



Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe

Montanuniversität Leoben

Masterarbeit

Viskoelastische Eigenschaften von Polyamid unter Feuchtigkeitseinfluss

Stefan Wurzer, BSc

Leoben, Mai 2021

Über die Masterarbeit

Diese Arbeit wurde verfasst von

Stefan Wurzer, BSc

Durchgeführt bei

Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe
Department Kunststofftechnik
Montanuniversität Leoben

Anton Paar GmbH
Anton-Paar-Straße 20
Graz

Eingereicht am

Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe
Department Kunststofftechnik
Montanuniversität Leoben

Wissenschaftliche Betreuer

Dr. Gerald Pilz
Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe
Department Kunststofftechnik
Montanuniversität Leoben

Begutachtet von

Univ. Prof. Dr. Gerald PINTER
Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe
Department Kunststofftechnik
Montanuniversität Leoben

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubter Hilfsmittel bedient habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

LEOBEN, Mai 2021

Stefan Wurzer, BSc

DANKSAGUNG

Hiermit möchte ich mich bei der Firma Anton Paar GmbH, bei Dr. Wolfgang Baumgartner und besonders bei Dr. Matthias Walluch, dafür bedanken, dass mir die Möglichkeit gegeben wurde, meine Masterarbeit durchzuführen und verfassen.

Großer Dank gebührt dabei ebenfalls dem Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, der Montanuniversität Leoben und vor allem dem Lehrstuhlleiter, Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Pinter für die langjährige Anstellung und die Möglichkeit, dadurch meine Fähigkeiten in dieser Fachrichtung in diesem Ausmaß auszubauen.

Besonderer Dank geht auch an meinen Betreuer Dr. Gerald Pilz für seine fachliche Betreuung und große Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit, sowie für eine langjährige gute und lehrreiche Zusammenarbeit.

Zusätzlich möchte ich mich bei Jürgen Grosser für seine Hilfe bei der Durchführung der Zugversuche bedanken, die maßgeblich zum Gelingen dieser Masterarbeit beigetragen haben.

Ich danke auch besonders meinem guten Freund, Walter Zemrosser, der mich bei der Verfassung dieser Arbeit unterstützte.

Besonderer Dank gebührt meiner Familie, die mich über die gesamte Studienzeit unterstützt und mir diese Ausbildung sowie persönliche Entwicklung in dieser Zeit ermöglicht hat.

Außerdem danke ich meinen Freunden, die mir während der Erstellung dieser Arbeit zu Seite standen und die nötige Motivation lieferten.

KURZFASSUNG

Polyamidwerkstoffe zählen aufgrund ihrer hohen Festigkeit, der guten Formbeständigkeit in Wärme und des hohen Verschleißwiderstandes zu den am meisten verwendeten Werkstoffen in der Gruppe der technischen Kunststoffe. Bei der Verwendung von Polyamiden ist jedoch die stark ausgeprägte Wasseraufnahme zu beachten, da diese einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs hat. Ziel dieser Arbeit ist es, eine umfassende Analyse des zeit- und temperaturabhängigen Verhaltens für ein unverstärktes und ein 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 in verschiedenen Werkstoffzuständen (trocken, feucht, nass) durchzuführen. Die Konditionierung für den feuchten Materialzustand wurde gemäß ISO 1110 bei 62 % r. F. und 70 °C durchgeführt. Die Konditionierung für den nassen Zustand erfolgte in einem Wasserbad bei 70 °C.

Für die Charakterisierung der temperatur- und frequenzabhängigen Eigenschaften wurden DMA-Versuche bei unterschiedlichen Frequenzen durchgeführt. Die Verschiebung der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Prüffrequenz erlaubt dabei die Bestimmung der Aktivierungsenergie für den Haupterweichungsbereich. Für die Charakterisierung des Langzeitverformungsverhaltens unter konstanter Belastung wurden Kriechversuche nach der Stepped-Isothermal Method (SIM) durchgeführt. Dazu wurden Kriechversuche bei unterschiedlichen Prüftemperaturen im Bereich von 30 °C bis 80 °C mit stufenweiser Temperaturerhöhung durchgeführt und die Kriechverformungskurve gemessen. Mittels Zeit-Temperaturverschiebung der isothermen Kurvensegmente erfolgte die Erstellung der entsprechenden Masterkurve für das Kriechverhalten über den anwendungsrelevanten Langzeitbereich. Die Horizontalverschiebung erfolgte mittels Arrhenius-Ansatz nach Maßgabe der in der DMA bestimmten Aktivierungsenergien für den Glasübergang. Bedingt durch die spezifische Auswertemethodik der SIM sowie spannungsbedingter Einflüsse war zur Erstellung der Masterkurven für den feuchten Materialzustand ein zusätzlicher vertikaler Verschiebungsanteil erforderlich. Generell wurden die Kriechversuche innerhalb beziehungsweise im Nahbereich des linear-viskoelastischen Bereiches bei Prüfspannungen von 2 und 4 MPa für den unverstärkten und den glasfaserverstärkten Werkstoff durchgeführt. Die Linearitätsgrenzen wurden für alle

Werkstoffzustände (trocken, feucht und nass) und Prüftemperaturen in Serien von Kurzzeitkriechversuchen bestimmt. Deutlich nichtlinear-viskoelastisches Verhalten konnte dabei schon ab geringen Lasten vor allem für den Feucht- und Nasszustand festgestellt werden.

Die Absolutwerte der resultierenden SIM-Masterkurven wiesen speziell bei steifen Prüfkörperzuständen (Trockenzustand und faserverstärkter Zustand) vor allem aufgrund der niedrigen Messgerätsteifigkeit im Vergleich zu der Prüfkörpersteifigkeit mitunter deutliche Abweichungen zu entsprechenden Datenblattangaben auf. Dennoch konnte mit der verwendeten SIM-Methode das Kriechverhalten der untersuchten Werkstoffzustände gut charakterisiert werden. So wurden für den Trockenzustand der Werkstoffe bei einer Referenztemperatur von 30 °C Modulabfälle von 75 % (PA6, unverstärkt) bzw. 45 % (PA-GF30) über eine Zeit von 50 Jahren bestimmt. Die entsprechenden SIM-Masterkurven für den Feuchtzustand ergaben Modulabfälle von 43 % (PA6, unverstärkt) bzw. 32 % (PA-GF30) über denselben Zeitbereich. Der Vergleich der SIM-Masterkurven mit ebenfalls durchgeführten konventionellen Langzeit-Kriechversuchen zeigte insbesondere für den Feuchtzustand eine sehr gute Übereinstimmung der Kriechmodulverläufe. Für den nassen Materialzustand war es auf Grund der hohen Wärmekapazität des Wassers und den entsprechend langen Heizzeiten nicht möglich, SIM-Versuche durchzuführen. Mit der Durchführung konventioneller Kriechversuche im Wasserbad bei unterschiedlichen Temperaturen konnten mittels Zeit-Temperaturverschiebung dennoch aussagekräftige Masterkurven erstellt werden.

Generell zeigte sich die SIM-Methode unter Berücksichtigung gerätetechnischer Limitationen vor allem hinsichtlich der Prüfkörpersteifigkeit als gut geeignet, das Langzeitkriechverhalten zu charakterisieren. Der signifikante Einfluss des Feuchtigkeitsgehaltes auf das Kriechverhalten der untersuchten Polyamidwerkstoffe konnte gezeigt werden.

ABSTRACT

Due to their high strength, good dimensional stability under heat and high wear resistance, polyamide materials are among the most widely used materials in the group of engineering plastics. However, when using polyamides, the strongly pronounced water absorption must be considered, as this has a major influence on the mechanical properties of the material. The aim of this work is to perform a comprehensive analysis of the time- and temperature-dependent behavior for an unreinforced and a 30% glass-fiber-reinforced polyamide 6 in different material conditions (dry, humid, wet). Conditioning for the wet material state was carried out according to ISO 1110 at 62 % RH and 70 °C. Conditioning for the wet state was carried out in a water bath at 70 °C.

DMA tests at different frequencies were performed to characterize the temperature and frequency dependent properties. The shift of the glass transition temperature as a function of the test frequency allows the determination of the activation energy for the main softening range. For the characterization of the long-term deformation behavior under constant load, creep tests were carried out according to the Stepped-Isothermal Method (SIM). For this purpose, creep tests were performed at different test temperatures in the range of 30 °C to 80 °C, with stepwise temperature increase, and the creep-deformation curve was measured. By means of time-temperature shifting of the isothermal curve segments, the corresponding master curve for the creep behavior was generated over the application-relevant long-term range. The horizontal displacement was calculated using the Arrhenius approach according to the activation energies determined in the DMA for the glass transition. Due to the specific evaluation methodology of the SIM as well as material- and stress-related influences, an additional vertical displacement component was required to generate the master curves for the humid material state. In general, the creep tests were performed within or close to the linear viscoelastic range at test stresses of 2 and 4 MPa for the unreinforced and the glass fiber reinforced material. Linearity limits were determined for all material conditions (dry, humid, and wet) and test temperatures in series of short-term creep tests. Clearly nonlinear viscoelastic behavior was found from low loads, especially for the humid and wet states.

The absolute values of the resulting SIM master curves sometimes showed significant deviations from the corresponding data sheet specifications, especially for stiff specimen states (dry state and fiber-reinforced state), mainly due to equipment limitations. Nevertheless, the creep behavior of the investigated material states could be well characterized with the SIM method used. For example, modulus drops of 75 % (PA6, unreinforced) and 45 % (PA-GF30) were determined for the dry state of the materials at a reference temperature of 30 °C over a period of 50 years. The corresponding SIM master curves for the wet state gave modulus drops of 43 % (PA6, unreinforced) and 32 % (PA-GF30), respectively, over this time range. Comparison of the SIM master curves with conventional long-term creep tests also performed showed very good agreement between the creep modulus curves, especially for the humid condition. For the wet material state, it was not possible to perform SIM tests due to the high heat capacity of the water and the corresponding long heating times. Nevertheless, by performing conventional creep tests in a water bath at different temperatures, meaningful master curves could be obtained by means of time-temperature shifting.

In general, the SIM method proved to be well suited for characterizing long-term creep behavior, considering equipment limitations, especially with regard to specimen stiffness. The significant influence of the moisture content on the creep behavior of the polyamide materials investigated was demonstrated.

Inhalt

BILDERVERZEICHNIS	9
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	18
2 GRUNDLAGEN.....	21
2.1 Struktur und Eigenschaften von Polyamid 6	21
2.1.1 Chemischer und morphologischer Aufbau.....	21
2.1.2 Wasseraufnahmeverhalten	22
2.1.3 Thermomechanische Eigenschaften	26
2.1.4 Thermische Längenänderung	30
2.2 Verarbeitungseigenschaften.....	32
2.3 Viskoelastisches Werkstoffverhalten.....	34
2.3.1 Kriechverhalten von teilkristallinen Kunststoffen	36
2.3.2 Lineare Viskoelastizität	38
2.4 Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip.....	40
2.4.1 Kriechmodul-Masterkurve.....	43
2.4.2 Ermittlung der Aktivierungsenergie aus der DMA	44
2.5 Stepped-Isothermal Method (SIM).....	46
3 EXPERIMENTELLES	49
3.1 Werkstoff und Prüfkörpervorbereitung	49
3.1.1 Prüfkörperkonditionierung.....	50
3.2 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)	51
3.3 Bestimmung des linear viskoelastischen Bereichs	53
3.4 SIM-Versuche	54
3.5 Kriechversuche in Immersion	55
3.6 Langzeit Kriechversuche	56

4	ERGEBNISSE	57
4.1	Wasseraufnahmeverhalten	57
4.2	Dynamisch-mechanische Eigenschaften und Aktivierungsenergie	59
4.3	Grenzen des linear viskoelastischen Bereichs	66
4.4	SIM-Deformationsverhalten	72
4.5	Auswertung der SIM-Messdaten	76
4.6	Zeit-Temperaturverschiebung für den nassen Materialzustand	85
4.7	Vergleich Langzeit Kriechkurven zu SIM-Masterkurven	89
5	ZUSAMMENFASSUNG, SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK	95
6	LITERATURVERZEICHNIS	100
7	ANHANG	102
	Anhang 1:	102
	Anhang 2:	104
	Anhang 3:	107
	Anhang 4:	109
	Anhang 5:	111
	Anhang 6:	113

BILDERVERZEICHNIS

Abbildung 1: Molekulare Struktur von Polyamid 6 (links) und Polyamid 66 (rechts) (Elsner et al., 2008).....	22
Abbildung 2: Wasseraufnahme von a: unverstärktem PA 6 und b: PA 6 mit 30 % Glasfaserverstärkung in Abhängigkeit der Lagerzeit und den Konditionierbedingungen bei einer Schichtdicke von 2 mm (Alewelt et al., 1998).....	24
Abbildung 3: Wasserabgabe von PA6 in Normklima nach A: 5 Tagen und B: 4 Tagen in Wasser bei 80 °C (Alewelt et al., 1998)	25
Abbildung 4: Schubmodul und Verlustfaktor als Funktion der Temperatur für trockenes Polyamid 6 bei 1 Hz nach BASF (Alewelt et al., 1998).....	26
Abbildung 5: Schubmodul und Verlustfaktor von Polyamid 6 über die Temperatur für verschiedene Feuchtezustände a: trocken, b: 3,5 % Wasser, c: 10 % Wasser (Alewelt et al., 1998).....	28
Abbildung 6: Schubmodul über Temperatur für verschieden verstärktes trockenes Polyamid 6. a: unverstärkt, b: 30 % Mineral, c: 15% Glasfaser, d: 30 % Glasfaser, e: 50 % Glasfaser (Alewelt et al., 1998)	29
Abbildung 7: E-Modul in Abhängigkeit der Temperatur im trockenen Zustand für a: PA 66 30 % Glasfaser, b: PA 6 30 % Glasfaser, c: PA 66 unverstärkt, d: PA 6 unverstärkt (Alewelt et al., 1998).....	30
Abbildung 8: Relative Längenänderung in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Polyamide (Alewelt et al., 1998)	31
Abbildung 9: Dimensionsänderung in Abhängigkeit der relative Feucht für verschiedene Polyamide (Kohan, 1996)	32
Abbildung 10: Füllbild einer spritzgegossenen Platte (Jaroschek, 2008)	34
Abbildung 11: Schematische Darstellung eines a) Relaxationsversuchs bzw. b) Kriechversuchs (Grellmann u. Seidler, 2011)	35

Abbildung 12: Vier-Parameter-Modell zur Darstellung des Langzeitdeformationsverhaltens von Kunststoffen mittels Feder- und Dämpfungselementen (Rösler et al., 2012)	36
Abbildung 13: Zug-Kriechmodulkurven für PA6 für verschiedenen Lasten bei a: Normklima 23 °C und 50 % rel. F. und b: 100 °C (Alewelt et al., 1998).....	37
Abbildung 14: Kriechkurven unter den konstanten Spannungen σ_0 , $2 \cdot \sigma_0$ und $3 \cdot \sigma_0$ innerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs (Schwarzl, 1990)	39
Abbildung 15: Ermittlung des linear-viskoelastischen Bereichs mittels Kriechversuche bei verschiedenen Spannungen (Schwarzl, 1990).....	40
Abbildung 16: Schematische Darstellung der Anwendung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips für die Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ bei zwei unterschiedlichen Temperaturen durch Verwendung des horizontalen Verschiebungsfaktors a_T (Ward u. Sweeney, 2004)	41
Abbildung 17: Erstellung einer Kriechmodul-Masterkurven aus mehreren einzelnen Kriechmodulkurven gemessen bei unterschiedlichen Temperaturen für eine Zeit t (Yian et al., 2015)	44
Abbildung 18: Darstellung $\ln f$ über $1000/T_g$ zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für carbonfaser-verstärktes Epoxidsystem (Goertzen u. Kessler, 2007)	46
Abbildung 19: Prinzip der Auswertung eines SIM-Versuchs: a) Abzug der Wärmeausdehnung der rohen Dehnungskurven, b) Ermittlung der virtuellen Startzeiten, c) neue Skalierung der einzelnen Kurven, d) horizontale Verschiebung gemäß dem Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip (Achereiner et al., 2013).....	48
Abbildung 20: Prüfkörpergeometrien der Schulterstäbe für die durchgeführten Messungen. Maße in Millimeter. Die Länge des gekürzten Prüfkörpers ist mit strichlierter Linie gekennzeichnet und bemaßt.	50
Abbildung 21: Messgerät Anton Paar GmbH MCR 702 MultiDrive	52
Abbildung 22: Eingespannter Prüfkörper in der Zugeinspannvorrichtung der MCR 702... ..	52
Abbildung 23: Spannungsverlauf zum Versuch zu der Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereichs	53

Abbildung 24: Temperaturverlauf der SIM-Messungen	54
Abbildung 25: Messaufbau am DMA-Gerät Typ MCR 702: Geöffnete Heizzelle CTD 600 mit der Immersionszelle und eingespannten Prüfkörper	55
Abbildung 26: Prüfaufbau Kriechversuch in der Temperierkammer für die Instron 4505. 56	
Abbildung 27: Wasseraufnahme dargestellt über die Zeit gemäß ISO 1110 bei 70 °C und 62 % rel. F. für a) unverstärktes und b) 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes	57
Abbildung 28: Wasseraufnahme über die Zeit bei Auslagerung in Wasser bei 70 °C für a) unverstärktes und b) 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes	58
Abbildung 29: Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Torsionsbeanspruchung bei unterschiedlichen Frequenzen für unverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand.....	60
Abbildung 30: Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Torsionsbeanspruchung bei unterschiedlichen Frequenzen für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand.....	60
Abbildung 31: Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Torsionsbeanspruchung bei unterschiedlichen Frequenzen für unverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand.....	61
Abbildung 32: Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Torsionsbeanspruchung bei unterschiedlichen Frequenzen für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand.....	62
Abbildung 33: Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Torsionsbeanspruchung bei unterschiedlichen Frequenzen für unverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand.	63
Abbildung 34: Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Torsionsbeanspruchung bei unterschiedlichen Frequenzen für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand.	63

- Abbildung 35:** Arrhenius Diagramm zur Lage der Glasübergangstemperatur $1/T_g$ in Abhängigkeit der Prüffrequenz $\ln(f)$ zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für trockenes unverstärktes Polyamid 6 65
- Abbildung 36:** Kriechmodulverlauf über eine Zeit von 6 Sekunden für Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 30 °C..... 66
- Abbildung 37:** Kriechmodulverlauf über eine Zeit von 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 30 °C..... 68
- Abbildung 38:** Kriechmodulverlauf über eine Zeit von 6 Sekunden für unverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, und 3,5 MPa bei einer Temperatur von 30 °C..... 69
- Abbildung 39:** Kriechmodulverlauf über eine Zeit von 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa bei einer Temperatur von 30 °C 69
- Abbildung 40:** Kriechmodulverlauf über eine Zeit von 6 Sekunden für unverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa bei einer Temperatur von 30 °C..... 71
- Abbildung 41:** Kriechmodulverlauf über eine Zeit von 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa bei einer Temperatur von 30 °C 71
- Abbildung 42:** SIM-Messkurven zur zeitabhängigen Prüfkörperdeformation bei den Dehnspannungen 0 und 2 MPa für trockenes unverstärktes Polyamid 6 im Temperaturbereich von 30 bis 80 °C..... 72
- Abbildung 43:** SIM-Messkurven zur zeitabhängigen Prüfkörperdeformation bei den Dehnspannungen 0 und 4 MPa für trockenes 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im Temperaturbereich von 30 bis 80 °C..... 73

- Abbildung 44:** SIM-Messkurven zur zeitabhängigen Prüfkörperdeformation bei den Dehnspannungen 0 und 2 MPa für feuchtes unverstärktes Polyamid 6 im Temperaturbereich von 30 bis 70 °C..... 74
- Abbildung 45:** SIM-Messkurven zur zeitabhängigen Prüfkörperdeformation bei den Dehnspannungen 0 und 4 MPa für feuchtes 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im Temperaturbereich von 30 bis 70 °C..... 75
- Abbildung 46:** SIM-Messkurven zur zeitabhängigen Prüfkörperdeformation bei Dehnspannungen von 2 MPa und 0 MPa sowie SIM-Messkurve bei 2 MPa nach Abzug der 0 MPa Kurve mit entsprechendem Temperaturverlauf 77
- Abbildung 47:** Ermittlung der virtuellen Startzeit eines Kurvensegmentes 77
- Abbildung 48:** Langzeit Extrapolation des Kriechverhaltens durch horizontal Verschiebung der Kriechkurven gemäß Zeit-Temperaturverschiebung 78
- Abbildung 49:** SIM-Masterkurven für die Dehnung von unverstärktem Polyamid 6 im trockenen Zustand bei einer Belastung von 2 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C 79
- Abbildung 50:** SIM-Masterkurven für den Kriechmodul von unverstärktem Polyamid 6 im trockenen Zustand bei einer Belastung von 2 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C 79
- Abbildung 51:** SIM-Masterkurven für die Dehnung von 30 % glasfaserverstärktem Polyamid 6 im trockenen Zustand bei einer Belastung von 4 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C..... 81
- Abbildung 52:** SIM-Masterkurven für den Kriechmodul von 30 % glasfaserverstärktem Polyamid 6 im trockenen Zustand bei einer Belastung von 4 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C..... 81
- Abbildung 53:** Vertikale Verschiebung zur Generierung der Masterkurve für unverstärktes Polyamid 6 im feuchten Materialzustand 82

Abbildung 54: SIM-Masterkurven für die Dehnung von unverstärktem Polyamid 6 im feuchten Zustand bei einer Belastung von 2 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C	83
Abbildung 55: SIM-Masterkurven für den Kriechmodul von unverstärktem Polyamid 6 im feuchten Zustand bei einer Belastung von 2 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C	83
Abbildung 56: SIM-Masterkurven für die Dehnung von 30 % glasfaserverstärktem Polyamid 6 im feuchten Zustand bei einer Belastung von 4 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C.....	84
Abbildung 57: SIM-Masterkurven für den Kriechmodul von 30 % glasfaserverstärktem Polyamid 6 im feuchten Zustand bei einer Belastung von 4 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C.....	84
Abbildung 58: Rohe Kriechkurven von Polyamid 6 im nassen Materialzustand in Immersion bei verschiedenen Temperaturen von 30 bis 70 °C	85
Abbildung 59: Temperaturverlauf des Kriechversuchs für unverstärktes Polyamid 6 in Immersion.....	86
Abbildung 60: Konstruktion der Kriechdehnungsmasterkurve mittels des Zeit-Temperaturverschiebungsprinzips aus den rohen Kriechkurven des unverstärkten Polyamids.....	87
Abbildung 61: Masterkurve für a) die Dehnung und b) den Kriechmodul von unverstärktem Polyamid 6 im nassen Zustand bei einer Belastung von 2 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C.....	88
Abbildung 62: Masterkurve für a) die Dehnung und b) den Kriechmodul von 30 % glasfaserverstärktem Polyamid 6 im nassen Zustand bei einer Belastung von 4 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C.....	89
Abbildung 63: Vergleich der Langzeitkriechkurve aus konventioneller Messung mit der a) SIM-Dehnungsmasterkurve und b) SIM- Kriechmodulmasterkurve für unverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei einer Referenztemperatur von 30 °C	90

- Abbildung 64:** Vergleich der Langzeitkriechkurve zu der a) SIM-Dehnungsmasterkurve und b) SIM- Kriechmodulmasterkurve für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei einer Referenztemperatur von 30 °C..... 92
- Abbildung 65:** Vergleich der Langzeitkriechkurve zu der a) SIM-Dehnungsmasterkurve und b) SIM- Kriechmodulmasterkurve für unverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand 93
- Abbildung 66:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 40 °C..... 102
- Abbildung 67:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 50 °C..... 102
- Abbildung 68:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 60 °C..... 103
- Abbildung 69:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 70 °C..... 103
- Abbildung 70:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 80 °C..... 104
- Abbildung 71:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 40 °C..... 104
- Abbildung 72:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 50 °C..... 105
- Abbildung 73:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 60 °C..... 105
- Abbildung 74:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 70 °C..... 106

- Abbildung 75:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 80 °C..... 106
- Abbildung 76:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für unverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2 und 3 MPa und einer Temperatur von 40 °C 107
- Abbildung 77:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für unverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2 und 3 MPa und einer Temperatur von 50 °C 107
- Abbildung 78:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für unverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2 und 3 MPa und einer Temperatur von 60 °C 108
- Abbildung 79:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2 und 3 MPa und einer Temperatur von 70 °C..... 108
- Abbildung 80:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 40 °C..... 109
- Abbildung 81:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 50 °C..... 109
- Abbildung 82:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 60 °C..... 110
- Abbildung 83:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 70 °C..... 110

- Abbildung 84:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 80 °C..... 111
- Abbildung 85:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für unverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 40 °C 111
- Abbildung 86:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für unverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 50 °C 112
- Abbildung 87:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für unverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 60 °C 112
- Abbildung 88:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für unverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 70 °C 113
- Abbildung 89:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 40 °C..... 113
- Abbildung 90:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 50 °C 114
- Abbildung 91:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 60 °C 114
- Abbildung 92:** Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 70 °C 114

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Kunststoffe weisen im Vergleich zu metallischen und keramischen Werkstoffen eine starke Abhängigkeit ihrer mechanischen Eigenschaften von Zeit und Temperatur auf. Diese starke Abhängigkeit ist das Resultat des viskoelastischen Verformungsverhaltens von Polymeren (Nielson u. Landel, 1994). Für die anwendungstechnische Konstruktion und Auslegung ist fundiertes Wissen über dieses Verhalten notwendig, um die Funktionsfähigkeit der Bauteile garantieren zu können (Erhard, 2006).

Polyamidwerkstoffe zählen aufgrund ihrer hohen Festigkeit, guten Formbeständigkeit in Wärme und hohen Verschleißwiderstand zu den am meisten verwendeten Werkstoffen in der Gruppe der technischen Kunststoffe (Elsner et al., 2008). Zu den Anwendungsbereichen zählt der Automobilbau, der Elektronik- und der Konsumgütersektor. Häufig werden Polyamide mit Glasfasern verstärkt, um eine höhere Steifigkeit und eine erhöhte Belastbarkeit bei hohen Temperaturen zu erreichen (Alewelt et al., 1998). Bei der Anwendung von Polyamiden ist besonders die ausgeprägte Wasseraufnahme zu beachten, da diese einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Materials hat. Daher muss bei der Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften darauf geachtet werden, dass die Prüfkörper sich in einem Zustand befinden, der dem in der Anwendung entspricht (Elsner et al., 2008).

Für die Charakterisierung des viskoelastischen Verformungsverhaltens stehen eine Reihe von Prüfmethoden zur Verfügung. Für die Ermittlung des Langzeitdeformationsverhalten von Kunststoffen werden Kriechversuche durchgeführt. Unter konstanter Last wird dabei über einen langen Zeitbereich die Dehnung des Materials beobachtet (Erhard, 2006). Da die Einsatzzeiten von Bauteilen in Strukturanwendungen mehrere Jahrzehnte betragen können, ist es nicht möglich entsprechende Langzeitversuche durchzuführen, wenn ein neues Produkt schnell auf den Markt gebracht werden soll. Um dennoch eine Funktionsfähigkeit für eine lange Einsatzzeit garantieren zu können, wird auf beschleunigte Prüfmethoden zurückgegriffen. Hierfür gibt es verschiedene Ansätze, die auf Basis des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips durchgeführt werden (Dealy u. Plazek, 2009; Ferry, 1980; Schwarzl, 1990).

Eine effiziente Variante dieses Verfahrens ist die Stepped Isothermal Method (SIM), die für Fasern und Geomembranen verwendet wird und auch genormt ist (ASTM D 6992 - 16). Im Gegensatz zu der klassischen Anwendung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips verwendet die SIM nur einen Prüfkörper, der bei verschiedenen Temperaturschritten mit einer konstanten Spannung belastet wird. Aus diesem Versuch können unabhängige Kriechkurven gebildet werden, die dann in einem weiteren Schritt gemäß dem Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip verschoben werden können, um eine Masterkurve zu bilden. Die SIM weist hierbei möglicherweise einige Probleme bei der Anwendung für Thermoplaste und größere Prüfkörpergeometrien auf. Durch die größere Prüfkörpergeometrie ist eine schnelle und gleichmäßige Durchwärmung des Prüfkörpers nur schwer zu erreichen. Zusätzlich können durch die erhöhte Temperatur des stufenweisen Aufheizprozesses morphologische Veränderungen im Werkstoff während des Versuchsablaufs verursacht werden, die zu einer eingeschränkten Anwendbarkeit der Methode führen können (Achereiner et al., 2013).

Für die Charakterisierung der temperatur- und frequenzabhängigen mechanischen Eigenschaften werden DMA Versuche durchgeführt. Dabei wird ein Prüfkörper mit einer sinusförmigen Last dynamisch belastet, während der Prüfkörper mit einer konstanter Heizrate erwärmt wird. Diese Versuche liefern Informationen über die Steifigkeit in Abhängigkeit der Temperatur eines Materials sowie die thermischen Übergangsbereiche (Ehrenstein, et al., 2004). Zusätzlich kann bei der Durchführung derartiger Messungen bei unterschiedlichen Frequenzen neben der Temperaturabhängigkeit auch der Zeiteinfluss auf das Werkstoffverhalten untersucht werden. Dies ermöglicht die Bestimmung der Aktivierungsenergie zu Grunde liegender Relaxationsprozesse, deren Zeit- und Temperaturlage insbesondere bei teilkristallinen Kunststoffen, gemäß eines Arrhenius Ansatzes beschrieben werden kann (van Krevelen & Nijenhuis, 2009). Diese Methode wurde bereits für andere teilkristalline Materialien angewendet (Pagacz et al., 2015; Kopal et al., 2018).

Ziel dieser Arbeit ist es, das zeit- und temperaturabhängige mechanische Verhalten eines Polyamidwerkstoffes mit und ohne Glasfaserverstärkung für drei unterschiedliche Werkstoffzustände (trocken, feucht und nass) zu untersuchen. Dafür werden DMA Versuche bei unterschiedlichen Frequenzen für einen anwendungsrelevanten

Temperaturbereich durchgeführt. Aus diesen Messungen wird die Aktivierungsenergie des Glasüberganges mittels eines Arrhenius Ansatzes bestimmt. Weiters werden SIM-Messungen durchgeführt, um das Langzeitdeformationsverhalten der Werkstoffe zu ermitteln. Die dabei verwendete horizontale Verschiebung wird aus der Aktivierungsenergie, die mittels der DMA Messungen bestimmt wird, berechnet. Die SIM-Versuche werden unter den jeweiligen relevanten Umgebungsbedingungen gemessen. Für den feuchten Materialzustand werden die Messungen in kontrollierter Luftfeuchtigkeit und für den nassen Materialzustand in Wasser durchgeführt. Letztlich wird die Aussagekraft der SIM-Masterkurven für das Kriechverhalten überprüft in dem diese mit zusätzlich gemessenen konventionellen Kriechversuchen verglichen werden.

2 GRUNDLAGEN

2.1 Struktur und Eigenschaften von Polyamid 6

2.1.1 Chemischer und morphologischer Aufbau

Polyamid 6 zählt zu den teilkristallinen aliphatischen Polyamiden. Diese thermoplastischen Polymere bestehen aus Carbonsäureamidgruppen, die durch aliphatische Grundbausteine miteinander verbunden sind. Grundsätzlich sind für aliphatische Polyamide im Allgemeinen drei verschiedene Herstellungsverfahren von technischer und wirtschaftlicher Bedeutung (Elsner et al., 2008):

- Polykondensation aus zwei Ausgangsstoffen, den Diaminen und Dicarbonsäuren (Bsp. Polyamid 66)
- Polykondensation von Aminosäuren (Bsp. Polyamid 11)
- Ringöffnung und darauffolgende Polymerisation von Lactamen entweder bei Anwesenheit von Wasser oder bei Abwesenheit von Wasser mittels anionischer oder kationischer Polymerisation (Bsp. Polyamid 6)

Polyamid 6 wird aus dem Monomer ϵ -Caprolactam hergestellt, während das Polyamid 66 aus den zwei Monomeren Hexamethyldiamin und Adipinsäure erzeugt wird. Beide Polymere besitzen die selbe Summenformel $(C_6H_{11}ON)_n$, unterscheiden sich jedoch in ihrem strukturellen Aufbau. Die Amidgruppen benachbarter Molekülabschnitte liegen bei Polyamid 66 zum Unterschied von Polyamid 6 stets so gegenüber, dass sich ohne Deformation der Moleküle eine Wasserstoffbrücke bilden kann. Dies führt zu einer höheren Schmelztemperatur und einer geringeren Wasseraufnahme von Polyamid 66 verglichen zu Polyamid 6 (Alewelt et al., 1998). Die unterschiedliche Struktur von Polyamid 6 und Polyamid 66 ist in Abbildung 1 dargestellt.

Abhängig von der molekularen Struktur sind Thermoplaste in der Lage, neben dem Zustand größter Unordnung (amorpher Zustand), auch geordnete (kristalline) Strukturen anzunehmen. Diese geordneten Zustände werden bei teilkristallinen Kunststoffen schon in der Schmelze vermutet und dienen bei Abkühlung als Keime für die Kristallisation. Die

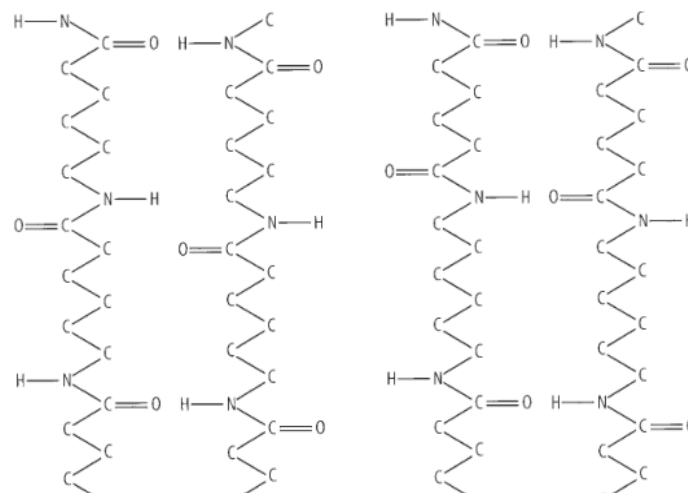


Abbildung 1: Molekulare Struktur von Polyamid 6 (links) und Polyamid 66 (rechts) (Elsner et al., 2008)

Fähigkeit geordnete Zustände anzunehmen ist vor allem bei linearen Makromolekülen ohne oder mit regelmäßig angeordneten, nicht zu großen Substituenten, zu finden. Neben den geordneten Zuständen sind in diesen Kunststoffen auch amorphe, ungeordnete Bereiche zu finden, weswegen man sie auch als teilkristallin bezeichnet. Die Fähigkeit des Materials geordnete Strukturen auszubilden ist neben dem chemischen Aufbau auch abhängig von verschiedenen Verarbeitungsbedingungen (Elsner et al., 2008).

2.1.2 Wasseraufnahmeverhalten

Eine charakteristische Eigenschaft von teilkristallinen Polyamiden ist die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Carbonamidgruppen verschiedener Polymerketten. Die Carbonamidgruppen sind auch für eine zweite wesentliche Eigenschaft von Polyamiden verantwortlich, nämlich die Wasseraufnahme. Der Gleichgewichtswassergehalt ist für jedes Polyamid eine spezifische Größe, die vor allem von dem Verhältnis der Carbonamidgruppen zu den CH₂-Gruppen und von den Umgebungsbedingungen abhängt. Mit der Wasseraufnahme ist auch eine Volumenzunahme zu beobachten, die für die Auslegung von Bauteilen berücksichtigt werden muss. Außerdem ist mit Wasseraufnahme auch eine Änderung der mechanischen Eigenschaften zu beobachten. Wasser wirkt im Polymer als Weichmacher, so ist mit höherem Wassergehalt eine Erhöhung der Zähigkeit, eine Verringerung der Festigkeit und Steifigkeit zusammen mit einer Verringerung der Glasübergangstemperatur zu beobachten (Kohan, 1996).

Wenn trockenes Polyamid in feuchter Umgebung oder in Wasser gelagert wird, ist ein Diffundieren der Wassermoleküle in die amorphen Bereiche zu beobachten, da nur hier Kettenabstände vorliegen, die groß genug sind, um ein Eindringen der Wassermoleküle zuzulassen. Als Folge daraus wird ein Teil der Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Polymerketten abgelöst, die dann durch die Wassermoleküle abgesättigt werden. Die Anzahl freier Amidgruppen im Polymer ist dabei bestimmend für das Ausmaß der Wasseraufnahme.

Wasseraufnahme kann so lange erfolgen, wie freie Carbonamidgruppen, die mit Wasser um die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindung konkurrieren, vorhanden sind.

Bei der Wasseraufnahme von Polyamiden sind folgende Eigenschaften zu beobachten:

- Polyamide nehmen aus der Umgebung Feuchtigkeit bzw. Wasser so lange auf, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist.
- Die Sättigungskonzentration von Wasser im Polyamid hängt vor allem von dem Feuchtegehalt der Umgebung und nur im geringen Maß von der Temperatur ab. Dies ist auch bei einer Lagerung in Wasser zu beobachten.
- Mit steigender Kristallinität ist eine Verringerung der Sättigungskonzentration sowie auch eine Abnahme der Aufnahmegeschwindigkeit zu erkennen.
- Wasseraufnahme kann zu einer Nachkristallisation führen.
- Jedes Additiv verringert die Sättigungskonzentration und die Aufnahmegeschwindigkeit, sofern das Additiv selbst kein Wasser aufnimmt.

Die Wasseraufnahme von Polyamid verläuft asymptotisch bis zu einem Grenzwert, der Sättigungskonzentration bei gegebener Temperatur und relativer Feuchtigkeit. In Abbildung 2 ist die Wasseraufnahme bis zu 200 Tagen für ungefülltes PA 6 und mit 30 % Glasfaser gefülltes PA 6 bei Lagerung in Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen und in Normklima (23 °C und 50 % relative Feuchte) dargestellt.

Hierbei ist erkennbar, dass die Wasseraufnahme in Wasser sehr viel schneller abläuft im Vergleich zu der Lagerung in Normklima (NK) und wie sehr eine Erhöhung der Temperatur diesen Prozess beschleunigt. Außerdem ist, wie schon zuvor erwähnt, eine niedrigere Sättigungskonzentration bei der glasfaserverstärkten Type erkennbar im Vergleich zu der unverstärkten Type, da die Glasfasern keinen Beitrag zur Wasseraufnahme leisten.

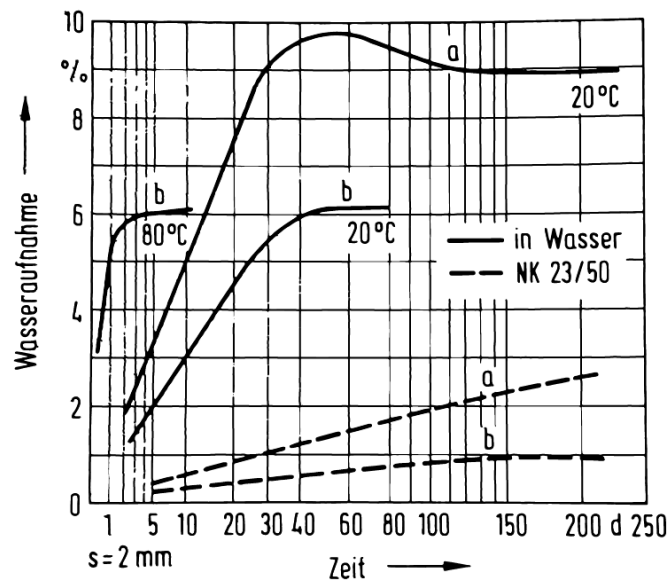


Abbildung 2: Wasseraufnahme von a: unverstärktem PA 6 und b: PA 6 mit 30 % Glasfaserverstärkung in Abhängigkeit der Lagerzeit und den Konditionierbedingungen bei einer Schichtdicke von 2 mm (Alewelt et al., 1998)

Bemerkenswert ist auch das Maximum, das bei der Lagerung des unverstärkten PA 6 bei 20 °C erkennbar ist. Dieses Maximum lässt sich durch einen vom Wasser initiierten Nachkristallisationseffekt erklären, verursacht durch die erhöhte Molekülbeweglichkeit der amorphen Bereiche bei Vorhandensein von Wasser. Die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme ist dabei höher als die der Nachkristallisation. Nach dem die Kristallisation abgeschlossen ist stellt sich ein niedrigerer Sättigungswert ein, verursacht durch den höheren Kristallisationsgrad.

Ebenso wie Wasser von Polyamiden aufgenommen werden kann, kann es auch wieder abgegeben werden. In Abbildung 3 ist dargestellt, wie sich das Gleichgewicht in Normklima von zuvor, über 4 und 5 Tage in Wasser bei 80 °C, ausgelagerte Prüfkörper über einen sehr langen Zeitraum einstellen. In der Praxis wird der Wassergehalt, der sich bei Lagerung in Normklima 23/50 einstellt, als Konditionierung bezeichnet, während der Wassergehalt, der sich bei Lagerung in Wasser einstellt, als Sättigung bezeichnet wird (Alewelt et al., 1998).

Da sich die mechanischen Eigenschaften von Polyamiden stark mit dem Wassergehalt ändern, ist es notwendig, Kennwerte zu verwenden, die den jeweiligen Zustand widerspiegeln. Um diese Kennwerte zu generieren, müssen die verwendeten Prüfkörper

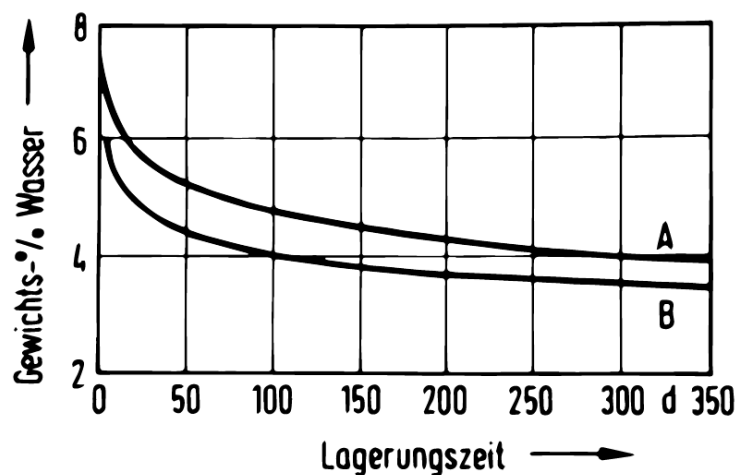


Abbildung 3: Wasserabgabe von PA6 in Normklima nach A: 5 Tagen und B: 4 Tagen in Wasser bei 80 °C (Alewelt et al., 1998)

sich im selben Zustand befinden wie das Material in der Anwendung. Aus diesem Grund ist die Prüfkörperauslagerung ein zentraler Aspekt bei der Prüfung von Polyamiden. Die Norm ISO 291 (Kunststoffe – Normklimare für Konditionierung und Prüfung) definiert aus diesem Grund zwei Normklimare, 23/50 (Temperatur in °C/ relative Luftfeuchtigkeit in %) für nicht tropische Länder und 27/65 für tropische Länder. Für die praktische Anwendung ist vor allem das Normklima 23/50 von Bedeutung (Jia u. Kagan, 2001).

Prüfkörper bei diesen Umgebungsbedingungen benötigen eine sehr lange Zeit, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen, daher sind beschleunigte Konditionierungsmethoden in der Praxis notwendig. Eine solche Methode für Polyamide ist in der Norm ÖNORM ISO EN 1110:2019 (Kunststoffe – Polyamide – Beschleunigte Konditionierung von Probekörpern) definiert. Diese verwendet eine Temperatur von 70 °C bei einer Luftfeuchtigkeit von 62 %. Die Prüfkörper werden so lange ausgelagert, bis ein Gleichgewichtszustand für den Wassergehalt erreicht ist. Dieser Gleichgewichtszustand entspricht dabei annähernd dem Zustand, der sich unter dem Normklima 23/50 einstellen würde. Neben der beschleunigten Wasseraufnahme wurde festgestellt, dass die Methode gemäß ISO EN 1110 auch zu einer „Überkonditionierung“ führen kann. Bei dieser Überkonditionierung wird mehr Wasser in das Material eingebracht, als normalerweise bei Normklima 23/50 auftreten würde (Jia u. Kagan, 2001).

Die Berechnung des Wassergehaltes c eines Prüfkörpers ist in der Norm ÖNORM ISO EN 62:2008 (Kunststoffe – Bestimmung der Wasseraufnahme) gegeben. Dabei wird folgende Formel verwendet:

$$c = \frac{m_2 - m_1}{m_1} * 100 \% \quad (2.2)$$

m_1 ... Masse des Prüfkörpers nach der ersten Trocknung und vor Beginn der Auslagerung (mg)

m_2 ... Masse des Prüfkörpers nach Beginn der Auslagerung (mg)

2.1.3 Thermomechanische Eigenschaften

Gute Informationen über das mechanische Verhalten in Abhängigkeit der Temperatur liefert die Darstellung des Schubmoduls und des mechanischen Verlustfaktors $\tan \delta$ über die Temperatur (Ehrenstein et al., 2004). In Abbildung 4 ist der Schubmodul und der Verlustfaktor von trockenem Polyamid 6 bei einer Prüffrequenz von 1 Hz dargestellt.

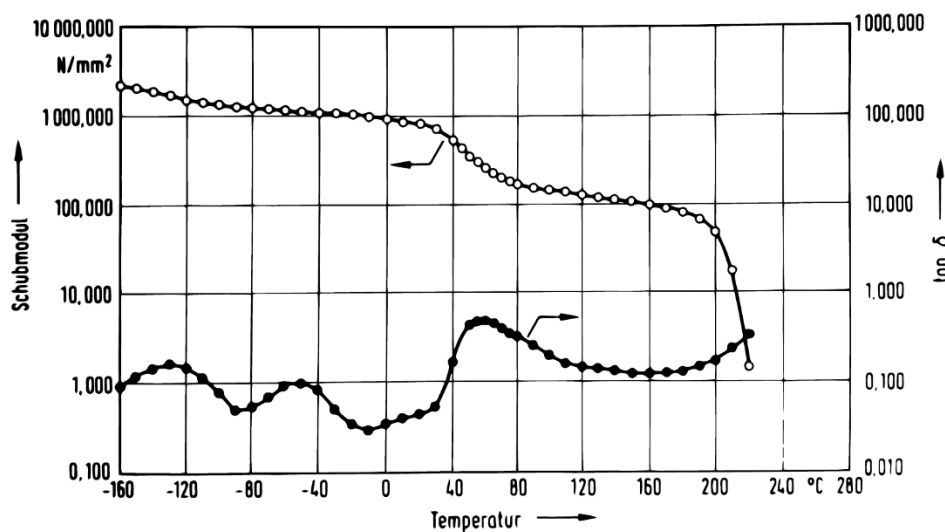


Abbildung 4: Schubmodul und Verlustfaktor als Funktion der Temperatur für trockenes Polyamid 6 bei 1 Hz nach BASF (Alewelt et al., 1998)

Bei der Betrachtung des Verlaufs des Verlustfaktors und dessen Maxima können 4 verschiedene Übergangstemperaturen erkannt werden: die Schmelztemperatur bei 220 °C, die Glasübergangstemperatur bei 60 °C, und zwei weitere Nebenrelaxationsprozesse bei -50 °C und -150 °C (Alewelt et al., 1998). Die γ -Relaxation, die bei -150 °C stattfindet, wird

verursacht durch Schwingungsbewegungen der Methylengruppen zwischen den Carbonamidgruppen. Die β -Relaxation bei -50 °C hängt mit der lokalen Bewegung von Carbonamidgruppen mit schwachen Wasserstoffbrücken zu Nachbarketten zusammen (Menezes et al., 2016).

Der Glasübergang stellt den Übergang vom energieelastischen in den entropieelastischen Zustand dar. Im Glasübergang sind die Hauptkettensegmente in amorpher Phase immer mehr in der Lage Umlagerungs- und Rotationsbewegungen durchzuführen, wodurch es zu einem Abfall des Moduls kommt. Unterhalb der Glasübergangstemperatur befinden sich die amorphen Bereiche in einem glasähnlichen Zustand, in dem keine umfassende Hauptkettenbeweglichkeit möglich ist. Das Ausmaß des Modulabfalls bei T_g hängt vom Kristallisationsgrad ab: je höher dieser ist, desto geringer ist der Abfall. Außerdem zeigen höher kristalline Polymere oberhalb der Glasübergangstemperatur eine geringere Kriechneigung als niedrig kristalline, verursacht durch den geringeren Anteil von beweglichen amorphen Bereichen innerhalb des Materials. Bei der Schmelztemperatur erfolgt das Schmelzen der kristallinen Bereiche, wodurch der Modul weiter sinkt und das Material letztlich fließfähig wird (Ehrenstein, 2011).

Die Nebenrelaxationsprozesse im Glaszustand sind verursacht durch räumlich begrenzte molekulare Beweglichkeiten kurzer Kettenabschnitte bzw. Änderungen der kristallinen Morphologie von Substituenten oder Seitenketten. Nebenrelaxationen haben verglichen mit dem Glasübergang im Allgemeinen nur einen geringen Einfluss auf den Speichermodul eines Werkstoffs (Grellmann u. Seidler, 2011).

Der starke Einfluss von Wasser auf die mechanischen Eigenschaften von Polyamid 6 ist vor allem bei der Betrachtung des Schubmoduls bei verschiedenen Feuchtegehalten erkennbar. In Abbildung 5 ist der Schubmodul und der Verlustfaktor für trockenes Polyamid 6, Polyamid 6 mit 3,5 % und Polyamid 6 mit 10 % Wasser von -50 °C bis 160 °C dargestellt. Hierbei ist erkennbar, dass sich die Glasübergangstemperatur von 60 °C bei trockenem Polyamid 6 auf -10 °C für den in Wasser gesättigten Zustand verschiebt (Alewelt et al., 1998).

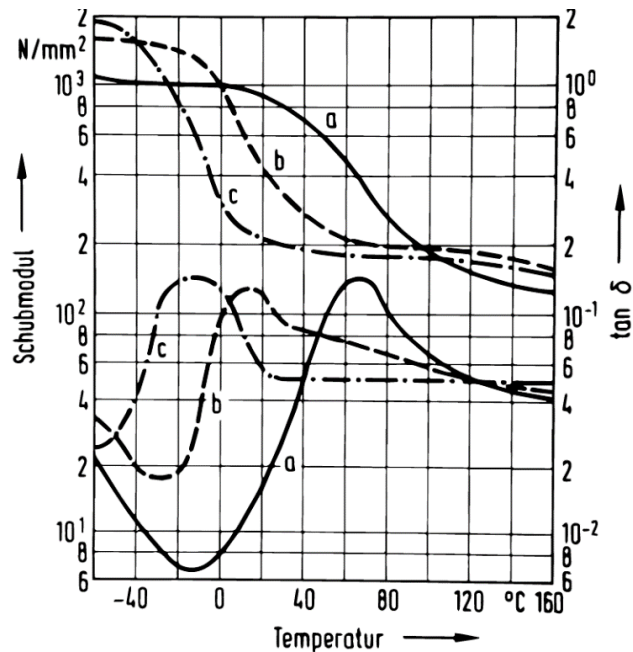


Abbildung 5: Schubmodul und Verlustfaktor von Polyamid 6 über die Temperatur für verschiedene Feuchtezustände a: trocken, b: 3,5 % Wasser, c: 10 % Wasser (Alewelt et al., 1998)

Eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur und der Nebenrelaxationsbereiche kann auch bei einer Änderung der Frequenz beobachtet werden. Mit steigender Frequenz verschieben sich die Übergangstemperaturen mit Ausnahme der Schmelztemperatur zu höheren Temperaturen, wodurch bei einer bestimmten Temperatur auch ein Anstieg des Moduls zu beobachten ist. Im Allgemeinen lässt sich die Zeit-Temperaturverschiebung viskoelastischer Kennwertfunktionen von teilkristallinen Kunststoffen gut mit einer Arrhenius Gleichung beschreiben (siehe Abschnitt 2.4 Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip).

Bei verstärktem Polyamid 6 liegt der Schubmodul bei höheren Werten im Vergleich zu ungefülltem Polyamid. Besonders deutlich ist dies zwischen Glasübergangs- und Schmelztemperatur zu beobachten. In Abbildung 6 ist der Schubmodul über die Temperatur für trockenes Polyamid 6 gefüllt mit verschiedenen Füll- und Verstärkungsstoffen dargestellt. Die Aufnahme von Wasser führt auch bei verstärktem Polyamid 6 zu einer Verschiebung der Glasübergangstemperaturen zu niedrigeren Werten, jedoch ist die Größe der Verschiebung geringer als bei unverstärktem Polyamid (Alewelt et al., 1998).

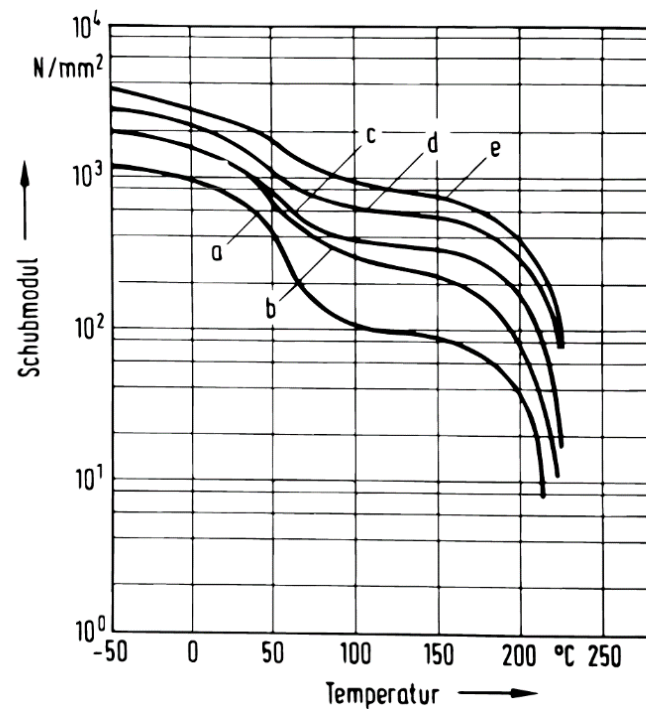


Abbildung 6: Schubmodul über Temperatur für verschieden verstärktes trockenes Polyamid 6. a: unverstärkt, b: 30 % Mineral, c: 15% Glasfaser, d: 30 % Glasfaser, e: 50 % Glasfaser (Alewelt et al., 1998)

Besonders wichtig für die Auslegung von Bauteilen ist der E-Modul der eingesetzten Werkstoffe. Trockenes unverstärktes Polyamid 6 bei 23 $^\circ\text{C}$ besitzt im Vergleich zu anderen Polymeren einen hohen E-Modul von etwa 3000 MPa und ist daher hart-elastisch, wenig verformbar und schlagempfindlich. Nach einer Konditionierung auf einen Wassergehalt von 3,18 % fällt dieser Wert bei Raumtemperatur auf etwa 1000 bis 1400 MPa ab.

Für Verwendung von glasfaserverstärkten Polyamid ändert sich die Lage der thermischen Übergangsbereiche verglichen mit dem unverstärkten Material nicht wesentlich, wobei das Modulniveau der entsprechenden temperaturabhängigen Kurvenverläufe ansteigt. Die Temperaturlagen der Übergangsbereiche des E-Modulverlaufes entsprechen dabei jenen des G-Modulverlaufes. So ist bei 23 $^\circ\text{C}$ ein E-Modul von etwa 9000 MPa für trockenes Polyamid 6 mit 30 % Glasfasern messbar.

In Abbildung 7 ist der E-Modul über die Temperatur für unverstärktes und mit 30 % Glasfaser verstärktes Polyamid 6 und 66 im trockenen Zustand dargestellt. (Alewelt et al., 1998)

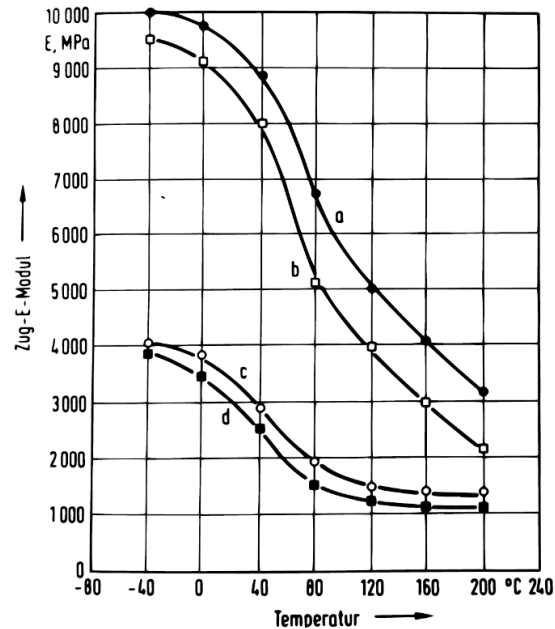


Abbildung 7: E-Modul in Abhängigkeit der Temperatur im trockenen Zustand für a: PA 66 30 % Glasfaser, b: PA 6 30 % Glasfaser, c: PA 66 unverstärkt, d: PA 6 unverstärkt (Alewelt et al., 1998)

2.1.4 Thermische Längenänderung

Die thermische Längenänderung von Kunststoffen wird üblicherweise mit Hilfe der Thermomechanischen Analyse (TMA) ermittelt. Hierbei wird eine Quarzsonde mit geringer Kraft auf den Prüfkörper aufgebracht. Bei einer kontinuierlichen Temperaturerhöhung (typische Heizrate 5K/min) wird deren Auslenkung und damit die Änderung einer Längendimension über die Temperatur gemessen.

Der Kennwert der thermischen Längenänderung ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient (CTE, K^{-1}), als relative Längenänderung $\Delta L/L_0$ bezogen auf die entsprechende Temperaturänderung ΔT . Bei dem ersten Aufheizen der Probe sind die Ergebnisse geprägt von zusätzlichen, von den Verarbeitungsbedingungen, verursachten Effekten. So haben bei erhöhter Temperatur die Molekülketten die Möglichkeit zu relaxieren und Orientierungen können sich zurückbilden. Außerdem können weitere Effekte, wie etwa Nachkristallisation oder Nachpolymerisation auftreten. Um die lineare

Wärmeausdehnung eines Materials ohne Verarbeitungseffekte zu ermitteln, kann eine zweite Messung derselben Probe durchgeführt werden, nachdem eine kontrollierte Abkühlung erfolgt ist (Ehrenstein et al., 2004).

In Abbildung 8 ist die relative Längenausdehnung in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Polyamide gezeigt. Dabei ist zu erkennen, dass die Steigung der Längenausdehnung mit der Erhöhung der Temperatur immer mehr zunimmt. Außerdem ist eine verarbeitungsbedingte Anisotropie der thermischen Längenausdehnung für glasfaserverstärktes Polyamid 6 und Polyamid 66 dargestellt. So ist die thermische Längenausdehnung in Fließrichtung deutlich niedriger als senkrecht zur Fließrichtung. Dies ist verursacht durch die Orientierung der Fasern während der Verarbeitung. Auf Grund von Molekülorientierungen kann eine Anisotropie der Längenausdehnung auch für unverstärktes Polyamid gemessen werden. (Alewelt et al., 1998)

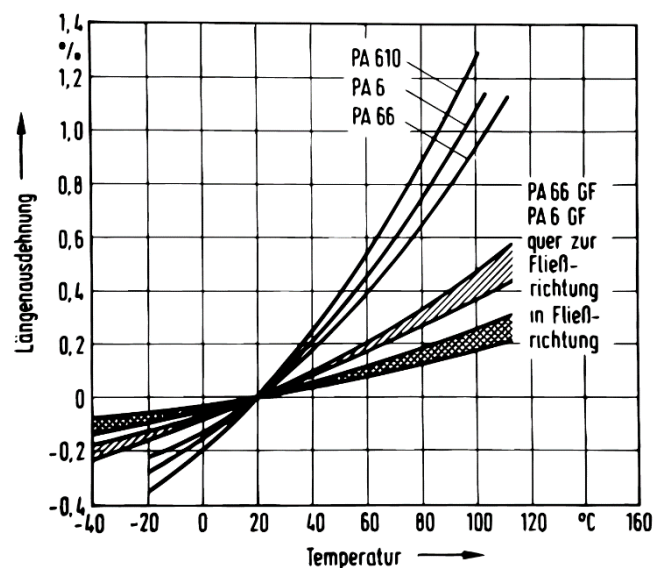


Abbildung 8: Relative Längenänderung in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Polyamide (Alewelt et al., 1998)

Ein weiterer Einflussfaktor für den linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten ist der Wassergehalt. So ist für trockenes Polyamid 66 ein Wärmeausdehnungskoeffizient von $8,1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ messbar, während gesättigtes Polyamid 66 bei einem Wassergehalt von 8,5 % einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $11,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ besitzt. In der Tabelle 1 sind die Wärmeausdehnungskoeffizienten für verstärktes und unverstärktes Polyamid im trockenen Zustand gezeigt (Kohan, 1996).

Tabelle 1: Wärmeausdehnung für glasfaserverstärktes und unverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand (Richtwerte aus Datenblattangaben unterschiedlicher PA 6 Typen)

Material	In Fließrichtung	Normal zu Fließrichtung
PA 6	$7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$10 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
PA 6 GF 30	$2,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$6,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

Eine weitere Änderung der Bauteildimensionen wird durch die Aufnahme von Wasser selbst verursacht. In Abbildung 9 ist die Dimensionsänderung über die relative Luftfeuchtigkeit dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass Polyamide, die weniger Feuchte aufnehmen als Polyamid 6, eine deutlich geringere Dimensionsänderung zeigen (Kohan, 1996).

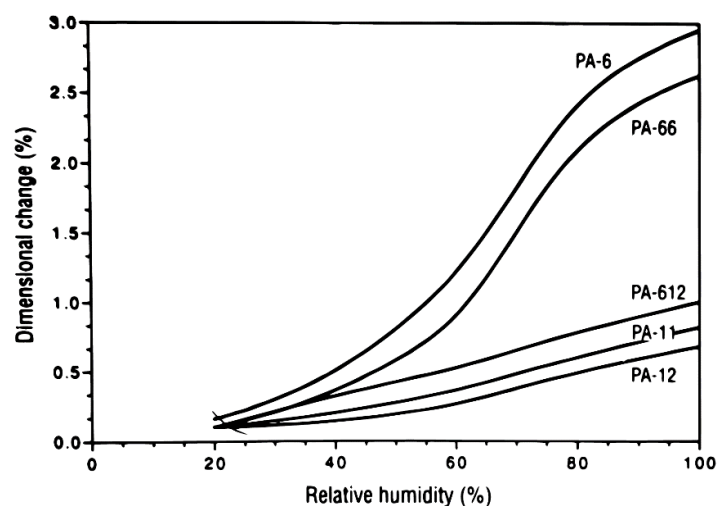


Abbildung 9: Dimensionsänderung in Abhängigkeit der relative Feucht für verschiedene Polyamide (Kohan, 1996)

2.2 Verarbeitungseigenschaften

Als wichtigstes Verarbeitungsverfahren gilt für Polyamide das Spritzgießen, wodurch komplizierte Formteile in hohen Stückzahlen gefertigt werden können. Besonders wichtig ist es vor der Verarbeitung sicher zu stellen, dass trockenes Granulat verwendet wird, um hydrolytischen Abbau im Verarbeitungsprozess zu vermeiden. Dieses benötigt geeignete Lagerung, ist aber bei dieser unbegrenzt lagerfähig. Feuchtes Polyamid Granulat kann

mittels verschiedener Trocknungsverfahren getrocknet werden. Die zulässige Feuchtigkeit von Polyamid bei der Spritzgussverarbeitung liegt bei unter 0,1 % (Alewelt et al., 1998).

Der Kristallisationsgrad in einem Bauteil hängt vor allem von der Abkühlgeschwindigkeit ab. Dadurch ist besonders bei spritzgegossenen Teilen eine ortsabhängige Kristallinität über den Wandquerschnitt zu beobachten. Nahe an der Formwand hat das Material aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeit nur wenig Zeit, um geordnete Strukturen zu bilden. In der Mitte des Formteil-Querschnitts herrscht eine geringere Abkühlgeschwindigkeit, dadurch ist hier auch ein höherer Kristallisationsgrad zu finden. Polyamid 6 im Speziellen ist bekannt für eine starke Abhängigkeit des Kristallisationsgrades von den Verarbeitungsbedingungen im Vergleich zu anderen teilkristallinen Thermoplasten. Diese kann, vor allem bei dickwandigen Bauteilen, innerhalb eines Bauteils um bis zu 50% variieren. Im Regelfall ist die Kristallisation eines Materials nach der Verarbeitung noch nicht abgeschlossen, sondern eine Nachkristallisation ist über die folgenden Wochen oder Monate zu beobachten. Mit einer Änderung des Kristallisationsgrades ist auch eine Veränderung der Eigenschaften zu beobachten. So führt ein erhöhter Kristallisationsgrad zu verringerter Wasseraufnahme, zu höheren Modulwerten und erhöhter Abriebfestigkeit (Elsner et al., 2008).

Neben dem Kristallisationsgrad sind auch die Molekülorientierungen innerhalb eines Bauteils stark von den Verarbeitungsbedingungen abhängig. Bei der Verarbeitung oberhalb der Schmelztemperatur werden die Makromoleküle abhängig von den Strömungsbedingungen in der Polymerschmelze orientiert. Bei Thermoplasten ist eine Formgebung ohne Orientierungseffekte nur mit erheblichem Aufwand möglich. Molekülorientierungen werden in der Schmelze oder bei erhöhten Temperaturen eingebracht, gefolgt von einer schnellen Abkühlung des Materials. Durch die reduzierte Temperatur wird die Beweglichkeit der Ketten stark verringert und die eingebrachte Orientierung kann nicht relaxieren. Orientierungen innerhalb eines Bauteils führen zu anisotropen Eigenschaften. In Orientierungsrichtung nehmen Festigkeit, Steifigkeit und Wärmeleitung zu, während Wärmeausdehnung und Bruchdehnung abnehmen. Orientierungen entstehen bei der Verarbeitung von Kunststoffen durch die verschiedenen Strömungsverhältnisse während der jeweiligen Prozesse. Dadurch kann die Orientierung der Molekülketten innerhalb des Bauteils stark variieren (Ehrenstein, 2011).

Bei der Befüllung von einer Spritzgussplatte dringt die Schmelze zuerst vom Anschnitt gleichmäßig ausbreitend an den Rand und nach Erreichen des Randes entsteht eine gleichmäßige Front, die sich bis zum Ende der Platte bewegt. Dieser Verlauf der Fließfront, der auch die molekulare Orientierung in der Platte maßgebend bestimmt, ist in Abbildung 10 dargestellt (Jaroschek, 2008). Untersuchungen an spritzgegossenen Platten aus Polystyrol haben gezeigt, dass die Molekülorientierungen mit dem Abstand zum Anguss abnehmen. Zusätzlich kann gesagt werden, dass sich an den Oberflächen einer Platte größere Orientierungen finden lassen als im Kern (Pantani et al., 2004).

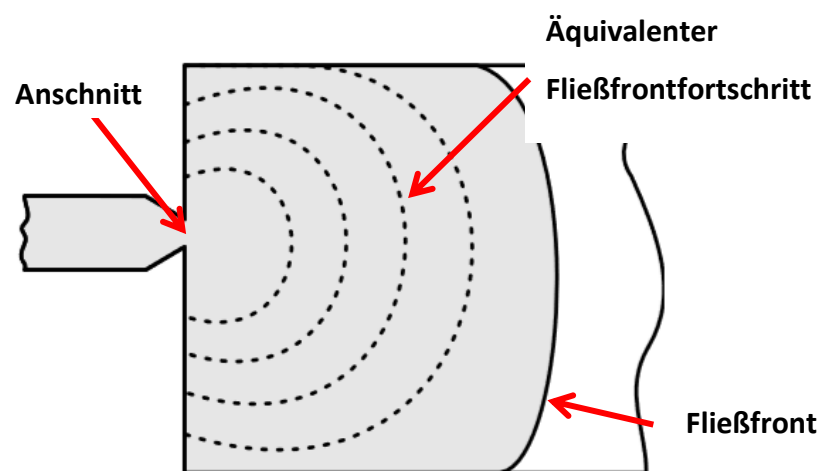


Abbildung 10: Füllbild einer spritzgegossenen Platte (Jaroschek, 2008)

2.3 Viskoelastisches Werkstoffverhalten

Bei der Verformung von Kunststoffen unter äußerer Kraft kann zwischen drei Verformungsanteilen unterschieden werden, die sich überlagern:

- Spontan elastische Verformung (reversibel)
- Zeitabhängig, viskoelastische oder relaxierende Verformung (zeitabhängig reversibel)
- Zeitabhängige viskose Verformung (zeitabhängig irreversibel)

Die rein elastische Verformung ist dabei eine spontane Abstandsänderung von Atomen und Valenzwinkelverzerrungen von besonders festen chemischen Bindungen. Die zeitabhängige viskoelastische Verformung (Kriechen) bzw. die relaxierende Spannung (Spannungsrelaxation) benötigt eine gewisse Zeit, um durch Molekülumlagerungen auf

eine einwirkende Werkstoffbeanspruchung (Spannung bzw. Deformation) zu reagieren, während der viskose Verformungsanteil durch ein irreversibles Fließen gekennzeichnet ist (Ehrenstein, 2011).

Während beim Relaxationsversuch eine Verformung spontan aufgebracht und zeitlich konstant gehalten wird, erfolgt die Beanspruchung im Kriechversuch durch spontane Spannungsbeaufschlagung des Prüfkörpers, die zeitlich konstant gehalten wird. In Abbildung 11 ist ein Relaxationsversuch und ein Kriechversuch schematisch dargestellt.

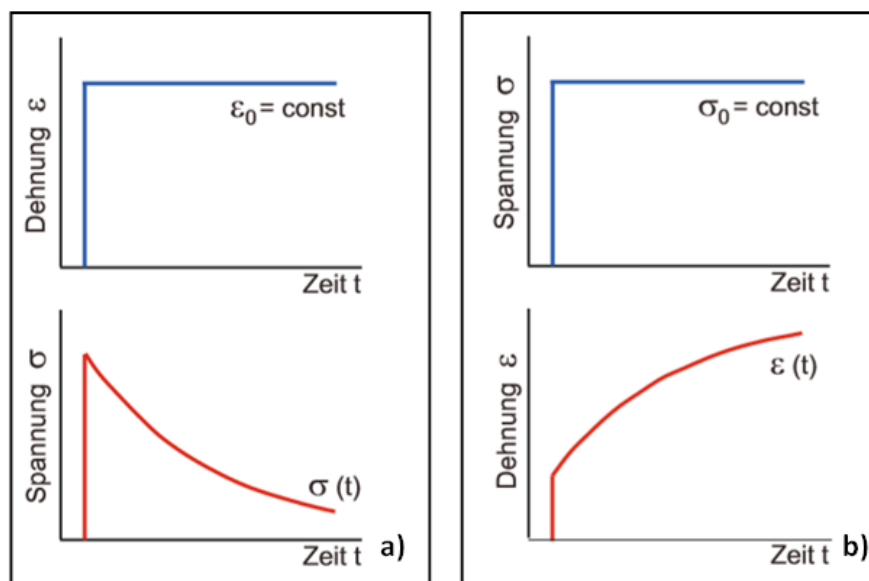


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines a) Relaxationsversuchs bzw. b) Kriechversuchs (Grellmann u. Seidler, 2011)

Für den Relaxationsversuch wird eine konstante Dehnung aufgebracht und die zeitliche Änderung der Spannung gemessen. Durch die Molekülumlagerungen während des Versuchs kommt es zu einer Abnahme der benötigten Spannung, um die vorgegebene Dehnung zu halten. Bei dem Kriechversuch wird eine konstante Spannung vorgegeben und die daraus resultierende Dehnung gemessen. Durch den zeitabhängigen viskoelastischen Verformungsanteil ist hier eine Zunahme der Dehnung über die Zeit zu erkennen (Grellmann u. Seidler, 2011).

Für statisch spannungsbeaufschlagte Strukturanwendungen sind vor allem Kriechversuche relevant und haben hinsichtlich der Langzeitabschätzung des Deformationsverhaltens große anwendungstechnische Bedeutung. Aus dem zeitabhängigen Verhältnis aus

Spannung und Dehnung lässt sich mittels der Formel 2.1 der Kriechmodul E_c ermitteln. Da bei Kriechversuchen die Dehnung mit der Zeit zunimmt, nimmt der Kriechmodul zeitabhängig ab (Grellmann u. Seidler, 2011).

$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)} \quad (2.1)$$

$E_c(t)$...	zeitabhängiger Kriechmodul (MPa)
σ_0 ...	zeitlich konstante Dehnspannung (MPa)
$\varepsilon(t)$...	zeitabhängige Dehnungsantwort (-)

2.3.1 Kriechverhalten von teilkristallinen Kunststoffen

Das Kriechverhalten von Thermoplasten kann mit dem Vier-Parameter-Modell, bestehend aus Feder-Dämpferkombinationen, veranschaulicht werden. Dieses Modell ist in Abbildung 12 dargestellt. Dabei sind ein Federelement und ein Dämpfungselement mit einem Kelvin-Modell (Parallelschaltung von Feder und Dämpfer) in Serie geschaltet.

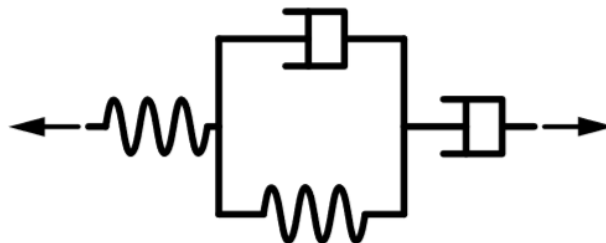


Abbildung 12: Vier-Parameter-Modell zur Darstellung des Langzeitdeformationsverhaltens von Kunststoffen mittels Feder- und Dämpfungselementen (Rösler et al., 2012)

Die Dämpfungsparameter sind dabei temperaturabhängig. Bei sehr niedrigen Temperaturen, deutlich unter der Glasübergangstemperatur, überwiegt das elastische Verhalten der Federn das Verformungsverhalten, so dass sich das Material im Wesentlichen linear-elastisch verhält und nur eine geringe Zeitabhängigkeit zeigt. Bei erhöhter Temperatur, oberhalb der Glasübergangstemperatur, liegt ausgeprägtes viskoelastisches Verhalten bzw. viskoses Verhalten vor und die Verformung der Dämpferelemente überwiegt. (Rösler et al., 2012).

Das Verformungsverhalten von teilkristallinen Thermoplasten wird besonders im unteren Lastbereich von den amorphen Bereichen im Werkstoff dominiert, wodurch mit höherem Kristallinitätsgrad eines Kunststoffes auch eine geringere Kriechneigung erkennbar ist. Erst bei höheren Lasten nimmt der Einfluss der kristallinen Bereiche im Werkstoff in Bezug auf die Deformation immer mehr zu (Ehrenstein, 2011).

Für die Auslegung von langzeitbeanspruchten Bauteilen wird häufig auf Kriechmodulkurven zurückgegriffen, die als Funktion der Belastungszeit dargestellt werden. Für Polyamid 6 ist zu beachten, dass das Kriechverhalten stark von der Temperatur, dem Kristallinitätsgrad und dem Wassergehalt des Prüfkörpers abhängt. Weiters zeigen glasfaserverstärkte Polyamide eine deutlich geringere Kriechneigung als unverstärkte Typen. Bei hohen Lasten kann außerdem eine Spannungsabhängigkeit des Kriechmoduls erkannt werden (Kohan, 1996).

In Abbildung 13 sind zeitabhängige Kriechmodulkurven für Polyamid 6 bei verschiedenen Lasten für Normklima (23 °C und 50 % relative Luftfeuchtigkeit) und 100 °C dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass für die Kriechkurve gemessen bei 10 MPa im Vergleich zu der Kurve bei 5 MPa deutlich niedrigere Kriechmodulwerte erkennbar sind. Daraus lässt sich schließen, dass der Kriechmodulverlauf nicht nur von der Beanspruchungszeit, sondern auch von der zu Grunde liegenden Beanspruchung (Spannung) abhängig ist (s. auch folgender Abschnitt 2.3.2). Bei einer Last von 10 MPa befindet man sich daher außerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs (Alewelt et al., 1998).

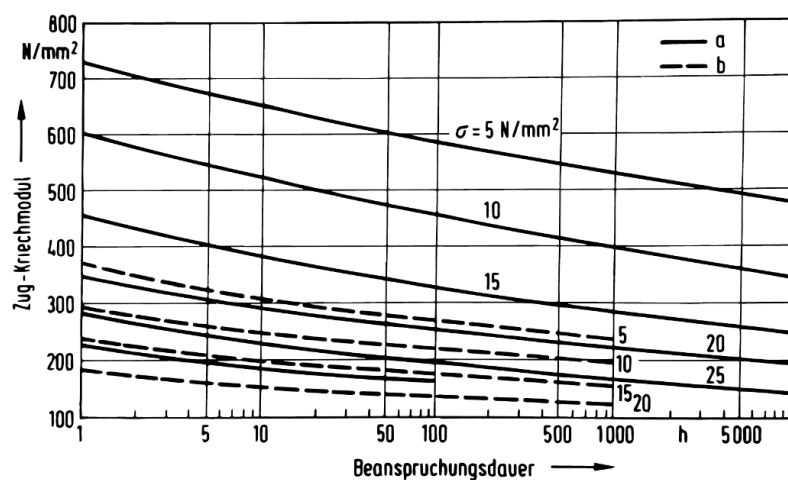


Abbildung 13: Zug-Kriechmodulkurven für PA6 für verschiedenen Lasten bei a: Normklima 23 °C und 50 % rel. F. und b: 100 °C (Alewelt et al., 1998)

2.3.2 Lineare Viskoelastizität

Wenn viskoelastische Kennwertfunktionen wie der Kriechmodul oder die zeitabhängige Nachgiebigkeit nur von der Zeit, nicht aber von der Höhe der Beanspruchung selbst abhängig ist, spricht man von linear-viskoelastischem Verhalten. Am Beispiel einer konstanten Scherbeanspruchung bleibt innerhalb dieses Bereichs das Verhältnis der Scherdeformation $\gamma(\sigma_0, t)$ zu der angelegten Spannung σ_0 gleichbleibend, mit der Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ als Proportionalitätsfaktor (Gleichung 2.2). Kriechkurven, die mit unterschiedlichen angelegten Spannungen gemessen wurden, sind deckungsgleich, wenn man die gemessene Dehnung durch den Wert der Spannung teilt. Die so gefundene Funktion $J(t)$ heißt Kriechfunktion bzw. Kriechnachgiebigkeit und beschreibt das zeitabhängige Kriechverhalten vollständig. Die Kriechfunktion $J(t)$ entspricht dem Kehrwert des zeitabhängigen Schubmoduls. Die folgenden Erklärungen beziehen sich auf eine Scherbelastung, gelten jedoch auch für einen Kriechversuch mit Zugbelastung und den entsprechenden Kennwertfunktionen und Zusammenhängen.

$$\gamma(\sigma_0, t) = \sigma_0 * J(t) \quad (2.2)$$

$\gamma(\sigma_0, t)$... Scherdeformation in Abhängigkeit der Zeit und der Spannung

Anhand der Abbildung 14 ist der proportionale Zusammenhang zwischen Spannung und Deformation im linear-viskoelastischen Bereich dargestellt. Zu erkennen ist dabei, dass die Spannung $3 \cdot \sigma_0$ verglichen zu der Spannung σ_0 die dreifache Deformation verursacht.

Aus diesem Zusammenhang ergibt sich eine einfache Methode zu der Bestimmung der Grenzen des linear-viskoelastischen Bereichs für Kunststoffe. Es werden Kriechkurven bei einer bestimmten Temperatur und unterschiedlichen Spannungen durchgeführt. Wenn nun die Nachgiebigkeit oder der Kriechmodul der Messungen ermittelt und über die Zeit aufgetragen wird, ist zu erkennen, dass einige Messkurven bis zu einer gewissen Spannung in einer Kurve zusammenfallen, während Messungen mit höherer Spannung eine höhere Nachgiebigkeit bzw. einen niedrigeren Kriechmodul aufweisen. Letztere sind entsprechend dem nichtlinear-viskoelastischen Verhalten zuzuordnen.

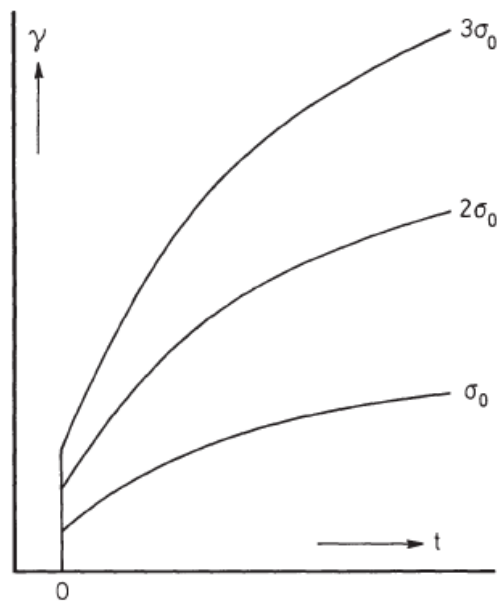


Abbildung 14: Kriechkurven unter den konstanten Spannungen σ_0 , $2 \cdot \sigma_0$ und $3 \cdot \sigma_0$ innerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs (Schwarzl, 1990)

Abbildung 15 zeigt die resultierenden Dehnungskurven bei verschiedenen Spannungen über die Zeit und die dazu ermittelte Nachgiebigkeit für Polyvinylchlorid bei 60 °C. Dieses Grundprinzip zur Ermittlung linear-viskoelastischer Beanspruchungsgrenzen gilt jedoch für Kunststoffe generell, so auch für Polyamidwerkstoffe. Die Spannung, bis zu der die Nachgiebigkeiten in einer Kurve zusammenfallen, wird als Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs definiert (Schwarzl, 1990).

Die gemessene Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs ist stark abhängig von den verwendeten Prüfbedingungen. So ist allgemein von einer je nach Kunststofftyp unterschiedlichen Abhängigkeit der Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches von der Temperatur und auch von dem Wassergehalt auszugehen. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Grenze für den linear-viskoelastischen Bereich von trockenen Polyamid 6 bei 20 °C bei etwa 25 MPa liegt, während über einem Wassergehalt von 5 % diese konstant bei etwa 10 MPa liegt. Ähnliches ist für eine Erhöhung der Temperatur beobachtbar. Bei einer Erhöhung von 20 °C auf 40 °C halbiert sich der Wert für die Spannungsgrenze des linear-viskoelastischen Bereichs (Starkova u. Aniskevich, 2007).

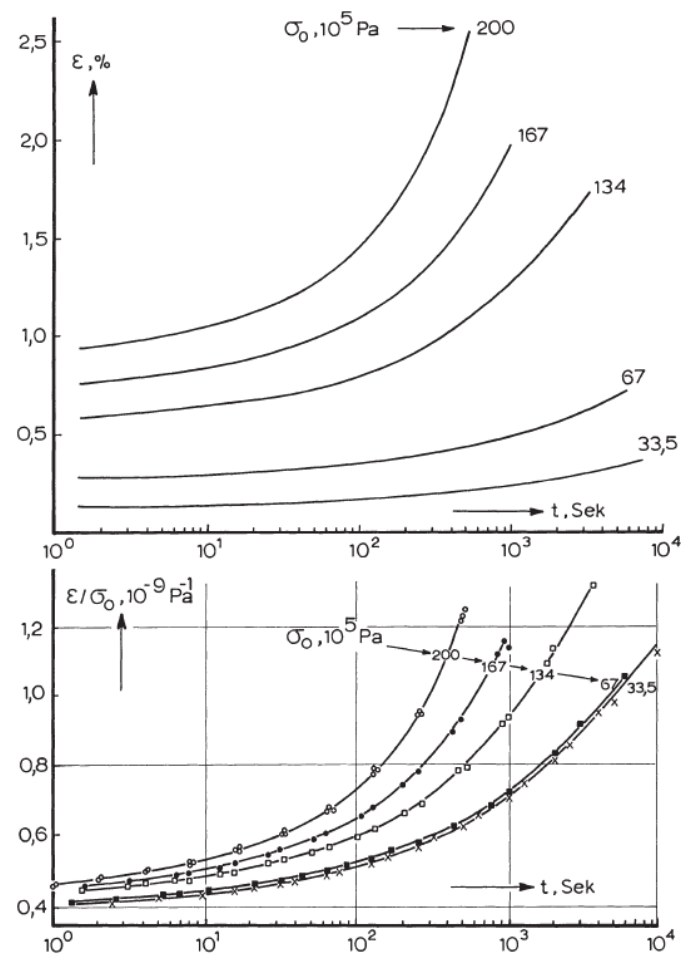


Abbildung 15: Ermittlung des linear-viskoelastischen Bereichs mittels Kriechversuche bei verschiedenen Spannungen (Schwarzl, 1990)

2.4 Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip

Das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip besagt in seiner einfachsten Form, dass viskoelastisches Verhalten bei einer erhöhten Temperatur verglichen mit einer niedrigeren Temperatur beschleunigt abläuft, sodass die viskoelastischen Kennwertfunktionen entlang der logarithmischen Zeitachse zu kürzeren Zeiten verschoben werden. Als Beispiel dafür ist in Abbildung 16 ein idealisierter doppellogarithmischer Graph der Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ über die Zeit dargestellt. Die Nachgiebigkeit bei der Temperatur T_1 kann durch Anwenden eines horizontalen Verschiebungsfaktors a_T zu der Nachgiebigkeit bei der Temperatur T_2 verschoben werden durch Anwenden eines horizontalen Verschiebungsfaktor a_T (Ward u. Sweeney, 2004).

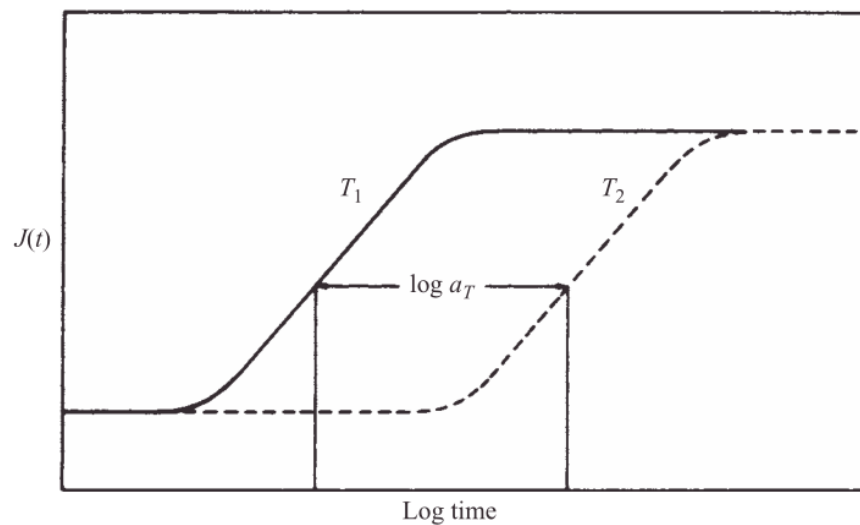


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Anwendung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips für die Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ bei zwei unterschiedlichen Temperaturen durch Verwendung des horizontalen Verschiebungsfaktors a_T (Ward u. Sweeney, 2004)

Das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip kann generell für viskoelastische Kennwertfunktionen angewendet werden. Zu nennen sind dabei zeitabhängige Kennwerte wie der Relaxationsmodul, die Kriechnachgiebigkeit und der Kriechmodul sowie auch frequenzabhängige Kennwertfunktionen aus dynamisch-mechanischen Versuchen wie der Speicher- bzw. Verlustmodul und der mechanischer Verlustfaktor.

Mit Hilfe dieses Prinzips ist es möglich viskoelastisches Materialverhalten in Form einer Masterkurve über einen großen Zeitbereich für eine bestimmte Referenztemperatur zu ermitteln, in dem in den mehrere einzelnen Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden (Dealy u. Plazek, 2009).

Um das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip anwenden zu können ist es notwendig, dass der vorherrschende Relaxationsmechanismus im untersuchten Messbereich dieselbe Temperaturabhängigkeit aufweist. So können unter anderen bei teilkristallinen Kunststoffen die vorliegenden unterschiedlichen Phasen unterschiedliche Relaxationsmechanismen aufweisen, die im Temperaturbereich der Messungen unterschiedliche Aktivierungsenergien besitzen, wodurch eine Anwendbarkeit des Zeit-

Temperatur-Verschiebungsprinzips auch in diesem Fall nur mehr eingeschränkt gegeben ist (van Gurp u. Palmen, 1998).

Wenn die Voraussetzungen nicht erfüllt sind, weist das zu prüfende Material ein nicht thermo-rheologisch einfaches Verhalten auf, wodurch es notwendig sein kann eine zusätzliche vertikale Verschiebung zu verwenden. Weiters können morphologische Werkstoffveränderungen Gründe für einen vertikale Verschiebungsanteil zur Erstellung einer Masterkurve notwendig machen. Diesbezüglich ist unter anderen die Rückbildung molekularer Orientierungen sowie die sich ändernde Kristallinität bei erhöhten Temperaturen zu nennen. Die Vielzahl an Gründen, warum sich ein Polymer nicht thermo-rheologisch einfach verhält, führt dazu, dass der vertikale Verschiebungsfaktor weitestgehend empirisch und nur zu einem geringen Grad theoretisch fundiert ist (Nielson u. Landel, 1994).

Für teilkristalline Polymere weit unter der Schmelztemperatur kann der horizontale Verschiebungsfaktor a_T mittels des Arrhenius Ansatzes bestimmt werden:

$$\log(a_T) = \frac{E_a}{2,303 * R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.3)$$

E_a ...	Aktivierungsenergie (J/mol)
R ...	universelle Gaskonstante (J/mol K)
T ...	Messtemperatur (K)
T_0 ...	Referenztemperatur (K)

Während für amorphe Polymere über Glasübergangstemperatur der WLF-Ansatz verwendet wird (van Krevelen u. Nijenhuis, 2009):

$$\log(a_T) = \frac{-C_1 * (T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (2.4)$$

C_1 ...	Materialkonstante 1 (-)
C_2 ...	Materialkonstante 2 (K)

2.4.1 Kriechmodul-Masterkurve

Das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip ermöglicht es mit kurzen Kriechversuchen bei mehreren Temperaturen Informationen über das Langzeitdeformationsverhalten von Polymeren zu ermitteln (Schwarzl, 1990). Zur Erstellung einer Masterkurve für die Kriechmodulfunktion $E_{c,r}$ für eine Referenztemperatur unter Berücksichtigung des vertikalen Verschiebungsanteils kann nun folgender Zusammenhang definiert werden (Nielson u. Landel, 1994):

$$E_{c,T}(t, T) = b_T * E_{c,r} \left(\frac{t}{a_T} \right) \quad (2.5)$$

b_T ...	vertikaler Verschiebungsfaktor (-)
a_T ...	horizontaler Verschiebungsfaktor (-)
$E_{c,T}$...	Kriechmodulfunktion bei Temperatur T (MPa)
$E_{c,r}$...	Kriechmodulfunktion bei korrigierter Zeit für Referenztemperatur (MPa)

In Abbildung 17 ist die Bildung einer Kriechmodul-Masterkurve schematisch dargestellt. Dafür werden mehrere Kriechversuche bei gleicher Last und unterschiedlichen Temperaturen für eine Messzeit t durchgeführt. Die Kriechmodulkurven bei höheren Temperaturen können dann so horizontal verschoben werden, dass sie zusammen mit der Kriechmodulkurve bei Referenztemperatur T_i eine Masterkurve bilden. Der Verschiebungsfaktor a_T kann bei diesem Vorgang nach Bildung der Masterkurve durch das Ausmaß der empirischen horizontalen Verschiebung nach Gleichung 2.3 ermittelt werden (Nielson u. Landel, 1994).

Bei der Notwendigkeit einer zusätzlichen vertikalen Verschiebung ist zu beachten, dass zunächst der horizontale Verschiebungsanteil zu bestimmen ist. Der Verschiebungsfaktor a_T kann für teilkristalline Polymere mittels des Arrhenius Ansatzes ermittelt werden, wenn die Aktivierungsenergie E_a des Materials bekannt ist (Dealy u. Plazek, 2009). In dem folgenden Abschnitt wird die Ermittlung der Aktivierungsenergie mittels der dynamisch mechanischen Analyse erklärt.

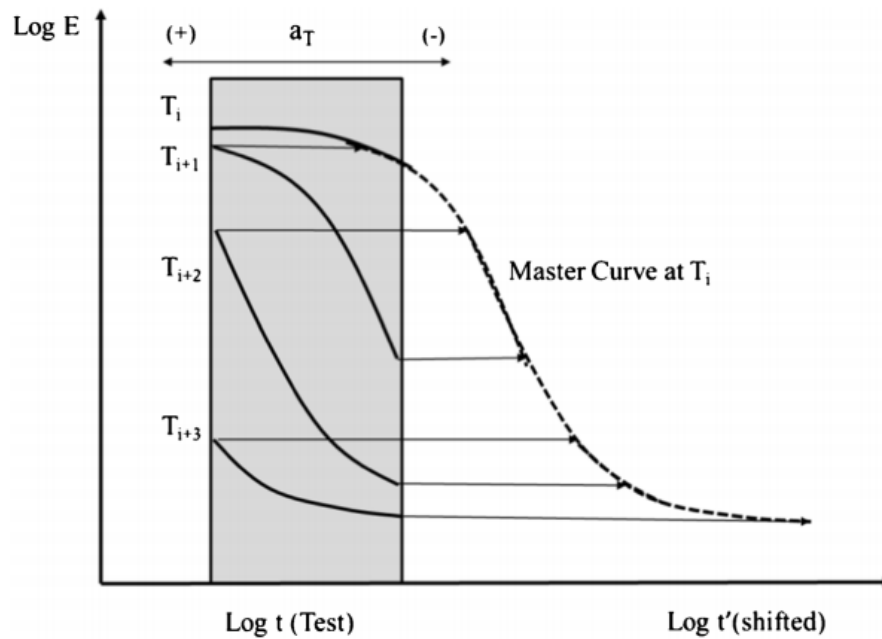


Abbildung 17: Erstellung einer Kriechmodul-Masterkurven aus mehreren einzelnen Kriechmodulkurven gemessen bei unterschiedlichen Temperaturen für eine Zeit t (Yian et al., 2015)

2.4.2 Ermittlung der Aktivierungsenergie aus der DMA

Entsprechend den Aussagen in Abschnitt 2.4 führt eine Erhöhung der Prüffrequenz einer DMA Messung zu einer Verschiebung der Relaxationstemperatur zu höheren Werten. Wenn eine DMA Messung mit einer Reihe von Frequenzen durchgeführt wird, kann die Aktivierungsenergie des zu Grunde liegenden Relaxationsvorganges durch die Anwendung des Arrhenius Gesetzes ermittelt werden (Pagacz et al., 2015; Kopal et al., 2018):

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.7)$$

Die Frequenzen f und f_0 entsprechen dabei der Geschwindigkeitskonstanten und dem Pre-Exponentialfaktor der Arrhenius Gleichung. Wenn nun zwei verschiedene DMA Messungen bei den Frequenzen f_1 und f_2 durchgeführt werden, sind zwei unterschiedliche Relaxationstemperaturen T_{R1} und T_{R2} für ein Maximum des Verlustfaktors $\tan \delta$ messbar. Durch Einsetzen in Formel 2.6 erhält man nun folgenden Zusammenhang:

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{RT_{R1}}\right)}{\exp\left(-\frac{E_a}{RT_{R2}}\right)} \quad (2.8)$$

T_{R1} ... Relaxationstemperatur bei Prüffrequenz f_1 (K)
 T_{R2} ... Relaxationstemperatur bei Prüffrequenz f_2 (K)
 E_a ... Aktivierungsenergie des zu Grunde liegenden
 Relaxationsprozesses (kJ/mol)

Die lässt sich weiter vereinfachen zu folgenden Formeln (Ward u. Sweeney, 2004):

$$\ln\left(\frac{f_1}{f_2}\right) = \ln(a_T) = \frac{E_a}{R} * \left(\frac{1}{T_{R2}} - \frac{1}{T_{R1}}\right) \quad (2.9)$$

$$E_a = -R \left[\frac{d(\ln f)}{d\left(\frac{1}{T_R}\right)} \right] \quad (2.10)$$

Bei einer Darstellung der Werte für $\ln(f)$ über $1/T_g$ kann die Aktivierungsenergie mit Hilfe der Formel 2.10 ermittelt werden, in dem die Steigung der Kurve mit der universellen Gaskonstante multipliziert wird. Diese Methode kann für den Glasübergang und für Nebenrelaxationen verwendet werden und liefert dabei unterschiedliche Aktivierungsenergien (Ward u. Sweeney, 2004).

In Abbildung 18 ist der Graph $\log(f)$ über $1000/T_g$ für ein Carbonfaser-verstärktes Epoxidharz dargestellt. Durch Anwendung der Formel 2.10 erhält man eine Aktivierungsenergie von 331 kJ/mol für dieses Material (Goertzen u. Kessler, 2007). In einer weiteren Studie wurde diese Methode für eine Reihe von biobasierten Polyamiden durchgeführt (Pagacz et al., 2015). Die Werte der ermittelten Aktivierungsenergien sind Tabelle 2 in dargestellt.

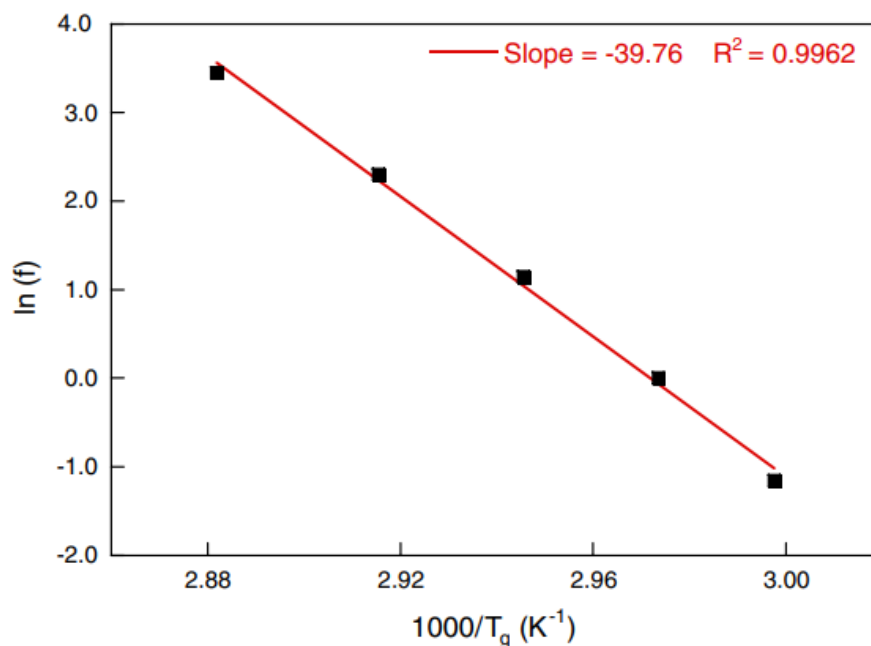


Abbildung 18: Darstellung $\ln(f)$ über $1000/T_g$ zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für carbonfaser-verstärktes Epoxidsystem (Goertzen u. Kessler, 2007)

Tabelle 2: Aktivierungsenergie für den Glasübergang von verschiedenen bio-basierten Polyamiden (Pagacz et al., 2015)

Bio-PA	Aktivierungsenergie E_a (kJ/mol)
PA 4.10	270
PA 6.10	683
PA 10.10	547
PA 10.12	532

2.5 Stepped-Isothermal Method (SIM)

Die Stepped-Isothermal Method (SIM) ist eine Abwandlung des Zeit-Temperatur Verschiebungsprinzips, die für Geotextile verwendet wird und auch standardisiert ist (ASTM D 6992 - 16). Dabei wird das große Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis textiler Materialien ausgenutzt, wodurch eine schnelle Durchwärmung des Prüfkörpers erreicht werden kann. Nachdem für Geotextilien diese Methode bereits standardmäßig verwendet wird, besteht auch das Interesse, diese Methode für Kunststoffe allgemein anzuwenden. Erste

Untersuchungen zeigen auch vielversprechende Ergebnisse, wenn die SIM bei Standard-Kunststoffen eingesetzt wird.

Im Gegensatz zu der Versuchsdurchführung nach dem klassischen Zeit-Temperaturprinzips benötigt man für die SIM nur einen einzelnen Prüfkörper, um eine Masterkurve zu erstellen. Die Verwendung von nur einem Prüfkörper hat den Vorteil, dass die Streuung verschiedener Einzelmessungen wegfällt und die benötigte Prüfzeit für die Erstellung einer Masterkurve deutlich reduziert werden kann. Bei der SIM erfährt der verwendete Prüfkörper eine konstante Belastung bei einer Abfolge von schrittweise erhöhten Temperaturniveaus. Der Ablauf der Auswertung eines SIM-Versuchs ist in Abbildung 19 dargestellt. In dem ersten Schritt (a) wird dabei die Wärmeausdehnung von den rohen Dehnungskurven abgezogen, um ein reines Kriechverhalten des Materials zu erhalten. Gemäß dem Boltzmann'schen Superpositionsprinzip können die Kriechkurven bei verschiedenen Temperaturen als eigene Kriechkurven behandelt werden, wobei für jeden Kriechkurvenabschnitt eine virtuelle Startzeit t' zu definieren ist. Dabei wird berücksichtigt, dass am Beginn des Temperaturabschnitts T_2 zum Zeitpunkt t_2 bereits im Temperaturschritt T_1 davor Kriechen erfolgt ist. Bei einer Betrachtung des Kriechens zwischen den Zeitpunkten t_2 und t_3 kann gesagt werden, dass das gleiche Kriechverhalten vorliegt wie bei einem unabhängigen Kriechversuch, der bei einer virtuellen Startzeit $t_2' < t_2$ begonnen hat. Dieser Zusammenhang wird im Schritt (b) verwendet, um die virtuelle Startzeit iterativ zu bestimmen, indem ein Kurvenabschnitt so lange zeitlich verschoben wird, bis er dieselbe Steigung am Anfang der Kurve aufweist wie die Kurve am Ende des Abschnittes zuvor. Die Kurven werden dann gemäß der ermittelten virtuellen Startzeit neu dargestellt (c) und dann im letzten Schritt gemäß dem Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip horizontal verschoben (d) um die Masterkurve zu erstellen. Da jedoch die Erwärmung des Prüfkörpers nicht spontan erfolgen kann, entstehen bei der SIM Bereiche, in denen das Kriechverhalten nicht definiert ist. Diese sollen bei den Ergebnissen exkludiert werden. Im Gegensatz zum konventionellen Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip kommt es bei der Horizontalverschiebung der Kriechkurven nach SIM nicht zu einem Überlappen der Kurven, da bei der SIM ein durchgängiger kontinuierlicher Kriechversuch zu Grunde liegt.

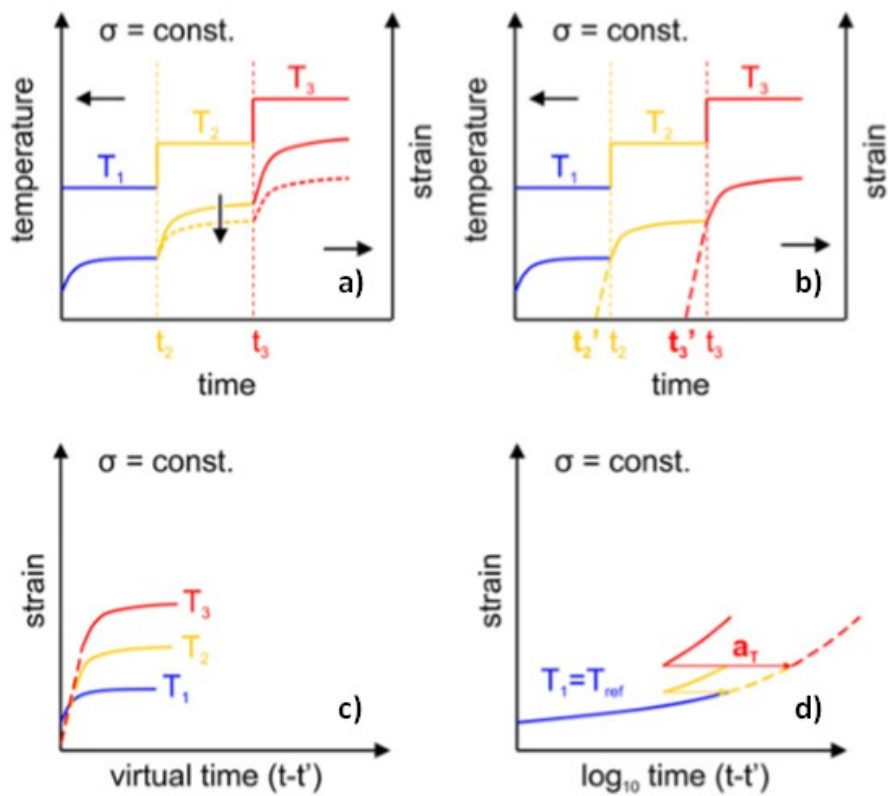


Abbildung 19: Prinzip der Auswertung eines SIM-Versuchs: a) Abzug der Wärmeausdehnung der rohen Dehnungskurven, b) Ermittlung der virtuellen Startzeiten, c) neue Skalierung der einzelnen Kurven, d) horizontale Verschiebung gemäß dem Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip (Achereiner et al., 2013)

Das Streichen des Kurvenabschnittes in der Heizphase führt zu einer Lücke im Dehnungsverlauf, die die empirische Bestimmung der Verschiebungsfaktoren und somit eine klar definierte Erstellung der Masterkurven erschwert (Achereiner et al., 2013).

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Werkstoff und Prüfkörpervorbereitung

Für die Versuche wurde ein Polyamid 6 Werkstofftyp sowohl unverstärkt (Ultramid B3S) als auch 30% glasfaserverstärkt (Ultramid B3EG6) untersucht. Das gesamte Prüfmaterial lag in Form von spritzgegossenen Schulterstäben Typ ISO 527-2 Typ 5A vor (s. Abbildung 20) und wurde von der Firma Julius Blum GmbH (Höchst, A) bereitgestellt. Der Wassergehalt, der bei der für Konditionierung und Sättigung für Ultramid B3S und B3EG6 erreicht wird, ist in Tabelle 3 angegeben. Wie in Abschnitt 2.1.2 schon erklärt, bezeichnet der konditionierte Zustand den Zustand, der sich einstellt, wenn das Material bis zur Einstellung des Gleichgewichts in Normklima 23/50 gelagert wird. Der Gleichgewichtszustand, der sich bei Lagerung in Wasser einstellt, wird als Sättigung bezeichnet.

Tabelle 3: Wassergehalt von Ultramid © B3S und Ultramid © B3EG6 für den konditionierten und gesättigten Zustand laut Datenblatt.

	Ultramid B3S	Ultramid B3EG6
Konditioniert	3 %	2,1 %
Gesättigt	9,5 %	6,6 %

Wichtige Kennwerte den trockenen und konditionierten Zustand der beiden Materialien zusammen mit den dafür verwendeten Prüfnormen sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4: Datenblattwerte von Ultramid © B3S und Ultramid © B3EG6 für den trockenen und den gesättigten Zustand.

	Ultramid B3S	Ultramid B3EG6	Prüfnorm
	Tr. / Kond.	Tr. / Kond.	
Zug-Modul (MPa)	3500 / 1200	9500 / 6200	ISO 527-1/-2
Streckspannung (MPa)	90 / 45	- / -	ISO 527-1/-2
Glasübergangstemp. (°C)	60 / 10*	60* / -	ISO 11357-1/-2

*Ablesewerte für das Verlustfaktormaximum aus Diagrammdarstellungen des Datenblattes.

In Abbildung 20 ist die Prüfkörpergeometrie der spritzgegossenen Prüfkörper dargestellt. Für die SIM und DMA Messungen wurden die Schultern der Prüfkörper gekürzt, um diese im verwendeten Messgerät einspannen zu können. Die freie Einspannlänge innerhalb des parallelen Messbereichs des Prüfkörpers betrug 20 mm. Für die Langzeitversuche des trockenen Materialzustandes wurden ungekürzte Prüfkörper verwendet.

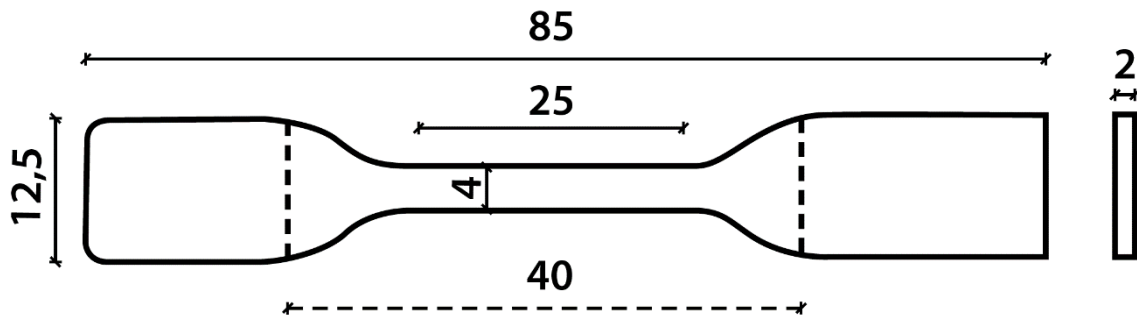


Abbildung 20: Prüfkörpergeometrien der Schulterstäbe für die durchgeführten Messungen. Maße in Millimeter. Die Länge des gekürzten Prüfkörpers ist mit strichlierter Linie gekennzeichnet und bemaßt.

3.1.1 Prüfkörperkonditionierung

Um den gleichen Ausgangszustand für alle Prüfkörper zu erreichen, wurden alle Prüfkörper bei 80 °C in einem Vakuumschrank für 14 Tage getrocknet. Dies stellt sicher, dass während der SIM-Messungen, auch bei dem höchsten Temperaturschritt (80 °C), keine Morphologieänderungen, wie etwa eine Nachkristallisation oder Rückstellungen von Orientierungen auftreten. Außerdem ist das Gewicht der trockenen Prüfkörper notwendig, um den Wassergehalt während und nach der Auslagerung gemäß Formel 2.2 berechnen zu können. Alle Prüfkörper wurden nach der Trocknung im Vakuumschrank bis zu der weiteren Konditionierung bzw. bis zur Messung für den trockenen Materialzustand in einen Exsikkator gelagert. Das Gewicht von jeweils 10 Prüfkörper wurde regelmäßig kontrolliert, um sicher zu gehen, dass bei der Entnahme der Prüfkörper die Trocknung vollständig abgeschlossen war.

Für den feuchten Materialzustand wurden die Prüfkörper für 14 Tage in einer Feuchtekammer bei 70 °C und 62 % relative Luftfeuchtigkeit gemäß ISO 1110 gelagert. Für

die Ermittlung des zeitlichen Verlaufs der Wasseraufnahme wurde das Gewicht von 5 Prüfkörpern pro Material in regelmäßigen Abständen gemessen. Als Bedingung für eine abgeschlossene Konditionierung gilt, wenn sich der Feuchtegehalt in drei aufeinander folgenden Messungen innerhalb von 0,1 % befindet. Gemäß der Norm muss das Gewicht der Prüfkörper mit einer Analysewaage gemessen werden, die eine Fehlergrenze von 0,1 mg besitzt. Die Prüfkörper wurden nach abgeschlossener Konditionierung in Aluminiumbeutel unter Vakuum verpackt und bis zur Messung gelagert.

Für den nassen Materialzustand wurden die Prüfkörper für 14 Tage in einen wassergefüllten Behälter gegeben und in einem Wärmeschrank bei 70 °C gelagert. Auch hier wurde das Gewicht von 5 Prüfkörper pro Material regelmäßig kontrolliert, um sicherzugehen, dass der Gleichgewichtszustand erreicht wurde und um den Verlauf der Wasseraufnahme über die Zeit zu bestimmen. Für die Messung des Gewichts wurden die Prüfkörper aus dem Wasserbehälter gegeben, kurz mit einem Baumwolltuch von den oberflächlichen Tropfen befreit und dann abgewogen. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustands wurden die Prüfkörper im Wasser bei Raumtemperatur bis zur Messung gelagert.

3.2 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die durchgeführten DMA Messungen wurden in Scherung mit einer Auslenkung von 0,1 % Scherdeformation für einen Temperaturbereich von -50 bis 200 °C bei den Frequenzen 0,5, 0,824, 1,36, 2,24, 3,68, 6,07, 10 Hz und einer Heizrate 1,4 K/min durchgeführt. Für den gesamten Temperaturbereich wurde Stickstoffkühlung verwendet. Alle DMA Messungen wurden ohne Regelung der Feuchte durchgeführt, da die Glasübergangstemperatur für den feuchten und nassen Materialzustand so niedrig ist, dass diese nicht mit in den relevanten Medien messbar ist. Es ist jedoch davon auszugehen, dass sich der Feuchtegehalt der Prüfkörper bis zu Messung der Glasübergangstemperatur nicht stark ändert auf Grund der niedrigen Temperatur. Die Glasübergangstemperatur wurde als Maximum des Verlustfaktors für alle Frequenzen ausgewertet. Aus diesen Ergebnissen wurde, wie in Abschnitt 2.4.2 erklärt, die Aktivierungsenergie für den Glasübergang berechnet. Es wurden zwei Messungen für jedes Material in den jeweiligen Zuständen durchgeführt.

Für die Messungen wurde das Messgerät der Firma Anton Paar GmbH MCR 702 MultiDrive (Graz, A), ausgestattet mit einem zusätzlichen unteren Linearantrieb und der Heizzelle CTD 600 MDR (Abbildung 21), verwendet.

Das Gerät ist in der Lage sowohl bei dynamischer als auch bei statischer Lastaufbringung eine maximale Kraft von 40 N bei einer maximalen Auslenkung von 10 mm zu erzeugen. Für die Messungen wurde eine Zugeinspannungsvorrichtung verwendet, die einen Temperatursensor nahe dem Prüfkörper besitzt. Der Messaufbau mit eingespannten Prüfkörper ist in Abbildung 22 dargestellt.



Abbildung 21: Messgerät Anton Paar GmbH MCR 702 MultiDrive

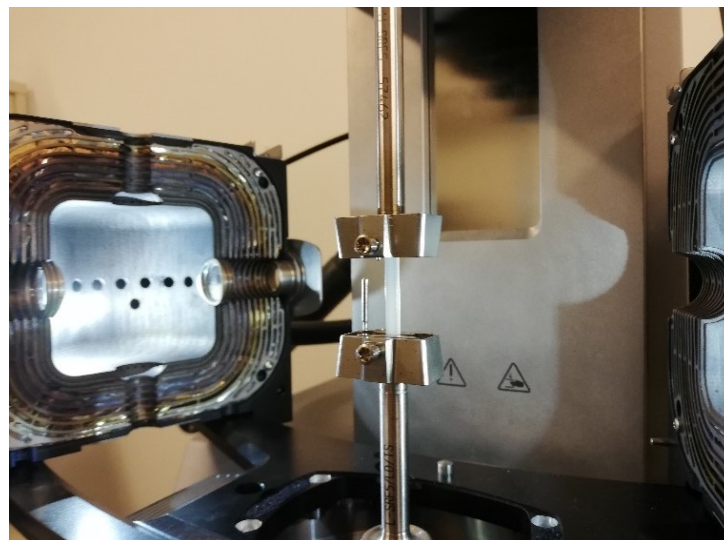


Abbildung 22: Eingespannter Prüfkörper in der Zugeinspannungsvorrichtung der MCR 702

3.3 Bestimmung des linear viskoelastischen Bereichs

Die Grenzen des linear-viskoelastischen Bereichs wurden bestimmt, indem an einem Prüfkörper nacheinander kurze Kriechversuche mit einer Dauer von 6 Sekunden und einer schrittweise größer werdenden Prüfspannung durchgeführt wurden. Die geringste Last war dabei 0,5 MPa und mit jedem Schritt wurde die Last um 0,5 MPa bis zu einer maximalen Last von 5 MPa erhöht. Die Laustaufbringung erfolgte jeweils linear innerhalb von einer Sekunde. Dies entspricht auch der Dauer für die Laustaufbringung bei den SIM-Versuchen. Zwischen den Belastungen wurde der Prüfkörper für zumindest 2 Minuten lastfrei gehalten, um eine vollständige Rückdeformation in den Anfangszustand zu gewährleisten. Der Spannungsverlauf des Versuchs ist in Abbildung 23 dargestellt.

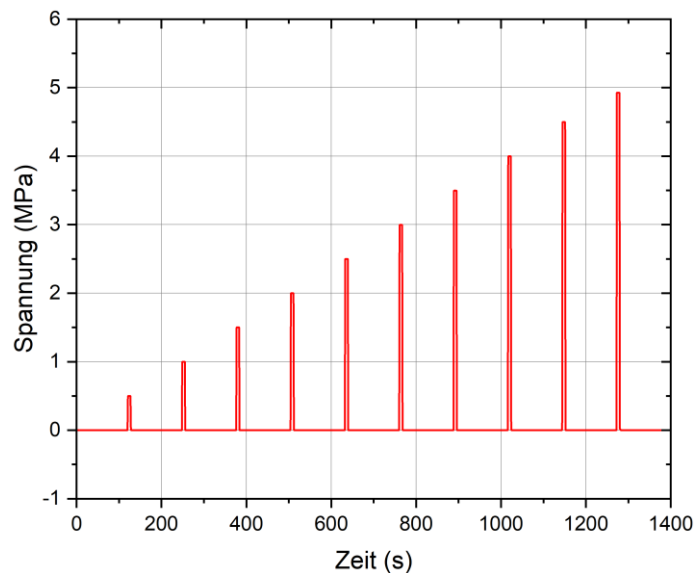


Abbildung 23: Spannungsverlauf zum Versuch zur Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereichs

Zur Erfassung der Linearitätsgrenzen für die verschiedenen Temperaturniveaus der SIM-Messungen wurde jeweils nach Erreichen der Laststufe von 5 MPa ein Heizschritt durchgeführt, um eine Temperaturerhöhung von 10 °C zu erreichen. Die Ausgangstemperatur war dabei 30 °C, während das höchste Temperaturniveau bei 80 °C lag. Bei jedem Temperaturniveau wurde für jede Laststufe der E-Modulverlauf betrachtet. Solange bei unterschiedlichen, größer werdenden Lasten derselbe E-Modulverlauf messbar war, konnte linear-viskoelastisches Werkstoffverhalten angenommen werden. Sobald

jedoch ein spannungsbedingter Abfall des Modulniveaus erkennbar war, war die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs überschritten (siehe Abschnitt 2.3.2). Für die Ermittlung des Kriechmoduls wird dabei immer nur die Deformation berücksichtigt, die durch die Aufbringung der Last verursacht wird.

3.4 SIM-Versuche

Die SIM-Messungen wurden bei den Temperaturschritten 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C und 80 °C bei konstanten Prüflasten 2 MPa für das unverstärkte Material und 4 MPa für das glasfaserverstärkte Polyamid durchgeführt. Die Lasten wurden so gewählt, dass man sich bei beiden Materialien für den trockenen Materialzustand für den gesamten Temperaturbereich innerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs befindet. Der Temperaturverlauf über die Zeit ist in Abbildung 24 dargestellt. Jede Temperatur wurde für 3 Stunden gehalten und im Übergang von einer Temperatur auf die Nächste wurde ein schnellstmögliches Heizen durchgeführt, wodurch sich eine Heizzeit für die 10 K-Stufen von jeweils etwa 6 Minuten ergab. Für den trockenen Zustand wurde das DMA-Gerät Typ MCR 702 MultiDrive mit der Heizzelle CTD 600 MDR verwendet, während der feuchte Materialzustand in der Heizzelle CTD 180 mit dem Feuchtgenerator MHG 100 gemessen wurde. Für den nassen Materialzustand konnten die SIM-Versuche nicht durchgeführt werden, da es nicht möglich war das Wasser schnell genug in der Heizphase zu erwärmen.

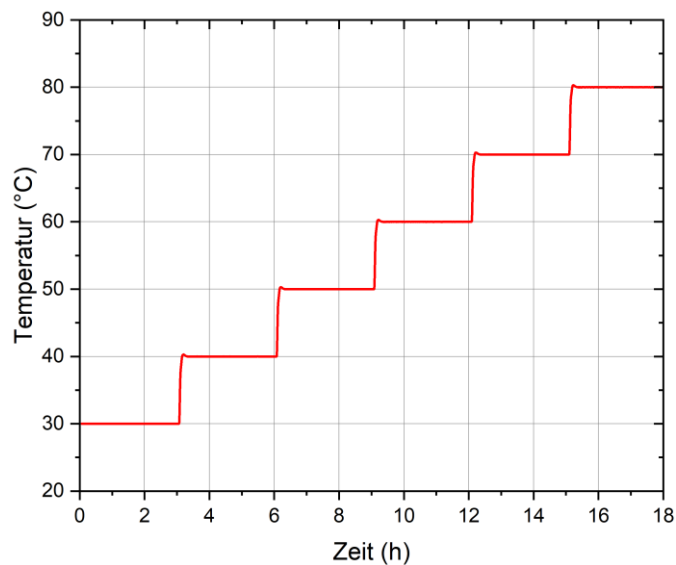


Abbildung 24: Temperaturverlauf der SIM-Messungen

3.5 Kriechversuche in Immersion

Für den nassen Materialzustand ist die SIM nicht durchführbar, da die Erhitzung des Wassers von einer Temperatur auf die Nächsthöhere durch die hohe Wärmekapazität des Wassers zu lange dauert. Außerdem ist während der Messung eine ausgeprägte Verdunstung zu beobachten, die dazu führt, dass der Prüfkörper nach einer gewissen Zeit nicht mehr vollständig vom Wasser bedeckt ist. Dies führt zu einer Kontraktion des Prüfkörpers, da dieser Feuchte an die Umgebung abgibt, sobald eine vollständige Umhüllung mit Wasser nicht mehr gegeben ist.

Um dennoch das Langzeit-Deformationsverhalten für diesen Materialzustand zu ermitteln, wurden Kriechversuche bei konstanter Temperatur gemessen und diese dann gemäß dem Zeit-Temperaturverschiebungsprinzips verschoben, um eine Masterkurve zu konstruieren. Die Kriechversuche wurden bei den Temperaturen 30, 40, 50, 60, 70 und 80 °C durchgeführt. Für das unverstärkte Material wurde eine Spannung von 2 MPa verwendet, während für das glasfaserverstärkte Material eine Spannung von 4 MPa verwendet wurde. Der Versuch wurde so lange durchgeführt, bis eine Kontraktion des Prüfkörpers auftrat, die einen zu niedrigen Füllstand des Wassers und damit Trockenlegung des Prüfkörpers anzeigte. Dies führte besonders bei hohen Temperaturen zu kürzeren Messzeiten. Als Messgerät wurde das DMA-Gerät Typ MCR 702 mit der Heizzelle CTD 600 zusammen mit der Immersionszelle verwendet. Der Messaufbau ist in Abbildung 25 dargestellt.

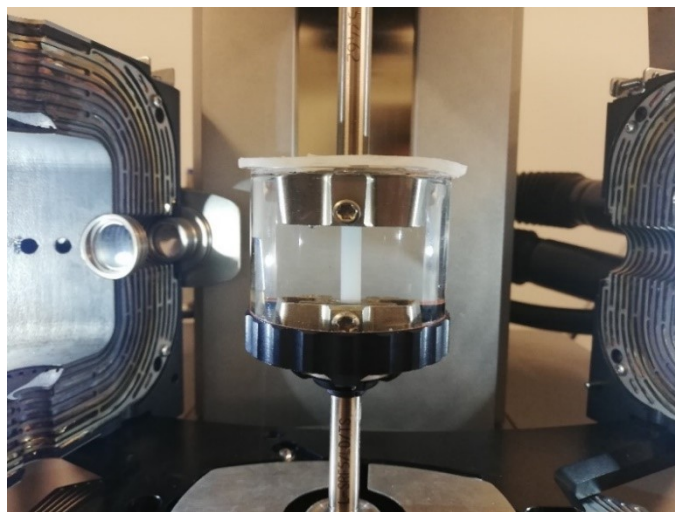


Abbildung 25: Messaufbau am DMA-Gerät Typ MCR 702: Geöffnete Heizzelle CTD 600 mit der Immersionszelle und eingespannten Prüfkörper

3.6 Langzeit Kriechversuche

Zur Überprüfung der Qualität der erstellten Kriechmodul-Masterkurven wurden Langzeitkriechversuche für einen Zeitraum von mindestens 600 Stunden durchgeführt. Für den trockenen Materialzustand wurde dabei die Universal-Zugprüfmaschine Instron 4505 (Instron, Norwood, MA, USA) mit 5 kN Kraftaufnehmer, pneumatisch verstärkten Keilspannbacken und Temperierkammer verwendet. Die Prüftemperatur wurde konstant auf 30 °C gehalten und mit Hilfe eines Multimeters gemessen. Die Luftfeuchtigkeit wurde nicht aktiv geregelt, betrug jedoch bei Standard-Laborklima und der Umlufttemperierung in der Heizkammer etwa 50 %. Der Messaufbau für die Langzeit-Kriechversuche mit eingespanntem Zugprüfkörper entsprechend ISO 527-2 Typ 5A ist in der Abbildung 26 dargestellt. Analog zu den SIM-Versuchen betrug die Prüfspannung 2 MPa für das unverstärkte Material sowie 4 MPa für das glasfaserverstärkte Material. Die Langzeitkriechversuche für den feuchten Materialzustand wurden in dem DMA-Gerät Typ MCR 702 und der Heizzelle CTD 180 mit dem Feuchtgenerator MHG 100 durchgeführt. Dieser Versuch wurde über einen Zeitbereich von etwa 100 Stunden mit einer Prüflast von 2 MPa für das unverstärkte Polyamid analog zu den Kriechversuchen im Trockenzustand durchgeführt. Der Kriechversuch für den Feuchtzustand wurden entsprechend den Auslagerungsbedingungen für die Feuchtkonditionierung bei einer Luftfeuchtigkeit von 62 % durchgeführt, um eine Kontraktion der Prüfkörper bei reduzierter Luftfeuchtigkeit von 50 % zu vermeiden.



Abbildung 26: Prüfaufbau Kriechversuch in der Temperierkammer für die Instron 4505

4 ERGEBNISSE

4.1 Wasseraufnahmeverhalten

Die Wasseraufnahme wurde während der Konditionierung bzw. Wasserlagerung aufgezeichnet und das zeitabhängige Feuchteaufnahmeverhalten ist für das unverstärkte und 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 in diesem Abschnitt dargestellt. Für die Berechnung des Wassergehaltes wird nach der Trocknung der Prüfkörper von einem Wassergehalt von 0 % ausgegangen.

In Abbildung 27 ist die Wasseraufnahme über die Zeit für unverstärktes und 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 bei einer Konditionierung gemäß ISO 1110 (Lagerung bei 70 °C und 62 % Umgebungsfeuchte) dargestellt.

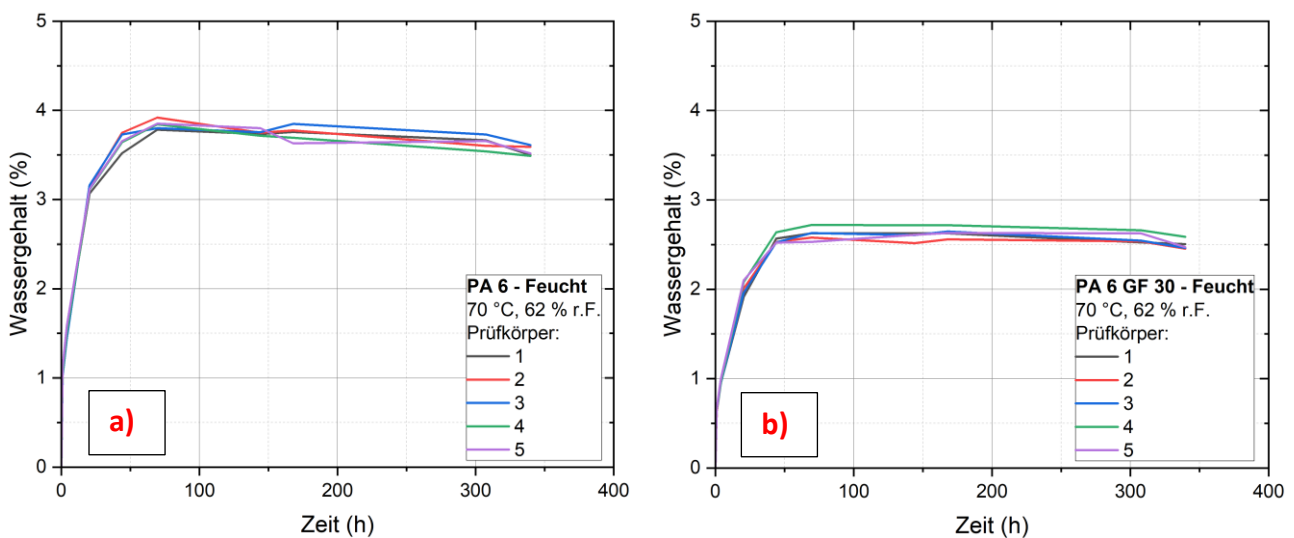


Abbildung 27: Wasseraufnahme dargestellt über die Zeit gemäß ISO 1110 bei 70 °C und 62 % rel. F. für a) unverstärktes und b) 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes

Für das unverstärkte Polyamid 6 wurde ein Wassergehalt von etwa 3,6 % bei abgeschlossener Konditionierung gemessen, während dieser für das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 2,5 % betrug. Damit ist der Wassergehalt für beide Materialien leicht höher als in den Datenblättern angegeben (Werte laut Datenblätter: 3 % Wasser für das unverstärkte Polyamid und 2,1 % für das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid). Der Unterschied könnte durch unterschiedliche Auslagerungsbedingungen verursacht sein, die für die Datenblattwerte nicht eindeutig definiert sind. Außerdem

wurde bei der Konditionierung gemäß ISO 1110 (70 °C, 62 % rel. F.) festgestellt, dass diese zu einer Überkonditionierung führen kann und sich demnach verglichen mit der Langzeitlagerung im Normklima (23 °C, 50 % rel. F.) ein höherer Feuchtigkeitsgehalt einstellen kann (Jia & Kagan, 2001). Zu erkennen ist außerdem die Ausbildung eines Maximums des Feuchtegehalts für das unverstärkte Polyamid nach einer Zeit von etwa 70 Stunden. Zu diesem Zeitpunkt ist ein Wassergehalt von etwa 3,8 % messbar, der jedoch bei abgeschlossener Konditionierung auf einen Wert von etwa 3,6 % abfällt. Dies ist wahrscheinlich auf eine, verursacht durch das aufgenommene Wasser, auftretende Nachkristallisation bei erhöhter Temperatur zurückzuführen (siehe Abschnitt 2.1.2).

In Abbildung 28 ist die Wasseraufnahme der beiden Materialien über die Zeit bei Wasserlagerung bei einer Temperatur von 70 °C dargestellt.

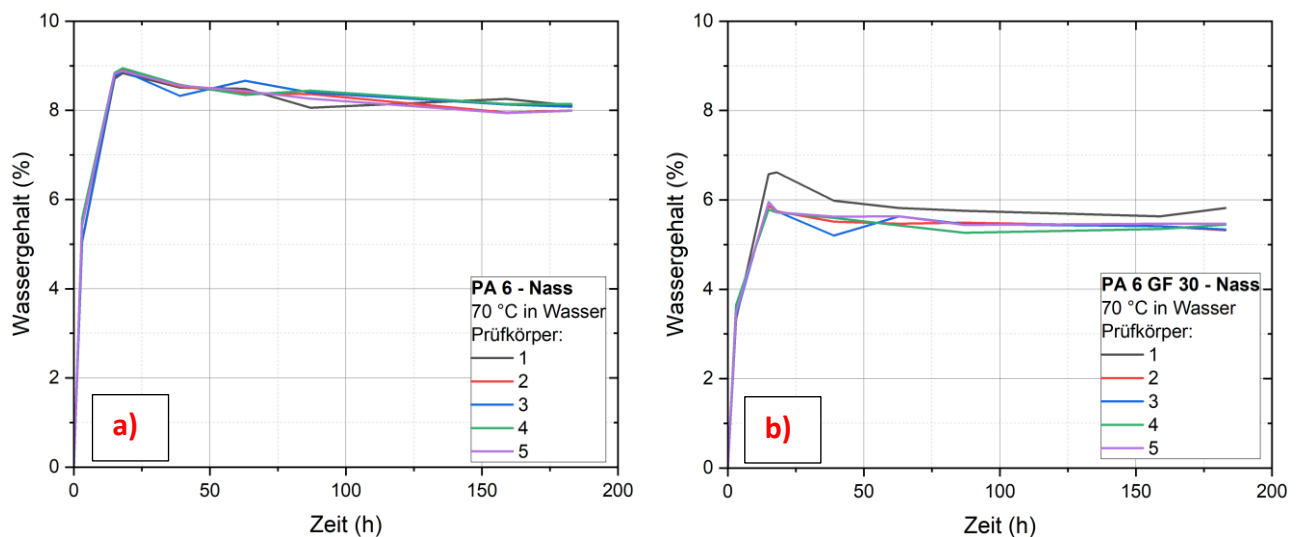


Abbildung 28: Wasseraufnahme über die Zeit bei Auslagerung in Wasser bei 70 °C für a) unverstärktes und b) 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes

Das unverstärkte Polyamid erreicht dabei einen Gleichgewichtszustand von 8 % Wassergehalt, während für das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid hierfür ein Wassergehalt von 5,4 % messbar ist. Diese Werte liegen etwas unter denen der Datenblätter (9,5 % und 6,6 % für unverstärktes bzw. 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6). Der Unterschied kann durch einen höheren Kristallisationsgrad der Prüfkörper im Vergleich zu dem Zustand, der in den Datenblättern beschrieben ist, verursacht werden. Ein höherer Kristallisationsgrad führt zu einer geringeren Wasseraufnahme und zu einer geringeren

Sättigungskonzentration. Eine Nachkristallisation kann während der Trocknung und während der Auslagerung im Wasser stattfinden. Auch bei der Auslagerung im Wasser ist ein Maximum des Wassergehaltes für das unverstärkte Polyamid 6 zu beobachten. Dieses tritt nach einer Zeit von etwa 17 Stunden auf und zeigt einen Wassergehalt von zirka 8,9 %. Ein Maximum ist auch für das glasfaserverstärkte Polyamid 6 zu beobachten. Dieses ist jedoch im Vergleich zum unverstärkten Material, aufgrund des geringeren Polymeranteils und Unterschiede im Kristallisationszustand, deutlich geringer ausgebildet. Der Wassergehalt für den konditionierten und gesättigten Zustand der untersuchten Werkstoffe ist in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Wassergehalt von unverstärktem und 30 % glasfaserverstärktem Polyamid 6 für den konditionierten und gesättigten Zustand

	PA 6	PA 6 GF 30
Konditioniert nach Lagerung von mind. 14 Tagen bei 70 °C/ 62 % rel. F.	3,6 %	2,5 %
Gesättigt Nach Wasserlagerung von mind. 7 Tagen bei 70 °C	8 %	5,4 %

4.2 Dynamisch-mechanische Eigenschaften und Aktivierungsenergie

Die Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse unter Torsionsbeanspruchung sind für das unverstärkte und das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 im Trockenzustand bei den unterschiedlichen Frequenzen in Abbildung 29 und Abbildung 30 dargestellt. Dargestellt sind dabei die temperaturabhängigen Kennwertfunktionen – Schubspeichermodul $G'(T,f)$, Schubverlustmodul $G''(T,f)$ und mechanischer Verlustfaktor $\tan \delta(T,f)$ für Prüffrequenzen im Bereich von 0,5 bis 10 Hz. Die Reproduzierbarkeit dieser Messungen ist sehr gut und der Verlauf des Verlustfaktors $\tan \delta$ zeigt für jede Frequenz ein gut auswertbares Maximum im Glasübergangsbereich. Außerdem ist eine gute Übereinstimmung zwischen Datenblattwerten und gemessenen Werten erkennbar. Im Glaszustand ist ein Plateau für den Schubmodul von etwa 1100 MPa für das unverstärkte Polyamid und 1600 MPa für das glasfaserverstärkte Polyamid bei 23 °C messbar. Oberhalb

des Glasübergangs fällt der Schubmodul mit der Temperatur deutlich ab. Ab einer Temperatur von etwa 190 °C ist ein weiterer starker Abfall des Moduls zu beobachten. Hierbei kommt man in die Nähe der Schmelztemperatur des Materials, die bei etwa 220 °C liegt.

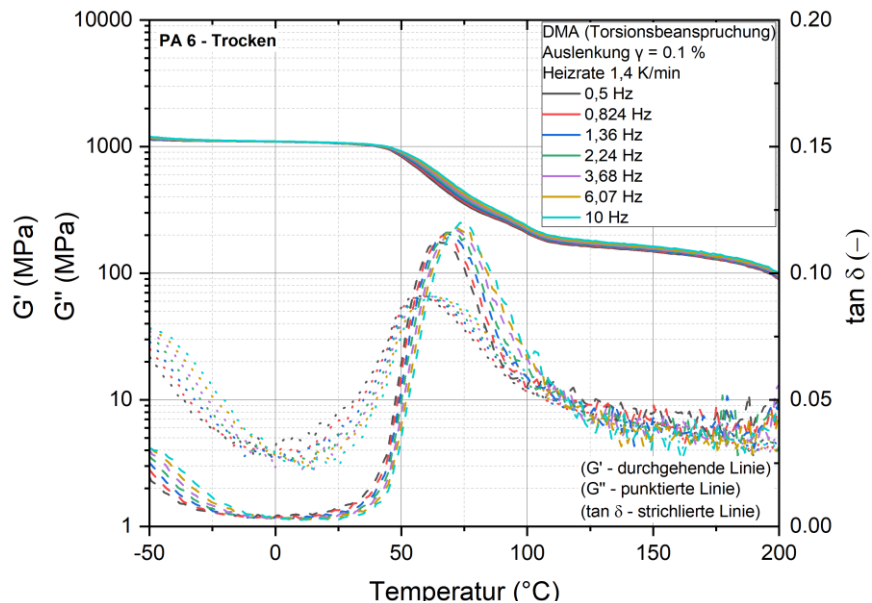


Abbildung 29: Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Torsionsbeanspruchung bei unterschiedlichen Frequenzen für unverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand.

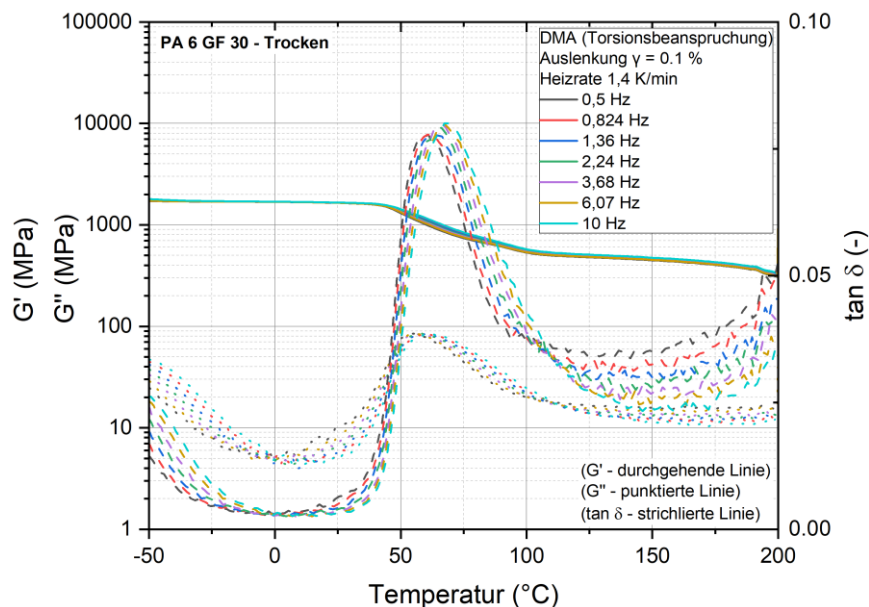


Abbildung 30: Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Torsionsbeanspruchung bei unterschiedlichen Frequenzen für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand.

In Tabelle 6 sind die Glasübergangstemperaturen als Maximalwerte für den Verlustfaktorverlauf bei den verschiedenen Frequenzen für das unverstärkte und das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 im Trockenzustand angegeben. In Übereinstimmung mit der Theorie zur Zeit-Temperaturverschiebung ist eine Verschiebung des Verlustfaktormaximums hin zu höheren Temperaturen bei höheren Frequenzen zu erkennen.

Tabelle 6: Glasübergangstemperaturen als Maximum des Verlustfaktors für die verschiedenen Frequenzen für unverstärktes und 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im Trockenzustand

Material	Glasübergangstemperaturen (°C) für die Prüffrequenzen						
	0,5 Hz	0,824 Hz	1,36 Hz	2,24 Hz	3,68 Hz	6,07 Hz	10 Hz
PA 6	65,6	66,9	68,3	69,4	70,9	72,2	73,4
PA 6 GF 30	61,0	61,7	63,0	65,0	66,4	67,3	68,5

In Abbildung 31 und Abbildung 32 sind die Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse für das unverstärkte und 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 im feuchten Materialzustand dargestellt.

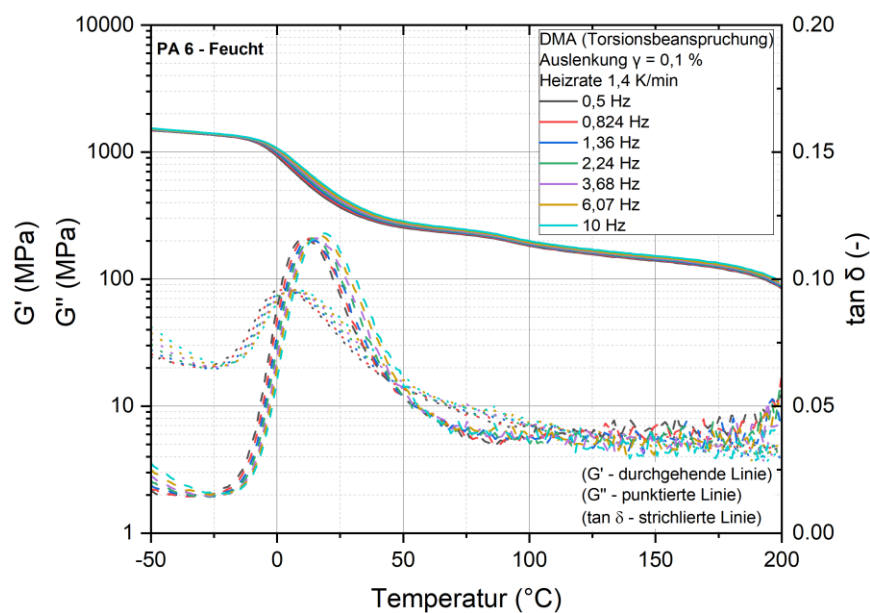


Abbildung 31: Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Torsionsbeanspruchung bei unterschiedlichen Frequenzen für unverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand.

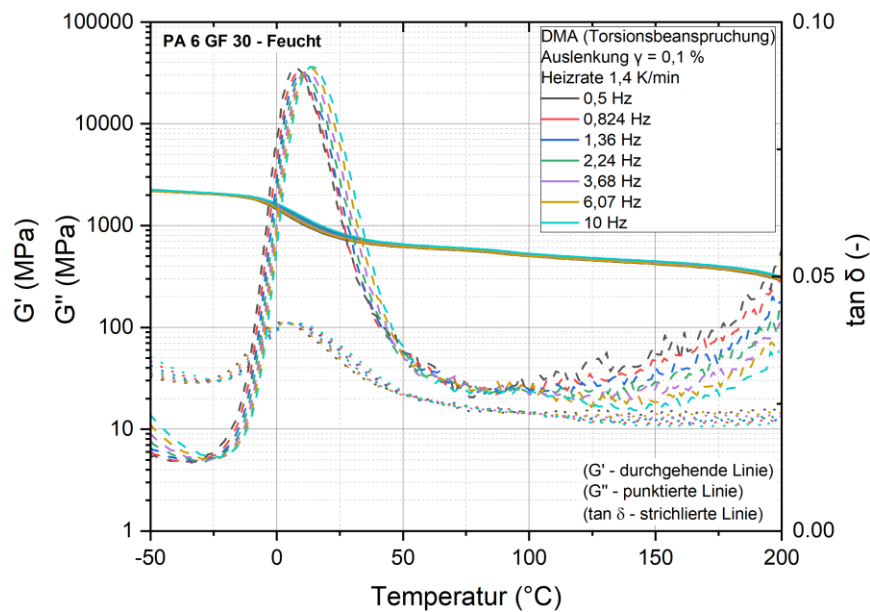


Abbildung 32: Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Torsionsbeanspruchung bei unterschiedlichen Frequenzen für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand.

Die Glasübergangstemperatur liegt für beide Materialien im Feuchtzustand im Vergleich zum trockenen Zustand deutlich niedriger. Für das unverstärkte Polyamid bei einer Frequenz von 0,5 Hz liegt die Glasübergangstemperatur für den trockenen Zustand bei 65,6 °C, während sich dieser für den feuchten Materialzustand auf 10,1 °C verschiebt. Eine ähnlich große Verschiebung ist auch für das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid zu beobachten. Für dieses Material verschiebt sich die Glasübergangstemperatur von 61 °C auf 7,6 °C bei einer Frequenz von 0,5 Hz. Zusätzlich ist das Schubmodulniveau unter der Glasübergangstemperatur im feuchten Materialzustand im Vergleich zum trockenen Materialzustand höher. Eine weitere Verschiebung der Glasübergangstemperatur ist im Vergleich des Feuchten mit dem nassen Materialzustand zu beobachten. In Abbildung 33 und Abbildung 34 sind die Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse für das unverstärkte und 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 im nassen Materialzustand dargestellt. Für das unverstärkte Polyamid 6 im nassen Materialzustand ist bei einer Frequenz von 0,5 Hz eine Glasübergangstemperatur von -21,0 °C messbar, während für das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 diese bei -25,0 °C liegt.

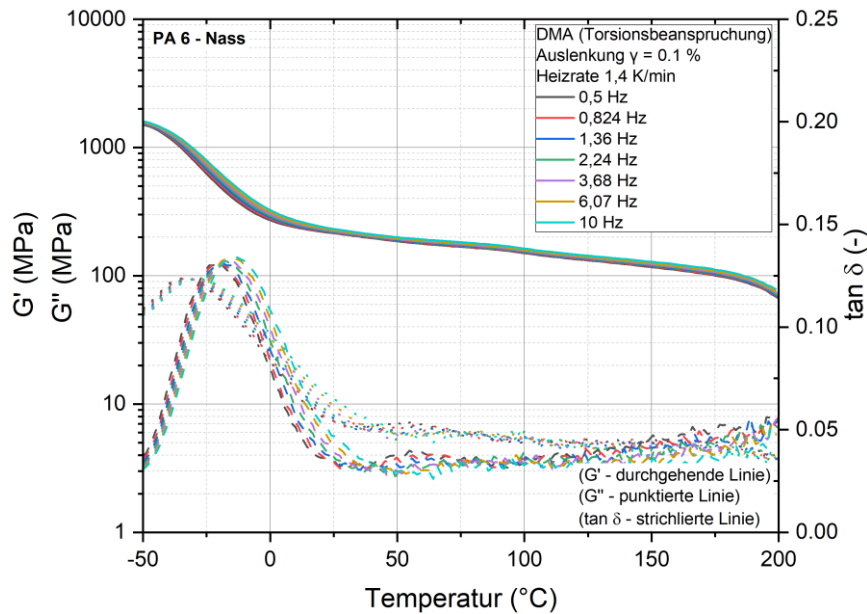


Abbildung 33: Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Torsionsbeanspruchung bei unterschiedlichen Frequenzen für unverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand.

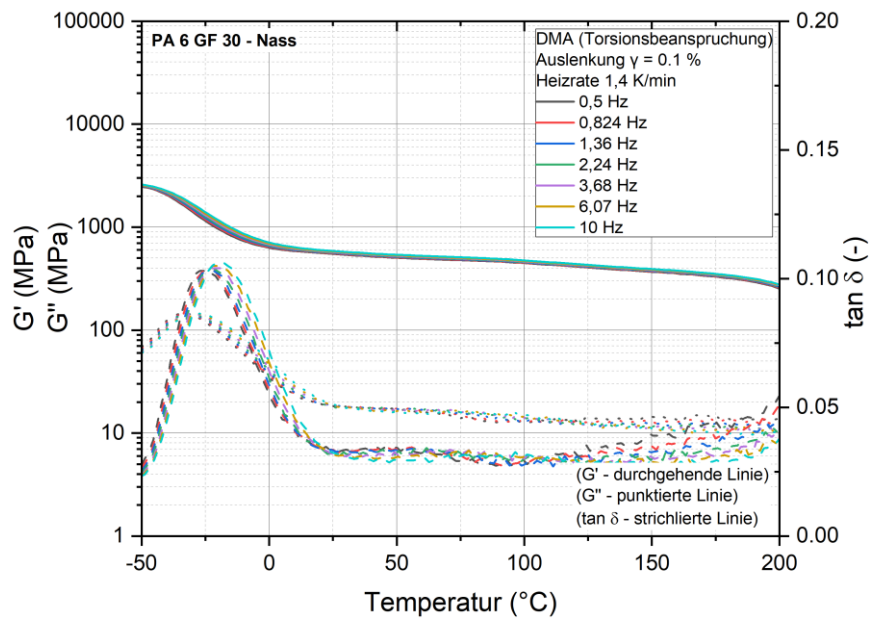


Abbildung 34: Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Torsionsbeanspruchung bei unterschiedlichen Frequenzen für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand.

Die Glasübergangstemperaturen T_g ($\tan \delta_{\max}$), ausgewertet über das Maximum des Verlustfaktors, sind für alle Frequenzen und alle drei Materialzustände für das unverstärkte und das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 in den Tabellen 7 und 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Glasübergangstemperaturen T_g ($\tan \delta_{\max}$) für die verschiedenen Frequenzen für unverstärktes Polyamid 6 in den verschiedenen Materialzuständen (trocken, feucht, nass)

PA 6		Glasübergangstemperaturen (°C) für die Prüffrequenzen					
	0,5 Hz	0,824 Hz	1,36 Hz	2,24 Hz	3,68 Hz	6,07 Hz	10 Hz
Trocken	65,5	66,9	68,3	69,4	70,9	72,2	73,4
Feucht	10,1	11,7	12,8	12,8	15,0	16,3	17,0
Nass	-21,0	-20,3	-18,7	-17,6	16,5	-15,6	-14,6

Tabelle 7: Glasübergangstemperaturen T_g ($\tan \delta_{\max}$) für die verschiedenen Frequenzen für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 in den verschiedenen Materialzuständen (trocken, feucht, nass)

PA 6 GF 30		Glasübergangstemperaturen (°C) für die Prüffrequenzen					
	0,5 Hz	0,824 Hz	1,36 Hz	2,24 Hz	3,68 Hz	6,07 Hz	10 Hz
Trocken	61,0	61,7	63,0	65,0	66,4	67,3	68,5
Feucht	7,6	9,0	9,7	11,3	12,1	13,2	14,4
Nass	-25,0	-23,6	-23,1	-22,3	-20,9	-20,4	-18,8

Wie in Abschnitt 2.4.2 erklärt kann aus den Maxima des Verlustfaktors bei verschiedenen Frequenzen die Aktivierungsenergie des Glasübergangs ermittelt werden. Dafür wird der Graph $\ln(f)$ über $1000/T_g$ für beide Materialien in allen Materialzuständen erstellt. In Abbildung 35 ist dieser Graph für unverstärktes trockenes Polyamid 6 dargestellt. Aus diesen Graphen wird die Steigung mittels linearer Regression ermittelt und in die Formel 2.10 eingesetzt, um die Aktivierungsenergie zu berechnen.

Die Güte der linearen Anpassung ist über das Bestimmtheitsmaß R^2 angegeben. Die so erhaltenen Aktivierungsenergien zusammen mit den R^2 -Fitparametern sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Aktivierungsenergien für unverstärktes und 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen, feuchten und nassen Materialzustand zusammen mit den R^2 -Fitparametern

Materialzustand	PA 6		PA 6 GF 30	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
Trocken	372	0,9987	350	0,9858
Feucht	292	0,9729	294	0,9947
Nass	246	0,9938	264	0,9839

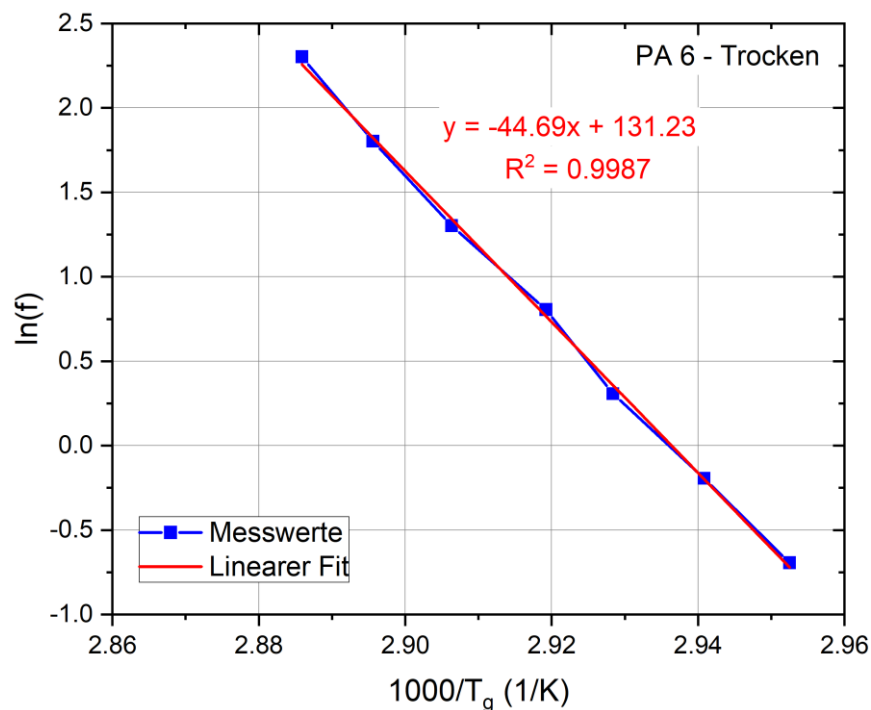


Abbildung 35: Arrhenius Diagramm zur Lage der Glasübergangstemperatur $1/T_g$ in Abhängigkeit der Prüffrequenz $\ln(f)$ zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für trockenes unverstärktes Polyamid 6

Für beide Materialien kann das Verhalten sehr gut durch einen linearen Zusammenhang beschrieben werden, erkennbar an den R^2 -Fitparametern nahe 1. Generell sind ähnliche Werte messbar für unverstärktes Polyamid 6 im Vergleich zu dem 30 % glasfaserverstärkten Polyamid 6 für die jeweiligen betrachteten Materialzustände. Zu erkennen außerdem, dass die Aktivierungsenergie für den Glasübergang mit dem Feuchtegehalt abnimmt. Dies lässt sich mit der erhöhten Beweglichkeit der Polymerketten, verursacht durch das Vorhandensein des Wassers, erklären.

4.3 Grenzen des linear viskoelastischen Bereichs

In Abbildung 36 ist der Kriechmodulverlauf über die Zeit für das trockene unverstärkte Polyamid 6 bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 30 °C dargestellt.

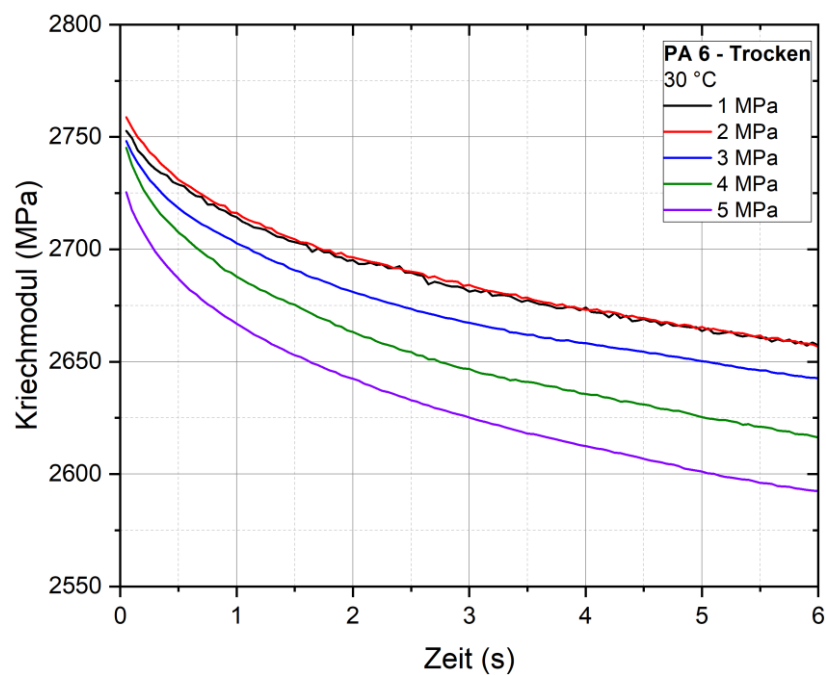


Abbildung 36: Kriechmodulverlauf über eine Zeit von 6 Sekunden für Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 30 °C

Im Vergleich zum Datenblatt sind deutlich geringere Werte für den E-Modul für das trockene unverstärkte Polyamid 6 messbar. Laut Datenblatt liegt dieser bei 3500 MPa, während im vorliegenden Versuch etwa 2750 MPa gemessen wurden. Zu beachten ist in diesem Vergleich, dass für die Werte im Datenblatt eine grundsätzlich andere Prüfmethode verwendet wurde. Für die Datenblattwerte wurden Messungen gemäß der Norm ISO 527-1/-2 durchgeführt. Dabei wird im Regelfall unter Normklima bei einer Temperatur von 23 °C gemessen. Da die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen bei einer Temperatur von 30°C durchgeführt wurden, sind Abweichungen zu erwarten. Weiters kann die Trocknung der Prüfkörper zu einer Relaxation der Orientierungen innerhalb des Materials führen. Durch diese Relaxation sind niedrigere Modulwerte messbar.

Die Kriechkurven für 1 und 2 MPa sind nahezu deckungsgleich, während die Kriechkurven bei höheren Spannungen deutlich geringere Werte für den Kriechmodul liefern. Daraus lässt sich schließen, dass die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs für trockenes unverstärktes Polyamid 6 bei einer Temperatur von 30 °C bei etwa 2 MPa liegt. Auch bei den erhöhten Temperaturen kann eine Grenze für den linear-viskoelastischen Bereich bei einer Spannung von 2 MPa erkannt werden. In verschiedenen Literaturquellen ist jedoch eine Spannung von etwa 24 MPa für die Grenze dieses Bereichs angegeben. Hier ist jedoch zu beachten, dass die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs stark von der Prüfmethode und vor allem vom untersuchten Werkstoffzustand bzw. der Vorbehandlung des Prüfkörpers abhängt. Die hier verwendete Methode zur Ermittlung dieses Kennwertes wurde so gewählt, dass diese bezüglich Lastaufbringung und Prüfkörperzustand möglichst gut mit den Bedingungen während der SIM übereinstimmt. Die weiteren Kurzzeit-Kriechversuche für das unverstärkte Polyamid 6 für alle drei Materialzustände bei erhöhten Temperaturen sind im Anhang zu finden.

In Abbildung 37 ist der Kriechmodulverlauf über die Zeit für das trockene 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 30 °C dargestellt.

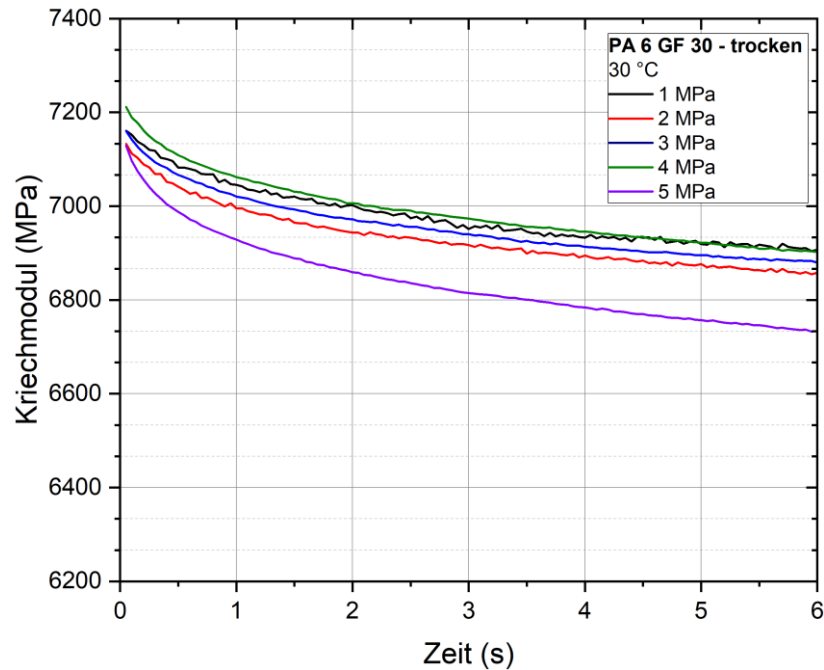


Abbildung 37: Kriechmodulverlauf über eine Zeit von 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 30 °C

Für trockenes 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 ist ein E-Modul von etwa 7150 MPa messbar. Das zugehörige Datenblatt gibt jedoch für dieses Material im trockenen Zustand einen E-Modul von 9500 MPa an. Zu den zuvor schon genannten Gründen für mögliche Abweichungen ist hier zusätzlich auf die hohe Prüfkörpersteifigkeit hinzuweisen, die sich an der Messbarkeitsgrenze des verwendeten DMA-Geräts MCR 702 befindet. Die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs liegt laut dieser Messung für das 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im Trockenzustand bei etwa 4 MPa (s. Abbildung 37) und damit höher als für das unverstärkte Material, aber dennoch deutlich niedriger als Werte, die in der Literatur zu finden sind. Die weiteren Messungen für das glasfaserverstärkte Polyamid 6 bei erhöhten Temperaturen und in den jeweiligen Materialzuständen sind ebenfalls im Anhang zu finden. Im Rahmen der Messwertstreuungen ist innerhalb des untersuchten Spannungsbereiches von bis 4 MPa kein nennenswertes nichtlinear-viskoelastisches Verhalten über den gesamten betrachteten Temperaturbereich erkennbar. In Abbildung 38 und Abbildung 39 ist der Kriechmodulverlauf von

unverstärktem und 30 % glasfaserverstärktem Polyamid 6 im feuchten Zustand bei einer Temperatur von 30 °C für die verschiedenen Spannungen dargestellt.

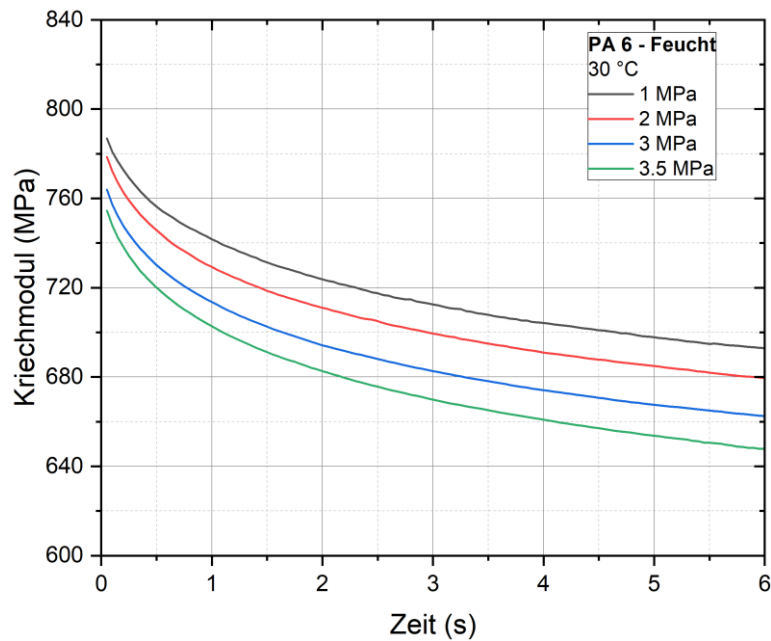


Abbildung 38: Kriechmodulverlauf über eine Zeit von 6 Sekunden für unverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, und 3,5 MPa bei einer Temperatur von 30 °C

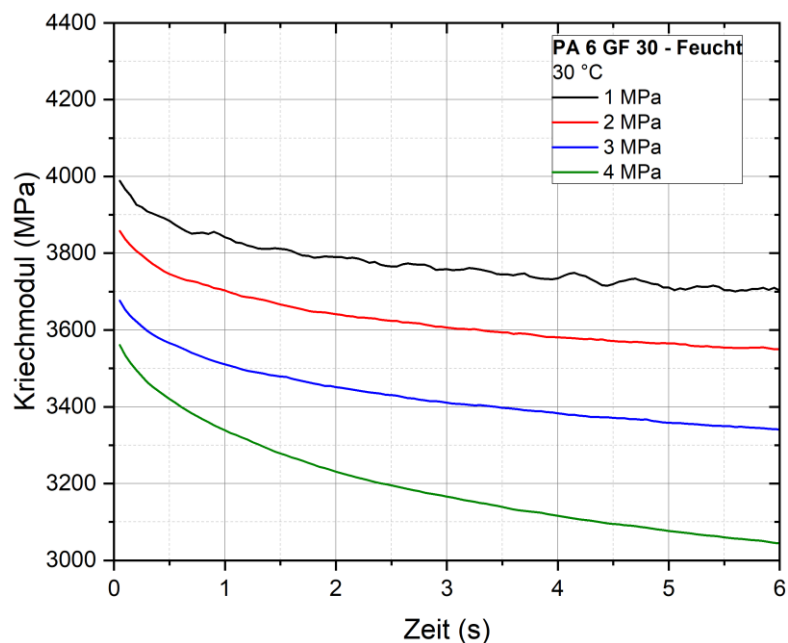


Abbildung 39: Kriechmodulverlauf über eine Zeit von 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa bei einer Temperatur von 30 °C

Für diesen Zustand konnte für das unverstärkte Polyamid nur eine maximale Spannung von 3,5 MPa aufgebracht werden, da es bei höheren Spannungen zum Rutschen des Prüfkörpers aus der Einspannung kommt. Für beide Materialien ist im feuchten Materialzustand im Vergleich zu dem trockenen Materialzustand ein wesentlich geringerer E-Modul messbar. Wie in Abschnitt 2.1.2 erklärt liegt dies an der erhöhten Beweglichkeit der Polymerketten, verursacht durch das Vorhandensein von Wasser. Auch für den feuchten Materialzustand liegen die gemessenen E-Modulwerte deutlich niedriger als die Werte laut Datenblatt. Laut diesen liegt der E-Modul für das unverstärkte Polyamid 6 bei 1200 MPa und der E-Modul des 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 bei 6200 MPa im konditionierten Zustand. Für das unverstärkte Polyamid 6 wurde ein E-Modul von etwa 780 MPa bei einer Spannung von 2 MPa und für das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid ein E-Modul von etwa 3600 MPa bei einer Spannung von 4 MPa gemessen. Im Vergleich zu den Datenblattwerten ist auch hier besonders auf den Temperaturunterschied der zu Grunde liegenden Methode hinzuweisen, da die verwendeten Messtemperaturen nahe der Glasübergangstemperatur liegen, wodurch bei leicht unterschiedlichen Temperaturen deutlich unterschiedliche E-Modulwerte zu erwarten sind. Im gesamten Temperaturbereich konnte weder für das unverstärkte noch für das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 ein linear-viskoelastischer Bereich für den feuchten Materialzustand erkannt werden. Die Messung im nicht-linear viskoelastischen Bereich führt zu geringen Modulwerten, vor allem auch im Vergleich zu den Datenblattangaben.

In Abbildung 40 und Abbildung 41 ist der Kriechmodulverlauf von unverstärktem und 30 % glasfaserverstärktem Polyamid 6 im nassen Materialzustand bei einer Temperatur von 30 °C für die verschiedenen Spannungen dargestellt. Eine weitere Abnahme des E-Moduls ist im Vergleich des nassen zu dem feuchten Materialzustand zu beobachten. Für das unverstärkte Polyamid 6 wurde ein E-Modul von etwa 570 MPa bei einer Spannung von 2 MPa und für das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 wurde ein E-Modul von 3270 MPa bei einer Spannung von 4 MPa gemessen. Auch für den nassen Materialzustand kann kein linear-viskoelastischer Bereich identifiziert werden. Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, ist es daher notwendig einen zusätzlichen vertikalen Anteil bei der Konstruktion der Masterkurven für den feuchten und nassen Materialzustand anzuwenden.

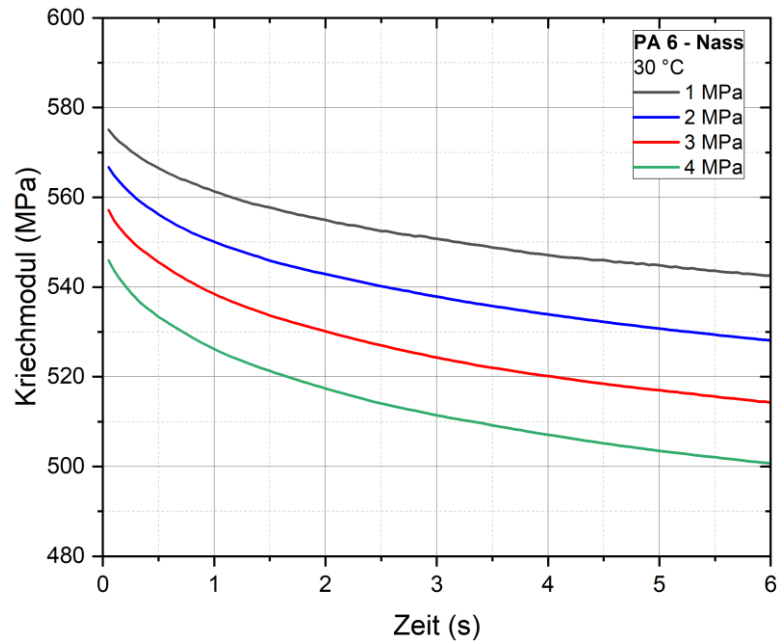


Abbildung 40: Kriechmodulverlauf über eine Zeit von 6 Sekunden für unverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa bei einer Temperatur von 30 °C

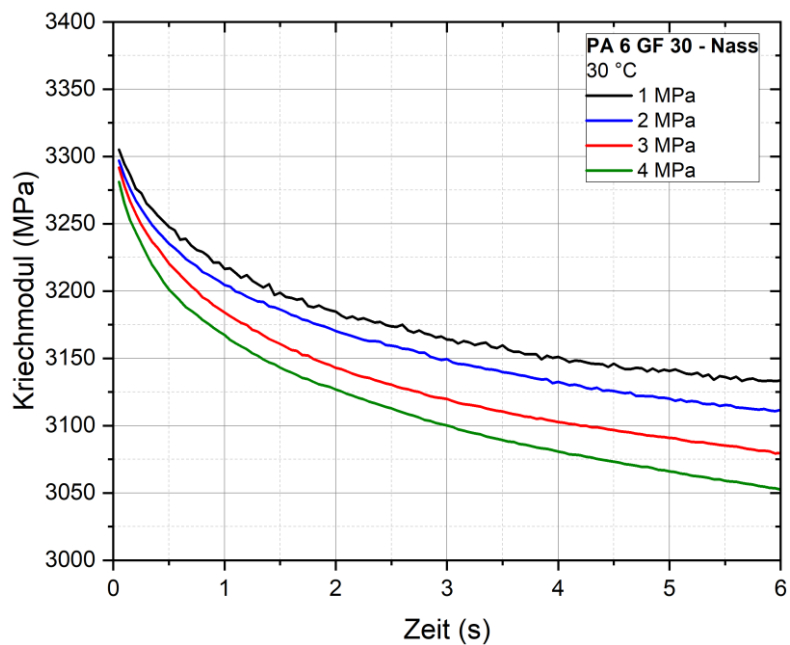


Abbildung 41: Kriechmodulverlauf über eine Zeit von 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa bei einer Temperatur von 30 °C

4.4 SIM-Deformationsverhalten

In diesem Abschnitt sind die SIM-Messkurven für die Dehnungsverläufe bei den Belastungen 2 MPa für das unverstärkte Polyamid 6, 4 MPa für das glasfaserverstärkte Polyamid 6 und 0 MPa zur Ermittlung der Wärmeausdehnung beider Materialien während der SIM-Messung dargestellt. In Abbildung 42 sind die Dehnungsverläufe während der SIM-Messung für Polyamid 6 im trockenen Zustand für jeweils 2 Einzelmessungen bei 0 und 2 MPa dargestellt.

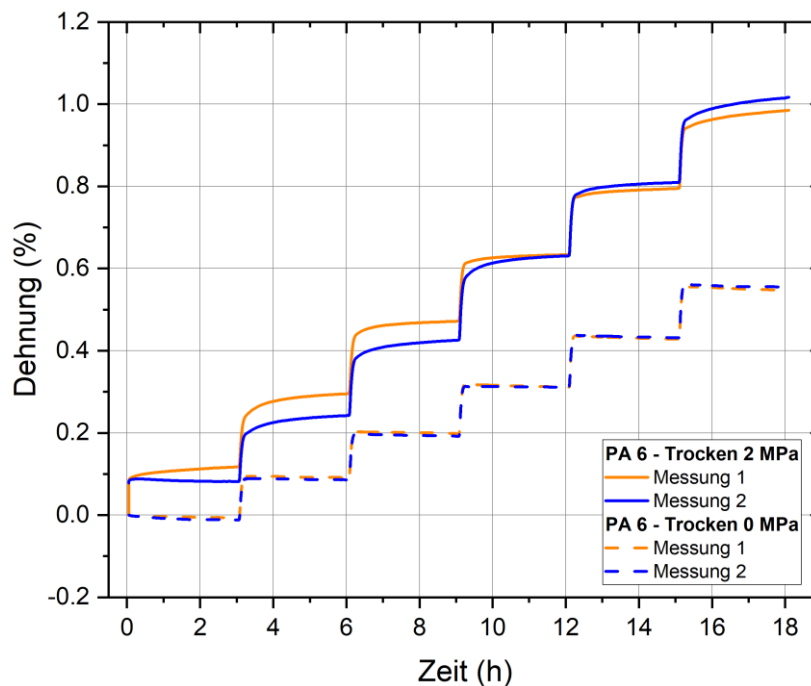


Abbildung 42: SIM-Messkurven zur zeitabhängigen Prüfkörperdeformation bei den Dehnspannungen 0 und 2 MPa für trockenes unverstärktes Polyamid 6 im Temperaturbereich von 30 bis 80 °C

Bei der Belastung von 2 MPa zeigt die zweite Messung im 30 °C Schritt im Vergleich zu der ersten Messung eine leichte Kontraktion. Diese anfängliche Differenz in der Dehnung wird jedoch über dem Verlauf der Messung ausgeglichen. Diese Kontraktion trat nur bei einer Messung bei einer Belastung von 2 MPa auf. Die Messungen bei 0 MPa zeigten dieses Verhalten vor allem bei den höheren Temperaturstufen zwar auch, aber deutlich weniger ausgeprägt. Von einem Nachkristallisationseffekt ist in diesem Zusammenhang nicht auszugehen, da die Prüfkörper vor den SIM-Messungen bei einer Temperatur von 80 °C über einen Zeitraum von 14 Tagen getrocknet wurden. Ein Grund für die Kontraktion

könnte eine minimale Restfeuchte innerhalb der Prüfkörper sein, die während des Versuchs abgegeben wird.

In Abbildung 43 ist der Dehnungsverlauf während der SIM-Messung für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand für jeweils 2 Einzelmessungen bei 0 und 4 MPa dargestellt.

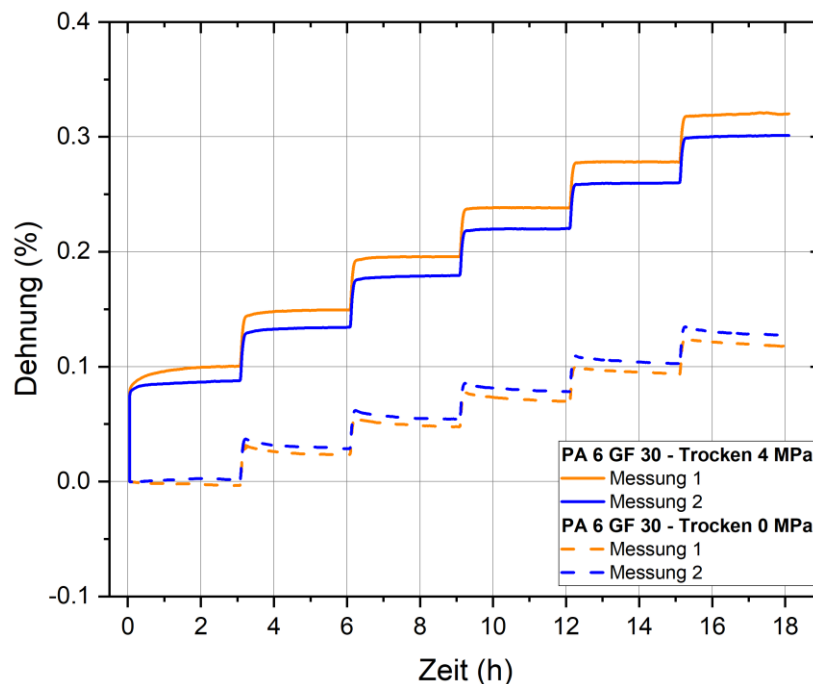


Abbildung 43: SIM-Messkurven zur zeitabhängigen Prüfkörperdeformation bei den Dehnspannungen 0 und 4 MPa für trockenes 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im Temperaturbereich von 30 bis 80 °C

Abweichungen im Kurvenverlauf zwischen den beiden belasteten SIM-Messungen kann auch für das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 beobachtet werden. Die Messungen zur Ermittlung des linear-viskoelastischen Bereichs zeigen ähnlich große Unterschiede zwischen den Einzelmessungen. Für dieses Material ist zu bedenken, dass durch die hohe Steifigkeit des glasfaserverstärkten Materials der generelle Dehnungsbereich auf wenige zehntel Prozent beschränkt ist und daher Messunsicherheiten in der Dehnung zu berücksichtigen sind. Auch für das glasfaserverstärkte Polyamid 6 ist eine Kontraktion des Prüfkörpers bei konstanten Temperaturen oberhalb 30 °C ohne Belastung zu beobachten. Auch hier könnte dies auf eine Abgabe von Wasser während der Messung hindeuten. Auch

ein gerätetechnischer Einfluss in Form einer gewissen Gerätenachgiebigkeit ist aufgrund der hohen Prüfkörpersteifigkeit für PA6-GF30 nicht auszuschließen.

In Abbildung 44 ist der Dehnungsverlauf während der SIM-Messung für unverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand für jeweils 2 Einzelmessungen bei 0 und 2 MPa dargestellt.

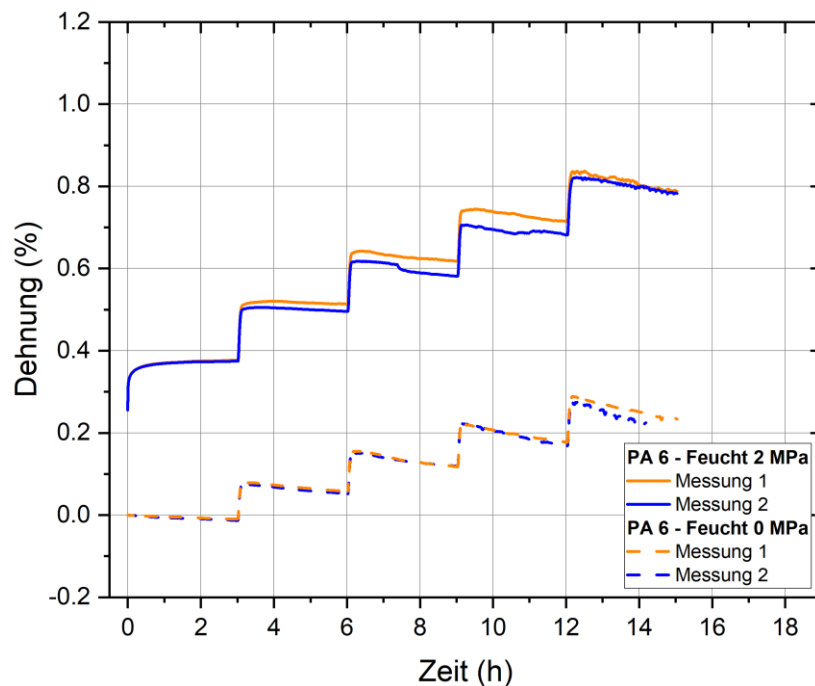


Abbildung 44: SIM-Messkurven zur zeitabhängigen Prüfkörperdeformation bei den Dehnspannungen 0 und 2 MPa für feuchtes unverstärktes Polyamid 6 im Temperaturbereich von 30 bis 70 °C

Eine besonders ausgeprägte Kontraktion ist für Polyamid 6 im feuchten Zustand sowohl bei Belastung als auch ohne Belastung zu beobachten. Dies liegt an der Konditionierung mittels ISO 1110, die bei 70 °C und 62 % rel. Feuchte erfolgte und dabei zu einer Überkonditionierung des Materials führte. Dadurch ist der Wassergehalt des Materials höher als der Wassergehalt, der bei einer Konditionierung in Normklima auftreten würde. Da die Messung bei einer Luftfeuchtigkeit von 50 % durchgeführt wurde, gibt der Prüfkörper Wasser an seine Umgebung ab. Diese Wasserabgabe führt zur beobachteten Kontraktion des Materials während der Messung. Durch Abzug der 0 MPa SIM-Messung von der 2 MPa SIM-Messung (siehe Abschnitt 4.5) kann dieser Effekt eliminiert werden, jedoch ist die Veränderung im Kriechverhalten durch die Änderung des Wassergehaltes im Prüfkörper nicht korrigierbar. Damit sind Abweichungen in der Masterkurve zum realen

Verhalten besonders in langen Zeitbereichen zu erwarten. Außerdem führt dieses Verhalten besonders für die hohen Temperaturschritte zu Schwankungen für die Dehnung im Kurvenverlauf.

In Abbildung 45 ist der Dehnungsverlauf während der SIM-Messung für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei 0 und 4 MPa dargestellt.

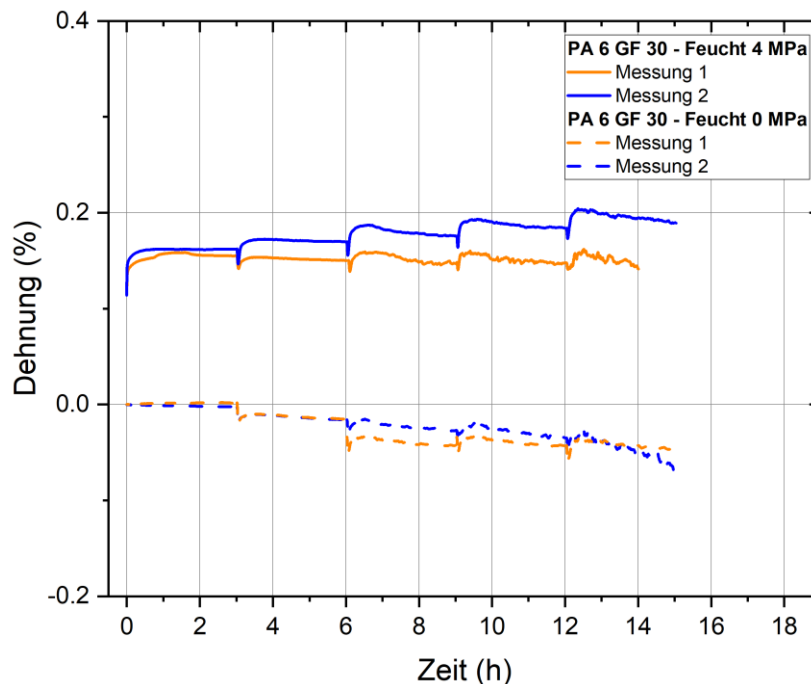


Abbildung 45: SIM-Messkurven zur zeitabhängigen Prüfkörperdeformation bei den Dehnspannungen 0 und 4 MPa für feuchtes 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im Temperaturbereich von 30 bis 70 °C

Auch für das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 ist eine Kontraktion über den Verlauf der Messung zu beobachten. Zusätzlich ist am Ende jedes Temperaturschrittes eine plötzliche Abnahme der Dehnung messbar, bevor diese durch die Wärmeausdehnung des Prüfkörpers wieder zunimmt. Durch das Erhöhen der Temperatur kommt es innerhalb der Kammer zu einem Abfall der relativen Luftfeuchtigkeit, da der verwendete Feuchtegenerator MHG 100 nicht schnell genug auf die sich ändernde Temperatur reagieren kann. Da dies jedoch nur für einen kurzen Zeitraum auftritt, ist nicht von einer Beeinflussung des Prüfkörperverhaltens auszugehen. Über den Verlauf der Messung ist nur eine geringe Zunahme der Dehnung zu beobachten. Dies ist verursacht einerseits durch die geringe Kriechneigung des glasfaserverstärkten Materials und andererseits durch die

Kontraktion des Prüfkörpers, verursacht durch die Überkonditionierung dessen, analog zu dem Verhalten des unverstärkten Polyamid 6 im feuchten Zustand. Auch hier führt dies zu Schwankungen der Messkurven besonders für die hohen Temperaturschritte. Für das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 ist für den ersten Temperaturschritt bei 30 °C der beiden Einzelmessungen relativ ähnliches Dehnungsverhalten zu beobachten. Bei höheren Temperaturschritten sind jedoch, bedingt durch die erwähnten Messunsicherheiten, deutliche Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen zu erkennen.

4.5 Auswertung der SIM-Messdaten

Um eine Masterkurve zu erstellen, müssen die Messdaten entsprechend der Vorgehensweise nach der SIM-Methode ausgewertet werden. Die notwendigen Schritte sind im folgenden Abschnitt anhand des SIM-Versuchs an dem unverstärkten Polyamid 6 im Trockenzustand erklärt.

Die 0 MPa Messung wird durchgeführt, um die lineare thermische Ausdehnung des Prüfkörpers sowie weitere Verformungen aufgrund von morphologischen Veränderungen und Feuchtigkeitsänderung bei zunehmender Temperatur zu ermitteln. Weiters wird damit ein etwaiger Einfluss der Gerätenachgiebigkeit erfasst. Diese Kurve wird von den Kriechkurven bei 2 MPa für das unverstärkte und 4 MPa für das glasfaserverstärkte Polyamid 6 abgezogen, um ein reines Kriechverhalten der Probe ohne die oben genannten Einflüsse zu erhalten (s. Abbildung 46).

Im nächsten Schritt wird die virtuelle Startzeit der einzelnen Kriechkurvensegmente ermittelt. Wie in Abschnitt 2.5 erklärt, kann angenommen werden, dass die Kriechrate am Ende eines Segmentes gleich der am Anfang des nächstfolgenden Segmentes ist. Daraus folgend ergibt sich die virtuelle Startzeit, indem man die einzelnen Kriechkurvensegmente horizontal bei einer logarithmischen Zeitdarstellung durch Zeitabzug, solange iterativ verschiebt, bis sich dieselbe Steigung am Ende eines Segmentes und am Anfang des darauffolgenden ergibt (s. Abbildung 47). Die Heizsegmente werden für diesen Schritt außer Acht gelassen, da diese einen undefinierten Zustand darstellen. Es ist schwierig den genauen Punkt zu definieren an dem der Prüfkörper vollständig die geforderte Temperatur erreicht hat, wodurch sich in diesem Schritt eine Unsicherheit für die Methode ergibt.

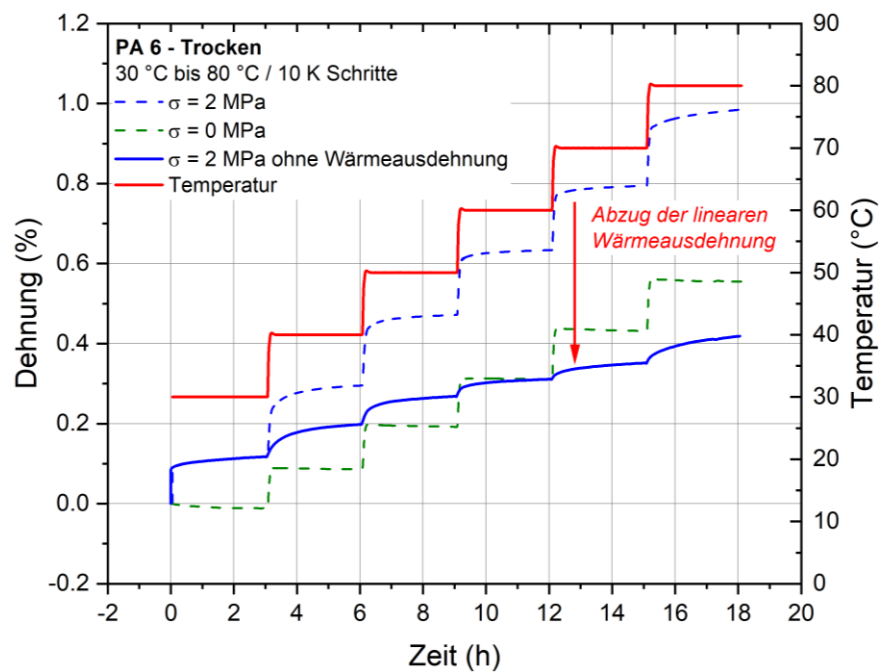


Abbildung 46: SIM-Messkurven zur zeitabhängigen Prüfkörperdeformation bei Dehnspannungen von 2 MPa und 0 MPa sowie SIM-Messkurve bei 2 MPa nach Abzug der 0 MPa Kurve mit entsprechendem Temperaturverlauf

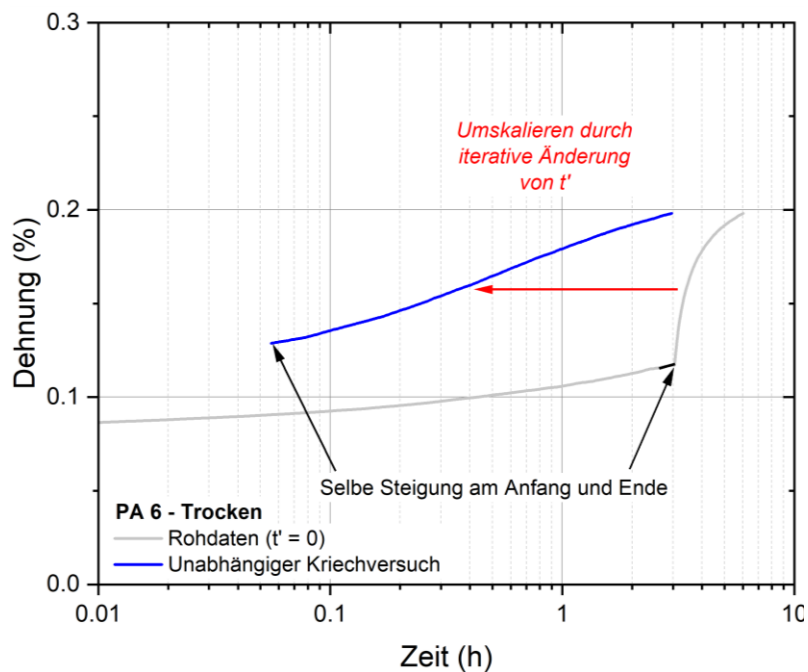


Abbildung 47: Ermittlung der virtuellen Startzeit eines Kurvensegmentes

Mit den so ermittelten Kurvensegmenten kann eine horizontale Verschiebung gemäß dem Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip angewendet werden, um das Langzeitverhalten des Materials zu bestimmen (s. Abbildung 48). Der horizontale Verschiebungsfaktor wird dabei mittels der Formel 2.3 aus der Aktivierungsenergie des Glasübergangs, entsprechend dem jeweiligen Materialzustand (s. Tabelle 8), ermittelt.

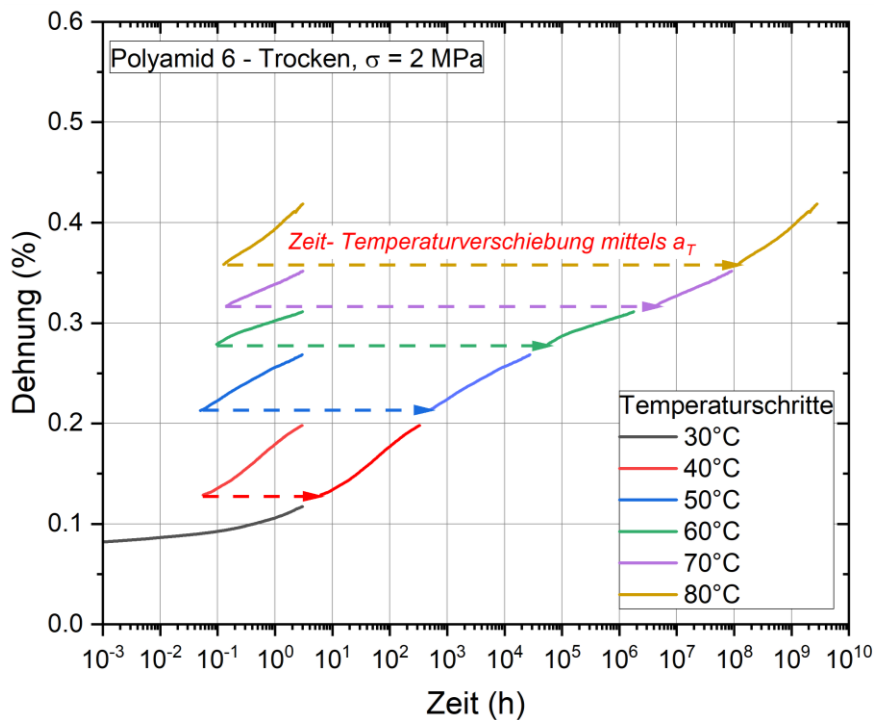


Abbildung 48: Langzeit Extrapolation des Kriechverhaltens durch horizontale Verschiebung der Kriechkurven gemäß Zeit-Temperaturverschiebung

Durch die horizontale Verschiebung entsteht eine Kriechdehnungsmasterkurve für das unverstärkte Polyamid 6 im trockenen Zustand. Innerhalb der Masterkurve ergeben sich Lücken im Kurvenverlauf auf Grund der im vorhergehenden Schritt entfernten Heizsegmente der Messung. Aus dieser ermittelten Masterkurve für die Dehnung kann die Kriechmodulmasterkurve unter Verwendung der Formel 2.1 erstellt werden.

In Abbildung 49 und Abbildung 50 ist die SIM-Masterkurve für die Dehnung und den Kriechmodulverlauf für trockenes unverstärktes Polyamid 6 ermittelt aus zwei Einzelmessungen dargestellt.

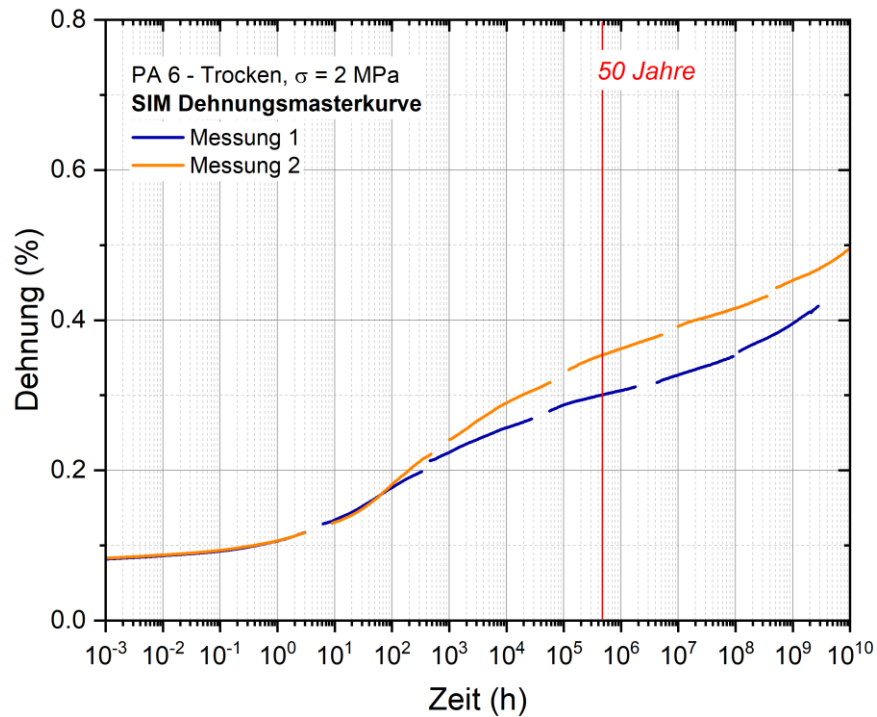


Abbildung 49: SIM-Masterkurven für die Dehnung von unverstärktem Polyamid 6 im trockenen Zustand bei einer Belastung von 2 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C

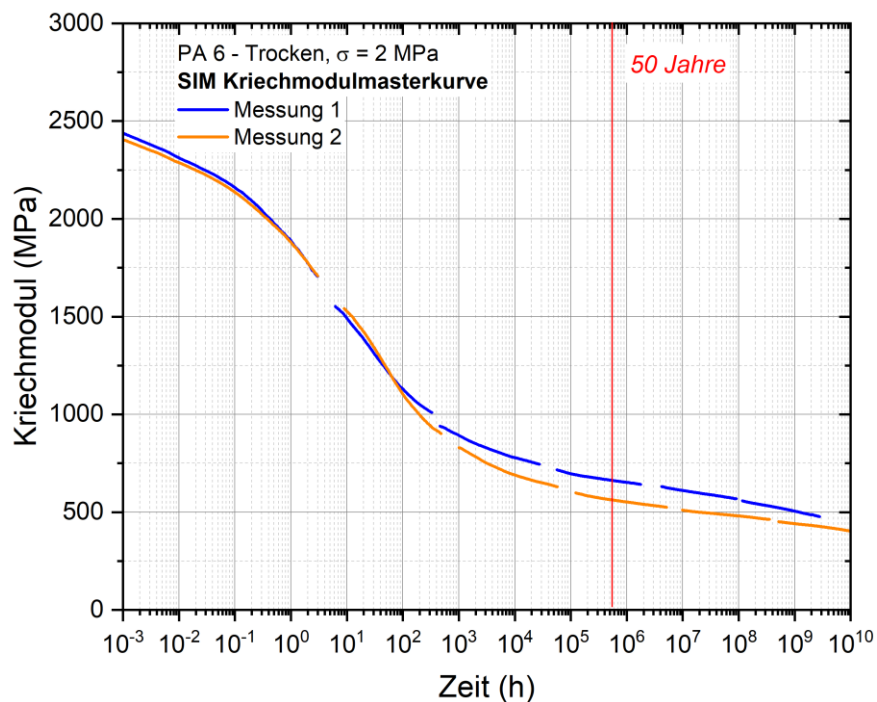


Abbildung 50: SIM-Masterkurven für den Kriechmodul von unverstärktem Polyamid 6 im trockenen Zustand bei einer Belastung von 2 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C

Die so erhaltene Masterkurve gibt Aufschluss über das Kriechverhalten des Materials über einen Zeitraum von weit über 50 Jahre. Eine Extrapolation in einen so langen Zeitbereich ist bezüglich der Aussagekraft jedoch zu hinterfragen, da nach einer bestimmten Zeit verschiedene Alterungseffekte, verursacht durch äußere Einwirkungen, wie z.B. zusätzlicher Medieneinfluss oder auch innere Alterungseffekte wie z.B. Nachkristallisation, hinzukommen können und das Werkstoffverhalten maßgebend beeinflussen. Die Qualität und Aussagekraft der SIM-Methode kann auch durch eine spezifische Abstimmung des Temperaturprofils (Temperaturbereich und Stufengröße) weiter verbessert werden (Achereiner et al., 2013).

Zu beachten ist dabei, dass das Ausmaß der Extrapolation von der Aktivierungsenergie des zu Grunde liegenden Relaxationsprozesses des betreffenden Materials abhängt. Damit ist es möglicherweise notwendig bei Materialien mit geringerer Aktivierungsenergie mehr Temperaturschritte als im Vergleich zu Materialien mit höherer Aktivierungsenergie zu verwenden. Über einen Zeitraum von 50 Jahren ist ein Abfall von 2400 MPa auf etwa 600 MPa bei einer Spannung von 2 MPa für das trockene unverstärkte Polyamid 6 bei einer Referenztemperatur von 30 °C zu beobachten. Zwischen den beiden Einzelmessungen sind aber ab einer Zeit von etwa 1000 Stunden Unterschiede im Kurvenverlauf zu erkennen, möglicherweise verursacht durch Zustandsänderungen der Prüfkörper während der Messung sowie vermutlich durch methodisch bedingte Unsicherheiten bei der Ermittlung der virtuellen Startzeit.

In Abbildung 51 und in Abbildung 52 sind die Masterkurven für den Dehnungsverlauf und den Kriechmodulverlauf für trockenes 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 dargestellt. Für dieses Material ist ein Abfall von etwa 2500 MPa bei einer Referenztemperatur von 30 °C über einen Zeitraum von 50 Jahren zu beobachten. Zwischen den beiden Einzelmessungen sind deutliche Abweichungen zu beobachten. Diese können einerseits auf Unterschiede in der Werkstoffbeschaffenheit der verwendeten Prüfkörper (insbesondere bezüglich Fasergehalt und Faserorientierung) zurückgeführt werden. Andererseits ergeben sich, wie schon in den zuvor beschriebenen Abschnitten erläutert, aus der hohen Steifigkeit des Materials Schwierigkeiten bei der genauen Messung des E-Moduls.

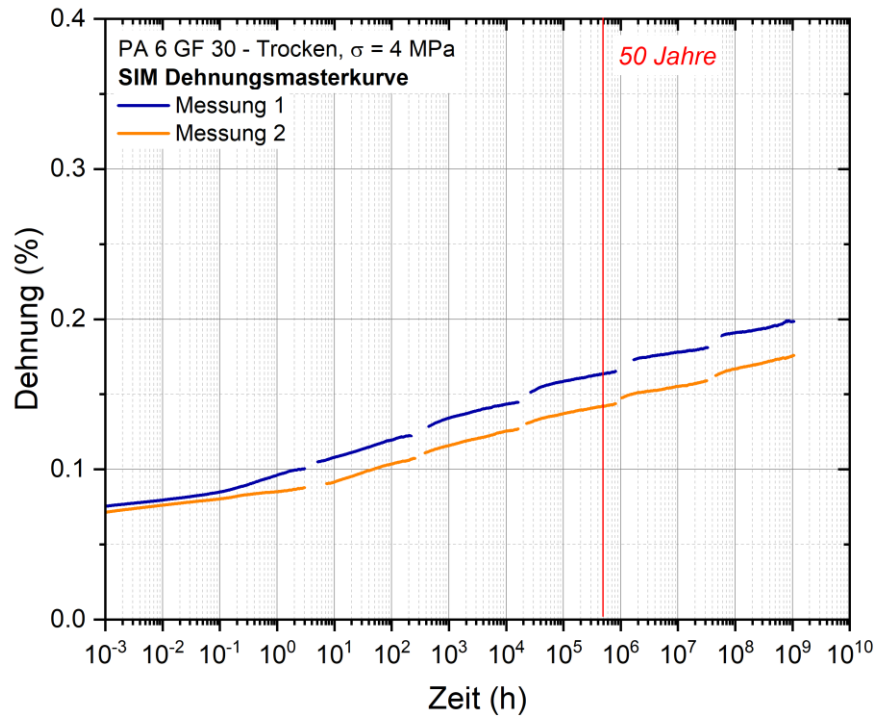


Abbildung 51: SIM-Masterkurven für die Dehnung von 30 % glasfaserverstärktem Polyamid 6 im trockenen Zustand bei einer Belastung von 4 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C

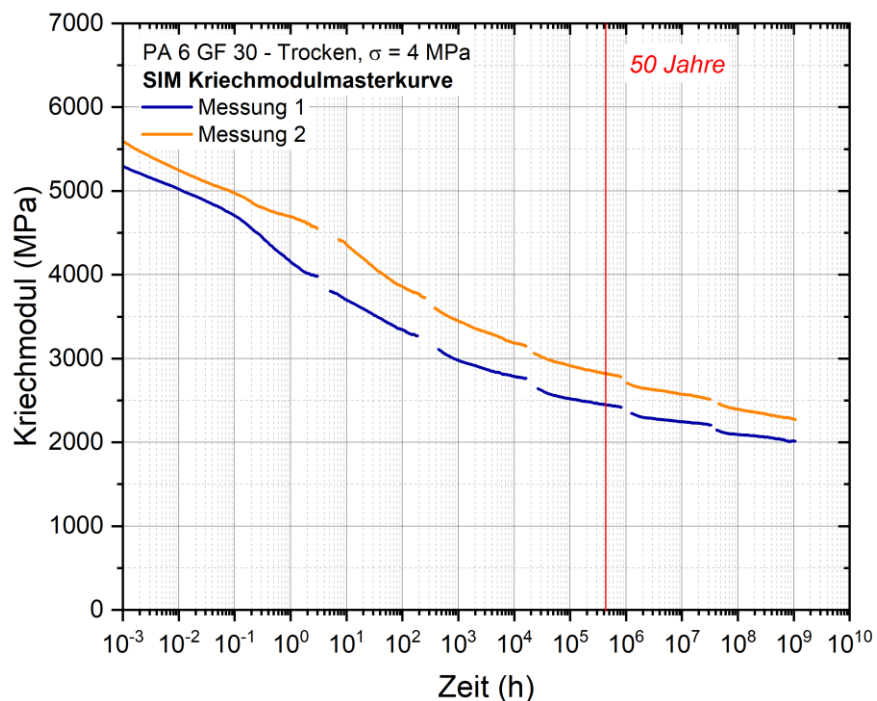


Abbildung 52: SIM-Masterkurven für den Kriechmodul von 30 % glasfaserverstärktem Polyamid 6 im trockenen Zustand bei einer Belastung von 4 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C

Bei der Erstellung der Masterkurven für den feuchten Materialzustand ist zu beachten, dass bei den verwendeten Spannungen nicht-linear viskoelastisches Verhalten vorliegt. Dadurch ist es notwendig, zusätzlich zur Zeit-Temperaturverschiebung entsprechend der ermittelten Aktivierungsenergie, eine vertikale Verschiebung durchzuführen, um eine gültige Masterkurve zu erhalten. Die Kurvenabschnitte werden dabei vertikal so verschoben, dass eine durchgehende Masterkurve entsteht (Abbildung 53).

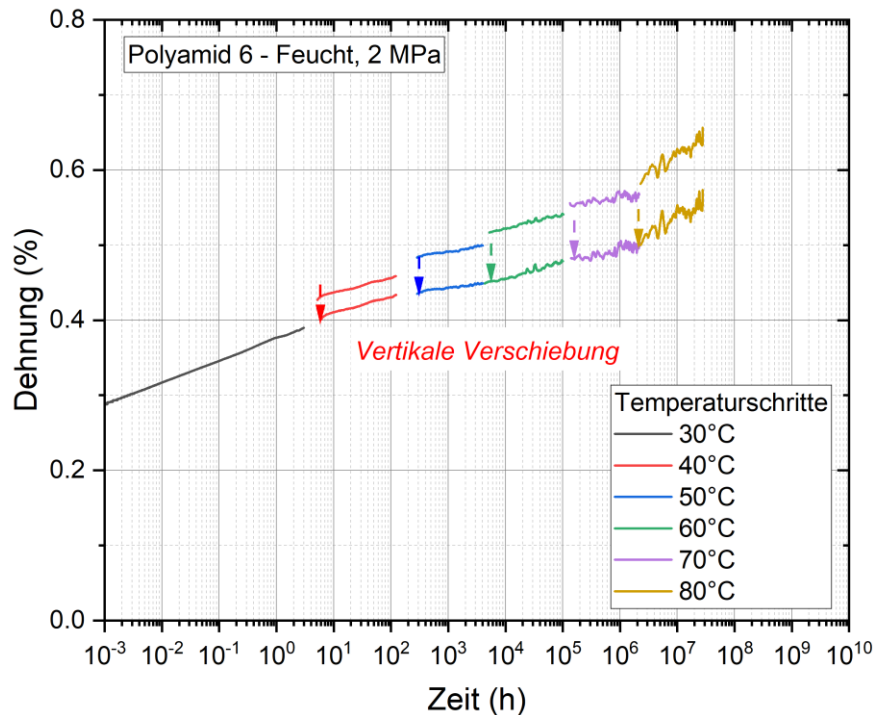


Abbildung 53: Vertikale Verschiebung zur Generierung der Masterkurve für unverstärktes Polyamid 6 im feuchten Materialzustand

In Abbildung 54 und in Abbildung 55 sind die Masterkurven für den Dehnungsverlauf und den Kriechmodulverlauf für feuchtes unverstärktes Polyamid 6 dargestellt. Über einen Zeitraum von 50 Jahren ist ein Abfall für den E-Modul von 700 MPa zu 400 MPa für unverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand für eine Spannung von 2 MPa und einer Referenztemperatur von 30 °C zu beobachten. Durch die aufgetretene Kontraktion bei Messung 2 ist auch eine Abweichung zwischen den beiden Einzelmessungen zu erkennen. Dennoch gleichen sich die beiden Kurven über den Verlauf an. Weiters ist für diese Messung, wie in Abschnitt 4.4 erklärt, zu beachten, dass die Prüfkörper auf Grund der Überkonditionierung in der Prüfkörpervorbereitung über den Verlauf der Messung Feuchte verlieren. Daher sind Abweichungen zum realen Verhalten zu erwarten. Außerdem führt

die Feuchteabgabe zu Schwankungen im Kurvenverlauf, die sich hier besonders im Langzeitbereich widerspiegeln.

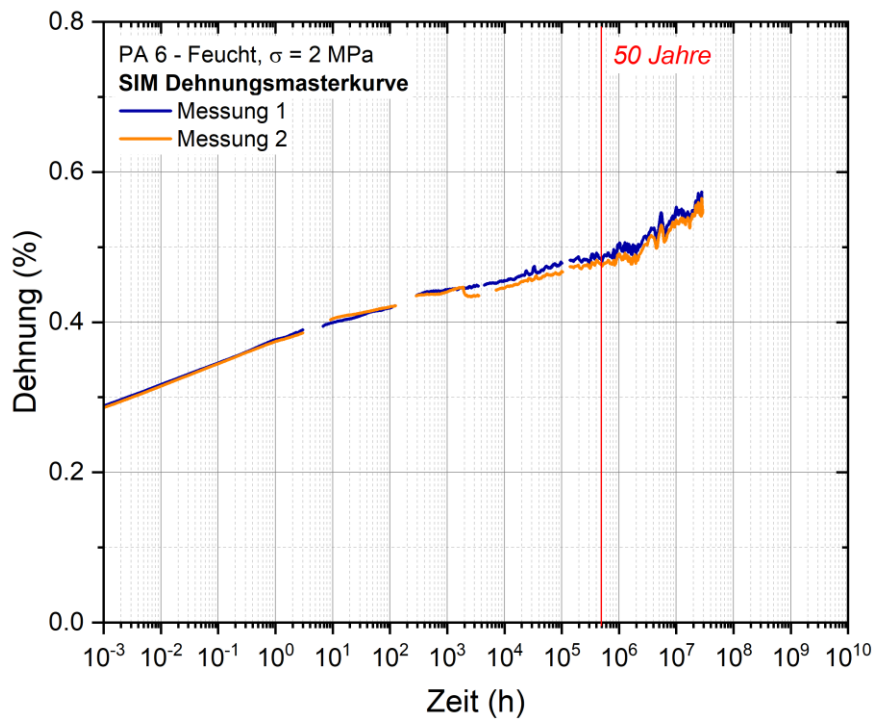


Abbildung 54: SIM-Masterkurven für die Dehnung von unverstärktem Polyamid 6 im feuchten Zustand bei einer Belastung von 2 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C

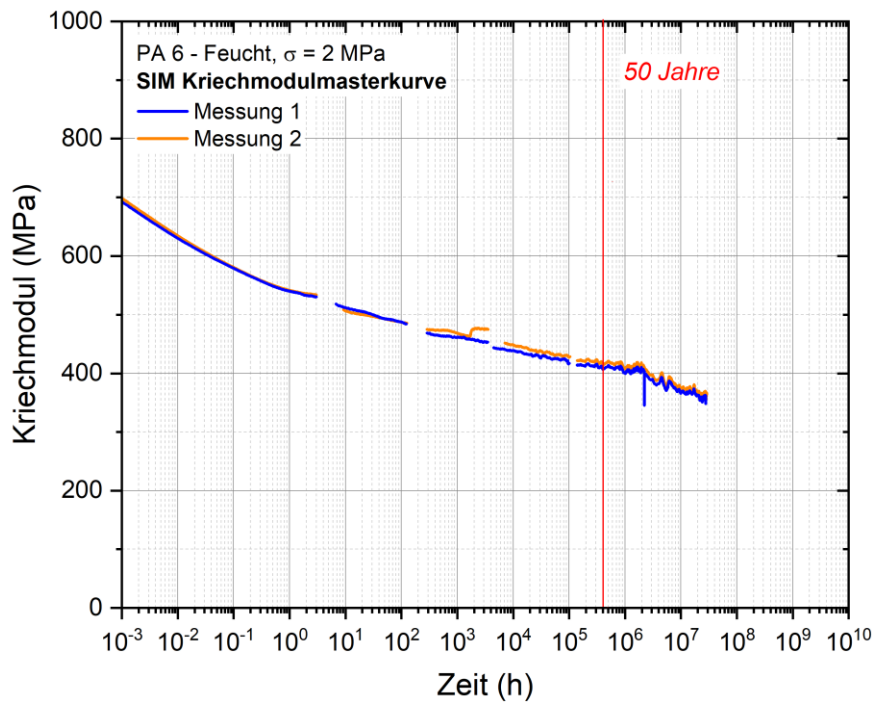


Abbildung 55: SIM-Masterkurven für den Kriechmodul von unverstärktem Polyamid 6 im feuchten Zustand bei einer Belastung von 2 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C

In Abbildung 56 und in Abbildung 57 sind die Masterkurven für den Dehnungsverlauf und den Kriechmodulverlauf für feuchtes 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 dargestellt.

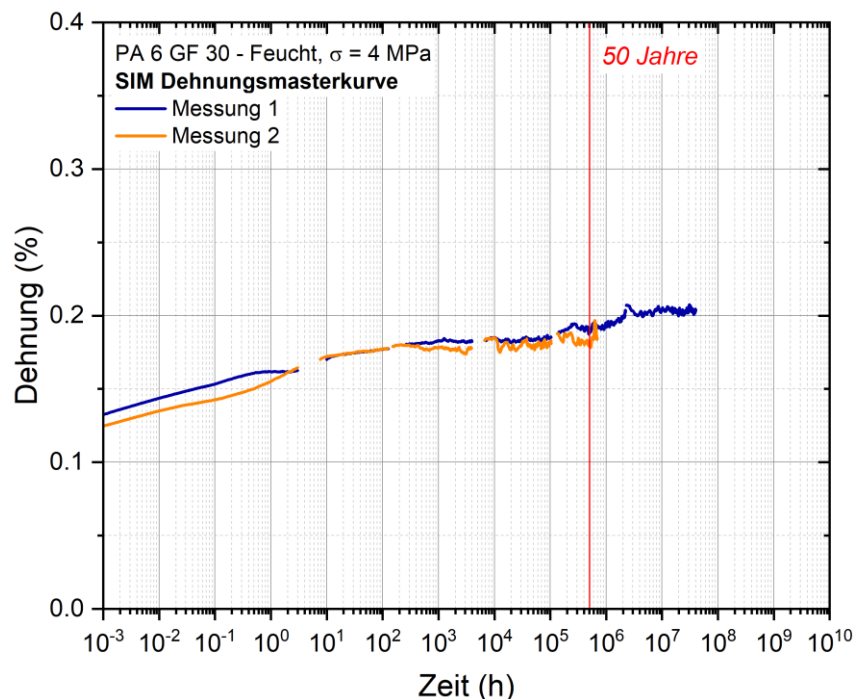


Abbildung 56: SIM-Masterkurven für die Dehnung von 30 % glasfaserverstärktem Polyamid 6 im feuchten Zustand bei einer Belastung von 4 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C

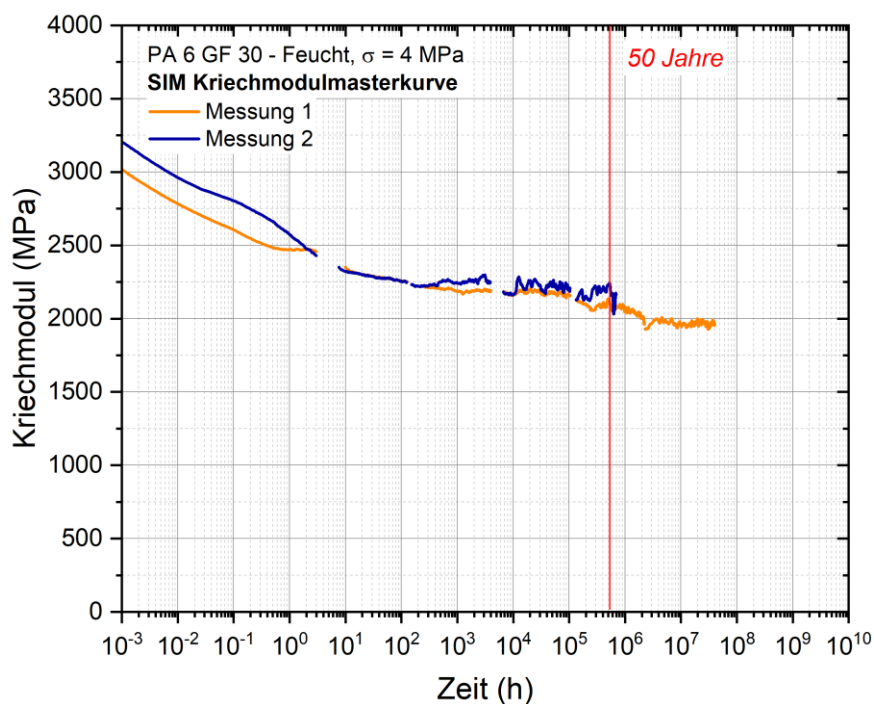


Abbildung 57: SIM-Masterkurven für den Kriechmodul von 30 % glasfaserverstärktem Polyamid 6 im feuchten Zustand bei einer Belastung von 4 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C

Für das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 ist für den E-Modul über den Zeitraum von 50 Jahren ein Abfall von 3100 auf etwa 2100 MPa im feuchten Materialzustand für eine Spannung von 4 MPa und einer Referenztemperatur von 30 °C zu beobachten. Auch für diesen Materialzustand sind, wie für den trockenen Materialzustand, Unterschiede zwischen den einzelnen Messungen für das glasfaserverstärkte Material zu beobachten. Im Gegensatz zum trockenen Materialzustand jedoch nähern sich die Kurven ab einer Zeit von einer Stunde an und zeigen im weiteren Verlauf eine gute Übereinstimmung. Besonders stark sind die Schwankungen, auf Grund der Änderung des Feuchtegehalts während der Messung, im Kurvenverlauf für den Langzeitbereich zu erkennen.

4.6 Zeit-Temperaturverschiebung für den nassen Materialzustand

In Abbildung 58 sind die Kriechdehnungskurven für das unverstärkte Polyamid 6 bei den verschiedenen Temperaturen dargestellt.

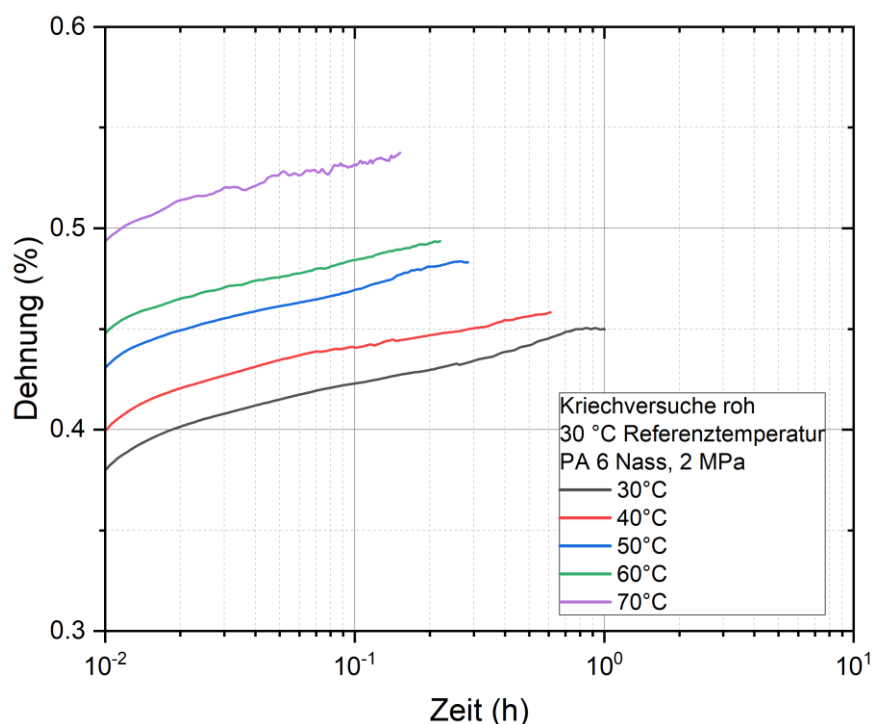


Abbildung 58: Rohe Kriechkurven von Polyamid 6 im nassen Materialzustand in Immersion bei verschiedenen Temperaturen von 30 bis 70 °C

Wie schon in Abschnitt 3.5 beschrieben, ist die Messzeit durch die Verdunstung des Wassers während der Messung vor allem bei den höheren Temperaturen stark limitiert. Wenn der Füllstand im Immersionsbehälter zu niedrig ist, ist eine Kontraktion des

Prüfkörpers zu beobachten, da der Prüfkörper beginnt Wasser an die Umgebung abzugeben und dadurch die Prüfkörperdimensionen abnehmen. Da dieses Verhalten nicht durch das Kriechen des Polymers verursacht ist, werden diese Bereiche für die Konstruktion der Masterkurve exkludiert. Zusätzlich wird der Anfangsbereich der Kriechkurven exkludiert, bis ein konstantes Kriechverhalten vorliegt.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei den Kriechmessungen in Immersion ist die Stabilität der Temperatur während der Messung auf Grund der hohen Wärmekapazität des Wassers. In Abbildung 59 ist die Temperatur über die Zeit für das unverstärkte Polyamid 6 dargestellt. Für alle Messungen konnte eine konstante Temperatur ohne erkennbare Schwankungen über den Verlauf der Messung erreicht werden.

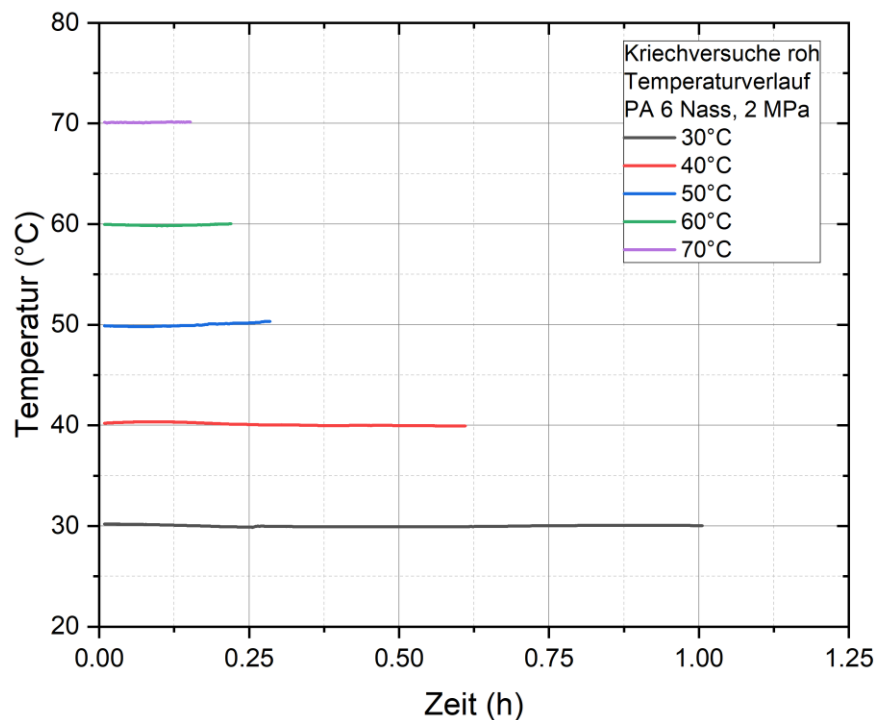


Abbildung 59: Temperaturverlauf des Kriechversuchs für unverstärktes Polyamid 6 in Immersion

In Abbildung 60 ist die Konstruktion der Masterkurve für die Kriechdehnung von PA 6 im Nasszustand bei der Referenztemperatur von 30 °C dargestellt. Dabei werden die gemessenen Kriechkurven empirisch horizontal verschoben, so dass eine durchgehende Masterkurve entsteht.

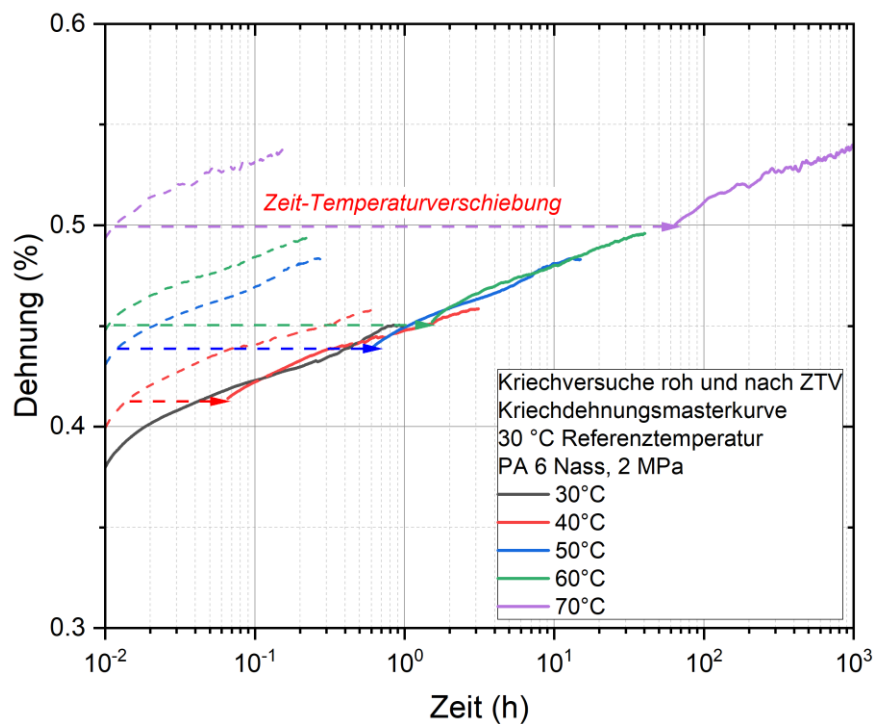


Abbildung 60: Konstruktion der Kriechdehnungsmasterkurve mittels des Zeit-Temperaturverschiebungsprinzips aus den rohen Kriechkurven des unverstärkten Polyamids

Im Gegensatz zu der SIM ist es hier nicht zielführend, eine Verschiebung mittels des horizontalen Verschiebungsfaktors, ermittelt aus der Aktivierungsenergie des Glasüberganges, durchzuführen. Diese führt tendenziell zu einer zu großen horizontalen Verschiebung für den Nasszustand und es ist daher nicht möglich, eine durchgängige Masterkurve zu erstellen. Zu vermuten ist, dass durch den hohen Wasseranteil von 8 % und 5,4 % für das unverstärkte und das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 eine signifikante Veränderung des thermo-mechanischen Verhaltens vorliegt, sodass die Aktivierungsenergien, ermittelt aus dem DMA-Versuch, nicht mehr zur Beschreibung des Kriechverhaltens verwendbar sind. Andererseits ist jedoch eine sehr ähnliche Steigung für das Kriechverhalten des unverstärkten Polyamid 6 bei den unterschiedlichen Temperaturen zu beobachten, was auf eine Gültigkeit der Zeit-Temperaturverschiebung hinweist. Die so entstehenden Dehnungs- und Kriechmodulmasterkurve sind in Abbildung 61 dargestellt.

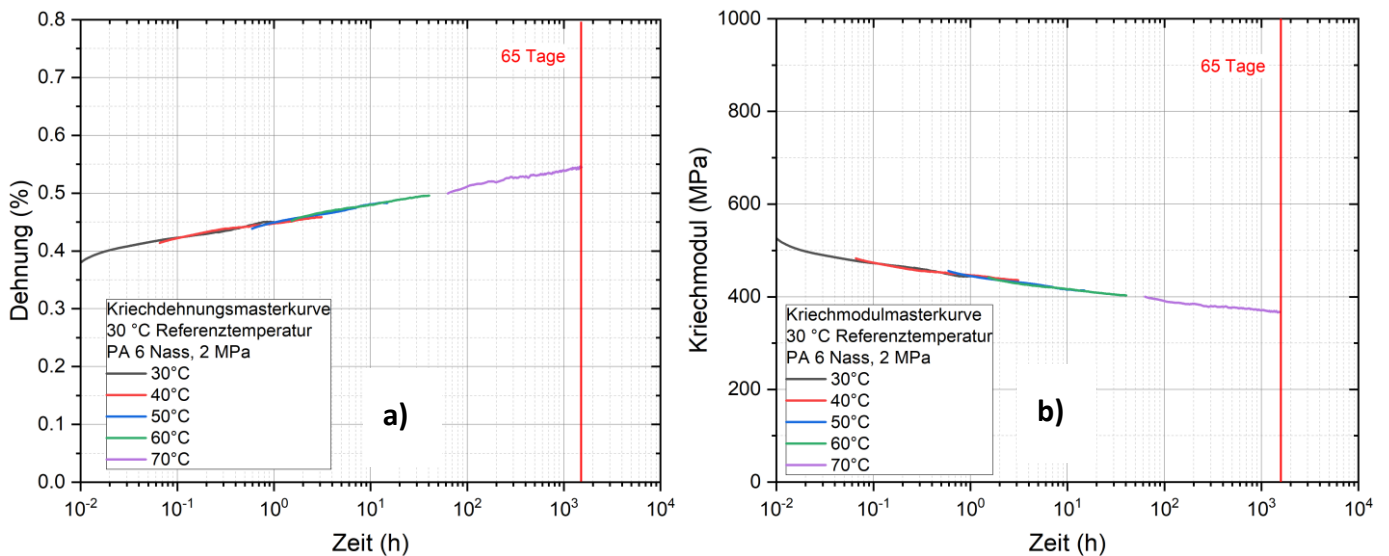


Abbildung 61: Masterkurve für a) die Dehnung und b) den Kriechmodul von unverstärktem Polyamid 6 im nassen Zustand bei einer Belastung von 2 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C

Mittels dieser Methode konnte das Langzeitdeformationsverhalten für eine Spannung von 2 MPa von gesättigtem unverstärktem Polyamid bis zu einer Zeit von 65 Tage ermittelt werden. Im Vergleich zu der SIM ist dies ein wesentlich geringerer Zeitbereich. Ursachen dafür sind einerseits, die durch die Verdunstung des Wassers limitierte Messdauer der einzelnen Kriechversuche und andererseits durch die geringe horizontale Verschiebung zur Erstellung der Masterkurve. Außerdem war es auf Grund der ausgeprägten Verdunstung nicht möglich, einen Kriechversuch bei 80 °C durchzuführen. Um dennoch Informationen für einen längeren Zeitbereich zu erhalten, ist es notwendig den Versuchsaufbau grundlegend zu ändern, so dass die Verdunstung des Wassers während des Versuches kein Problem darstellt. Für das nasse unverstärkte Polyamid konnte für den E-Modul ein Abfall von 500 auf etwa 400 MPa über 65 Tage bei einer Spannung von 2 MPa und einer Referenztemperatur von 30 °C beobachtet werden.

Dieser Prozess wird für das glasfaserverstärkte Material wiederholt. Die so konstruierten Masterkurven sind in den Abbildung 62 dargestellt.

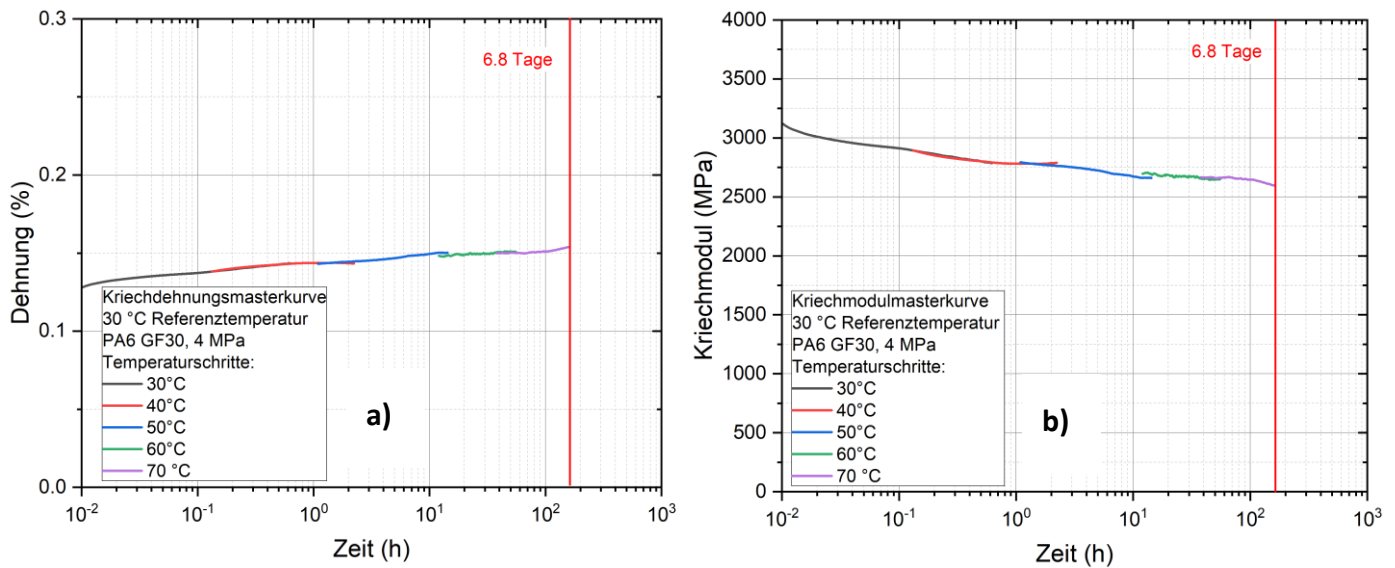


Abbildung 62: Masterkurve für a) die Dehnung und b) den Kriechmodul von 30 % glasfaserverstärktem Polyamid 6 im nassen Zustand bei einer Belastung von 4 MPa für eine Referenztemperatur von 30 °C

Für das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid im nassen Zustand konnte ein Abfall von 3100 auf 2600 MPa für eine Spannung von 4 MPa und einer Referenztemperatur von 30 °C über eine Zeit von 6,2 Tagen beobachtet werden. Auch für das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid konnte die Masterkurve nur für einen begrenzten Zeitbereich erstellt werden, auf Grund der zuvor erwähnten Gründe. Durch die hohe Steifigkeit des 30 % glasfaserverstärkten Polyamids sind auch für diesen Materialzustand Schwankungen im Masterkurvenverlauf erkennbar.

4.7 Vergleich Langzeit Kriechkurven zu SIM-Masterkurven

In Abbildung 63 ist der Vergleich der im Langzeitversuch bestimmten Kriechkurve für das unverstärkte Polyamid 6 zur entsprechenden SIM-Kriechdehnungs- und Kriechmodulmasterkurve dargestellt. Über einen Zeitraum von 100 Stunden ist für den Langzeitkriechversuch ein Abfall von 2500 MPa auf 1000 MPa für den Kriechmodul bei einer Spannung von 2 MPa und einer Temperatur von 30 °C zu beobachten.

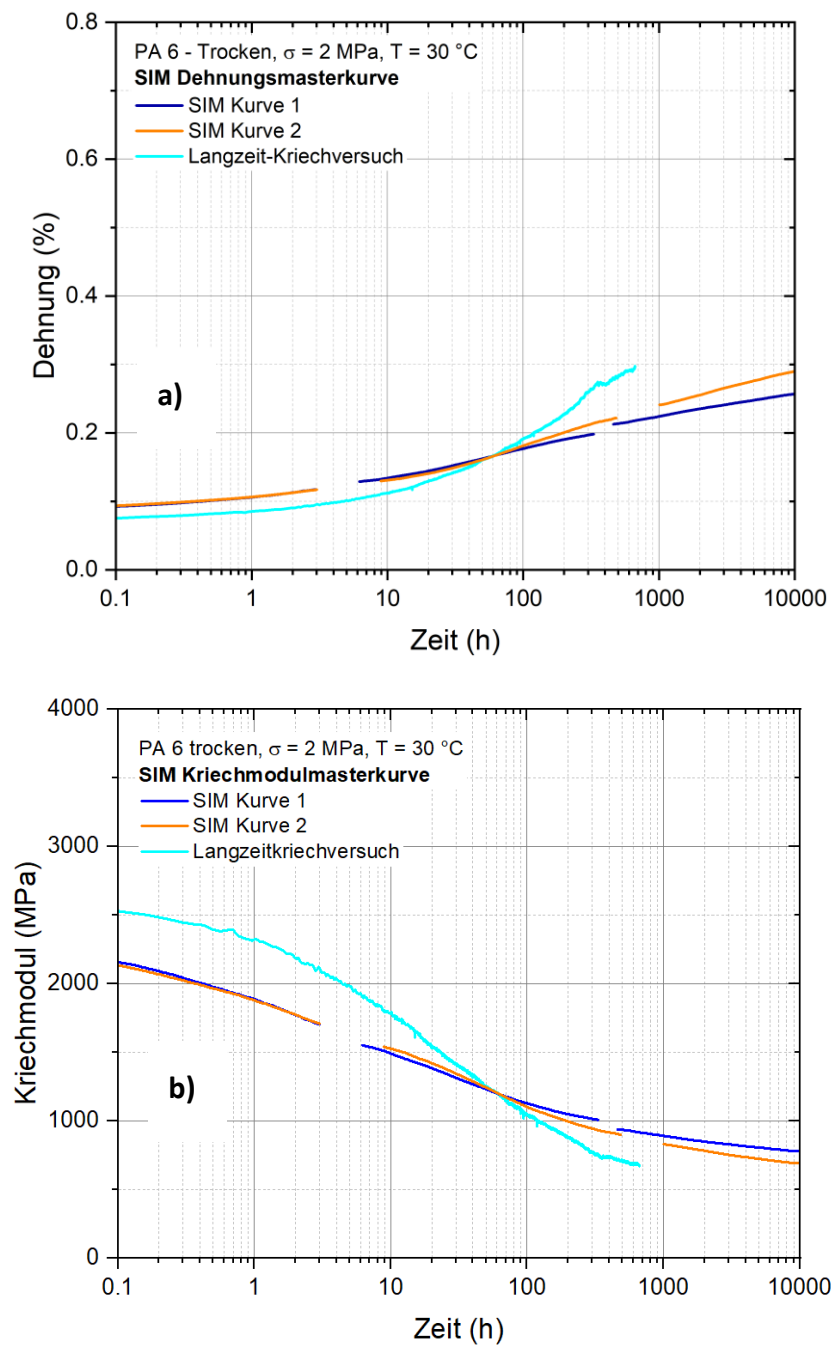


Abbildung 63: Vergleich der Langzeitkriechkurve aus konventioneller Messung mit der a) SIM-Dehnungsmasterkurve und b) SIM- Kriechmodulmasterkurve für unverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei einer Referenztemperatur von 30 °C

Bedingt durch die grundlegenden experimentellen Unterschiede zwischen konventionellem Kriechversuch an der Zugprüfmaschine und den SIM-Messungen am DMA-Gerät sind entsprechende Unterschiede der Startwerte für den E-Modul sichtbar.

Weiters ist für den Kurvenverlauf des Langzeitkriechversuch ist eine deutlich stärkere Abnahme des Kriechmoduls über die Zeit zu beobachten. Wie in Abschnitt 3.6 erklärt, befindet sich der Prüfkörper während der Messung in einer Heizkammer mit einer Umlufttemperierung. Dadurch liegt die Luftfeuchtigkeit in der Kammer bei etwa 50 %. Während der Messung nimmt der Prüfkörper somit Feuchtigkeit aus seiner Umgebung auf, was zu einer Zunahme der Prüfkörperdimensionen und zu einer erhöhten Kriechtendenz führt. Eine stärkere Zunahme der Dehnung über die Zeit ist die Folge. Hingegen ist in den SIM-Versuchen speziell bei höheren Temperaturen der Trockenzustand über die gesamte Versuchsdauer gewährleistet, da besonders mit der Erhöhung der Temperatur parallel eine Trocknung stattfindet und damit der Trockenzustand erhalten bleibt. Um einen Langzeitkriechversuch für trockenes Polyamid 6 durchzuführen ist es notwendig, dass innerhalb der Heizkammer eine Luftfeuchtigkeit von etwa 0 % herrscht, da andernfalls die beobachteten feuchtebedingten Abweichungen zu erwarten sind.

In Abbildung 64 ist der Vergleich der Kriechkurve für das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 zu der SIM-Kriechdehnungs- und Kriechmodulmasterkurve dargestellt. Deutliche Unterschiede sind auch im Vergleich der Langzeitkriechkurve mit den entsprechenden SIM-Masterkurven für das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 im trockenen Zustand zu erkennen. Zu Beginn der Messung ist ein E-Modul von etwa 9000 MPa für den konventionelle Kriechversuch messbar, während zu Beginn der SIM-Messung nur ein E-Modul von 5700 MPa zu beobachten war. Bedingt durch die hohe Steifigkeit der 30 % glasfaserverstärkten Prüfkörper verglichen mit der Maschinensteifigkeit des DMA-Geräts MCR 702 ist in diesem Fall eine aussagekräftige Messung des Absolutniveaus für den E-Modul nicht möglich. Über den Verlauf der Messung nähert sich die Langzeitkriechkurve den Verlauf der SIM-Masterkurve an. Dabei ist auch hier wieder der Einfluss der Feuchtaufnahme zu beachten, der zu einer Zunahme der Dehnung bei den konventionellen Kriechkurven führt.

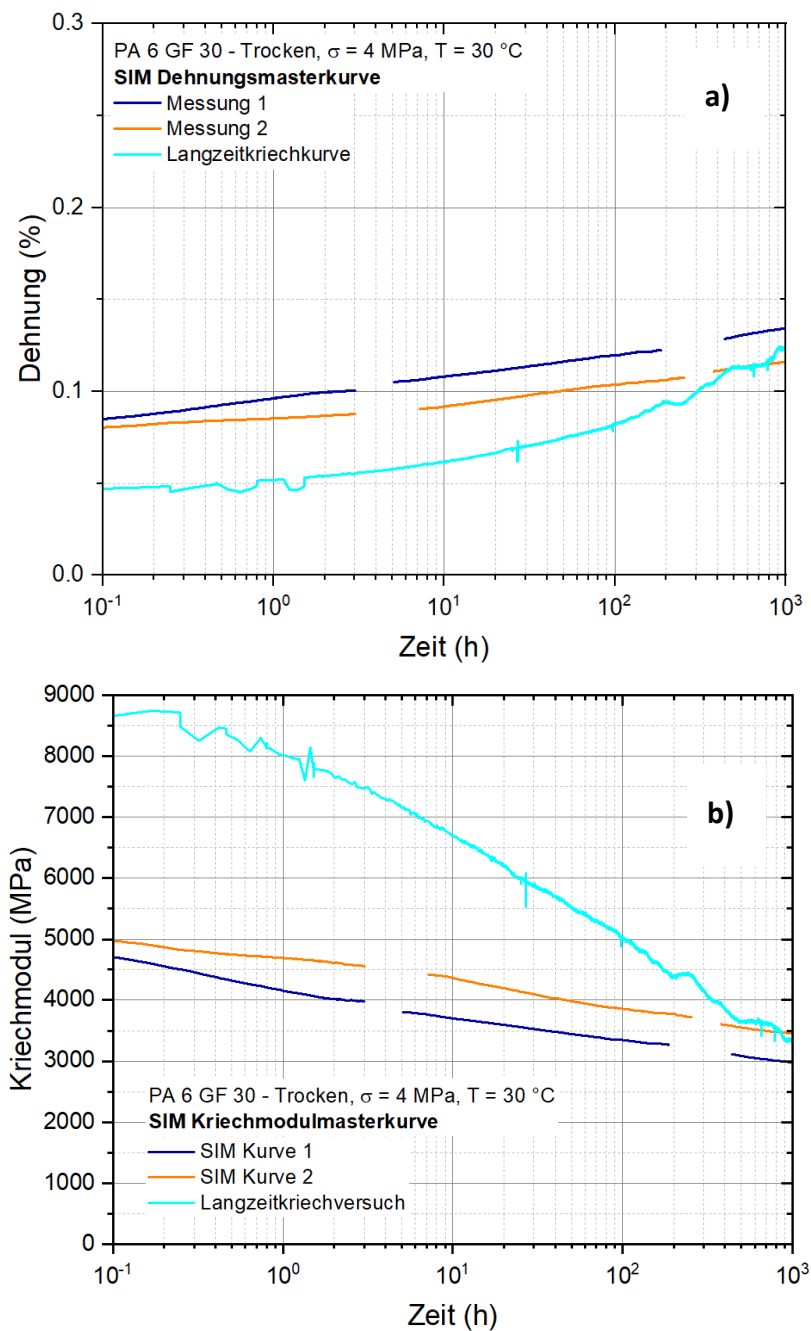


Abbildung 64: Vergleich der Langzeitkriechkurve zu der a) SIM-Dehnungsmasterkurve und b) SIM- Kriechmodulmasterkurve für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei einer Referenztemperatur von 30 °C

In Abbildung 65 ist der Vergleich der Kriechkurve für das unverstärkte Polyamid 6 im feuchten Zustand mit der entsprechenden SIM-Kriechdehnungsmasterkurve dargestellt. Für den Langzeitkriechversuch ist ein Abfall für den Kriechmodul von 700 MPa auf etwa 450 MPa über einen Zeitraum von 100 Stunden bei 30 °C und einer Spannung von 2 MPa zu

beobachten. Die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit waren über die gesamte Messung stabil.

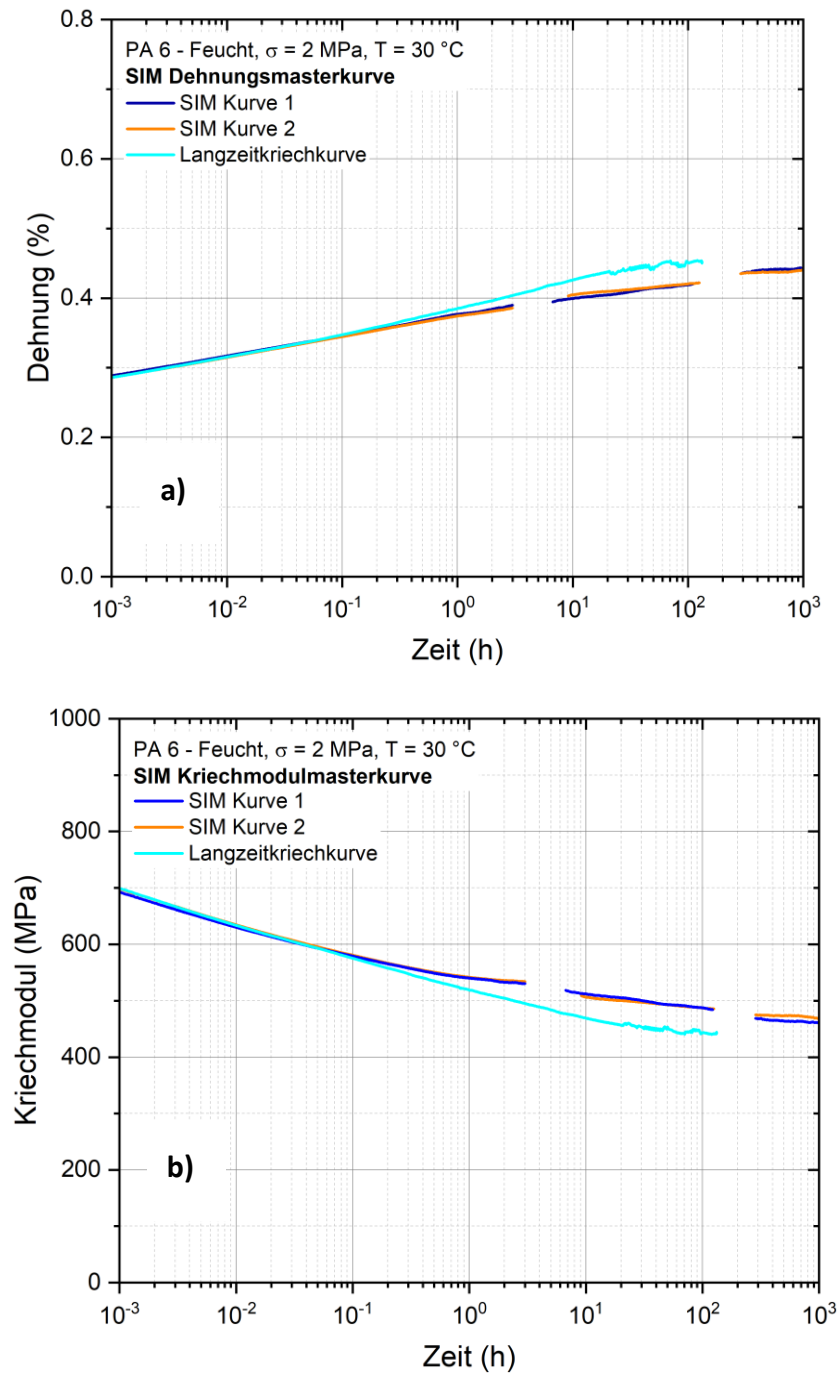


Abbildung 65: Vergleich der Langzeitkriechkurve zu der a) SIM-Dehnungsmasterkurve und b) SIM- Kriechmodulmasterkurve für unverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand

Für eine Zeit von etwa einer Stunde ist sehr ähnliches Verhalten zwischen den SIM-Masterkurven und dem Langzeitkriechversuch erkennbar. Im weiteren Verlauf des Langzeitkriechversuchs sind höhere Dehnungen und damit ein niedrigerer Kriechmodul im Vergleich zur SIM-Masterkurve zu beobachten. Die SIM-Messungen wurden bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % gemessen, während der Langzeitkriechversuch bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 62 % durchgeführt wurde. Da die Konditionierung gemäß ISO 1110, bei 70 °C und 62 % relativer Luftfeuchtigkeit, zu einer Überkonditionierung der Prüfkörper führt, ist zu erwarten, dass die Prüfkörper während der Messung bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % Feuchte an die Umgebung abgeben. Durch diese Abgabe von Feuchte ist eine Kontraktion der Prüfkörper über dem Verlauf der Messung zu erwarten. Aus der resultierenden Differenz der SIM-Masterkurven bei variablen Feuchtegehalt zwischen 50 und 62 % von der konventionell gemessenen Langzeitkriechkurve bei 62 % rel. Feuchte ist der signifikante Einfluss des Feuchtegehaltes auf das Kriechverhalten deutlich erkennbar. Eine Durchführung des Langzeitkriechversuchs bei einer Luftfeuchtigkeit von 50 % war nicht möglich, da die Wasserabgabe über den Verlauf der Messung eine ausgeprägte Kontraktion verursacht, die dem Kriechen bei einer Last von 2 MPa überwiegt.

Um bessere Vergleichbarkeit für die SIM-Masterkurve zu erhalten, ist es notwendig die Konditionierung nicht gemäß ISO 1110, sondern so durchzuführen, dass ein anwendungstechnisch relevanter und stabiler Wassergehalt erreicht wird. Die Feuchtegehalte während der Konditionierung und Messung sind gleich zu halten. Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben hängt die Sättigungskonzentration von Wasser in Polyamiden vor allem von der Umgebungsfeuchte, aber nur zu einem geringen Grad von der Umgebungstemperatur ab. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt vor allem eine beschleunigte Aufnahme von Wasser aus der Umgebung.

5 ZUSAMMENFASSUNG, SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

In dieser Arbeit wurde das zeit- und temperaturabhängige mechanische Verhalten eines Polyamidwerkstoffes PA6 mit und ohne Glasfaserverstärkung (Glasfasergehalt: 30 %) für drei unterschiedliche Werkstoffzustände (trocken, feucht und nass) analysiert. Der Schwerpunkt lag dabei in der beschleunigten Charakterisierung des Langzeit-Kriechverhaltens durch Verwendung der Stepped Isothermal Method (SIM).

Für das Erreichen der jeweiligen Materialzustände wurden alle Prüfkörper zunächst bei einer Temperatur von 80 °C in einem Vakuumschrank getrocknet, um von einem einheitlichen Werkstoffzustand für alle Prüfkörper auszugehen. Für den feuchten Materialzustand wurden die Prüfkörper einerseits in einem Klimaschrank gemäß ISO 1110, bei 70 °C und 62 % relative Feuchte und andererseits in Wasser bei 70 °C bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands gelagert.

Für eine dynamisch-mechanische bzw. thermo-mechanische Basischarakterisierung wurden für alle Werkstoffzustände DMA Versuche unter Torsionsbeanspruchung bei unterschiedlichen Frequenzen in einem Temperaturbereich von -50 bis 200 °C durchgeführt. Aus diesen DMA Versuchen wurden die Glasübergangstemperaturen als Maximum des temperaturabhängigen Verlustfaktorverlaufes $\tan \delta(T,f)$ für jede Prüffrequenz jeder Messung ausgewertet. Zu beobachten war dabei eine deutliche Verschiebung der Glasübergangstemperaturen zu niedrigeren Temperaturen mit der Erhöhung des Wassergehaltes. Für den untersuchten PA 6 Werkstoff ohne Faserverstärkungen betragen die entsprechenden T_g -Werte 65,5 °C (trocken), 10,1 °C (feucht) und -21 °C (nass) bei einer Frequenz von 0,5 Hz mit geringfügig niedrigeren Werten für den 30 % glasfaserverstärkten Werkstoff.

Aus den DMA Versuchen wurden mittels des Arrhenius Ansatzes die Aktivierungsenergien für den Glasübergang für alle Werkstoffzustände berechnet. Die ermittelten Aktivierungsenergien lagen in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Literaturangaben in einem Bereich von 250 kJ/mol bis 370 kJ/mol, wobei eine deutliche

Abnahme der Aktivierungsenergien mit der Zunahme des Wassergehaltes zu beobachten war.

Grundlage für die Verwendbarkeit des Zeit-Temperaturverschiebungsprinzips zur Erstellung von Kriechmodul-Masterkurven ist die Messung im linear-viskoelastischen Bereich. Dazu wurden zunächst für die verschiedenen Temperaturstufen der SIM-Versuche Kurzzeit-Kriechversuche bei unterschiedlichen Prüfspannungen durchgeführt, um die Grenzspannung des linear-viskoelastischen Bereiches zu ermitteln.

Entsprechend konnte für den trockenen Zustand bei Spannungen von 2 MPa und 4 MPa für das unverstärkte bzw. das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid von linear-viskoelastischem Verhalten ausgegangen werden. Für den feuchten und nassen Materialzustand konnte hingegen keine Spannungsunabhängigkeit der ermittelten Kriechmodulkurven und damit kein eindeutiger linear-viskoelastischer Bereich festgestellt werden.

Zur beschleunigten Ermittlung des Langzeit-Kriechverhaltens wurden SIM-Versuche unter konstanter Prüfspannung mit stufenweiser Steigerung der Prüftemperatur von 30 °C bis 80 °C in jeweils 10 °C Stufen und 3-stündiger Haltezeit jedes Temperaturniveaus durchgeführt. Zur Messung innerhalb des linear-viskoelastischen Bereiches wurde für das unverstärkte Polyamid eine Spannung von 2 MPa, und für das 30 % glasfaserverstärkte Material eine Spannung von 4 MPa gewählt. Unabhängige Kriechkurven wurden aus den SIM-Versuchen ermittelt, in dem die Segmente bei unterschiedlichen Temperaturen auf einer logarithmischen Zeitskala so lange iterativ verschoben wurden, bis sich dieselbe Steigung am Ende eines Segmentes und am Anfang des darauffolgenden ergaben. Für die Erstellung der Masterkurven für die Dehnung und den Kriechmodul bei der Referenztemperatur von 30 °C wurden diese unabhängigen Kriechkurven bei den höheren Temperaturstufen mit Verwendung des Arrhenius-Ansatzes und der in der DMA ermittelten Aktivierungsenergien zu längeren Zeiten verschoben. Dieselben Bedingungen und dieselben Spannungen wurden für den feuchten Zustand verwendet. Für die Erstellung der Masterkurve für die Dehnung und den Kriechmodul für den feuchten Zustand war es, im Gegensatz zu dem trockenen Materialzustand, jedoch notwendig eine zusätzliche vertikale Verschiebung durchzuführen, da sich die verwendeten Prüfspannungen außerhalb des linear-viskoelastischen Bereiches befinden.

Aufgrund der hohen Wärmekapazität des Wassers und der Schwierigkeit einer zeitgerechten Erwärmung war es nicht möglich SIM-Versuche für den nassen Materialzustand durchzuführen. Aus diesem Grund wurden für diesen Materialzustand konventionelle Kriechversuche bei verschiedenen Temperaturen in Immersion gemessen und aus diesen eine Masterkurve mittels Zeit-Temperaturverschiebung erstellt.

Die Qualität der SIM-Masterkurven wurde überprüft, indem diese mit Langzeitkriechversuchen bei den entsprechenden Prüfspannungen und Materialzuständen verglichen wurden. Für das unverstärkte und auch das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 im trockenen Zustand waren einerseits Unterschiede in den Anfangs-Kriechmodulniveaus festzustellen, die auf die grundlegenden experimentellen Unterschiede zwischen den Langzeit-Kriechversuchen an der Zugprüfmaschine und den SIM-Versuchen am DMA Gerät zurückzuführen sind. Außerdem ist die Aussagekraft der SIM-Messungen aufgrund der hohen Prüfkörpersteifigkeit in Relation zur Maschinensteifigkeit des DMA-Gerätes eingeschränkt.

Weiters ist für den Langzeitkriechversuch, verursacht durch die Aufnahme von Feuchte aus der Umgebung, ein deutlich höherer Abfall des Kriechmoduls zu beobachten. Ein direkter Vergleich zu den Ergebnissen aus den SIM-Messungen ist daher nicht möglich. Dazu ist es notwendig, weitere Langzeitkriechversuche bei regulierter Luftfeuchtigkeit durchzuführen, um die SIM sinnvoll bewerten zu können.

Dennoch ist für die SIM-Masterkurve von einem stabilen Trockenzustand auszugehen, sodass zumindest relative Aussagen zum Langzeitkriechverhalten zu treffen sind. Demnach fällt der Kriechmodul bei einer Temperatur von 30 °C über einen extrapolierten Zeitraum von 50 Jahren für das unverstärkte Polyamid 6 um etwa 1800 MPa und für das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 um etwa 2500 MPa ab. Die entsprechenden Kurzzeitwerte liegen entsprechend Datenblatt bei 3500 MPa (unverstärkt) und 9500 MPa (glasfaserverstärkt).

Für den Feuchtezustand wurde über einen Betrachtungszeitraum von 50 Jahren für das unverstärkte Polyamid 6 ein Kriechmodulabfall von 700 MPa auf 400 MPa bei einer Belastung von 2 MPa und einer Temperatur von 30 °C ermittelt. Die entsprechenden Werte für den 30 % glasfaserverstärkten Werkstoff ergaben einen E-Modulabfall von 3100 MPa

auf 2100 MPa bei einer Prüfspannung von 4 MPa. Eine gute Übereinstimmung wurde für das Kriechverhalten des unverstärkten Polyamids im Vergleich zu dem Langzeitkriechversuch für den feuchten Materialzustand beobachtet. Leichte Abweichungen sind jedoch ab einer Zeit von etwa einer Stunde zu beobachten. Zu beachten ist diesbezüglich jedoch, dass der Langzeitkriechversuch bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 62 % durchgeführt wurde, während der SIM-Versuch bei einer Luftfeuchtigkeit von 50 % gemessen wurde. Da die Konditionierung gemäß ISO 1110 zu einem für Normklima zu hohen Wassergehalt führt, ist eine Abgabe von Wasser bei einer Luftfeuchtigkeit von 50 % zu erwarten. Damit erfolgt neben dem Kriechen des Prüfkörpers während der Messung auch eine Kontraktion durch die Abgabe des Wassers, die zu den Unterschieden im Vergleich zum Langzeitkriechversuch führt. Dennoch wurde die Langzeitmessung bei einer Luftfeuchtigkeit von 62 % durchgeführt, um den Konditionierungsbedingungen zu entsprechen und Feuchtigkeitsänderungen während der Messung zu vermeiden. Generell zeigen die vorliegenden Ergebnisse aber sehr deutlich den signifikanten Einfluss geringer Feuchtigkeitsänderungen auf das E-Modulniveau bzw. das Kriechverhalten.

Um dieses Verhalten zu verhindern ist es notwendig, dass die Prüfkörper mit derselben Luftfeuchtigkeit bis zur Sättigung konditioniert werden, die auch während der Prüfung verwendet wird. In der Praxis werden Polyamide häufig vor der Anwendung konditioniert, um einerseits die gewünschten physikalischen Eigenschaften zu erreichen und andererseits zu verhindern, dass sich diese in der Anwendung über die Zeit ändern. Für die SIM ist daher eine gute Aussagekraft zu erwarten, wenn es möglich ist den Prüfkörper möglichst genau auf die Sättigungskonzentration zu konditionieren, die für das Bauteil in der Anwendung herrscht. Weiters ist von einer höheren Aussagekraft der SIM-Masterkurven auszugehen, wenn sich die Umgebungsbedingungen für das Bauteil in der Anwendung nur wenig über die Zeit ändern und damit auch der Wassergehalt wenig schwankt. Hinsichtlich der Verwendbarkeit der SIM zur Abschätzung des Langzeitkriechverhaltens ist anzumerken, dass die SIM im Vergleich zu der klassischen Anwendung des Zeit-Temperaturverschiebungsprinzips verschiedene Anpassungsschritte verwendet, um unabhängige Kriechkurven zu erstellen. Diese stellen ein zusätzliches Fehlerpotential bei der Erstellung der Masterkurve dar. Ein kritischer Punkt lässt sich vor allem in dem

Vorhandensein der Heizsegmente feststellen, da diese einen undefinierten Zustand für das Kriechverhalten darstellen. Eine Heizzeit von 6 Minuten war für die Versuche notwendig um eine Temperaturerhöhung von 10 °C zu erreichen. Eine Beschleunigung des Heizens ist nur schwer zu erreichen, da die Prüfkörper eine gewisse Zeit benötigen, um die geforderte Temperatur gleichmäßig zu erreichen. Weiters musste für den feuchten Materialzustand ein vertikaler Verschiebungsfaktor verwendet werden, da die verwendete Prüfspannung außerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs lag.

Für den nassen Materialzustand wurden klassische Kriechversuche bei unterschiedlichen Temperaturen für das unverstärkte und das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid 6 durchgeführt. Eine Masterkurve wurde aus diesen Kriechversuchen konstruiert, in dem die Kurven horizontal verschoben wurden. Die Aktivierungsenergie aus den DMA-Versuchen konnte hier jedoch nicht zur Erstellung aussagekräftiger Masterkurven verwendet werden. Es liegt daher nahe, dass durch den hohen Wassergehalt von 8 % (PA 6 unverstärkt) und 5,4 % (PA-GF30) grundsätzliche Unterschiede des thermomechanischen Verhaltens in der DMA im Vergleich zum statischen Kriechversuch vorliegen, wodurch die Methode in dieser Form nicht mehr funktioniert. Sowohl das unverstärkte als auch das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid zeigt bei den unterschiedlichen Prüftemperaturen ähnliche Kriechtendenzen, wodurch die empirische Zeit-Temperaturverschiebung die Erstellung aussagekräftiger Masterkurven ermöglicht wird. Für das unverstärkte Polyamid 6 wurde ein Abfall des Kriechmoduls von 500 MPa auf 400 MPa bei einer Belastung von 2 MPa und einer Referenztemperatur 30 °C über einen Zeitraum von 6,8 Tage ermittelt. Für das 30 % glasfaserverstärkte Polyamid fällt der Kriechmodul von 3100 MPa auf 2600 MPa bei einer Belastung von 4 MPa und einer Referenztemperatur 30 °C über einen Zeitraum von 2,2 Tage ab. Mittels dieser Methode konnte das Deformationsverhalten nur für einen eingeschränkten Zeitbereich ermittelt werden. Einerseits ist das Ausmaß der horizontalen Verschiebung im Vergleich zu dem SIM-Masterkurven wesentlich geringer und andererseits konnten auf Grund der ausgeprägten Verdunstung des Wassers die Kriechversuchen bei erhöhten Temperaturen nur für einen wesentlich reduzierten Zeitbereich durchgeführt werden. Um das Kriechverhalten in Immersion für einen längeren Zeitraum bestimmen zu können, ist es daher notwendig, den durch Verdunstung verursachten Wasserverlust durch einen geeigneten Messaufbau zu kompensieren.

6 LITERATURVERZEICHNIS

Achereiner, F., Engelsing, K., Bastian, M. & Heidemeyer, P., 2013. Accelerated creep testing of polymers using the stepped isothermal method. *Polymer Testing*, May.

Alewelt, W., Becker, G. W. & Bottenbruch, L., 1998. *Polyamide*. München: Carl Hanser Verlag.

ASTM, 2004. *ASTM 6992-03 Standard Test Method for Accelerated Tensile Creep and Creep-Rupture of Geosynthetic Materials Based in Time-Temperature Superposition Using the Stepped Isothermal Method*. s.l.:s.n.

Dealy, J. & Plazek, D., 2009. Time-Temperature Superposition - A Users Guide. *Rheology Bulletin*, July.

Ehrenstein, G. W., 2011. *Polymerwerkstoffe*. München: Carl Hanser Verlag.

Ehrenstein, G. W., Riedel, G. & Trawiel, P., 2004. *Thermal Analysis of Plastics*. München: Carl Hanser Verlag.

Elsner, P., Eyerer, P. & Hirth, T., 2008. *Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendungen*. Berlin Heidelberg: Springer Verlag.

Erhard, G., 2006. *Designing with Plastics*. München: Carl Hanser Verlag.

Ferry, J. D., 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: John Wiley & Sons, Inc..

Goertzen, W. K. & Kessler, M. R., 2007. Dynamic mechanical analysis of carbon/epoxy composites for structural pipeline repair. *Composites Part B: Engineering*, 38(1), pp. 1-9.

Grellmann, W. & Seidler, S., 2011. *Kunststoffprüfung*. München: Carl Hanser Verlag.

Jaroschek, C., 2008. *Spritzgießen für Praktiker*. München: Carl Hanser Verlag.

Jia, N. & Kagan, V. A., 2001. Mechanical Performance of Polyamides with Influence of Moisture and Temperature - Accurate Evaluation and Better Understanding. *Plastics Failure: Analysis and Prevention*, pp. 95-104.

Kohan, M. I., 1996. *Nylon Plastics Handbook*. Cincinnati: Hanser.

- Kopal, I. et al., 2018. Determination of activation energy of relaxation events in thermoplastic polyurethane by dynamic mechanical analysis. *Materials Science & Engineering Technology*, 49(5), pp. 627-634.
- Menezes, D. B., Reyer, A., Marletta, A. & Musso, M., 2016. Determination of the temperatures of the γ , β and α relaxation. *Polymer*, Band 106, pp. 85-90.
- Nielson, L. E. & Landel, R. F., 1994. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. New York: Marcel Dekker, Inc..
- Pagacz, J., Raftopoulos, K. N., Leszczynska, A. & Pielichowski, K., 2015. Bio-polyamides based on renewable raw materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123(2).
- Pantani, R., Sorrentino, A., Speranza, V. & Titomanlio, G., 2004. Molecular orientation in injection molding: experiments and analysis. *Rheol Acta* 43, pp. 109-118.
- Rösler, J., Harders, H. & Bäker, M., 2012. *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. Berlin: Springer Verlag.
- Schwarzl, F. R., 1990. *Polymermechanik*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- Starkova, O. & Aniskevich, A., 2007. Limits of linear viscoelastic behavior of polymers. *Mech Time-Depend Mater (Mechanics of Time-Dependent Materials)*, 11(2), pp. 111-126.
- van Gorp, M. & Palmen, J., 1998. Time-Temperature Superposition for Polymeric Blends. *Rheology Bulletin*, Januar, pp. 5-8.
- van Krevelen, D. W. & Nijenhuis, K. t., 2009. *Properties of Polymers*. 4. Hrsg. Amsterdam; Boston: Elsevier Science.
- Ward, I. M. & Sweeney, J., 2004. *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*. 2nd ed. Hrsg. Chichester: Wiley.
- Yian, Z., Zhiying, W., Keey, S. L. & Boay, C. G., 2015. Long-Term Viscoelastic Response of E-glass/Bismaleimide Composite in Seawater Environment. *Appl Compos Mater (Applied Composite Materials)*, 22(6), pp. 693-709.

7 ANHANG

Anhang 1: Darstellung des Kriechmodulverlaufs für Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Temperaturen 40, 50, 60, 70 und 80 °C

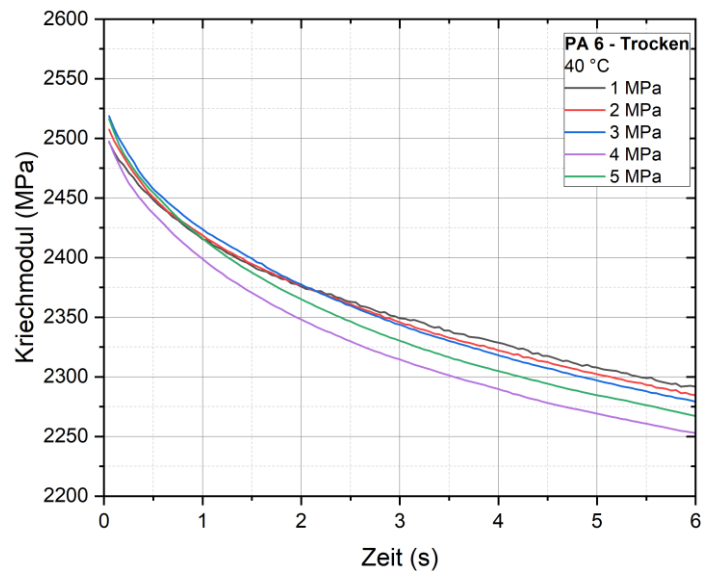


Abbildung 66: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 40 °C

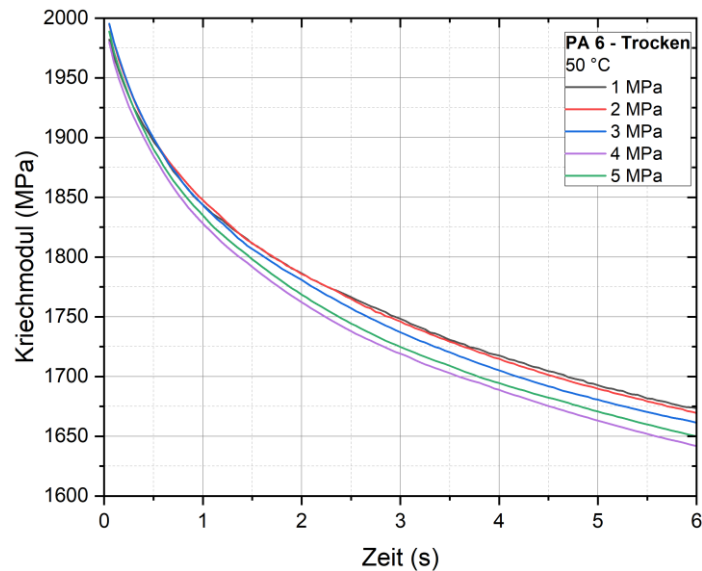


Abbildung 67: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 50 °C

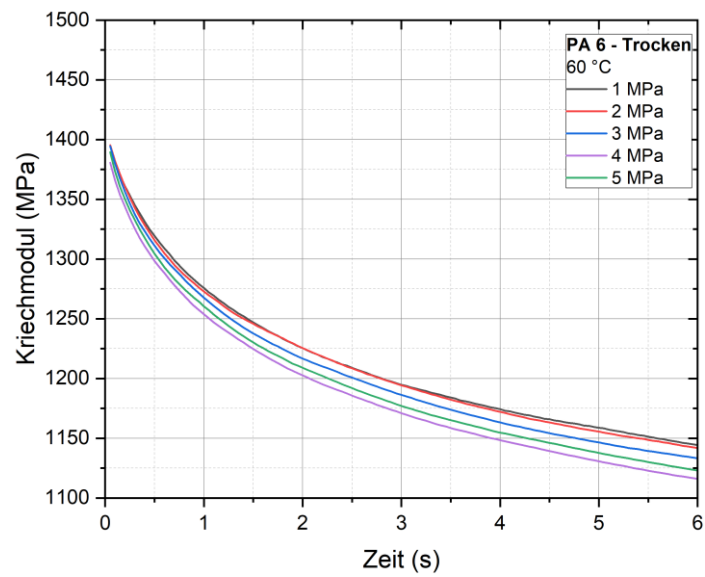


Abbildung 68: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 60 °C

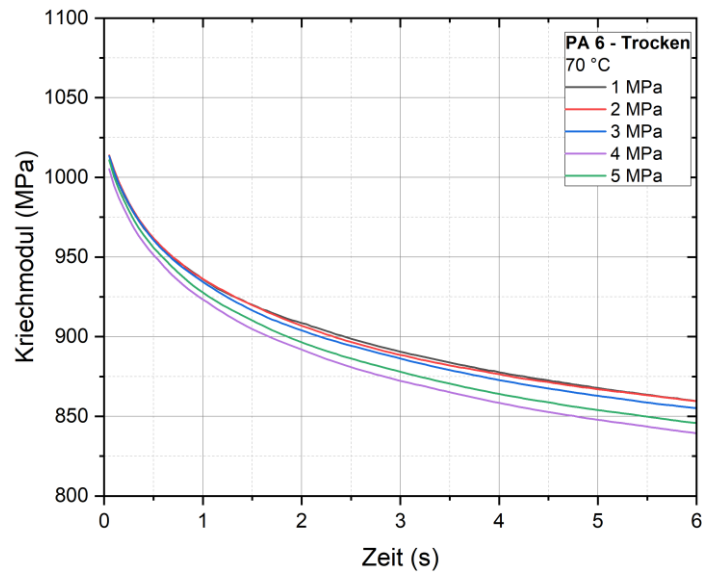


Abbildung 69: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 70 °C

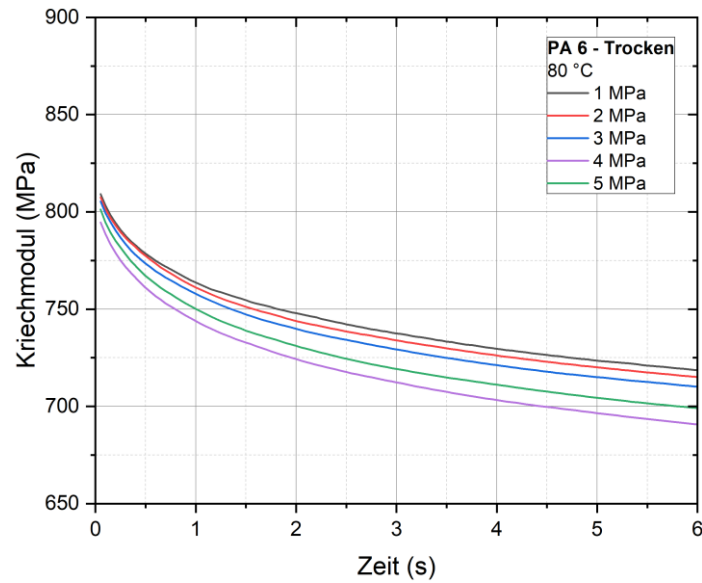


Abbildung 70: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 80 °C

Anhang 2: Darstellung des Kriechmodulverlaufs für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Temperaturen 40, 50, 60, 70 und 80 °C

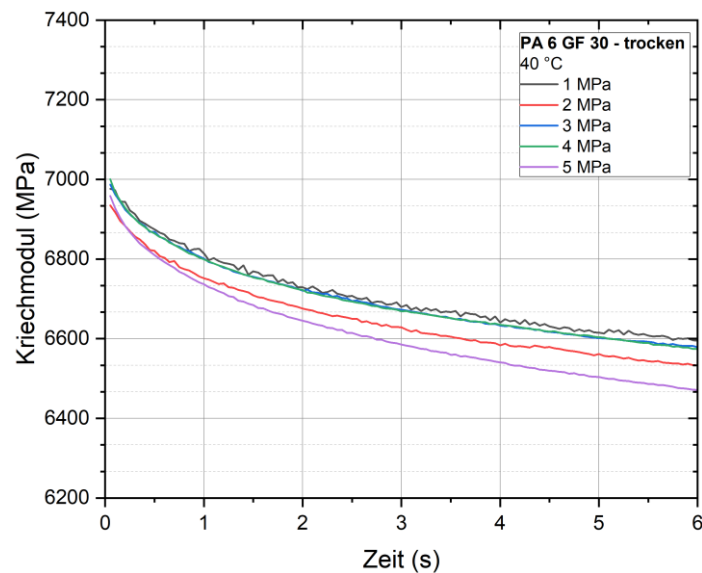


Abbildung 71: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 40 °C

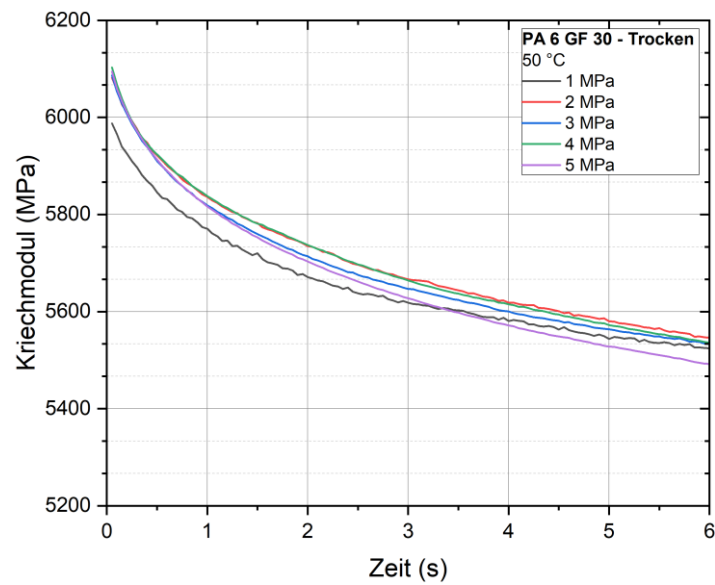


Abbildung 72: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 50 °C

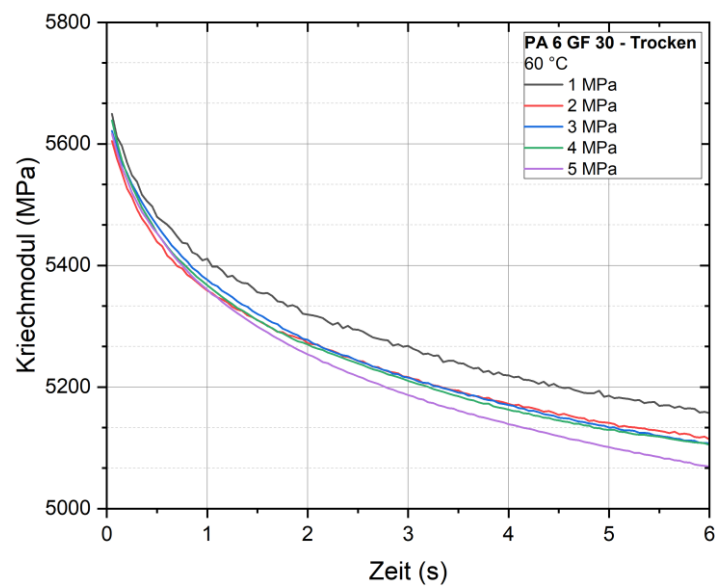


Abbildung 73: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 60 °C

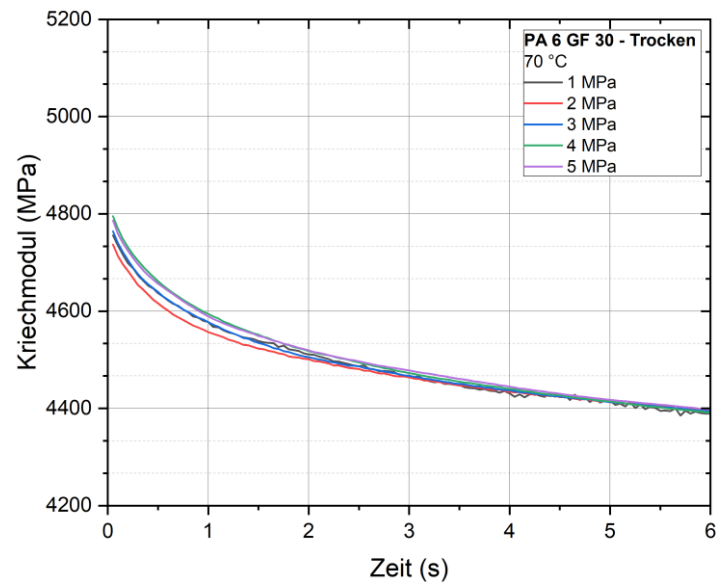


Abbildung 74: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 70 °C

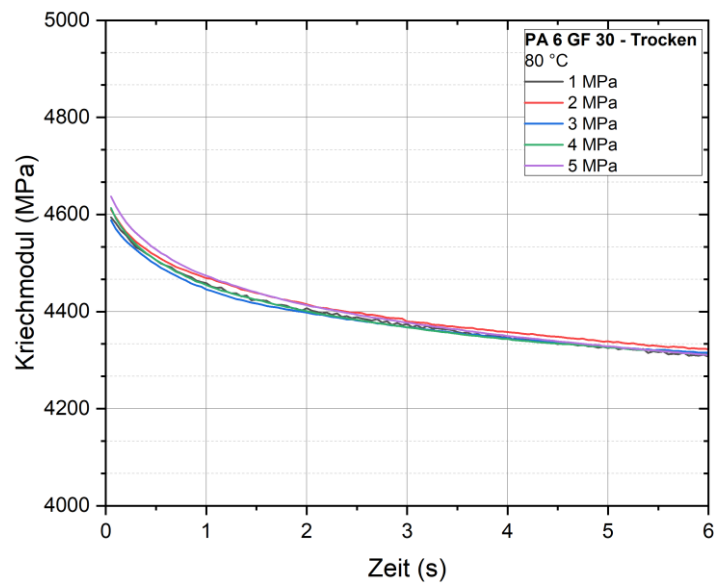


Abbildung 75: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3, 4 und 5 MPa und einer Temperatur von 80 °C

Anhang 3: Darstellung des Kriechmodulverlaufs für unverstärktes Polyamid 6 im feuchten Materialzustand bei den Temperaturen 40, 50, 60, 70 und 80 °C

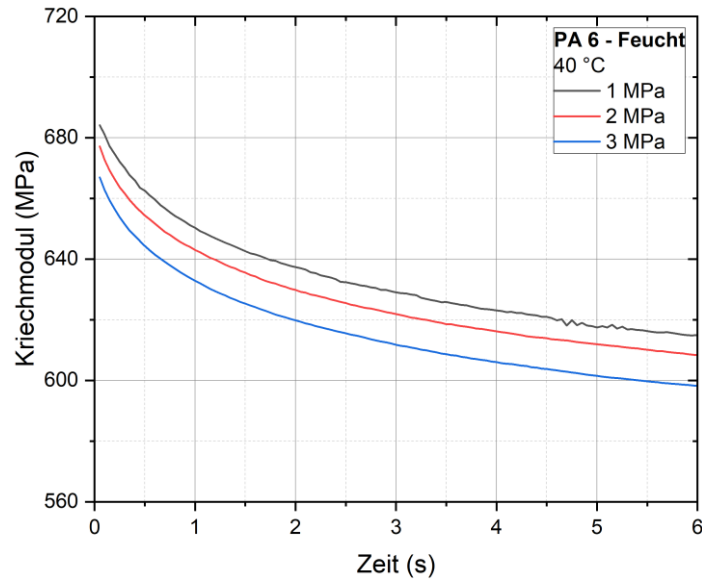


Abbildung 76: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für unverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2 und 3 MPa und einer Temperatur von 40 °C

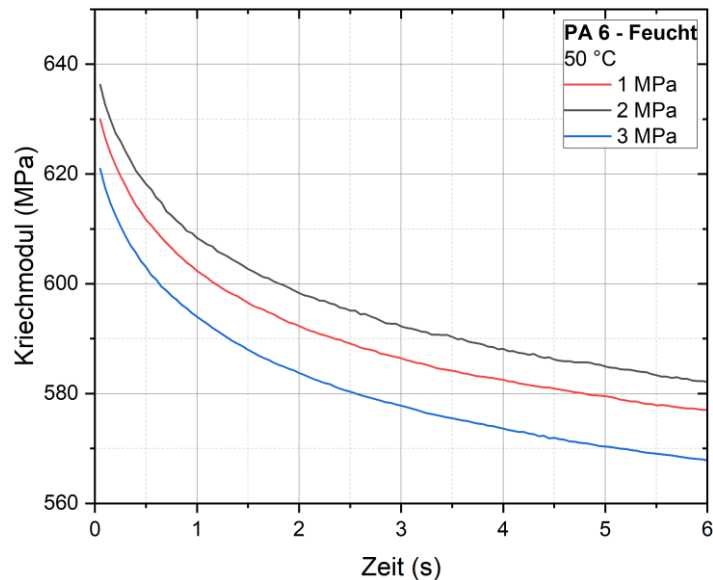


Abbildung 77: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für unverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2 und 3 MPa und einer Temperatur von 50 °C

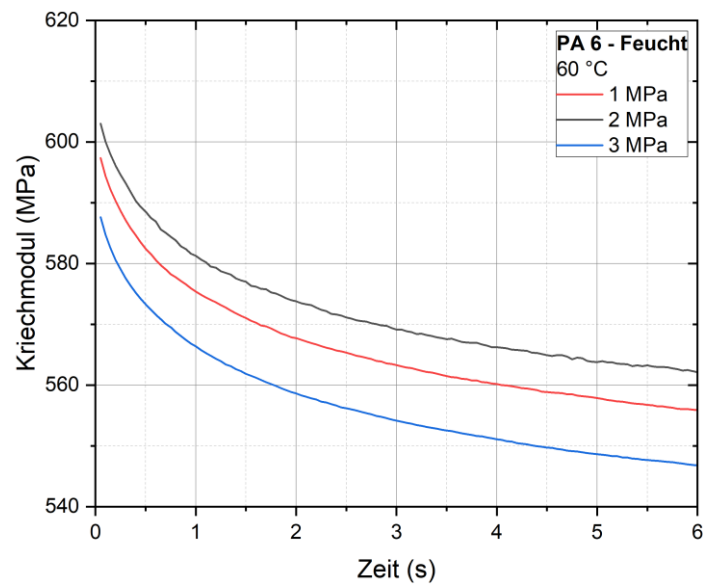


Abbildung 78: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für unverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2 und 3 MPa und einer Temperatur von 60 °C

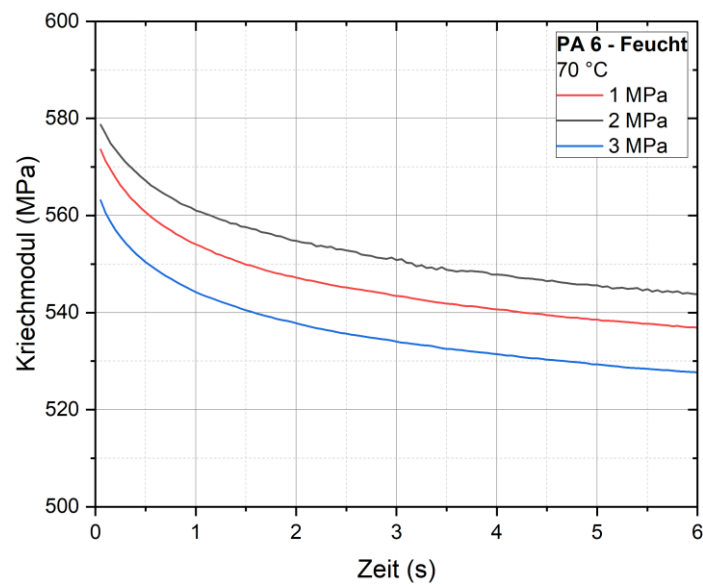


Abbildung 79: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im trockenen Zustand bei den Spannungen 1, 2 und 3 MPa und einer Temperatur von 70 °C

Anhang 4: Darstellung des Kriechmodulverlaufs für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im feuchten Materialzustand bei den Temperaturen 40, 50, 60, 70 und 80 °C

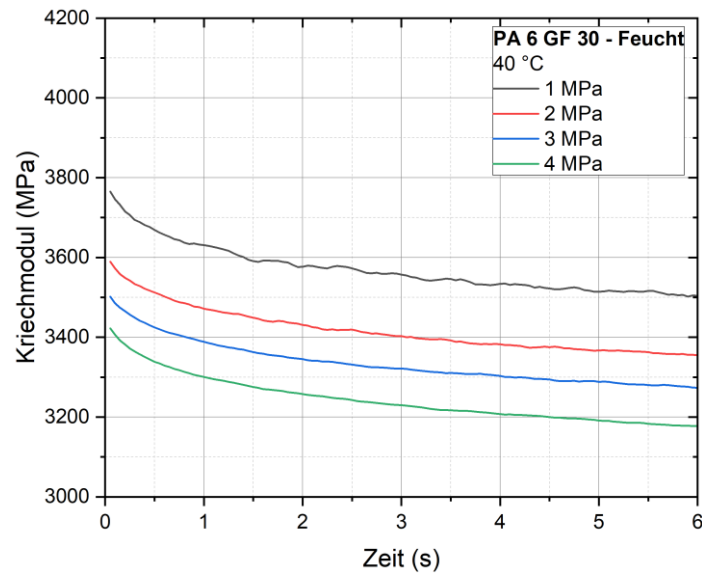


Abbildung 80: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 40 °C

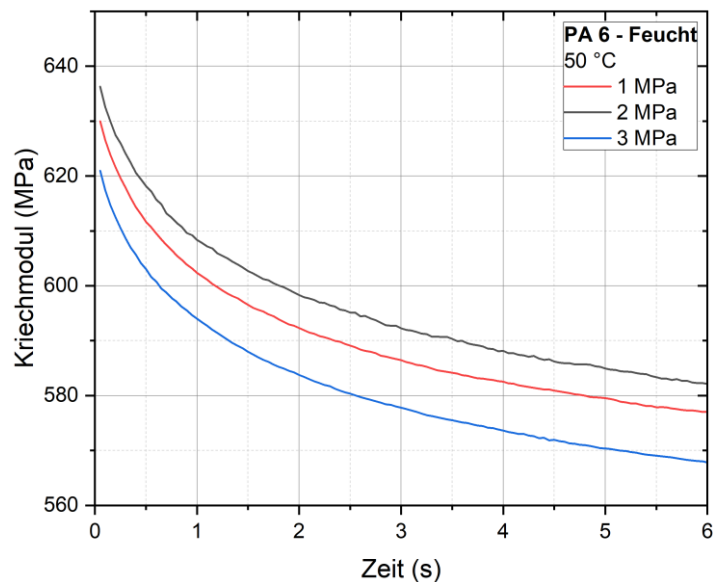


Abbildung 81: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 50 °C

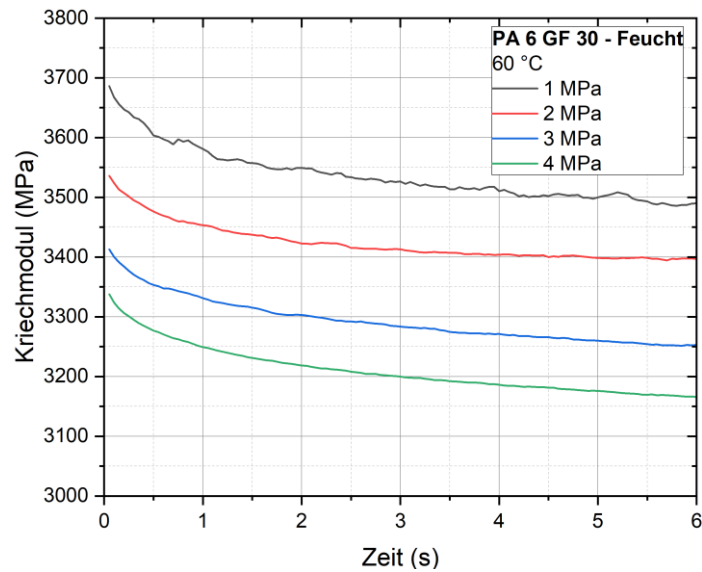


Abbildung 82: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 60 °C

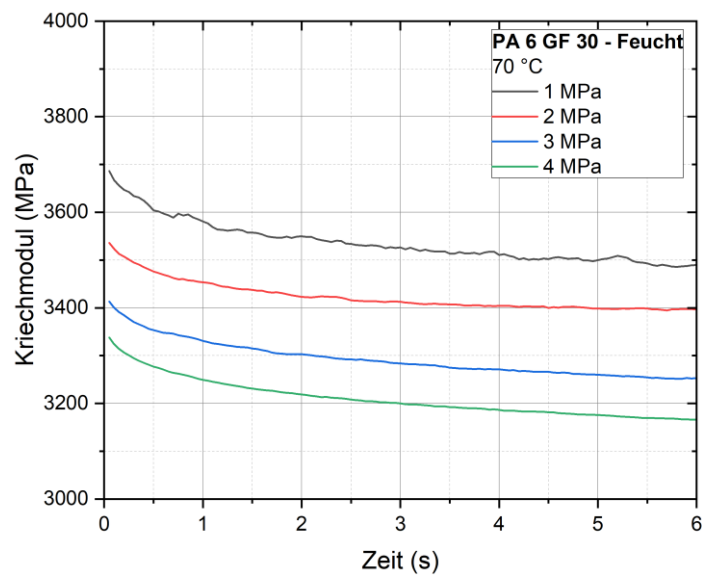


Abbildung 83: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 70 °C

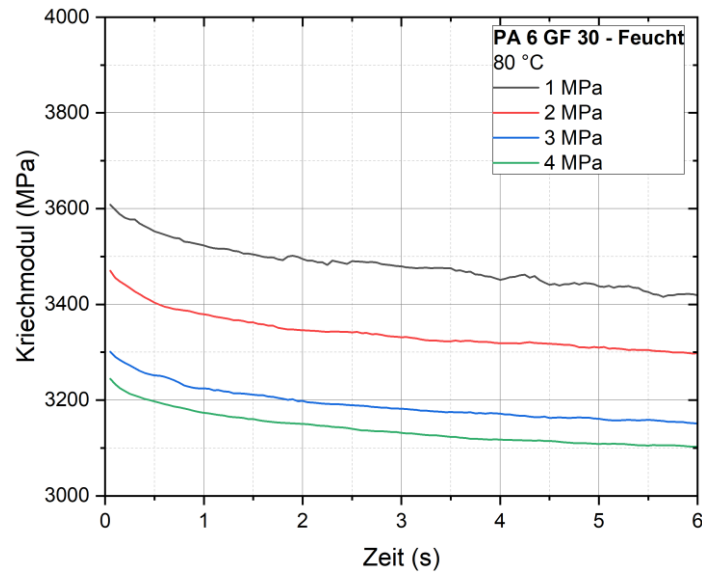


Abbildung 84: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im feuchten Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 80 °C

Anhang 5: Darstellung des Kriechmodulverlaufs für unverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Temperaturen 40, 50, 60, 70 und 80 °C

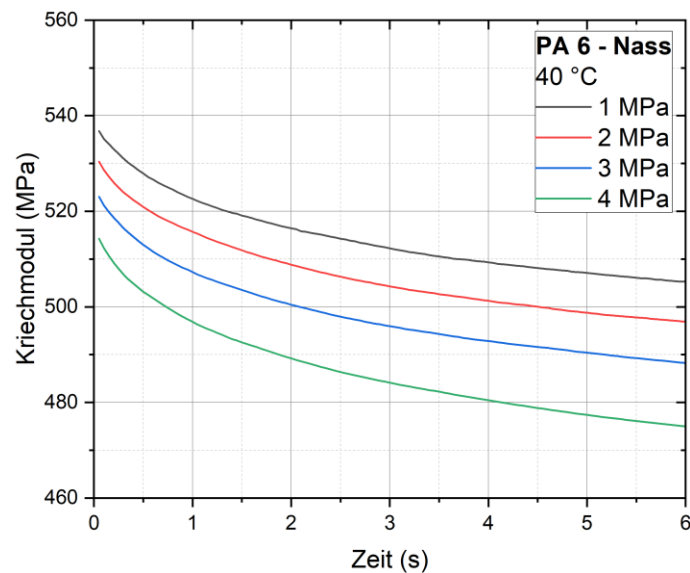


Abbildung 85: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für unverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 40 °C

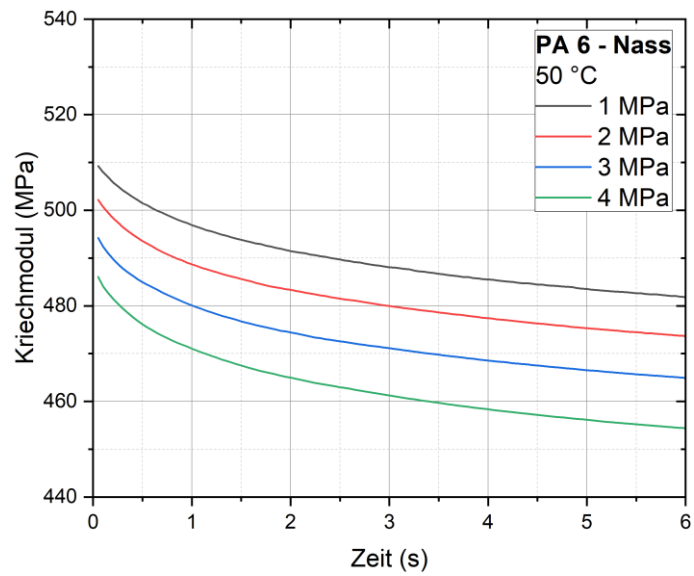


Abbildung 86: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für unverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 50 °C

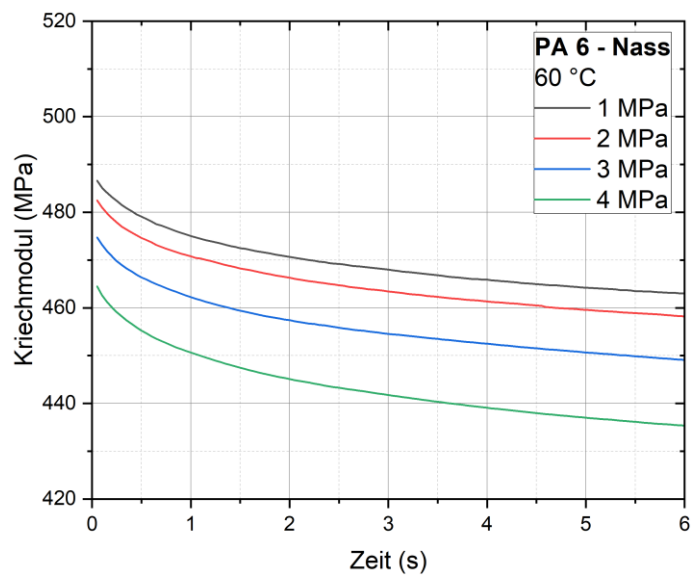


Abbildung 87: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für unverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 60 °C

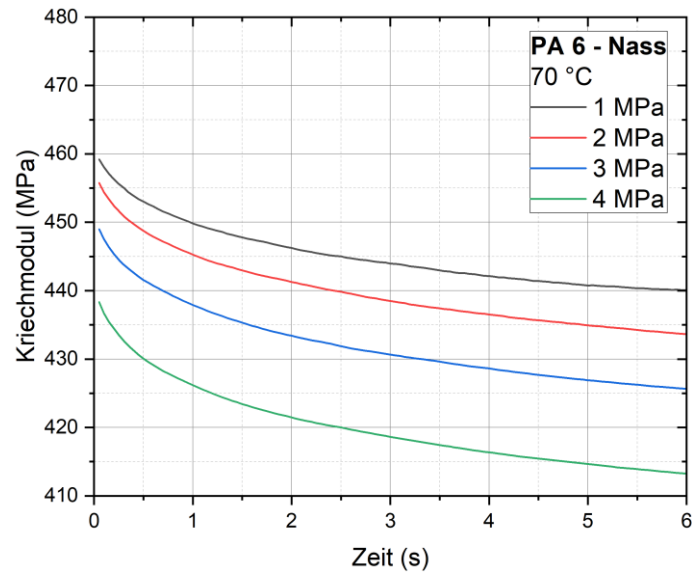


Abbildung 88: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für unverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 70 °C

Anhang 6: Darstellung des Kriechmodulverlaufs für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Temperaturen 40, 50, 60, 70 und 80 °C

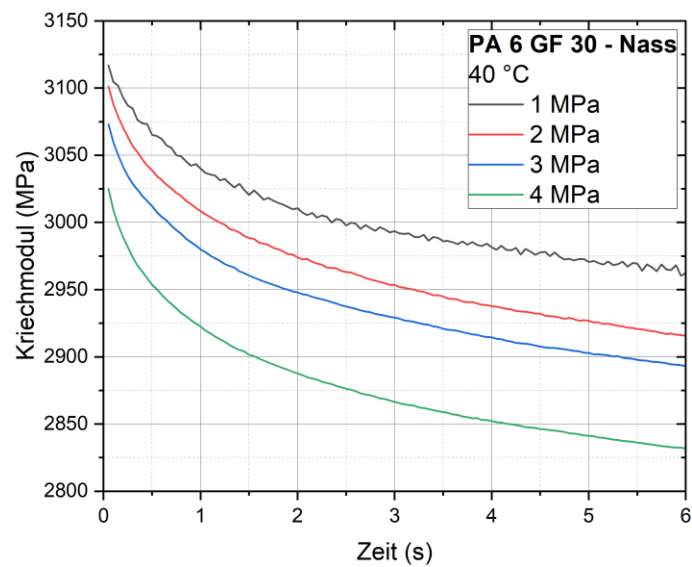


Abbildung 89: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 40 °C

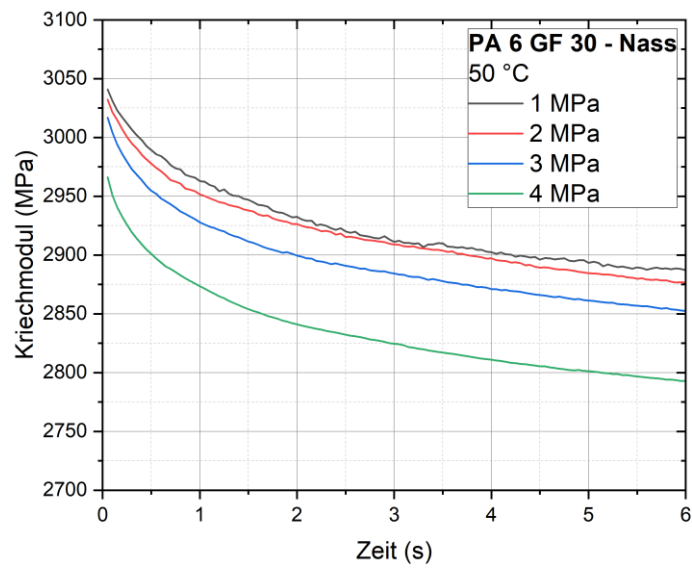


Abbildung 90: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 50 °C

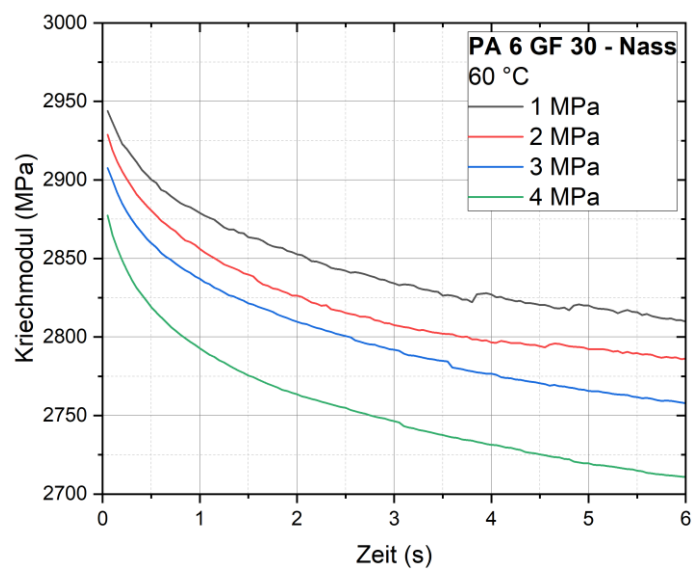


Abbildung 91: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 60 °C

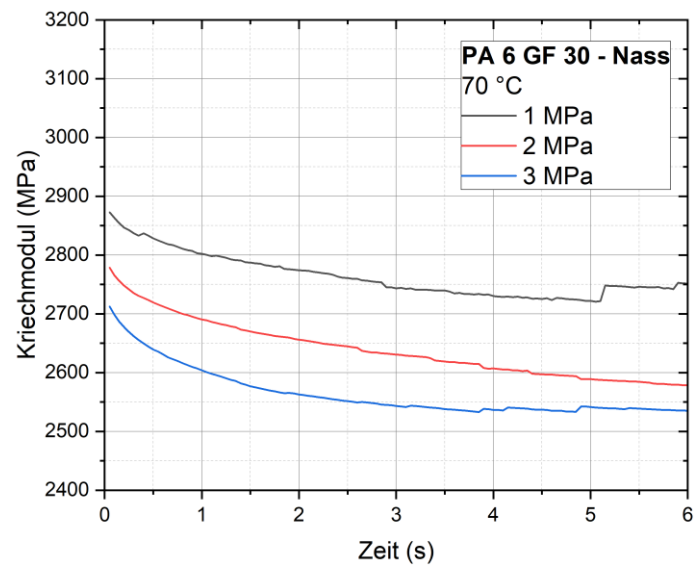


Abbildung 92: Kriechmodulverlauf über 6 Sekunden für 30 % glasfaserverstärktes Polyamid 6 im nassen Zustand bei den Spannungen 1, 2, 3 und 4 MPa und einer Temperatur von 70 °C