# ANWENDUNG DER POLARISATIONSOPTIK ZUR KLÄRUNG VON MATERIALSTRUKTUR- UND FESTIGKEITSPROBLEMEN VON KUNSTSTOFFEN

# F. THAMM

Lehrstuhl für Technische Mechanik, Technische Universität, H-1521 Budapest

Eingegangen am 20. September 1983 Vorgelegt von Prof. Dr. Gy. Béda

#### Summary

The set of isochromatics and isoclinics appearing at the polarisation-optical investigation of plastics may be originated by very different causes

a) Stress-/piezo-optic/-birefringence for plastics in the glassy state,

b) Orientation birefringence for polymers in the entropy-elastic state.

Depending on whether linear polymers (thermoplastics) or polymers with a spatial network (thermosetting or rubbery plastics) are observed, in extreme cases the birefringence may be the image of high rubberlike deformation or that of a viscous flow. With falling temperature these phenomena may be even fixed ("frozen in") in the plastic body.

In order to draw correct consequences from the experimental results it is necessary to make a distinct separation of the originating causes of the birefringence. In the present work the technical application of this method is shown by way of examples.

#### Grundlagen der polarisationsoptischen Untersuchung

Die Anwendung der Polarisationsoptik zur Untersuchung mechanischer Probleme hat sich bisher in zwei verschiedenen Richtungen entwickelt.

a) Die Spannungsoptik, die sich als experimentelle Methode der Kontinuumsmechanik auf die Untersuchung von — meistens elastischen — Spannungszuständen beschränkte. Da im allgemeinen keine Kunststoffkonstruktion zu untersuchen war, wurde der Kunststoff nur als Modellwerkstoff benutzt. (S. z. B. [1] [2] [3] [4]).

b) Die manchmal als Rheo-Optik bezeichnete Methode untersuchte die durch plastische Formänderung oder Warmformung verursachte bleibende Verzerrung der Molekülstruktur von Kunststoffen und deren Einfluß auf die mechanischen und thermischen Materialeigenschaften. [5] [6] [7] [8]. Auch die Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung wird zu dieser Methode hinzugezählt.

#### F. THAMM

Beide Methoden entwickelten sich zunächst empirisch: Die Erscheinung der Doppelbrechung wurde wahrgenommen und als experimentelle Methode angewendet, ohne Klärung der physikalischen Grundlage der Erscheinung. Dadurch ergab sich neben zweifellosen Erfolgen der Methode die Möglichkeit von Fehlinterpretationen der Meßresultate, dies umso mehr, als trotz unterschiedlicher auslösender Ursachen sowohl in der Spannungsoptik als auch bei den rheo-optischen Versuchen Isochromaten- und Isoklinenbilder gleicher Art erscheinen.

Die erwähnte Diskrepanz ist besonders seit jener Zeit auffallend geworden, seitdem die technische Bedeutung von Kunststoffkonstruktionen sprunghaft zugenommen hat. Zu ihrer Überbrückung sind weitgehende theoretische und experimentelle Forschungen, besonders zur Interpretation der Resultate von rheo-optischen Untersuchungen durchgeführt worden. Diese können in zwei Gruppen eingereiht werden.

a) Ableitung der Grundlage und der Gesetzmäßigkeiten der Doppelbrechung aus der Annahme, daß die Dielektrizitätskonstante des durchleuchteten Stoffes unter der Einwirkung der äußeren Beanspruchung derart anisotrop wird, daß sie durch einen Tensor zweiten Grades beschrieben werden kann [1] [9] [10]. Diesen in die Maxwellschen Gleichungen des elektromagnetisches Feldes eingesetzt, erhält man bei Erregung durch eine ebene Wellenfront tatsächlich die Gleichung der polarisierten Lichtwelle. Im Falle der Annahme eines energieverzehrenden Mediums kann man sogar gewisse optische Anomalien, die bei der Durchleuchtung nicht ganz transparenter Stoffe erscheinen damit erklären. Keinen Aufschluß über die Ursache der Anisotropie der Dielektrizitätskonstante, bzw. über den Zusammenhang zwischen Materialaufbau und dielektrischen Eigenschaften ergaben jedoch diese Untersuchungen. So konnte z. B. nicht entschieden werden, ob die beobachtete Doppelbrechung im Endeffekt durch den Spannungs- oder Verformungszustand, bzw. deren irgendwelche Kombination verursacht wird, und bis zu welchem Grad die Doppelbrechung mit diesen proportional ist.

b) Die andere Untersuchungsmethode führte aufgrund physikalischchemischer Erwägungen die optische Doppelbrechung auf die sich aus den Dipoleigenschaften der den untersuchten Körper bildenden Atomgruppen unter Einwirkung eines elektrischen Feldes ergebenden Polarisierbarkeit zurück. Für die Winkelstellung der einzelnen von einem Lichtstrahl getroffenen Elemente der Molekularstruktur des Werkstoffes in Bezug auf die Richtung dieses Lichtstrahles, eine mit dem Charakter der Molekularstruktur verträgliche Häufigkeitsverteilung, und die Gültigkeit des Superpositionsprinzips auf die optische Wirkung angenommen, wird hier die Doppelbrechung als Resultante der einzelnen Polarisierbarkeiten berechnet [11] [12] [13]. Die Resultate der theoretischen Untersuchungen stimmten mit den Experimenten gut überein, ihre Genauigkeit wurde lediglich durch die durch die Vielfalt der Bausteine der Molekularstruktur bedingten Vereinfachungen begrenzt. Es war jedoch nicht immer leicht, einen Zusammenhang zwischen den Resultaten der geschilderten Untersuchungen und den kontinuumsmechanisch aufgestellten Maßzahlen zu finden.

Aufgrund der physikalisch-chemischen Untersuchungen ergaben sich zunächst direkt die folgenden qualitativen Aussagen:

a) Bei durchsichtigen Stoffen amorpher Struktur wird die Doppelbrechung durch einen lokalen Ordnungszustand des Molekülgefüges erzeugt. Ein Stoff in natürlichem Zustand mit statistisch ungeordneter Molekularstruktur zeigt keine optische Doppelbrechung.

b) Das Maß des Ordnungszustandes des Molekülgefüges wird durch den Zustand totaler Orientierung (durch die parallele Ausrichtung der den Rückgrat des Molekülgefüges der den Polymeren bildenden Molekülketten) begrenzt: das Maß der Doppelbrechung ist begrenzt.

c) Die Orientierung des Molekülgefüges kann auch durch elastische oder plastische Formänderung, in viskosem Zustand durch die Geschwindigkeit der Formänderung hervorgerufen werden. Der sich dadurch ergebende Ordnungszustand kann sich auf Einwirkung von bei schneller Temperaturverminderung eintretender Zustandsänderung stabilisieren.

Bei Kunststoffen existieren, wie bekannt, (s. z. B. [11] [14] [15] [16]) zwei verschiedene Deformationsmechanismen

a) Energie-elastische Deformation, die auf Abstandsänderungen benachbarter Elementarteilchen beruht. Da dies identisch mit dem Mechanismus der elastischen Verformung bei Metallen ist, wird es zuweilen auch als Stahldraht-Elastizität bezeichnet. Die dadurch hervorgerufene Doppelbrechung wird als Spannungs- bzw. piezo-optische Doppelbrechung bezeichnet.

b) Entropie-Elastizität, die auf der Beweglichkeit der benachbarten Glieder der die Kunststoffe bildenden Fadenmoleküle rund um die C-C-Bindung der Kohlenstoffkette und auf der Möglichkeit des "Auskämmens" der Molekülkette aus dem statistisch ungeordneten "zusammengeknäuelten" Zustand beruht. Die dadurch verursachte Doppelbrechung wird als Orientierungsdoppelbrechung bezeichnet. Die Eigenschaften der durch die beiden Verformungsmechanismen erzeugten Doppelbrechung sind in der Tabelle I zusammengefaßt worden. Bei einem konkreten Kunststoff bestehen beide Doppelbrechungsarten nebeneinander, ihre relative Bedeutung wird von der Temperatur bestimmt: unter der sog. Verglasungstemperatur existiert praktisch nur die Energieelastizität, verschwindet aber mit steigender Temperatur immer mehr Zugunsten der immer stärker werdenden Entropie-elstizität. Dieser

Art	Spannungsdoppelbrechung	Orientierungsdoppelbrechung	
		Räumlich vernetzte Polymere (Elastomere, Duromere)	Lineare Polymere (Thermopaste)
Auslösende Ursache	Abstandsänderung der benachbarten Elementarteile (Atome). Änderung der Valenzwinkel	Abgleiten der benachbarten Molekülketten aneinander, Ausrichten des Molekülgefüges. ENTROPIE-ELASTISCHE Formänderung. "EINGEFRORENE" Zustände.	
	ENERGIE-ELASTISCHE Form- änderung		
Aggregatzustand	Glasartig: spröde	Gummielastisch, reversibel viskoelastisch	Irreversibel viskoelastisch, viskos.
Zeitlicher Verlauf der Verformung.	Folgt die Belastung mit Schall- geschwindigkeit. Streng reversibel.	Folgt die Belastung reversibel viskoelastisch	Viskoelastisch verzögert. von der Ver- formungsgeschwindigkeit abhängig.
E-modul [MPa]	3000—4000	Hängt von der Zeitdauer der Belastung ab < 1000 strebt einem Grenzwert zu unbestimmt	
Spannungsoptische Konstante S [N/mm]	>7 .	10,03	Nicht eindeutig angebbar
Verhalten bei Abkühlen unter die Glastemperatur	praktisch unverändert	Doppelbrechungseffekt wird fixiert und bleibt auch nach Entfernen der auslösenden Ursache (äußere Belastung) aufrecht: wird in das System "eingefroren"	

# Tabelle I

# Optische Doppelbrechung bei Polymeren

216

Prozeß wird durch eine starke Verminderung des E-Moduls und der spannungsoptischen Konstante begleitet. Bei aus getrennten Fandenmolekülen bestehenden sog. linearen Polymeren tritt dann hohe irreversible Formänderung auf, bis der Kunstsoff schließlich in vollständig viskosen Zustand übergeht. Da die entropie-elastische Formänderung stets mit mehr oder weniger starker viskoelastischer Verzögerung abläuft, kann der Verformungs- bz. Ordnungszustand bei schnellem Temperaturabfall fixiert werden: er wird "eingefroren", und dabei von einer ohne äußere Beanspruchung dauernd aufrecht bleibenden optischen Doppelbrechung begleitet.

Der Zusammenhang zwischen der Isochromaten-Ordnungszahl m und der Differenz  $\Delta n$  der Brechungszahlen bei der senkrechten Durchleuchtung eines homogen doppelbrechenden Körpers der Dicke d mit einem Lichstrahl der Wellenlänge  $\lambda$  läßt sich folgendermaßen schreiben:

$$m = \frac{d}{\lambda} \Delta n \tag{1}$$

Mit den auslösenden Ursachen der Doppelbrechung kann  $\Delta n$  folgendermaßen in Zusammenhang gebracht werden

a) Im Falle von *Spannungsdoppelbrechung* (energie-elastische Verformung) in ebenem Spannungs- bz. Verformungszustand

$$\Delta n = C(\sigma_1 - \sigma_2) = \frac{CE}{1 - \nu} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$$
<sup>(2)</sup>

Hierbei sind  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  die Hauptspannungen des Spannungszustandes in der Ebene senkrecht zur Durchleuchtungsrichtung,  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  die entsprechenden Hauptdehnungen des Verformungszustandes. E: Elastizitätsmodul, v: Querdehnungszahl, C: Materialkonstante. In der meßtechnischen Praxis werden Gl. (1) und (2) kombiniert angewandt, und bei Licht von einer bestimmten Wellenlänge die spannungsoptische Konstante  $S = \lambda/C$  und die dehnungsoptische Kennzahl D = E/S(1-v) eingeführt.

Gl. (2) wird auch im Falle entropie-elastischer Formänderung benützt, so weit, bis die Verformungen als klein angesehen werden können. In diesem Fall hört jedoch die spannungsoptische Konstante auf exakt definierbar zu sein. Der Wert von C wird mehr oder weniger die Funktion des zeitlichen Verlaufs der Belastung (optisches bz. mechanisches Kriechen).

b) Ein Teil der räumlich vernetzten Polymere ist im entropie-elastischen Zustand zu hoher reversibler Formänderung fähig (gummielastischer Zustand). In diesem Falle ist die Doppelbrechung mit der Differenz der logarithmischen Dehnungen proportional. Diese in lineare Dehnungen ungeschrieben, nimmt der Zusammenhang zwischen Formänderung und Doppelbrechung folgende Form an: [17]

$$\Delta n = K_0 \ln \frac{1 + \varepsilon_1}{1 + \varepsilon_2} \tag{3}$$

Hierbei ist  $K_0 = \frac{EC}{1-v}$  eine Materialkonstante. Diese ist eng mit der dehnungsoptischen Kennzahl *D* verbunden; da aber bei hohen Dehnungen keine Proportionalität zwischen Spannung und Verformung mehr besteht, kann die spannungsoptische Konstante nur mehr als ein zum Grenzwert einer Formänderung Null gehörender Umrechnungsfaktor definiert werden.

Die spannungsoptische Konstante S und die dehnungsoptische Kennzahl D einiger Polymere sind in Abb. 1. aufgezeichnet worden. Für gummielastische Stoffe sind die Werte von S gemäß den Vorigen nur für kleine Formänderungen gültig.

c) Die bei linearen Polymeren im viskosen Zustand beobachtete Strömungsdoppelbrechung kann mit der Verformungsgeschwindigkeit in Zusammenhang gebracht werden. Für nicht zu große Strömungsgeschwindigkeiten gilt für die Doppelbrechung [18] [19] [20]

$$\Delta n = K_1(\dot{\varepsilon}_1 - \dot{\varepsilon}_2) \tag{4a}$$

Hierbei sind:  $K_1$ : eine Materialkonstante,  $\dot{\varepsilon}_1$  und  $\dot{\varepsilon}_2$  Hauptdehnungsgeschwindigkeiten. Für den Winkel  $\varphi$  zwischen der optischen Hauptachse und der Richtung von  $\dot{\varepsilon}_1$  ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\varphi = K_2(\dot{\varepsilon}_1 - \dot{\varepsilon}_2)\sin 2\Lambda_0 \tag{4b}$$

Hierbei ist  $\Lambda_0$  der Winkel zwischen der Richtung der Stromlinie und der Richtung von  $\dot{\varepsilon}_1$  bz.  $\dot{\varepsilon}_2$ ,  $K_2$  ist eine neue Materialkonstante. Aus den Gln. (4a) und (4b) kann — durch eine recht langwierige numerische Integration — das Geschwindigkeitsfeld der stationären Strömung bestimmt werden [19]. Für die Kunststoffanwendungstechnik ist jedoch jene Tatsache weit wichtiger, daß beim Spritzguß und Extrusion unter üblichen Verarbeitungsbedingungen das Strömungsfeld wegen des schnellen Abkühlens der Schmelze im Produkt fixiert wird.

Die Versuche von Molnár, Pucsik und Mitautoren haben gezeigt [26], daß die Abkühlung im Kunststoffteil derart schnell voranschreitet, daß die Strömungsdoppelbrechung bis zum Erstarren des Körpers lediglich um einige Prozente abnimmt. Das polarisationsoptische Bild des Körpers ist somit ein Bild des Strömungsfeldes kurz vor dem Erstarren. Da die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Festkörpers von dem Orientierungszustand unabhängig von dessen auslösender Ursache beeinflußt werden, ist es

218

allgemeinen worden. b Die einachsige Orientierungsdehnung fiktive Dehnung, 8 Hierbei durch handelt welche es sich Im um Falle eine, streng Im

zweckmäßig anstelle der schwer auswertbaren Maßzahlen des Strömungsfel-

des

andere

Größen

einzuführen.

Hierzu

sind

ZWe1

Maßzahlen

eingeführt



Abb. 1. Spannungsoptische Konstante S einiger Kunststoffe und natürlicher Elastomere als Funktion des E-moduls. Die schraffierten Flächen beziehen sich auf Raumtemperatur, die leergebliebenen auf 100–130 °C. Bei gummielastischen Materialien wird als E-modul das zum Koordinatenursprung gehörende Tangentenmodul betrachtet

219



Abb. 2. Brechungszahldifferenz  $\Delta n$  als Funktion der Orientierungsdehnung  $\omega$  nach Gl. (5)

reversibler Formänderung die beobachtete Doppelbrechung erzeugt worden wäre. Der auf theoretischem Wege abgeleitete Zusammenhang zwischen  $\omega$  und der Doppelbrechung ist:

$$\Delta n = \frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{2} \left[ 2 + \frac{3}{\chi} - 3\left(1 + \frac{1}{\chi}\right) \frac{\operatorname{arc} \operatorname{tg} \sqrt{\chi}}{\sqrt{\chi}} \right]$$
(5)  
mit  $\chi = (1 + \omega)^3 - 1$ 

 $n_{||}-n_{\perp}$  ist die Differenz der Brechungszahlen der Doppelbrechung im Falle vollkommener Orientierung (alle Kohlenstoffketten in parallele Geraden ausgezogen)

Gl. (5) wurde als Funktion von  $\omega$  in der Abb. 2 aufgetragen. Bis etwa  $\omega$  = 0,2 kann der Ablauf der Kurve als linear betrachtet werden.

b) Mittlerer Orientierungswinkel  $\alpha_m$  [22]. Dieser kann aufgrund der Häufigkeitsverteilung  $f(\alpha)$  des Winkels  $\alpha$  zwischen der Orientierungsrichtung und der Richtung der einzelnen, von einem durchgehenden Lichtstrahl getroffenen Kettenglieder (Segmente) des Molekülverbandes (Abb. 3.) im Falle kreissymmetrischer Verteilung in Bezug auf die Orientierungsrichtung durch folgende Gleichung definiert werden:

$$\sin^2 \alpha_m = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi/2} f(\alpha) \sin^3 \alpha \, d\alpha$$
 (6)

Der Zusammenhang zwischen  $\alpha_m$  und der Doppelbrechung beträgt:

$$\Delta n = (n_{||} - n_{\perp}) \left[ 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \alpha_m \right]$$
(7)

Zwischen den beiden Maßzahlen  $\omega$  und  $\alpha_m$  ergibt sich der Zusammenhang



Abb. 3. Zur Erklärung der Verteilungsdichte der Atomgruppen (Segmente) "in einem Punkt"

aufgrund folgenden Zusammenhanges der physikalischen Chemie der Kolloide

$$f(\alpha) = \frac{\chi - 1}{\left[1 + \chi \sin^2 \alpha\right]^{\frac{3}{2}}}$$
(8)

Der Wert von  $n_{\parallel} - n_{\perp}$  in den Gln. (5) und (7) kann je nach Kunststofftyp sowohl positive wie negative Werte annehmen. Nach [23] ist z. B. für

Polycarbonat (PC)	$n_{  } - n_{\perp} = +0,0358$
Polystyrol (PS)	$n_{  } - n_{\perp} = -0,14$
Polyäthylentherefthalat (PETP)	$n_{  } - n_{\perp} = +0,5$

# Klassifizierung und Zielsetzung von polarisationsoptischen Untersuchungen an Kunststoffteilen

Die vorangestellten Grundlagen der Polarisationsoptik ermöglichen die Durchführung der folgenden Untersuchungsarten

a) Konventionelle spannungsoptische Untersuchung zur experimentellen Bestimmung des Spannungszustandes unter Einwirkung äußerer Lasten. F. THAMM

b) Bestimmung des Geschwindigkeitsfeldes aufgrund von Untersuchungen an Kunststoff-Schmelzen zum Zwecke günstiger Ausbildung des Einströmkanals von Spritzwerkzeugen.

c) Untersuchung der eingefrorenen Molekülorientierung an fertigen Spritzteilen aus folgenden Zielsetzungen:

 $c_1$ ) Verbesserung der Festigkeitseigenschaften des Fertigteiles, da die elastische und Festigkeitseigenschaften durch die Molekülorientierung anisotrop werden [27] [28].



Abb. 4. Maßskizze des untersuchten Transportkettengliedes. Die Kette wird in drei verschiedenen Sohlenbreiten hergestellt, der Orientierungszustand der die Verbindungszapfen aufnehmenden Augen wird jedoch von der Sohlenbreite nicht merklich beeinflußt

 $c_2$ ) Durch Molekülorientierung wird bei Kunststoffen auch die Anisotropie der Wärmeausdehnungszahl verursacht [29]. Dadurch entstehen in Temperaturschwankungen ausgesetzten Kunststoffteilen temperaturabhängige Wärmespannungen, die die Wärmeermüdung des Teiles bewirken, wodurch in transparenten Kunststoffteilen gut erkennbarer Mikrorisse entstehen.

#### Anwendungsbeispiele

Die in Punkt II zusammengestellten Untersuchungsmethoden sollen nun an einigen Beispielen gezeigt werden, die von Untersuchungen herrühren, die am Lehrstuhl für Technische Mechanik der Technischen Universität Budapest aufgrund von Industrieaufträgen durchgeführt worden sind.

### Untersuchung einer gespritzten Transportkette aus Kunststoff

Die Maß-Skizze eines Kettengliedes zeigt Abb. 4. Die Ausführung des Kettengliedes ist aus Poliamid 11 bzw. Azetalharz gespritzt worden, die Angußöffnung befand sich in der Mitte der Sohle zwischen dem Doppelauge. Ziel der Untersuchung war die Erhöhung der Tragfähigkeit des Kettengliedes. Da der Werkstoff der Kettenglieder nicht transparent war, war die polarisationsoptische Untersuchung ein Modellversuch.

Der im Kettenglied durch den Kettenzug hervorgerufene Spannungszustand ist mittels konventioneller räumlicher Spannungsoptik bestimmt worden.



Abb. 5. Das in Schnitte zerlegte Epoxydharzmodell zur Untersuchung des durch den Kettenzug hervorgerufenen Spannungszustandes

7 Periodica Polytechnica M. 28/2-3



Abb. 6. Die Stellung der einzelnen Schnitte und die von denen aufgenommenen Isochromatenbilder





Abb. 7. Verteilung der Hauptspannungsdifferenz längs der inneren und äußeren Mantelfläche der Augen aufgrund der Isochromatenbilder der Abb. 6

Das zur Untersuchung in Schnitte aufgeteilte, aus Epoxydharz gegossene Modell zeigt die Abb. 5., die Dickenabmessungen der Schnitte und die aufgenommenen Isochromatenbilder Abb. 6. Die aufgrund der Isochromatenbilder an den Rändern der Augen bestimmte  $\sigma_1 - \sigma_2$  Verteilung ist in Abb. 7., die im Querschnitt A—A der Abb. 4. bestimmte  $\sigma_1 - \sigma_2$  Verteilung in Abb. 8. zu sehen. An der inneren Oberfläche der Augen tritt wegen des dort übertragenen Zapfendruckes ein zweiachsiger Druck auf. Dadurch entsteht ein Minimum

7\*

der  $\sigma_1 - \sigma_2$  Verteilung in der Umgebung der Wirkungslinie der übertragenen Kraft. Das Maximum der Beanspruchung tritt deshalb in der Umgebung dieser Stelle auf. Im Querschnitt A—A ist die Spannungsverteilung praktisch einachsig, was durch die sehr gute Übereinstimmung der Meßresultate mit den Resultaten einer elementaren Berechnung aufgrund der Formeln für den auf Zug und Biegung beanspruchten geraden Stab bestätigt wird.

Zur Untersuchung der beim Spritzguß eingefrorenen Molekülorientierung wurde im Spritzwerkzeug der Hauptausführung ein Modell aus Polystyrol verspritzt, wobei die Bedingungen des Spritzgußes derart festgesetzt worden waren, daß die Viskositätsverhältnisse von Modellmaterial und Werkstoff der Hauptausführung übereinstimmten. Wegen des räumlichen Orientierungszustandes ist auch dieses Modell in Schnitte aufgeteilt worden. Die Stellung der Schnitte im Modell wird in Abb. 9., die Isochromatenbilder dreier Schnitte in den Abbildungen 10, 11 und 12 gezeigt. In Abb. 10. ist auch die Verteilung der Isochromaten-Ordnungszahlen in einzelnen Querschnitten des Auges aufgezeichnet worden. Sie zeigt an der mit 150° bezeichneten Stelle ein ausgeprägtes



Abb. 8. Hauptspannungsdifferenz im Querschnitt A—A der Abb. 4. (dick gestrichelt). Da an dieser Stelle der Spannungszustand in guter Annäherung als einachsig angesehen werden kann, stimmt er mit der auf elementarem Wege berechneten (dünn gestrichelt) gut überein



Abb. 9. Stellung und Dicke der Schnitte aus dem Polystyrolmodell zur Untersuchung des Orientierungszustandes

Minimum. Hier ist die Treffstelle der beim Spritzguß das Auge von zwei Seiten umfließenden Schmelze, die sog. Fließnaht. Diese ist eine Schwachstelle des Spritzlings, das auch durch den Zugversuch bestätigt wird [24] was am Bruchbild des Kettenstückes in Abb. 13 zu sehen ist.

### Untersuchung der Fließnaht einer Medikamentendose

In den Abb. 10. und 12. erscheint die Fließnaht lediglich als Minimum der Isochromatenverteilung, da wegen der relativ großen Wanddicke sich die Schmelze nicht so sehr abkühlte, daß dadurch ein vollständiges Verschweißen der Fließfronten beeinträchtigt worden wäre. An dünnwandigen Spritzteilen ist die Fließnaht im polarisationsoptischen Bild als gut sichtbare Linie erkenntlich, was am Isochromatenbild der Medikamentendosen der Abb. 14. zu sehen ist. In der Abbildung sind die Angüsse durch Pfeile gekennzeichnet. Die Schwachstelle der Fließnaht wurde auch dadurch charakterisiert, daß eine der Dosen bei relativ geringer Biegung genau der Fließnaht entlang gebrochen ist, wie dies in Abb. 15. gezeigt wird.



Abb. 10. Molekülorientierungs-Isochromatenbild des Schnittes I der Abb. 9. Die Nebenabbildung zeigt die auf die Schnittdicke bezogene Isochromatenverteilung längs einiger Querschnitte des Auges. Die Pfeile deuten auf ein Minimum der Isochromatenverteilung, welcher die Nahtfläche des Zusammentreffens der den Zapfen von beiden Seiten umfliessenden Kunststoff-Schmelze enzeigt

F. THAMM

POLARISATIONSOPTIK ZUR KLÄRUNG VON STRUKTUR VON KUNSTSTOFFEN



Abb. 11. Isochromatenbild des Schnittes VI der Abb. 9



Abb. 12. Isochromatenbild des Schnittes IV der Abb. 9

Zusammenhang der Molekülorientierung mit den Spritzbedingungen und den Festigkeitseigenschaften des Spritzlings

Die praktische Verwendung der polarisationsoptischen Bilder wird wesentlich erleichtert, wenn die Beziehung zwischen denen und den Spritzbedingungen (Temperatur und Druckverhältnisse), sowie den Festigkeitseigen-

229



Abb. 13. Beim Zugversuch gerissene Kettenglied-Gruppe. Der Bruch erfolgte an der Nahtstelle im Auge des Spritzlings



Abb. 14. Polarisationsoptisches Bild des Deckels einer Medikamentendose. Die Nahtstelle ist als deutliche Linie erkenntlich. Die Angußstellen sind durch weiße Pfeile gekennzeichnet



Abb. 15. Dosendeckel der Abb. 14. Einer der Deckel ist an der Nahtstelle gebrochen

schaften des Spritzlings ausgemessen werden. Diese Untersuchungen sind an dem aus Styrol-Akrylnitryl-Kopolymer gespritzten Plattenpaar der Abb. 16 durchgeführt worden. Das polarisationsoptische Bild von bei verschiedener Temperatur verspritzten Plattenpaaren zeigt Abb. 17. Als Maßzahl des Isochromatenwertes, willkürlich die Isochromatenordnung an der Stelle  $x_1$ von Abb. 18. gewählt, zeigt Abb. 18. den Zusammenhang dieses Wertes mit der Spritztemperatur [15].

Die Festigkeitseigenschaften sind an Dynstat-Proben ermittelt worden, die aus dem Plattenpaar ausgeschnitten worden waren. Den Zusammenhang



Abb. 16. Spritzgegossenes Plattenpaar an dem der Zusammenhang zwischen polarisationsoptischem Bild und Dynstat-Festigkeit untersucht worden ist



Abb. 17. Isochromatenbilder von bei verschiedener Temperatur verspritzten Plattenpaaren

zwischen Biegefestigkeit und Isochromatenordnung zeigt Abb. 19, den zwischen Schlagbiegefestigkeit und Isochromatenordnung Abb. 20.

Aufgrund der Isochromatenbilder müßte eigentlich die Orientierungsdehnung oder der mittlere Orientierungswinkel bestimmt werden. Der Isochromatenwert an der Stelle  $x_1$  ist jedoch mit der Spritztemperatur so eng verknüpft (S. Abb. 18.), daß auch diese Größe den Einfluß der Spritzbedingungen mit ausreichender Genauigkeit charakterisiert. Die gemessenen Festigkeitswerte fallen unabhängig von den Spritzbedingungen in den gleichen Streubereich der Abb. 19. und 20. und werden gleichzeitig mit steigender Molekülorientierung stark anisotrop.



Abb. 18. Zusammenhang zwischen Spritztemperatur und dem Isochromatenwert an der Stelle in der Entfernung x<sub>1</sub> vom Anguss



Abb. 19. Zusammenhang zwischen der Dynstat-Biegefestigkeit und der Isochromatenordnung nach [25]

# Einfluß der Molekülorientierung auf das Rißbild von Polystyrol-Spritzlingen

Besonders an Polystyrol-Spritzlingen sind nach einer gewissen Gebrauchszeit Risse zu beobachten. Diese werden dadurch hervorgerufen, daß die Molekülorientierung ein Anisotropwerden der Wärmeausdehnungszahl bewirkt und dadurch bei Temperaturänderung Wärmespannungen im Spritzling entstehen. Solche sind an Dosendeckeln untersucht worden. Das aufgenommene Isoklonenbild und die daraus konstruierten Trajektorien des Orientierungzustandes zeigt Abb. 21. Der Anguß befindet sich in Plattenmitte. Das Rißbild eines Deckels zeigt Abb. 22. Es ist bemerkenswert, daß die Richtung der Risse mit denen der Orientierungstrajektorien zusammenfällt.

#### Untersuchung eines Rohrkrümmers aus PVC

Es handelt sich wiederum um einen Modellversuch, durchgeführt an einem Polystyrolmodell, das im Spritzwerkzeug der Hauptausführung verspritzt worden war. Maß-Skizze des Rohrkrümmers mit dem Einströmka-



Abb. 20. Zusammenhang zwischen der Dynstat-Schlagbiegefestigkeit und der Isochromatenordnung nach [25]



Abb. 21. Isoklinen des polarisationsoptischen Bildes des Orientierungszustandes eines Schachteldeckels aus Polystyrol (rechts) und die daraus konstruierten Trajektorien des eingefrorenen Einströmvorganges der Schmelze in die Spritzform



Abb. 22. Rißbild des Deckels der Abb. 21. Die Risse folgen die Trajektorien des Einströmvorganges



Abb. 23. Maßskizze des untersuchten Rohrkrümmers. Der nach dem Spritzgiessen abzutrennende Einströmkanal ist dichter schraffiert



Abb. 24. Stellung der Schnitte im Polystyrolmodell des Rohrkrümmers der Abb. 23. zur polarisationsoptischen Untersuchung der Molekülorientierung

nal zeigt Abb. 23., die Stellung der untersuchten Schnitte Abb. 24. Beachtungswerte Doppelbrechung zeigten nur die Schnitte I und IV. Ihre Isochromatenbilder zeigen die Abb. 25 und 26. Die Isochromatenverteilung längs der in die Abb. 23. eingezeichneten Querschnitte A, B, C und D zeigt Abb. 27. Die Knicke in den Verläufen werden dadurch verursacht, daß die durch den engen



Abb. 25. Isochromatenbild des Schnittes I der Abb. 24



Abb. 26. Isochromatenbild des Schnittes IV der Abb. 24

Angusskanal durchtretende Schmelze bei dem primären Einströmen die vollständige Wanddicke nicht auszufüllen vermag. Die vollständige Formfüllung erfolgt anschliessend durch die sekundäre Rückströmung der Schmelze. Die Grenzlinie zwischen der primären Einströmung (A) und der sekundären Rückströmung wurde in Abb. 28. näherungsweise rekonstruiert.



Abb. 27. Isochromatenverteilung längs der Geraden A-A, B-B, C-C und D-D des Isochromatenbildes der Abb. 25



Abb. 28. Grenzlinien zwischen den Bereichen der primären Einströmung und der sekundären Rückströmung im Schnitt I näherungsweise konstruiert aufgrund der Abb. 25 und 27



Abb. 29. Isochromatenverteilung längs der Kreise A, B und C und der Querschnitte I, II und III des aus dem Einströmkanal der Spritzform herausgetrennten Schnittes (Schnitt IV der Abb. 25.)

8 Periodica Polytechnica M. 28/2-3



Abb. 30. Weitere Schnitte aus dem Rohrkrümmer der Abb. 23 und durch deren polarisationsoptische Durchleuchtung gewonnenes ausgebreitetes Isochromatenbild

Die Isochromatenverteilung längs dreier Kreise des Einströmkanals zeigt Abb. 29. Die Abnahme der Isochromatenwerte vom Anguß aus deutet auf eine Geschwindigkeitsabnahme der Schmelze längs des Ringkanals.

Die radiale Durchleuchtung der Rohrwand ergibt den Mittelwert der Isochromaten-Ordnungszahl längs der Wanddicke. Die zu dieser Untersuchung benötigte Schnittreihe, und das ausgebreitete Bild des Mittelwertes der Ordnungszahl zeigt Abb. 30. Die durch den Mittelwert der Isochromatenordnung dargestellte Orientierung verursacht das axiale Schwinden der Rohr-



Abb. 31. Polystyrolmodell des Rohrkrümmers (rechts) und einer Wärmebehandlung unterworfener wirklicher Rohrkrümmer (links). Auf letztem ist die thermische Schrumpfung im Bereich der hohen Isochromatenordnungen der Abb. 30. gut erkennbar



Abb. 32. Polarisationsoptisches Bild eines Schnittes aus einem Hochspannungskabel

241

8\*

wand bei einer Wärmebehandlung. Ein Polystyrolmodell und ein wärmebehandelter wirklicher Krümmer wird in Abb. 31 gezeigt. An der Stelle hoher Isochromatenordnung von Abb. 30 ist das Maximum der Schwindung deutlich zu sehen.

# Eingefrorene entropie-elastische Formänderung im Isolationsrohr eines Hochspannungskabels aus Polyäthylen

Das polarisationsoptische Bild eines Schnittes aus dem untersuchten Kabel zeigt Abb. 32. Die Konstruktion der Isochromatenverteilung aus dem nahezu kreissymmetrischen Isochromatenbild ist aus Abb. 33 ersichtlich. Wegen der kristallinen Struktur des Polyäthylens ist das polarisationsoptische Bild verhältnismäßig trübe, doch bei einer Schnittdicke von 1 mm und wegen des verwendeten (schwach kristallinen) Polyäthylens niedriger Dichte noch zuverlässig auswertbar.

Da die bei der Extrusion ablaufende Materialströmung und die damit verknüpfte Molekülorientierung in Achsenrichtung verläuft, wird sie vom polarisationsoptischen Bild des Schnittes nicht wahrgenommen. In der Schnittebene kann lediglich die Auswirkung der durch die der Extrusion



Abb. 33. Konstruktion der Isochromatenverteilung aufgrund eines Isochromatenbildes entsprechend der Abb. 32



Abb. 34. Vergleich gemessener Isochromatenverteilungen mit den Resultaten einer Berechnung, unter Voraussetzung anisotroper Wärmeausdehung nach [30]

nachfolgenden Abkühlung bewirkte verhinderte Wärmedehnung auftreten. Die Isochromatenverteilung von Abb. 33 ähnelt tatsächlich der Verteilung der Hauptspannungsdifferenz in einem dickwandigen Rohr unter Innendruckbelastung, obwohl die Hauptspannungsdifferenz bei letzterem keinen Vorzeichenwechsel aufweist.

Die bekannten Gleichungen für das dickwandige Rohr sind jedoch unter der Voraussetzung konstanter achsialer Dehnung längs der Wanddicke abgeleitet worden, das im vorliegendem Fall wegen der von außen nach innen verlaufenden Abkühlung des Isolationsrohres nicht zu erwarten ist. Aufgrund der Untersuchung der Temperaturverhältnisse beim Abkühlen nach dem Extrusionsprozess wurde eine nach außen hin linear abnehmende Anfangstemperatur und eine entsprechende Verteilung der achsialen Wärmedehnung angenommen und aus dieser Annahme der Spannungszustand berechnet [30]. In der Tat gibt diese Berechnung eine Verteilung der Hauptspannungsdifferenz, die der aus dem Isochromatenbild ermittelten sehr ähnlich ist, wie aus Abb. 34. ersichtlich ist.

#### Zusammenfassung

Die bei der polarisationsoptischen Untersuchung von Kunststoffen erscheinenden Isochromaten- und Isoklinenbilder können auf sehr unterschiedliche auslösende Ursachen zurückgeführt werden.

a) Spannungsdoppelbrechung (piezo-optische Doppelbrechung) bei Kunststoffen im Glaszustand.

b) Orientierungsdoppelbrechung bei Polymeren im entropie-elastischen Zusand. Diese kann, abhängig davon, ob lineare (thermoplastische) oder räumlich vernetzte Kunststoffe (Duroplaste oder Elastomere) untersucht werden, in Extremfällen das Bild reversibler gummielastischer Formänderung bzw. das einer viskosen Strömung sein. Diese Erscheinungen können sogar bei sinkender Temperatur im Kunststoff fixiert ("eingefroren") werden.

Im Interesse richtiger Interpretation der Versuchsergebnisse müssen die auslösenden Ursachen exakt von einander getrennt werden. In der vorliegenden Arbeit wird die technische Anwendung dieser Untersuchungsmethode an Hand von Beispielen gezeigt.

#### Literatur

- 1. COKER, E. G.—FILON, L. N. G.: A treatise on photoelasticity. Cambridge. University Press. 1931.
- 2. FROCHT, M. M.: Photoelasticity. New York. J. Wiley Bd. I.: 1941. Bd. II. 1948.
- 3. FÖPPL, L.—MÖNCH, E.: Praktische Spannungsoptik. II. Ausgabe. Springer-Verlag, Berlin. 1959.

- 4. KUSKE, A.-ROBERTSON G.: Photoelastic Stress Analysis. J. Wiley. London. 1974.
- 5. HECKEL, K.: Molekülorientierung und Eigenspannungen in gespritzten Polystyrolteilen, Z. f. angew. Physik. 7 291. (1955).
- WOEBCKEN, W.: Orientierungserscheinungen in Press- und Spritzgussteilen. Kunststoffe. 51 548. (1961).
- 7. THAMM, F.: Makroskopische polarisationsoptische Untersuchung durchsichtiger Kunststoffteile. Gummi-Asbest-Kunststoffe. 1972. Nr. 8. 724–730, Nr. 9. 846–852.
- 8. LENK, R. S.: Polymer Rheology. Applied Science Publishers. Barking, 1979.
- 9. VAN GEEN, R.: A Fundamental Problem in Photoelasticity: Chromatic Dispersion of Isoclinics and its Two Causes. The Fifth Photoelasticity Conference. Plzen. 1967. Vervielfältigter Tagungsbericht.
- 10. MAYNE, G.—VAN GEEN, R.: Instrinsic Formulation of Rheo-Optical Constitutive Equations. Proc. V. Int. Congress on Rheology. 4. 101. Tokio, (1970).
- 11. TRELOAR, L.R.G.: The Physics of Rubber Elasticity. III. Ausgabe. Clarendon Press, Oxford. 1975.
- 12. STEIN, R. S.: Optical Properties of Oriented Polystyrene. Jr. Appl. Physics. 32. 1280. (1961).
- BENOIT, H.—WEILL, G.: Anisotropie Moleculaire et Constante Photoelastique. Proc. Congr. IUPAC. Praha, 1957.
- STUART, H. A.: Physik der Hochpolymeren. Springer-Verlag, Berlin. Bd. I.: 1952, Bd. II.: 1953, Bd. III.: 1955, Bd. IV.: 1956.
- 15. HOLZMÜLLER, W.-ALTENBURG, K.: Physik der Kunststoffe. Akademie-Verlag, Berlin. 1961.
- URZSUMCEV, JU. SZ.—MAKSZIMOV, R. D.: A műanyagok alakváltozása. (Die Verformung von Kunststoffen). Műszaki Könyvkiadó, Budapest. 1982.
- 17. THAMM, F.: Spannungsoptische Modellversuche an LKW-Reifen. VDI-Berichte Nr. 313 (1978) S. 721-727.
- PINDERA, J. T.: On the Physical Basis of Modern Photoelasticity Techniques. Beiträge zur Spannungs- und Dehnungsanalyse. V. Akademie-Verlag, Berlin. 1968. S. 103–130.
- 19. SUTERA, S. P.—WAYLAND, H.: Quantitative Analysis of Two-Dimensional Flow by Means of Streaming Birefringence. J. Appl. Physics. 32, 721. (1961).
- PINDERA, J. T.—KRISHNAMURTHY, V. J.: Charakteristic Relations of Flow Birefringence. SESA Paper Nr. 2312 A. 1974. SESA Spring Meeting Detroit, Michigan.
- 21. ROBERTSON, R. E.—BUENKER, R. J.: Some Elastic Moduli of Bisphenol A Polycarbonate. J. Polymer Science. A. 2, 4889. (1964).
- 22. KRATKY, O.: Zum Deformationsmechanismus der Faserstoffe. Kolloid. Z. 213. (1933).
- FETT, TH.—NOTHDURFT, W.—RACKÉ, H. H.: Messungen der Doppelbrechung zum Bestimmen von Orientierungszuständen in amorphen Thermoplasten, Kunststoffe. 93, 168. (1973).
- 24. Тнамм, F.: Konzervgyári műanyag szállítóláncok vizsgálata. (Untersuchung von Kettengliedern aus Kunststoff für die Konservenindustrie). Műanyag, 2, 5. (1965).
- 25. THAMM, F.—MOLNÁR. I.: Polarisationsoptische und Festigkeitsuntersuchungen an Styrol-Akrylnitril-Kopolymeren. Plaste und Kautschuk. 18, 113. (1971).
- 26. MOLNÁR, I.—PUCSIK. I.—JÓZSA, S.—ÁKONCZ, E.: A fröccsöntés folyamatának polarizációs optikai vizsgálata. (Die polarisationsoptische Untersuchung des Spritzgießprozesses.) Forschungsfilm, hergestellt im Auftrag der Techn. Universität Budapest und des ungarischen Forschungsinstitutes für Kunststoffe im Laboratorium für Foschungsfilme. Budapest, 1975.
- 27. KAO, S. R.-HSIAO, C. C.: Anisotropy of Oriented Polymers. J. Appl. Physics. 35, 3127. (1964).

- 28. MOGHE, S. R.—HSIAO, C. C.: Anisotropic Relaxation Functions and Strength of Oriented Solids. J. Appl. Physics. 37, 3965. (1966).
- 29. HENNIG, J.: Anisotropie verstreckter amorpher polymerer Kunststoffe 57, 385. (1967).
- THAMM, F.: Deutung spannungsoptischer Bilder von extrudierten Teilen aus Hochdruck-Polyäthylen. Bericht. der 16. Tschechoslowakischen Konferenz für Spannungsanalyse. USTARCH-SAV. Bratislava, 1978. Bd. II. S. 369—376.

Dr. Frigyes THAMM H-1521 Budapest