

RHEOLOGISCHE UNTERSUCHUNG MAKROMOLEKULARER SUBSTANZEN. V.

BESTIMMUNG DES SEKUNDÄREN UMWANDLUNGSPUNKTES MITTELS DES HÖPPLERSCHEN KONSISTOMETERS

Z. CSÚRÖS, M. GROSZMANN und GY. BERTALAN

Institut für Organisch-Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest
(Eingegangen am 16. Februar 1959)

Aus der Fachliteratur sind mehrere Verfahren zur Bestimmung des sekundären Umwandlungspunktes bekannt. Bei polymeren Stoffen sind hierzu diejenigen physikalischen Eigenschaften geeignet, deren die Temperaturfunktion darstellende Kurve eine Unstätigkeit aufweist oder abreißt. Unter diesen physikalischen Eigenschaften ist es der Wärmeausdehnungskoeffizient, der am häufigsten gemessen wird. Dies kann mittels eines Dilatometers oder nach WILEY [1] mit Hilfe einer hydrostatischen Waage geschehen, doch kann der sekundäre Umwandlungspunkt — unter anderem — auch durch Messung der spezifischen Wärme [2], der Kompressibilität [3], des Brechungsindex [4], der Wärmeleitfähigkeit [5], der dielektrischen Konstante [6] usw. in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden.

Die erwähnten Methoden sind ausnahmslos umständlich, zeitraubend und beanspruchen präzise Arbeit, so daß sie sich vornehmlich für wissenschaftliche Untersuchungen eignen.

Bei der Erzeugung und Verarbeitung von Plasten fehlt eine einfache, leicht ausführbare Methode, die praktisch anwendbar wäre. Wir haben deshalb ein neues Verfahren zur Bestimmung des sekundären Umwandlungspunktes ausgearbeitet, das sich des bekannten Höpplerschen Konsistometers bedient.

Die Methode beruht auf der Messung der Wärmeausdehnung (genauer: der Längenänderung), die jedoch bei Plasten sehr gering ist. Sie wird aber bedeutend größer, wenn im polymeren Stoff während der Verarbeitung innere Spannungen entstehen, wie dies bei nahezu allen Aufarbeitungsprozessen — Pressen, Kalandern, Schneckenpressverfahren, Spritzguß usw. — der Fall ist. Die inneren Spannungen sind nachteilig und beeinträchtigen die mechanischen Eigenschaften in ungünstiger Weise. Es sind daher Verfahren ausgearbeitet worden, die die inneren Spannungen beseitigen, wie etwa die Wärmebehandlung nach der Verarbeitung.

Die Wärmebehandlung beruht darauf, daß bei einer bestimmten Temperatur eine Relaxation der im Kunststoff vorhandenen Spannungen eintritt. (Bekanntlich ist der Wert der Relaxationszeit bei der Temperatur des sekundären Umwandlungspunktes unendlich, wogegen er bei darüber liegenden Temperaturen mit der Temperatur exponentiell abnimmt.)

Bei unserer Untersuchungsmethode spielt sich im wesentlichen die gleiche Wärmebehandlung ab, mit dem Unterschied jedoch, daß hierbei das Ziel die Bestimmung des sekundären Umwandlungspunktes und nicht die Beseitigung der inneren Spannungen ist.

Prinzip der Methode

Die Abmessungen eines, innere Spannungen aufweisenden polymeren Stoffes (des Prüfstückes) ändern sich bei der Relaxation. Das Vorzeichen der Änderung hängt von den inneren Spannungen ab. So tritt beim Pressen Druckspannung, beim Kalandern Zugspannung auf. Die Relaxation setzt beim sekundären Umwandlungspunkt ein.

Die Messungen können ausgeführt werden :

a) An festen Blöcken. Der Wärmeausdehnungskoeffizient polymerer Stoffe beträgt im allgemeinen 10^{-4} , das heißt, die Längenänderung eines 5—6 mm hohen Stückes wäre am Meßinstrument des mit einer Empfindlichkeit von 0,002 mm arbeitenden Konsistometers nicht nachweisbar. Der Wärmeausdehnungskoeffizient eines Probestückes, in dem innere Spannungen vorhanden sind, übersteigt jedoch den eines spannungsfreien Stückes um mehrere Größenordnungen, so daß sich die Maßveränderung in Funktion der Temperatur am Meßinstrument leicht ablesen läßt.

b) Am Pulver eines polymeren Stoffes sind natürlich keine inneren Spannungen vorhanden, weshalb sich dieses Prinzip zur Bestimmung des sekundären Umwandlungspunktes pulverförmiger polymerer Stoffe nicht eignet.

Prinzip der Messung bei Pulver

Wird ein zusammengepreßtes Pulver unter Druck erwärmt, so tritt beim sekundären Umwandlungspunkt eine elastische Deformation der Pulverkörnchen auf, die sich an einigen Punkten ihrer Oberflächen gegenseitig berühren. Diese elastische Deformation äußert sich in einer weiteren Verdichtung der Körnchen.

Bei der Messung übt den Druck das Gewicht (250 g) des Führungsstabes des Konsistometers aus. Die beim gleichzeitigen Erwärmen eintretende Verdichtung der Pulverkörnchen läßt sich an der Höhenabnahme der Prüfsubstanz erkennen.

Unabhängig von der hier in Betracht kommenden Verdichtung verursacht das bloße Erwärmen der Prüfsubstanz ebenfalls eine Verdichtung, der sich die fragliche Verdichtung beim sekundären Umwandlungspunkt superponiert. Obwohl die erstere Verdichtung um eine Größenordnung geringer

ist, als die beim sekundären Umwandlungspunkt auftretende, muß sie im Interesse der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse mit in Betracht gezogen werden.

Die Untersuchungen wurden einerseits an Blöcken, die aus kalanderten PVC-Platten gepreßt waren und innere Spannung aufwiesen, andererseits an PVC F-Pulver ausgeführt.

Beschreibung der Versuche

Zur Bestimmung des sekundären Umwandlungspunktes wird das Konsistometer mit folgenden einfachen Bestandteilen ergänzt:

- a) Kupferring (Abmessungen s. Bild 1),
- b) Unterlage unter dem Kupferring (s. Bild 2),
- c) Kreisförmige Kupferplatte im Kupferring.

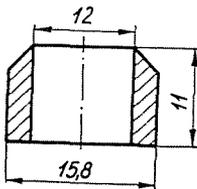


Bild 1. Abmessungen des Kupferringes

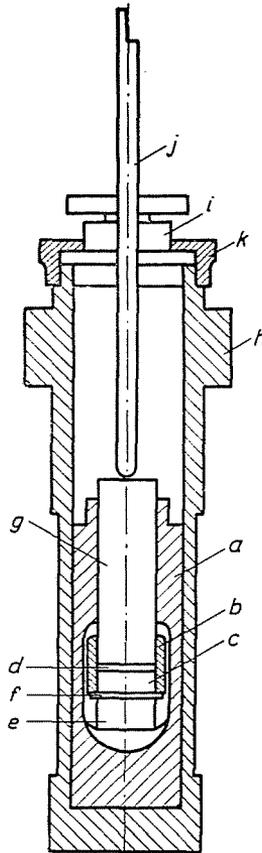


Bild 2. Unterbringung des Prüfstückes in der Meßkapsel

Ausführung der Messung an festen Prüfkörpern :

Die aus kalanderten PVC-Platten gepreßten Blöcke werden zu walzenförmigen Prüfkörpern gedrechselt, wobei eine Spangeschwindigkeit zu benutzen ist, die die Temperatur des Prüfkörpers beim Dreheln beträchtlich unter seinem Erweichungspunkt zu halten gestattet. Da die lichte Weite des Kupferinges 12 mm beträgt, wählten wir den Durchmesser des Prüfkörpers zu 10,5—11,0 mm, damit er sich — unter Ausschluß nennenswerter seitlicher Bewegung — ungehindert und reibungslos im Kupferring auf und ab bewegen könne. Die Höhe des Prüfkörpers kann bis zu einer oberen Grenze von 10 mm beliebig geändert werden. Da jedoch der gemessene Effekt der Höhe des Prüfkörpers proportional ist, wählt man — namentlich bei geringen inneren Spannungen — zweckmäßig möglichst hohe Prüfstücke.

Zur Untersuchung verwendeten wir den für Elastizitätsmessung bestimmten Hohlzylinder des Konsistometers. Bild 2 zeigt diese Meßkapsel (*a*) im Meßbehälter (*h*) zur Messung vorbereitet.

Die Meßvorrichtung und das Prüfstück werden folgendermaßen zusammengestellt :

Man legt den Kupferring (*b*) auf die Unterlage (*f*) und das Prüfstück (*c*) in den Kupferring. (Bei Untersuchung pulverförmiger Substanzen bedeckt man das Pulver mit einer etwa 2 mm dicken Kupferscheibe (*d*)). Die so zusammengelegten Stücke werden durch die seitliche Öffnung der Meßkapsel (*a*) auf deren untere kleine Scheibe (*e*) gebracht. Die Unterlage (*f*) verhindert hierbei ein Hinuntergleiten des Kupferinges auf die Scheibe (*e*).

Zur Sicherung der guten Wärmeleitung und zur Verhinderung einer seitlichen Bewegung des Kupferinges während der Messung muß dieser mit der Innenwand des Hohlzylinders in Berührung sein. (Diesen Gesichtspunkten entspräche ein Kupferstück mit quadratischem Querschnitt und zylindrischem Hohlraum besser als der Kupferring). Nun wird die kleine Stahlwalze (*g*) von oben in den Hohlzylinder eingebracht. Da das Prüfstück meistens etwas niedriger ist als der Kupferring, reicht die Stahlwalze (*g*) in den Kupferring hinein. Den so vorbereiteten Meßzylinder bringt man in den Meßbehälter (*h*). Dieser wird mit der Verschlußvorrichtung (*i*) bedeckt und letztere mittels der Rändelschraube (*k*) am Meßbehälter befestigt. Durch die Öffnung der Verschlußvorrichtung wird der Stahlstab (*j*) in den Meßbehälter gesteckt. Dieser reicht bis zur Stahlwalze (*g*). Der Meßbehälter wird mittels einer Überwurfmutter am Apparat, der dünne Stahlstab am Führungsstab des Apparates befestigt und der Führungsstab mit dem Meßgerät des Apparates magnetisch verbunden. Die leichte und ungehinderte Beweglichkeit des Führungsstabes muß nachgeprüft werden. Der Waagebalken des Konsistometers wird beim Messen nicht benützt.

Die zur jeweiligen Längenänderung des Probestückes gehörige genaue Temperatur muß bekannt sein. Ihre Messung am Prüfkörper selbst wäre jedoch ziemlich umständlich. Wir messen daher die Temperatur an einem zweiten Prüfstück, das aus demselben Material angefertigt ist und zur Ermittlung der Wärmeübertragung unter vollkommen gleichen Verhältnissen wie der erste Prüfling in das Konsistometer untergebracht wird.

Die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung

Bei der Beschreibung des Grundprinzips der Methode verwiesen wir darauf, daß die Längenänderung des Probestückes gemessen wird, die infolge der Relaxation der inneren Spannungen auftritt. Verschiedene Faktoren beweisen, daß diese Änderung tatsächlich die Folge der Relaxation der inneren Spannungen ist. So verflacht z. B. die Kurve in Bild 3 bei höheren Temperaturen (die inneren Spannungen verschwinden). Sodann ist keine Längenzunahme feststellbar, wenn das Probestück aus mehreren übereinander liegenden dünnen Platten besteht, da in diesen nur die durch das Kalandern entstandenen horizontalen Spannungen vorhanden sind. Wird jedoch ein so zusammengestelltes Probestück auf 120—130° C erwärmt, zusammengepreßt und in diesem Zustand abgekühlt, so zeigt sich vom sekundären Umwandlungspunkt an eine gut meßbare Ausdehnung.

Da die Maßveränderung am Prüfstück auf der Relaxation beruht, mußte der Zusammenhang zwischen Versuchsdauer und Relaxationszeit des Prüfstückes untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde die Temperatur verschieden rasch erhöht. Bei dem in Bild 3 dargestellten Versuch betrug die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung 1/3° C/min. Bei Geschwindigkeiten von 1/4—1/5° C/min ergab sich ein ganz analoger Verlauf der Maßveränderungen. Die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung innerhalb eines Versuches betrachten wir als konstant.

Bei der graphischen Darstellung wird auf die Abszisse die Temperatur, auf die Ordinate die Längenzunahme in mm aufgetragen. Der sekundäre Umwandlungspunkt ergab sich bei drei Erwärmungsgeschwindigkeiten zu 80,0° C, woraus folgt, daß die Änderungen dieser Geschwindigkeiten innerhalb des erwähnten Intervalles den Wert des sekundären Umwandlungspunktes nicht beeinflussen. Eine raschere Temperaturerhöhung als 1/3° C/min ist jedoch — infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Platten — zwecklos.

Wir nahmen auch Versuche mit äusserst kleiner Erwärmungsgeschwindigkeit (etwa 1° C/Tag) vor. Der sekundäre Umwandlungspunkt ergab sich hierbei um 2° C tiefer, was mit der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit vollkommen übereinstimmt.

Es kann demnach festgestellt werden, daß man die Untersuchungen am zweckmäßigsten mit Erwärmungsgeschwindigkeiten von 1/3—1/5° C/min

ausführt. Eine raschere Erwärmung ergibt infolge schlechter Wärmeleitung höhere Werte, eine wesentlich langsamere Erwärmung um ein geringes tiefere Werte, letztere verlängert jedoch die Versuchszeit wesentlich.

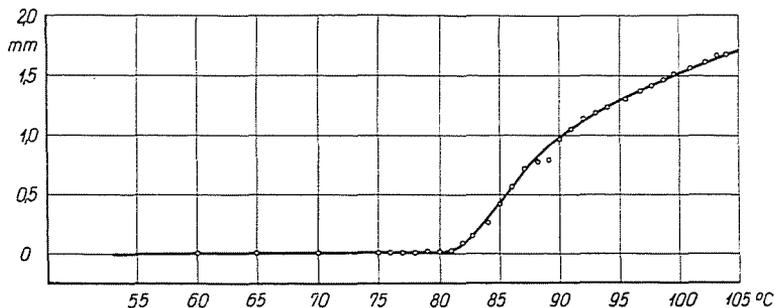


Bild 3. Höhenänderung an einem Prüfstück, Erwärmungsgeschwindigkeit $1/3^\circ$ C/min.

Messung des sekundären Umwandelungspunktes polymerer Pulver

Anordnung und Zusammenstellung des Meßgerätes stimmt mit der oben beschriebenen genau überein.

Der Kupfferring wird auf die Unterlage gestellt und mittels der kleinen Stahlwalze (*g*) das in den Kupfferring gebrachte Pulver verdichtet. Die Pulvermenge ist so zu bemessen, daß die obere Fläche der auf dem Pulver liegenden Kupferscheibe (*d*) genau in die Höhe des oberen Randes des Kupfferrings zu liegen komme, d. h. das Pulver hat eine 8 mm dicke Schicht zu bilden. Die so vorbereitete Probe wird der Beschreibung gemäß in den Apparat untergebracht.

Die Vorbereitung des zweiten Probestückes zur Temperaturmessung weicht von der weiter oben beschriebenen insofern ab, als das Pulver um das Thermometer herum niedergestampft werden muß. Hierzu dient eine Stahlwalze (*g*) der beschriebenen Größe, die jedoch in der Längsachse eine Bohrung besitzen muß, durch die das Thermometer hindurchgesteckt werden kann. Die Menge des Pulvers ist so zu bemessen, daß es nach dem Abstampfen bis zum oberen Rande des Kupfferrings reiche. Das Thermometer wird in den mit Pulver gefüllten Ring derart eingesetzt, daß seine Quecksilberkugel die Unterlage nicht berührt. Mit der Stahlwalze, die über das Thermometer gezogen ist, wird das Pulver im Ring niedergestampft. Nun werden Thermometer und Walze herausgehoben, der Ring mit dem Pulver in der Meßkapsel untergebracht und das Thermometer samt der darüber gezogenen Walze von oben in die Meßkapsel gesteckt, so daß es in das im Pulver befindliche Loch hineinpaßt. Die Meßkapsel wird, wie früher beschrieben, in den Meßbehälter gesteckt und oben durch einen über das Thermometer gezogenen Korkstopfen verschlossen.

Es wurde untersucht, wie die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung einerseits, die Verdichtung des Pulvers andererseits den sekundären Umwandlungspunkt beeinflusst. Innerhalb eines Versuches wurde die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung konstant gehalten.

In den Schaubildern ist die Höhenabnahme der Pulverschicht als Funktion der Temperatur dargestellt.

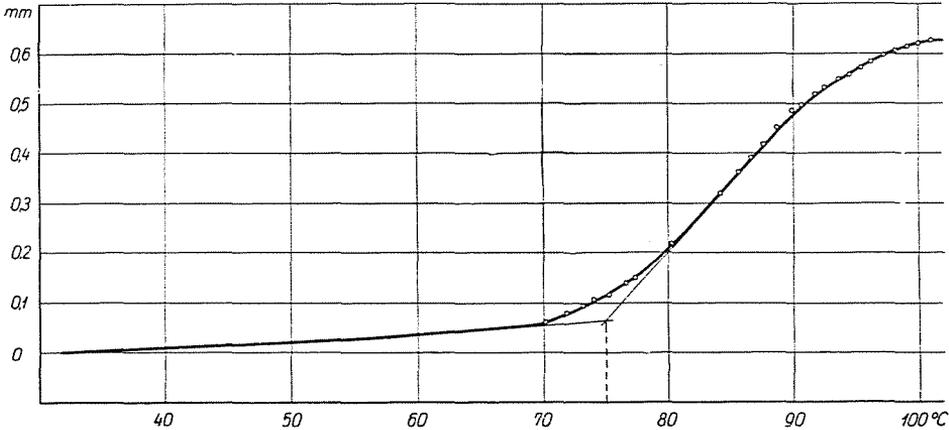


Bild 4. Verlauf der Höhenabnahme in Abhängigkeit von der Temperatur. Verdichtung unter einem Druck von $0,4 \text{ kg/cm}^2$ eine Stunde lang. Erwärmungsgeschwindigkeit $1/5^\circ \text{ C/min}$.

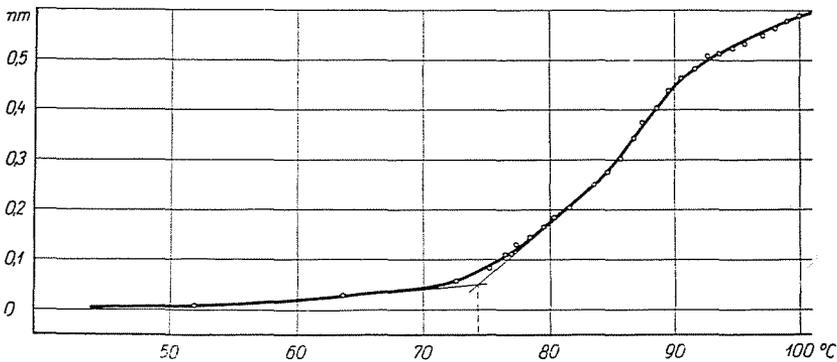


Bild 5. Höhenabnahme in Abhängigkeit von der Temperatur. Verdichtung unter einem Druck von 1 kg/cm^2 eine Stunde lang. Erwärmungsgeschwindigkeit $1/5^\circ \text{ C/min}$.

Bild 4. Die Erwärmungsgeschwindigkeit betrug $1/5^\circ \text{ C/min}$. Die Verdichtung des Pulvers wurde zunächst durch leichtes Aufdrücken mit der Hand, dann unter einem Druck von $0,4 \text{ kg/cm}^2$ eine Stunde lang gesteigert. Ein Teil des steileren Anstiegs der bezüglichen Kurve ergibt mit guter Annäherung eine Gerade. Wird diese Gerade nach unten verlängert, und der erste flache Teil der Kurve durch eine Gerade ersetzt, so ergibt der Schnittpunkt der beiden Geraden genau den aus der Literatur bekannten Wert (75° C).

Bild 5. Die Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit betrug $1/5^\circ$ C/min. Verdichtung wie oben, jedoch unter einem Druck von 1 kg/cm^2 eine Stunde lang. Der Schnittpunkt der Geraden liegt bei $74,5^\circ$ C.

Bild 6. Die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung betrug $1/3^\circ$ C/min. Druck 1 kg/cm^2 , Schnittpunkt der Geraden bei $78,0^\circ$ C.

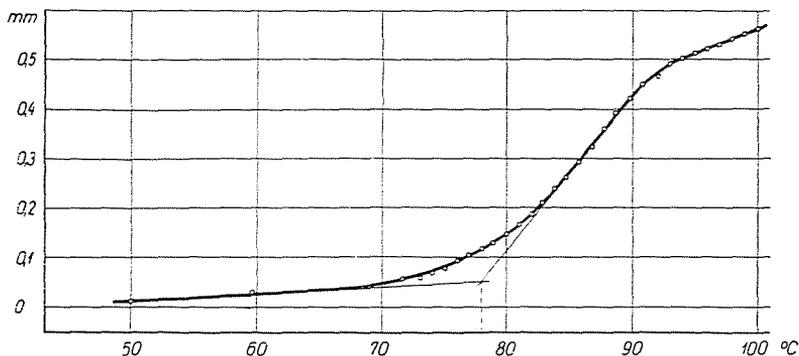


Bild 6. Höhenabnahme in Abhängigkeit von der Temperatur. Verdichtung unter einem Druck von 1 kg/cm^2 eine Stunde lang. Erwärmungsgeschwindigkeit $1/3^\circ$ C/min.

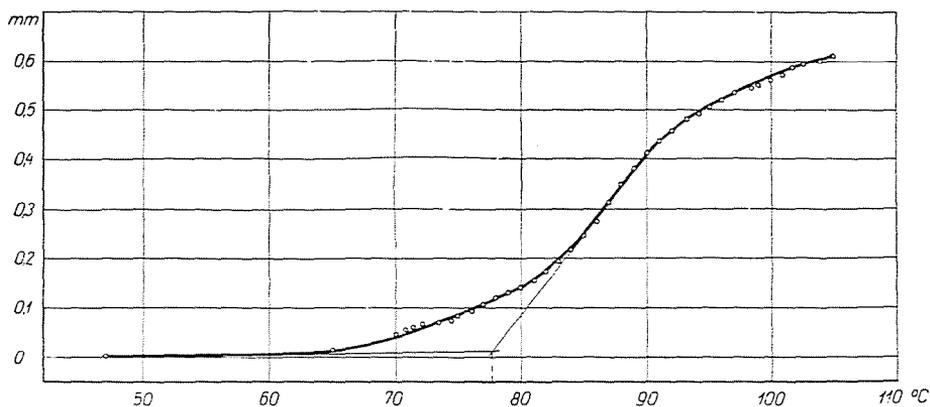


Bild 7. Höhenabnahme in Abhängigkeit von der Temperatur. Verdichtung unter einem Druck von 3 kg/cm^2 eine Stunde lang. Erwärmungsgeschwindigkeit $1/3^\circ$ C/min.

Bild. 7. Geschwindigkeit der Temperatursteigerung $1/3^\circ$ C/min. Druck 3 kg/cm^2 eine Stunde lang. Schnittpunkt der Geraden bei $77,8^\circ$ C.

Die Versuche ließen erkennen, daß geringer Druck ($0,4 \text{ kg/cm}^2$) und langsame Erwärmung ($1/5^\circ$ C/min) die mit dem Schrifttum am besten übereinstimmenden Werte für den sekundären Umwandlungspunkt ergeben.

Es soll hier bemerkt werden, daß die Verdichtung während des Versuches nicht gleichmäßig vor sich geht. Zur Vermeidung einer sprunghaften Änderung empfiehlt es sich, vor dem Ablesen den Führungsstab leicht zu beklopfen.

Die gleiche Wirkung erreicht man auch, wenn man die Innenwand des Ringes vor dem Füllen mit einem dem polymeren Stoff gegenüber indifferentem Öl (im Falle des PVC mit Paraffinöl) dünn überzieht.

Weiters kann beim Niederstampfen des Pulvers dessen Oberfläche leicht gewölbt werden, damit keine Pulverteile zwischen Kupferscheibe (*d*) und Kupferring geraten.

Schließlich kann das Pulver den Abmessungen des Kupferringes entsprechend tablettiert werden, wobei die Verdichtung der im Kupferring leicht auf und ab beweglichen Tablette untersucht wird. Aus diesem Grunde wurde die Verdichtung mit der Hand nur bei den Vorversuchen angewendet, für die weiteren Versuche wurden hingegen tabletтиerte Stücke angefertigt.

Zusammenfassung

Verfasser arbeiteten eine neue Methode zur Bestimmung des sekundären Umwandlungspunktes fester und pulverförmiger polymerer Stoffe aus, die innere Spannungen besitzen. Zur Messung dient das Höpplersche Konsistometer.

Die Methode beruht auf dem Prinzip, daß die Relaxation der inneren Spannung fester polymerer Stoffe beim sekundären Umwandlungspunkt eintritt und am Prüfstück Maßveränderungen bewirkt, die am Meßinstrument des Konsistometers gut abgelesen werden können. Es wurde festgestellt, daß die optimale Erwärmungsgeschwindigkeit $1/5$ — $1/3$ ° C/min beträgt.

Bei Pulver wird die unter äußerem Druck eintretende Verdichtung des Pulvers in Abhängigkeit von der Temperatur geprüft. Vom sekundären Umwandlungspunkt an steigt die Verdichtung um ganze Größenordnungen. Verfasser stellten fest, daß die optimale Erwärmungsgeschwindigkeit $1/5$ ° C/min beträgt. Vortablettierung des Pulvers erhöht die Reproduzierbarkeit der Messungen.

Literatur

1. WILEY, F. E.: Ind. Eng. Chem. **34** 1052 (1942).
2. BEKKEDAHL, N.—METHESON, H.: Rubb. Chem. Techn. **9** 264 (1936). — FERRY, J. D.—PARKS, G. S.: J. Chem. Phys. **4** 70 (1936).
3. SIMHA, R.: Japn. Y. Acad. Sci. **44** 297 (1943).
4. WILEY, F. E.: Pol. Sci. **11** 221 (1949).
JENKEL—HENSCH: Koll. Z. **118** 56 (1950).
5. SCHALLAMANCH: Rubb. Chem. Techn. **15** 142 (1942).
6. SCOTT, A. H.: Rubb. Chem. Techn.: **8** 401 (1935).

Prof. Z. Csűrűs M. GROSZMANN GY. BERTALAN	}	Budapest, XI. Műgyetem rakpart 3. Ungarn
---	---	--