

Influence of the Melt Flow Rate on the Mechanical Properties of Polyoxymethylene (POM)

Karsten Faust ¹, André Bergmann ², Jens Sumpf ²

¹ Professur Technische Systeme in der Logistik und Kunststofftechnik, Hochschule Darmstadt, Haardtring 100, 64295 Darmstadt, Germany

² Institut für Fördertechnik und Kunststoffe, Technische Universität Chemnitz, Reichenhainer Straße 70, 09126 Chemnitz, Germany

First publication at: International Symposium Plastic-Slide-Chains and Tribology in Conveyor Systems: Proceedings, Vol. 3, April 2017, Chemnitz, ISBN 978-3-945479-08-7, p. 160-169

Online publication: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:ch1-qucosa-231703>

ABSTRACT In this article the correlation between the average molar mass and the melt flow rate (MFR) is achieved. Based on the example of Polyoxymethylene (POM) it is shown that a high average molar mass is associated with a low MFR (high viscosity). On the basis of this dependency, the mechanical properties of static and dynamic tensile strength, elastic modulus, hardness and notched impact strength are investigated. It was found that the characteristic values of static tensile strength, elastic modulus and hard-ness increase with increasing MFR (decreasing viscosity). On the other hand the dynamic long-term properties and notched impact strengths decrease with increasing MFR.

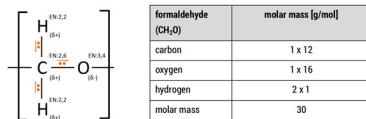
KEYWORDS melt flow index, tensile strength, elastic modulus, hardness, notched impact strength, polyoxymethylene

KURZFASSUNG *Einfluss des Schmelzfließindex auf die mechanischen Eigenschaften von Polyoxymethylen (POM):* Im Beitrag wird der Zusammenhang zwischen der mittleren molaren Masse und des Schmelzfließindex (MFR) hergestellt. Dabei wird am Beispiel von Polyoxymethylen (POM) ersichtlich, dass eine hohe mittlere molare Masse mit einem geringen MFR (hochviskos) einhergeht. Basierend auf dieser Abhängigkeit werden die mechanischen Eigenschaften statische und dynamische Zugfestigkeit, E-Modul, Härte sowie Kerbschlagzähigkeit untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Kenngrößen statische Zugfestigkeit, E-Modul und Härte mit steigendem MFR (abnehmende Viskosität) zunehmen. Die dynamischen Langzeiteigenschaften und Kerbschlagzähigkeiten sinken hingegen mit zunehmendem MFR.

SCHLAGWÖRTER Schmelzfließindex, Zugfestigkeit, E-Modul, Härte, Kerbschlagzähigkeiten, Polyoxymethylene

Influence of the Melt Flow Rate on the mechanical properties of Polyoxymethylene (POM)

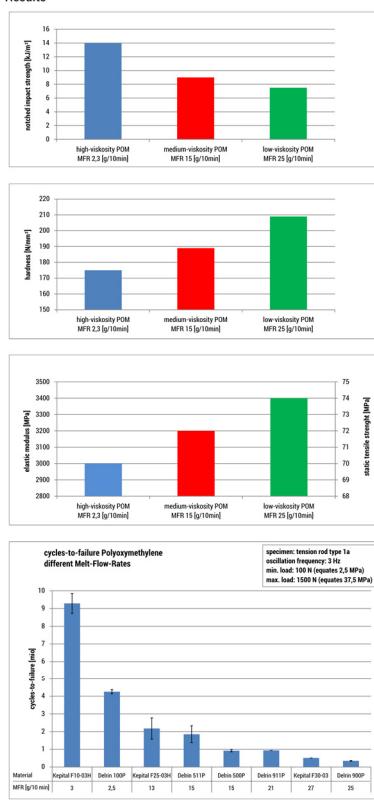
Struct of molecule formaldehyde and calculation of molar mass



Dependence of MFR of the average molar mass

| | high-viscosity POM | medium-viscosity POM | low-viscosity POM |
|-------------------------------|--------------------|----------------------|-------------------|
| average molar mass [g/mol] | ~ 90.000 | ~ 75.000 | ~ 70.000 |
| Melt Flow Rate MFR [g/10 min] | 2.3 | 15 | 27 |

Results



MOTIVATION AND AIM

To gain more knowledge about the influence of the viscosity and the molar mass on the mechanical properties of polyoxymethylene (POM) the static and dynamic tensile strength, elastic modulus, hardness and notched impact strength are investigated. Therefor POM with varying viscosity were chosen (MFR 2.3-27).

RESULTS

- The average molar mass correlates with the MFR and decreases with increasing MFR. POM with high average molar mass is highly viscous, means it has low MFR.
- Due to high degree of entanglement of polymer chains more energy can be dissipate at low MFR. In result the notched impact strength is high at low MFR.
- The degree of crystallization is related to the hardness. High crystallization means increased hardness. POM with low MFR is characterised by high amount of entanglement of polymer chains and in result has a low degree of crystallization and reduced hardness.
- Static tensile strength and E-Modulus increase with increasing MFR due to higher degree of crystallization and consequently higher orientated structures with increased intermolecular forces.
- Due to high degree of entanglement of polymer chains at low MFR, micro crack growth is reduced and results in increased dynamic mechanical properties.

CONCLUSION

- If static short-term properties are in focus, *low-viscosity* grades with high MFR are more suitable due to high E-modules, hardness and tensile strength.
- If dynamic long-term properties are in focus, *high-viscosity* grades with low MFR are more suitable due to their higher toughness and thus their elasticity.
- If elastic properties are predominant, e.g. impact or shock loaded components, *high-viscosity* grades should be used because of higher impact strength.
- If components are exposed to low temperatures, such as in cold storage facilities, *high-viscosity* grades are preferred because of their increased toughness.
- If tribological properties, especially wear resistance, are of primary importance, *low-viscosity* grades are more suitable due to their high crystallinity and hardness.
- Finally, the viscosities determine the processing limits with respect to the flow-path wall-thickness ratio. High-viscosity grades are sometimes to viscous (honey-like) to ensure precise filling and impression of the molding tool.

Author: Prof. Dr.-Ing. Karsten Faust

Hochschule Darmstadt | University of Applied Science
Professorship Technische Systeme in der Logistik & Kunststofftechnik
Schöfferstraße 3 | 64295 Darmstadt | Germany
karsten.faust@h-da.de

Co-Authors: Dipl.-Ing. André Bergmann, Dr.-Ing. Jens Sumpf
Chemnitz University of Technology, Institute of Materials Handling, Conveying and Plastics Engineering

1. Einleitung

Technische Kunststoffe sind aus unserer heutigen Zeit nicht mehr wegzudenken. Ohne die innovativen polymeren Werkstoffentwicklungen der letzten Jahrzehnte wäre der technologische Fortschritt undenkbar. Nicht umsonst spricht man heute von dem Zeitalter des Polytertiärs, da die Kunststoffe mittlerweile in allen Bereichen des menschlichen Lebens sowie in Forschung und Technik Einzug gehalten haben.

Im technischen Bereich, insbesondere in tribologischen Systemen, sind Kunststoffe aufgrund ihrer Möglichkeit zum schmierungsfreien Betrieb von besonderem Interesse und Gegenstand der Forschung. Hervorzuheben ist hier der Werkstoff Polyoxymethylen (POM), welcher multifunktional einsetzbar ist und sowohl als Gleitpartner für andere Kunststoffe als auch mit Metallen verwendet werden kann. Einerseits kann durch die geringe Dichte von POM (1,44 g/cm³) im Vergleich zu Stahl (7,85 g/cm³) und die damit verbundene Einsparung bewegter Massen die Energieeffizienz erhöht und andererseits durch die selbstschmierenden Eigenschaften die Geräuschentwicklung (Quietschen) stark reduziert werden. Die mechanischen Eigenschaften, wie hohe Zugfestigkeiten, Schlagfestigkeiten und Steifigkeiten sowie eine ebenso gute Ermüdungsfestigkeit runden das besondere Eigenschaftsprofil im Segment der technischen Kunststoffe ab.

2. Herstellung von Polyoxymethylen

Ausgangsprodukt für die Herstellung von Polyoxymethylen ist Methanol. Methanol ist ein einwertiger Alkohol, der sich vom einfachsten Alkan Methan durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch die Hydroxylgruppe ableitet. Die Herstellung erfolgt großtechnisch aus Synthesegas durch die Reaktion von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff, das wiederum durch Reaktion von Wasser und Kohle bzw. oxidierendes Cracken aus Erdgas gebildet wird. Für die Reaktion werden Katalysatoren (Chrom- und Zinkoxid) verwendet.

POM-Copolymerisate werden durch eine kationische Kettencopolymerisation von Trioxan mit geringen Anteilen an Comonomeren (z. B. 2 - 4 [Gew-%] Ethylenoxid oder Dioxolan) erzeugt [Gee06]. Abbildung 1 zeigt beispielhaft den Polymerisationsprozess von Polyoxymethylen Copolymeren.

Die Verteilung der Comonomer-Bausteine erfolgt statistisch entlang der Polymerkette, wobei zu Beginn des Polymerisationsvorgangs vorwiegend comonomerreiches POM-C entsteht, da die Comonomere schneller polymerisieren als Trioxan. Diese blockartigen Comonomersequenzen werden durch Transacetalisierung, welche parallel zur Wachstumsreaktion abläuft, weitgehend statistisch verteilt [Gee06].

3. Molare Masse und Molmassenverteilung und deren Einfluss auf das Eigenschaftsprofil der Kunststoffe

3.1. Molare Masse des Grundmoleküls Formaldehyd

Die Molare Masse (Molmasse) ist der Zahlenwert der relativen Atommasse der an der chemischen Verbindung beteiligten Elemente. Für das Polymer POM beträgt die molare Masse des Grundmoleküls (Formaldehyd CH₂O) somit 30 g/mol (siehe Abbildung 2).

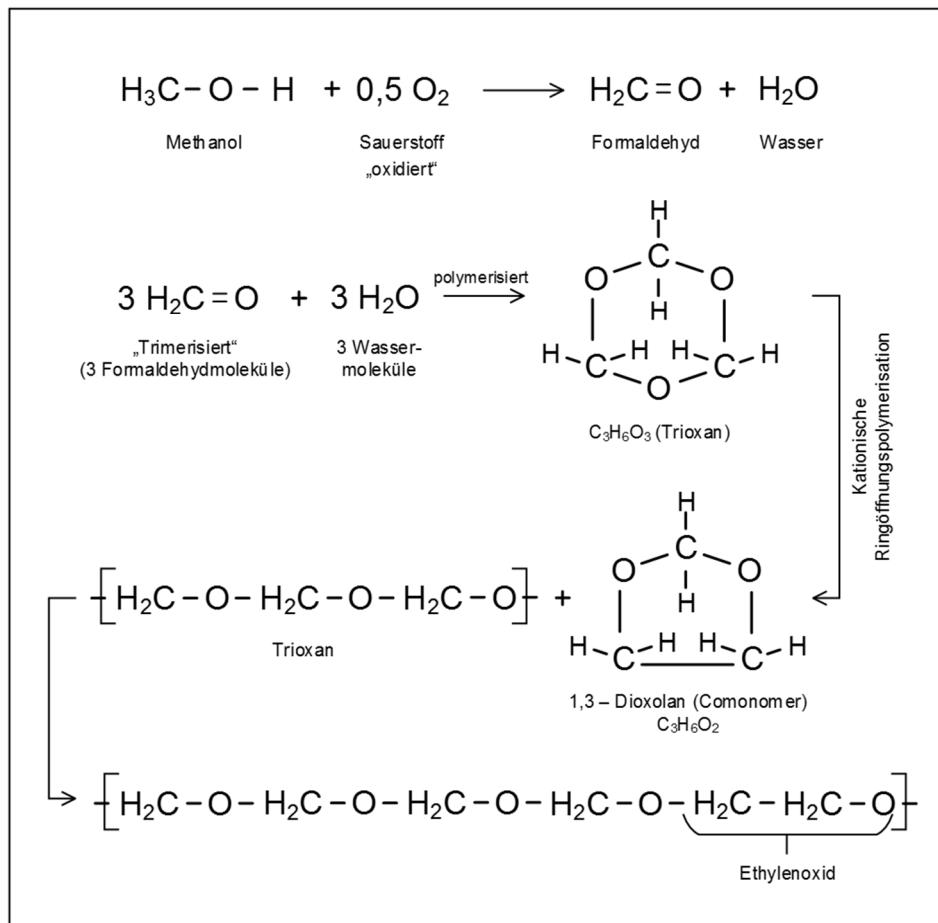


Abbildung 1: Reaktionsgleichungen zur Herstellung von POM-C

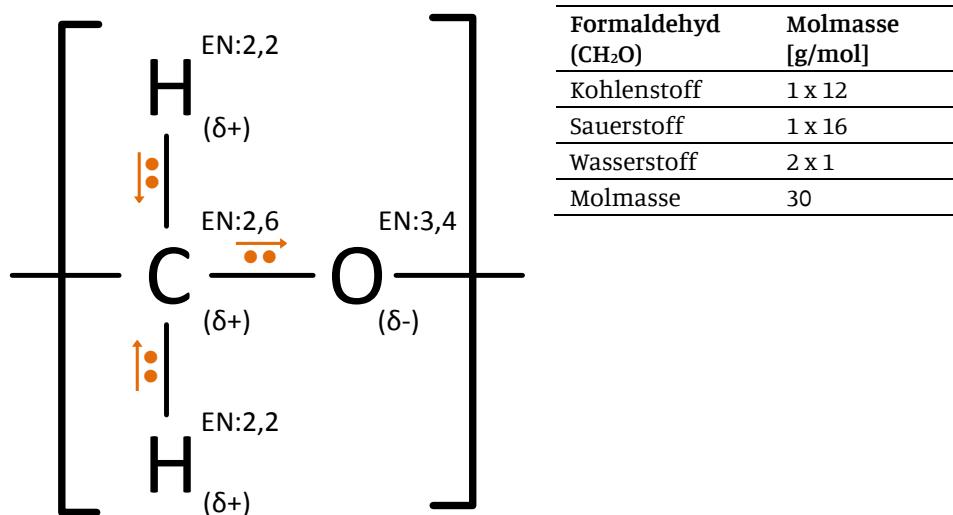


Abbildung 2: Aufbau des Moleküls Formaldehyd (CH_2O) (links) und Bestimmung der Molmasse (rechts)

3.2. Molmassenverteilung und Polymerisationsgrad

Die Molmassenverteilung ist die Häufigkeit, mit der eine bestimmte Molmasse einer Grundmonomereinheit (z.B. Formaldehyd) in einem Polymer (Makromolekül) auftritt. Da die Polymerisationsgrade (Wiederholungseinheiten der Grundmonomere) nicht einheitlich über das gesamte Polymer verteilt sind, variieren somit auch die anteilmäßig beteiligten kürzeren- bzw. längeren Monomereinheiten und deren molare Massen. Legt man eine Gauß-Verteilung zugrunde und damit den Grenzwertsatz, so ist die Verteilung, welche durch eine Überlagerung einer großen Zahl unabhängiger Parameter entsteht, annähernd normalverteilt. Die mittlere molare Masse \bar{M} eines Polymers ist definiert als der Quotient der Gesamtmasse m in [g] und der Gesamtstoffmenge n in [mol].

$$\bar{M} = \frac{m}{n}$$

Die molare Masse eines Polymers und damit die Größe bzw. Fadenmoleküllänge hat Einfluss auf die Fließfähigkeit des Kunststoffes. Eine hohe molare Masse bedeutet eine schwerfließende Kunststoffschnmelze. Niederviskose Polymere hingegen besitzen leichtfließende Kunststoffschnmelzen und damit kürzere Fadenmoleküle als bei den höheren molarer Massen. Die Fließfähigkeit, auch Viskosität genannt, ist ein Maß für die Zähflüssigkeit eines Kunststoffes oder allgemein eines Fluids. Dabei ist von Bedeutung, wie stark die Anziehungskräfte der einzelnen Fadenmoleküle (zwischenmolekularen Bindungskräfte) untereinander ist und somit welches Maß die „innere Reibung“ beträgt. Folgende Tabelle gibt Aufschluss über den Zusammenhang zwischen der Viskosität und der mittleren molaren Masse am Beispiel POM.

Tabelle 1: Abhängigkeit der Melt Flow Rate (MFR) von der mittleren molaren Masse

| Eigenschaft | Hochviskoses Polyoxymethylen | Mittelviskoses Polyoxymethylen | Niederviskoses Polyoxymethylen |
|--|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| mittlere molare Masse, \bar{M} [g/mol] | ~ 90.000 | ~ 75.000 | ~ 70.000 |
| Melt Flow Rate, MFR [g/10 min] | 2,3 | 15 | 27 |

3.3. Einfluss der mittleren molaren Masse auf das Eigenschaftenprofil von Kunststoffen

Allgemein gilt für Kunststoffe, dass mit steigender mittlerer molarer Masse (wachsende Kettenlänge) die Zahl an Kettenverschlingungen („physikalische Knotenpunkte“) der einzelnen Makromoleküle zunimmt. Durch steigende physikalische Knotenpunkte nehmen jedoch die Kettenbeweglichkeit und damit die Freiheitsgrade des Makromoleküls ab. Knotenpunkte (Verschlaufungen) innerhalb der Makromoleküle bedeuten jedoch eine vermehrte Reduktion der Abgleitprozesse der Fadenmoleküle bei Temperaturerhöhung. Die Folge ist, dass die Mikro- und Makrobrownsche Molekularbewegung, also jene Bewegung in Teilssegmenten der Polymerkette (Makrobrownsche Molekularbewegung) bzw. die Gesamtbewegung des Makromoleküls (Makrobrownsche Molekülbewegung) zeitlich verzögert erfolgt, was eine Steigerung der Viskosität der Polymerschnmelze bedeutet. Steigende Viskosität wiederum bedeutet, dass die strukturviskose Schmelze eher zäher ("honigartiger") fließt.

Bedingt durch die Knotenpunkte der Makromoleküle und den damit verbundenen höheren zwischenmolekularen Kräften (Van Der Waals-Kräfte, Dipolkräfte, etc.), muss also auch eine höhere Wärmeenergie aufgebracht werden, um diese Kräfte in Form von Bewegungsenergie zu überwinden, in dem die Makromoleküle in Schwingung versetzen werden und damit die Bindungsabstände vergrößert werden.

Weiterhin haben diese Knotenpunktkontakte Einfluss auf den Kristallisationsgrad von teilkristallinen Polymeren (z. B. Polyoxymethylen), da sie den Kristallisationsprozess behindern und die Packungsdichte des Kristallblocks reduzieren. Das spritzgegossenen Bauteil setzt sich letztlich aus Sphärolithen zusammen, die zunächst kugelförmig aus der Schmelze im Abkühlprozess bei der Verarbeitung des Kunststoffes im Werkzeug entstehen. Beim Zusammenwachsen der Sphärolitstrukturen entstehen Körper, die fast ausschließlich von geraden Flächen begrenzt werden (Polyeder). Diese Sphärolithe setzen sich wiederum aus einer Art in sich verdrehter Helix-Kristall-Lamellen Struktur (HKL-Struktur) zusammen. Die Helix-Kristall-Lamellen-Struktur wird im Abkühlprozess im Spritzgießwerkzeug zu einer Faltenmizelle und letztlich zum Kristallblock gefaltet.

Aus diesen Zusammenhängen können grundlegende Eigenschaftsmerkmale eines Polymers abgeleitet werden, welche in Abbildung 3 dargestellt sind. Dabei ist z.B. das E-Modul bei kleiner mittlerer molarer Masse gering, weil die Anzahl an Knotenpunkten niedrig ist. Ebenso ist das Fließverhalten der Schmelze bei großer mittlerer molarer Masse geringer.

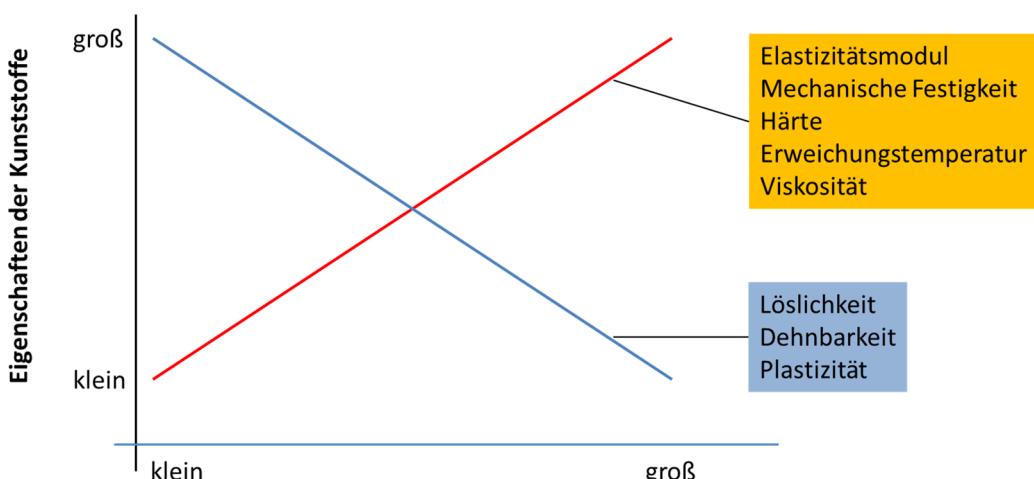


Abbildung 3: Quantitative Entwicklung der Eigenschaften von Kunststoffen in Abhängigkeit der mittleren molaren Masse

4. Zusammenhang zwischen mittlerer molarer Masse und dem Eigenschaftenprofil bei Polyoxymethylen

Aufgrund der enormen Bedeutung von Polyoxymethylen in weiten Bereichen des Maschinenbaus, insbesondere für tribologische Anwendungen, soll im Folgenden der Einfluss der molaren Masse und damit der Viskosität auf die mechanischen Kurzzeit- und Langzeiteigenschaften dargestellt werden.

4.1. Einfluss der mittleren molarer Masse auf die Kerbschlagzähigkeit

Die Kerbschlagzähigkeit nimmt mit abnehmender Melt-Flow-Rate (MFR) zu (siehe Abbildung 4). Demnach weisen hochviskose POM-Typen höhere Zähigkeiten auf als niedrigviskose POM-Typen. Dies ist, wie schon oben begründet, durch die stärkeren Verschlaufungen und der damit verbundenen höheren Energieabsorption bedingt durch die Abgleitbehinderung der längeren Molekülketten von hochviskosen Typen zu erklären.

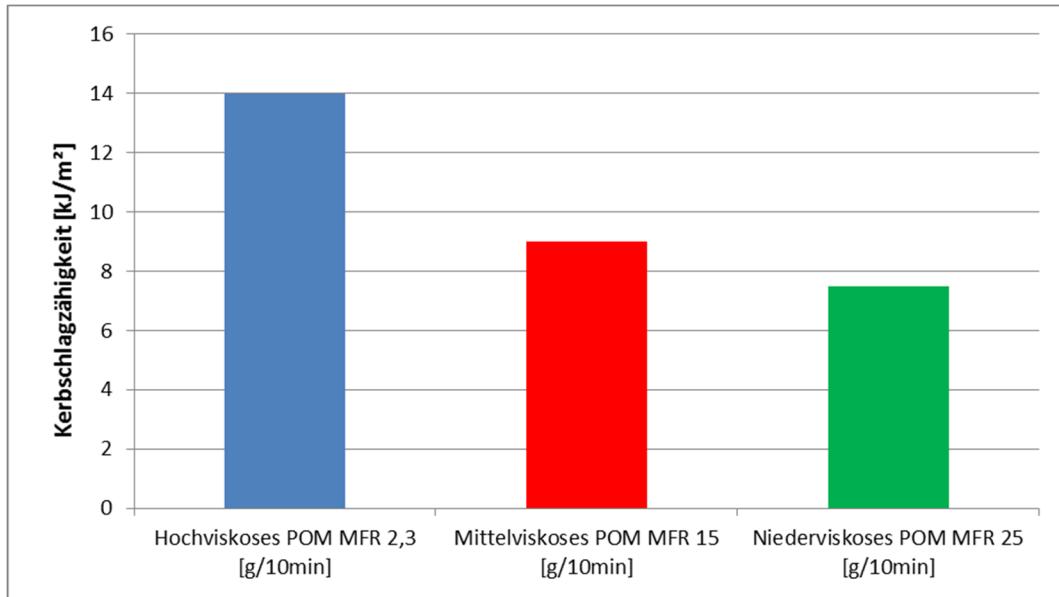


Abbildung 4: Kerbschlagzähigkeiten von verschiedener POM Viskositäten im Vergleich

4.2. Einfluss der Kristallinität auf die Oberflächenhärte

Zur Bestimmung der Härte erfolgte die Messung an spritzgegossenen Zugstäben Typ 1a mittels der Kugelindruckhärteprüfung nach [DIN03]. Hierzu wurde auf jedem Probekörper eine Matrix an Messpunkten festgelegt (siehe Abbildung 5).

Daraus wurde anschließend eine Härtepunktematrix erzeugt und ausgewertet. Es konnte zum einen nachgewiesen werden, dass sich die Härtegrade an den Rändern der Probekörper deutlich von den Härtegraden in der Probenmitte unterscheiden. Des Weiteren wurden auch Härtdifferenzen zwischen angussnahen und angussfernen Messpunkten festgestellt. Diese Phänomene lassen sich durch die schnelleren Abkühlungsbedingungen an den Rändern der Prüfkörper und angussfernen Messpunkten begründen. Aufgrund der langsameren Abkühlung in der Mitte der Probekörper resultiert eine höhere Kristallinität in diesen lokalen Bereichen, welche sich durch höhere Härtegrade äußern. Die Ergebnisse stützen diese These, da die Härte mit sinkender MFR abnimmt, d. h. hochviskose Typen lassen niedrigere Härtegrade erkennen als niedrigviskose Typen. In folgender Abbildung 6 sind anhand von drei Polyoxyethylenen mit unterschiedlichen MFR die Härtegrade angetragen.

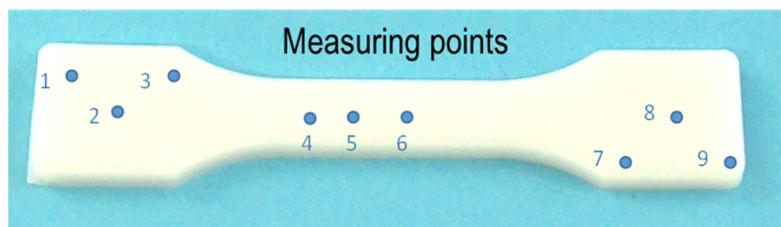


Abbildung 5: Messpunkte zur Ermittlung der Härte an einem Zugstab

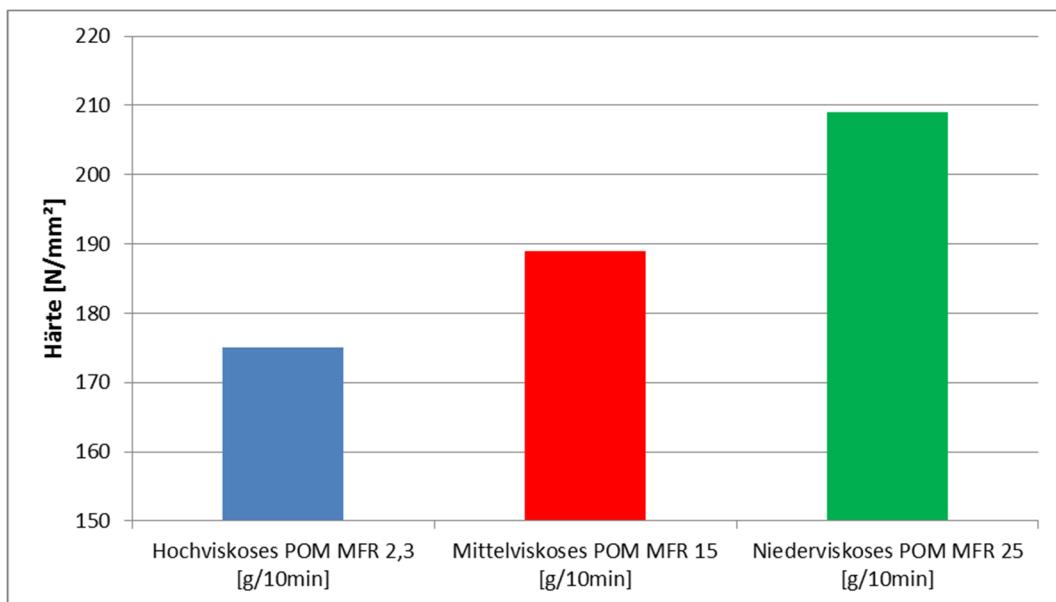


Abbildung 6: Kugleindruckhärte von Polyoxymethylenen in Abhängigkeit der Viskosität

4.3. Einfluss der Viskosität auf die mechanische Eigenschaften

Mechanische Kurzeigenschaften

Abbildung 7 zeigt den Zusammenhang zwischen der Viskosität und des E-Moduls bzw. der Zugfestigkeit. Beide Werte steigen mit zunehmender MFR, also abnehmender mittlerer molarer Masse an. Dieses Verhalten widerspricht zunächst dem Zusammenhang in Abbildung 3, demnach mit steigender mittlerer molarer Masse auch die Zugfestigkeit steigt. Allerdings weisen bei teilkristallinen Kunststoffen die niederviskosen Typen (geringe mittlere molare Masse) eine höhere Kristallinität auf als hochviskose Typen (hohe mittlere molare Masse). Die Folge ist, dass in den hoch orientierten Strukturen die zwischenmolekularen Kräfte höher sind und damit die Zugfestigkeit, Härte und der E-Modul zunehmen.

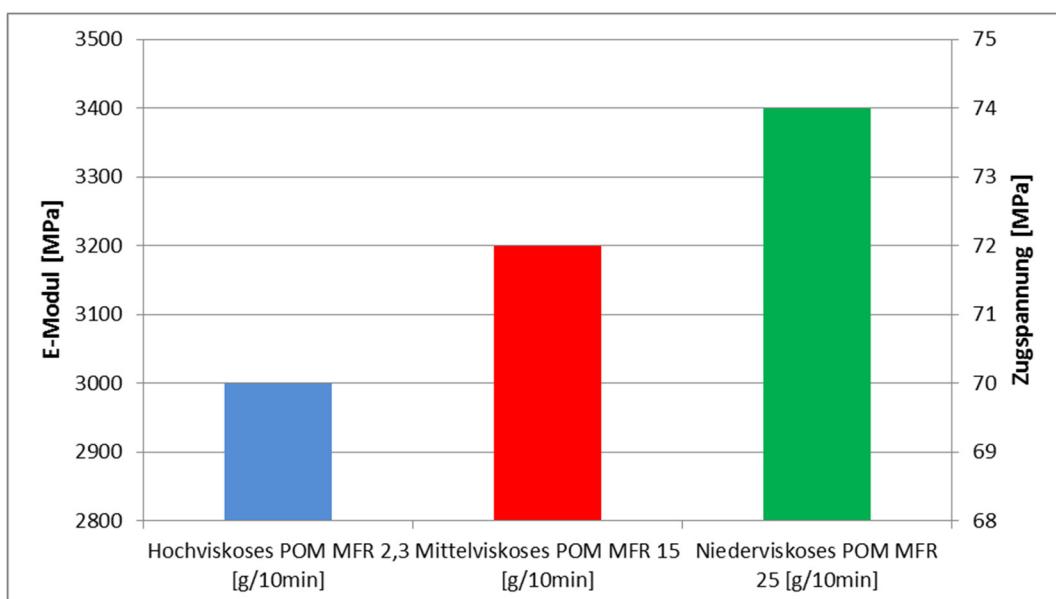


Abbildung 7: Mechanische Kurzeigenschaften von POM in Abhängigkeit der Viskosität

Mechanische Langzeiteigenschaften

Die Ergebnisse der dynamischen Versuche sind am Beispiel einer Last von $F=1500$ N in Abbildung 8 dargestellt. Dies entspricht einer Zugspannung von $=37,5$ MPa. Dabei ist eine deutliche Abhängigkeit der MFR von der ertragbaren Lastwechselzahl ersichtlich. Je hochviskoser die POM-Typen sind, desto größer ist die Lastwechselzahl bis zum Bruch.

Im dynamischen Zugversuch wird das Polymergefüge von außen, durch eine Beanspruchung (Kraft), belastet und Bewegungsenergie in das System eingeleitet, welche schließlich in Wärme umgewandelt wird. Parallel richten sich die inneren Verschlaufungen aufgrund der Molekularbewegungen aus. Die eingebrachte Bewegungsenergie bedingt ein Abgleiten der einzelnen Fadenmoleküle, welche sich wiederum in zusätzlicher Reibwärme äußert. Die Gesamtreibwärme ergibt sich somit aus dem Anteil der von außen umgewandelten Bewegungsenergie (externe Wärme) und der Reibwärme (innere Wärme).

Diese Reibwärme bewirkt eine erhöhte Molekularbewegung, wodurch die zwischenmolekularen Kräfte, wie van-der Waals-Kräfte, Dipolkräfte oder Wasserstoffbrückenkräfte, sinken. Das bedeutet jedoch gleichzeitig, dass in den Bereichen mit hohen Verschlaufungsgrad die Dehnbarkeit unter Belastung zunimmt, also die Zähigkeit. Da die Kristallinität bei hochviskosen Polymeren reduzierter ist als bei den niederviskosen Typen, ist auch die Steifigkeit geringer. Durch den hohen Verschlaufungsgrad der hochviskosen Produkte zeigt sich jedoch auch ein besseres Wärmeformverhalten bei dynamischer Belastung, da die erhöhten Verschlaufungspunkte das Polymergefüge bei bedingt höheren Wärmeeintrag zusammenhält und somit einem Mikrorisswachstum entgegenwirkt.

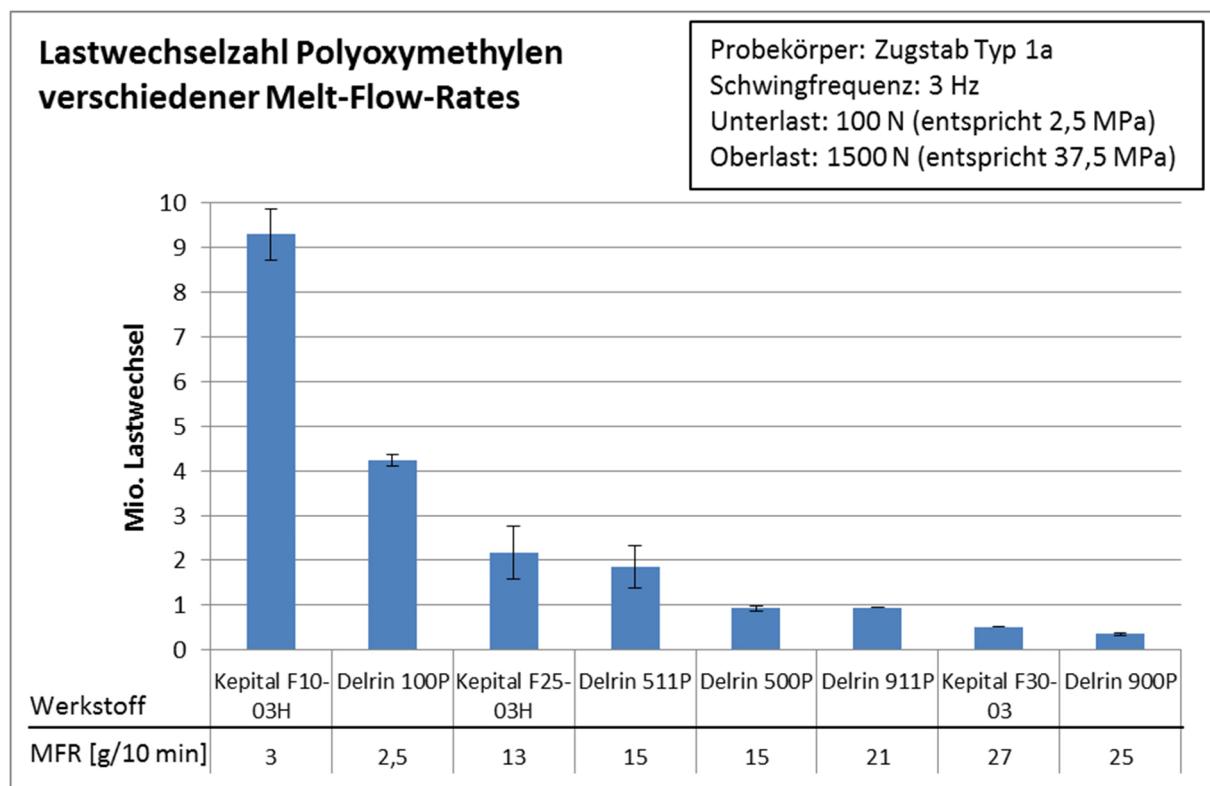


Abbildung 8: Mechanische Langzeiteigenschaften von Polyoxymethylen in Abhängigkeit der Viskosität

5. Zusammenfassung

Aus dem dargestellten Eigenschaftenprofil in Abhängigkeit der molaren Masse und der Schmelzflussrate lassen sich verschiedene grundlegende Aussagen zur Anwendung von Polyoxymethylen (POM) generieren. Je nach mechanischer und tribologischer Belastung der Bauteile sind verschiedenen viskose Typen zu bevorzugen:

- Stehen statische Kurzzeiteigenschaften im Vordergrund, sind niederviskose Typen mit hoher MFR aufgrund hoher E-Module, Härte und Zugfestigkeiten geeigneter.
- Stehen dynamische Langzeiteigenschaften im Vordergrund, sind hochviskose Typen mit geringen MFR aufgrund höherer Zähigkeit und damit Elastizität geeigneter.
- Stehen elastische Eigenschaften im Vordergrund, wie z. B. bei stoß- oder schlagbelasteten Bauteilen, sollten eher hochviskose Typen eingesetzt werden, weil diese eine höhere Schlagzähigkeit aufweisen.
- Sind Bauteile tiefen Temperaturen ausgesetzt, wie z. B. in Kühlhäusern, sind hochviskose Typen aufgrund erhöhter Zähigkeit zu bevorzugen.
- Stehen tribologische Eigenschaften, insbesondere die Verschleißfestigkeit, im Vordergrund, sind niederviskose Typen aufgrund der hohen Kristallinität und Härte geeigneter.

Neben den genannten Auswahlkriterien sind natürlich die Verarbeitungsparameter von großer Bedeutung, denn hochviskosen Typen sind aufgrund der Zähflüssigkeit der Schmelze Grenzen hinsichtlich der Werkzeugabformung gesetzt. Gerade bei filigranen und dünnwandigen Bauteile sind hochviskose Typen aufgrund eines hohen Fließweg-Wandstärken-Verhältnisses geeigneter.

Literatur

- [Gee06] Geerißen, Vorlesungsskript Hochschule Darmstadt, 2006
[DIN03] DIN EN ISO 2039-1 (2003-06): Kunststoffe – Bestimmung der Härte – Teil 1: Kugeleindruckversuch