

Zeit-Temperatur-Verschiebung von thermoplastischen polymeren Werkstoffen

Masterarbeit

von

MOSER Andreas

erstellt am

**Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe
an der Montanuniversität Leoben**



Betreuung: FEUCHTER Michael, Dipl.-Ing. Dr. mont

Begutachtung: PINTER Gerald, Univ.-Prof. Dr. mont

Leoben, 05.03.2013

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, 05. März 2013

(Andreas Moser)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeiten als Diplomand und Projektmitarbeiter am Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe.

Mein Dank gilt zu allererst meinem Betreuer Herrn Feuchter Michael für seine fachliche Kompetenz, Motivation und unerschöpfliche Geduld, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Des Weiteren danke ich auch der gesamten Belegschaft des Lehrstuhls, die mich so warmherzig aufgenommen und immer für Diskussionen, Anregungen, Fragen und Wünsche offenstand.

Herrn Prof. Pinter danke ich für die abschließende Begutachtung und das große Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Franz Reisinger möchte ich für die Möglichkeit der Inhaltspräsentation dieser Arbeit beim Maschinenhersteller Mettler-Toledo und einen schönen Ausflug in die Schweiz danken.

Schließlich danke ich noch meiner Familie und Freundin, die mich während des langen Zeitraums des Studiums tatkräftig unterstützt haben.

Leoben, am 05. März 2013

Moser Andreas

Kurzfassung

Die Zeit-Temperatur-Verschiebung ist ein einfaches Mittel, um das viskoelastische Verhalten von linearen (thermorheologisch einfach) Polymeren über einen weiten Frequenz oder Zeitbereich darzustellen. Unter der Voraussetzung eines linear-viskoelastischen Materialverhaltens wird dieser Gültigkeitsbereich durch horizontale Verschiebung isothermer Temperatursegmente zu einer definierten Referenztemperatur erzeugt. Für den Fall verzweigter (thermorheologisch komplex) Polymere oder nicht linear-viskoelastischem Materialverhalten erfordert die Zeit-Temperatur-Verschiebung eine zusätzliche Vertikalverschiebung der isothermen Segmente. Somit beinhaltet diese Technik die Benutzung von temperaturabhängigen Vertikal- und Horizontalverschiebungsfaktoren in einem doppelt-logarithmischen Kennwertediagramm wie es Relaxationsmodul-, Speichermodul-, Verlustmodul- oder Kriechmodulverläufe darstellen. Der temperaturabhängige Horizontalverschiebungsfaktor wird dabei mit der Frequenz multipliziert ($a_T\omega$) oder durch die Zeit dividiert (t/a_T). Der ebenfalls temperaturabhängige Vertikalverschiebungsfaktor erfordert im Gegensatz dazu eine Multiplikation mit dem mechanischen Kennwert (b_TG). Falls die Voraussetzungen der Zeit-Temperatur-Verschiebung erfüllt werden, liefert diese eine Masterkurve des viskoelastischen Materialverhaltens über einen weiteren Frequenz oder Zeitbereich.

In dieser Arbeit wurden die Daten für die Zeit-Temperatur-Verschiebungen durch die Anwendung der dynamisch-mechanischen Analyse für ein amorphes und ein teilkristallines Polymer generiert. Die Verifizierung der Anwendbarkeit der Zeit-Temperatur-Verschiebung erfolgte über die Darstellung der Daten in einem modifizierten Cole-Cole- oder van Gorp-Palmen-Diagramm. Mit diesen wurde die Notwendigkeit der Horizontal- und Vertikalverschiebung beim teilkristallinen (thermorheologisch komplexen) Polymer und die reine Horizontalverschiebung beim amorphen Polymer nachgewiesen. Die Generierung der Masterkurven fand zusätzlich für unterschiedliche Belastungsarten (Scherung, Torsion, Zug, Biegung) statt und beinhaltete einen Vergleich der Verschiebungsfaktorenverläufe für eine Referenztemperatur (Glasübergangstemperatur). Durch die Auswertung und den Vergleich der Arrhenius-Aktivierungsenergie und den WLF-Konstanten für alle Belastungsarten wurde die Anwendbarkeit dargelegt. Zusätzlich wurden mit dem teilkristallinen Polymer Nanocomposites hergestellt und untereinander bei einer

Referenztemperatur - die der α -Relaxationstemperatur entsprach - miteinander verglichen.

Als weiteren Eckpfeiler der Arbeit erfolgte die Entwicklung einer neuen Methode zur Datengenerierung einer Zeit-Temperatur-Verschiebung. Diese variotherme Methode eliminiert das Temperatureinschwingverhalten bei der üblicherweise angewandten isothermen Methode. Als Einschränkung liefert diese Methode nur bei bestimmten Prüfkörpergeometrien und Prozessparametern eine gültige Anwendbarkeit der Zeit-Temperatur-Verschiebung. Zur Auswertung dieser variothermen Methode bedarf es eines eigenständigen Softwareprogramms, das ebenfalls im Zuge dieser Arbeit entwickelt und vom Autor als „TTS+“ bezeichnet wurde.

Abstract

Time-temperature-superposition is a valuable tool for describing the viscoelastic behaviour of linear (thermorheological simple) polymers over a broad range of times or frequencies. For the condition of linear-viscoelastic behaviour the broad range of application is obtained by horizontal shifting of data obtained at several temperatures to a predefined reference temperature. In case of branched (thermorheological complex) polymers or non linear-viscoelastic behaviour the time-temperature-superposition requires an additional vertical shift. Therefore this technique involves the use of temperature dependent shift factors for vertical and horizontal shift on log-log plots of material functions such as the relaxation modulus, the storage and loss moduli, and the creep compliance. The temperature dependent horizontal shift factor a_T multiplies the frequency or divides the time to yield a reduced value equal to $a_T\omega$ or t/a_T . In addition the temperature dependent vertical shift factor b_T multiplies the given modulus $b_T G$. If time-temperature-superposition is valid the use of shift factors will yield a “master curve” showing viscoelastic behaviour over a large range of times or frequencies.

In this work data for time-temperature-superposition was obtained from dynamic mechanical analysis of an amorphous and a semi-crystalline polymer. Verification of the validity of time-temperature-superposition was given by the use of a modified Cole-Cole-plot and a van Gorp-Palmen-plot. It was shown that both horizontal and vertical shifts were necessary to superimpose the dynamic modulus of the semi-crystalline (thermorheological complex) material, however, the amorphous (thermorheological simple) polymer only needed a decent horizontal shift. The master curve for both materials were created at different loading conditions (pure shear, torsion, tension, bending) and the horizontal and vertical shift factors were compared to each other at the glass transition temperature. By calculation and comparison of the Arrhenius activation energy and the WLF constants the applicability for all loading conditions were demonstrated. With the semicrystalline polymer polymer-nanocomposites were compounded and compared to each other at a reference temperature which represents the α -relaxation process.

Additionally a new method for gathering data for time-temperature-superposition was presented. This variothermal method eliminates the transient behaviour of commonly used isothermal segments. However this method only provides evaluable data at the

used specific sample geometries and process parameters. For analysing data of this variothermal method a new software program called "TTS+" was designed.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Linear-viskoelastisches Materialverhalten	3
2.1.1	<i>Superpositionsprinzip von Boltzmann</i>	6
2.1.2	<i>Linearitätsgrenzen</i>	8
2.1.3	<i>Statischer Belastungsfall – Kriechversuch</i>	9
2.1.4	<i>Zyklischer Belastungsfall - Dynamisch-mechanische Analyse</i>	12
2.2	Zeit-Temperatur-Verschiebung.....	17
2.2.1	<i>Allgemeines Prinzip</i>	17
2.2.2	<i>Verifizierung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips</i>	22
2.2.3	<i>Verschiebungsfaktoren</i>	26
3	Experimentelles	37
3.1	Werkstoffe	37
3.1.1	<i>Amorphe Werkstoffe</i>	37
3.1.2	<i>Teilkristalline Werkstoffe</i>	38
3.1.3	<i>Polymere Nanocomposites</i>	39
3.2	Geräte zur dynamisch-mechanischen Analyse.....	41
3.2.1	<i>DMA/SDTA 861</i>	41
3.2.2	<i>RDA-700</i>	46
3.3	Methoden	48
3.3.1	<i>Linearitätsgrenzen und Temperatursegmente</i>	48
3.3.2	<i>Isotherme und variotherme Temperatursegmente</i>	50
3.3.3	<i>Schubbeanspruchungen</i>	55
3.3.4	<i>Normalbeanspruchungsarten</i>	57
4	Ergebnisse und Diskussion.....	59
4.1	Auswertung der Zeit-Temperatur-Verschiebung für Polystyrol.....	59
4.1.1	<i>Scher- und Trosionsbeanspruchung</i>	59
4.1.2	<i>Zug- und Biegebeanspruchung</i>	63
4.2	Auswertung der Zeit-Temperatur-Verschiebung für Polypropylen.....	67
4.2.1	<i>Scher- und Torsionsbeanspruchung</i>	67
4.2.2	<i>Zug- und Biegebeanspruchung</i>	71
4.3	Auswertung der Zeit-Temperatur-Verschiebung für Polymere Nanocomposites.....	75
4.3.1	<i>Schubbeanspruchung</i>	76
4.4	TTS+ – Alternative Auswertesoftware der Zeit-Temperatur-Verschiebung	80

4.4.1	<i>Oberfläche</i>	81
4.4.2	<i>Daten einlesen</i>	82
4.4.3	<i>Daten aufspalten</i>	83
4.4.4	<i>Daten löschen</i>	84
4.4.5	<i>Cole-Cole-Diagramm und van Gurp/Palmen-Diagramm</i>	84
4.4.6	<i>TTS zeichnen und Verschiebungsart festlegen</i>	85
4.4.7	<i>Manuelle/Automatische Verschiebung</i>	87
4.4.8	<i>Arrhenius- und WLF-Anpassung der Verschiebungsfaktoren</i>	88
4.4.9	<i>Masterkurve erstellen und exportieren</i>	90
5	Zusammenfassung und Ausblick	92
6	Literatur	94

Bilderverzeichnis

Abb. 1: Deformationsverhalten eines b) elastischen c) viskosen und d) visko-elastischen Materials für eine a) definierte Spannungsabfolge.	4
Abb. 2: Kriechkurven eines linear viskoelastischen Materials für 3 unterschiedliche Spannungen σ_0 , $2\sigma_0$ und $3\sigma_0$	5
Abb. 3: Deformationsantwort des Materials nach Boltzmann bei definierter Spannungsabfolge.	7
Abb. 4: Kriechnachgiebigkeit von PVC in Abhängigkeit verschiedener Belastungen.	9
Abb. 5: Linearitätsgrenzen der Deformation in Abhängigkeit von $T-T_g$ für amorphe Polymere.	9
Abb. 6: Spannungsverlauf des Kriechversuches.	10
Abb. 7: Kriechkurve eines amorphen Polymers in doppelt logarithmischer Darstellung.	11
Abb. 8: Änderung der Dispersionsgebiete bei unterschiedlichen Temperaturen ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4$).	12
Abb. 9: Erweiterung des Versuchsfensters von Kriechversuchen (logarithmische Zeitachse) mittels Schwingungsmessungen (logarithmische Frequenzachse).	13
Abb. 10: Zeitliche Deformation und Spannung einer dynamisch-mechanischen Analyse bei erzwungener Schwingung.	14
Abb. 11: Zusammenhang des Phasenwinkels und den Komponenten des komplexen Moduls.	15
Abb. 12: Frequenzabhängige Kennwertverläufe E' , E'' und $\tan \delta$ für ein amorphes Polymer.	16
Abb. 13: Schematische Darstellung der horizontalen Verschiebung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips.	17
Abb. 14: Temperatursegmente von 50 bis 150°C mit Frequenzen von 1 bis 30 Hz für PS.	19
Abb. 15: Masterkurve für PS bei einer Referenztemperatur von 50°C.	20
Abb. 16: Verschiebungsfaktoren für PS für eine Referenztemperatur von 50°C.	20
Abb. 17: Mögliche Verschiebungspositionen (Endposition 1 und 2) eines Temperatursegments (Ausgangsposition).	21
Abb. 18: Modifiziertes Cole-Cole-Diagramm für PS im Temperaturbereich von 50 bis 150°C.	23
Abb. 19: Modifiziertes Cole-Cole-Diagramm für PP im Temperaturbereich von -50 bis 50°C.	24
Abb. 20: van Gorp/Plamen-Diagramm für PS im Temperaturbereich von 50 bis 150°C.	25
Abb. 21: vGP-Diagramm für PP im Temperaturbereich von -50 bis 50°C.	26
Abb. 22: Temperaturabhängige Horizontalverschiebungsfaktoren eines PS.	27
Abb. 23: Lineare Regression der Verschiebungsfaktoren für PS.	29
Abb. 24: Anwendung der WLF-Gleichung zur Anpassung der Verschiebungsfaktoren für PS im Temperaturbereich von 50 bis 150°C.	30
Abb. 25: WLF-Aktivierungsenergie von PS im Temperaturbereich von 96 bis 150°C.	32
Abb. 26: Vergleich der Masterung bei a) logarithmischer- und b) linearer Darstellung.	34
Abb. 27: Lokales Minima Problem der geometrischen Bogenlängeminimierung.	36
Abb. 28: Strukturformel der Monomer- (Styrol) und Polymereinheit (Polystyrol).	37
Abb. 29: a) Vielzweckprüfkörper und b) Platte aus PS.	38
Abb. 30: Strukturformel der Monomer- (Propen) und der Polymereinheit (Polypropylen).	38
Abb. 31: Mehrzweckprüfkörper aus PP.	39

Abb. 32: Gefertigte Platte eines PP Nanocomposites.	40
Abb. 33: DMA/SDTA 861 (12N) der Firma Mettler-Toledo.	42
Abb. 34: Arretierungsvorrichtung der DMA/SDTA 861 (12N).	42
Abb. 35: Arretierungsvorrichtung der DMA/SDTA 861 (40N).	43
Abb. 36: a) Scherprobenhalter mit eingespannter Probe und Halterungsbolzen, b) vereinfachte Darstellung und Abmessungen für c) runde und d) rechteckige Proben.	44
Abb. 37: Arretierungsvorrichtung mit Befestigungsschrauben und eingebautem Scherprobenhalter inklusive Probe.	44
Abb. 38: a) Zugprobenhalter mit eingespannter Probe, b) vereinfachte Darstellung und Abmessungen für c) rechteckige und d) runde Proben.	45
Abb. 39: a) „Dual-Cantilever“-Anordnung mit eingespannter Probe, b) einfache Darstellung des Aufbaus und die Probenabmessungen für c) rechteckige und d) runde Geometrien.	46
Abb. 40: RDA-700 der Firma Rheometrics.	47
Abb. 41: a) Probenhalterung der RDA-700 mit eingebauter Probe, b) einfache Darstellung des Prüfaufbaus und c) Probenabmessungen für rechteckige Geometrien.	47
Abb. 42: Deformation-, Kraft-, und Speichermodulverlauf für eine Deformationsabtastung bei Raumtemperatur für PP.	49
Abb. 43: Schematischer Vergleich zwischen a) isothermen Segmenten und b) variothermen Segmenten (Star Software).	51
Abb. 44: van Gurp/Palmen-Diagramm für a) isotherme- und b) variotherme Segmente bei torsionaler Belastung.	52
Abb. 45: Anwendbarkeit der Zeit-Temperatur-Verschiebung in Abhängigkeit der Probenkörperdicke a) 4mm; b) 1,5mm.	53
Abb. 46: a) Darstellung der im Querschnitt wirkenden Querkraft und b) dazugehörigen Schubspannungen.	55
Abb. 47: Schematische Darstellung des Scherprobenhalters mit eingebauter Probe, darauf wirkenden Kräften und kräftebedingter Deformation.	56
Abb. 48: a) Schematische Darstellung der Torsionsbelastung durch Kräftepaar (F) und b) resultierender Deformation.	56
Abb. 49: a) Darstellung der im Querschnitt wirkenden Normalkraft und b) zugehörigen Normalspannungen.	57
Abb. 50: Schematische Darstellung des Zugprobenhalters mit eingespannter Probe, darauf wirkenden Kräften und kraftbedingter Deformation.	58
Abb. 51: Schematische Darstellung eines Biegeprobenhalters mit eingespannter Probe, darauf wirkender Normalkraft und Deformation.	58
Abb. 52: a) Modifiziertes CC-Diagramm und b) vGP-Diagramm für PS im Temperaturbereich von 50 bis 150°C für den Belastungsfall Scherung.	60
Abb. 53: a) Modifiziertes CC-Diagramm und b) vGP-Diagramm für PS im Temperaturbereich von 50 bis 150°C für den Belastungsfall Torsion.	60
Abb. 54: Vergleich der Schubmodulmasterkurven für PS im Temperaturbereich 50 bis 150°C.	61
Abb. 55: Vergleich der Verschiebungsfaktoren für PS im Temperaturbereich 50 bis 150°C. 62	
Abb. 56: a) Modifiziertes CC- und b) vGP-Diagramm für PS im Temperaturbereich von 50 bis 150°C für den Belastungsfall Zug.	64
Abb. 57: a) Modifiziertes CC- und b) vGP-Diagramm für PS im Temperaturbereich von 50 bis 150°C für den Belastungsfall „Dual-Cantilever“.	64

Abb. 58: Vergleich der Modulmasterkurven für PS im Temperaturbereich 50 bis 150°C.....	65
Abb. 59: Vergleich der Verschiebungsfaktoren für PS im Temperaturbereich 50 bis 150°C.	66
Abb. 60: a) Modifiziertes CC- und b) vGP-Diagramm für PP im Temperaturbereich von -60 bis 170°C für den Belastungsfall Scherung.	68
Abb. 61: a) Modifiziertes CC- und b) vGP-Diagramm für PP im Temperaturbereich von -60 bis 170°C für den Belastungsfall Torsion.	68
Abb. 62: Vergleich der Schubmodulmasterkurven für PP im Temperaturbereich -60 bis 30°C.	69
Abb. 63: Vergleich der Horizontalverschiebungsfaktoren für PP im Temperaturbereich -60-30°C.	70
Abb. 64: Vergleich der Vertikalverschiebungsfaktoren für PP im Temperaturbereich -60 bis 30°C.	71
Abb. 65: a) Modifiziertes CC- und b) vGP-Diagramm für PP im Temperaturbereich von -60 bis 170°C für den Belastungsfall Zug.	72
Abb. 66: a) Modifiziertes CC- und b) vGP-Diagramm für PP im Temperaturbereich von -60 bis 170°C für den Belastungsfall „Dual-Cantilever“.	72
Abb. 67: Vergleich der Modulmasterkurven für PP im Temperaturbereich (für Zug) -60 bis 30°C und (für Biegung) -40 bis 30°C.....	73
Abb. 68: Vergleich der Verschiebungsfaktoren für PP im Temperaturbereich (für Zug, Scherung, Torsion) -60 bis 30°C und (für Biegung) -40 bis 30°C.	74
Abb. 69: Vergleich der Vertikalverschiebungsfaktoren für PP im Temperaturbereich -60-30°C.	75
Abb. 70: a) Modifiziertes CC-Diagramm und b) vGP-Diagramm für G3-150 im Temperaturbereich von -60 bis 170°C für Scherbelastung.....	77
Abb. 71: Frequenzabhängige Verlustfaktorkurven der polymeren Nanocomposites und PP.	77
Abb. 72: Horizontalverschiebungsfaktor für PP und fünf polymere Nanocomposites.	78
Abb. 73: Vertikalverschiebungsfaktorvergleich von PP und polymeren Nanocomposites.....	80
Abb. 74: Hauptfenster von TTS+ mit Menü-, Register- und Statusleiste.	81
Abb. 75: Öffnen Dialog zum Hinzufügen von Daten.	82
Abb. 76: Darstellung der Daten nach erfolgreichem Import.....	83
Abb. 77: Darstellung eines modifizierten Cole-Cole-Diagramms mit Koordinatenpunkt und Liste der Temperatursegmente.	84
Abb. 78: Darstellung der aufgespaltenen Temperatursegmente in Abhängigkeit der Frequenz.	85
Abb. 79: Kurvenauswahl, Temperatursets und Kurveneigenschaften zur Steuerung der Verschiebung.....	86
Abb. 80: Darstellung der Verschiebungsfaktoren inklusive Register zur Arrhenius- und WLF-Anpassung.....	87
Abb. 81: Darstellung der Verschiebungsfaktoren inklusive Arrhenius-Anpassung und Aktivierungsenergie.	89
Abb. 82: Darstellung der Verschiebungsfaktoren inklusive WLF-Anpassung und WLF-Konstanten.	89
Abb. 83: Darstellung der temperaturabhängigen Aktivierungsenergie nach WLF.....	90
Abb. 84: Darstellung der Masterkurven für die Speichermodul und Verlustfaktor Kennwertverläufe.....	90

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Moduln und Nachgiebigkeiten bei unterschiedlichen Belastungen.	5
Tab. 2: Typenbezeichnung der verwendeten Nanocomposites.	40
Tab. 3: Technische Daten der Geräte zur dynamisch-mechanischen Analyse.	41
Tab. 4: Auflistung der jeweiligen Temperaturbereiche der Materialien und der Temperaturen der Wegabtastung.	49
Tab. 5: Temperaturunterschiede der isothermen Segmente.	50
Tab. 6: Vergleich der Messtemperaturen eines isothermen und eines variothermen Frequenzdurchlaufes für eine Referenztemperatur von 90°C.	51
Tab. 7: Temperaturen eines Frequenzdurchlaufes von 100 bis 0,1Hz bei 23°C.	54
Tab. 8: Vergleich der Parameter nach Arrhenius und WLF für die Belastungsarten Torsion und Scherung.	63
Tab. 9: Vergleich der Parameter nach Arrhenius und WLF für PS.	67
Tab. 10: Vergleich der Parameter nach Arrhenius und WLF für die Belastungsarten Torsion und Scherung.	70
Tab. 11: Vergleich der Parameter nach Arrhenius und WLF für PP.	74
Tab. 12: Vergleich der Aktivierungsenergien nach Arrhenius für PP und polymere Nanocomposites.	79

1 Einleitung und Zielsetzung

Die messtechnische Erfassung von mechanischen Kennwertverläufen über einen weiten Frequenz oder Zeitbereich unterliegt den technischen Grenzen der verwendeten Messtechnik und stellt ebenso Herausforderungen an den jeweiligen Bediener. Eine mögliche Methode zur Überwindung dieser Grenzen, ist die Zeit-Temperatur-Verschiebung. Mit deren Hilfe ist es möglich den begrenzten Bereich der Frequenz oder Zeit über den Umweg der Datenermittlung bei verschiedenen Temperaturen zu umgehen. Die Datensätze für unterschiedliche Temperaturen werden nach Generierung empirisch entlang der Abszissenachse verschoben bis sie eine Masterkurve für eine vorher festgelegte Referenztemperatur ergeben. Die Zeit-Temperatur-Verschiebung unterliegt dabei den Grenzen der linear-viskoelastischen Materialtheorie und bietet, für monotone Belastung, Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Kriech- und Relaxationsversuche. Im Bereich der zyklischen Belastung kann die Zeit-Temperatur-Verschiebung auch bei der dynamisch-mechanischen Analyse eingesetzt werden, wobei die Datengenerierung üblicherweise bei Schubbelastung erfolgt.

Ziel dieser Arbeit ist nun die Methodenetablierung der Zeit-Temperatur-Verschiebung mittels dynamisch-mechanischer Analyse am Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe. Dem prüftechnischen Arbeitsteil soll eine ausgedehnte Literaturrecherche zu diesem Thema vorangehen. Die Messungen erfolgen dabei an einem amorphen und einem teilkristallinen Thermoplasten. Die Anwendbarkeit der Zeit-Temperatur-Verschiebung soll für unterschiedliche Schub- und Normalbelastungsarten verglichen werden. Unter Berücksichtigung der Glasübergangstemperatur als Referenztemperatur sollen die zu ermittelnden Kennwerte der Arrhenius-Aktivierungsenergie und der WLF-Konstanten mit bekannten Größen aus der Literatur verglichen werden. Damit soll die Anwendbarkeit der Zeit-Temperatur-Verschiebung mittels dynamisch-mechanischer Analyse dargelegt werden. Unter Verwendung des teilkristallinen Polymers wurden, mit Schichtsilikaten gefüllte, Nanocomposites hergestellt, die sich in Punkte Verarbeitungseigenschaften unterscheiden. Diese Nanocomposites sollen mittels Zeit-Temperatur-Verschiebung bei Scherung miteinander verglichen werden. Der auszuwertende Temperaturbereich soll dabei die α -Relaxation (Bewegungen der kristallinen Phase) umfassen. Als weiteren Eckpfeiler dieser Arbeit soll eine neue Methode zur Datenermittlung einer

Zeit-Temperatur-Verschiebung vorgestellt werden, die die maschinell aufwendige isotherme Methodik durch eine einfachere variotherme Methodik ersetzt. Die Ergebnisse der variothermen Methodik sollen zusätzlich mit denen der isothermen verglichen werden. Des Weiteren ist ein Softwareprogramm zur einfachen Auswertung einer Zeit-Temperatur-Verschiebung zu entwickeln. Dieses Programm soll zusätzlich eine Auswertemöglichkeit der variothermen Methode und eine Ausgabe der erzeugten Masterkurven bieten.

2 Grundlagen

2.1 Linear-viskoelastisches Materialverhalten

Die Materialtheorie der linearen Viskoelastizität beschreibt das Verhalten polymerer Materialien unter der Voraussetzung niedriger Kräfte und kleinen Deformationen. Die Grenzen dieser Theorie werden als Linearitätsgrenzen bezeichnet und stellen bestimmte temperaturabhängige Werte für Spannung und Dehnung dar. Grundlage dieser Materialtheorie bildet das Superpositionsprinzip von Boltzmann (Bower, 2002).

Wird das Materialverhalten während eines Kriech- oder Erholungsexperimentes betrachtet, so kann der Unterschied zwischen elastischem, viskosem und viskoelastischem Materialverhalten näher definiert werden. Bei diesen Versuchen wird der Körper mit bestimmter Spannung/Dehnung beaufschlagt. Die zeitliche Spannungsabfolge wird folgendermaßen definiert:

$$\begin{array}{lll} \text{Für } t < 0: & \rightarrow & \sigma = 0 \\ \text{Für } 0 < t < t_0 & \rightarrow & \sigma = \text{konstant} = \sigma_0 \\ \text{Für } t > t_0 & \rightarrow & \sigma = 0 \end{array}$$

Diese definierte zeitliche Spannungsabfolge ist in Abbildung 1, zusammen mit den Deformationsantworten γ für elastisches, viskoses und viskoelastisches Materialverhalten, dargestellt. Der Zeitraum von $t = 0$ bis t_0 (siehe Abbildung 1) in dem der Prüfkörper mit einer konstanten Spannung beaufschlagt wird, nennt sich Kriechversuch. Hier ergeben sich Unterschiede in der Deformationsantwort zwischen einem elastischen (spontane Verformung; Abbildung 1b), einem viskosen (zeitlich veränderbare Verformung; Abbildung 1c) und einem viskoelastischen Material (spontane + zeitlich veränderbare Verformung; Abbildung 1d). Zum Zeitpunkt t_0 wird die Probe entlastet und eine Rückverformung tritt ein. Bei dieser Rückverformung zum Zeitpunkt $t > t_0$ wird von einem Erholungsexperiment (Relaxationsexperiment) gesprochen. Wie beim Kriechversuch wird zwischen den unterschiedlichen Materialverhalten unterschieden. Während ein elastisches Material eine spontane Rückdeformation in den Ausgangszustand (Abbildung 1b) zeigt, bleibt die Deformation der viskosen Probe konstant (Abbildung 1c). Das viskoelastische Material zeigt eine Kombination aus elastischem Verhalten (spontane

Rückdeformation) und einem zeitlich versetztem Verhalten (veränderbare Rückdeformation mit der Zeit; Abbildung 1d). Die Dauer der Rückdeformation wird im Fall des Relaxationsexperiments als charakteristischer Materialkennwert angesehen und wird Relaxationszeit genannt (Ehrenstein, 2011).

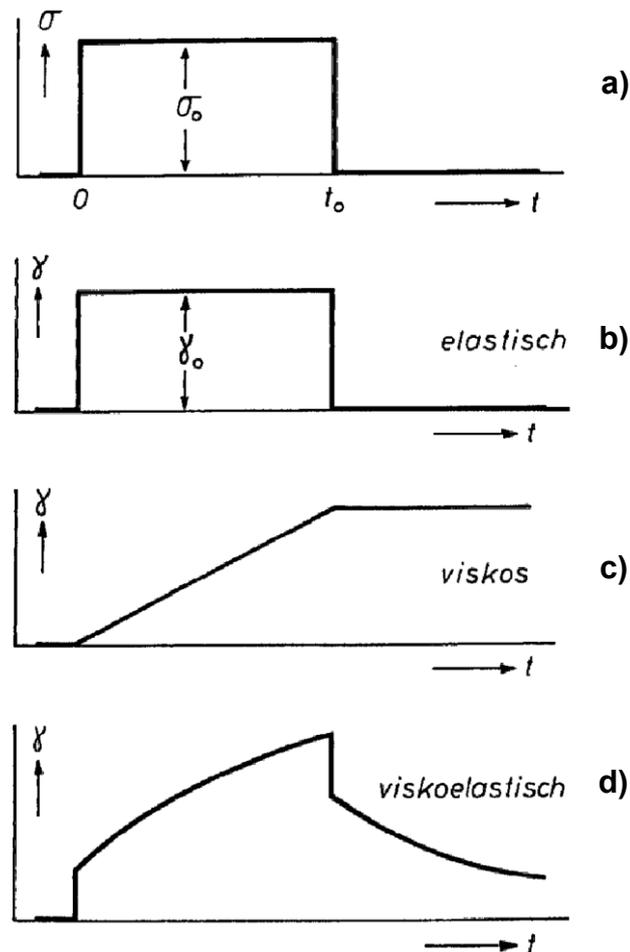


Abb. 1: Deformationsverhalten eines **b)** elastischen **c)** viskosen und **d)** viskoelastischen Materials für eine **a)** definierte Spannungsabfolge (Schwarzl, 1990).

Im speziellen Fall der linearen Viskoelastizität ergibt sich für die Deformation während des Kriechversuches eine gewisse Eigenheit. Die Deformationshöhe eines linear viskoelastischen Material (Abbildung 1d) ist stets proportional der angelegten Spannung (Glg 2.1). Die Proportionalitätskonstante $J(t)$ wird Kriechfunktion oder Nachgiebigkeitsfunktion genannt und ist nicht von der Höhe der angelegten Spannung, sondern lediglich von der Zeit, abhängig (Bower, 2002).

$$\gamma(\sigma_0, t) = \sigma_0 * J(t) \quad (2.1)$$

$J(t)$ beschreibt die Kriechfunktion für die Belastungsfälle Scherung oder Torsion. Für Belastungsfälle unterschiedlich der Scherung ergeben sich unterschiedliche Bezeichnungen. Diese können aus Tabelle 1 entnommen werden.

Tab. 1: Moduln und Nachgiebigkeiten bei unterschiedlichen Belastungen.

Art der Belastung	Modul	Nachgiebigkeit
Dehnung und Biegung	$E(t)$	$D(t)$
Scherung und Torsion	$G(t)$	$J(t)$
Kompression	$K(t)$	$B(t)$

Abbildung 2 veranschaulicht den proportionalen Zusammenhang zwischen Deformation und angelegter Spannung, mittels drei Kriechkurven unterschiedlichen Spannungsniveaus. Die Kriechkurven besitzen dabei, bis auf die Deformationshöhe, idente Deformationsverläufe. So ruft die angelegte Spannung $3\sigma_0$ die dreifache Deformation der Spannung σ_0 hervor.

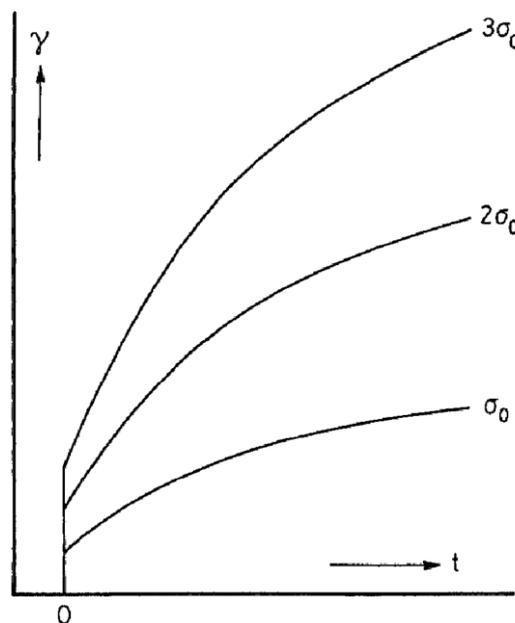


Abb. 2: Kriechkurven eines linear viskoelastischen Materials für 3 unterschiedliche Spannungen σ_0 , $2\sigma_0$ und $3\sigma_0$ (Schwarzl, 1990).

2.1.1 Superpositionsprinzip von Boltzmann

Die Basis der linear viskoelastischen Materialtheorie bildet das Superpositionsprinzip von Boltzmann. Er erweiterte das Prinzip der linearen Viskoelastizität um die Materialvorgeschichte mit zu berücksichtigen. Für das Kriechexperiment wurden folgende Voraussetzungen formuliert:

- Die Gesamtdeformation eines Körpers ist abhängig von der gesamten Spannungsvorgeschichte. Dies gilt zu jeder betrachteten Zeit (Bower, 2002).
- Jede Änderung im Spannungszustand des Materials hat auch eine dazugehörige Deformation zur Folge, die zur Gesamtdeformation beiträgt (Ward und Sweeney, 2004).

Dieses Prinzip stellt also einen Zusammenhang zwischen verschiedenen Spannungsniveaus und deren resultierenden Deformationen, oder umgekehrt, her. Seien σ_1 und σ_2 beliebige zeitabhängige Spannungen, die an der gleichen Probe Deformationen γ_1 und γ_2 hervorrufen, so besagt das Superpositionsprinzip, dass die Summe der Spannungen die Summe der Deformationen hervorruft. Gleichung 2.2 stellt diesen Sachverhalt in mathematischer Schreibweise dar (Grellmann und Seidler, 2011). Ebenfalls ist dieser Sachverhalt für verschiedene Spannungsniveaus in Abbildung 3 dargestellt.

$$\left. \begin{array}{l} \sigma_1(t) \rightarrow \gamma_1(t) \\ \sigma_2(t) \rightarrow \gamma_2(t) \end{array} \right\} = \sigma_1(t) + \sigma_2(t) \rightarrow \gamma_1(t) + \gamma_2(t) \quad (2.2)$$

Mittels des Superpositionsprinzips ist es möglich die, durch eine Spannung hervorgerufene Deformation zu einem beliebigen Zeitpunkt t zu bestimmen, wenn der Spannungsablauf definiert ist.

Dazu sei die Spannungsfunktion $\sigma(\tau)$ für $-\infty < \tau \leq t$ gegeben. Durch eine Unterteilung der Spannungsfunktion in Zeitschritte $\Delta\tau$ und deren Spannungswerte $\sigma(\tau) * \Delta\tau$ und Aufsummierung aller Spannungsbeiträge im Intervall ergibt sich folgende

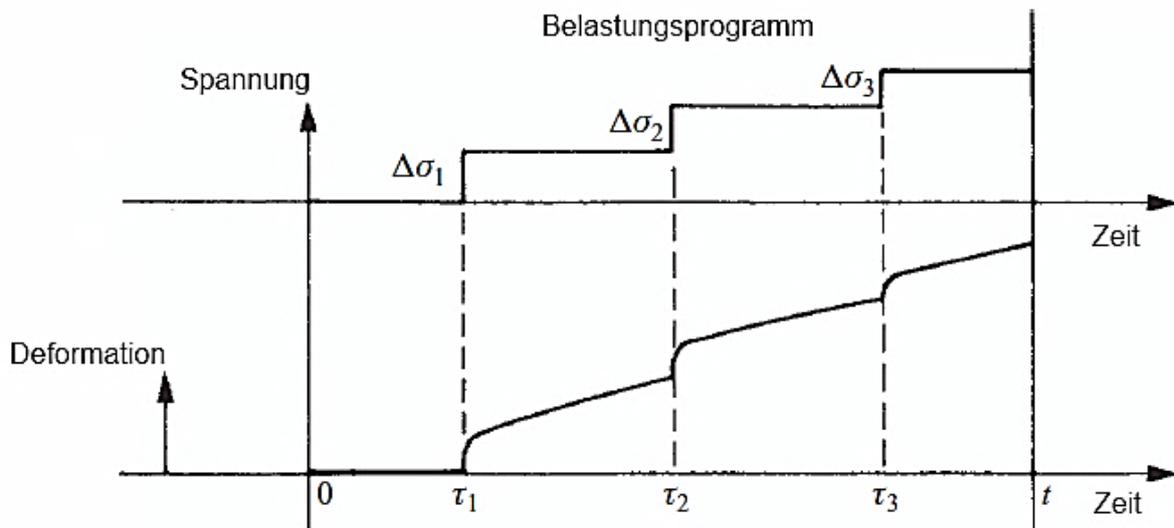


Abb. 3: Deformationsantwort des Materials nach Boltzmann bei definierter Spannungsabfolge (Ward und Sweeney, 2004).

gebräuchliche integrale Form des Superpositionsprinzips (Ferry, 1980):

$$\gamma(t) = J_0 * \sigma(t) + \int_{-\infty}^t j(t - \tau) * \sigma(\tau) * d\tau \quad (2.3)$$

$J_0 = \lim_{t \rightarrow 0} J(t)$... Momentanwert der Nachgiebigkeit für unendlich kleine Belastungszeiten. Dieser Wert ist experimentell praktisch nicht messbar.

j ... Abkürzung für den Ausdruck $\left. \frac{dJ(t)}{dt} \right|_{t-\tau}$.

Da bedingt durch die Dualität des Superpositionsprinzips bei bekanntem Deformationsverlauf auch auf den Spannungsverlauf geschlossen werden kann, ergibt sich dieser zu (Ferry, 1980):

$$\sigma(t) = G_0 * \gamma(t) + \int_{-\infty}^t \dot{G}(t - \tau) * \gamma(\tau) * d\tau \quad (2.4)$$

$G_0 = \lim_{t \rightarrow 0} G(t)$... Momentanwert des Schubmoduls für unendlich kleine Belastungszeiten. Wie der Momentanwert der Nachgiebigkeit, ist dieser Wert praktisch nicht messtechnisch ermittelbar.

\dot{G} ... Abkürzung für den Ausdruck $\left. \frac{dG(t)}{dt} \right|_{t-\tau}$

Der Spannungs-Deformations-Dualismus des Superpositionsprinzips eröffnet für das linear-viskoelastische Materialverhalten mathematische Möglichkeiten der Umrechnung von vorhandenen Kennwertverläufen. Für ein Material mit bekannten Funktionen $J(t)$ oder $G(t)$, lassen sich Relaxations-, Kriechverhalten und deren Spektren theoretisch aus den ermittelten Kennwertverläufen mathematisch errechnen (Schwarzl, 1990).

Weiters lässt sich mittels der vorgestellten zeitabhängigen Funktionen $J(t)$ und $G(t)$ das Verhalten polymerer Materialien im linear viskoelastischem Bereich beschreiben. Der Gültigkeitsbereich wird durch die Linearitätsgrenzen, welche Spannungs- und Dehnungsbereiche für die Anwendbarkeit des linear viskoelastischen Materialverhaltens definieren, abgesteckt (Menard, 1999).

2.1.2 Linearitätsgrenzen

Die Gültigkeitsgrenzen der linear viskoelastischen Materialtheorie werden als Linearitätsgrenzen bezeichnet. Innerhalb dieser Grenzen ist ein mechanischer Kennwertverlauf (z.B.: Kriechmodul) lediglich von der Zeit abhängig und nicht von der beaufschlagten Spannung oder Dehnung (Starkova und Aniskevich, 2007). Abb. 4 veranschaulicht dieses Verhalten anhand von Kriechversuchen. Für unterschiedliche Spannungen σ_0 sollte der mechanische Kennwertverlauf (hier Kriechnachgiebigkeit; $D(t) = \varepsilon(t)/\sigma_0$) lediglich ein zeitabhängiges Verhalten zeigen. Aus Abbildung 4 ist ersichtlich, dass dieses Verhalten erst bei konstanter Spannung kleiner $67 \cdot 10^5$ Pa auftritt (Nachgiebigkeitsverläufe für Spannungen kleiner von $67 \cdot 10^5$ Pa bilden eine gemeinsame Kurve). Die Linearitätsgrenze liegt somit in diesem Fall zwischen $134 \cdot 10^5$ Pa und $67 \cdot 10^5$ Pa. Besitzen die Eigenschaften eines Werkstoffes, neben einer zeitabhängigen auch einen temperaturabhängigen Kennwertverlauf, so ist die Lage der Linearitätsgrenzen nicht nur von der Zeit sondern auch von der Temperatur abhängig (Starkova und Aniskevich, 2007). Abbildung 5 zeigt einen solchen Verlauf der Linearitätsgrenzen für eine Deformation ε_l in Abhängigkeit der Temperatur und des Glasübergangs T_g . Weiters zeigt Abbildung 5 auch den Anwendungsbereich des linear viskoelastischen Materialverhaltens.

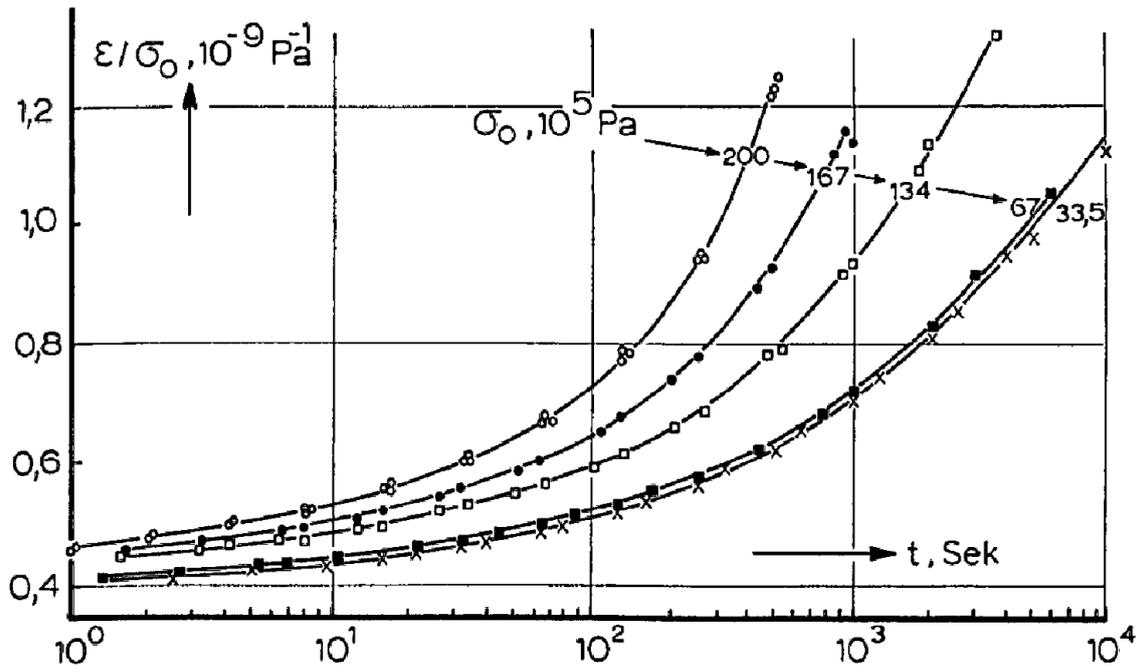


Abb. 4: Kriechnachgiebigkeit von PVC in Abhängigkeit verschiedener Belastungen (Schwarzl, 1990).

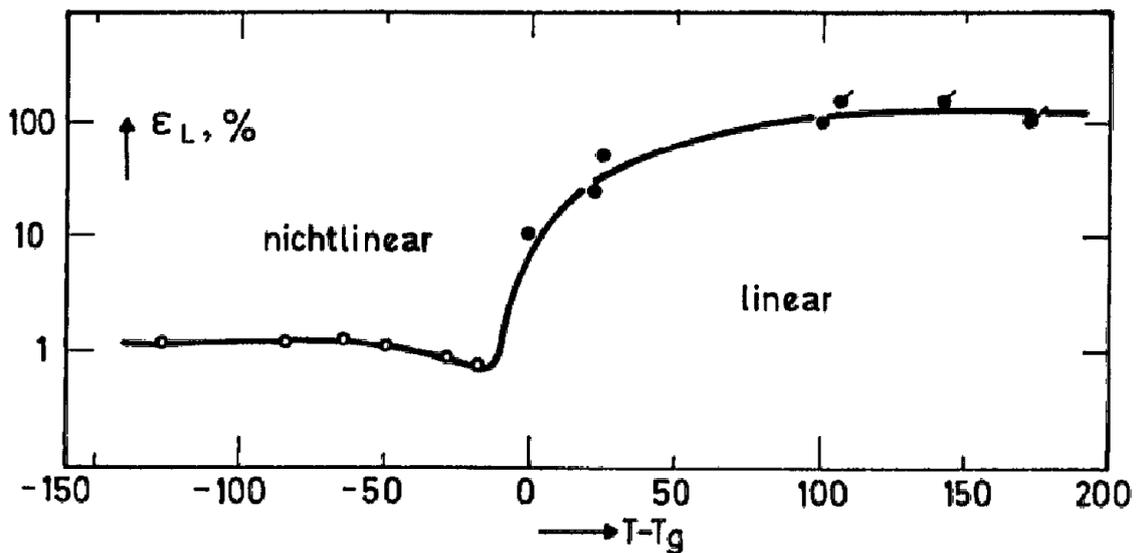


Abb. 5: Linearitätsgrenzen der Deformation in Abhängigkeit von $T - T_g$ für amorphe Polymere (Schwarzl, 1990).

2.1.3 Statischer Belastungsfall – Kriechversuch

Während des Kriechversuches wird der Prüfkörper durch eine konstant anliegende Spannung mit der Zeit deformiert (Pilz, 2001). Der Spannungsablauf ist in Abbildung 6 dargestellt.

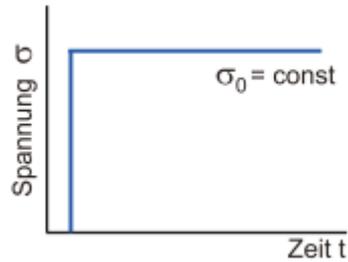


Abb. 6: Spannungsverlauf des Kriechversuches (Grellmann und Seidler, 2011).

Die Versuchsdauer solcher Kriechexperimente liegt im Normalfall zwischen 0,1s und einem Jahr. Die daraus resultierende Kriechkurve wird auf Grund der langen Versuchsdauer und des sich stark ändernden Kriechmoduls doppelt logarithmisch dargestellt. Abbildung 7 zeigt exemplarisch eine Kriechkurve eines amorphen Polymers inklusive auftretender Dispersionsstufen (Glaszustand, Erweichungsgebiet, gummielastischer Zustand, Fließen). Jede Dispersionsstufe beinhaltet einen unterschiedlichen Relaxationsvorgang im Material. Ein solcher Relaxationsvorgang entspricht einem molekularen Vorgang, der einen Beitrag zur Deformierbarkeit des Materials leistet. Die notwendige Zeit, in der dieser Relaxationsvorgang auftritt, wird Relaxationszeit (Relaxationsspektrum für das gesamte Material) genannt und stellt eine Kenngröße der molekularen Vorgänge dar (Bower, 2002).

Bei kurzen Kriechzeiten (Abbildung 7, links) nimmt die Kriechnachgiebigkeit den Minimalwert J_0 an. Der Minimalwert der Nachgiebigkeit J_0 ist ein rein mathematischer Wert und beschreibt den praktisch kaum messbaren Grenzwert der Nachgiebigkeit:

$$J_0 = \lim_{t \rightarrow 0} J(t) \quad (2.5)$$

Bei J_0 treten, durch die angelegte Spannung, im Material lediglich Verzerrungen der Bindungswinkel auf. In diesem Bereich besitzt das Material ein starres und sprödes Verhalten. Nach kurzer Kriechdauer treten die ersten Dispersionsstufen auf, bei denen die Nachgiebigkeit auf das doppelte von J_0 anwachsen (Ehrenstein, 2011). Bei diesen Übergängen können Bewegungen von kleinen Teilen der Molekülketten (z.B.: Drehungen von Seitenketten) auftreten. Genannt werden solche Dispersionsstufen sekundäre Dispersionserscheinungen. Nach diesen Stufen verhält sich das Material oft noch spröde und starr. Auf die sekundären Dispersionsstufen folgt das Haupterweichungsgebiet (Glasübergang), bei dem sich die Nachgiebigkeit um mehrere Zehnerpotenzen erhöht.

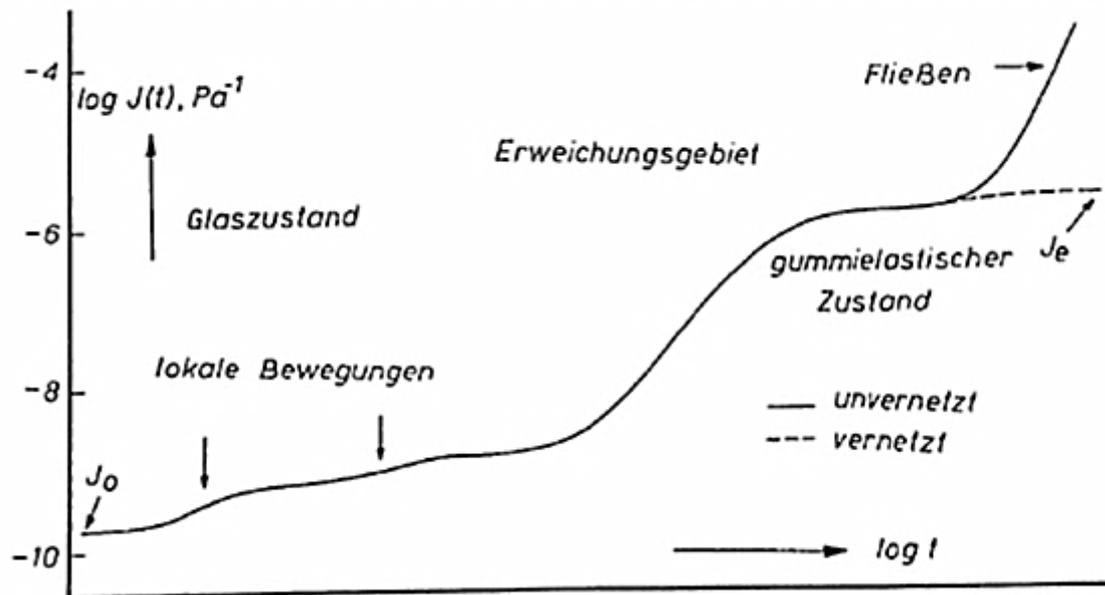


Abb. 7: Kriechkurve eines amorphen Polymers in doppelt logarithmischer Darstellung (Schwarzl, 1990).

In diesem Dispersionsgebiet treten Gestaltänderungen der Polymerketten auf, welche durch die anliegende Spannung Entschlaufungsprozessen unterworfen sind und orientiert werden. Die Beweglichkeit der Polymerketten ist nun stark erhöht und umfasst Teile der Hauptketten und Seitenketten. Nach dieser Dispersionsstufe besitzt das Material ein duktiles und weiches Verhalten. Im Anschluss an den Glasübergang liegt der gummielastische Zustand in dem sich die Kriechnachgiebigkeit nicht sonderlich stark ändert (in doppelt logarithmischer Darstellung). Für vernetzte amorphe Polymere bleibt die Nachgiebigkeit bei steigender Versuchsdauer nahezu konstant und mündet in einen Grenzwert, der Kriechnachgiebigkeit J_e . In diesem Zustand werden die Polymerketten durch den Einfluss der mechanischen Kraft verformt und durch die vorherrschenden Entropiekräfte rückverformt. Das Material besitzt in diesem Stadium duktile und weiche Eigenschaften. Für unvernetzte amorphe Polymere mündet das gummielastische Plateau in ein Fließgebiet, in dem das Polymer als Schmelze vorliegt. In diesem Zustand werden die Polymerketten weitestgehend entschlaucht und durch Scherkräfte relativ zueinander verschoben. Durch diese Entschlaufungsvorgänge wird die Nachgiebigkeit um weitere Dekaden erhöht. Im Schmelzzustand liegt das Polymer in zähflüssiger, gelartiger Form vor und lässt sich leicht verformen (Ferry, 1980).

Die in Abbildung 7 dargestellte Kriechkurve zeigt den Verlauf des Kriechmoduls bei einer fixen Temperatur. Wird diese Temperatur geändert, so verschiebt dies die Lage der Dispersionsstufen entlang der logarithmischen Zeitachse. Dieser empirische Sachverhalt wird Zeit-Temperatur-Verschiebung genannt und ist schematisch in Abbildung 8 dargestellt (Dealy und Plazek, 2009).

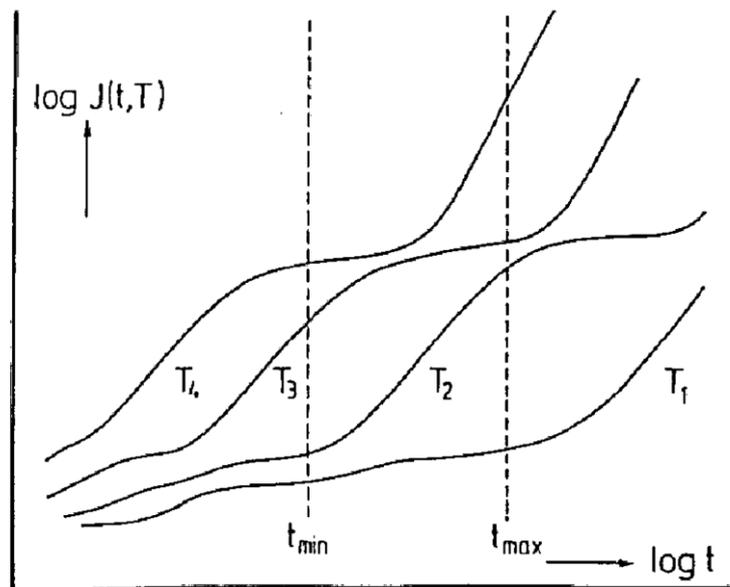


Abb. 8: Änderung der Dispersionsgebiete bei unterschiedlichen Temperaturen ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4$) (Schwarzl, 1990).

Die Verschiebung für das Nebendispersionsgebiet (sekundäre Dispersionserscheinung) ist dabei weniger stark ausgeprägt als für den Glasübergang. Dadurch rücken die Dispersionserscheinungen bei höheren Temperaturen näher zusammen. Nahezu gleich bleiben hingegen die Stärken (Abfall des Kriechmoduls) der Dispersionsgebiete (Göhler, 2010).

2.1.4 Zyklischer Belastungsfall - Dynamisch-mechanische Analyse

Eine Erweiterung des experimentellen Messfensters bietet die Methode der Schwingungsmessung (dynamisch-mechanische-Analyse). Hier werden die mechanischen Kennwertverläufe nicht über der Versuchsdauer (logarithmische Zeitachse) sondern über der Prüffrequenz (logarithmische Frequenzachse) dargestellt (Grellmann und Seidler, 2011). Abbildung 9 verdeutlicht die Erweiterung des experimentellen Fensters mittels Schwingungsmessung.

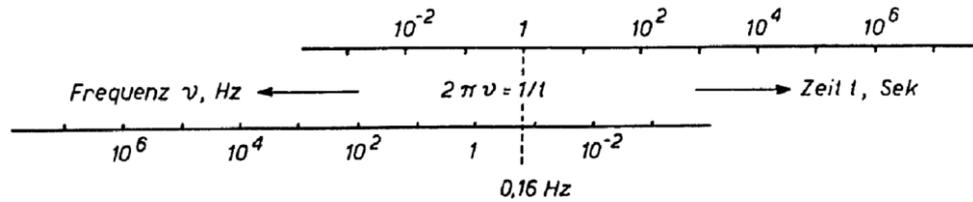


Abb. 9: Erweiterung des Versuchsfensters von Kriechversuchen (logarithmische Zeitachse) mittels Schwingungsmessungen (logarithmische Frequenzachse) (Schwarzl, 1990).

Diese Schwingungsmessungen werden technisch als dynamisch-mechanische-Analysen bezeichnet und behandeln unter anderem den Fall der erzwungenen Schwingungen mit Frequenzen unterhalb der materialspezifischen Resonanzfrequenz. Die Belastung des Prüfkörpers kann dabei sinusförmig, mit einer Maximalbelastung σ_0 , erfolgen (Menard, 1999).

$$\sigma(t) = \sigma_0 * \sin(\omega * t) \quad (2.6)$$

Der Zusammenhang zwischen Kreisfrequenz ω und Zeit t wird in dieser Arbeit festgelegt als: $\omega=1/t$. Die durch die Belastung hervorgerufene sinusförmige Deformation wird gemessen und mit der Belastung hinsichtlich Phase und Amplitude verglichen. Die auftretende Deformation kann dabei folgende mathematische Form annehmen (Göhler, 2010):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 * \sin(\omega * t + \delta) \quad (2.7)$$

ε_0 ist dabei die Dehnung bei Maximalbelastung und δ der Phasenwinkel zwischen Belastung und Deformation. Zusätzlich gibt die Phasenverschiebung Auskunft über das elastische, viskoelastische oder viskose Materialverhalten der Probe. Wie schon in Abschnitt 2.1 beschrieben erfolgt bei elastischem Verhalten eine spontane Deformation (keine Phasenverschiebung), bei viskoelastischem Materialverhalten eine zeitversetzte Deformation (mit Phasenverschiebung zwischen 0 und 90°) und bei viskosem Verhalten eine, um eine Viertel Periode (Phasenverschiebung 90°) zeitversetzte Deformation (Schwarzl, 1990). Dieser Zusammenhang wird für die Schwingungsmessung in Abbildung 10 dargestellt.

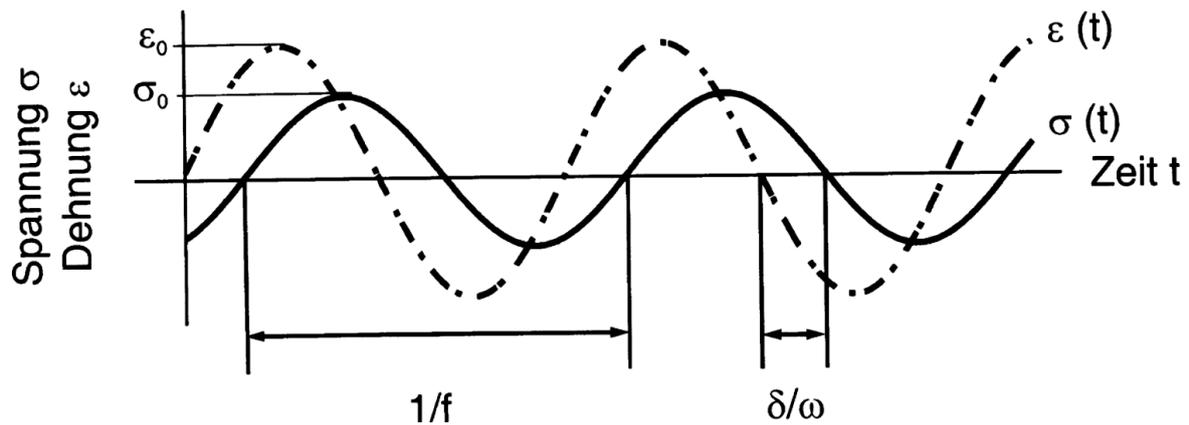


Abb. 10: Zeitliche Deformation und Spannung einer dynamisch-mechanischen Analyse bei erzwungener Schwingung (Grellmann und Seidler, 2011).

Für polymere Materialien gilt meist die Anwendbarkeit des viskoelastischen Materialverhaltens. Die Deformation wird in komplexer Form dargestellt:

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 * \sin(\delta) \dots \text{elastischer Deformationsanteil} \quad (2.8)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_0 * \cos(\delta) \dots \text{viskoser Deformationsanteil}$$

Zusammen ergeben diese Deformationsanteile die komplexe Deformation des Materials:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i * \varepsilon'' \quad (2.9)$$

Wird nun die jeweilige Grunddehnung ε_0 durch die jeweilige Grundspannung σ_0 und dem dazugehörigen Modul ersetzt, so resultieren daraus folgende Deformationsanteile:

$$\varepsilon' = E' * \sigma_0 * \sin(\delta) \quad (2.10)$$

$$\varepsilon'' = E'' * \sigma_0 * \cos(\delta)$$

Mathematisch beschreiben diese Moduln ein Dreieck (siehe Abbildung 11), mit dem Phasenwinkel δ (Menczel und Prime, 2009).

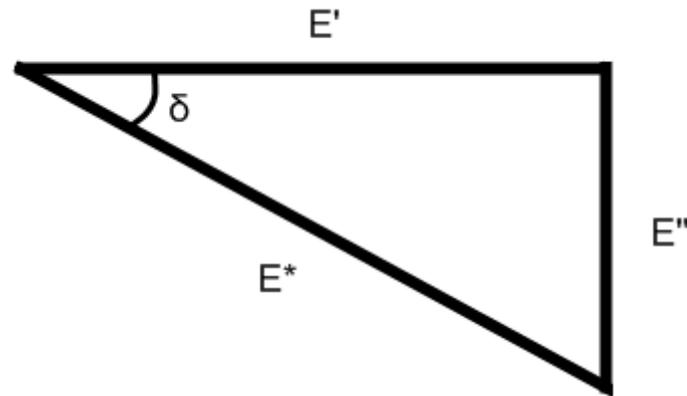


Abb. 11: Zusammenhang des Phasenwinkels und den Komponenten des komplexen Moduls.

Physikalisch bedeuten diese Moduln einerseits die elastische Komponente des Materials (Maß des Materials für die Fähigkeit die zugeführte Schwingungsenergie zu speichern; E' , Speichermodul) und andererseits die Verlustkomponente des Materials (Maß für das Material die Schwingungsenergie in innere Reibung oder Molekülbewegungen umzuwandeln; E'' , Verlustmodul). Der Speichermodul stellt hierbei das Äquivalent zum Elastizitätsmodul dar. In einer idealen Welt würden beide Größen denselben Wert besitzen (Menard, 1999). Durch die verschiedenen Auswertemethoden beider Kennwerte ergeben sich jedoch des Öfteren eklatante Unterschiede. Der Elastizitätsmodul wird aus einer Reihe von Spannungen und Dehnungen errechnet und stellt somit die Steigung einer Kurve dar, während hingegen der Speichermodul aus Einzelwerten der Spannung und der Deformation gebildet wird. Ein weiterer Unterschied ist die Deformationsart; während bei der Ermittlung des Elastizitätsmoduls eine konstante Verformungsgeschwindigkeit die Probe kontinuierlich dehnt, wird bei der Speichermodulermittlung die Probe zyklisch belastet und unterliegt nur geringfügigen Verformungen (Nielsen und Landel, 1994). Abbildung 12 zeigt schematisch den frequenzabhängigen Verlauf der dynamisch-mechanischen Kenngrößen Speichermodul, Verlustmodul und Phasenverschiebung (üblicherweise angegeben als $\tan \delta$). Wie schon in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, durchläuft das polymere Material verschiedene Dispersionsstufen entlang der logarithmischen Frequenzachse. Im Glaszustand treten sekundäre Dispersionsgebiete auf, die auf Grund der zunehmenden Beweglichkeit der Polymerketten kleine lokale Maxima des Verlustmoduls und der Phasenverschiebung aufweisen. Im

Haupterweichungsbereich (Glasübergang) nimmt die Beweglichkeit der Polymerketten stark zu. Dies hat zur Folge, dass die zugeführte Schwingungsenergie zur Beweglichkeitserhöhung beiträgt und so lokale Maxima von Verlustmodul und $\tan \delta$ verursacht (Ferry, 1980).

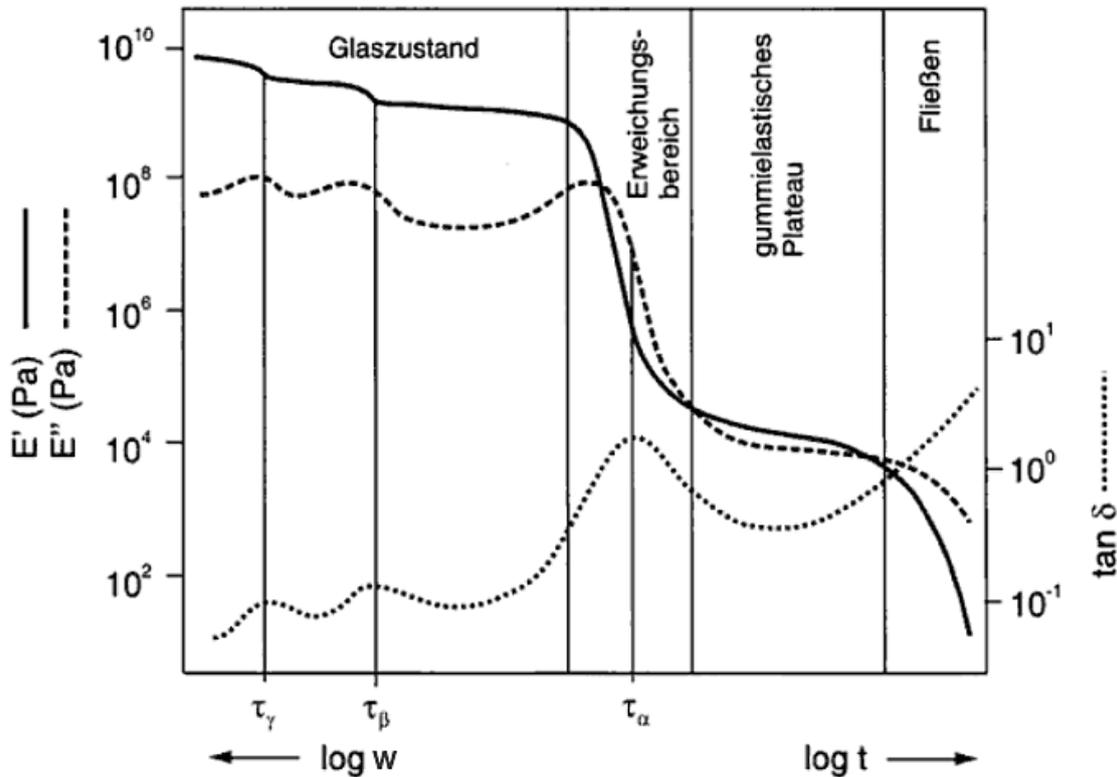


Abb. 12: Frequenzabhängige Kennwertverläufe E' , E'' und $\tan \delta$ für ein amorphes Polymer (Grellmann und Seidler, 2011).

An den Glasübergang grenzt das gummielastische Plateau, in dem das Werkstoffverhalten durch Entschlafungen infolge der Kraftereinwirkung geprägt wird. Wie schon in Abschnitt 2.1.3 erläutert besitzen polymere Werkstoffe einen Zusammenhang zwischen Frequenz (inverse Zeit) und Temperatur. Dieser empirisch gefundene Zusammenhang für das Kriechexperiment lässt sich auf das Schwingungsexperiment (dynamisch-mechanische Analyse) übertragen (Schwarzl, 1990).

2.2 Zeit-Temperatur-Verschiebung

2.2.1 Allgemeines Prinzip

Polymere Werkstoffe besitzen die Eigenheit, dass sie bei mechanischer Belastung (z.B.: bei einem Kriechversuch) und einer bestimmten Temperatur einen für den Werkstoff charakteristischen zeit- oder frequenzabhängigen Kennwertverlauf z.B.: $G(t)$ oder $J(t)$ besitzen. Wird die Temperatur des Experiments geändert, so verschieben sich die Dispersionsgebiete des Kennwertverlaufs entlang der logarithmischen Zeit- oder Frequenzachse. Bei einer Erhöhung der Temperatur werden die Dispersionsgebiete zu kürzeren Zeiten bzw. höheren Frequenzen verschoben und umgekehrt. Die Form des Kennwertverlaufes bleibt dabei nahezu erhalten. Es handelt sich somit um eine reine Parallelverschiebung der Kurve. Mathematisch erfolgt die Verschiebung der einzelnen Temperatursegmente mittels Horizontalverschiebungsfaktor $\log(a_T)$ zu einem Referenztemperatursegment. Der durchgeführte Vorgang zur Erzeugung des Kennwertverlaufs für eine bestimmte Referenztemperatur wird als Masterung bezeichnet. Dieser empirisch nachgewiesene Sachverhalt wird Zeit-Temperatur-Verschiebung genannt und ist in Abbildung 13, für die Verschiebung eines Temperatursegmentes (Temperatur T) zu einem Referenztemperatursegment (Temperatur T_0) schematisch dargestellt (Dealy und Plazek, 2009).

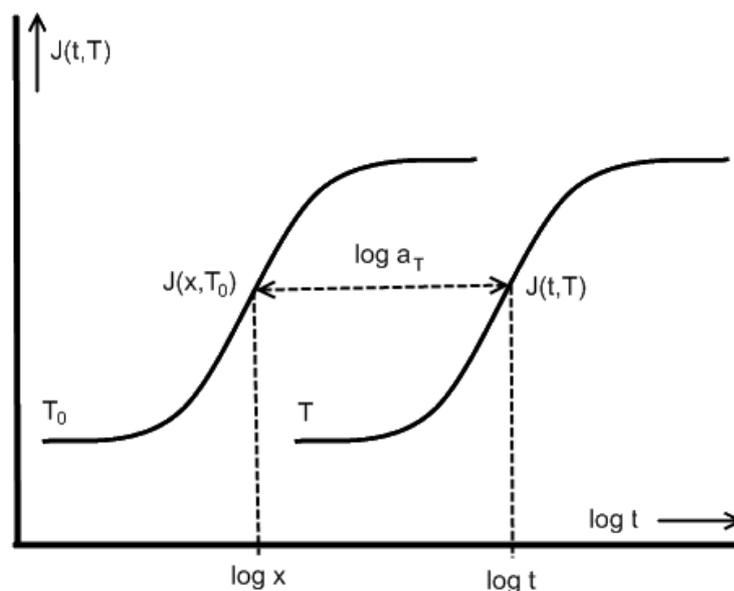


Abb. 13: Schematische Darstellung der horizontalen Verschiebung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips.

Um eine Anwendbarkeit des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips zu gewährleisten, muss der gemessene Werkstoff bestimmte Voraussetzungen erfüllen:

Die Relaxationsmechanismen des gemessenen Polymers müssen dieselbe Temperaturabhängigkeit aufweisen. Dies ist die grundlegende Forderung zur Anwendbarkeit der Zeit-Temperatur-Verschiebung. Aus ihr heraus ergeben sich verschiedene Einschränkungen hinsichtlich des strukturellen Aufbaus eines Polymers. Die Einheitlichkeit der Relaxationsmechanismen setzt einen weitestgehend linearen Aufbau der Hauptketten voraus. Dies bedeutet, dass bei lang- und kurzkettigen Verzweigungen die Anwendbarkeit des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips möglicherweise nicht gegeben ist. Grund dafür wären die unterschiedlichen Relaxationsmechanismen der verschieden langen Seitenketten. Weitere Einschränkungen ergeben sich hinsichtlich der unterschiedlichen Phasenzustände in einem Polymer. So weisen teilkristalline Polymerwerkstoffe eine kristalline und eine amorphe Phase auf. Sollten diese zwei Phasen unterschiedliche Relaxationsmechanismen bei einer bestimmten Temperatur besitzen, so könnte die Anwendbarkeit des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips nicht gewährleistet sein. Eine weitere Einschränkung ergibt sich bei Polymermischungen, Co-Polymeren und anderen Polymersystemen, die aus mehr als einer Komponente bestehen. Weisen die verschiedenen Phasen/Komponenten unterschiedliche Relaxationsmechanismen bei einer Temperatur auf oder besitzen die Polymerketten keinen linearen Aufbau, so könnte die Anwendbarkeit des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips nicht gegeben sein (van Gurp und Palmen, 1998).

Erfüllt ein polymerer Werkstoff diese Voraussetzungen, so wird von thermorheologisch einfachem Verhalten gesprochen und eine Masterung erfolgt ausschließlich über Horizontalverschiebung. Polystyrol (PS) besitzt ein solch thermorheologisch einfaches Verhalten, weswegen zur exemplarischen Auswertung der Zeit-Temperatur-Verschiebung dieser Werkstoff herangezogen wurde. Sollte diese Einschränkungen (wie im Falle einer verzweigten Kettenstruktur) nicht erfüllt sein, so wird bei der Verschiebung der Temperatursegmente zusätzlich eine Vertikalverschiebung benötigt (Ferry, 1980).

Die Anwendung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips erfolgt über ein definiertes experimentelles Fenster, in dem für verschiedene Temperaturen dieselben Frequenzen/Kriechzeiten wiederholt gemessen werden. Resultat dieser

Messungen sind einzelne Kennwertverläufe bei unterschiedlichen Temperaturen (siehe Abbildung 14), die anschließend zu einer Referenztemperatur vertikal und/oder horizontal verschoben werden (Menard, 1999).

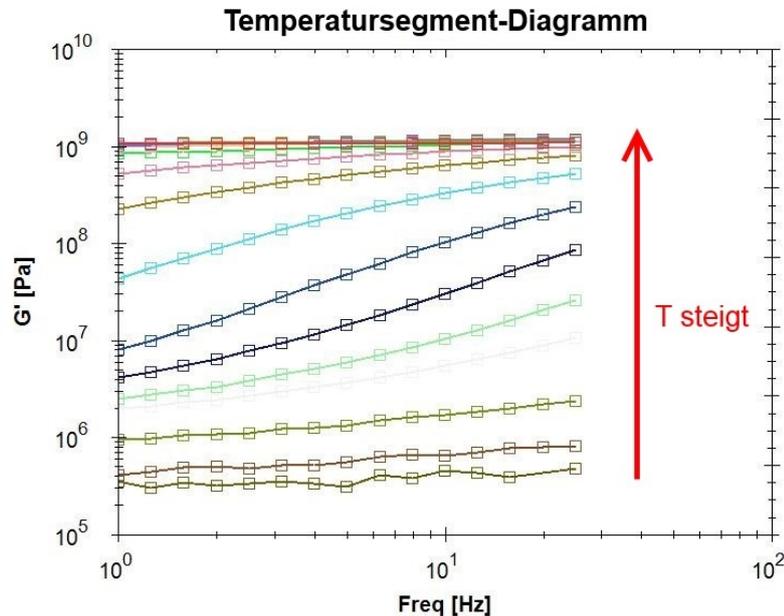


Abb. 14: Temperatursegmente von 50 bis 150°C mit Frequenzen von 1 bis 30 Hz für PS.

Bei der Masterung erfolgt mathematisch eine Multiplikation der gemessenen mechanischen Kenngrößen mit den Verschiebungsfaktoren. Diese Multiplikation kann folgendermaßen definiert werden (Menard, 1999):

$$G(t) \rightarrow b_t * G(a_t * t)$$

$$G'(\omega) \rightarrow b_t * G'(a_t * \omega)$$

$$G''(\omega) \rightarrow b_t * G''(a_t * \omega) \quad (2.11)$$

$$G^*(\omega) = b_t * G'(a_t * \omega) + i(b_t * G''(a_t * \omega))$$

$$|G^*(\omega)| = \sqrt{b_t^2 * (G'(a_t * \omega)^2 + G''(a_t * \omega)^2)}$$

a_t ...horizontaler Verschiebungsfaktor

b_t ...vertikaler Verschiebungsfaktor

Ergebnis dieser Verschiebung ist eine Masterkurve für die Referenztemperatur. Abbildung 15 zeigt eine solche Masterkurve für PS.

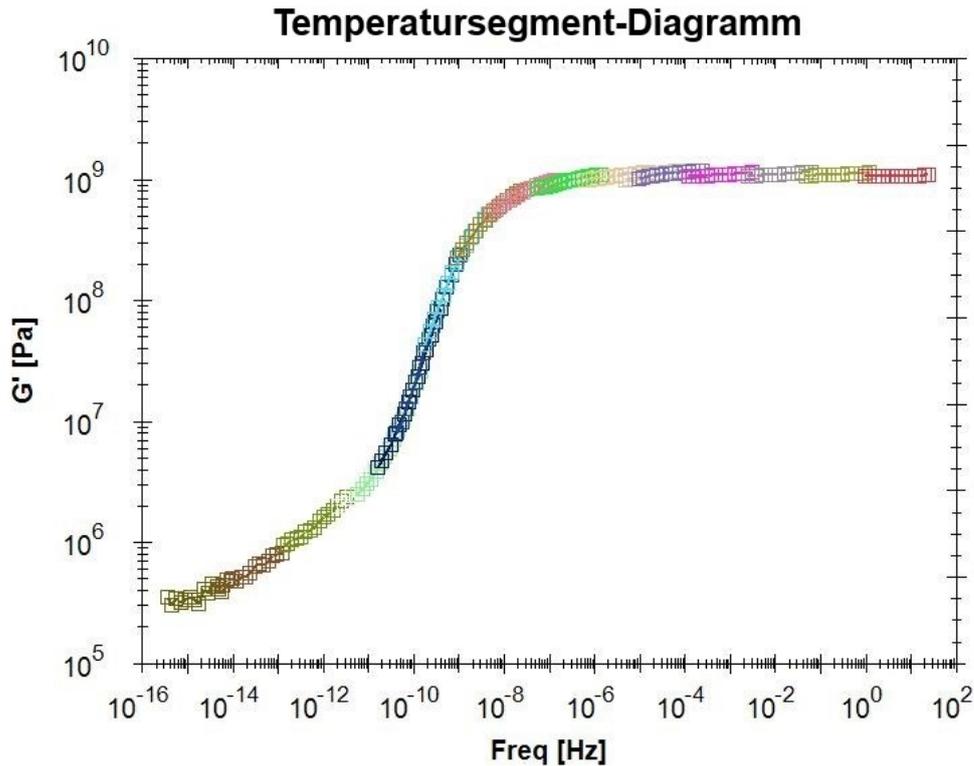


Abb. 15: Masterkurve für PS bei einer Referenztemperatur von 50°C.

Abbildung 16 zeigt einen repräsentativen Verlauf der horizontalen Verschiebungsfaktoren für die einzelnen Temperatursegmente.

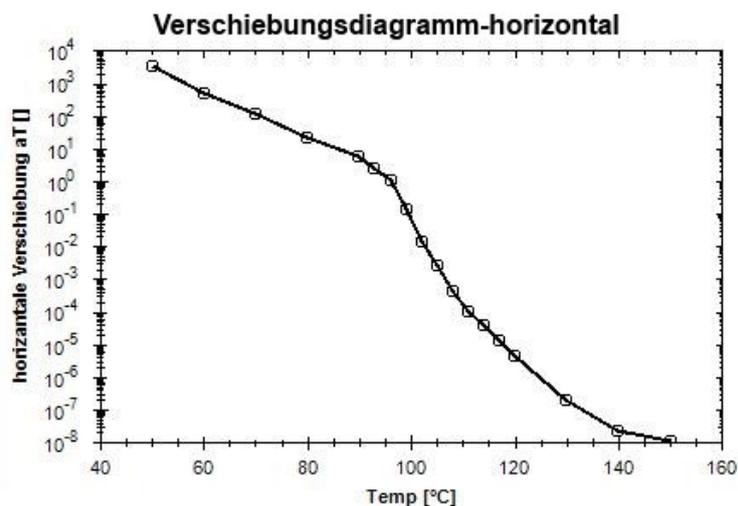


Abb. 16: Verschiebungsfaktoren für PS für eine Referenztemperatur von 50°C.

Sollte zusätzlich zur Horizontalverschiebung eine Vertikalverschiebung notwendig sein, so stellt dies ein Verschiebungsproblem im zweidimensionalen Raum dar. Das Verschiebungsproblem wird in Abbildung 17 dargestellt. Für das dargestellte

Temperatursegment (rote Farbe; Abbildung 17) wären mehrere Verschiebungs-
endpositionen möglich und gültig (Position 1 und 2; Abbildung 17). Um dieses
Problem zu lösen, sollte für die Verschiebung ein Kennwertverlauf gewählt werden,
welcher ausschließlich Horizontal- oder Vertikalverschiebung benötigt. Der Verlust-
faktorverlauf $\tan \delta$ bietet eine solche Möglichkeit, da hier lediglich eine Horizontal-
verschiebung zur Masterung erforderlich ist. Dies ergibt sich aus der mathematischen
Definition des $\tan \delta$ (Cho, 2009):

$$\tan(\delta) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \frac{b_t * G''(a_t \omega)}{b_t * G'(a_t \omega)} \quad (2.12)$$

Aus Gleichung 2.12 ist ersichtlich, dass die Vertikalverschiebung, durch die
mathematische Definition des $\tan \delta$, nicht erforderlich ist.

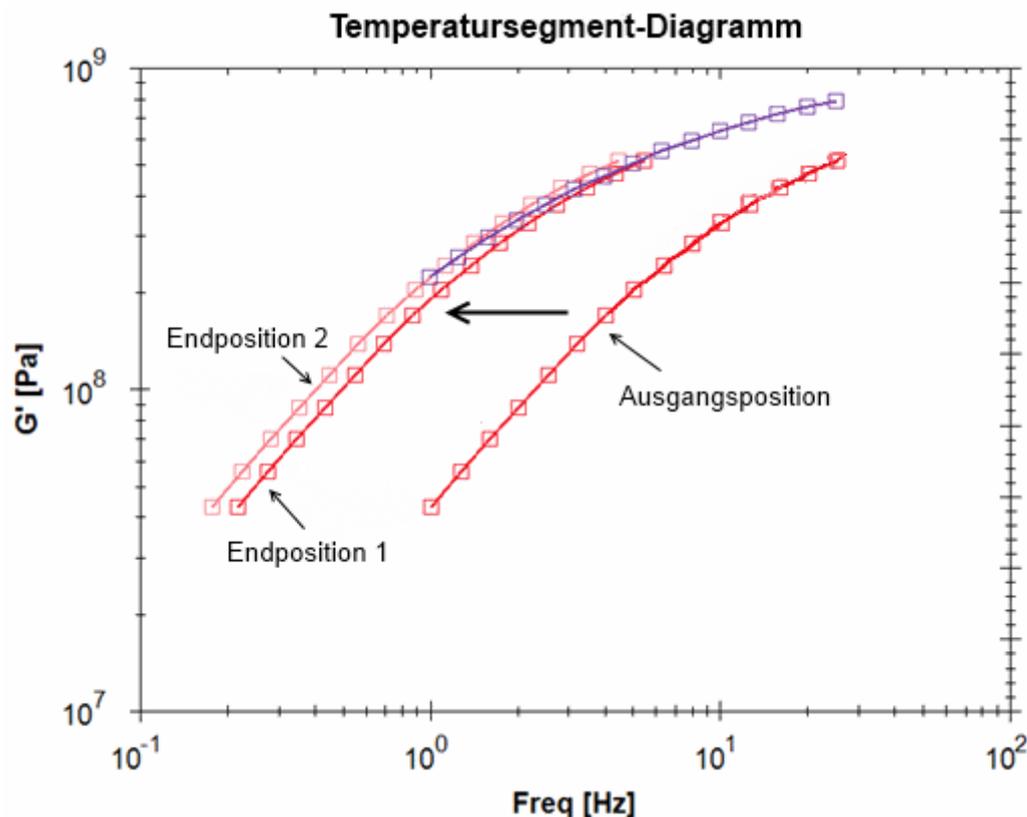


Abb. 17: Mögliche Verschiebungspositionen (Endposition 1 und 2) eines Temperatursegments (Ausgangsposition).

2.2.2 Verifizierung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips

Nicht in jedem Fall ist die chemische oder morphologische Struktur eines Werkstoffes bekannt, nach der entschieden werden kann, ob es einer horizontalen- oder gemischten Verschiebung zur Masterung bedarf. Um diese Entscheidung nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten treffen zu können, ist eine Verifizierung der „rheologischen Einfachheit“ des gemessenen Materials erforderlich. Zwei solcher Verifizierungssysteme werden im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt. Es handelt sich hierbei um das modifizierte Cole-Cole-Diagramm und das van Gorp/Palmen-Diagramm. Mit deren Hilfe ist es möglich, die Anwendbarkeit des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips für ein Polymer hinsichtlich Verschiebungsart zu untersuchen. Ferner bieten sie die Möglichkeit Aussagen über Dispersionsgebiete und Kettenstruktur des Polymers zu geben (Guedes, 2011).

2.2.2.1 Modifiziertes Cole-Cole-Diagramm

Das modifizierte Cole-Cole-Diagramm (CC-Diagramm) stellt eine Weiterentwicklung des ursprünglichen Cole-Cole-Diagramms dar. Dieses wurde entwickelt um mathematisch komplexe Daten der Dielektrizitätskonstante hinsichtlich einfacher Relaxationsmechanismen darzustellen und zu überprüfen. Eine Darstellung der Daten erfolgte durch Auftragen der Daten von ε'' über ε' . Diese Auftragsweise hat den Vorteil, dass bei der Vorherrschaft einfacher Relaxationsmechanismen und nahezu einheitlicher Relaxationszeitverteilung die Daten im Diagramm eine Cole-Cole-Masterkurve bilden (Cole und Cole, 1941). Für polymere Materialien ist diese Darstellung jedoch weniger geeignet, da sich ihr Kennwertverlauf über mehrere Dekaden erstrecken kann. Wird die lineare Auftragsweise der Daten modifiziert durch eine logarithmische Auftragung ($\log G''$ über $\log G'$), kann dieses Diagramm zur Darstellung der Versuchsdaten auch für polymere Werkstoffe verwendet werden. Wie beim originalen Cole-Cole-Diagramm ist die Anwendbarkeit der Zeit-Temperatur-Verschiebung (für ausschließliche Horizontalverschiebung) dadurch gegeben, dass eine Einheitlichkeit der Relaxationszeitverteilung erforderlich ist, um eine Cole-Cole-Masterkurve zu bilden (Harrel und Nakajima, 1984).

Abbildung 18 zeigt ein modifiziertes Cole-Cole-Diagramm zur Verifizierung der Zeit-Temperatur-Verschiebung. Ersichtlich ist, dass die Daten eine Cole-Cole-

Masterkurve bilden und somit davon ausgegangen werden kann, dass eine reine Horizontalverschiebung zur Masterkurvenerstellung erforderlich ist. Das Maximum der Kurve stellt ein Dispersionsgebiet des gemessenen Polymers dar. Im Falle des gemessenen PS handelt es sich um den Glasübergang (Sperling, 2006).

Das modifizierte Cole-Cole-Diagramm besitzt neben der Eigenschaft der Überprüfung der Anwendbarkeit einer Zeit-Temperatur-Verschiebung, auch die Möglichkeit einer groben Analyse der molekularen Struktur des Polymers. So wird bei der Bildung einer Cole-Cole Masterkurve die Einheitlichkeit der Relaxationszeitverteilung im Polymer weitestgehend vorausgesetzt. Dies legt den Schluss nahe, dass das geprüfte Material (sofern es sich um ein Homopolymer handelt) einen linearen Kettenaufbau mit keinen oder vereinzelt Kettenverzweigungen besitzt. Hier gelten ebenfalls die Einschränkungen der Zeit-Temperatur-Verschiebung aus Abschnitt 2.2.1 (Harrel und Nakajima, 1984).

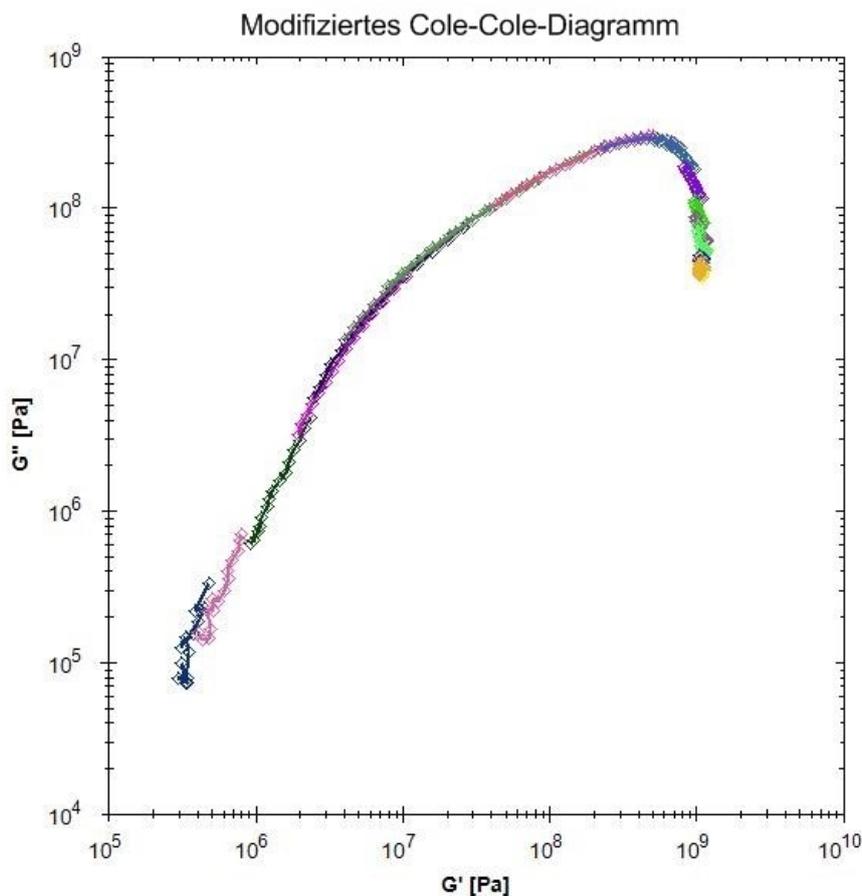


Abb. 18: Modifiziertes Cole-Cole-Diagramm für PS im Temperaturbereich von 50 bis 150°C.

Weist das geprüfte Polymer Unterschiede in der Relaxationszeitenverteilung auf (z.B.: bei Kettenverzweigungen), so bilden die Daten bei der Darstellung keine Cole-Cole-Masterkurve. Daraus kann geschlossen werden, dass bei der Temperatursegmentverschiebung zur Bildung einer Masterkurve, eine Vertikalverschiebung von Nöten sein könnte. Abbildung 19 zeigt ein solches modifiziertes Cole-Cole-Diagramm, bei dem die Versuchsdaten keine Masterkurve bilden. Dies lässt die Vermutung zu, dass das vorliegende Material Polypropylen (PP) eine verzweigte Kettenstruktur aufweist (Guedes, 2011).

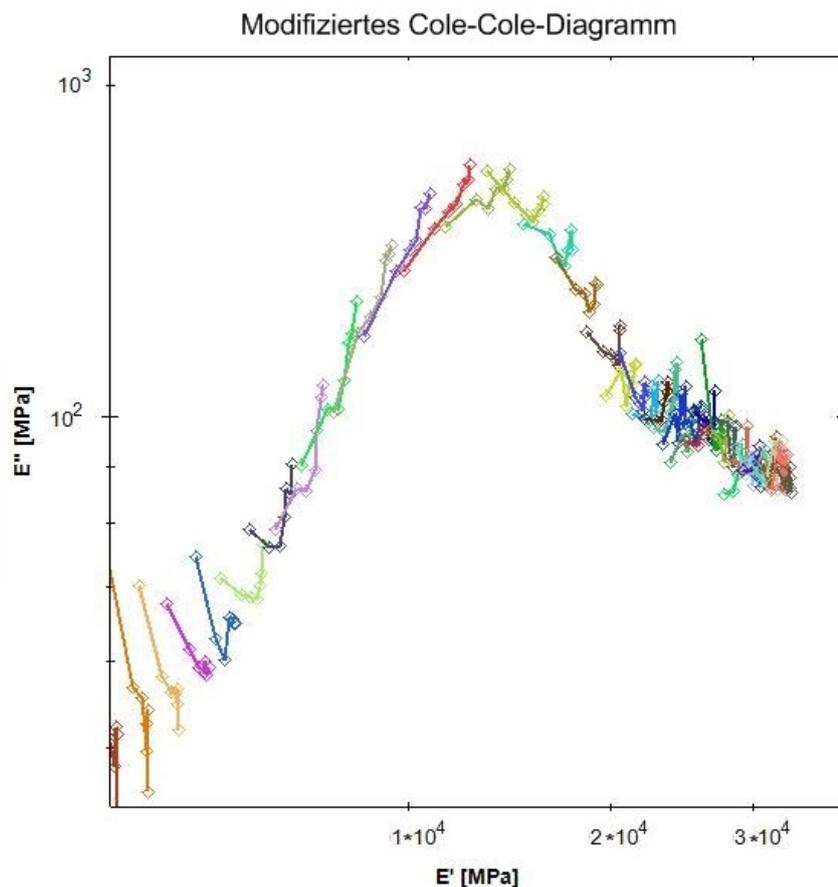


Abb. 19: Modifiziertes Cole-Cole-Diagramm für PP im Temperaturbereich von -50 bis 50°C.

2.2.2.2 van Gulp/Palmen-Diagramm

Neben dem modifizierten Cole-Cole-Diagramm existiert eine weitere Darstellungsart der Daten zur Verifizierung der Zeit-Temperatur-Verschiebung. Es handelt sich hierbei um das van Gulp/Palmen-Diagramm (vGP-Diagramm), welches exemplarisch in Abbildung 20 dargestellt ist. Die Darstellung erfolgt durch Datenauftragung der

Phasenverschiebung über dem komplexen Speichermodul. Wie das Cole-Cole-Diagramm, kann auch das vGP-Diagramm zur Verifizierung der Zeit-Temperatur-Verschiebung, hinsichtlich horizontaler oder gemischter Verschiebung, herangezogen werden (Dealy und Plazek, 2009).

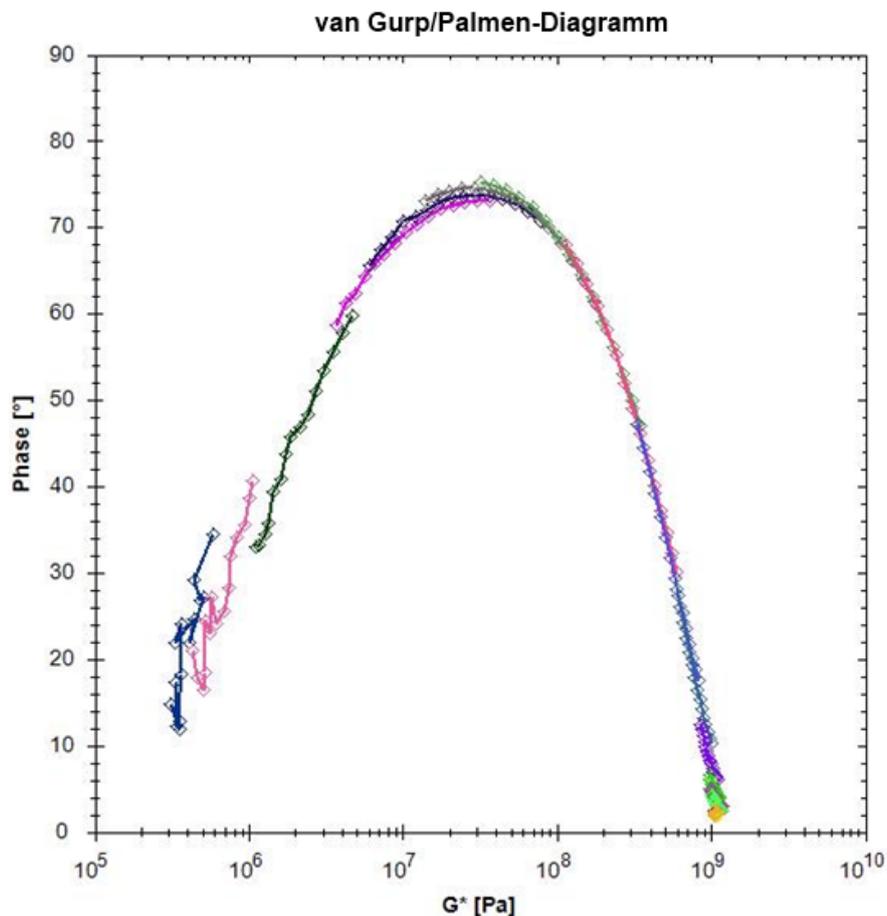


Abb. 20: van Gorp/Palmen-Diagramm für PS im Temperaturbereich von 50 bis 150°C.

Die gemessenen Daten formen dabei, wie beim CC-Diagramm, eine Masterkurve wenn zur Masterung lediglich eine Horizontalverschiebung notwendig ist. Unterschiede zum CC-Diagramm ermöglichen dem vGP-Diagramm eine genauere Analyse des gemessenen Materials und der verwendeten Prüfparameter. So ermöglicht das vGP-Diagramm eine detailliertere Aussage über die Relaxationsmechanismen im Werkstoff während der isothermen Prüfung. Der Effekt unterschiedlicher Relaxationsmechanismen verhindert, wie im CC-Diagramm (siehe Abschnitt 2.2.2.1), die Bildung einer Masterkurve im vGP-Diagramm (van Gorp und Palmen, 1998). Dies wird in Abbildung 21 verdeutlicht.

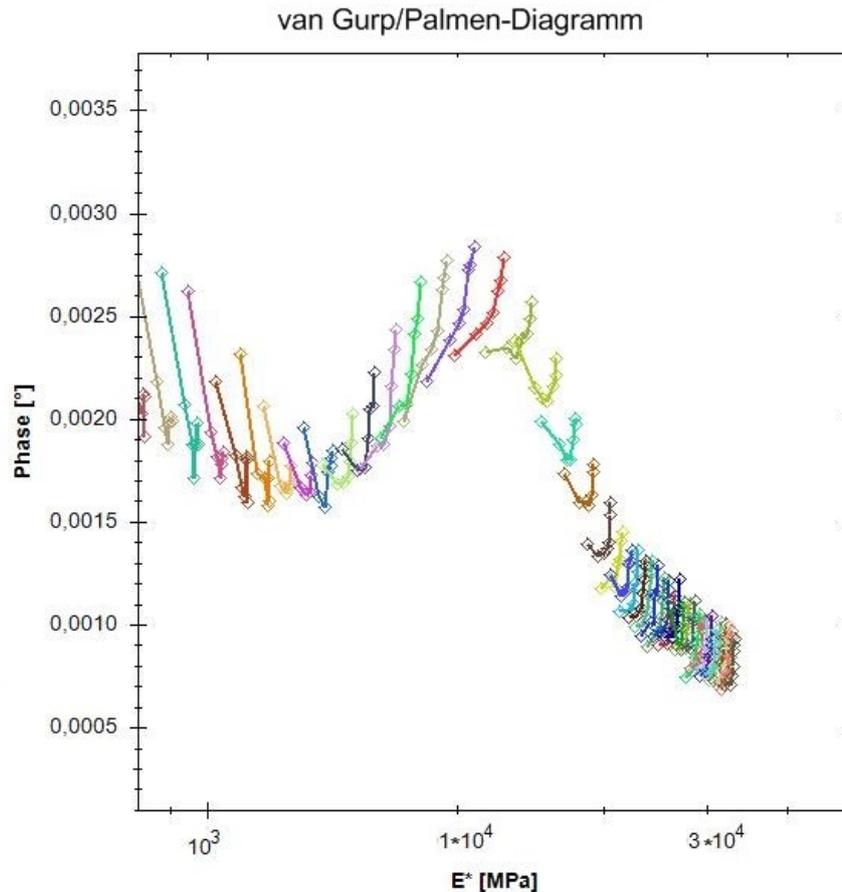


Abb. 21: vGP-Diagramm für PP im Temperaturbereich von -50 bis 50°C.

Allerdings ist es mittels vGP-Diagramms möglich schon geringe Änderungen der Relaxation im Material aufzuzeigen, da auf eine logarithmische Darstellung der Phasenverschiebung verzichtet wird. Ein weiterer Vorteil bietet die Ermittlung des Vertikalverschiebungsfaktors direkt aus dem vGP-Diagramm. Durch die lineare Auftragungsweise der Phasenverschiebung und der Tatsache, dass die mathematische Gleichung des komplexen Speichermoduls nur einen Vertikalverschiebungsfaktor aufweist (siehe Gleichung 2.11), kann dieser bei einer Masterung im vGP-Diagramm direkt abgelesen werden (Bae et al., 2011).

2.2.3 Verschiebungsfaktoren

Zur Erstellung einer Masterkurve werden die einzelnen Temperatursegmente vertikal und/oder horizontal verschoben. Die dabei entstehenden mathematischen Verschiebungsfaktoren können grafisch dargestellt und durch verschiedene mathematische Ansätze angenähert werden. Die üblicherweise angewandte Verschiebungsart der Zeit-Temperatur-Verschiebung stellt die Horizontalverschiebung dar, dessen

Verschiebungsfaktoren einen charakteristischen Kurvenverlauf für nahezu alle Polymere aufweisen. Abbildung 22 stellt einen solchen Verlauf der Horizontalverschiebung eines amorphen Polymers dar. Der vorhandene Übergang, „Knick“ in der Kurve stellt hierbei den Glasübergang des polymeren Werkstoffes dar (Schwarzl und Zahradnik, 1980).

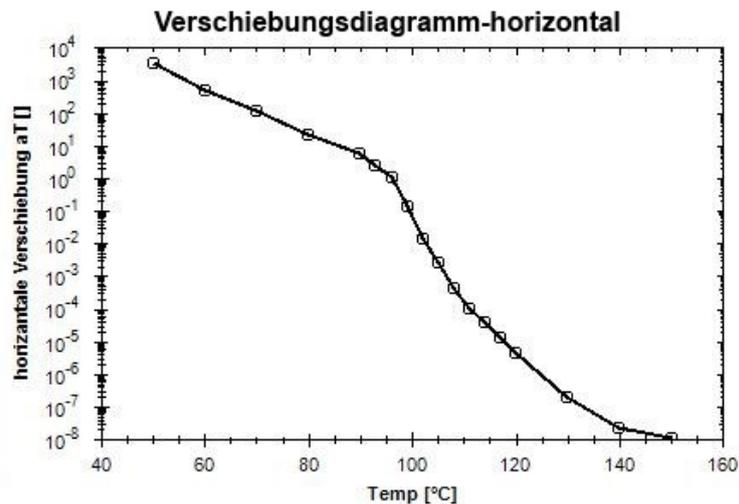


Abb. 22: Temperaturabhängige Horizontalverschiebungsfaktoren eines PS.

Aus Abbildung 22 ist ebenfalls ersichtlich, dass der Verschiebungsfaktorenverlauf zur einfachen mathematischen Beschreibung in mindestens zwei Teilbereiche unterteilt werden sollte. Ein weiterer Grund der Unterteilung stellen die Relaxationsprozesse im Polymer dar, die sich je nach Kettensegmentbeweglichkeit im Polymer unterscheiden. Daraus ist zu schließen, dass im Glaszustand andere Relaxationserscheinungen und Beweglichkeiten auftreten wie im gummielastischen Zustand. Die Regression der Verschiebungsfaktoren im Glaszustand beschränkt sich weitestgehend auf Ansätze nach Arrhenius, während im gummielastischen Zustand verschiedene mathematische Ansätze erarbeitet wurden, um die Verschiebungsfaktoren mit den physikalischen Vorgängen im Material zu beschreiben. Ansätze von Tobolsky und Dienes zur Beschreibung der Relaxationsprozesse erwiesen sich als nur in einem kleinen Bereich über dem Glasübergang anwendbar (Williams et al., 1955). Einen einfachen Ansatz bietet die Gleichung nach Williams, Landel und Ferry (WLF-Gleichung), welche in einem weiten Temperaturbereich oberhalb der Glasübergangstemperatur zur Anwendung kommen kann (Menard, 1999).

2.2.3.1 Arrhenius-Gleichung und Gültigkeitsbereich

Zur Beschreibung des Verschiebungsfaktorenverlaufs unterhalb der Glasübergangstemperatur werden Ansätze auf Basis von Arrhenius vorgeschlagen. Da die im Glaszustand auftretenden Relaxationsprozesse sich bei Temperaturerhöhung zu kürzeren Zeit verschieben, aber zugleich schärfer (Zeit für den Ablauf der Prozesse wird geringer) werden, ergeben sich hier Ungenauigkeiten bei der Zeit-Temperatur-Verschiebung. Diese Ungenauigkeiten können jedoch weitestgehend vernachlässigt werden, da die Schwingungsfrequenz (ν_0) der Molekülsegmente, bei minimaler potentieller Energie, für die verschiedenen sekundären Relaxationsgebiete im Glaszustand in derselben Größenordnung liegt. Daraus resultiert, dass die Frequenzlage der Dämpfungsmaxima lediglich eine Funktion der benötigten Schwingungsaktivierungsenergie (E_a) darstellt und als Äquivalent zur Arrheniusgleichung folgendermaßen formuliert werden kann (Ferry, 1980):

$$\nu_{\tan\delta,max} = \nu_0 * e^{-E_a/RT} \quad (2.13)$$

R...universelle Gaskonstante

T...absolute Temperatur

E_a ...Schwingungsaktivierungsenergie

Unter der Voraussetzung einer möglichen Beschreibung der Polymerbeweglichkeit über Aktivierungsprozesse, kann die Arrheniusgleichung zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens herangezogen werden. Aus der linearen Regression der Verschiebungskonstanten der Zeit-Temperatur-Verschiebung lässt sich empirisch die Aktivierungsenergie bestimmen. Der Zusammenhang zwischen Verschiebungsfaktor und Aktivierungsenergie wird folgendermaßen definiert (Menard, 1999):

$$\ln a_T = \frac{0,43 * E_a}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.14)$$

Hier stellt T_0 die Temperatur des Referenzsegmentes dar. Ermittelt wird die Aktivierungsenergie über die lineare Regression der Verschiebungsfaktoren im gewünschten Temperaturbereich. Aus der Steigung der interpolierten Geraden lässt sich mit Gleichung 2.14 die Aktivierungsenergie berechnen (Göhler, 2010). Abbildung 23 stellt eine solche lineare Regression der Verschiebungsfaktoren dar.

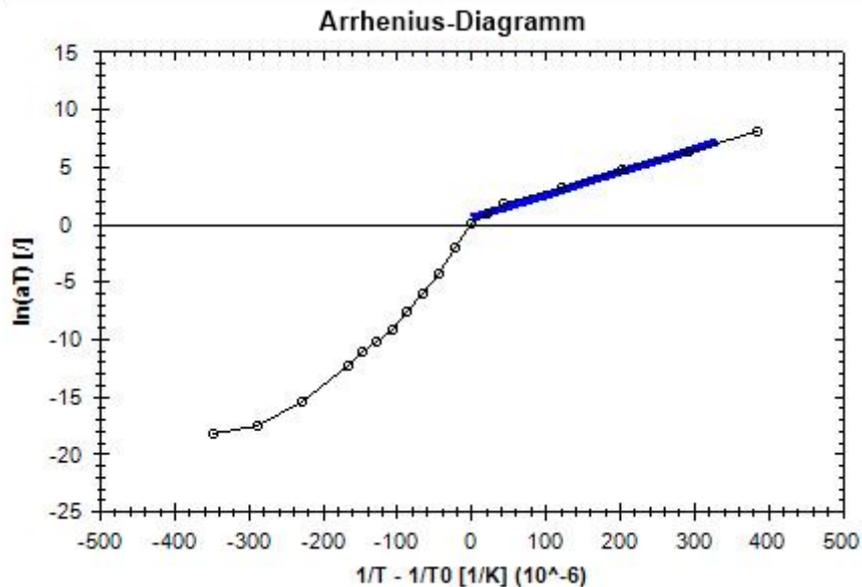


Abb. 23: Lineare Regression der Verschiebungsfaktoren für PS.

2.2.3.2 WLF-Gleichung und Gültigkeitsbereich

Die unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Relaxationsprozesse zwischen Glaszustand und gummielastischen Plateau, erfordern unterschiedliche Verschiebungsgesetze zur Regression der Verschiebungsfaktoren (Schwarzl, 1990).

Im Temperaturbereich oberhalb der Glasübergangstemperatur haben sich Ansätze nach dem WLF-Konzept durchgesetzt. Basis dieser Konzepte bildet die innere Beweglichkeit des Materials und deren Abhängigkeit vom freien Volumen (veränderlich mit der Temperatur). Dieser Zusammenhang wird mathematisch über die WLF-Gleichung formuliert als (Sperling, 2006):

$$\log\left(\frac{\eta(T)}{\eta_0(T_0)}\right) = \frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f,0}} \quad (2.15)$$

$\eta(T), \eta(T_0)$...Viskosität bei Temperatur T bzw. T_0

$v_f, v_{f,0}$...freies Volumen bei Temperatur T bzw. T_0

Unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten oberhalb und unterhalb der Glasübergangstemperatur, lässt sich folgender Zusammenhang zwischen den Verschiebungsfaktoren a_T und der Temperatur der gemessenen Segmente formulieren (Williams et al., 1955):

$$\log a_T = \frac{C_1 * (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (2.16)$$

$C_1, C_2 \dots$ Polymer- und Referenztemperaturabhängige Konstanten

$T_0 \dots$ Referenztemperatur

Die Anwendung der WLF-Gleichung zur Regression der Temperatursegmentverschiebungsfaktoren ist in einem Temperaturbereich über der Glasübergangstemperatur gegeben. Genauer gesagt erstreckt sich der mögliche Anwendungsbereich bis zu einer Temperatur, die 100°C über der Glasübergangstemperatur liegt (Nielsen und Landel, 1994).

Als Referenztemperatur kann grundsätzlich jede beliebige Temperatur im Gültigkeitsbereich der WLF-Gleichung verwendet werden. Messungen an unterschiedlichen polymeren Werkstoffen haben jedoch gezeigt, dass die Konstanten C_1 und C_2 für nahezu alle gemessenen Polymere dieselbe Größenordnung besaßen, wenn als Referenztemperatur die Glasübergangstemperatur gewählt wurde (Ferry, 1980). Abbildung 24 zeigt die Anwendung der WLF-Gleichung zur Regression der Verschiebungsfaktoren für PS mit einer Referenztemperatur die der Glasübergangstemperatur entspricht.

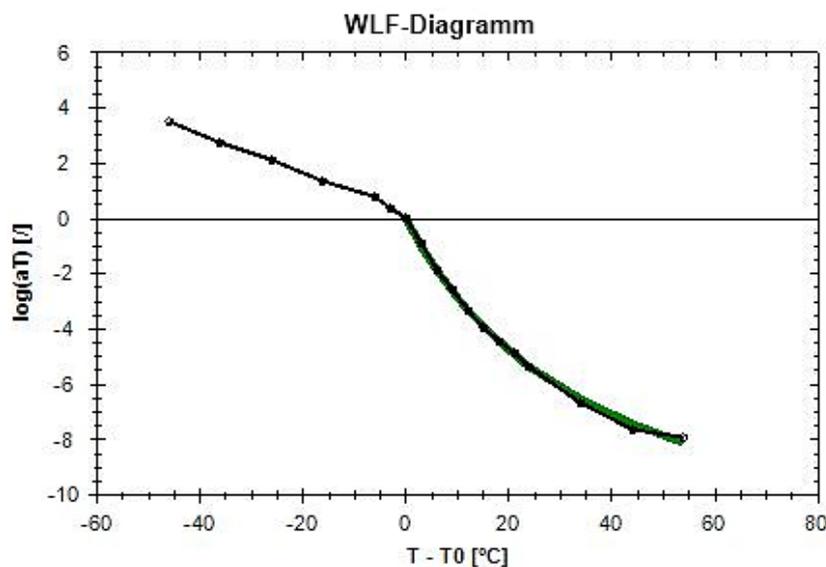


Abb. 24: Anwendung der WLF-Gleichung zur Anpassung der Verschiebungsfaktoren für PS im Temperaturbereich von 50 bis 150°C.

Zur Umrechnung der Referenztemperaturabhängigen WLF-Konstanten C_1 und C_2 für andere Temperaturen im Gültigkeitsbereich, werden die Invarianten der WLF-Gleichung herangezogen (Ferry, 1980):

$$\bar{T}_0 - \bar{c}_2 = T_0 - c_2 \equiv T_\infty \quad (2.17)$$

$$\bar{c}_1 * \bar{c}_2 = c_1 * c_2 \quad (2.18)$$

\bar{c}_1, \bar{c}_2 ...WLF-Konstanten für Referenztemperatur \bar{T}_0

T_∞ ...Vogel Temperatur; bei dieser Temperatur strebt der Verschiebungsfaktor gegen unendlich (ca. 50°C unter Glasübergangstemperatur).

Die dabei verwendete Vogel Temperatur ist im Gültigkeitsbereich der WLF-Gleichung für alle Referenztemperaturen gleich. Dies erlaubt eine relativ schnelle Umrechnung der WLF-Konstanten und in weiterer Folge der Verschiebungsfaktoren für ein Polymer.

Die Abhängigkeit der WLF-Gleichung vom freien Volumen im Material lässt in weiterer Folge auch eine Berechnung der Aktivierungsenergien der molekularen Beweglichkeit zu. Genauer gesagt ist beim WLF-Konzept das freie Volumen von den temperaturabhängigen Polymerkettenschwingungen abhängig. Die Aktivierungsenergie dieser Kettenschwingungen lässt sich mit Hilfe der WLF-Konstanten berechnen. Im Gegensatz zur Arrhenius-Beziehung liefert die Aktivierungsenergie nach WLF einen temperaturabhängigen Aktivierungsenergieverlauf (Gausepohl und Gellert, 1996):

$$E_a(T) = R * T^2 \frac{c_1 * c_2}{(T - T_0 + c_2)^2} \quad (2.19)$$

Abbildung 25 zeigt einen Aktivierungsenergieverlauf für Polystyrol dessen Berechnung nach Gleichung 2.19 erfolgte.

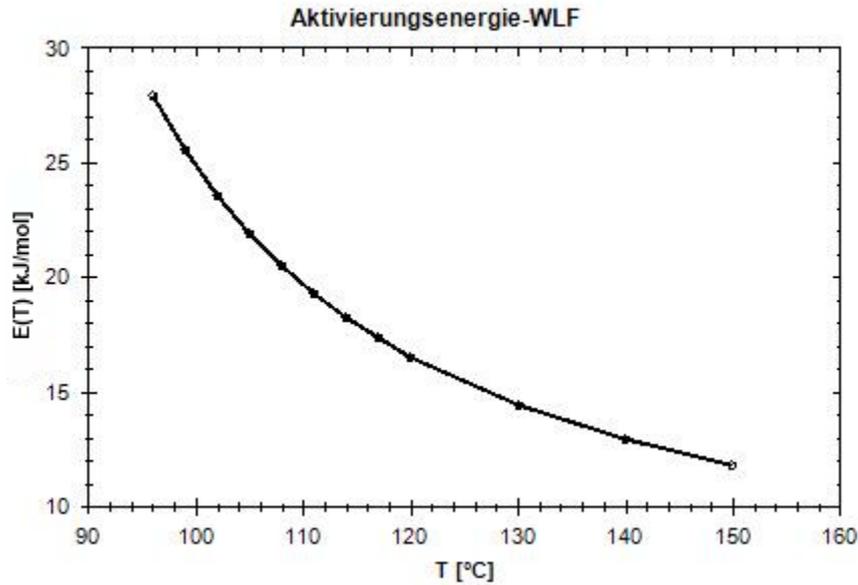


Abb. 25: WLF-Aktivierungsenergie von PS im Temperaturbereich von 96 bis 150°C.

2.2.3.3 Vertikalverschiebung

Die Vertikalverschiebung stellt eine Notwendigkeit der Masterung zur Kompensation unterschiedlicher Relaxationszeiten im Material dar. Dieser Effekt kann sowohl in Materialien auftreten die ein thermorheologisch einfaches Verhalten, als auch ein thermorheologisch komplexes Verhalten besitzen (Guedes, 2011).

In thermorheologisch einfachen Materialien tritt der Effekt vor allem im schmelzeförmigen Zustand auf, wo die Relaxationsmechanismen proportional der Dichte und der Temperatur der Schmelze sind (Dealy und Plazek, 2009). In thermorheologisch komplexen Materialien tritt der Effekt der unterschiedlichen Relaxationszeiten vor allem bei Polymeren die starke Verzweigungen in der Hauptkette besitzen auf. Weitere Fälle bei denen eine Vertikalverschiebung von Nöten sein könnte, stellen mehrphasige Polymersysteme wie CoPolymere oder Polymermischungen dar, in denen die unterschiedlichen Phasen verschiedene Relaxationszeiten bei einer Temperatur/Frequenz haben können (van Gurp und Palmen, 1998).

Die mathematische Regression der Vertikalverschiebung ist für thermorheologisch komplexe Materialien noch weitestgehend ungeklärt, da für die vorherrschenden Bedingungen im Material noch keine adäquaten physikalischen Gesetze formuliert wurden. Lediglich bei rheologisch einfachen Materialien lässt sich näherungsweise

eine mathematische Regression erstellen die auf physikalischen Vorgängen im Material beruht. Zur Näherung der vertikalen Verschiebungsfaktoren, wird diesen die thermische Änderung der Dichte des Werkstoffs gegenübergestellt. Daraus ergibt sich folgende Gesetzmäßigkeit (Gausepohl und Gellert, 1996):

$$b_T = \frac{\rho_0 * T_0}{\rho * T} \quad (2.20)$$

ρ_0 ...Dichte bei einer Temperatur T_0

ρ ...Dichte bei einer Temperatur T

2.2.3.4 Geometrische Zeit-Temperatur-Verschiebung - „Minimization of arc length“

Die Verschiebung der Temperatursegmente bei der Masterung erfolgt üblicherweise nach „optischen“ Maßstäben. Folglich liegt das Verschiebungsmaß eines Segmentes im Ermessen der auswertenden Person. Dies führt zu dem Schluss, dass grundsätzlich keine einheitliche optische Methodik, nach deren Maßstäben die Verschiebung von Temperatursegmenten erfolgt, existiert. Ein weiteres Manko der Masterung nach optischen Maßstäben, sind Probleme bei der Verschiebung von Temperatursegmenten. Die Probleme der logarithmischen Auftragsweise beschränken sich auf Gebiete der Materialkennwerte in denen die Änderungen dieser nur in geringen Maßstäben erfolgen (siehe Glaszustand und gummielastisches Plateau). Durch die logarithmische Auftragung der Daten entsteht bei der Verschiebung im Glaszustand oder gummielastischen Plateau eine gewisse Ungenauigkeit bei der Überlappung der Temperatursegmente. Erfolgt nach Verschiebung im logarithmischen Maßstab eine lineare Darstellung der Daten, so zeigen diese eine unzureichende Masterung der einzelnen Temperatursegmente (Plazek, 1980). Diese Problematik wird in Abbildung 26 dargestellt.

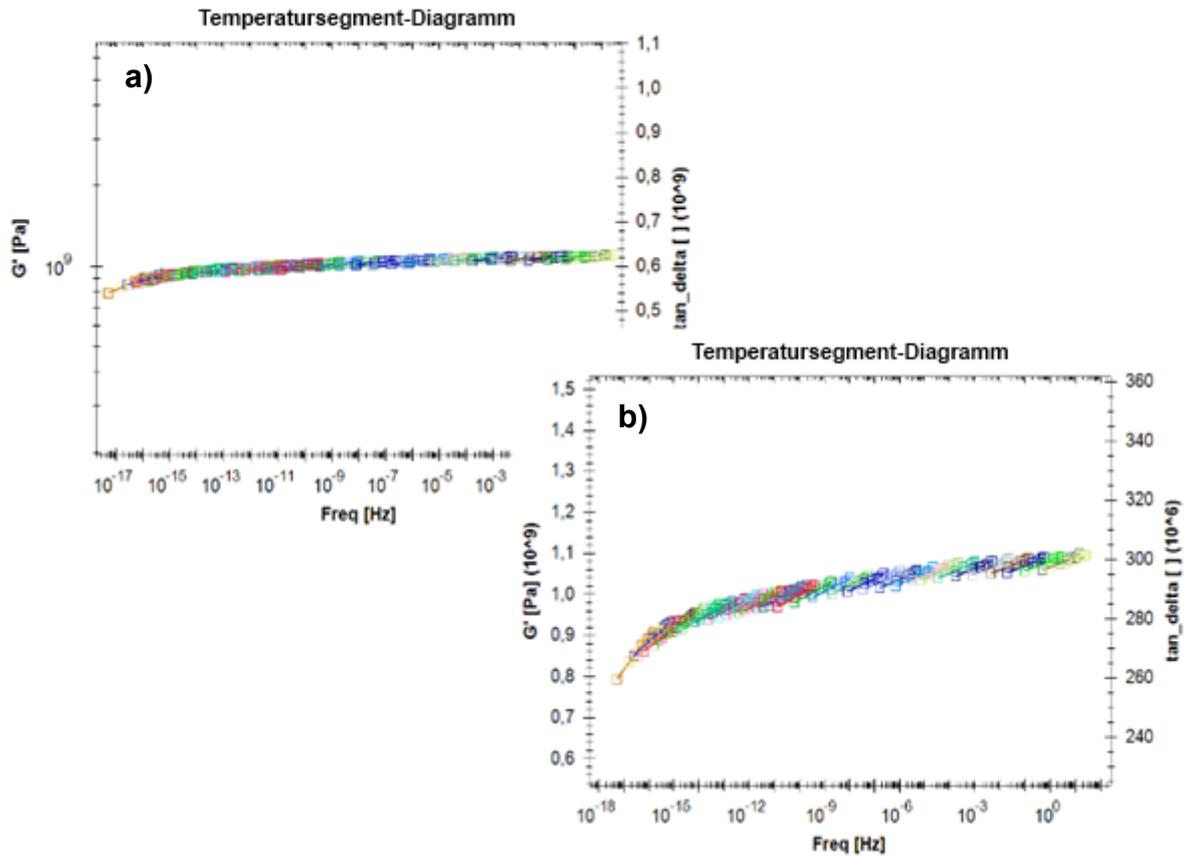


Abb. 26: Vergleich der Masterung bei **a)** logarithmischer- und **b)** linearer Darstellung.

Diese Problematik lässt die Verschiebung nach optischen Maßstäben als ungenügend erscheinen, da Verschiebungsabhängigkeiten je nach auswertender Person auftreten können. Aus diesem Grund existieren mathematische Algorithmen auf Basis von geometrischen Faktoren, um das Problem der optischen Masterung zu minimieren und eine Einheitlichkeit der Verschiebungsmethodik zu gewährleisten.

Eine solche geometrische Verschiebungsmöglichkeit bietet die Methodik zur Minimierung der Bogenlänge („Minimization of arc length“). Diese Methodik minimiert die Bogenlänge für die Masterung unter Annahme von verschiedenen horizontalen und vertikalen Verschiebungsfaktoren. Sollte neben der Horizontalverschiebung auch eine Vertikalverschiebung von Nöten sein, so erfolgt die Horizontalverschiebung zu allererst mittels Kennwertverlauf des Verlustfaktors. Die mathematische Abfolge der Minimierungsoperation der Bogenlänge für jedes Temperatursegment erfolgt dabei nach folgenden iterativen Schritten (Bae et al., 2011):

1. Annahme eines beliebigen Verschiebungsfaktors.
2. Berechnung der einzelnen Kurvenkennwerte/Frequenzen unter Berücksichtigung der angenommenen Verschiebungsfaktoren.
3. Reihung der Kennwerte/Frequenzen in absteigender/aufsteigender Reihenfolge.
4. Berechnung der Bogenlänge unter Zuhilfenahme folgender mathematischer Gleichung:

$$L(a_{T_1}, a_{T_2}, \dots, a_{T_p}) \equiv \sum_{k=1}^{n-1} \sqrt{\left(\log \frac{\tan \delta_{k+1}}{\tan \delta_k}\right)^2 + \left(\log \frac{\tilde{\omega}_{k+1}}{\tilde{\omega}_k}\right)^2} \quad (2.21)$$

$a_{T_1}, a_{T_2}, \dots, a_{T_p}$...Angenommene Verschiebungsfaktoren zur Berechnung der Bogenlänge

k...Laufvariable

n...Anzahl der Kennwerte für die Iteration

$\tilde{\omega} = \omega * a_T$

5. Vergleich der Bogenlänge mit dem Ergebnis der vorherigen Iteration. Sollte die globale minimale Bogenlänge nicht erreicht worden sein, so erfolgt ein weiterer Iterationsdurchlauf mit Start ab Punkt 1. Bei Erreichen des globalen Minimums, stellt der angenommene Verschiebungsfaktor a_T , die optimale Lösung der Iteration dar. Daraufhin kann ein weiteres Temperatursegment dem Kennwertverlauf hinzugefügt und die Iteration zur Bogenlängenminimierung von neuem gestartet werden.

Falls in weiterer Folge eine Vertikalverschiebung zur erfolgreichen Masterung durchgeführt werden soll, kann diese nach zwei Methoden erfolgen. Einerseits kann der Speicher- oder Verlustmodul verwendet werden und andererseits kann das vGP-Diagramm (siehe Abschnitt 2.2.2.2) dazu herangezogen werden (Cho, 2009).

Diese Methodik stellt einen adäquaten Ansatz zur Generierung von Richtlinien nach nicht optischen Maßstäben zur Masterung dar. Die hauptsächliche Problematik dieser geometrischen Verschiebungsmethodik stellen jedoch die Minima der Bogenlängeniteration dar. Abbildung 27 zeigt einen vollständigen Iterationsvorgang

zur Minimierung der Bogenlänge. Daraus ist ersichtlich, dass die Iteration neben dem globalen Minimum auch lokale Minima aufweist. Diese Tatsache macht eine Verwendung der gängigen Nullstellenverfahren zur Ermittlung der minimalen Bogenlänge nahezu unbrauchbar (Cho und Bae, 2011).

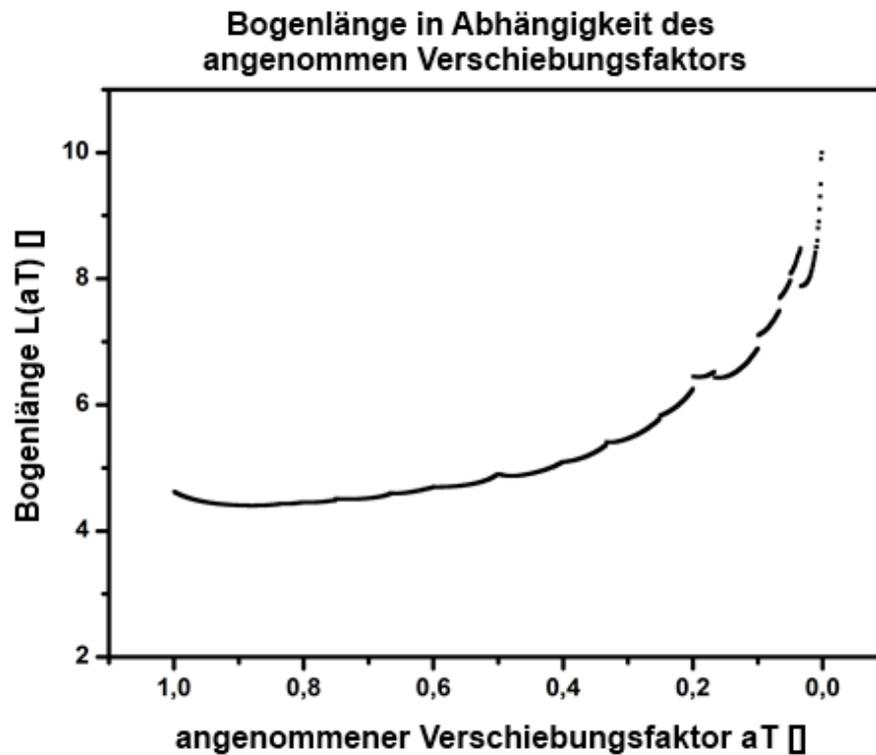


Abb. 27: Lokales Minima Problem der geometrischen Bogenlängeminimierung.

3 Experimentelles

3.1 Werkstoffe

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die verwendeten Werkstoffe zur Ermittlung der Zeit-Temperatur-Verschiebung mittels dynamisch-mechanischer Analyse. Verwendet wurden ein amorpher Thermoplast mit nachweisbar thermorheologisch einfachem Verhalten (lediglich Horizontalverschiebung zur Masterung erforderlich), als auch ein teilkristalliner Werkstoff, der nachweislich eine Vertikalverschiebung zur Auswertung benötigt.

3.1.1 Amorphe Werkstoffe

Als Vertreter der amorphen Werkstoffe wurde PS verwendet um die Anwendbarkeit des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips für thermorheologisch einfaches Verhalten aufzuzeigen. Bei diesem Werkstoff handelt es sich um ein Polymer, das durch radikalische Polymerisation mittels der Monomereinheit Styrol hergestellt werden kann (Gausepohl und Gellert, 1996). Abbildung 28 zeigt die Strukturformel der Monomer- und Polymereinheit.

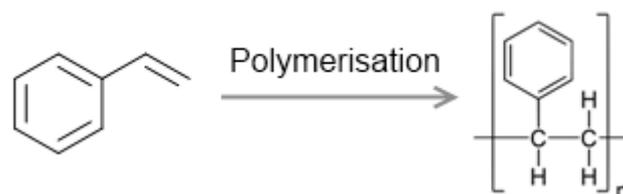


Abb. 28: Strukturformel der Monomer- (Styrol) und Polymereinheit (Polystyrol).

Die verwendeten Prüfkörper wurden am Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung, im Spritzguss- (Vielzweckprüfkörper nach ISO 3167; siehe Abbildung 29a) und Pressverfahren (Platten; siehe Abbildung 29b) gefertigt. Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal der Prüfkörper war die Dicke, welche bei den Vielzweckprüfkörper ca. vier Millimetern und bei den Platten ca. einen Millimeter aufwies. Diese Unterscheidung wurde benötigt, um die Anwendbarkeit einer alternativen Methode zur Temperatursegmentermittlung nachzuweisen. Die tatsächlich gemessenen Prüfkörper wurden aus den Vielzweckprüfkörpern und den Platten herausgearbeitet.

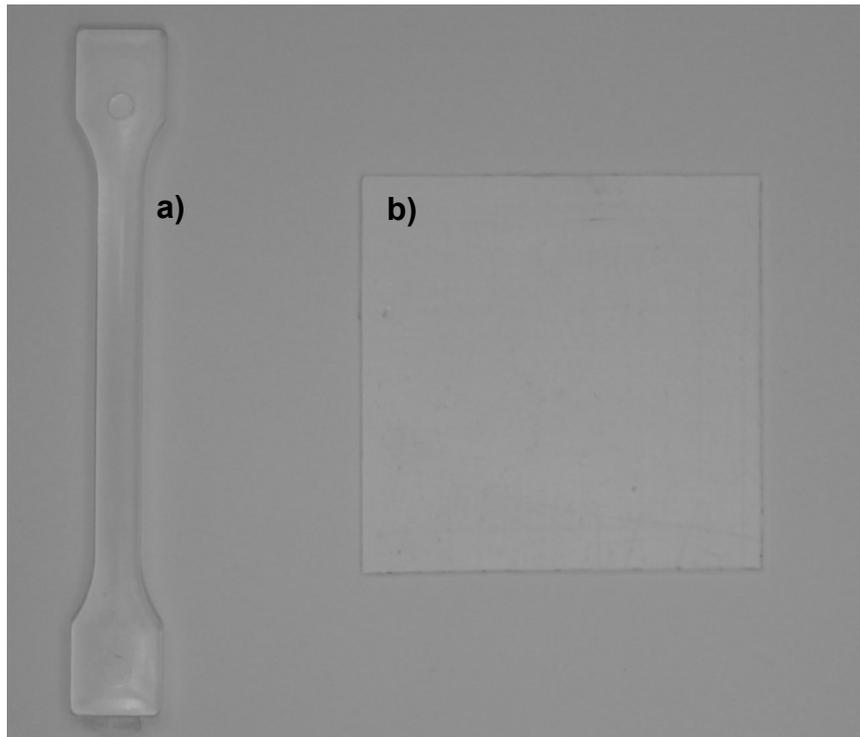


Abb. 29: a) Vielzweckprüfkörper und b) Platte aus PS.

3.1.2 Teilkristalline Werkstoffe

Als Vertreter der Werkstoffe mit teilkristalliner Struktur wurde PP gewählt um ein thermorheologisch komplexes Verhalten (Verletzung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips; Vertikalverschiebung) zu demonstrieren (Drozdov, 2010). Die Herstellung kann durch radikalische Polymerisation unter Katalysatoreinwirkung erfolgen und wird exemplarisch in Abbildung 30 dargestellt (Monomer- und Polymereinheit).



Abb. 30: Strukturformel der Monomer- (Propen) und der Polymereinheit (Polypropylen).

Durch die Variation gewisser Herstellungsparameter bildet PP verschiedene Kristallmodifikationen aus, die sich in Punkto Sphärolithgröße, Schmelzpunkt und Zähigkeit unterscheiden. Das verwendete Polymer wies dabei eine α -sphärolithische Kristallmodifikation auf, die durch eine dynamische Differenzkalorimetrie-messung (DDK)

unter Auswertung der Schmelztemperatur nachgewiesen wurde. Die charakteristische Schmelztemperatur des α -PPs beträgt, laut Literatur, ca. 167°C und stimmte mit den durchgeführten Messungen weitestgehend überein (Romankiewicz et al., 2004). Gefertigt wurden die verwendeten Vielzweckprüfkörper nach ISO 3167 vom Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung und sind in Abbildung 31 dargestellt. Die tatsächlich gemessenen Proben wurden aus den Vielzweckprüfkörpern herausgearbeitet.



Abb. 31: Mehrzweckprüfkörper aus PP.

3.1.3 Polymere Nanocomposites

Mit den in Abschnitt 3.1.2 vorgestellten PPs erfolgte die Herstellung mit Schichtsilikaten gefüllter polymerer Nanocomposites (PNC). Um eine gute Verteilungsqualität der Füllstoffe zu gewährleisten, wurde eine spezielle Schneckengeometrie zur Scherenergieeinbringung im Compounder verwendet. Durch die rotatorisch eingebrachte Energie erfolgt die Verteilung und Zerkleinerung der Schichtsilikatpakete (Hasegawa et al., 2000). Zur Durchführung dynamisch-mechanischer Analysen wurden fünf Nanocomposites (siehe Tabelle 2) herangezogen, die sich in Punkten Verarbeitungsparameter unterschieden (unterschiedliche Schnecken-drehzahlen zur Veränderung der Schichtsilikatverteilung).

Das verwendete Namensschema ergab sich wie folgt (Feuchter, 2011):

- Bezeichnung der verwendeten Schneckengeometrie: **G3**
- Verwendete Schneckendrehzahl: **100 U/min bis 300 U/min**
- Daraus ergab sich beispielhaft folgende Materialbezeichnung (Schnecken-geometrie + Drehzahl): **G3-100**

Die Durchführung dynamisch-mechanischen Analysen erfolgte an Platten (ca. ein Millimeter dick), die vom Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung hergestellt wurden. Eine Darstellung dieser Platten erfolgt in Abbildung 32 exemplarisch für ein Nano-composite.

Tab. 2: Typenbezeichnung der verwendeten Nanocomposites.

Bezeichnung	Schneckengeometrie	Schneckenumdrehung
G3-100	G3	100
G3-150	G3	150
G3-200	G3	200
G3-250	G3	250
G3-300	G3	300



Abb. 32: Gefertigte Platte eines PP Nanocomposites.

Die Proben der dynamisch-mechanische Analyse wurden aus den gepressten Platten herausgearbeitet.

3.2 Geräte zur dynamisch-mechanischen Analyse

Die Geräte zur dynamisch-mechanischen Analyse umfassten insgesamt drei Maschinen mit jeweils unterschiedlichen Belastungsarten. Verwendet wurden einerseits zwei Geräte vom Typ DMA/SDTA 861 (Abbildung 33) der Firma Mettler-Toledo (Schweiz, Schwerzenbach) und andererseits ein Gerät vom Typ RDA-700

(Abbildung 40) der Firma Rheometrics Inc (USA, Piscataway). Die technischen Daten der einzelnen Maschinen sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tab. 3: Technische Daten der Geräte zur dynamisch-mechanischen Analyse.

Maschine	Temperaturbereich [°C]	Axialkraftbereich [N]	Drehmomentbereich [Nm]	Frequenzbereich [Hz]	Deformation
RDA-700	-150 - 350	bis 9,81	bis 0,196	0,002 - 70	Torsion
DMA 861	-150 - 500	0,005 - 12	-	0,001 - 1000	Zug, Scherung
DMA 861	-150 – 500	0,005 – 40	-	0,001 – 1000	Zug, Biegung

Die unterschiedlichen Geräte werden getrennt voneinander vorgestellt und näher erläutert.

3.2.1 DMA/SDTA 861

Zur Durchführung der dynamisch-mechanischen Analyse standen zwei typgleiche Geräte der Firma Mettler-Toledo zur Verfügung, die sich lediglich im Kraftbereich (siehe Tabelle 3) und den Einspannvorrichtungen unterschieden. Abbildung 33 zeigt exemplarisch eine DMA/SDTA 861. Das Gerät mit 12N Maximalbelastung weist eine runde Vorrichtungshalterung auf, die für Proben kleineren Maßstabs ausgelegt ist (Abbildung 34). Das Gerät mit 40N Maximalbelastung besitzt hingegen eine flache Vorrichtungsarretierung für Proben größeren Maßstabs (Abbildung 35).



Abb. 33: DMA/SDTA 861 (12N) der Firma Mettler-Toledo.



Abb. 34: Arretierungsvorrichtung der DMA/SDTA 861 (12N).



Abb. 35: Arretierungsvorrichtung der DMA/SDTA 861 (40N).

In weiter Folge werden die unterschiedlichen Probeneinspannvorrichtungen und ihre Eigenschaften hinsichtlich Einspannung von Proben und Arretierung im Gerät näher erläutert.

3.2.1.1 Scherprobenhalter

Die Scherprobenhalterung steht sowohl für runde als auch rechteckige Probengeometrien zur Verfügung und kann lediglich in das Gerät mit 12N Maximalbelastung eingebaut werden. Eine Besonderheit der Scherprobenhalterung besteht darin, dass zwei idente Proben einzuspannen sind, um eine Messung zu ermöglichen. Die Abbildungen 36a bis d zeigen den Scherprobenhalter mit eingespannter rechteckiger Probe und vereinfachter Darstellung inklusive der möglichen Prüfkörperabmessungen. Der Einbau der Scherprobenhalterung in die Arretierungsvorrichtung erfolgt durch Lösen aller Befestigungsschrauben, das Einführen des Scherprobenhalters (bei rechteckigen Proben sollte auf den geraden Einbau der Halterung geachtet werden) und das anschließende Festziehen aller Befestigungsschrauben mittels Drehmomentschlüssel. Abschließend werden die zwei Halterungsbolzen (Abbildung 36a) entfernt, um die ungehinderte Bewegung des Oszillators während der Messung zu ermöglichen. Abbildung 37 zeigt den endgültigen Zustand der Scherprobenhalterung vor Versuchsbeginn.

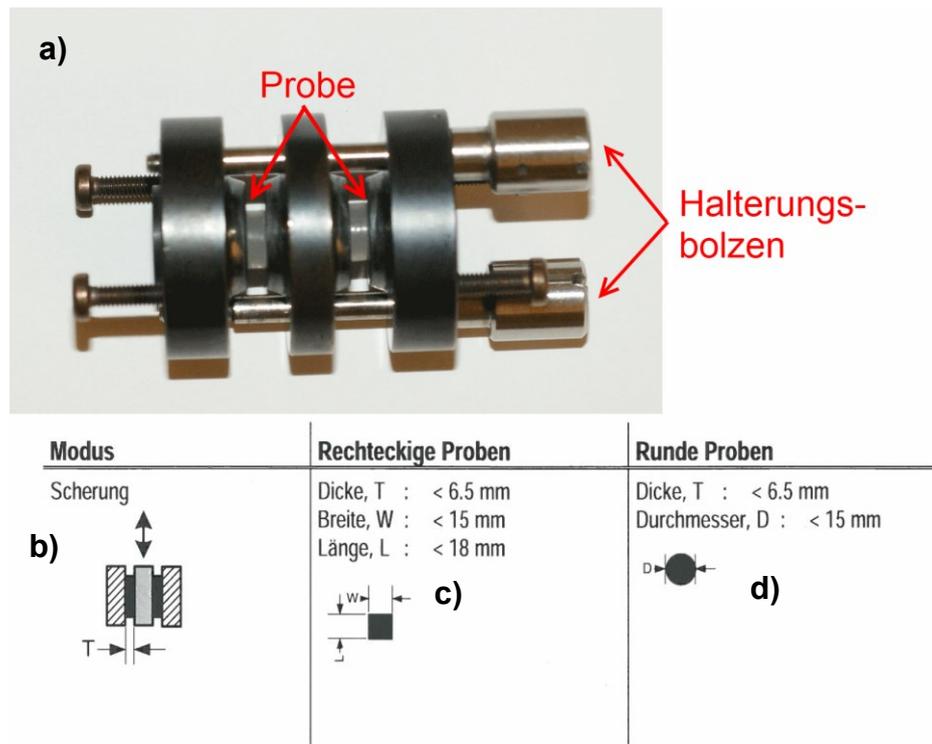


Abb. 36: a) Scherprobenhalter mit eingespannter Probe und Halterungsbolzen, b) vereinfachte Darstellung und Abmessungen für c) runde und d) rechteckige Proben.

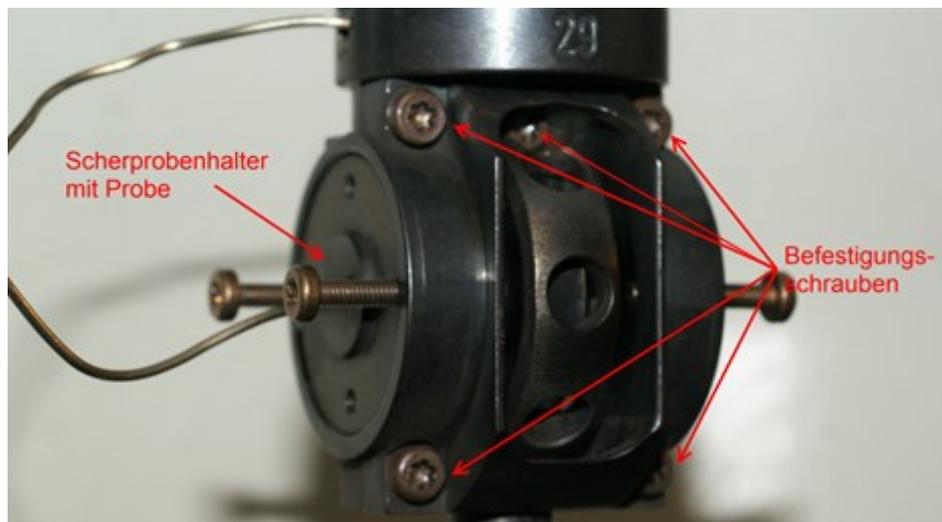


Abb. 37: Arretierungsvorrichtung mit Befestigungsschrauben und eingebautem Scherprobenhalter inklusive Probe.

3.2.1.2 Zugprobenhalter

Zugprobenhalterungen stehen für beide DMA/SDTA 861 Geräte zur Verfügung wobei die dynamisch-mechanischen Zugversuche lediglich mittels des 12N-Geräts und dessen Probenhalterung durchgeführt wurden. Wie bei der Schervorrichtung kann der Einbau von runden und rechteckigen Proben erfolgen. Die Abbildungen 38a bis d zeigen neben der Zugprobenhalterung auch eine vereinfachte Darstellung und die maximalen Prüfkörperabmessungen. Der Halterungseinbau gestaltet sich ähnlich dem Schema der Scherprobenhalterung. Allerdings ist auf eine zwingende Ausrichtung der Probe in Oszillationsrichtung zu achten, da sonst keine ausgeglichene Zugbeanspruchung im Prüfkörper vorliegen kann.

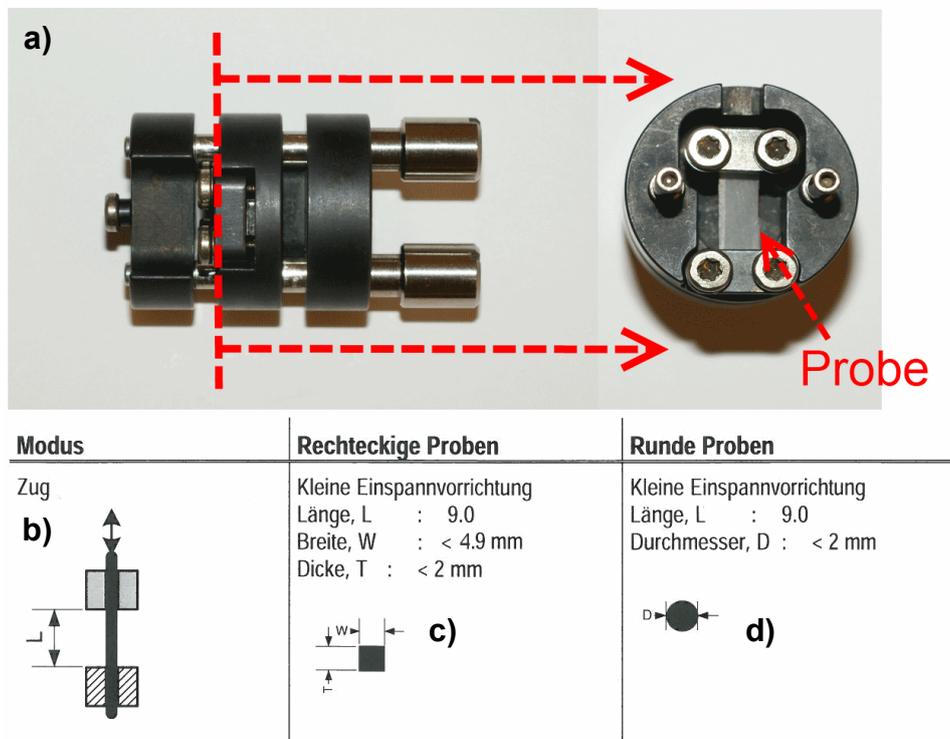


Abb. 38: a) Zugprobenhalter mit eingespannter Probe, b) vereinfachte Darstellung und Abmessungen für c) rechteckige und d) runde Proben.

3.2.1.3 "Dual Cantilever" Probenhalter

Der „Dual-Cantilever“-Probenhalter steht lediglich für die DMA/SDTA 861 (Maximalkraft 40N) zur Verfügung. Er stellt eine Sonderform des Biegeaufbaus dar, da die Probe an beiden Widerlagern und der Finne eingespannt wird. Die möglichen Probengeometrien umfassen rechteckige und runde Geometrien.

Die Abbildungen 39a bis d stellen neben der vereinfachten Darstellung auch die maximal möglichen Probenabmessungen dar.

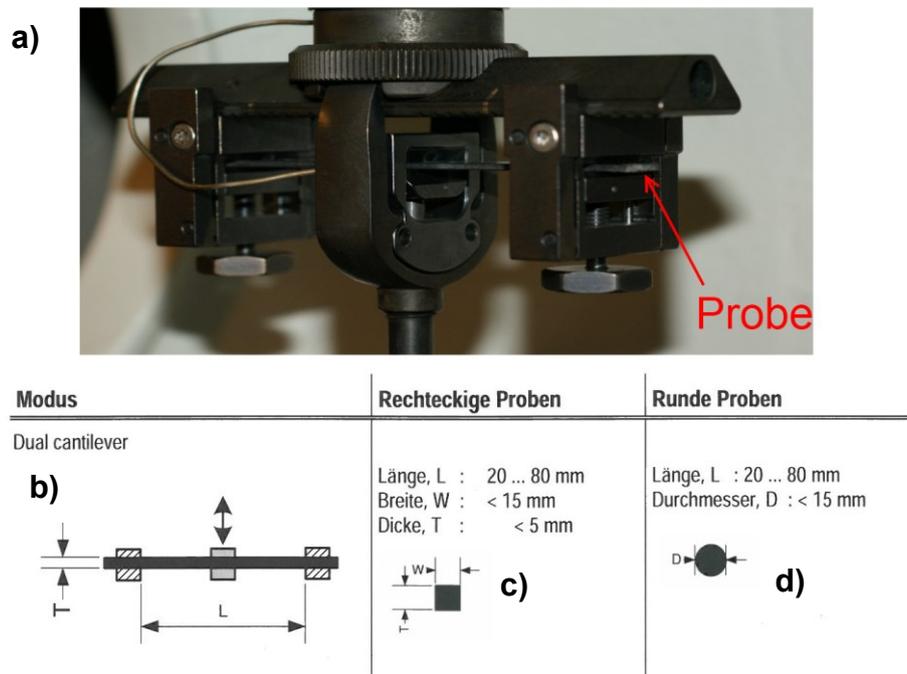


Abb. 39: a) „Dual-Cantilever“-Anordnung mit eingespannter Probe, b) einfache Darstellung des Aufbaus und die Probenabmessungen für c) rechteckige und d) runde Geometrien.

3.2.2 RDA-700

Als weiteres Gerät zur Durchführung dynamisch-mechanischer Analysen stand ein Rheometer der Firma Rheometrics Inc (Abbildung 40) zur Verfügung. Als ergänzende Belastungsarten der Mettler-Toledo Maschinen liefert die RDA-700 experimentelle Kennwertverläufe unter torsionaler Belastung. Zur Kompensation der thermischen Materialausdehnung kann zusätzlich eine Zugbeanspruchung in Längsrichtung vorgegeben werden. Diese torsionale Belastung stellt auch die einzige Operationsmethode der Maschine dar. Zur Probenaufnahme steht ein Halterungssystem für rechteckige Probengeometrien zur Verfügung. Das Halterungssystem wird in Abbildung 41 dargestellt.



Abb. 40: RDA-700 der Firma Rheometrics.

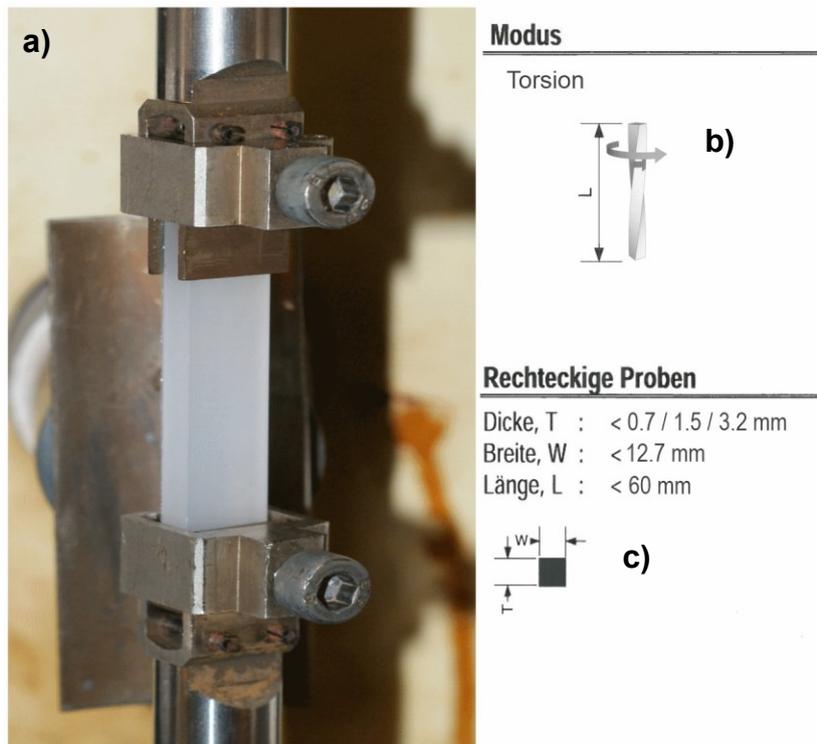


Abb. 41: a) Probenhalterung der RDA-700 mit eingebauter Probe, b) einfache Darstellung des Prüfaufbaus und c) Probenabmessungen für rechteckige Geometrien.

3.3 Methoden

Dieser Abschnitt stellt die einzelnen Belastungsarten der dynamisch-mechanischen Analyse, sowie die Nachweise der Linearität für die einzelnen Materialien und Belastungsarten vor. Zusätzlich erfolgt die Demonstration einer alternativen Methode zur Datenermittlung einer Zeit-Temperatur-Verschiebung. Bei den verschiedenen Beanspruchungsarten handelt es sich um Schublasten der Deformationsarten Scherung und Torsion und Normalbeanspruchungen in der Form von Zug- und Biegebelastungen. Der Nachweis des linear-viskoelastischen Materialverhaltens erfolgte über eine Auslotung der Linearitätsgrenzen für alle Materialien und Beanspruchungen.

3.3.1 Linearitätsgrenzen und Temperatursegmente

Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben besitzt die linear-viskoelastische Materialtheorie gewisse Grenzen der Anwendbarkeit. Diese beschreiben deformations- oder kraftabhängige Grenzwerte bis zu denen der gemessene mechanische Kennwert unabhängig der Deformationsparameter ist. Ungeachtet dessen zeigen diese Grenzen ein temperaturabhängiges Verhalten. Dies bedeutet, dass die Deformationsgrenze mit steigender Temperatur zu immer höheren Deformationen verschoben wird.

Die Lage dieser Grenzen ist in weitere Folge von dem geprüften Material und den jeweiligen Deformationsarten abhängig. Aus diesem Grund sollte für jede Deformation und Material ein Nachweis der Linearität erbracht werden. Dies geschah experimentell über die Deformations- bzw. Kraftabtastung auf der jeweiligen Prüfmaschine. Bei diesem Versuch wird die auf die Probe wirkende Deformation bzw. Kraft sukzessive erhöht bis der mechanische Kennwert eine Beanspruchungsabhängigkeit zeigt. Abbildung 42 zeigt exemplarisch die resultierenden Verläufe von Speichermodul (E'), Kraft (F) und Deformationsweg (x) der experimentellen Ermittlung der Linearitätsgrenze.

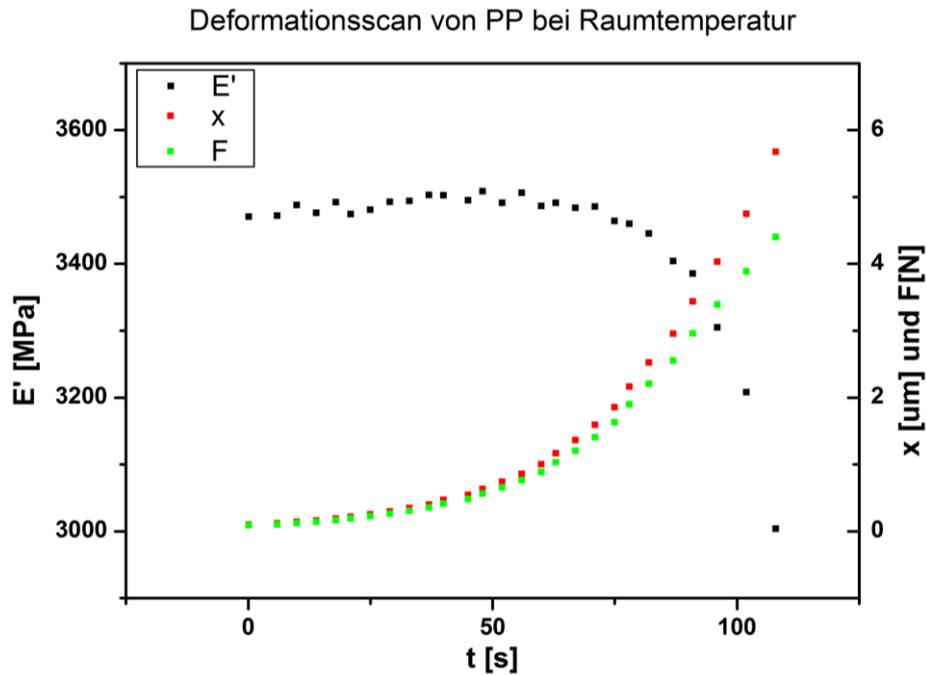


Abb. 42: Deformation-, Kraft-, und Speichermodulverlauf für eine Deformationsabtastrung bei Raumtemperatur für PP.

Aus Abbildung 42 ist zu erkennen, dass der Speichermodul ab einer bestimmten Deformation stark abnimmt. Bei dieser Deformation ist die Grenze der Linearität erreicht. Folglich wird für die Deformation während des dynamisch-mechanischen Versuches eine Deformation kleiner der ermittelten Linearitätsgrenze herangezogen. Die beispielhafte Deformationsabtastrung aus Abbildung 42 wurde für sämtliche Deformationsarten und Materialien durchgeführt. Auf Grund der temperaturbedingten Verschiebung der Linearitätsgrenzen zu immer größeren Deformationen, ist die Durchführung der Grenzenermittlung bei der tiefsten verwendeten Temperatur notwendig. Die jeweiligen Temperaturbereiche der einzelnen Materialien und die Temperaturen der Linearitätsermittlung sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tab. 4: Auflistung der jeweiligen Temperaturbereiche der Materialien und der Temperaturen der Wegabtastrung.

Material	Temperaturbereich Zeit-Temperatur-Verschiebung [°C]	Temperatur Wegabtastrung [°C]
PP und PNC	-60 bis 170	-60
PS	50 bis 150	23 (Raumtemperatur)

Zur Versuchsdurchführung einer Zeit-Temperatur-Verschiebung ist es neben der Auslotung des linear viskoelastischen Bereichs notwendig die einzelnen isothermen Temperatursegmente festzulegen. Ausschlaggebend hierbei ist der Zustandsbereich des Materials. Da sich im energieelastischen- und entropieelastischen Bereich der Materialkennwertverlauf in logarithmischer Darstellung nicht signifikant ändert, können hier größeren Temperaturunterschiede zwischen den Segmenten zur Messung verwendet werden als in Übergangsbereichen des Materials. Tabelle 5 gibt Aufschluss über die Temperaturschritte der Segmente der jeweiligen Materialien. Als Referenztemperatur der Masterung wurde das jeweilige Verlustfaktormaximum des Dispersionsgebiets im Temperaturmessbereich herangezogen.

Tab. 5: Temperaturunterschiede der isothermen Segmente.

Material	Temperaturschritte	Temperaturschritte	Temperaturschritte
	$T < T_{\text{Dispersion}}$	$T = T_{\text{Dispersion}}$	$T > T_{\text{Dispersion}}$
PS, PP und	alle 10°C	alle 3°C	alle 10°C

3.3.2 Isotherme und variotherme Temperatursegmente

Die übliche Durchführung einer Zeit-Temperatur-Verschiebung erfordert isotherme Segmente mit überlagerter Frequenzvariation. Die Anzahl der Segmente ist abhängig vom Temperaturbereich, der zu ermittelnden Daten und etwaigen morphologischen Veränderungen des Materials in diesem Temperaturbereich (siehe Abschnitt 2.2.1). Die Versuchsdauer wird dabei maßgeblich von der Anzahl der zu messenden Temperaturstufen und der Stabilisationszeit vor jedem Segment bestimmt. Zusätzlich können die Temperaturänderungen während der Stabilisationszeit morphologische Veränderungen im Werkstoff verursachen und somit die Messung signifikant beeinflussen.

Abhilfe schafft hier die Benutzung eines variothermen Segmentes. Bei dieser Methode werden alle isothermen Temperatursegmente zu einem Einzigen mit konstanter Aufheizrate zusammengefasst. Abbildung 43 zeigt einen Vergleich von zwei isothermen Segmenten (für 2 Temperaturen) und einem variothermen Segment (40°C bis 50°C). Zusätzlich werden während des Aufheizvorganges die Frequenzen kontinuierlich gemessen. Diese Zusammenlegung der Temperatursegmente bewirkt nicht nur eine erhebliche Verkürzung der Messdauer, sondern reduziert die benötigte Temperaturstabilisierung auf ein einziges Mal zu Versuchsbeginn.

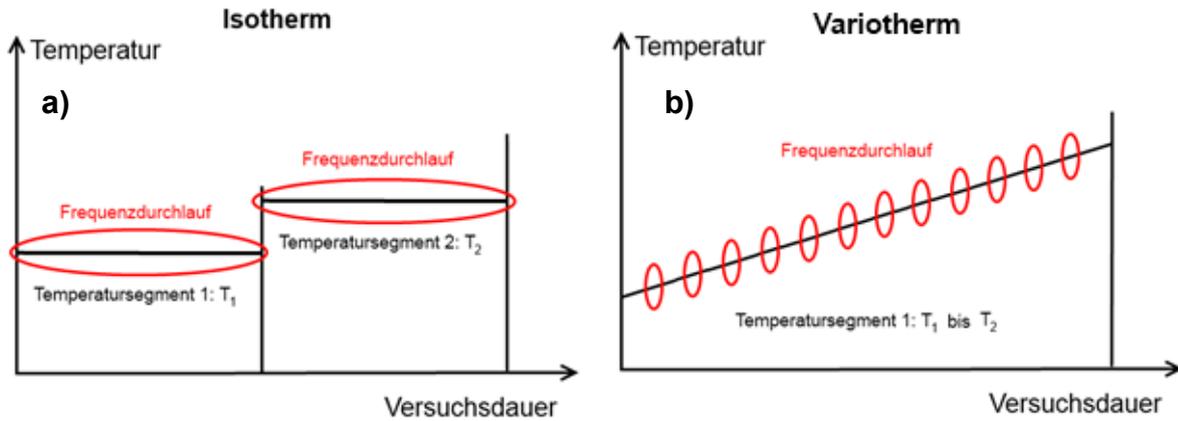


Abb. 43: Schematischer Vergleich zwischen a) isothermen Segmenten und b) variothermen Segmenten (Star Software).

Durch die verwendete Aufheizrate und die kontinuierliche Messung der Frequenzen muss bei jedem Frequenzdurchlauf von isothermen Temperaturverhältnissen im Prüfkörper ausgegangen werden, da sonst unterschiedliche Relaxationszeiten im Werkstoff vorhanden wären und somit die Grundvoraussetzung der Zeit-Temperatur-Verschiebung nicht erfüllt wäre.

Da selbst bei isothermen Segmenten eine Temperaturschwankung stattfindet, muss die Aufheizrate der variothermen Segmente an diese Veränderungen angepasst werden. Tabelle 6 vergleicht die Temperaturänderungen während einer isothermen Messung und einer variothermen Messung (Aufheizrate von 1K/min) für einen Frequenzdurchlauf (1 bis 30Hz).

Tab. 6: Vergleich der Messtemperaturen eines isothermen und eines variothermen Frequenzdurchlaufes für eine Referenztemperatur von 90°C.

isothermes Segment		variothermes Segment	
Frequenz [Hz]	Temperatur [°C]	Frequenz [Hz]	Temperatur [°C]
1	91,01	1	90,21
5	90,93	5	90,23
10	90,82	10	90,26
15	90,84	15	90,28
20	90,88	20	90,31
25	91,09	25	90,33
30	91,22	30	90,36
ΔT [°C]	0,40	ΔT [°C]	0,15

Die Daten in Tabelle 6 zeigen, dass die Temperaturabweichungen eines Frequenzdurchlaufs zwischen isothermen und variothermen Segment nahezu ident sind. Die gewählte Aufheizrate von 1K/min scheint geeignet, um einheitliche Relaxationszeiten im Prüfkörper vorherrschen zu lassen. Ein weiterer Nachweis der Anwendbarkeit variothermer Segmente stellt die Betrachtung eines vGP-Diagramms vergleichend für isotherme und variotherme Segmente dar. Dies wird in Abbildung 44 für einen Temperaturbereich von 40 bis 105°C dargelegt. Aus beiden Diagrammen ist ersichtlich, dass die einzelnen Temperatursegmente beider Methoden Masterkurven bilden und somit die Anwendbarkeit der Zeit-Temperatur-Verschiebung gewährleisten. Die Abweichung der Daten bei hohen Temperaturen (Abbildung 44b) ist bedingt durch die Deformation des Probekörpers (auf Grund axialer Zugbelastung) während der Messung und stellt keine Verletzung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips dar.

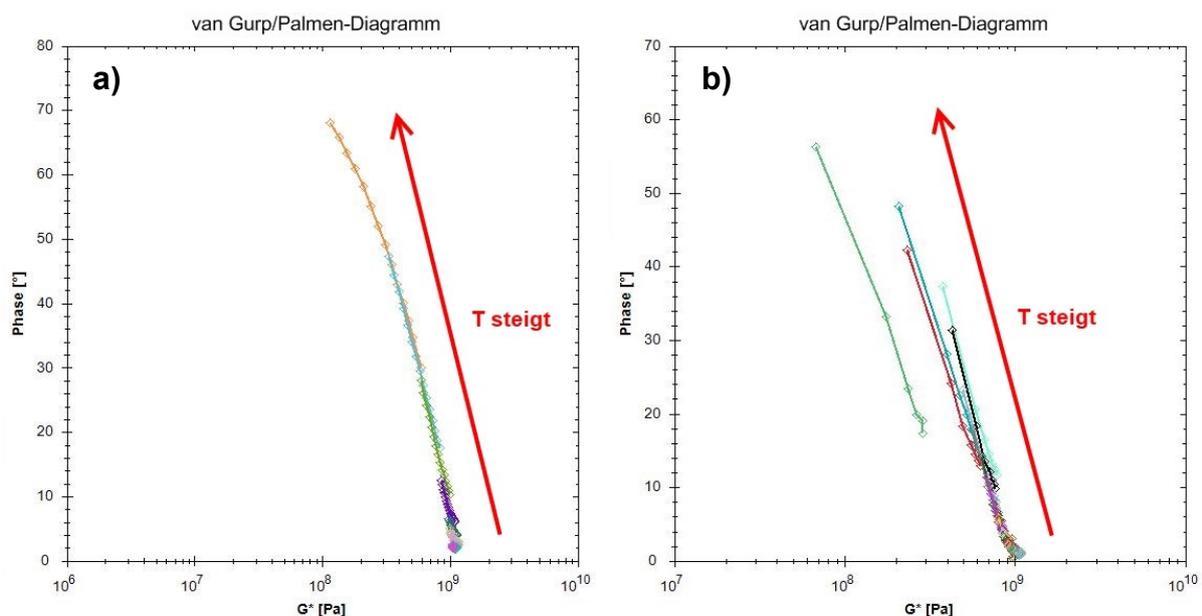


Abb. 44: van Gurp/Palmen-Diagramm für **a)** isotherme- und **b)** variotherme Segmente bei torsionaler Belastung.

Durch den vorrausgesetzten isothermen Zustand des Prüfkörpers während eines Frequenzdurchlaufes ergeben sich gewisse Einschränkungen hinsichtlich Probengeometrien, Prüffrequenzen und Aufheizrate, die im Folgenden näher erläutert werden.

3.3.2.1 Grenzen der Prüfkörpergeometrie

Der vorausgesetzte isotherme Zustand, für einen Frequenzdurchlauf, im Prüfkörper kann nur durch eine quasi spontane Durchwärmung bei Temperaturänderung erreicht werden. Um dies zu gewährleisten bedarf es der Einhaltung gewisser Grenzen der Prüfkörperabmessungen. Alternative ist eine Anpassung der Aufheizrate an größere Geometrien notwendig. In Abbildung 45 wird die Anwendbarkeit des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips mittels vGP-Diagramms für zwei unterschiedliche Prüfkörperdicken dargestellt. Beide Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 40 bis 90°C und einem Frequenzbereich von 1 bis 30Hz durchgeführt. Aus Abbildung 45 ist ersichtlich, dass für eine Probenkörperdicke von 4mm (bei einer Aufheizrate von 1K/min) keine Masterkurve im vGP-Diagramm gebildet wird und somit eine Masterung mit Vertikalverschiebung unumgänglich ist.

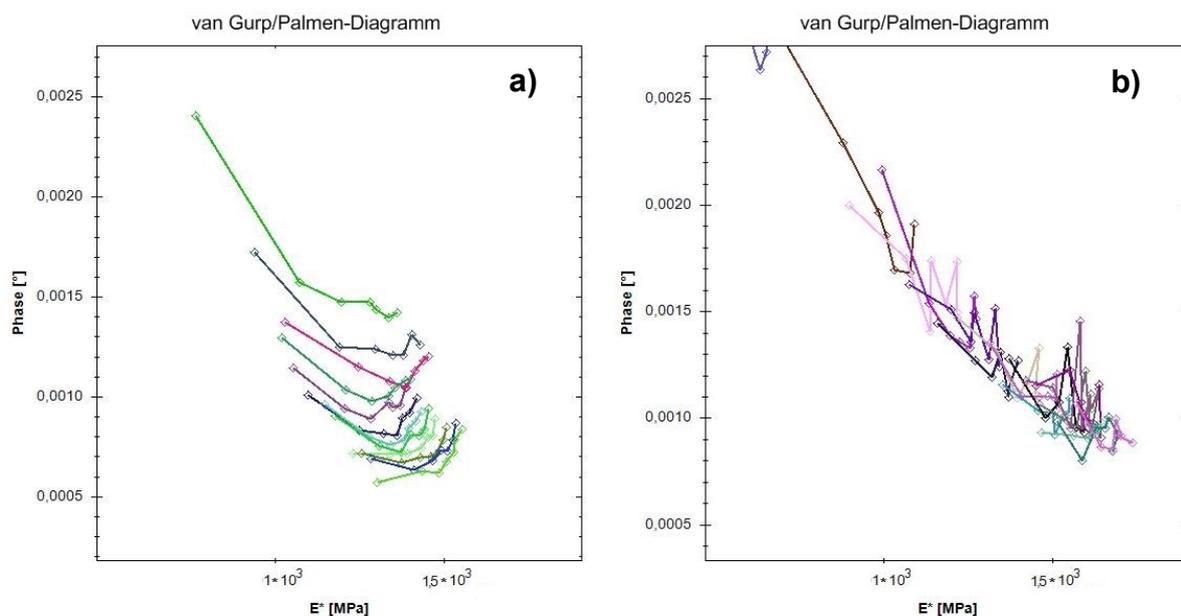


Abb. 45: Anwendbarkeit der Zeit-Temperatur-Verschiebung in Abhängigkeit der Probenkörperdicke **a)** 4mm; **b)** 1,5mm.

Abhilfe könnte hier eine geringere Aufheizrate schaffen, die jedoch die Versuchsdauer unnötig verlängern würde. Im Gegensatz dazu scheint bei einer Probendicke von 1,5mm keine Vertikalverschiebung von Nöten zu sein.

Versuche unterschiedlicher Probekörperdicken haben ergeben, dass für eine Aufheizrate von 1K/min Prüfkörperabmessungen bis zu einer Dicke von ca. 2mm geeignet sind, um die Anwendbarkeit der variothermen Methode zu gewährleisten.

3.3.2.2 Grenzen der Prüffrequenz

Bedingt durch die Aufheizrate des variothermen Segmentes und die vorausgesetzten isothermen Verhältnisse während eines Frequenzdurchlaufes, ergeben sich des Weiteren auch Einschränkungen hinsichtlich Frequenzauswahl und Bandbreite der Frequenzen. So haben Messungen gezeigt, dass Prüffrequenzen kleiner 1Hz eine zu lange Messdauer besitzen, um den Temperaturunterschied während eines Frequenzdurchlaufes so gering wie möglich zu halten. Tabelle 7 zeigt die Temperaturabweichung während eines Frequenzdurchlaufes von 100 bis 0,1Hz. Aus Tabelle 7 ist ersichtlich, dass der vorhandene Temperaturunterschied während dieses Frequenzdurchlaufs fast das Vierfache des isothermen Segmentes aus Tabelle 6 beträgt. Dabei tritt während der Frequenzmessung unter 1Hz eine fast gleiche Temperaturerhöhung auf, als bei der Messung der Frequenzen über einem Hertz.

Tab. 7: Temperaturen eines Frequenzdurchlaufes von 100 bis 0,1Hz bei 23°C.

Variothermes Segment	
Frequenz [Hz]	Temperatur [°C]
100	22,49
46	22,56
22	22,66
10	22,69
4,6	22,99
2,2	23,27
1	23,57
0,46	23,87
0,22	24,29
0,1	24,92
ΔT [°C]	2,43

Zur Vermeidung eines zu großen Temperaturunterschiedes während eines Frequenzdurchlaufes sollte die Messung von Frequenzen unter 1Hz vermieden werden. Ebenso ist die Anzahl der zu messenden Frequenzen auf ein geringes Maß zu begrenzen. Die Reduktion der Frequenzen verkleinert zwar den Bereich der Masterkurve, dies kann aber durch einen größeren Temperaturbereich der Messung ausgeglichen werden.

3.3.2.3 Grenzen der Aufheizrate

Da bei der Nutzung eines variothermen Segmentes der angenommene isotherme Zustand des Prüfkörpers eine entscheidende Rolle spielt, ist es notwendig die Aufheizrate mit Bedacht zu wählen. Aufheizraten um 1K/min haben sich als praktikabel für den Einsatz variothermer Segmente erwiesen (wurden auch für die Durchführung der Zeit-Temperatur-Verschiebungsexperimente verwendet). Die Überprüfung kann mittels vGP-Diagramm erfolgen. Bei zu hohen Aufheizraten erfolgt dabei keine Masterkurvenbildung (siehe Abbildung 45). Sind höhere Aufheizraten gefordert, so sollte eine Anpassung der Probenkörpergeometrie erfolgen oder die Anzahl der Frequenzen weiter reduziert werden.

Obgleich der Einschränkungen variothermer Segmente bezüglich Frequenz, Geometrie und Aufheizrate bietet diese Methode eine alternative Möglichkeit zur Zeit-Temperatur-Verschiebungsdatenermittlung mit gewissen Vorteilen. Einerseits erfolgt eine Reduktion der Messdauer für einen großen Temperaturbereich und andererseits werden die Temperatureinflüsse auf das Material minimiert (Temperaturstabilisationszeit vor jedem isothermen Segment).

3.3.3 Schubbeanspruchungen

Jene Belastungen/Kräfte die rechtwinkelig zur Bauteilachse und somit tangential oder parallel der Querschnittsebene wirken, werden als Schubbeanspruchungen bezeichnet. Diese Querkräfte (F_q) verursachen Spannungen (τ), die in der Querschnittsfläche (A) liegen (Böge, 2011). Abbildung 46 stellt den Zusammenhang zwischen Querkräften (Abbildung 46a) und den dazugehörigen Spannungen (Abbildung 46b) her.

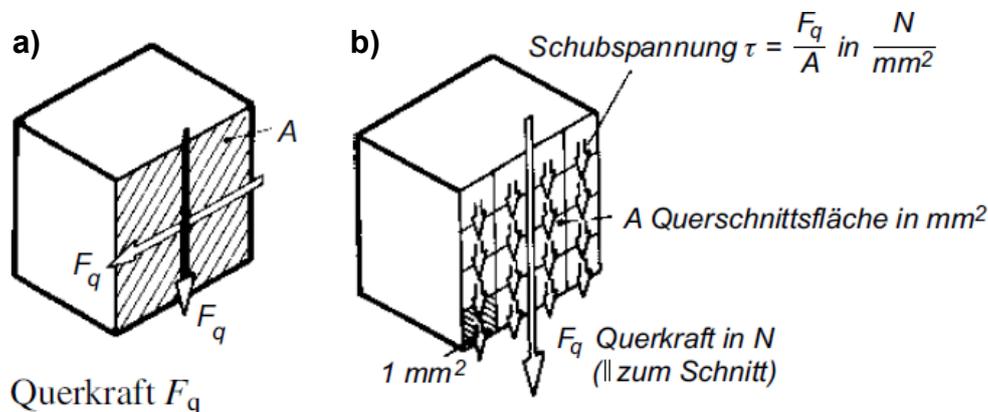


Abb. 46: a) Darstellung der im Querschnitt wirkenden Querkraft und b) dazugehörigen Schubspannungen (Böge, 2011).

Im Folgenden werden zwei für diese Arbeit relevante Schubbeanspruchungsarten näher beleuchtet.

3.3.3.1 Scherung

Bei der Scherung wirken zwei parallele gegensinnige Kräfte (F_q), die versetzt an die Probe angreifen. Abbildung 47 verdeutlicht diesen Zustand anhand der schematischen Darstellung des Scherprobenhalters und der auftretenden Verformung der Probe.

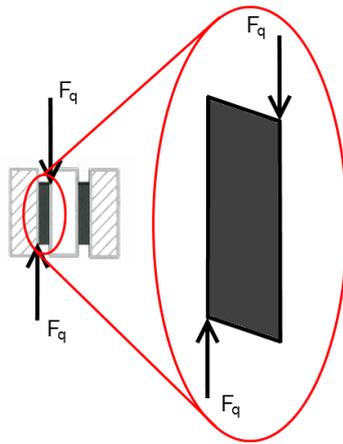


Abb. 47: Schematische Darstellung des Scherprobenhalters mit eingebauter Probe, darauf wirkenden Kräften und kräftebedingter Deformation.

3.3.3.2 Torsion

Die Belastung der Probe erfolgt über ein Kräftepaar, das im Gleichgewicht steht und normal zur Probenachse wirkt. Es verursacht eine Verdrehung des Prüfkörpers in der Querschnittsebene. Abbildung 48 zeigt einen rechteckigen Prüfkörper mit wirkendem Kräftepaar und resultierender Verformung.

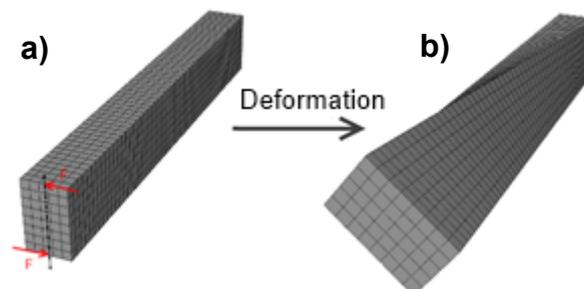


Abb. 48: a) Schematische Darstellung der Torsionsbelastung durch Kräftepaar (F) und b) resultierender Deformation.

3.3.4 Normalbeanspruchungsarten

Jene Beanspruchungsarten, deren Kräfte in Richtung der Bauteilachse wirken werden als Normalbeanspruchungen bezeichnet. Die durch die Normkräfte (F_N) verursachten Spannungen (σ) im Querschnitt (A) werden Normalspannungen genannt (Böge, 2011). Abbildung 49 zeigt den Zusammenhang zwischen Normalkraft und den verursachten Spannungen in der Bauteilquerschnittsfläche.

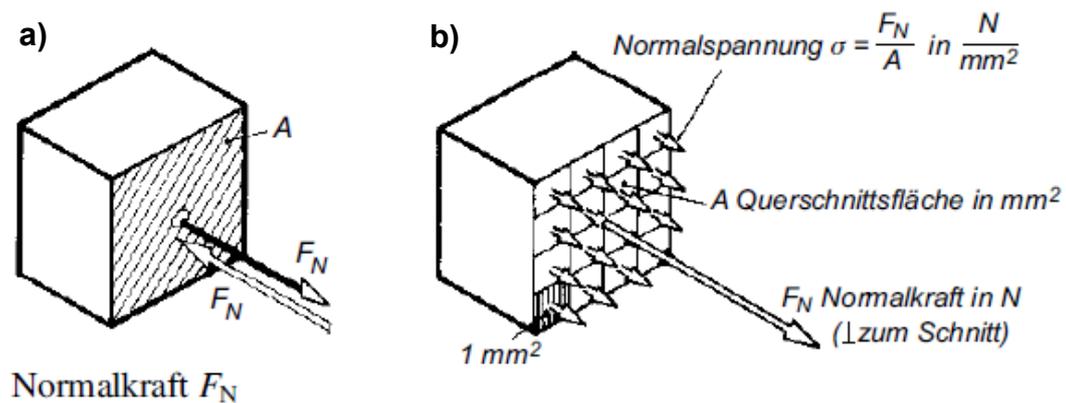


Abb. 49: a) Darstellung der im Querschnitt wirkenden Normalkraft und b) zugehörigen Normalspannungen (Böge, 2011).

Im Folgenden werden zwei für diese Arbeit relevante Normalbeanspruchungsarten näher beleuchtet.

3.3.4.1 Zug

Bei der Zugbeanspruchung wirken die angreifenden Kräfte in Längsachse des Bauteils. Dadurch erfolgt eine Dehnung (Verlängerung) und Verjüngung (Querkontraktion) in Richtung dieser Achse. Abbildung 50 zeigt den schematischen Aufbau des Zugprobenhalters mit eingespannter Probe und die Verformung durch die auftretende Normalkraft F_N inklusive Längenänderung ($L \rightarrow L_0$) jedoch ohne Querkontraktion.

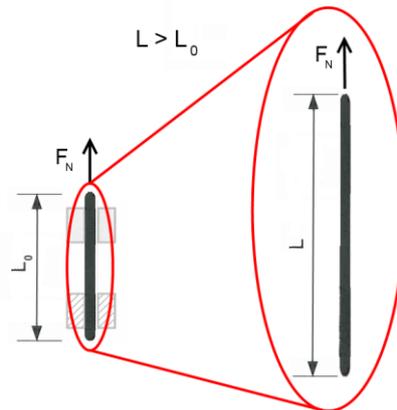


Abb. 50: Schematische Darstellung des Zugprobenhalters mit eingespannter Probe, darauf wirkenden Kräften und kraftbedingter Deformation.

3.3.4.2 Biegung

Die auf den Körper wirkenden Kräfte (F_N) wirken normal zur Bauteillängsachse und versuchen die Körperenden schräg zu stellen. Im Querschnitt entstehen dabei sowohl Zug- als auch Druckspannungen (σ_b). Diese Normalbeanspruchungsart ist in Abbildung 51 samt Darstellung der Spannungssituation dargestellt. Zu sehen ist der schematische Aufbau eines Biegeprobenhalters mit eingespannter Probe, wirkender Normalkraft und hervorgerufener Prüfkörperdeformation und Spannungsverteilung im Querschnitt.

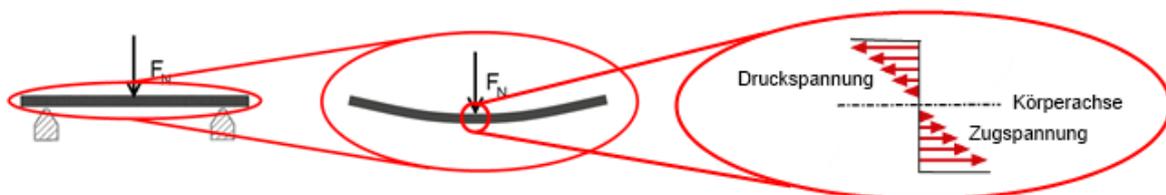


Abb. 51: Schematische Darstellung eines Biegeprobenhalters mit eingespannter Probe, darauf wirkender Normalkraft und Deformation.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt erfolgt die Auswertung der durchgeführten Zeit-Temperatur-Verschiebungen für die verschiedenen Materialien und Belastungsarten. Hierbei wurden für die Reinmaterialien PS und PP Versuche mit den Belastungsarten Scherung, Torsion, Zug und Biegung („Dual-Cantilever“ Einspannung) durchgeführt. Dies diente einerseits dem Vergleich der unterschiedlichen Beanspruchungsarten hinsichtlich Masterungseignung und andererseits der Ermittlung von Ausgangsdaten von PP (Scherung) für den Vergleich mit polymeren Nanocomposites. Zusätzlich erfolgt eine kurze Einführung in die zur Masterung verwendete Software TTS+.

4.1 Auswertung der Zeit-Temperatur-Verschiebung für Polystyrol

Zu Beginn erfolgt eine Gegenüberstellung der verschiedenen Belastungsarten für PS. Dies dient dem Vergleich der unterschiedlichen Deformationsarten und den gewonnen Parametern der Masterung untereinander. Zur Anwendbarkeit der variothermen Methode erfolgt eine Gegenüberstellung der Deformationsarten Schub und Torsion. Beide liefern als Ergebnis frequenzabhängige Schubmodulmasterkurven bei einer Referenztemperatur, die dem Maximum des Verlustfaktors im Glasübergangsbereich entspricht.

4.1.1 Scher- und Torsionsbeanspruchung

Die Durchführung der Datenermittlung für die Schubbelastungsarten erfolgte auf unterschiedlichen Geräten (RDA-700 - torsionale Belastung - und DMA/SDTA-861 – Schub- und Normalbelastungen). Somit können Unterschiede in den Kennwertverläufe auftreten.

Ein Zeit-Temperatur-Verschiebungsprojekt wird gestartet durch den Nachweis des thermorheologisch einfachen Verhaltens des zu prüfenden Materials. Möglichkeiten hierzu bieten das CC- und das vGP-Diagramm. Die Abbildungen 52 und 53 stellen diese Diagramme für die Belastungsarten Scherung und Torsion dar. Zu sehen ist, dass sowohl im CC-Diagramm als auch im vGP-Diagramm in beiden Belastungsfällen Masterkurven gebildet werden und somit ein thermorheologisch einfaches Verhalten vorausgesetzt werden kann. In den Temperaturbereichen oberhalb der Glasübergangstemperatur besitzt der Prüfkörper aus PS nicht genügend Steifigkeit um eine reibungslose Regelung der Prüfmaschinen zu ermöglichen. Daraus

resultierten Messungsgenauigkeiten für alle Belastungsarten, die in den Abbildungen 52 und 53 bei hohen Temperaturen ersichtlich sind. Aus der Masterkurvenbildung der Daten im CC- und vGP-Diagramm kann gefolgert werden, dass zur Masterung lediglich Horizontalverschiebung von Nöten sein wird.

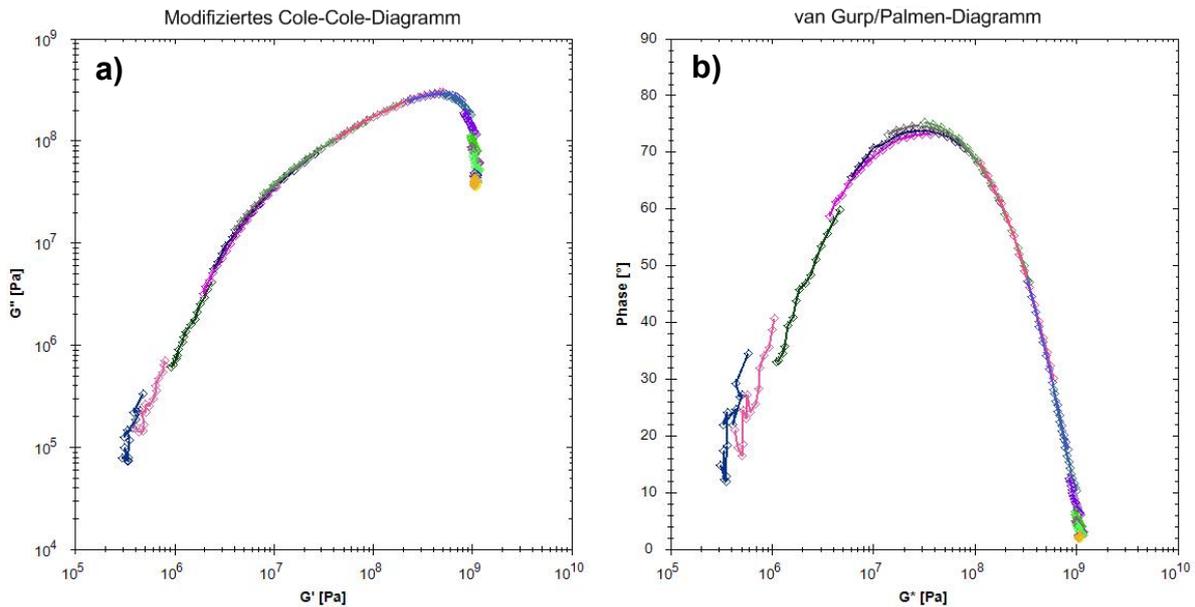


Abb. 52: a) Modifiziertes CC-Diagramm und b) vGP-Diagramm für PS im Temperaturbereich von 50 bis 150°C für den Belastungsfall Scherung.

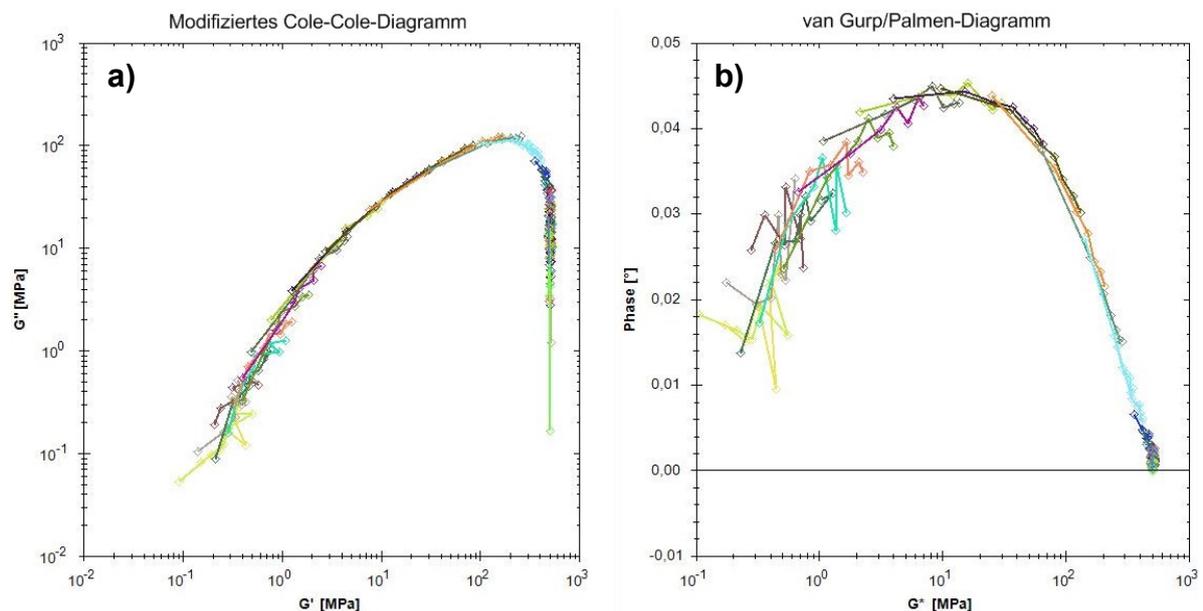


Abb. 53: a) Modifiziertes CC-Diagramm und b) vGP-Diagramm für PS im Temperaturbereich von 50 bis 150°C für den Belastungsfall Torsion.

Der nächste Schritt umfasst die Masterkurvenbildung mittels Horizontalverschiebung. Diese kann einerseits mittels Verlustfaktor ($\tan \delta$) oder andererseits mittels Speichermodul (G') erfolgen. Abbildung 54 stellt die Masterkurven für die Belastungsarten Scherung und Torsion gegenüber (Referenztemperatur ist das Maximum des Verlustfaktors im Glasübergangsbereich). Zusätzlich erfolgt auch ein Vergleich zwischen isothermer und variothermer Methodik für den Belastungsfall Torsion. Der Vergleich zeigt, dass der Schubmodulverlauf der variothermen Methode früher abzufallen beginnt. Dies könnte, wie in Abschnitt 3.2.1.2 erklärt, an der aufgetragenen Zugbelastung zur Kompensation der thermischen Ausdehnung und der Maschinenregelung liegen.

Werden hingegen die beiden Belastungsarten Schub und Torsion miteinander verglichen, so ist ersichtlich, dass einerseits die Modulhöhe Unterschiede aufweist und andererseits der Glasübergang leicht verschoben ist.

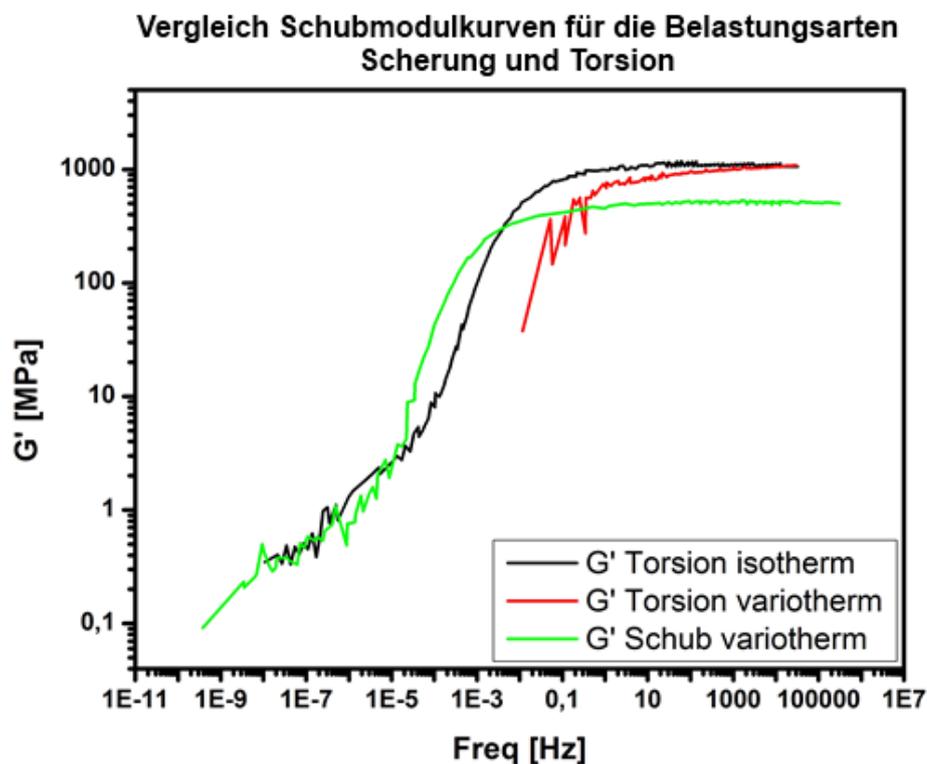


Abb. 54: Vergleich der Schubmodulmasterkurven für PS im Temperaturbereich 50 bis 150°C .

Die unterschiedliche Modulhöhe ist möglicherweise ein Resultat der unterschiedlichen Belastungsarten der Prüfmaschinen und dem variablen Anpressdruck der

Probenhalterung bei der Schervorrichtung. Ursache für die Verschiebung des Glasübergangs könnte die starre Probenhalterung bei der Scherung und die damit verbundene Hemmung der Kettenbeweglichkeit zu Beginn des Glasübergangs sein. Der nächste Schritt der Zeit-Temperatur-Verschiebung erfordert die Darstellung der Verschiebungsfaktoren und eine Ermittlung der Parameter nach Arrhenius und WLF. Voraussetzung für eine erfolgreiche Parameterermittlung ist das Verwenden einer dazu geeigneten Referenztemperatur. Als gut geeignet hat sich hierbei der Glasübergang erwiesen (Schwarzl und Zahradnik, 1980). Abbildung 55 zeigt einen Vergleich der Verschiebungsfaktoren für die Belastungsarten Scherung und Torsion sowie einen Vergleich zwischen isothermer und variothermer Methode. Zu sehen ist, dass die Frequenzverschiebung des Glasüberganges auch im Horizontalverschiebungsfaktor a_T zu erkennen ist, aber die unterschiedliche Modulhöhe keine Auswirkung auf den Verlauf hat. Die Ermittlung der Arrhenius-Aktivierungsenergie und der WLF-Konstanten erfolgt durch Anpassung des Verschiebungsfaktorverlaufs.

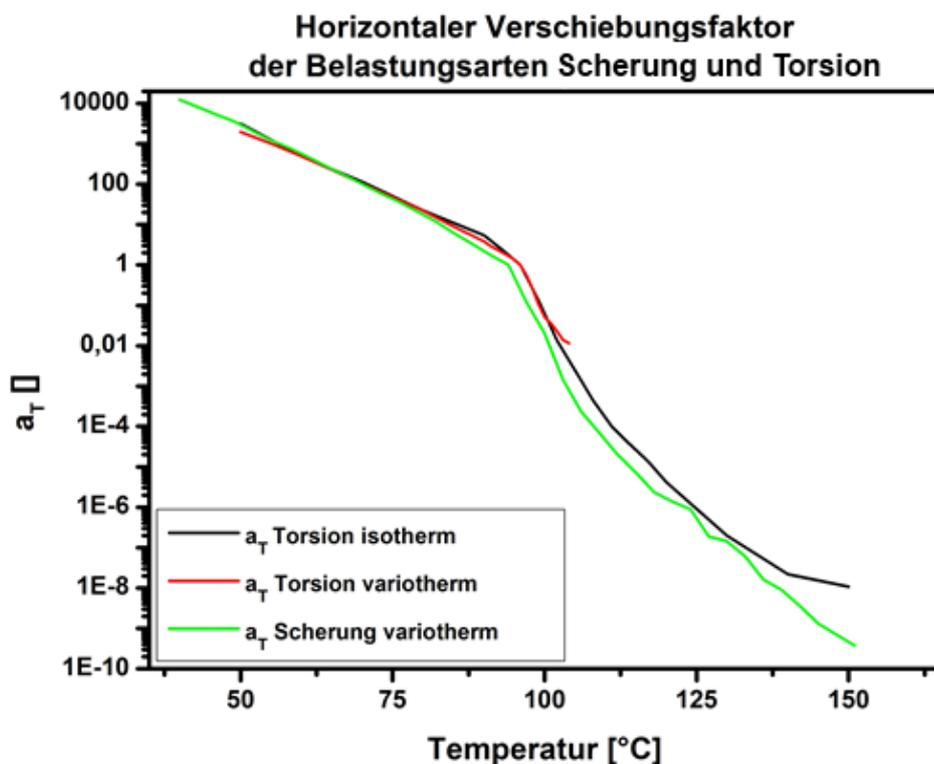


Abb. 55: Vergleich der Verschiebungsfaktoren für PS im Temperaturbereich 50 bis 150°C.

Die ermittelten Werte werden in Tabelle 8 mitsamt der Referenztemperatur und der Datenermittlungsmethode dargestellt.

Tab. 8: Vergleich der Parameter nach Arrhenius und WLF für die Belastungsarten Torsion und Scherung.

Belastungsmodus	Methode	Referenztemp. [°C]	Ea [kJ/mol]	C1 []	C2 [°C]
Torsion	isotherm	96	164	17,1	50,1
Torsion	variotherm	96	164	6	16,2
Scherung	variotherm	94	166	17,5	51,6

Die ermittelten WLF-Konstanten stimmen mit denen aus der Literatur bekannten Werten für den Glasübergang als Referenztemperatur weitestgehend überein (C1: 17,44 und C2: 51,6) (Williams et al., 1955). Für die variotherme Methode bei torsionaler Belastung gilt, wie in Abschnitt 3.2.1.2. erwähnt, dass die hervorgerufene Deformation des Prüfkörpers die Abweichung der Messergebnisse verursachte. Für die Aktivierungsenergien nach Arrhenius werden für Temperaturen im Glasübergangsbereich ähnliche Werte für Polystyrol gefunden (Chen et al., 2007). Dies lässt die Vermutung zu, dass den ermittelten Ergebnissen eine gültige Auswertung zu Grunde liegt.

4.1.2 Zug- und Biegebeanspruchung

Als Vertreter der Normalbeanspruchungen wurden die Belastungsarten Zug und Biegung - in Form des „Dual Cantilever“ Deformationsmodus - gewählt. Im Vergleich zur freien Drei-Punkt-Biegung bietet dieser Modus gewisse Vorteile, die zu einem späteren Zeitpunkt erläutert werden. Zuvor ist jedoch eine Verifizierung des thermorheologisch einfachen Verhaltens von PS durchzuführen. Dies geschieht mittels CC- und vGP-Diagramm, die in den Abbildungen 56 und 57 dargestellt sind. Zu sehen ist, wie bei den Schubbelastungen (Vergleich Abschnitt 4.1.1), dass die einzelnen Temperatursegmente sowohl im CC-Diagramm als auch im vGP-Diagramm weitestgehend Masterkurven bilden und somit das thermorheologisch einfache Verhalten von PS wiedergeben. Wie bei den Schubbelastungen tritt im Temperaturbereich oberhalb der Glasübergangstemperatur ein starkes Rauschen

der Messdaten auf. Dies ist der geringen Steifigkeit des Materials und den damit verbundenen Regelungsproblemen der Maschine anzurechnen.

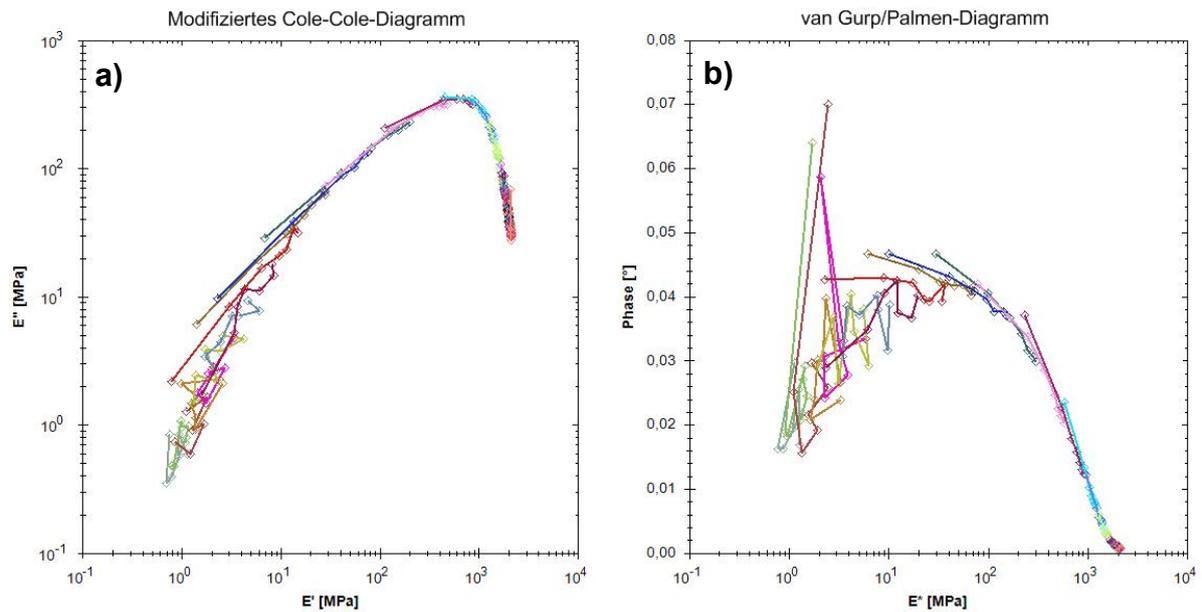


Abb. 56: a) Modifiziertes CC- und b) vGP-Diagramm für PS im Temperaturbereich von 50 bis 150°C für den Belastungsfall Zug.

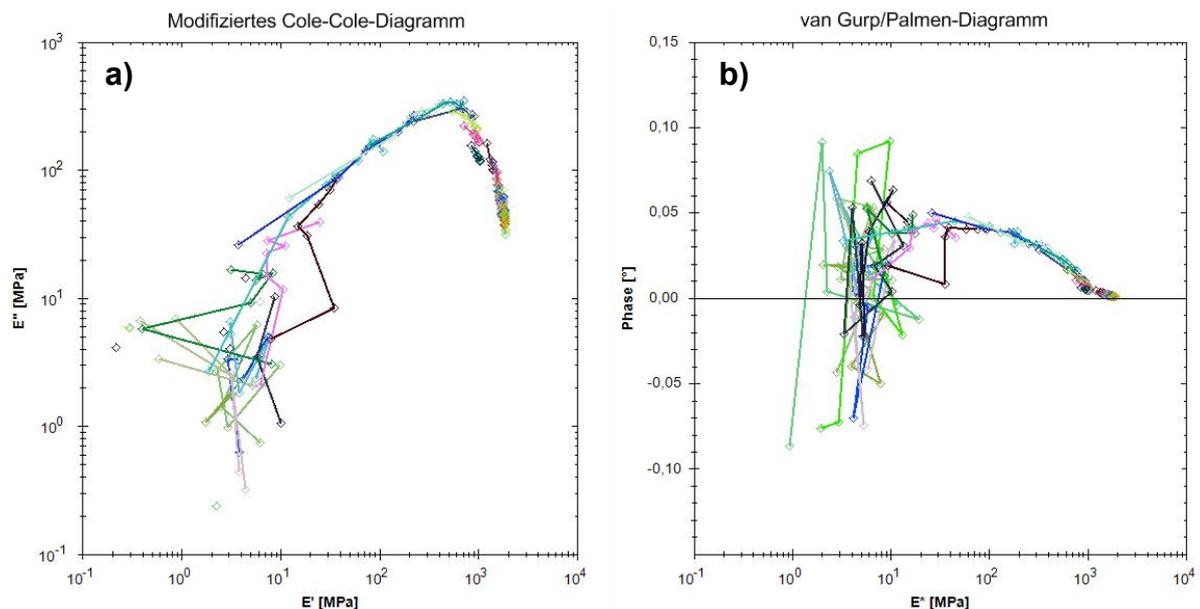


Abb. 57: a) Modifiziertes CC- und b) vGP-Diagramm für PS im Temperaturbereich von 50 bis 150°C für den Belastungsfall „Dual-Cantilever“.

Aus der Masterkurvenbildung der Daten im CC- und vGP-Diagramm kann gefolgert werden, dass zur Masterung lediglich eine Horizontalverschiebung notwendig sein

wird. Nach Festlegung der benötigten Verschiebungsmethode erfolgt die Masterung der Temperatursegmente. Die daraus entstehenden frequenzabhängigen Masterkurven für die Deformationsarten Zug und „Dual-Cantilever“ sind vergleichend in Abbildung 58 dargestellt. Erkennbar ist, dass der Glasübergang für die Deformationsart „Dual-Cantilever“ zu höheren Frequenzen (tieferen Temperaturen) verschoben wird. Ursache hierfür könnte die Belastungsart, die den Prüfkörper bei Erweichung stärker deformiert und die dünne Prüfkörpergeometrie (ca. 1mm Dicke) die diese Deformation begünstigt, sein. Ebenfalls ist erkennbar, dass der Glasübergang bei „Dual-Cantilever“ Deformation etwas steiler ausfällt als bei Deformation im Zug Modus. Grund dafür ist eine stärkere Deformation der Probe mit beginnender temperaturbedingter Erweichung. Wird die resultierende Deformation des Probekörpers bei der „Dual-Cantilever“ Belastung betrachtet, so wird schnell klar, dass die freie Drei-Punkt-Biegung eine noch stärkere Deformation hervorrufen würde und somit für diese Art der Probengeometrie nicht geeignet ist.

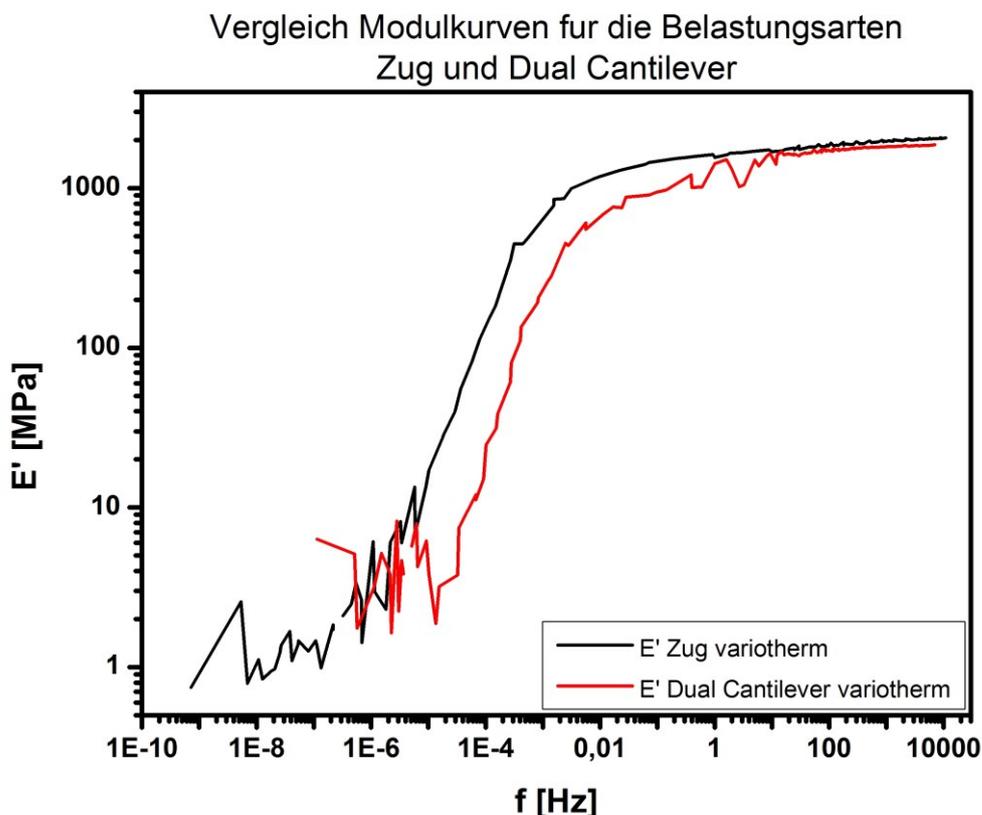


Abb. 58: Vergleich der Modulmasterkurven für PS im Temperatur-bereich 50 bis 150°C.

Nach der Darstellung der Masterkurven erfolgt ein Vergleich der Verschiebungsfaktorenverläufe von Zug und „Dual-Cantilever“ Belastung mit den Verläufen der Schubbelastungen Torsion und Scherung. Dieser Vergleich ist in Abbildung 59 dargestellt. Erkennbar ist, dass der Verschiebungsfaktorverlauf der Zugbelastung ähnlich denen der Schubbelastungen ist. Hingegen weist der Verlauf der „Dual-Cantilever“ Belastung eine starke Abweichung nach dem Glasübergang auf. Grund dafür ist der im Modulverlauf (Abbildung 58) erkennbare steilere Abfall im Glasübergang, der der stärkeren Deformation der Probe bei beginnender Erweichung und Biegebeanspruchung anzurechnen ist. Dies schlägt sich auch in den ermittelten Parameter der WLF Konstanten und der Aktivierungsenergie nach Arrhenius nieder (siehe Tabelle 9). So ist die Aktivierungsenergie durch den frühen Abfall zum Glasübergang niedriger als bei den übrigen Belastungsarten. Ebenfalls weichen die WLF Konstanten von den erwarteten Werten ab (C1: 17,44 und C2: 51,6). Die ermittelten Parameter der Deformationsart Zug weisen ähnliche Werte wie die Belastungsarten auf Schub auf.

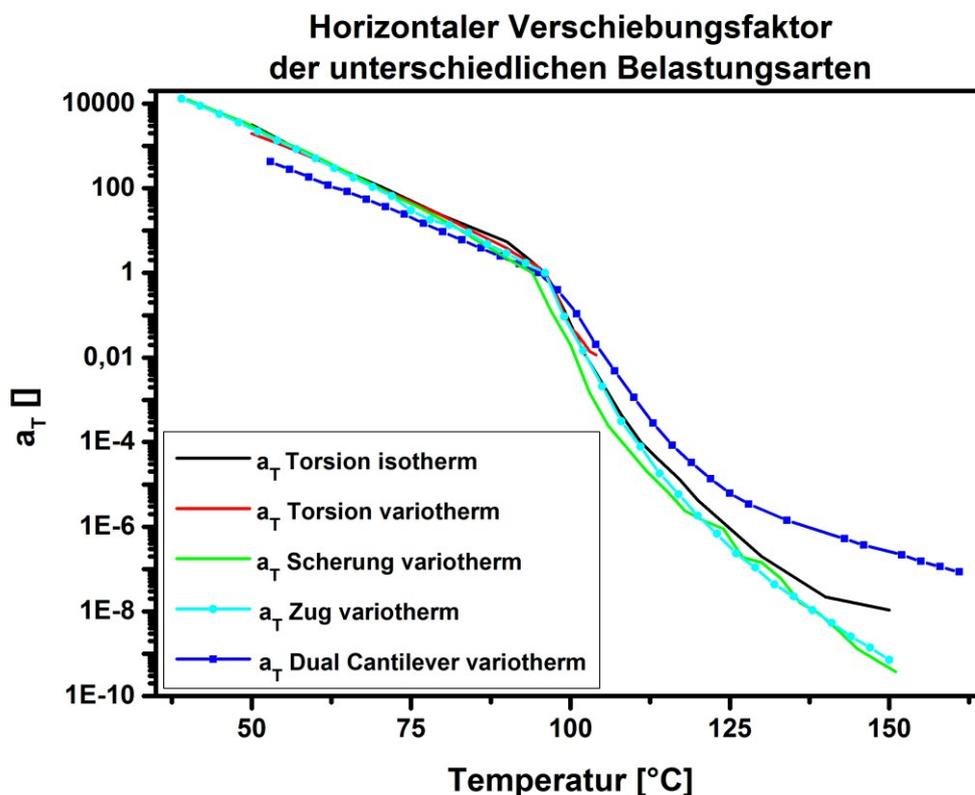


Abb. 59: Vergleich der Verschiebungsfaktoren für PS im Temperaturbereich 50 bis 150°C.

Tab. 9: Vergleich der Parameter nach Arrhenius und WLF für PS

Belastungsmodus	Methode	Referenztemp. [°C]	Ea [kJ/mol]	C1 []	C2 [°C]
Torsion	Isotherm	96	164	17,1	50,1
Torsion	Variotherm	96	164	6	16,2
Scherung	variotherm	94	166	17,5	51,6
Zug	variotherm	96	161	17,1	47,6
Dual-Cantilever	Variotherm	95	153	16,2	45,2

4.2 Auswertung der Zeit-Temperatur-Verschiebung für Polypropylen

Als Gegenstück zu PS mit thermorheologisch einfachem Materialverhalten erfolgt nun eine Gegenüberstellung der verschiedenen Belastungsarten für den Werkstoff PP mit thermorheologisch komplexem Verhalten. Es werden hierbei die bekannten Schubbeanspruchungsarten Scherung und Torsion und die Normalbeanspruchungsarten Zug und Biegung miteinander verglichen.

4.2.1 Scher- und Torsionsbeanspruchung

Den Vergleich der Schubbeanspruchungen bilden die Scherung und die torsionale Belastungsart. Die Versuche wurden wie bei PS auf zwei unterschiedlichen Geräten durchgeführt (RDA 700 und DMA/SDTA 861), weshalb es zu Abweichungen in den Schubmodulverläufen kommen kann. Zur Erstellung der Masterkurven werden wieder die bekannten Schritte der Verifizierung mittels CC- und vGP-Diagramm durchgeführt; anschließend erfolgt die Verschiebung der einzelnen Temperatursegmente zur einer Masterkurve. Die Verifizierungsdiagramme werden in den Abbildungen 60 und 61 dargestellt und zeigen das thermorheologisch komplexe Verhalten von PP (vgl. Abbildungen 52 und 53). Die daraus resultierende benötigte Vertikalverschiebung zur Masterung hat das zweidimensionale Verschiebungsproblem zur Folge (siehe Abschnitt 2.2.1), welches eine Masterung mittels Speichermodul oder Verlustmodul ausschließt. Bei einem solchen Problem wird der vertikalverschiebungsfreie Verlustfaktor zur Masterung herangezogen.

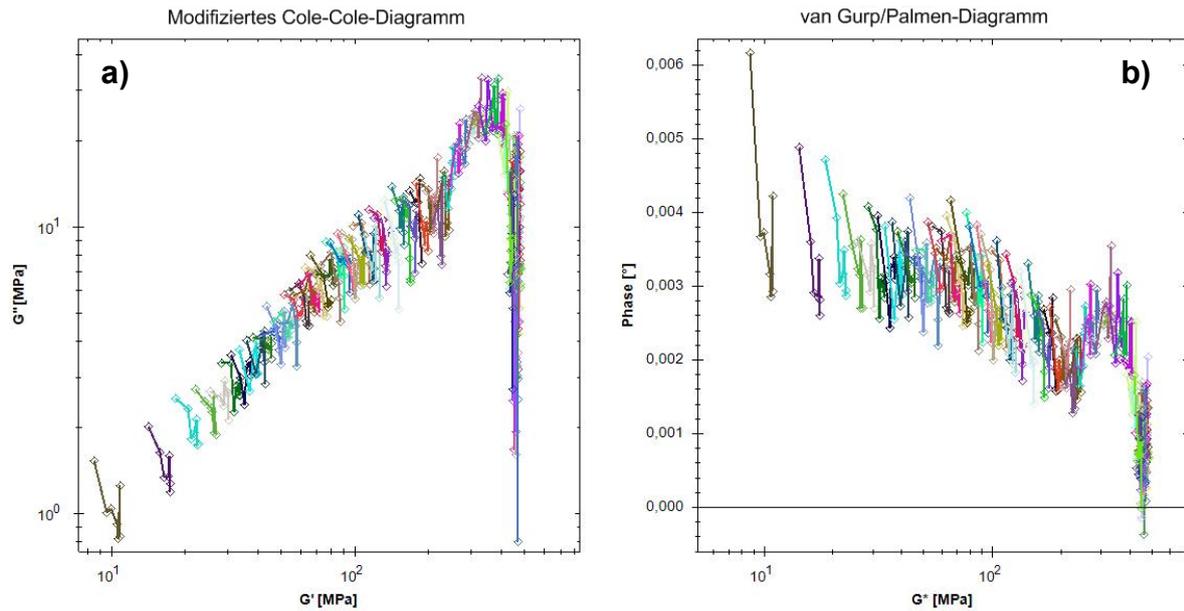


Abb. 60: a) Modifiziertes CC- und b) vGP-Diagramm für PP im Temperaturbereich von -60 bis 170°C für den Belastungsfall Scherung.

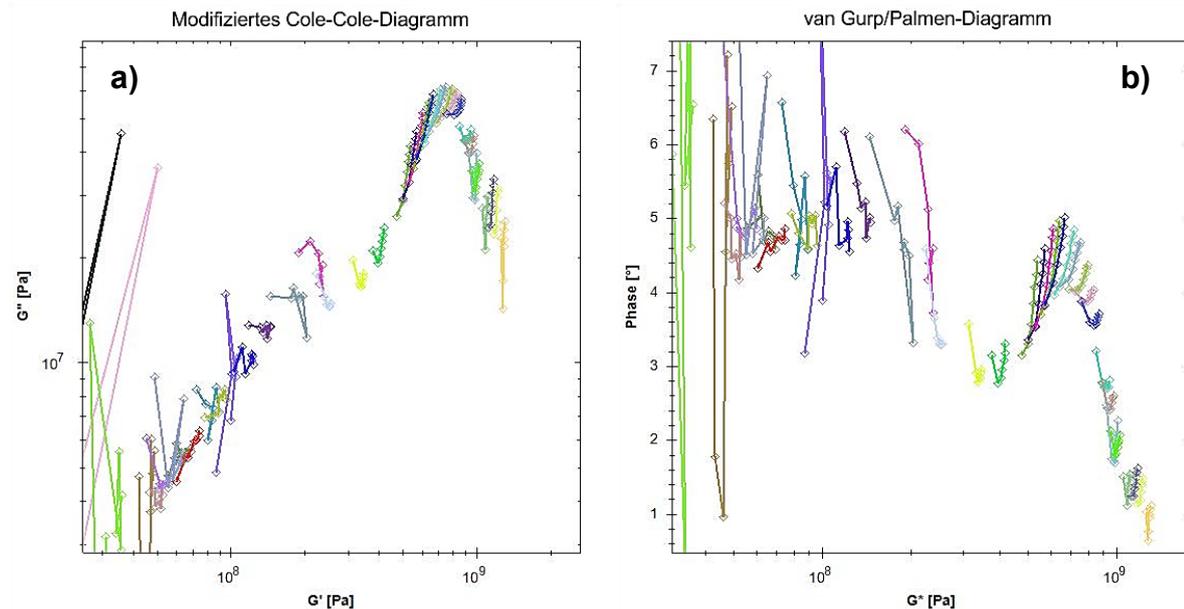


Abb. 61: a) Modifiziertes CC- und b) vGP-Diagramm für PP im Temperaturbereich von -60 bis 170°C für den Belastungsfall Torsion.

Anschließend an die Verifizierung erfolgt die Masterkurvenbildung mittels Horizontal- und Vertikalverschiebung. Als Referenztemperatur wird dabei wieder die Glasübergangstemperatur ausgewählt. Die daraus resultierenden frequenzabhängigen Masterkurven für Scherung und Torsion werden in Abbildung 62 dargestellt (der Temperaturbereich umfasst dabei lediglich den des Glasübergangs. Der Bereich

darüber wird gesondert behandelt). Verglichen werden sowohl isotherme und variotherme Methode als auch die Belastungsarten Scherung und Torsion. Aus Abbildung 62 ist ersichtlich, dass sowohl isotherme als auch variotherme Methode nahezu idente Masterkurven aufweisen. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die in Abschnitt 3.3.2 vorgestellte Methode dazu geeignet ist, um Daten der Zeit-Temperatur-Verschiebung zu generieren. Ein Vergleich zwischen den Belastungsarten Scherung und Torsion liefert einen zu niedrigeren Frequenzen (höheren Temperaturen) verschobenen Glasübergang und einen Modulunterschied bei Scherung. Grund für die Glasübergangsverschiebung könnte die aufgebrachte Zugbeanspruchung (siehe Abschnitt 3.3.1.2) bei der torsionalen Belastung sein.

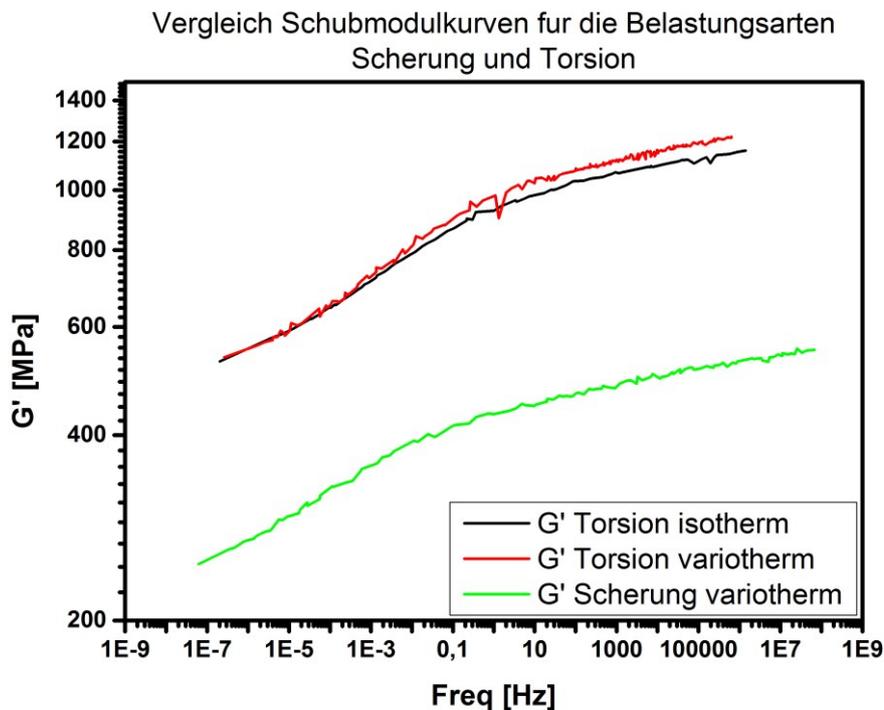


Abb. 62: Vergleich der Schubmodulmasterkurven für PP im Temperaturbereich -60 bis 30°C.

Der zusätzlich vorhandene Modulunterschied ist wie bei PS wahrscheinlich den verschiedenen Prüfmaschinen und dem variablen Anpressdruck der Probenhalterung bei der Schervorrichtung. anzurechnen. Im Anschluss an den Masterkurvenvergleich erfolgt der Vergleich der Horizontal- und Vertikalverschiebungsfaktoren. Diese werden in den Abbildungen 63 und 64 dargestellt. Aus den Horizontalverschiebungsfaktorenverläufen, die für die vorliegenden Belastungsarten nahezu ident sind, kann

geschlossen werden, dass ebenfalls die daraus ermittelten Kennwerte der Aktivierungsenergie und der WLF-Konstanten sich nicht signifikant voneinander unterscheiden (siehe Tabelle 10).

Tab. 10: Vergleich der Parameter nach Arrhenius und WLF für die Belastungsarten Torsion und Scherung.

Belastungsmodus	Methode	Referenztemp. [°C]	Ea [kJ/mol]	C1 []	C2 [°C]
Torsion	Isotherm	-6	97	15,7	45,1
Torsion	Variotherm	-6	94	16,1	45,3
Scherung	variotherm	-6	111	16,7	48,4

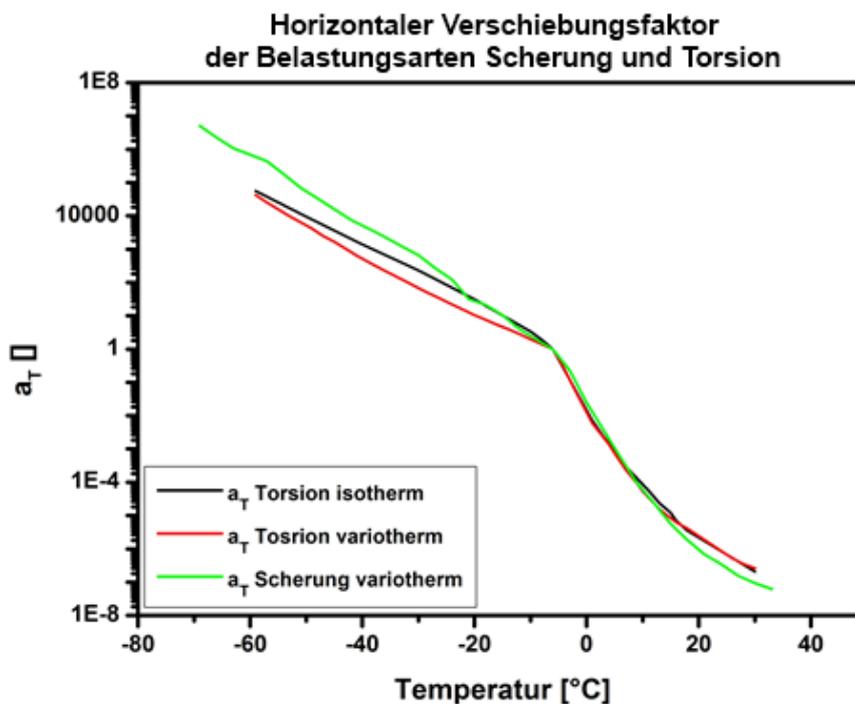


Abb. 63: Vergleich der Horizontalverschiebungsfaktoren für PP im Temperaturbereich -60-30°C.

Interessant ist bei Betrachtung der WLF-Konstanten, dass sie die gleiche Größenordnung wie bei amorphen Polymeren aufweisen (siehe Abschnitt 4.1.1). Für die Aktivierungsenergie gilt, dass die vorliegenden Schubbelastungsarten nahezu gleiche Aktivierungsenergien besitzen. Die Scherung zeigt etwas höhere Energien, da der Glasübergang zu höheren Temperaturen verschoben ist (siehe Abbildung 62).

Die Richtigkeit der ermittelten Werte für Aktivierungsenergie und WLF-Konstanten können nicht mit Literaturwerten verglichen werden, da für den Werkstoff PP keine solchen Werte gefunden wurden. Im Vergleich der Aktivierungsenergie mit PS, zeigt das PP deutlich geringere Werte. Grund dafür ist vermutlich der um ca. 100°C tiefer liegende Glasübergang von PP, der eine niedrigere Energie zur Aktivierung der Kettenbeweglichkeit erfordert. Die Vertikalverschiebungsfaktoren zeigen, dass isotherme und variotherme Methode nahezu gleiche Verläufe liefern. Lediglich der Vertikalverschiebungsfaktor der Scherung weist einen dazu gänzlich anderen Verlauf auf. Grund dafür könnte die thermische Ausdehnung des Materials sein, die beim Scheraufbau nicht kompensiert werden kann (bei torsionaler Belastung kompensiert durch Zugbelastung).

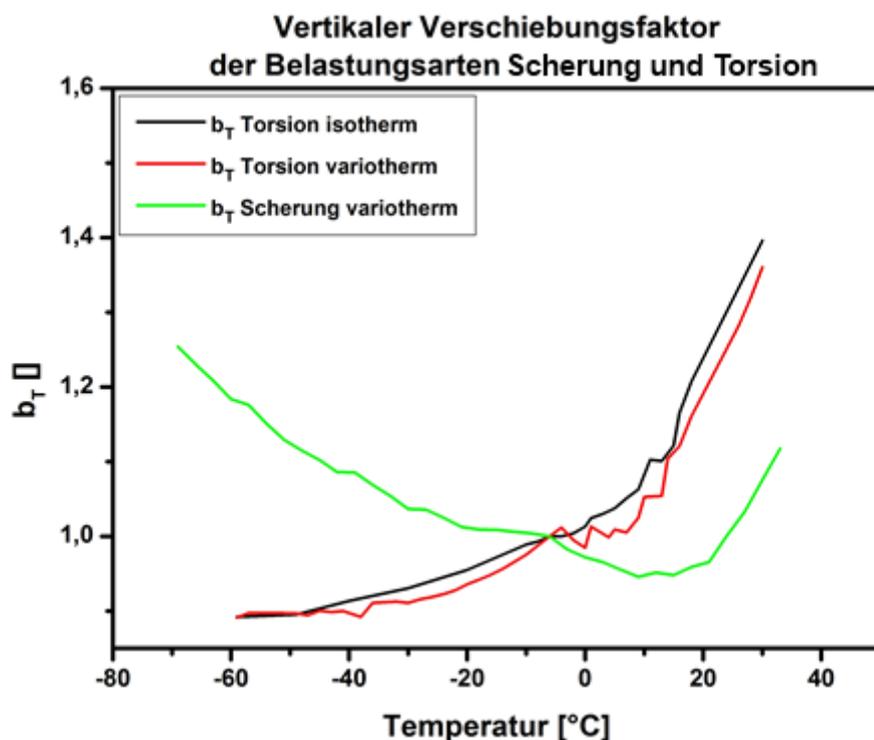


Abb. 64: Vergleich der Vertikalverschiebungsfaktoren für PP im Temperaturbereich - 60 bis 30°C.

4.2.2 Zug- und Biegebeanspruchung

Als zusätzliche Belastungsarten zur Schubbeanspruchung erfolgte die Ermittlung der Temperatursegmentdaten mittels der Belastungsarten Zug- und Biegung (in Form des „Dual-Cantilever“ Aufbaus). Wie bei den Schubbeanspruchungen erfolgt die

Verifizierung des thermorheologischen Verhaltens mittels CC- und vGP-Diagramms. Diese sind in den Abbildungen 65 und 66 für PP dargestellt.

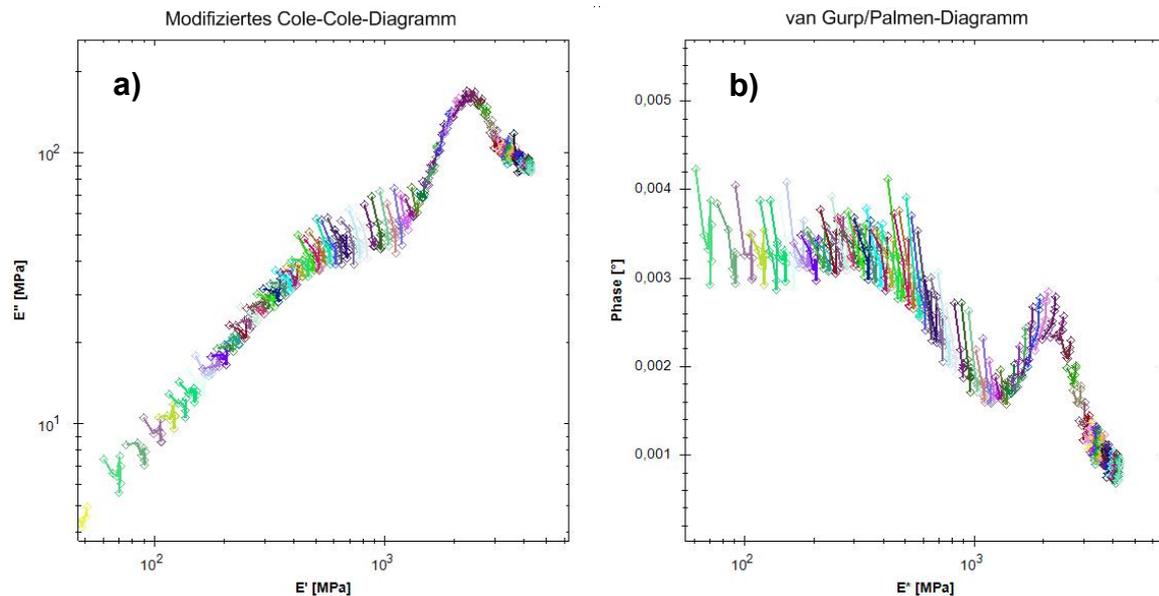


Abb. 65: a) Modifiziertes CC- und b) vGP-Diagramm für PP im Temperaturbereich von -60 bis 170°C für den Belastungsfall Zug.

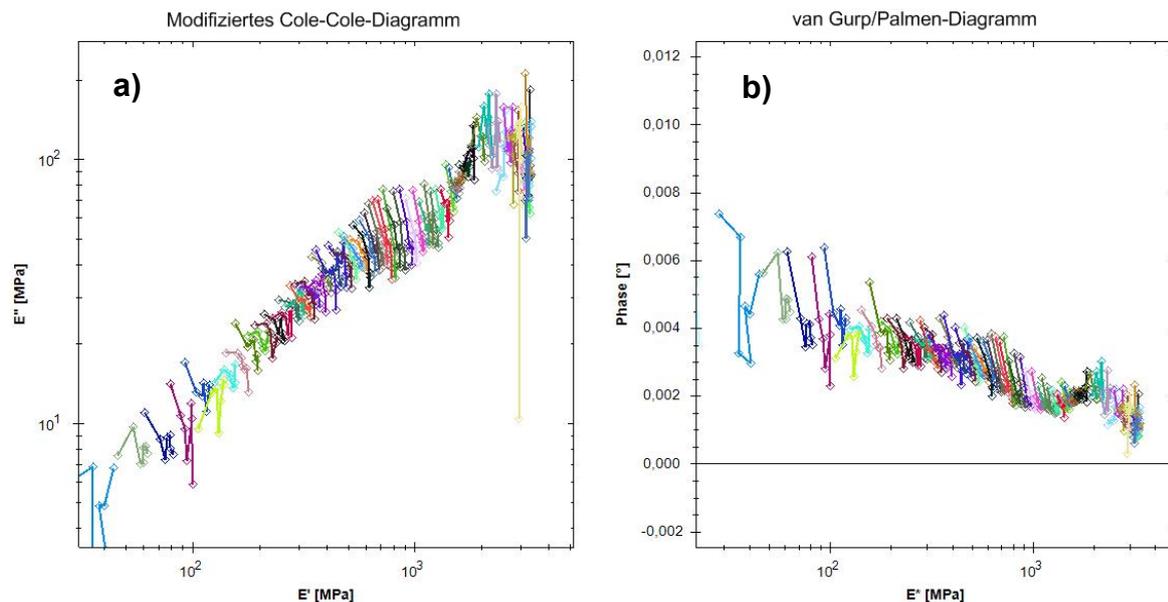


Abb. 66: a) Modifiziertes CC- und b) vGP-Diagramm für PP im Temperaturbereich von -60 bis 170°C für den Belastungsfall „Dual-Cantilever“.

Wie schon bei den Schubbeanspruchungen ist auch hier das thermorheologisch komplexe Materialverhalten ersichtlich. Die daraus resultierende Vertikalverschiebung beinhaltet das zweidimensionale Verschiebungsproblem. Gelöst wird dieses über die Masterung mittels vertikalverschiebungsfreien Verlustfaktors. Die

daraus ermittelten Masterkurven für Zug- und Biegebeanspruchung sind in Abbildung 67 dargestellt. Wie bei den Schubbeanspruchungen diene die Glasübergangstemperatur als Referenztemperatur. Der Temperaturbereich der Biegung ist, bedingt durch die Temperaturregelungsprobleme der Maschine (DMA/SDTA 861 mit 40N Maximalkraft) begrenzt auf -40 bis 30°C.

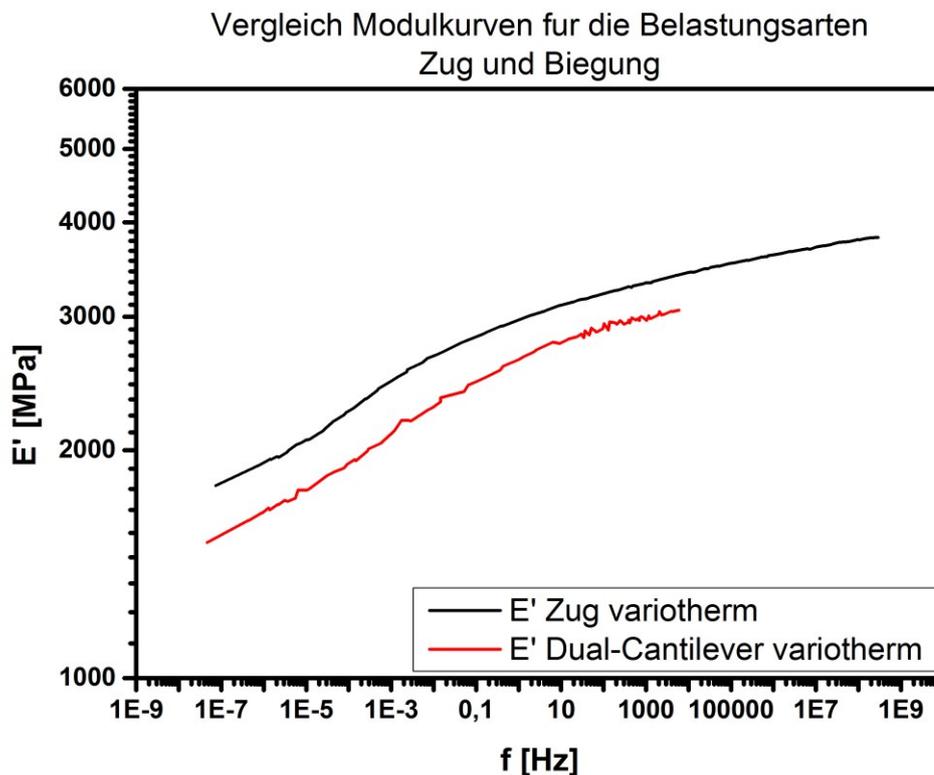


Abb. 67: Vergleich der Modulmasterkurven für PP im Temperaturbereich (für Zug) - 60 bis 30°C und (für Biegung) -40 bis 30°C.

Aus Abbildung 67 ist zu erkennen, dass die Modulmasterkurven für den dargestellten Frequenzbereich ähnliche Verläufe bei unterschiedlichen Modulhöhen aufweisen. Ein Vergleich mittels Schubmodulmasterkurven zeigt, dass sich ebenso der Glasübergang im annähernd selben Frequenzbereich befindet. Daraus lassen sich möglicherweise ähnliche Verschiebungsfaktorverläufe ableiten wie bei den Schubbeanspruchungen. Dieser Vergleich erfolgt in den Abbildungen 68 und 69. Für den Bereich des Glasüberganges zeigen alle Belastungsarten eine gute Übereinstimmung bei den Horizontalverschiebungsfaktorverläufen. Im Speziellen zeigt der Verlauf der Verschiebungsfaktoren für die „Dual-Cantilever“ Belastung keine Abweichung von den restlichen Verläufen.

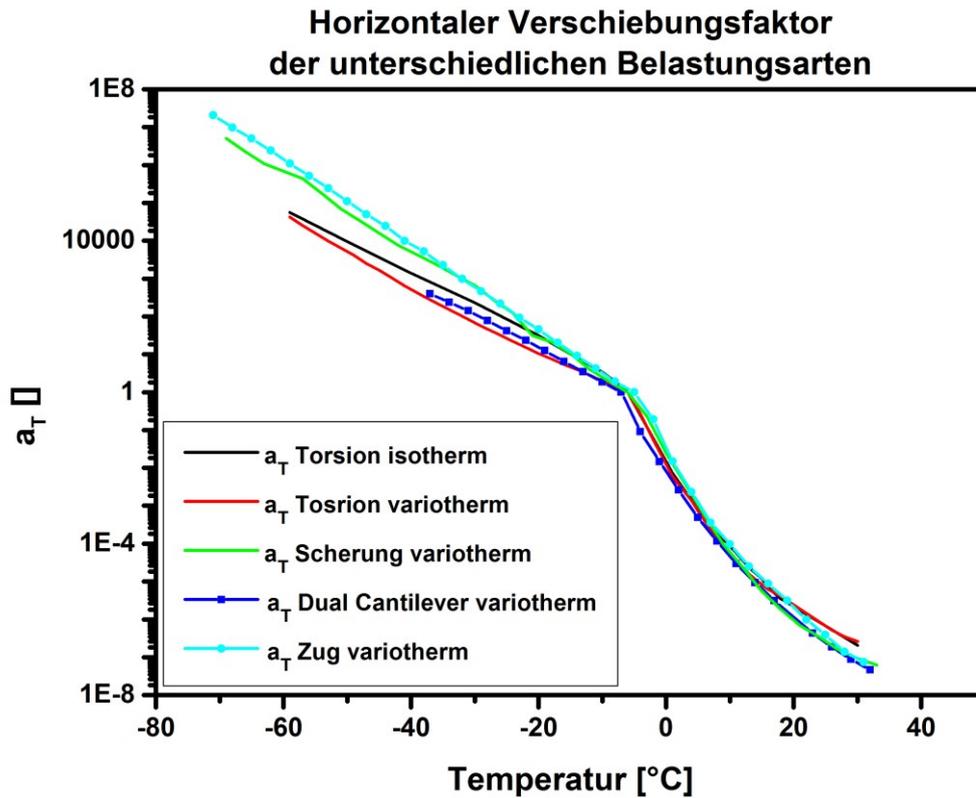


Abb. 68: Vergleich der Verschiebungsfaktoren für PP im Temperaturbereich (für Zug, Scherung, Torsion) -60 bis 30°C und (für Biegung) -40 bis 30°C.

Dies bedeutet, dass im Glasübergang bei PP keine erhöhte Deformation des Probekörpers durch Erweichung auftritt. Die aus den Verläufen ermittelten Kennwerte der Aktivierungsenergie und der WLF-Konstanten besitzen gute Übereinstimmung (siehe Tabelle 11) mit den Werten der zuvor ermittelten Schubbeanspruchungen.

Tab. 11: Vergleich der Parameter nach Arrhenius und WLF für PP.

Belastungsmodus	Methode	Referenztemp. [°C]	Ea [kJ/mol]	C1 []	C2 [°C]
Torsion	Isotherm	-6	97	15,7	45,1
Torsion	Variotherm	-6	94	16,1	45,3
Scherung	Variotherm	-6	111	16,7	48,4
Zug	Variotherm	-5	116	16,8	48,3
Dual-Cantilever	Variotherm	-7	105	16,4	47,4

Die Aktivierungsenergien der Scher-, Zug- und „Dual-Cantilever“ Belastung weisen geringfügig höhere Werte auf als die der Torsion. Grund hierfür könnten die verschiedenen Lasten sein, unter denen die Versuche durchgeführt wurden. Wie zuvor weisen die WLF-Konstanten dieselbe Größenordnung auf wie bei amorphen Polymeren.

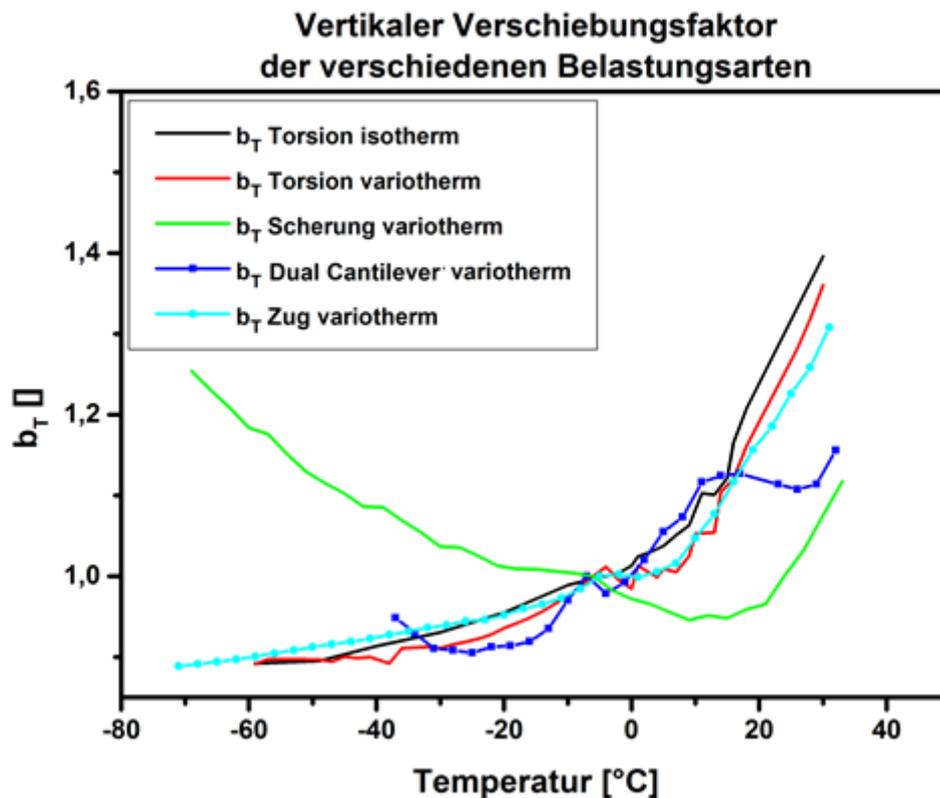


Abb. 69: Vergleich der Vertikalverschiebungsfaktoren für PP im Temperaturbereich -60-30°C.

Die Verläufe des Vertikalverschiebungsfaktors für Zug besitzt gute Übereinstimmung mit denen der Torsion. Lediglich der Vertikalverschiebungsfaktor für die „Dual-Cantilever“ Anordnung weicht von den übrigen Verläufen ab. Als Grund könnte die nicht vorhandene Kompensation der thermischen Ausdehnung durch die beidseitige Einspannung zu nennen sein.

4.3 Auswertung der Zeit-Temperatur-Verschiebung für Polymere Nanocomposites

Zur Herstellung von fünf, mit Schichtsilikat gefüllten, polymeren Nanocompositeformulierungen wurde das PP aus Abschnitt 4.2 herangezogen. Die Ergebnisse der

Zeit-Temperatur-Verschiebungsexperimente wurden mit denen von PP verglichen. Als Beanspruchungsart wurde die reine Scherung auf der DMA/SDTA 861 verwendet. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zu PP betraf den Temperaturbereich der von ca. 30 bis 130°C festgelegt wurde. In diesem Bereich tritt für ein teilkristallines PP die α -Relaxation auf. Welche morphologischen Veränderungen bei diesem Relaxationsprozess auftreten ist noch nicht vollständig geklärt. Es handelt sich jedoch um Bewegungen innerhalb der kristallinen Phase des Materials, die zusätzlich eine Umlagerung der amorphen Phase zur Anpassung bewirkt (Jourdan et al., 1989). Im Zuge der Zeit-Temperatur-Verschiebungsexperimente mit den PNCs soll eine Auswertung der Aktivierungsenergie nach Arrhenius für diese α -Relaxation erfolgen. Des Weiteren soll ein möglicher Einfluss der unterschiedlichen Verarbeitungsparameter aufgezeigt werden.

4.3.1 Schubbeanspruchung

Zu Beginn des Zeit-Temperatur-Verschiebungsexperiments erfolgt eine Verifizierung der benötigten Verschiebungsarten zur Masterung. Die dazu erforderlichen Diagramme sind das CC- und das vGP-Diagramm, welche exemplarisch für ein PNC in Abbildung 70 dargestellt sind. Die Datendarstellung im CC- bzw. vGP-Diagramm erfolgt dabei über den gesamten gemessenen Temperaturbereich von -60 bis 170°C. Da sowohl im CC- als auch im vGP-Diagramm es zu keiner Masterkurvenbildung kommt, erfordert die Masterung neben einer Horizontal- auch eine Vertikalverschiebung. Im nächsten Schritt erfolgt die Masterung der einzelnen Temperatursegmente im vorgegebenen Temperaturbereich. Die Darstellung der resultierenden Masterkurven erfolgt dabei durch den Verlustfaktor, da der Speichermodul die morphologischen Veränderungen der α -Relaxation nur ungenügend darstellt. Abbildung 71 zeigt die frequenzabhängigen Verlustfaktormasterkurven der fünf PNCs. Zu erkennen ist einerseits, dass der maximale Verlustfaktor der PNCs im Bereich der α -Relaxation niedriger ist als bei PP und andererseits, dass das Maximum zu tieferen Frequenzen (höheren Temperaturen) verschoben ist. Das niedrigere Maximum der Verlustfaktoren im α -Relaxationsbereich könnte auf Einflüsse der Schichtsilikate auf die Beweglichkeit der kristallinen Bereiche hindeuten.

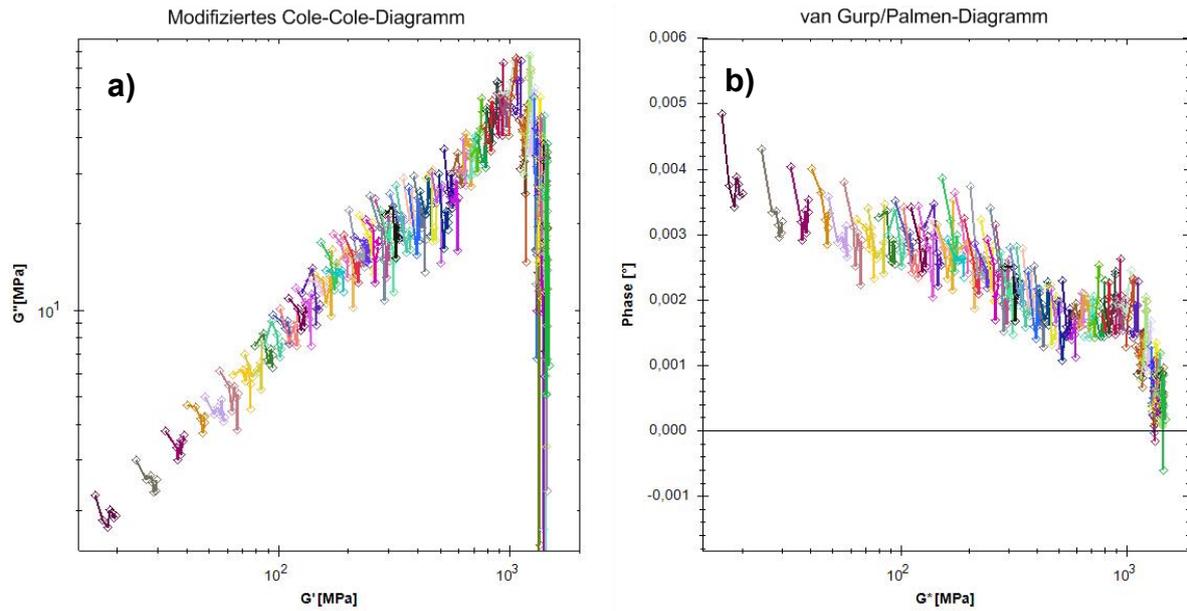


Abb. 70: a) Modifiziertes CC-Diagramm und b) vGP-Diagramm für G3-150 im Temperaturbereich von -60 bis 170°C für Scherbelastung.

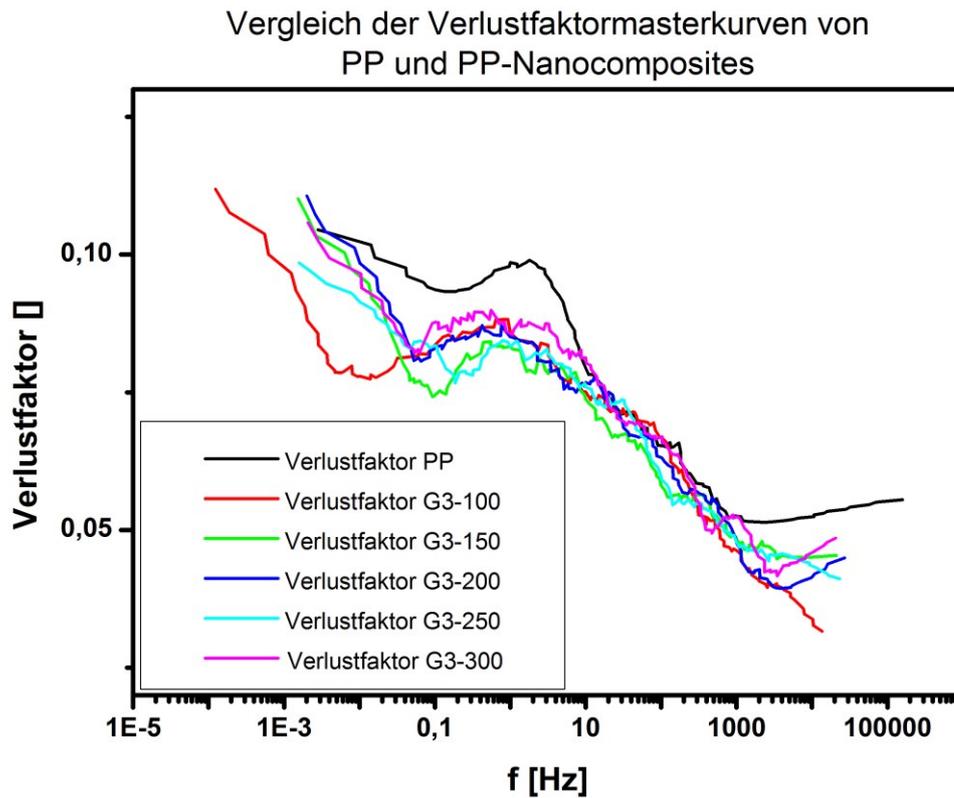


Abb. 71: Frequenzabhängige Verlustfaktorkurven der polymeren Nanocomposites und PP.

Zusätzlich ist die leichte Verschiebung des Verlustfaktormaximums zu niedrigeren Frequenzen ein Anzeichen dafür, dass die Verarbeitungsparameter (Schnecken-drehzahl) Einfluss auf die Verteilung der Schichtsilikate im Polymer haben. Auf eine genauere Analyse dieser Einflüsse wurde aus Zeitgründen in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Die zur Masterung relevanten Verschiebungsfaktorverläufe des Horizontal- und Vertikalverschiebungsfaktor sind in den Abbildungen 72 und 73 dargestellt. Aus den Horizontalverschiebungsfaktorverläufen ist ersichtlich, dass die Steigung von PP und den PNCs sich geringfügig unterscheidet.

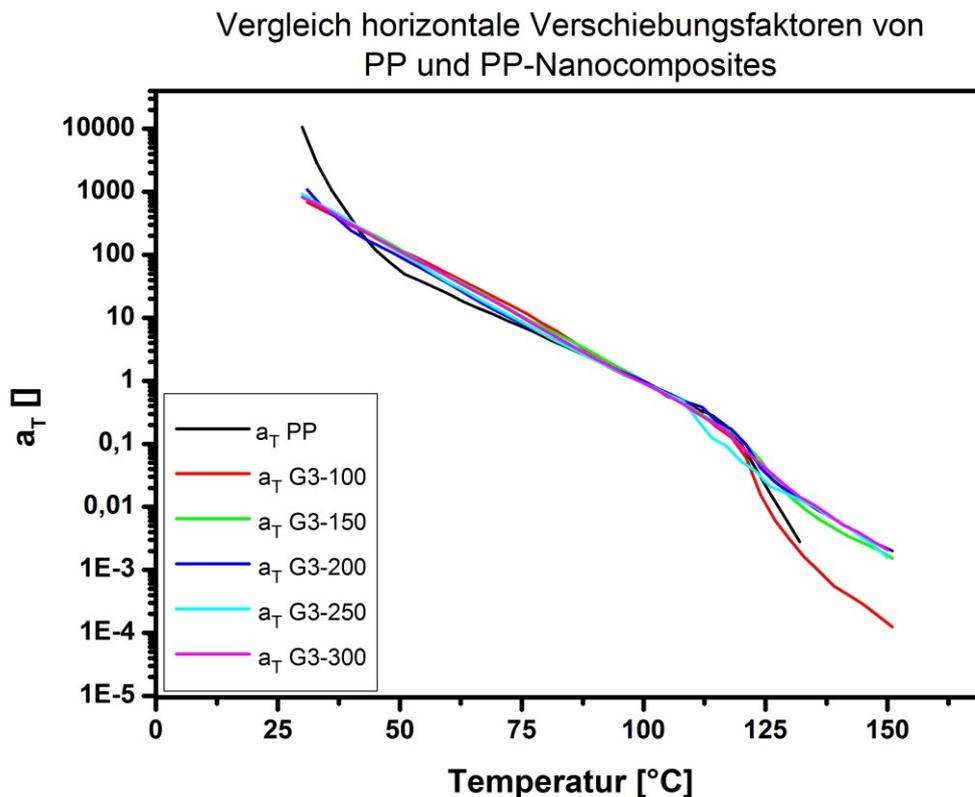


Abb. 72: Horizontalverschiebungsfaktor für PP und fünf polymere Nanocomposites.

Dies lässt den Schluss zu, dass die einzelnen PNCs im Vergleich zu PP unterschiedliche Aktivierungsenergien liefern. Tabelle 12 stellt die ermittelten Werte der Aktivierungsenergien für PP und der PNCs gegenüber.

Tab. 12: Vergleich der Aktivierungsenergien nach Arrhenius für PP und polymere Nanocomposites.

Material	Methode	Referenztemp. [°C]	Ea [kJ/mol]
PP	Variotherm	99	83
G3-100	Variotherm	100	92
G3-150	Variotherm	100	93
G3-200	Variotherm	100	91
G3-250	Variotherm	99	94
G3-300	Variotherm	99	98

Erkennbar ist ein leichter Anstieg der Aktivierungsenergie mit steigender Schnecken-drehzahl. Ursache könnte die durch die erhöhte Schneckendrehzahl hervorgerufene bessere Verteilung der Schichtsilikate und damit verbundene etwaige Änderungen in der Polymerbeweglichkeit sein. Die dargestellte Aktivierungsenergie nach Arrhenius enthält die Energie sämtlicher Bewegungsprozesse im Polymer. Da während des α -Relaxationsprozesses die Bewegungen von amorpher und kristalliner Phase miteinander gekoppelt sind (Jourdan et al., 1989), ist es mit einfachen Mitteln nicht möglich die Energieanteile beider Prozesse zu bestimmen. Dies würde weiterführende Untersuchungen und Berechnungen in Anspruch nehmen.

Die Unterschiede der Vertikalverschiebungsfaktorverläufe zwischen PP und den PNCs beschränken sich auf den Temperaturbereich über 120°C. Da PP einen signifikant anderen Verlauf zeigt als die PNCs, ist zu vermuten, dass die Schichtsilikate auf das Polymerverhalten in diesem Temperaturbereich Einfluss nehmen. Zur Klärung dieses Effektes bedarf es weiterer Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten. Die einzelnen PNC Typen besitzen nur minimale Unterschiede im Vertikalverschiebungsfaktorenverlauf. Lediglich der Verlauf von G3-100 weicht signifikant von den übrigen Typen ab. Ein ersichtlicher Grund dieser Abweichung konnte nicht gefunden werden und bedarf weiterer Eigenschaftsuntersuchungen dieses Typs.

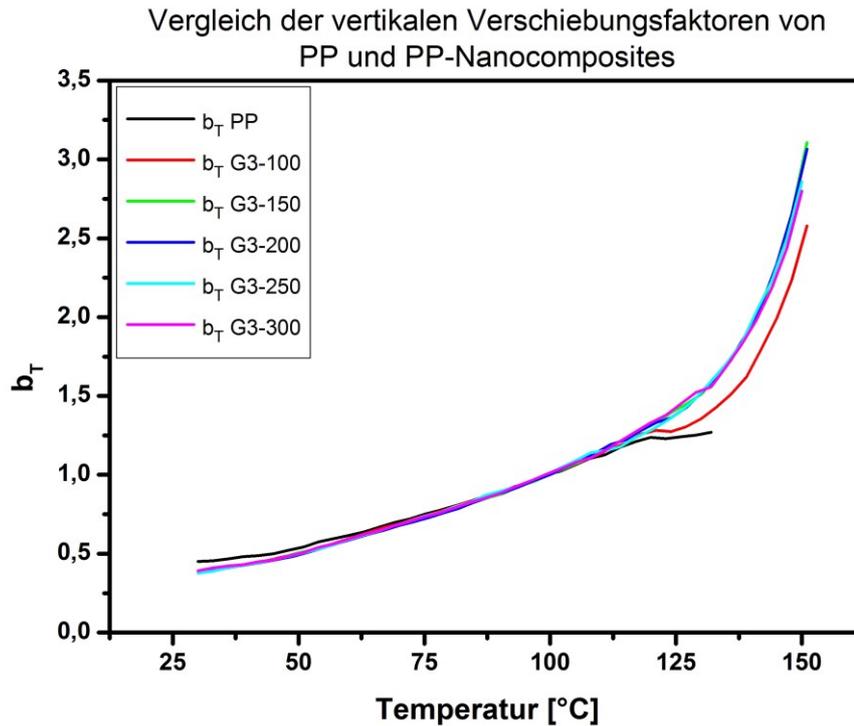


Abb. 73: Vertikalverschiebungsfaktorvergleich von PP und polymeren Nanocomposites.

4.4 TTS+ – Alternative Auswertesoftware der Zeit-Temperatur-Verschiebung

Die Auswertung der Zeit-Temperatur-Verschiebung umfasst im Allgemeinen die Verschiebung isothermer Segmente zu einer frequenzabhängigen Masterkurve (siehe Abschnitt 2.2.1). Die Verschiebung kann mittels Software der Maschinenhersteller oder eigener Software erfolgen. Ein wichtiges Kriterium einer solchen Software stellt die benutzerfreundlichen Anwendung und eine geeignete Daten- und Segmentübersicht während des Verschiebungsprozesses dar. Zusätzlich sollte diese Software auch eine Anwendbarkeitsprüfung der Zeit-Temperatur-Verschiebung beinhalten.

Die vorliegenden Auswertesoftwarepakete der verwendeten Prüfmaschinen, Star Software (DMA/SDTA861 Fa. METTLER) und RSI Orchestrator (RDA700 Fa. Rheometrics) bieten zwar die Möglichkeit der Auswertung einer Zeit-Temperatur-Verschiebung, besitzen jedoch Schwächen bei der Anwenderfreundlichkeit und der Übersicht. Zusätzlich bietet die Star Software keinerlei Auswertemöglichkeiten variothermer Segmente.

Im Zuge dieser Arbeit sollte nun zusätzlich zur Methodenetablierung der Zeit-Temperatur-Verschiebung mittels dynamisch-mechanischer Analyse eine geeignete Auswerte-Software programmiert werden. Diese Software wurde vom Autor TTS+ genannt und in C# programmiert. Sie bietet Möglichkeiten der Anwendbarkeitsanalyse der Zeit-Temperatur-Verschiebung, der Masterkurvenerstellung und der daraus generierten Verschiebungsfaktoren. Als ein weiterer Punkt können die zwei gängigen Anpassungsansätze nach Arrhenius und WLF auf diese Verschiebungsfaktoren angewendet werden. In den folgenden Abschnitten wird eine kurze Anleitung zur Verwendung von TTS+ gegeben.

4.4.1 Oberfläche

Das Hauptfenster (siehe Abbildung 74) besteht aus einer Menü- und Registerleiste mit je vier Einträgen, wobei jedem Register ein eigenes Menü zugeordnet ist (Register und zugehöriges Menü besitzen dieselben Namen). Ein Klick auf einen Menüeintrag lässt zusätzliche Untereinträge sichtbar werden, die die jeweiligen Registerbefehle ausführen. Eine Übersicht der einzelnen Befehle wird in den folgenden Abschnitten gegeben. Am unteren Rand des Hauptfensters befindet sich zusätzlich eine Statusleiste, die Hilfestellungen zu den jeweiligen Aktionen bietet.

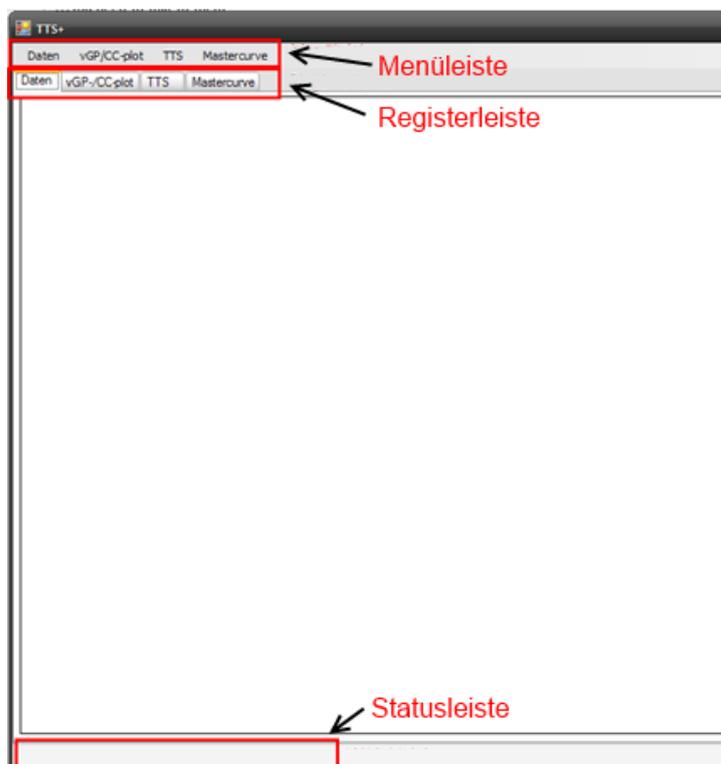


Abb. 74: Hauptfenster von TTS+ mit Menü-, Register- und Statusleiste.

Die Anwendung des Programmes ist so gestaltet, dass der Auswerteweg durch die verfügbaren Befehle vorgegeben ist. Zu Beginn ist zunächst nur das Laden von Daten möglich bevor im zweiten Schritt diese aufgespalten werden können. Die weiteren Schritte umfassen schließlich die Verifizierung und den eigentlichen Temperatursegmentverschiebungsprozess der Zeit-Temperatur-Verschiebung. Die Vorgänge bis zur Verschiebung sind nicht wiederholbar. Dies bedeutet, dass im Falle einer falschen Befehlsauswahl die Daten gelöscht und neu geladen werden müssen. Da diese Schritte jedoch wenig Zeit in Anspruch nehmen, sollte die Dauer des Auswerteprozesses durch ein neu laden der Daten nicht signifikant beeinflusst werden.

4.4.2 Daten einlesen

Dieser Befehl unterstützt das Einlesen von Daten einer dynamisch-mechanischen-Analyse. Grundsätzlich können Datendateien der Star Software (Fa. METTLER) als auch von RSI Orchestrator (Fa. Rheometrics) importiert werden, wobei die jeweiligen Daten zuerst, nach gewissen Richtlinien, exportiert werden müssen (Star Software – Export in tabellarischer Form; RSI Orchestrator – Daten des dargestellten Diagramms als Textdatei exportieren). Ausgeführt wird der Befehl über den Menüeintrag **Daten** → **Hinzufügen**, der daraufhin ein Fenster zur Auswahl der zu importierenden Datendateien angezeigt (siehe Abbildung 75).

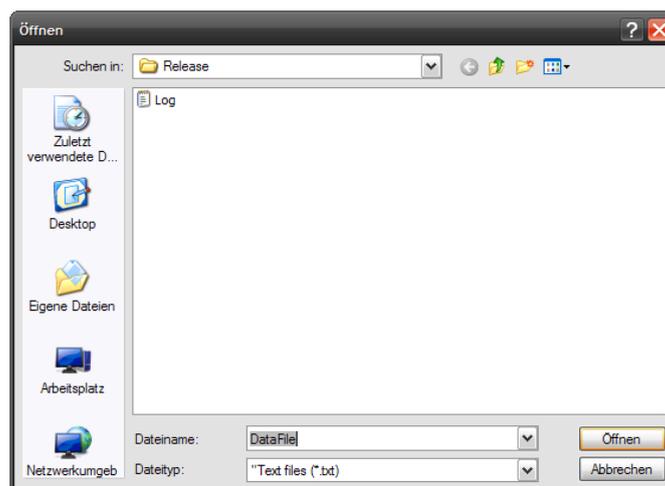


Abb. 75: Öffnen Dialog zum Hinzufügen von Daten.

Die einzelnen Datenfiles sollten als „.txt“ Dateien vorliegen und können mit der Maus selektiert werden (Mehrfachauswahl ist durch Shift/Strg-Taste möglich). Durch einen Klick auf die **Öffnen** Schaltfläche werden die Daten in TTS+ eingelesen. Sollten während des Importes Fehler auftreten so wird dies durch eine Meldung im Hauptfenster angezeigt. Zusätzlich zu den angezeigten Fehlermeldungen werden diese auch in einer Protokolldatei im Hauptverzeichnis von TTS+ mitprotokolliert. Diese Datei mit Namen Log.txt, wird bei jedem Programmstart neu angelegt.

Nach erfolgreichem Import erfolgt eine Darstellung der Daten in tabellarischer Form (siehe Abbildung 76). Die erste Zeile der Tabelle beinhaltet die Bezeichnung und die Einheit der jeweiligen Datenspalte aus der importierten Datendatei. Eine Manipulation der Daten ist im Programm nicht vorgesehen.

Temp[°C]	Freq[Hz]	G''[Pa]	G''[Pa]	G''[Pa]	tan_delta[°]	Phase[°]
50,11	1	1044800000	46262000	1045800000	0,04428	2,535
50,12	1,25892	1049800000	41800000	1050700000	0,03982	2,28
50,1	1,58487	1053500000	40606000	1054300000	0,03854	2,207
50,11	1,99519	1056000000	40110000	1056800000	0,03798	2,175
50,09	2,51178	1056200000	39470000	1056900000	0,03737	2,14
50,09	3,16212	1057600000	38490000	1058300000	0,03639	2,084
50,1	3,98082	1058000000	37340000	1058700000	0,03529	2,021
50,1	5,01152	1058700000	36589000	1059400000	0,03456	1,979
50,07	6,309	1060100000	36443000	1060700000	0,03438	1,969
50,07	7,94252	1060700000	36139000	1061300000	0,03407	1,951
50,09	9,99894	1062100000	37355000	1062800000	0,03517	2,014
50,1	12,5879	1064800000	38230000	1065500000	0,0359	2,056
50,11	15,8471	1068000000	39260000	1068700000	0,03676	2,105
50,11	19,95	1073300000	40503000	1074000000	0,03774	2,161
50,12	25,1154	1078200000	42667000	1079100000	0,03957	2,266
60,15	1	1063400000	39220000	1064100000	0,03688	2,112
60,13	1,25892	1066300000	37762000	1066900000	0,03542	2,028
60,09	1,58487	1069900000	37301000	1070500000	0,03487	1,997
60,12	1,99519	1073100000	36956000	1073800000	0,03444	1,972
60,12	2,51178	1074400000	37394000	1075100000	0,0348	1,993
60,1	3,16212	1078900000	36760000	1079600000	0,03407	1,951
60,13	3,98082	1082900000	36103000	1083500000	0,03334	1,909
60,13	5,01152	1088000000	35608000	1088600000	0,03273	1,874
60,08	6,309	1093600000	35427000	1094200000	0,03239	1,855
60,14	7,94252	1098800000	34886000	1099400000	0,03175	1,818
60,13	9,99894	1104400000	35402000	1105000000	0,03205	1,836

Abb. 76: Darstellung der Daten nach erfolgreichem Import.

4.4.3 Daten aufspalten

Vor der Auswertung einer Zeit-Temperatur-Verschiebung müssen die Daten nach bestimmten Kriterien aufgespalten werden. Zwei Möglichkeiten der Aufspaltung sind in TTS+ verfügbar. Diese umfassen, je nach verwendeter Prüfmethode, einerseits die isotherme Datenaufspaltung über den Befehl **Daten** → **Aufspalten** → **Isotherm** und andererseits die variotherme Datenaufspaltung mittels **Daten** → **Aufspalten** → **Variotherm**. Eine grafische Darstellung der aufgespalteten Daten in tabellarischer Form ist in TTS+ nicht vorgesehen.

4.4.4 Daten löschen

Ein Zurücksetzen des Programmes in den Ausgangszustand wird durch die Befehlsauswahl **Daten** → **Löschen** herbeigeführt. Die Ausführung hat ein Löschen der importierten Daten und eine Zurücksetzung der Diagramme zur Folge.

4.4.5 Cole-Cole-Diagramm und van Gorp/Palmen-Diagramm

Die Verifizierung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips (siehe Abschnitt 2.2.2) erfolgt über das CC- und das vGP-Diagramm und ist nach erfolgreicher Datenaufspaltung über den Befehl **vGP/CC-plot** → **Zeichnen** verfügbar. Durch einen Klick wechselt das Programm in den Reiter „vGP/CC-Diagramm“, in dem zwei Diagramme mit den Daten der einzelnen Temperatursegmente gefüllt werden (siehe Abbildung 77).

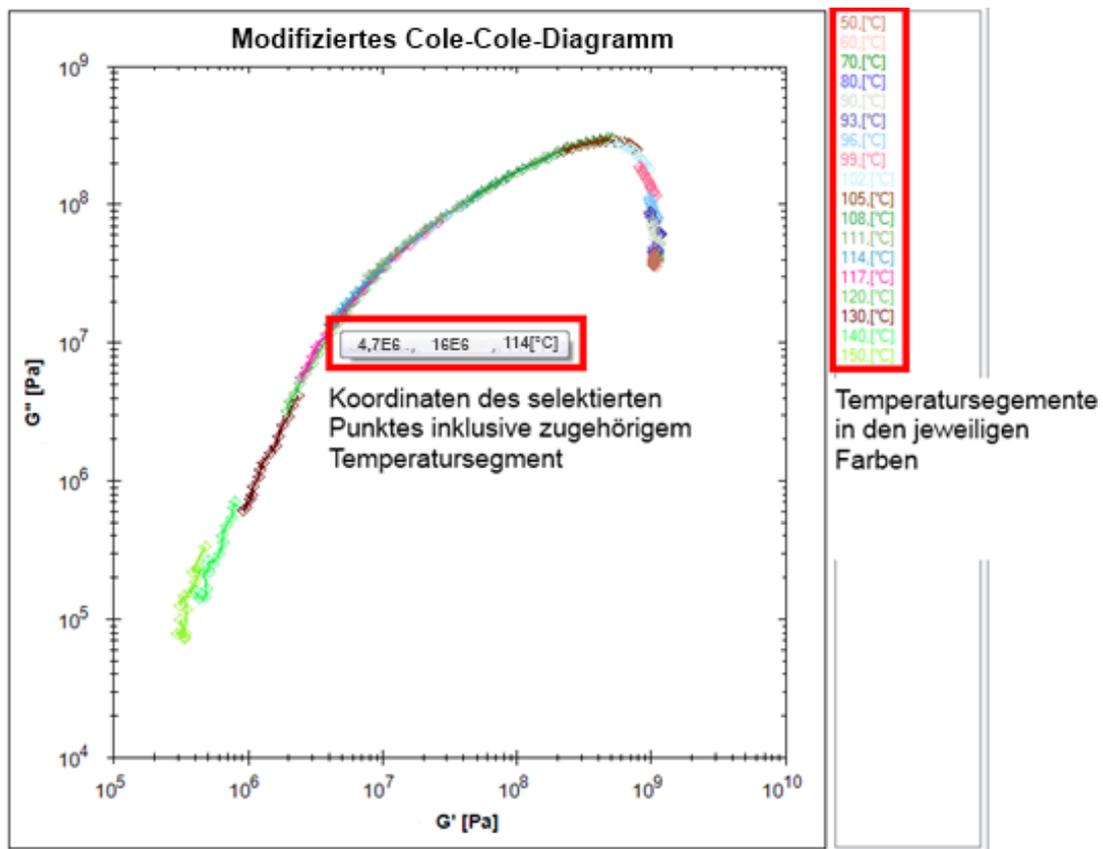


Abb. 77: Darstellung eines modifizierten Cole-Cole-Diagramms mit Koordinatenpunkt und Liste der Temperatursegmente.

Des Weiteren werden auf der rechten Seite des Reiters die einzelnen Temperaturen der Segmente in den jeweiligen Farben aufgelistet (siehe Abbildung 77). Durch die

Bewegung der Maus über einzelne Datenpunkte des Diagramms, erfolgt eine Darstellung der Punktkoordinaten einschließlich des zugehörigen Temperatursegments. Beide Verifizierungsdiagramme bieten die Möglichkeit des Zoomens mittels Musrad und ein Menü welches durch Rechtsklick angezeigt wird. Des Weiteren besteht die Möglichkeit der Achsenverschiebung mittels rechter Strg- und linker Maustaste.

4.4.6 TTS zeichnen und Verschiebungsart festlegen

Durch die Ausführung des Befehls **TTS** → **Zeichnen** werden die aufgespaltenen Temperatursegmente in Abhängigkeit der Prüffrequenz dargestellt. Bevor dies geschieht erscheint ein Auswahlfenster, das eine eventuell benötigte Vertikalverschiebung abfragt (Entscheidung der Vertikalverschiebung siehe Abschnitt 2.2.2). Anschließend erfolgt der Wechsel in das „TTS“ Register. In diesem Register sind die einzelnen Temperatursegmente in Abhängigkeit der Frequenz grafisch dargestellt (siehe Abbildung 78).

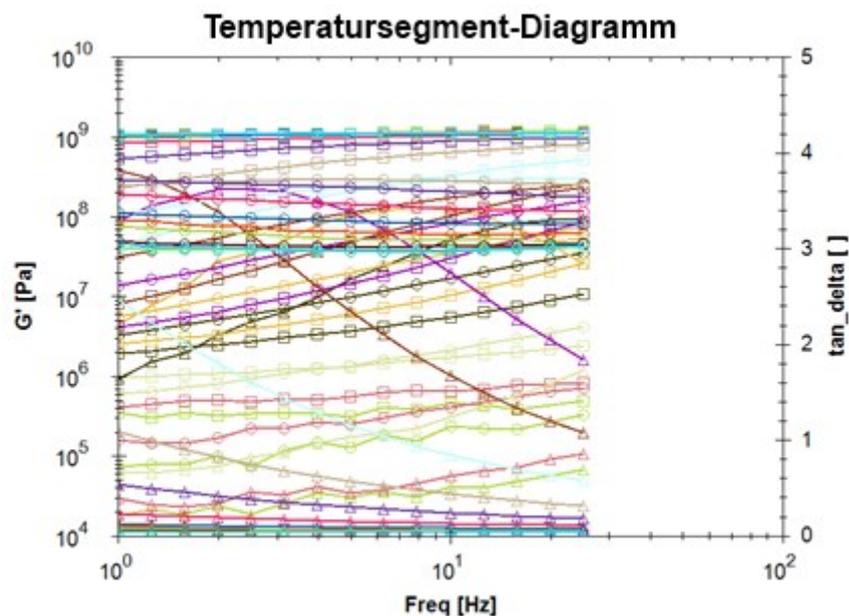


Abb. 78: Darstellung der aufgespaltenen Temperatursegmente in Abhängigkeit der Frequenz.

Auf der rechten Seite des „TTS“ Registers befinden sich die Steuerelemente der Kurvenverschiebung. Diese Elemente sind übersichtlich in einzelne Gruppen zusammengefasst (siehe Abbildung 79).

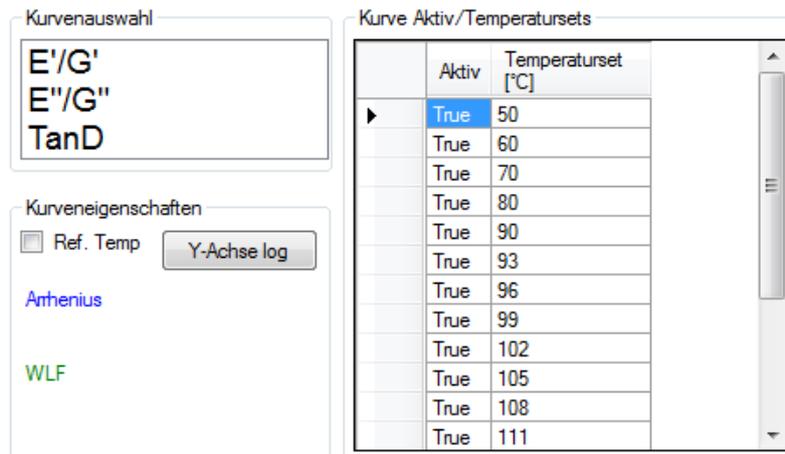


Abb. 79: Kurvenauswahl, Temperatursets und Kurveneigenschaften zur Steuerung der Verschiebung.

Die Gruppierung „Kurvenauswahl“ weist drei auswählbare Einträge auf, mit dessen Hilfe es möglich ist, den jeweiligen Kennwertverlauf gesondert im Diagramm anzeigen zu lassen. „Kurveneigenschaften“ beinhaltet eine Auswahlbox zur Festlegung des Referenztemperatursegments, eine Umschaltung der Y-Achse von logarithmischer in linearer Darstellung (zur Übersichtlichkeitsverbesserung) sowie eine Ausgabe der Anpassungsparameter (Arrhenius-Aktivierungsenergie, C1, C2) nach erfolgreicher Verschiebungsfaktorenanpassung.

Eine weitere Gruppierung, „Kurve aktiv/Temperatursets“, bietet eine Liste der einzelnen Temperatursegmente inklusive Anzeigestatus (aktiv oder inaktiv) des Segments im Kennwertdiagramm. Erfolgt die Deaktivierung eines Segments (Strg + linke Maustaste) so wird dieses im TTS- Diagramm ausgeblendet.

Im rechten unteren Quadranten des „TTS“ Registers befinden sich grafische Darstellungen der Verschiebungsfaktoren für Horizontal- und Vertikalverschiebung (Darstellungen in einer eigenen Registerkarte). Zwei zusätzliche Register zur Auswertung der Verschiebungsfaktoren hinsichtlich Arrhenius- und WLF-Ansatz (siehe Abschnitt 2.2.2) sind ebenfalls verfügbar (siehe Abbildung 80). Weiters wird nach erfolgreicher WLF Anpassung der Verschiebungsfaktoren, die temperaturabhängige Aktivierungsenergie nach WLF im Register „Aktivierungsenergie-WLF“ dargestellt.

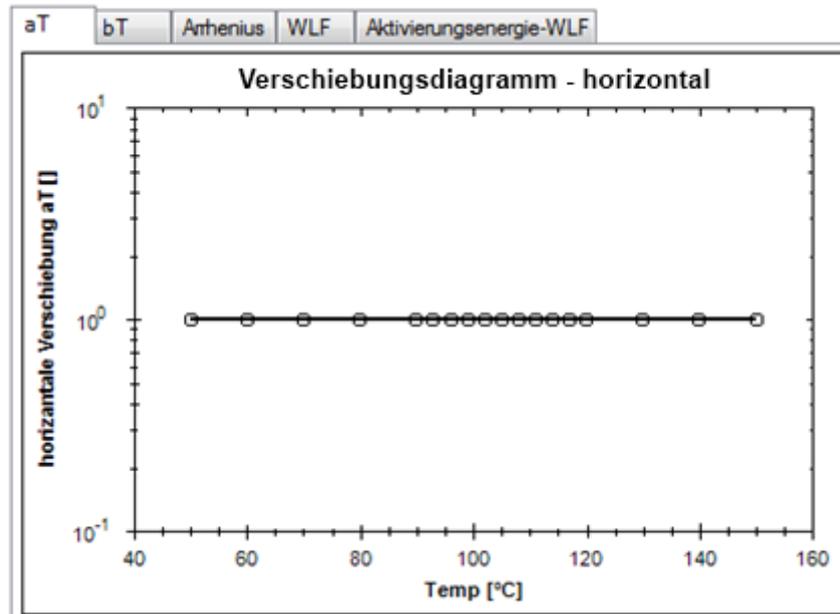


Abb. 80: Darstellung der Verschiebungsfaktoren inklusive Register zur Arrhenius- und WLF-Anpassung.

4.4.7 Manuelle/Automatische Verschiebung

TTS+ bietet die Möglichkeit der automatischen oder manuellen Kurvenverschiebung. Vor der Durchführung ist eine Auswahl der Referenztemperatur oder Referenztemperatursegmentes notwendig. Diese Auswahl erfolgt durch eine Selektierung der gewünschten Referenztemperatur aus der Auswahlliste und anschließender Selektierung der Auswahlbox „Ref Temp“. Anschließend kann die Verschiebung der einzelnen Temperatursegmente durchgeführt werden.

Durch die Auswahl des Befehls **TTS** → **Kurven verschieben** → **Einschalten** wird die manuelle Verschiebung aktiviert; **TTS** → **Kurven verschieben** → **Ausschalten** deaktiviert diese wieder. Die manuelle Verschiebung wird zusätzlich durch eine Nachricht in der Statusleiste (am unteren Bildschirmrand) angezeigt. Nach Aktivierung ist es möglich das jeweilig ausgewählte Temperatursegment mittels Taste ALT Gr und linker Maustaste horizontal (ALT Gr und rechte Maustaste für Vertikalverschiebung) entlang der Frequenzachse/Kennwertachse zu verschieben. Dabei erfolgt die Skalierung der Frequenzachse automatisch. Ebenfalls wird der aktuelle Verschiebungsfaktor (horizontal oder vertikal) im Verschiebungsdiagramm aktualisiert.

Zusätzlich zur manuellen Verschiebung der Temperatursegmente bietet TTS+ die Möglichkeit einer experimentellen automatischen Verschiebung. Diese erfolgt durch Festlegung der Referenztemperatur und anschließender Befehlsauswahl **TTS** → **Kurven verschieben** → **Automatisch**. Die automatische Verschiebung erfolgt dabei mittels eines modifizierten Algorithmus (siehe Abschnitt 2.2.3). Da es sich bei der automatischen Verschiebung um einen experimentellen Algorithmus handelt, kann das Verschiebungsergebnis auch nicht den Erwartungen entsprechen. Falls ein solcher Fall eintreten sollte ist eine zusätzliche manuelle Verschiebung erforderlich. Das Zurücksetzen der Segmente in den Ausgangszustand erfolgt durch Auswahl des Befehls **TTS** → **Verschiebungsfaktoren** → **zurücksetzen**.

4.4.8 Arrhenius- und WLF-Anpassung der Verschiebungsfaktoren

Nach erfolgreicher Temperatursegmentverschiebung kann der Kennwertverlauf der Verschiebungsfaktoren durch die Ansätze nach Arrhenius und WLF angenähert werden. Eine Anpassung an den Arrhenius-Ansatz erfolgt durch Auswahl des Befehls **TTS** → **Verschiebungsfaktoren** → **Arrhenius-Fit**. Anschließend werden die Daten im Arrhenius-Diagramm dargestellt. Eine Meldung in der Statusleiste fordert anschließend dazu auf, einen Bereich im Arrhenius-Diagramm zur Auswertung zu selektieren (mittels linker Maustaste). Dieser Bereich sollte die anzupassenden Verschiebungsfaktoren beinhalten. Ein weiteres Kriterium ist die Lage der Referenztemperatur (durch die 0 auf der X-Achse dargestellt), die sich innerhalb der Auswahl befinden muss. Nach erfolgreicher Auswahl erfolgt die Darstellung der Ausgleichsgeraden im Diagramm und der errechneten Aktivierungsenergie im Bereich Kurveneigenschaften (siehe Abbildung 81). Um eine Verschiebungsfaktoranpassung mittels WLF-Ansatz durchzuführen, muss der Befehl **TTS** → **Verschiebungsfaktoren** → **WLF-Fit** ausgewählt werden. Anschließend erfolgt die Datendarstellung im WLF-Diagramm. Eine Meldung in der Statusleiste fordert anschließend dazu auf, den Auswertebereich im WLF-Diagramm zu selektieren (mittels linker Maustaste). Dieser Bereich sollte anzupassende Verschiebungsfaktoren beinhalten. Wie bei der Datenanpassung nach Arrhenius muss sich die Referenztemperatur (durch die 0 auf der X-Achse dargestellt) innerhalb des ausgewählten Bereiches befinden.

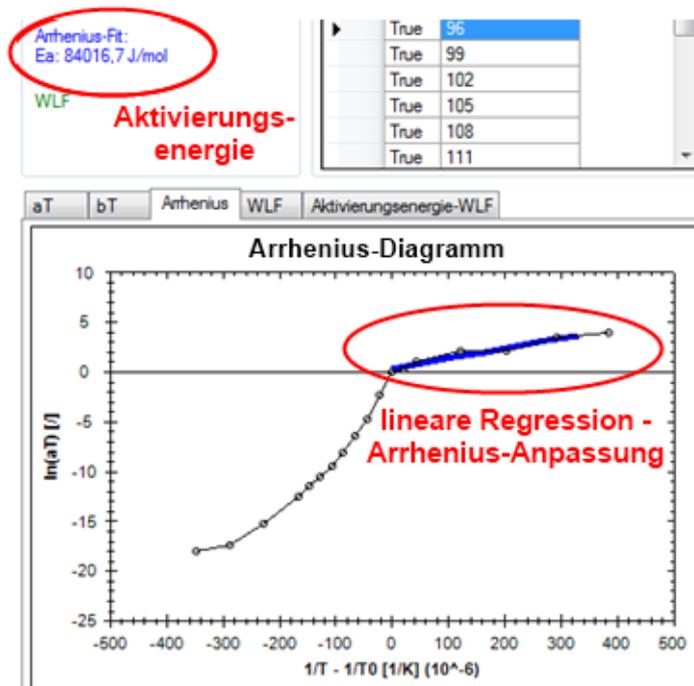


Abb. 81: Darstellung der Verschiebungsfaktoren inklusive Arrhenius-Anpassung und Aktivierungsenergie.

Nach erfolgreicher Auswahl erfolgt die Darstellung der Regression im Diagramm inklusive WLF-Konstanten im Bereich Kurveneigenschaften (siehe Abbildung 82).

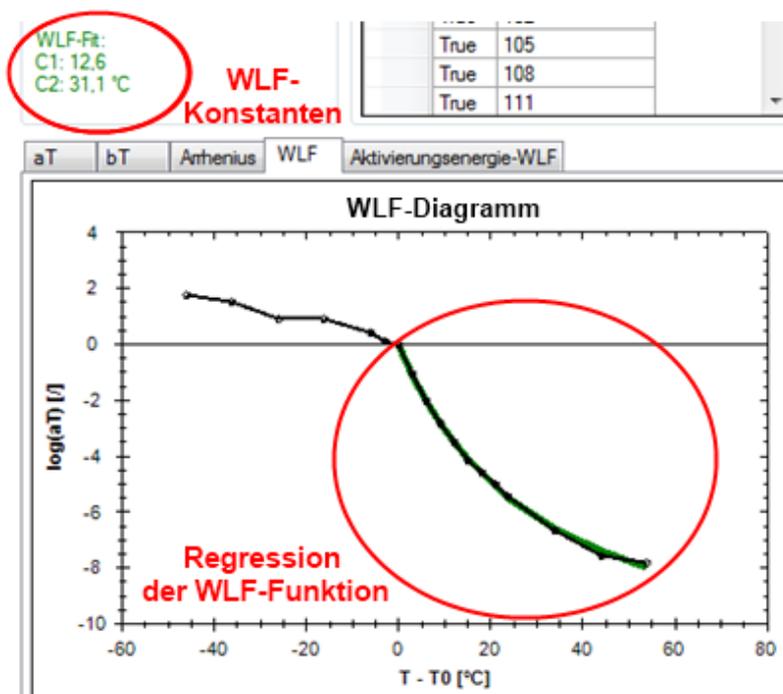


Abb. 82: Darstellung der Verschiebungsfaktoren inklusive WLF-Anpassung und WLF-Konstanten.

Zusätzlich wird nach erfolgreicher WLF-Anpassung, die temperaturabhängige Aktivierungsenergie nach dem WLF Konzept im Register Aktivierungsenergie-WLF dargestellt (siehe Abbildung 83).

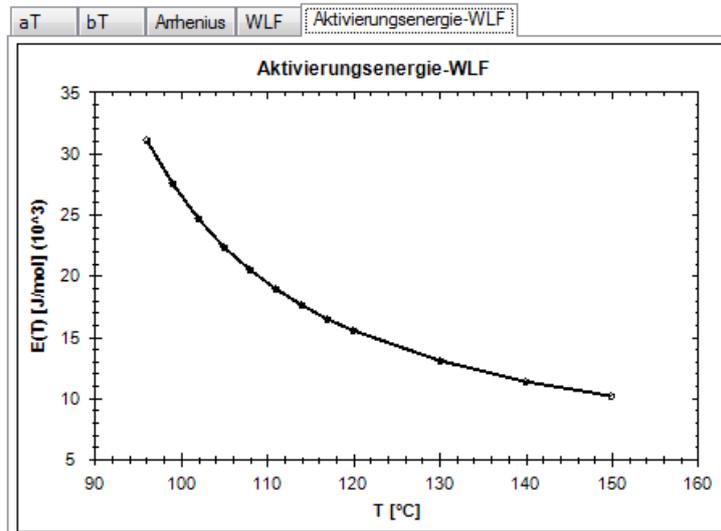


Abb. 83: Darstellung der temperaturabhängigen Aktivierungsenergie nach WLF.

4.4.9 Masterkurve erstellen und exportieren

Nach Verschiebung der einzelnen Temperatursegmente kann eine Masterkurve erzeugt werden. Diese wird nach Auswahl des Befehls **Mastercurve** → **Erzeugen** im Register „Mastercurve“ dargestellt und umfasst die Kennwertverläufe des Speichermoduls und des Verlustfaktors (siehe Abbildung 84).

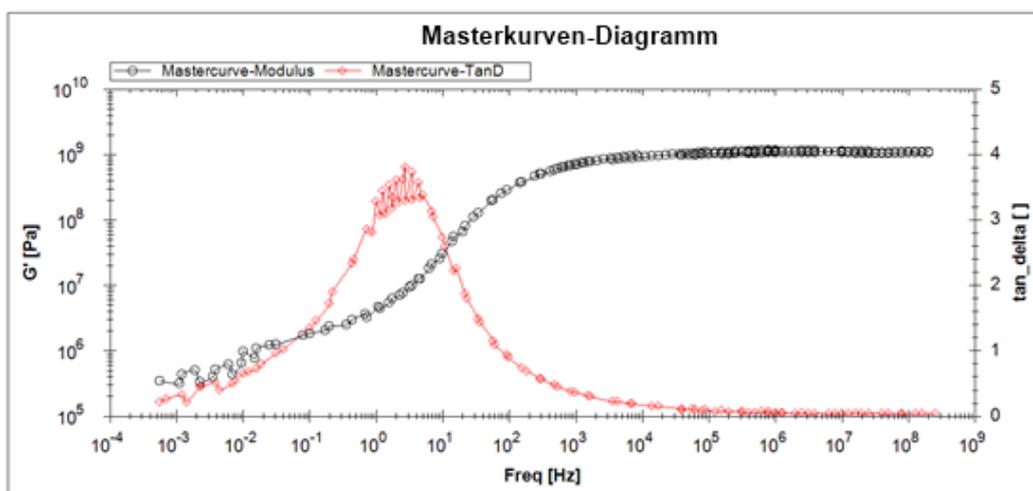


Abb. 84: Darstellung der Masterkurven für die Speichermodul und Verlustfaktor Kennwertverläufe.

Zusätzlich können die Daten der Masterkurven durch den Befehl **Mastercurve** → **Exportieren** in eine Textdatei geschrieben werden. Des Weiteren werden die Verschiebungsfaktoren und die Parameter von WLF- und Arrhenius-Ansatz mitexportiert.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Zeit-Temperatur-Verschiebung bietet eine adäquate Methode, um den limitierten Frequenzbereich der dynamisch-mechanischen Analyse zu erweitern. Im Zuge dieser Arbeit erfolgte die Methodenetablierung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips mittels dynamisch-mechanischer Analyse am Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe. Zusätzlich wurde dargelegt, dass das Prinzip der Zeit-Temperatur-Verschiebung nicht nur auf die häufig in der Literatur gefundenen Schubbelastungen begrenzt ist, sondern auch auf Normalbeanspruchungen angewendet werden kann. Dies wurde vergleichend auf zwei unterschiedlichen Maschinentypen durchgeführt. Als weiteren Punkt erfolgte die Entwicklung einer alternativen Methodik zur Datenermittlung einer Zeit-Temperatur-Verschiebung. Die gängige Methodik mit isothermen Segmenten, bei denen eine Frequenzvariation erfolgt, wurde ersetzt durch eine variotherme Methodik mit kontinuierlicher Frequenzmessung. Zur Anwendbarkeitsverifizierung erfolgte der Vergleich zwischen Masterkurven aus isotherm und variotherm ermittelten Versuchsdaten. Zusätzlich zeigten die aus den Verschiebungsfaktorverläufen ermittelten Kennwerte nach Arrhenius- und WLF-Konzept gute Übereinstimmung. Ein weiterer wichtiger Punkt war der Vergleich eines amorphen und eines teilkristallinen Polymers. Während das amorphe Polymer ein (mittels modifiziertem CC- und vGP-Diagramm) thermorheologisch einfaches Materialverhalten zeigte, erwies sich das teilkristalline Polymer als thermorheologisch komplex. Somit stellte die zusätzlich benötigte Vertikalverschiebung und das damit einhergehende zweidimensionale Verschiebungsproblem den Unterschied der beiden Polymere dar. Dieses Problem konnte mittels Temperatursegmentverschiebung des Verlustfaktors umgangen werden. Die Herstellung polymerer Nanocomposites erfolgte durch Einarbeitung von Schichtsilikaten in das teilkristalline Polymer, die im Bereich der α -Relaxation einer Masterung mit Aktivierungsenergieauswertung unterzogen wurden. Die ausgewertete Aktivierungsenergie zeigte eine leichte Verarbeitungsparameterabhängigkeit, die jedoch nicht weiter ausgewertet wurde. Des Weiteren erfolgte die Entwicklung eines Auswerteprogrammes für Zeit-Temperatur-Verschiebungsversuche mittels dynamisch-mechanischer Analyse. Dieses Programm erlaubte die Auswertung nach der isothermen Methodik als auch der variothermen Methodik und bietet zusätzlich die Möglichkeit einer experimentellen Art der automatischen Temperatursegment-

verschiebung. Neben der Erarbeitung der Anwendbarkeit der Zeit-Temperaturverschiebung bei amorphen Polymeren und dem Vergleich der Parameter nach Arrhenius und WLF, die gute Übereinstimmung mit Literaturwerten lieferten, warf diese Arbeit auch einige Fragen auf die Klärungsbedarf benötigen. So erfordert einerseits die Parametrisierung zur Datenermittlung mittels variothermer Methodik noch einiges an Feinschliff und andererseits ist noch ungeklärt mit welchen physikalischen Veränderungen die Vertikalverschiebung bei dem geprüften teilkristallinen Material zu definieren ist. Ebenfalls war eine nähere Betrachtung der Aktivierungsenergie der α -Relaxation nicht möglich, da die Beweglichkeit der kristallinen Phase mit Bewegung der amorphen Phase einhergeht und die Aktivierungsenergie die Beweglichkeit des gesamten Systems widerspiegelt. Diese Tatsache erfordert weiterführende Untersuchungen der Aktivierungsenergieanteile der unterschiedlichen Phasen.

Die Methodik der Zeit-Temperatur-Verschiebung mittels dynamisch-mechanischer Analyse stellt einen möglichen Einstiegspunkt in die linear-viskoelastische Materialtheorie dar. Durch die mathematische Formulierung des linear-viskoelastischen Materialgesetzes ist eine theoretische Umrechenbarkeit von Kennwertverläufen möglich. Die dabei umrechenbaren Verläufe umfassen die der Kriech- und Relaxationskurven sowie der Relaxations- und Retardationspektren und bieten somit eine umfassende Möglichkeit der Werkstoffcharakterisierung. Als Zusatz zur mechanischen Werkstoffcharakterisierung mittels linear-viskoelastischen Materialgesetzes bieten die darin beinhalteten Relaxationszeitspektren die Möglichkeit der Errechnung von Molmassenverteilungen. Die Masterung des teilkristallinen PPs erforderte die Verwendung von Vertikalverschiebungsfaktoren, dessen physikalische Bedeutung außerhalb des Schmelzezustands amorpher Polymere noch nicht vollständig geklärt wurde. Ebenso ist der Einfluss der Vertikalverschiebung auf die Beweglichkeit der Polymerketten und die damit verbundene Aktivierungsenergie vollständig ungeklärt. Die Korrelierung dieses Vertikalverschiebungsfaktors mit physikalischen Vorgängen im Material stellt einen weiteren möglichen experimentellen Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen dar.

6 Literatur

Bae, J. E., Cho, K. S., Seo, K. H., Kang, D. G. (2011). Korean-Australian Rheology Journal **23**, 81.

Bischoff, J., Catsiff, E., Tobolsky, A. V. (1952). Journal of Applied Physics **74**, 3378.

Böge, A. (2011) „Technische Mechanik“, Vieweg + Teubner, Wiesbaden.

Bower, D. I. (2002) „An Introduction to Polymer Physics, Cambridge University Press, New York.

Bradac, C., Consolati, G., Quasso, F. (2009). European Polymer Journal **45**, 3010.

Bueche, F. (1953). The Journal of Chemical Physics **21**, 1850.

Cho, K. S. (2009). Korean-Australian Rheology Journal **21**, 13.

Cho, K. S., Bae, J. E. (2011). Korean-Australian Rheology Journal **23**, 49.

Cole, K. S. (1932). The Journal of General Physiology **15**, 641.

Cole, K. S., Cole, R. S. (1941). The Journal of Chemical Physics **9**, 341.

Dealy, J., Plazek, D. J. (2009). Rheological Bulletin **78**, 16.

Dienes, G. J. (1953). Journal of Applied Physics **24**, 779.

Doi, M. (1996) „Introduction to Polymer Physics, Oxford University Press, Oxford.

Drozdov, A. D. (2010). Mechanics Research Communications **37**, 690.

Ehrenstein, G. W. (2011) „Polymer Werkstoffe“, Hanser Verlag, München.

Ehrenstein, G. W., Riedel, G., Trawiel, P. (2003) „Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen“, Hanser Verlag, München.

Ferry, J. D. (1980) „Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley-Interscience, New York.

Feuchter, M. (2011) „Mikrostrukturoptimierung und Struktureigenschaftsbeziehungen von thermoplastischen Nanokompositen“, Dissertation, Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, Österreich.

Friedrich, C., Loy, R. J., Anderssen, R. S. (2009). Rheological Acta **48**, 151.

- Gausepohl, H., Gellert, R., Becker, G. W., Braun, D.* (1996) „Polystyrol, Hanser Verlag, München.
- Göhler, J.* (2010) „Das dreidimensionale viskoelastische Stoffverhalten im großen Temperatur- und Zeitbereich am Beispiel eines in der automobilen Aufbau- und Verbindungstechnik verwendeten Epoxidharzklebstoffs“, Dissertation, Fakultät Maschinenwesen, Technische Universität Dresden, Deutschland.
- Grambow, A.* (2002) „Bestimmung der Materialparameter gefüllter Elastomere in Abhängigkeit von Zeit, Temperatur und Beanspruchungszustand“, Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen, Technische Hochschule Aachen, Deutschland.
- Grellmann, W., Seidler, S.* (2011) „Kunststoffprüfung“, Hanser Verlag, München.
- Guedes, R. M.* (2011). *Polymer Testing* **30**, 294.
- Haghtalab, A., Sodeifian, G.* (2002). *Iranian Polymer Journal* **11**, 107.
- Halasa, A. F., Francik, W. P.* (2005). *Polymer Engineering and Science* **46**, 4152.
- Han, C. D., Kim, J. K.* (1993). *Polymer Testing* **34**, 2533.
- Harrel, E. R., Nakajima, N.* (1984). *Journal of Applied Polymer Science* **29**, 995.
- Hasegawa, N., Okamoto, H., Kawasumi, M., Kato, M., Tsukigase, A., Usuki, A.* (2000). *Macromolecular Materials and Engineering* **280-281**, 76.
- Heymans, N.* (2003). *Signal Processing* **83**, 2345.
- Jourdan, C., Cavaille, J. Y., Perez, J.* (1989). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **27**, 2361.
- Keuerleber, M.* (2006) „Bestimmung des Elastizitätsmoduls von Kunststoffen bei hohen Dehnraten am Beispiel von PP“, Dissertation, Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde, Universität Stuttgart, Deutschland.
- Kumar, S. E., Das, C. K., Banik, K., Mennig, G.* (2007). *Composites Science and Technology* **67**, 1202.
- Li, R.* (2000). *Materials Science and Engineering* **278**, 36.
- Macaúbas, P. H. P., Demarquette, N. R.* (2002). *Polymer Engineering and Science* **42**, 1509.

- Menard, K. P.* (1999) „Dynamic Mechanical Analysis - A practical Introduction”, CRC Press, Boca Raton.
- Menczel, J. D., Prime, B. R., Prime, R. B.* (2009) „Thermal Analysis of Polymers Fundamentals and Applications”, Wiley-Interscience, Hoboken.
- Nakada, M., Myano, Y., Cai, H., Kasamori, M.* (2011). *Mechanics of Time-Dependent Materials* **15**, 309.
- Ngai, K. L., Plazek, D. J.* (1986). *Journal of Polymer Science* **24**, 619.
- Nielsen, L. E., Landel, R. F.* (1994) „Mechanical Properties of Polymers and Composites”, Marcel Dekker Inc., New York.
- Parot, J. M., Duperray, B.* (2007). *Mechanics of Materials* **39**, 419.
- Pilz, G.* (2001) „Viskoelastische Eigenschaften Polymerer Werkstoffe für Rohranwendung“, Dissertation, Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, Österreich.
- Plazek, D. J.* (1996). *Journal of Rheology* **40**, 987.
- Plazek, D. J.* (1980). *Polymer Journal* **12**, 43.
- Romankiewicz, A., Sterzynski, T., Brostow, W.* (2004). *Polymer International* **53**, 2086.
- Rubinstein, M., Colby, R. H.* (2003) „Polymer Physics”, Oxford University Press, Oxford.
- Schellenberg, J.* (2010) „Syndiotactic Polystyrene Synthesis, Characterization, Processing and Application, Wiley-Interscience, Hoboken.
- Schwarzl, F. R.* (1990) „Polymermechanik“, Springer Verlag, Berlin.
- Schwarzl, F. R., Zahradnik, F.* (1980). *Rheological Acta* **19**, 137.
- Simon, S. L., Sobieski, J. W., Plazek, D. J.* (2001). *Polymer Engineering and Science* **42**, 2555.
- Sokolov, A. P., Hayashi, Y.* (2007). *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 3838.
- Sperling, L. H.* (2006) „Introduction to Physical Polymer Science“, Wiley-Interscience, Hoboken.
- Starkova, O., Aniskevich, A.* (2009). *Journal of Applied Polymer Science* **114**, 341.

Starkova, O., Aniskevich, A. (2007). *Mechanics of Time-Dependent Materials* **11**, 111.

Trinkle, S., Friedrich, C. (2001). *Rheological Acta* **40**, 322.

Trinkle, S., Walter, P., Friedrich, C. (2002). *Rheological Acta* **41**, 103.

Tripathi, D. (2002) „Practical Guide to Polypropylene“, Rapa Technology Limited, Shawbury.

van Gorp, M., Palmen, J. (1998). *Rheological Bulletin* **67**, 5.

Ward, I. M., Sweeney, J. () „An introduction to the mechanical properties of solid polymers“, Wiley-Interscience, Chichester.

Williams, M. L., Landel, R. F., Ferry, J. D. (1955). *Journal of the American Chemical Society* **77**, 3701.

Winter, H. H. (1997). *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanic* **68**, 225.

Wunderlich, B. (2005) „Thermal Analysis of Polymeric Materials“, Springer Verlag, Heidelberg.