlässigt und somit ergibt sich vereinfacht:

$$\frac{G_2}{b_1 G_1 + T (b_2 G_1 - b_1 G_2)} \sim C \quad ; \quad (38)$$

wobei: G_1 von s

G_2 von a und s

b_1 von a und s

b_2 von a, s, b und dem Koeffizienten d abhängen.

Sofern der Ausdruck in der Klammer nicht Null wird, was physikalisch nicht zwingend ist, ist demzufolge eine geringe Temperaturabhängigkeit von C gegeben.

Experimentelle Werte für Polystyrol im Temperaturbereich zwischen 110 K und 210 K ($\Delta T=100$ K):

G_1	$1.65 \cdot 10^9$	Pa	(110K)
G_2	$0.14 \cdot 10^7$	Pa	
b_1	$53.3 \cdot 10^{-6}$	/K	(110K)
b_2	$11.3 \cdot 10^{-8}$	/K	

somit ergibt sich (38) zu:

$$\frac{0.14 \cdot 10^7}{87945 + 100 \cdot 11.83} \sim C_{PS} \quad ; \quad \Rightarrow \quad C_{PS} \approx 14.1$$

Da bei LCP die Dämpfung stark ansteigt, der Schubmodul also dadurch stärker abnimmt, besteht nur in einem kleinen Temperaturintervall eine Gültigkeit für die Beziehung:

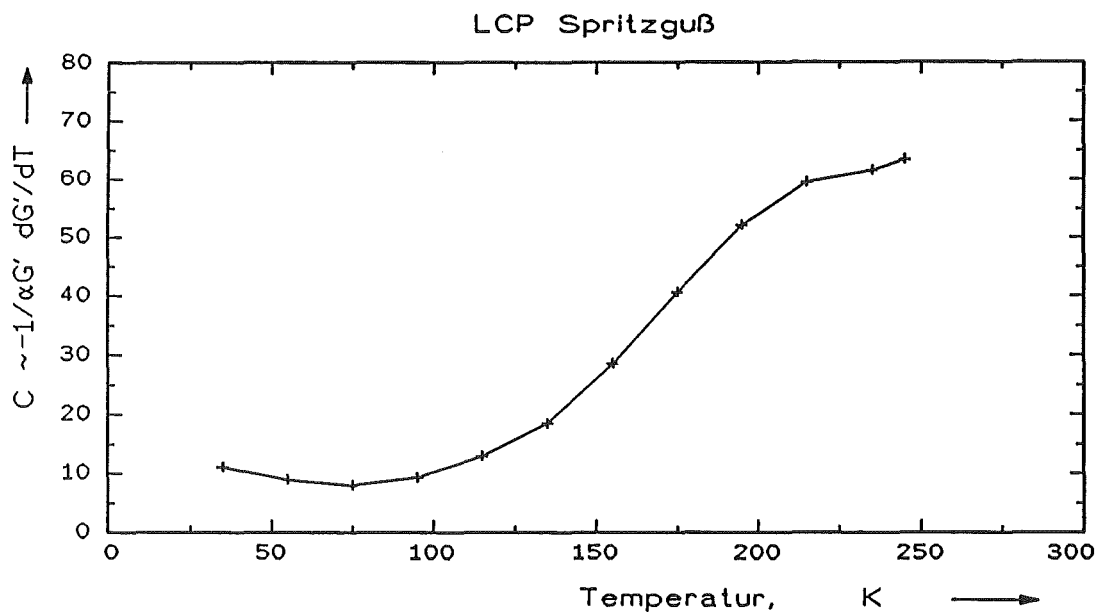


Bild 33: Gleichung (38) für experimentelle Werte LCP Vetra A950, α_{90°

8. Zusammenfassung

LCP-Blends:

Durch die Zugabe unterschiedlicher Prozentanteile eines anderen Polymers lassen sich Eigenschaften in einem begrenzten Rahmen maßschneidern. Dies gilt sowohl für die thermische Ausdehnung, als auch für den Schubmodul und die mechanische Dämpfung. Die Größen setzen sich aber nicht zwingend additiv zusammen, da auch Faktoren wie Kristallisationsgrad der Blends und Adhäsion der einzelnen Bestandteile einen erheblichen Einfluß auf die Eigenschaften haben.

Anisotropie von LCPs:

Der Einfluß der Verarbeitung spielt bei LCPs eine große Rolle. Dies gilt für den Schubmodul insofern, da sich beim Spritzgußprozeß eine ausgeprägte Oberfläche ausbildet und die Moleküle einen relativ guten Zusammenhalt bilden. Bei den gesinterten LCP-Faserproben ist dieser, wie auf REM-Aufnahmen ersichtlich (Problem der Bindenähte), nicht gegeben, so daß trotz einer verbesserten Orientierung schlechtere Materialeigenschaften erzielt werden. Dies wird auch bei einer subjektiven Prüfung der Bruchfestigkeit senkrecht zur Faserichtung deutlich.

Werden bei der Verarbeitung zu große Querschnitte des Spritzgußwerkzeugs gewählt, ist eine optimale Ausrichtung der Moleküle nicht mehr gegeben, so daß bei der Messung der thermischen Ausdehnung stark unterschiedliche Ergebnisse auftraten. Bei einer Materialstärke von einem Millimeter wurden aber fast die gleichen Werte für den Ausdehnungskoeffizienten ermittelt, wie für die extrem orientierten Faserproben.

Summary

LCP Blends:

The properties of LCP blends can be tailoured within certain limitations by adding various percentages of another polymer. This applies to thermal expansion as well as to the shear modulus and mechanical damping. These variables, however, are not necessarily additive, since the properties are also considerably affected by other factors such as the crystallinity of the blends and the adhesion of the individual constituents.

Anisotropy of LCPs:

The fabrication is of crucial importance for the properties of the LCPs. This is true for the shear modulus inasmuch as a distinctive surface is generated by the injection moulding process and the molecules cohere relatively well. According to SEM microscopy, this cohesion does not exist in the sintered LCP fibre specimens (problem of joint lines). As a result, worse material properties are achieved inspite of the improved orientation. This is also demonstrated by a subjective examination of the breaking strength vertical to the fibre direction.

In case the cross-sections selected for the injection moulding tool are too large, an optimum orientation of the molecules is no longer given. This leads to considerable fluctuations as far as the values measured for the thermal expansion are concerned. At a material thickness of one millimetre, the values for the expansion coefficient are nearly corresponded to those of the extremely oriented fibre specimens.

9. Literaturverzeichnis

- [1] H. Bangert/J. Hartmann, Eigenschaftssteuerung durch die Konstruktion und Verarbeitung, VDI-K-Buch 1991; Flüssigkristalline Polymere (LCP) in der Praxis; pp. 47-85; VDI-Gesellschaft.
- [2] Gabor Kiss, In-situ-Composites: Blends of isotropic Polymers and thermotropic liquid crystalline Polymers, Celanese Research Company, Polymer engineering and science, 3/87, Vol.27, No. 6
- [3] V. Giese, Spritzguß und Charakterisierung von LCP und LCP-Blends, Studienarbeit, Uni Erlangen, WW5, 1990
- [4] T. Schacht, Spritzgießen von LCP, Dissertation, RWTH Aachen, 1986
- [5] B. Schneider, thermische Ausdehnung von Faser-verbunden, Diplomarbeit, KfK, 1991
- [6] F.R. Schwarzl, Polymermechanik, Springer-Verlag, 1990
- [7] U. Kircher, Primärbericht, KfK, 12/89
- [8] DIN 53445
- [9] U. Koser, : One component composite, aus: Proceedings Verbundwerk 91, Wiesbaden 1991, pp. M 11.1-15, DLR Stuttgart.
- [10] Materialdatenblatt Vectra (Flüssigkristalline Polymere) Hoechst AG
- [11] H.J. Zebisch, Festigkeitslehre, Vogel-Verlag, 1978
- [12] Franck, Biederbick, Kunststoff-Kompendium, Vogel-Verlag, 1988
- [13] F. Zahradnik, Uni Erlangen, WW5, priv. Mitteilung
- [14] G. Hartwig, Tieftemperatureigenschaften von Polymeren KfK, Mai 1989
- [15] L.C.E. Struik internal stresses, dimensional instabilities and molecular orientation in plastics, Wiley-Verlag, 1990
- [16] B. Stamm, Diplomarbeit, Uni Erlangen, WW5, 1989
- [17] K. Stierstadt, Physik der Materie, VCH, 1989

10. Anhang

10.1 Fehlerbetrachtung

Abschätzung nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung

10.1.1 Laserdilatometer

Temperaturmessung:

Fehlerquelle	5-30 K [%]	30-293 K [%]
Genauigkeit der Konstantstromquelle [10 A]	< 0.25	< 0.25
Alterung der Siliciumsonde	< 0.2	< 0.2
Genauigkeit des Digitalvoltmeters	< 0.25	< 0.25
Unsicherheit bei der Festlegung des Temperaturwertes wegen manuellem Auslösen des Zählimpulses	< 4.0	< 0.7
Für die gesamte Temperaturmessung	< 4.1	< 0.9

Längenmessung:

Fehlerquelle	5-293 K [%]
L_0 -Messung (Mikrometerschraube)	< 0.2
Genauigkeit von der Wellenlänge des Laserlichts	< 1.0
Auslassen von Zählereignissen	< 2.0
Gesamte Längenmessung	< 2.3

10.1.2 Torsionspendel

Temperaturmessung:

Fehlerquelle	5-30 K [%]	30-293 K [%]
Genauigkeit der Konstantstromquelle [10 A]	< 0.25	< 0.25
Alterung der Siliciumsonde	< 0.2	< 0.2
Genauigkeit des Digitalvoltmeters	< 0.25	< 0.25
Zeitdifferenz zwischen Schwingung und Temperaturmessung	< 3.0	< 0.4
Für die gesamte Temperaturmessung	< 3.1	< 1.0

Dämpfungs- und Schubmodulmessung:

Fehlerquelle	5-293 K [%]
Zeitauflösung der Fototransistoren	< 0.7
Restfehler des Korrekturfaktors	< 0.5
Abweichung von der Nulllinie	< 2.5
Gesamte Dämpfungsmessung	< 3.0

Fehlerquelle	5-293 K [%]
Zeitauflösung der Fototransistoren	< 1.0
Restfehler des Korrekturfaktors	< 0.5
Abweichung von der Nulllinie	< 2.5
Meßgenauigkeit der Schieblehre	< 2.5
Gesamte Schubmodulmessung	< 4.0

Weitere Fehler bei der Schubmodulbestimmung ergeben sich durch die thermische Ausdehnung der Probenmaterialien. Je nach Material ergeben sich hierbei Änderungen des Schubmoduls um bis zu 7 % (vgl. 6.2.3).

T O R D A T

Dieses Programm liest Messwertedateien aus dem Unterverzeichnis MathcadTorsioma ein und teilt die Werte für G' , G'' und $\tan \delta$ in einzelne Dateien. G' wird dabei in GPa umgerechnet. Ist dies nicht erwünscht, muß die entsprechende Zeile umgeändert werden.

Die Eingabedatei muß im ASCII-Code vorliegen und darf keine anderen Zeichen enthalten als Zahlen. Die Anzahl der Messwerte muß gelöscht werden (über NORTON COMMANDER).

Geben Sie den Befehl '<ESC>, fil (ename) datei` ein und ändern Sie 'datei' auf den gewünschten Namen ab.
Verfahren Sie genauso mit 'out1', 'out2' und 'out3'.
Gehen Sie mit F10 in die Kommandozeile auf 'Process' und warten Sie.
Ist das Programm durchlaufen, mit '<ESC>, quit' aus dem Programm herausgehen, ohne die Änderungen abzuspeichern.

Die Dateien sind nun in das Verzeichnis TechplotDaten6 übertragen worden. Bitte fügen Sie über den NORTON COMMANDER noch 'BEGIN' und 'END' ein, damit die Dateien im Grafikprogramm Techplot verarbeitet werden können.

```

M := READPRN(datei)    ORIGIN = 1

      <1>          <2>          <3>          <4>
T := M      tanδ := M      G1 := M      G2 := M

PRNCOLWIDTH := 15

G1 := G1 · 10-9

l := length(T)
i := 1 .. l

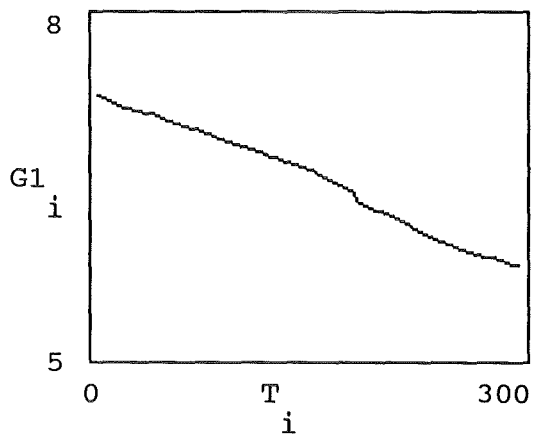
Dtanδi,1 := Ti      Dtanδi,2 := tanδi

DG1i,1 := Ti      DG1i,2 := G1i

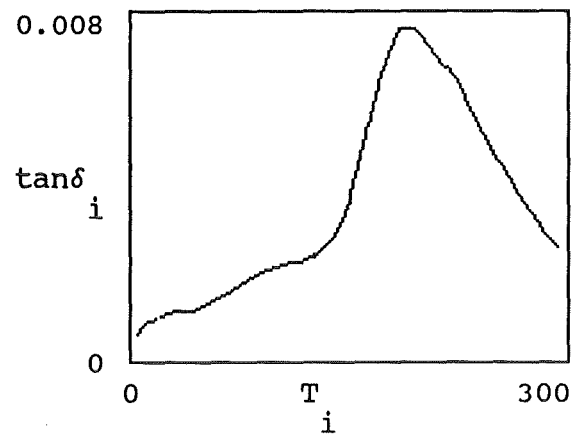
DG2i,1 := Ti      DG2i,2 := G2i

```


Schubmodul G'



Dämpfung $\tan \delta$



```
WRITEPRN(out1) := Dtanδ
```

```
WRITEPRN(out2) := DG1
```

```
WRITEPRN(out3) := DG2
```