



Projektvorhaben:

**Entwicklung einer wirtschaftlichen Methode zur zeitraffenden
Bewertung des Kriechverhaltens von Kunststoffen auf Basis
der registrierenden Makroeindringprüfung mit Prüfkörper-
temperierung**

Abschlussbericht zum Projekt

Berichtszeitraum: 07.11.2013 – 31.03.2015



Bankverbindung

Commerzbank Merseburg
IBAN: DE 0380 0800 0008 1163 0100
BIC/SWIFT: DRES DE FF 800
HRB-Nr. 213391
Amtsgericht Stendal
USt-IdNr. DE 213194336

Geschäftsführung

Prof. Dr. Wolfgang Grellmann
Prof. Dr. Beate Langer

Postanschrift

Polymer Service GmbH Merseburg
Eberhard-Leibnitz-Str. 2
06217 Merseburg

Lieferanschrift

Polymer Service GmbH Merseburg
Rudolf-Bahro-Str. 14
(Geb. 131, südl. Eingang)
06217 Merseburg

Kurzbezeichnung: Kriechverhalten Kunststoffe

Zuwendungsbescheid-Nr.: 1304/00103

Objektnummer: 6060258304

Antragsteller: Polymer Service GmbH Merseburg

Prof. Dr. rer. nat. habil. Wolfgang Grellmann

Eberhard-Leibnitz-Straße 2

06217 Merseburg

Tel.: 03461 46 2777, Fax.: 03461 46 2592

E-Mail: wolfgang.grellmann@psm-merseburg.de

Projektbearbeiter: Dr.-Ing. Andrea Monami (ab 01.01.2014)

Dipl.-Ing. Sven Borrek † (07.11.2013 – 18.02.2015)

Prof. Dr.-Ing. Ines Kotter (ab 01.04.2014)

Dipl.-Ing. Stephan Arndt (ab 01.04.2014)

Kooperationspartner: Zwick/Roell GmbH & Co. KG, Ulm

Anmerkungen:

- (1) Die Polymer Service GmbH Merseburg (PSM) hatte bis zum 31.10.2014 den Status eines An-Instituts an der Martin-Luther-Universität und ab dem 01.11.2014 den Status eines An-Instituts an der Hochschule Merseburg. Die juristische und wirtschaftliche Selbstständigkeit des Unternehmens wurde dadurch in keiner Weise beeinflusst. Damit war lediglich eine Änderung der E-Mail-Adressen verbunden (nun: wolfgang.grellmann@psm-merseburg.de).
- (2) Die am 01.11.2014 durchgeführte Adressänderung von „Geuser Straße, Geb. 131“ in „Eberhard-Leibnitz-Straße 2“ war nicht mit einem Standortwechsel des Unternehmens verbunden.
- (3) Der Projektmitarbeiter Dipl.-Ing. Sven Borrek ist am 18.02.2015 verstorben.

Gliederung

1	EINLEITUNG.....	5
2	ZUSAMMENFASSUNG DER ARBEITEN AUS DEN ARBEITSPAKETEN	5
2.1	Arbeitspaket 1 – Vorarbeiten	5
2.2	Arbeitspaket 2 – Polymerphysikalische Interpretation von Korrelationen zwischen der Makrohärte und den aus Zug- bzw. Druckversuchen ermittelten Werten von Streckspannung und Elastizitätsmodul für ausgewählte Kunststoffe in Abhängigkeit von der Temperatur	5
3	ARBEITSPAKET 3 – WEITERENTWICKLUNG DER TEMPERATURREGELUNG ZUR STUFENWEISEN TEMPERATURERHÖHUNG IM MAKROEINDRINGVERSUCH.....	9
3.1	Weiterentwicklung der Temperaturregelung zur stufenweisen Temperaturerhöhung.....	9
3.2	Anpassung der Datenaufzeichnungsrate (logarithmische Datenerfassung).....	10
3.3	Weiterentwicklung der Software zur Realisierung zyklischer Versuche	10
4	ARBEITSPAKET 4 – ENTWICKLUNG EINES VERFAHRENS ZUR CHARAKTERISIERUNG DES LANGZEITVERHALTENS VON KUNSTSTOFFEN MITTELS ZEITRAFFENDER PRÜFMETHODEN UNTER EINWIRKUNG EINES EINDRINGKÖRPERS	11
4.1	Entwicklung eines einfachen und zeitraffenden sowie materialeffizienten Verfahrens zur Charakterisierung des Langzeitverhaltens von Kunststoffen	11
4.2	Durchführung registrierender Makroeindringprüfungen in Abhängigkeit VON der Prüftemperatur	11
4.3	Vergleichende Untersuchungen mittels Langzeitkriechversuchen im uniaxialen Zugversuch	14
4.4	Anpassung und Validierung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsgesetzes und der Stepped –Isothermal-Methode (SIM) an die spezifischen Bedingungen der registrierenden Makroeindringprüfeinrichtung	16
4.5	Konstruktion von Masterkurven mit den Parametern Zeit und Temperatur	17
4.6	Auswahl der am besten geeigneten Mess- und Auswertemethode für die registrierende Makroeindringprüfeinrichtung	18
5	METHODEN ZUR BEWERTUNG DES EINFLUSSES DER ALTERUNG AUF DIE KORRELATION ZWISCHEN MAKROHÄRTE UND STRECKSPANNUNG BZW. ELASTIZITÄTSMODUL.....	19
5.1	Untersuchung und werkstoffphysikalische Interpretation des Einflusses der physikochemischen Alterung auf die Korrelation zwischen den Makrohärteknennwerten und den im Druck- bzw. Zugversuch ermittelten mechanischen Kennwerten.....	19
5.2	Thermische Beanspruchung bzw. UV-Strahlung in Schnellbewitterungsanlagen.....	21
5.3	Verfolgung und Dokumentation der chemischen Veränderung während der Auslagerung mittels FTIR und DSC-Untersuchungen.....	21

5.4 Erfassung eventueller Farbänderungen während der Bewitterung mittels Farbmessungen mit dem Farbmessgerät iColor 7 von der Firma X-rite und Vergleich mit den Daten aus FTIR- und DSC-Untersuchungen	27
5.5 Ermittlung der mechanischen Kennwerte im Druck- bzw. Zugversuch sowie mittels der registrierenden Makroeindringprüfeinrichtung.....	29
5.6 Parametrisierung der Alterung in den allgemeinen Zusammenhängen aus AP2	34
6 VERÖFFENTLICHUNGEN	36

1 Einleitung

Das vorliegende Projekt verfolgt das Ziel der Entwicklung einer wirtschaftlichen Methode zur zeitraffenden Bewertung des Retardationsverhaltens polymerer Werkstoffe auf Basis der registrierenden Makroeindringprüfung mit Prüfkörpertemperierung. Hierbei sollen Ansätze der *Stepped-Isothermal-Methode* (SIM) angewandt werden, um das Retardationsverhalten von ausgewählten polymeren Werkstoffen zu bewerten und mittels Kurzzeituntersuchungen das Langzeitverhalten zu beschreiben. Für dieses Vorhaben müssen am vorhandenen *registrierenden Makroeindringprüfsystem mit Prüfkörpertemperierung* Anpassungen und Erweiterungen an der Hard- und Software vorgenommen werden, welche in Zusammenarbeit mit dem Kooperationspartner Zwick/Roell GmbH & Co. KG, Ulm durchgeführt werden mussten, da das Grundgerät und die Software aus diesem Haus stammen.

Die messtechnische Tauglichkeit des zu entwickelnden Prüfverfahrens, der Auswertemethodik und der Prüfmethode selbst sollen an ausgewählten unverstärkten polymeren Werkstoffen getestet und demonstriert werden.

2 Zusammenfassung der Arbeiten aus den Arbeitspaketen

2.1 Arbeitspaket 1 – Vorarbeiten

Das Arbeitspaket 1 umfasste die Literaturrecherche, welche aufzeigte, dass die Notwendigkeit für die Entwicklung einer wirtschaftlichen Methode zur zeitraffenden Bewertung des Retardationsverhaltens von polymeren Werkstoffen mittels registrierender Makroeindringprüfung mit Prüfkörpertemperierung gegeben ist. Weiterhin wurde im Arbeitspaket 1 das Prüfkörperprogramm aufgestellt und ein Lastenheft in Kooperation mit der Firma Zwick erarbeitet.

Das Prüfkörperprogramm umfasst sechs unterschiedliche Werkstoffe, wobei darauf geachtet wurde, dass sowohl teilkristalline und amorphe Massenkunststoffe, als auch Spezialkunststoffe in das Projekt mit einbezogen werden, um eine breite Basis für die weiteren Untersuchungen zu haben.

Dabei handelt es sich um Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polycarbonat (PC), Polyethylenterephthalat (PET) und Polyvinylidenfluorid (PVDF). Diese Werkstoffe liegen in verschiedenen Prüfkörperformen, je nach Untersuchungsmethode, vor. Diese umfassen Typ 1A-Zugprüfkörper, prismatische Platten der Größe $60 \times 60 \times 10 \text{ mm}^3$ für die Eindringuntersuchungen, sowie $50 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ bzw. $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ für die Ermittlung der Druckverformungseigenschaften.

Das erarbeitete Pflichtenheft umfasste die Weiterentwicklung der anzuwendenden Prüfvorschriften und der daraus resultierenden Auswertemethoden. Weiterhin musste nach Voruntersuchungen die Anpassung der Hardware mit im Pflichtenheft berücksichtigt werden, wobei dieser Punkt im Arbeitspaket 3 nochmals ausführlicher betrachtet wird.

2.2 Arbeitspaket 2 – Polymerphysikalische Interpretation von Korrelationen zwischen der Makrohärte und den aus Zug- bzw. Druckversuchen ermittelten Werten von Streckspannung und Elastizitätsmodul für ausgewählte Kunststoffe in Abhängigkeit von der Temperatur

Im Arbeitspaket 2 wurden die polymerphysikalischen Eigenschaften und deren Korrelation zu den unterschiedlichen Prüfverfahren in Abhängigkeit von der Prüftemperatur untersucht. Hierbei wurde die Tabor-Beziehung [1] herangezogen, welche einen Zusammenhang zwischen den ermittelten Härtewerten aus den Eindringversuchen und den ermittelten Elastizitätsmodulwerten und Fließ-/Streckspannungen aus den Druck- bzw. Zugversuchen herstellt. Zur schnellen Abschätzung z.B. von Festigkeitskennwerten aus Härtekennwerten bei nur geringem Werkstoffeinsatz sind solche empirische Zusammenhänge zwischen den mittels Eindringversuchen ermittelten Härtekennwerten

und den mittels Druck- bzw. Zugversuch ermittelten Werten der Druckfließ- bzw. Streckspannung von großem Interesse. Für dieses Projektvorhaben wurde die Tabor-Beziehung nicht nur für die Raumtemperatur überprüft, sondern in einem weiten Temperaturbereich von -40 °C bis 80 °C. In diesem Temperaturbereich findet ein Großteil der Kunststoffe ihre Anwendungen. Es hat sich gezeigt, dass der Korrelationsfaktor C der Tabor-Beziehung (d.h. das Verhältnis von Härte und Druckfließ- bzw. Streckspannung) bei den meisten Kunststoffen nicht ideal konstant über den Temperaturbereich ist. Die Zug- bzw. Druckversuche für die ausgewählten Werkstoffe wurden zwischen -40 °C und 80 °C mittels der Universalprüfmaschine Instron 5507 mit hydraulischen Rollkeilklemmen in der Temperaturkammer mit einem hochauflösenden Ansetzdehnaufnehmer des Typs INSTRON 2630-106 (0,0001 mm) durchgeführt. Zur Sicherung der Temperaturstabilität in der Kammer wurde auch bei höheren Temperaturen eine Gegenkühlung mit flüssigem Stickstoff realisiert. Die Prüfkörper wurden bei der jeweiligen Prüftemperatur für min. 30 min konditioniert, um eine Durchwärmung bzw. Durchkühlung zu gewährleisten. Dieselben Temperaturabstufungen wurden ebenfalls für die Untersuchungen mittels Makro Eindringverfahren verwendet. Bei Prüfungen unterhalb Raumtemperatur wurden durch flüssigen Stickstoff gekühlte Kühlplattenpaare eingesetzt. Die Durchflussmengen und die daraus resultierenden Prüftemperaturen wurden durch Magnetventile realisiert, die durch eine rechnergestützte Temperaturregelung gesteuert werden. Bei Untersuchungen oberhalb Raumtemperatur wurden Heizplatten verwendet, welche durch Heizelemente in den Platten die homogene Erwärmung der Prüfkörper gewährleisten.

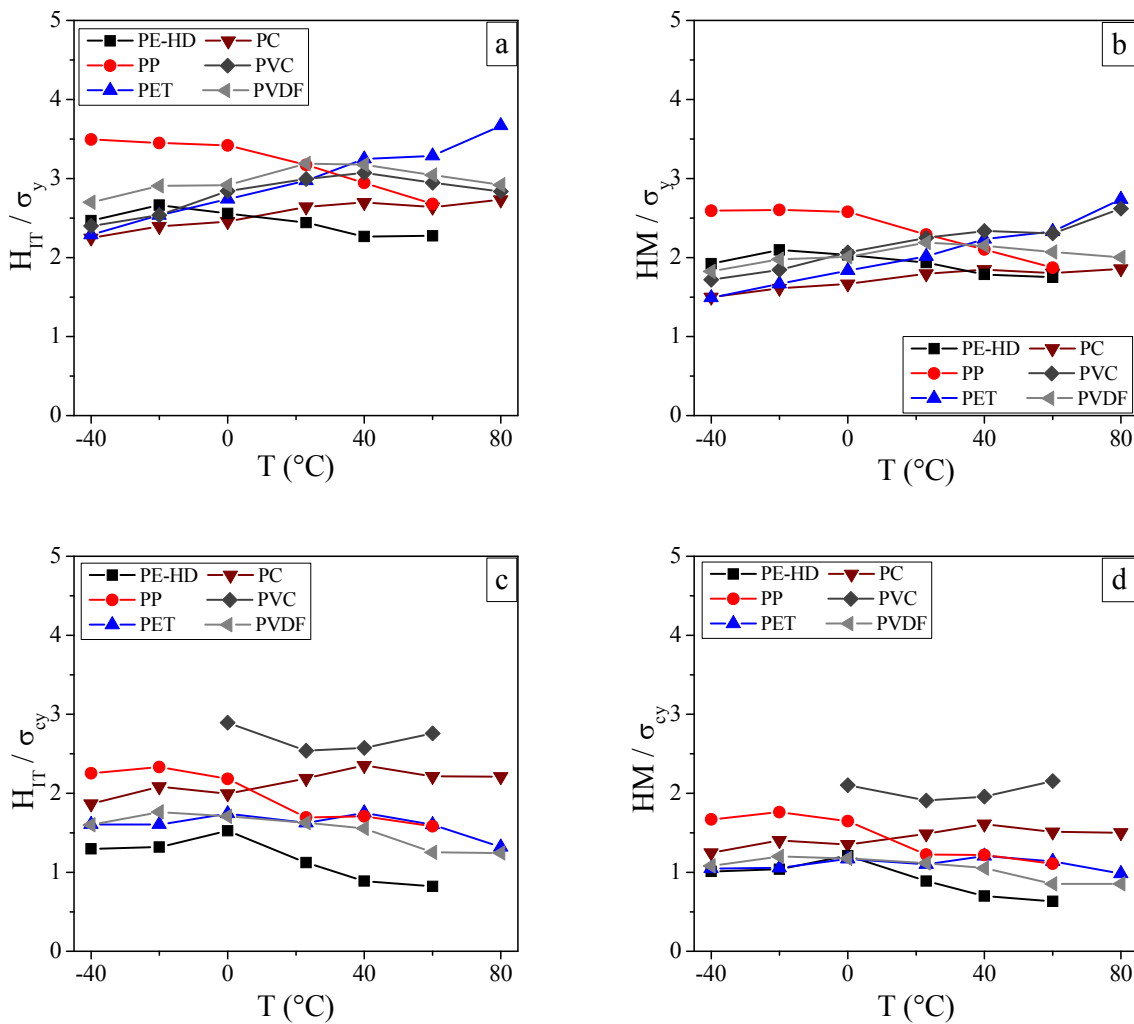


Bild 1: Ermittlung des Korrelationsfaktors C aus der Tabor-Beziehung unter Variation der Prüftemperatur: a) H_{IT}/σ_y , b) HM/σ_y , c) H_{IT}/σ_{ey} und d) HM/σ_{ey} von unausgelagerten Werkstoffen

In Bild 1–3 sind die Ergebnisse aus der Ermittlung des Korrelationsfaktors C für die Tabor-Beziehung für alle unbewitterten Werkstoffe dargestellt. In Bild 1a und 1b wurde die Streckspannung σ_y , ermittelt im einachsigen Zugversuch, in Beziehung zur Eindringhärte H_{IT} (Bild 1a) und Martenshärte HM (Bild 1b) gesetzt. In Bild 1c und 1d wurde die Druckfließspannung σ_{cy} ebenfalls in Beziehung zu H_{IT} (Bild 1c) und HM (Bild 1d) gesetzt. In allen Darstellungen ist zu erkennen, dass die Werkstoffe kein einheitliches Verhalten im untersuchten Temperaturbereich aufweisen. Somit ist die Tabor-Gleichung temperatur- und werkstoffspezifisch anzupassen.

Bild 2 stellt die Korrelationskoeffizienten C für die Tabor-Beziehung von den 500 h bewitterten Werkstoffen dar. Da im zeitlichen Rahmen des Projektes nicht alle Werkstoffe umfassend schnellbewittert werden konnten, wurden nur PP, PE-HD und PVDF im vollem Umfang untersucht. Es ist zu erkennen, dass die Werte für C in Abhängigkeit von der Prüftemperatur nach 500 h Schnellbewitterung größeren Schwankungen unterliegen als noch im Ausgangszustand. Besonders Polypropylen (PP) zeigt hier die größten Schwankungen. Sowohl PVDF als auch PET lassen nach 500 h Schnellbewitterung gegenüber dem Ausgangszustand noch keine Veränderungen des Korrelationskoeffizienten C erkennen.

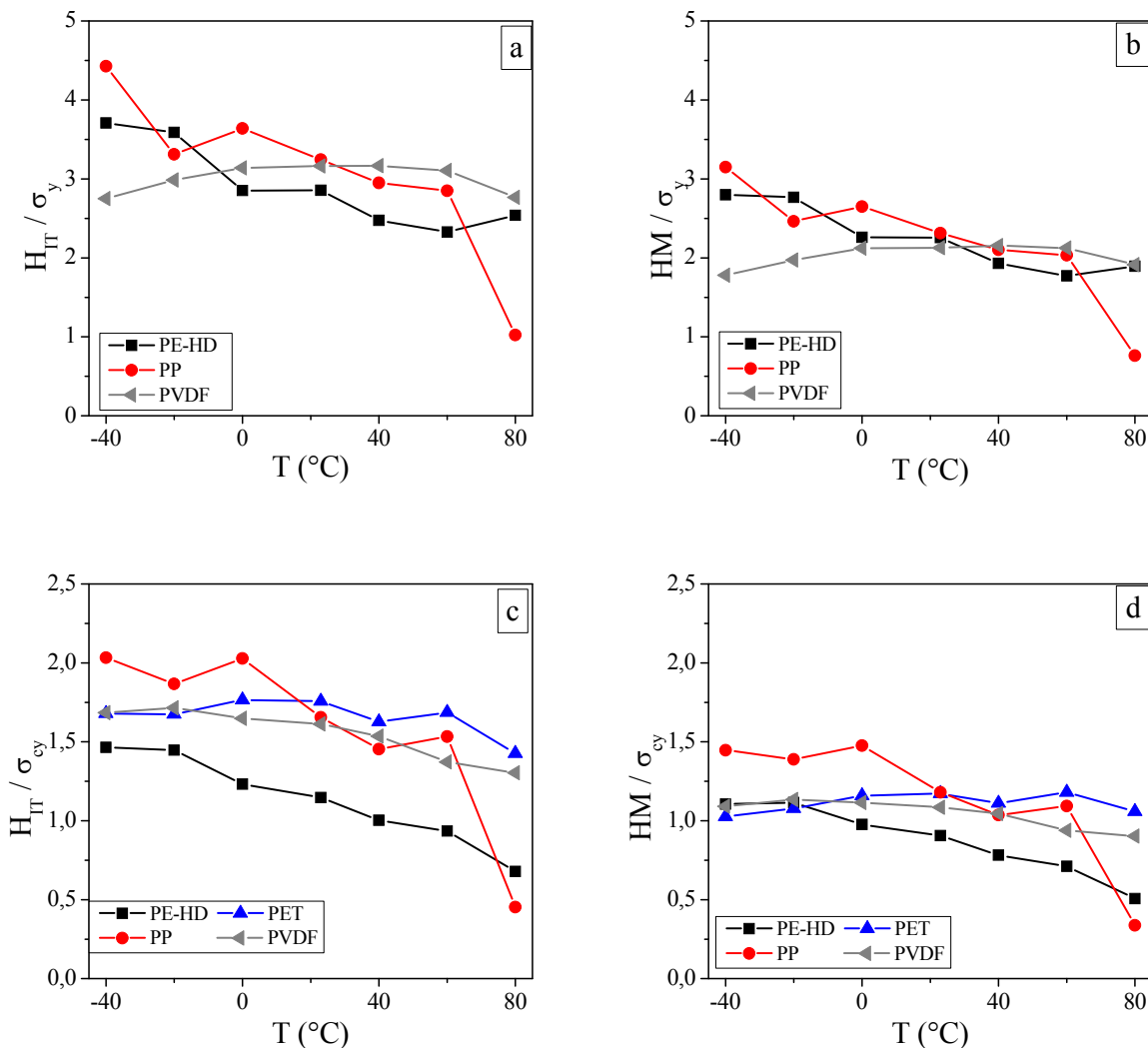


Bild 2: Ermittlung des Korrelationsfaktors C aus der Tabor-Beziehung unter Variation der Prüftemperatur: a) H_{IT}/σ_y , b) HM/σ_y , c) H_{IT}/σ_{cy} und d) HM/σ_{cy} von 500 h schnellbewitterten Werkstoffen

Analog zu Bild 1 und 2 stellt Bild 3 die Korrelationskoeffizienten C für die Tabor-Beziehung für die 1000 h bewitterten Werkstoffe dar. Es ist zu erkennen, dass besonders die Polyolefine PE-HD und PP erhebliche Veränderungen im Verhältnis von Härtekennwert zu Streckspannung σ_y im Temperaturbereich $-40 - 0$ °C aufweisen. Die Ursache ist, dass Härtekennwerte im Gegensatz zur Druckfließ- bzw. Streckspannung sensibel auf oberflächennahe Werkstoffveränderungen reagieren, zumal die Härtekennwerte immer auf der bewitterten Seite der Prüfkörper ermittelt wurden. Die Druckfließ- bzw. Streckspannung reagiert dagegen eher auf Werkstoffveränderungen im Volumen, die jedoch geringer ausfallen als jene an der Prüfkörperoberfläche. Verglichen mit PE-HD und PP weist PVDF im gesamten Temperaturbereich kaum eine Änderung von C auf. Das Verhältnis von Härtekennwerten zur Druckfließspannung ist für alle Werkstoffe außer PE-HD im gesamten Temperaturbereich nahezu konstant. Für PE-HD nimmt dieses Verhältnis mit zunehmender Temperatur ab.

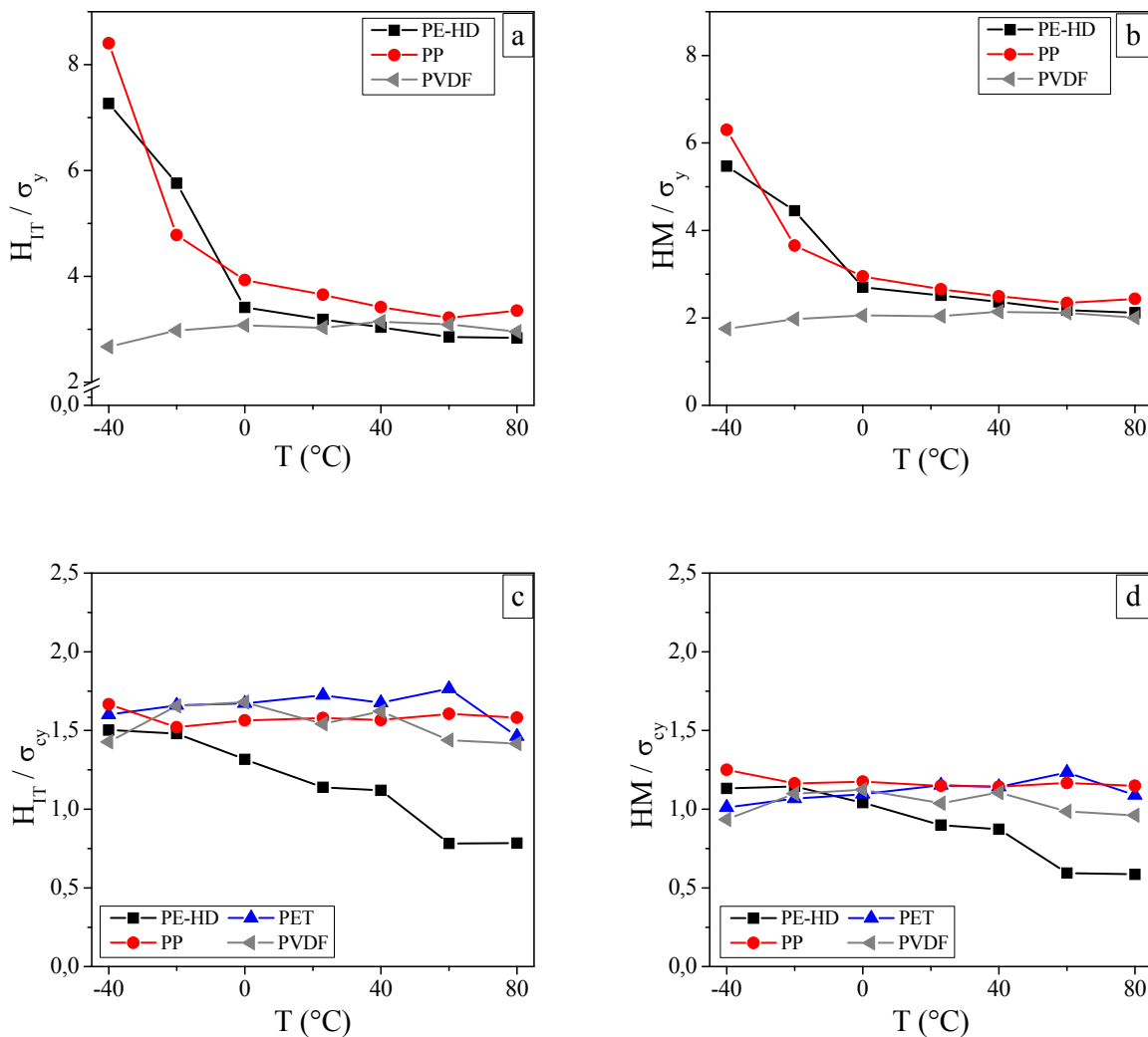


Bild 3: Ermittlung des Korrelationsfaktors C aus der Tabor-Beziehung als Funktion der Prüftemperatur: a) H_{IT}/σ_y , b) HM/σ_y , c) H_{IT}/σ_{yc} und d) HM/σ_{yc} von 1000 h schnellbewitterten Werkstoffen

Aufgrund der unterschiedlichen Funktionalität von C in Abhängigkeit von der Temperatur gestaltete sich eine diesbezügliche Modifizierung der Tabor-Beziehung deutlich schwieriger als ursprünglich angenommen. Auch entsprechend von Vorarbeiten in der Literatur und eigenen Vorarbeiten (siehe z.B. [6]) ist davon ausgegangen worden, dass C mit zunehmender Temperatur für alle Kunst-

stoffe grundsätzlich zunimmt. Da mit einer Zunahme der Temperatur der Anteil der plastischen Verformungsanteile an der Gesamtverformung zunimmt, wurde angenommen, dass C für hohe Temperaturen gegen den Wert von $C = 3$ bei ideal-plastischem Verhalten konvergiert. Das ist, wie Bild 1–3 zu entnehmen ist, jedoch nicht der Fall. Ungeachtet dessen erfolgte eine Überprüfung der für viskoelastisch-viskoplastisches Materialverhalten verallgemeinerten Tabor-Beziehung $H/\sigma = c_1 + c_2 \cdot \ln(c_3 E/\sigma)$ (mit $H = H_{IT}$ oder HM , $\sigma = \sigma_y$ oder σ_{yc} und $E = E_t$ oder E_c ; E_t und E_c – Zug oder Druck-Elastizitäts (E)-Modul).

Abgesehen von der größeren werkstoffseitigen Sensitivität bei Verwendung von H_{IT} ist die grundsätzliche Temperaturabhängigkeit von C bei der Heranziehung von HM oder H_{IT} qualitativ vergleichbar. Die für einen gegebenen Werkstoff zum Teil prägnanten Unterschiede der temperaturabhängigen C -Werte sind jedoch durch unterschiedliche plastische Deformationsmechanismen unter Zug- und Druckbeanspruchung (höhere C -Werte für Zug- als für Druckbeanspruchung wurden auch in [2] gefunden) begründbar. Unter Zugbelastung werden durch die wirkenden positiven hydrostatischen Spannungen volumenerhöhende Mikrodeformationsphänomene, wie Mikrohohlraumbildung oder Crazing, bevorteilt, die unter Druckbeanspruchung durch die negativen hydrostatischen Spannungen unterdrückt werden (Bevorteilung von Scherbandbildung und Scherfließen). Auch die generelle Funktionalität von C (d.h., ob C als Funktion der Temperatur entweder zu- oder abnimmt, ein Maximum durchläuft oder etwa konstant bleibt) und das damit verbundene temperaturabhängige Werkstofffranking werden davon maßgeblich beeinflusst.

Da die eingehende Untersuchung aller Werkstoffe den zeitlichen und personellen Rahmen des Projektvorhabens gesprengt hätte, wurden aus methodischen Gründen neben den drei Werkstoffen PE-HD, PP und PVDF auch PET für die weiteren Untersuchungen ausgewählt. Die drei Werkstoffe PE-HD, PP und PET wurden für die Vergleichbarkeit mit Literaturwerten und bestehenden Denkansätzen ausgewählt, da für diese Massenkunststoffe schon Untersuchungen mittels SIM und anderen Verfahren zur Lebensdauervorhersage existieren. Als vierter Werkstoff wird PVDF gewählt, weil er eine gute Übereinstimmung der drei unterschiedlich ermittelten E -Modulwerte aufweist und für diesen Werkstoff noch keine speziellen Vorhersageansätze existieren. PVDF wird oft als Dichtungswerkstoff verwendet und weist einen großen Temperatureinsatzbereich auf. Durch den hohen Fluoranteil in PVDF sollte der Werkstoff auch eine gegenüber PE-HD und PP geringere Alterungsneigung aufweisen, welches eine bessere Implementierung der Alterungsmechanismen in die neu zu entwickelnde SIM gewährleistet.

- [1] Tabor, D.: The Hardness of Metals. Clarendon Press, Oxford (1951)
- [2] Koch, T., Seidler, S.: Strain 45 (2009) 26
- [3] Weiler, W.: Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen. 2nd ed., Expert Verlag, Renningen (1990)
- [4] May, M., Fröhlich, F., Grau, P., Grellmann, W.: Plaste Kautschuk 30 (1983) 149
- [5] Herrmann, K., Kompatschka, M., Polzin, T., Ullner, C., Wehrstedt, A.: Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen. Expert-Verlag, Renningen (2007)
- [6] Rybnicek, J., Lach, R., Grellmann, W., Lapcikova, M., Slouf, M., Krulis, Z., Anisimov, E., Hajek, J.: Polimery 57 (2012) 85
- [7] Flores, A., Balta-Calleja, F. J., Attenburrow, G. E., Bassett, D. C.: Polymer 41 (2000) 5431

3 Arbeitspaket 3 – Weiterentwicklung der Temperaturregelung zur stufenweisen Temperaturerhöhung im Makroeindringversuch

3.1 Weiterentwicklung der Temperaturregelung zur stufenweisen Temperaturerhöhung

In Kooperation mit der Firma Zwick/Roell GmbH & Co. KG wurde die Temperaturregelung um eine stufenweise Temperaturerhöhung erweitert und eine neue Prüfvorschrift erarbeitet. Mit diesen

Maßnahmen ist nun eine Programmierung von max. 10 Temperaturstufen bei gleicher Belastung in der Prüfvorschrift gegeben. Die Halteart und Haltezeit bei den unterschiedlichen Temperaturstufen wird im Vorfeld festgelegt, so dass die Belastungsart und -dauer in jeder Temperaturstufe gleich sind. In den ersten Versuchen wurde eine Temperaturstabilität von ± 1 K bei allen Temperaturstufen bis 90 °C realisiert. Weiterhin wird in der Aufheizphase zur nächsten Temperaturstufe die Belastung auf einen Anfangswert reduziert, um eine Werkstoffschädigung während der Aufheizphase zu minimieren. Nach einer Konditionierungszeit zur homogenen Temperierung der Prüfkörper wird die letzte Position aus der vorhergehenden Temperaturstufe angefahren und die weitere Aufzeichnung gestartet.

Weiterhin konnte durch die Umarbeitung und Anpassung des vorhandenen Tastfußes der zu erfassende Eindringtiefenbereich erhöht werden. Somit können jetzt Messungen bis ca. 1,8 mm Eindringtiefe realisiert werden, wobei der Indenter diesen Anforderungen entsprechen muss, damit die Berechnungsgrundlagen weiterhin erfüllt sind. Hierbei haben sich einige Schwierigkeiten bei der Beschaffung eines größeren Indenters ergeben, da der bestehende Vickers-Indenter nur eine max. Eindringtiefe h von nur ca. 350 μm zulässt. Ein größerer Indenter hätte ebenfalls eine größere Aufnahme des Indenters erfordert, was erhebliche Umbauarbeiten bedeutet hätte und den Zeit- und Kostenrahmen dieses Projektes gesprengt hätte. Auf die stattdessen herangezogene Vorgehensweise wird später intensiver eingegangen.

Weiterhin stellte sich heraus, dass es bei Temperaturen über 70 °C und langen Haltezeiten zum Hitzestau unter der bestehenden Abdeckung für die Temperiereinheit für die registrierende Makroeindringprüfeinrichtung kommt, was eine stabile Regelung der Prüftemperatur ab diesem Temperaturbereich hinfällig macht. Es musste für das weitere Vorhaben eine neue Abdeckung konstruiert und gebaut werden, wobei gleichzeitig Kühlnuten in die obere Heizplatte eingearbeitet wurden, um die Abführung der Abwärme zu gewährleisten. Mit diesen Maßnahmen konnte eine stabile Temperaturregelung über den gesamten Einsatztemperaturbereich sichergestellt werden.

3.2 Anpassung der Datenaufzeichnungsrate (logarithmische Datenerfassung)

Dieser Punkt wurde zusammen mit Punkt 3.1 umgesetzt. Es besteht jetzt die Möglichkeit, die Daten nach Änderung des Kraftsignals, der Eindringtiefenänderung und der Zeitänderung aufzuzeichnen, wobei ein beliebiges Aufzeichnungsintervall für alle drei Signale angegeben werden kann. Somit besteht jetzt die Möglichkeit, das Datenvolumen pro Messung zu reduzieren und somit sehr lange Haltezeiten bei Kriech- und Relaxationsversuchen zu realisieren, ohne dass die Dateien zu groß werden.

3.3 Weiterentwicklung der Software zur Realisierung zyklischer Versuche

Die Software konnte auch für zyklische Versuche angepasst werden, indem die Temperatur, die Kraft oder die Eindringtiefe sowie die jeweiligen Geschwindigkeiten für jede Stufe individuell angepasst werden können. Weiterhin ist die Dauer einer jeweiligen Stufe individuell wählbar. Damit ist den Projektbearbeitern durch die Softwareanpassung und -weiterentwicklung ein hilfreiches Tool mit vielen Variationsmöglichkeiten gegeben, um eine erweiterte Werkstoffcharakterisierung mittels der registrierenden Makroeindringprüfeinrichtung in kurzer Zeit zu realisieren.

4 Arbeitspaket 4 – Entwicklung eines Verfahrens zur Charakterisierung des Langzeitverhaltens von Kunststoffen mittels zeitraffender Prüfmethode unter Einwirkung eines Eindringkörpers

4.1 Entwicklung eines einfachen und zeitraffenden sowie materialeffizienten Verfahrens zur Charakterisierung des Langzeitverhaltens von Kunststoffen

Im Rahmen dieses Projektes sind unterschiedliche Methoden für die registrierende Makroeindringprüfeinrichtung in Betracht gezogen worden. Es wurde eine Methode für die registrierende Makroeindringprüfeinrichtung ausgewählt, bei der die Haltezeit und die Belastungsstufe für jede Temperaturstufe gleich vorgegeben sind. Weiterhin fährt der Indenter bei jeder Temperaturerhöhung eine vorgegebene Position an, bei der der Werkstoff entlastet wird, aber der Indenter weiterhin Kontakt mit dem Prüfkörper aufweist. Der Vorteil dieser Methode liegt in der gleichmäßigen Erwärmung des Prüfkörpers ohne mechanische Belastung. Nach einer vorgegebenen Temperierungszeit wird die vorgewählte Belastungsstufe wieder aufgebracht und die Haltezeit für die nächste Stufe beginnt. Die Temperaturstufen sind für jeden Werkstoff individuell bestimmt worden, wobei für alle Tests Literaturwerte benutzt wurden, da eine genaue Bestimmung der Temperaturstufen für jeden Werkstoff den engen zeitlichen Rahmen des Projektes von lediglich 15 Monaten gesprengt hätten und auch nicht das Ziel des Projektvorhabens war. Es sollte lediglich gezeigt werden, dass die Stepped-Isothermal-Methode auch für die registrierenden Makroeindringprüfeinrichtung auf Kunststoffe anwendbar ist und prototypisch (d.h. gerätetechnisch und softwareseitig) umsetzbar ist.

4.2 Durchführung registrierender Makroeindringprüfungen in Abhängigkeit der Prüftemperatur

Nach den erfolgreichen Testläufen der Softwareanpassung und Anlegen einer geeigneten Prüfvorschrift mit ersten Untersuchungen mit werkstoffspezifischen Temperaturstufen und Haltezeiten je Temperaturstufe von 120 min, wurden die Hauptuntersuchungen mit Haltezeiten je Temperaturstufe von 180 min realisiert. Durch Vorversuche bei den jeweiligen Höchsttemperaturen wurde festgestellt, dass bei den Werkstoffen PE-HD und PP die maximale Eindringtiefe von ca. 350 μm bei ca. 50 N erreicht wird. Um eine ausreichende Sicherheitsreserve der Eindringtiefe bei den Eindringkriechversuchen zu gewährleisten, wurde als maximale Belastung ein Wert von 25 N festgelegt. Bei PET wurden neben der vergleichbaren Belastung von 25 N ebenfalls die Belastungsstufen 50 N und 100 N angewandt. Die Temperaturstufen ΔT wurden nach Literaturangaben festgelegt. Diese sind für PE-HD 7 K, für PP 10 K und PET 14 K. Für PVDF wurde eine Temperaturabstufung von $\Delta T = 15$ K ermittelt. Die Anfangstemperatur wurde für alle Werkstoffe bei den Versuchen auf 25 $^{\circ}\text{C}$ festgelegt. In Bild 4 sind die Rohdaten von mittels der registrierenden Makroeindringprüfeinrichtung durchgeführten SIM-Versuchen für PE-HD dargestellt. Hierbei wurden 8 Temperaturstufen mit $\Delta T = 7$ K und einer jeweiligen Haltezeit von $t_h = 180$ min bei einer maximalen Belastung $F = 25$ N durchgeführt. Die Aufheizgeschwindigkeit je Temperaturstufe beträgt 5 K/min und Temperierungszeit wurde auf 5 min festgelegt. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur und Haltezeit die Eindringtiefe kontinuierlich zunimmt. Weiterhin sind die Entlastungsphasen während der Temperaturerhöhung und Temperierung des Prüfkörpers erkennbar, wodurch ein weiteres Werkstoffkriechen während der Temperaturerhöhung und anschließender Temperierung vermieden wird. Weiterhin ist der Einfluss der Alterung durch die Schnellbewitterung erkennbar, was zur Reduzierung der Kriechneigung bei PE-HD-Werkstoffen führt.

In Bild 5 sind die Rohdaten von mittels der registrierenden Makroeindringprüfeinrichtung durchgeführten SIM-Versuchen für PP dargestellt. Bei diesen Versuchen wurden die gleichen Randbedingungen wie bei PE-HD benutzt, wobei die Anzahl der Temperaturstufen nur 7 beträgt mit $\Delta T = 10$ K.

Beim Vergleich der beiden Polyolefin-Werkstoffen ist zu erkennen, dass die Eindringtiefe bei PE-HD entsprechend der höheren Kriechneigung viel höher als bei PP ist, obwohl dieselbe Belastung gewählt wurde und die maximale Temperatur bei PP höher als bei PE gewählt wurde.

Weiterhin ist erkennbar, dass die Kriechneigung bei PP im Gegensatz zu PE-HD mit zunehmender Alterung zunimmt, was mit den unterschiedlichen Alterungsmechanismen der beiden Polyolefine begründbar ist. Darauf wird in AP 5.3 näher eingegangen.

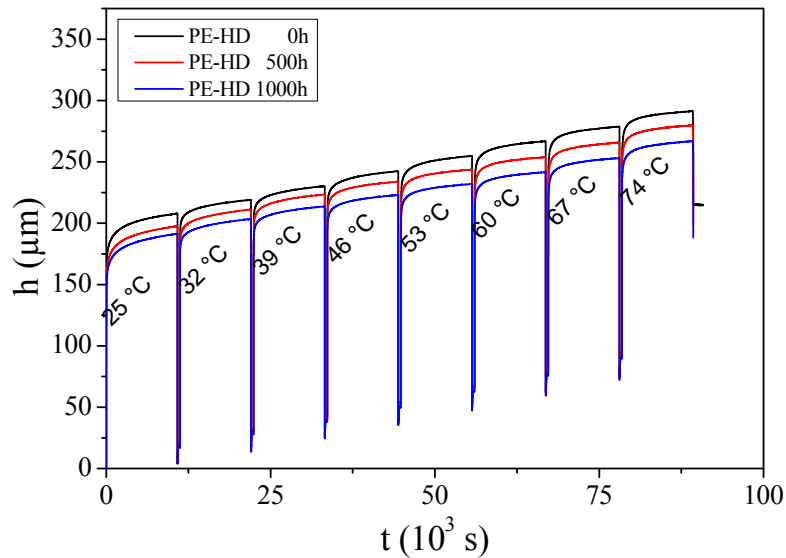


Bild 4: Eindringtiefen-Zeit-Diagramm von PE-HD mit 8 Temperaturstufen bei einer Belastung von 25 N mit einer jeweiligen Haltezeit t_h von 180 min bei unterschiedlichen Bewitterungszeiten

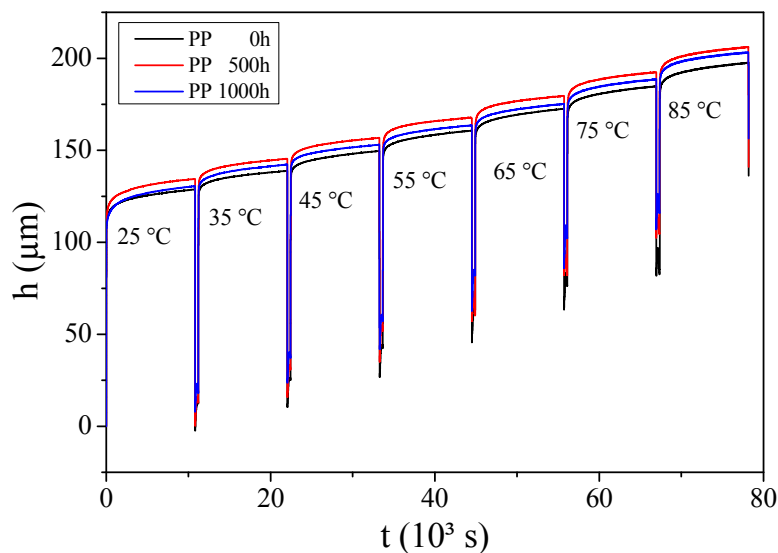


Bild 5: Eindringtiefen-Zeit-Diagramm von PP mit 7 Temperaturstufen bei einer Belastung von 25 N mit einer jeweiligen Haltezeit t_h von 180 min bei unterschiedlichen Bewitterungszeiten

In Bild 6 sind die Rohdaten von mittels der registrierenden Makroeindringprüfeinrichtung durchgeführten SIM-Untersuchungen für PET bei drei unterschiedlichen Bewitterungszeiten dargestellt. Außer, dass für die Temperaturstufen $\Delta T = 14$ K gewählt wurde, sind die weiteren Versuchsbedingungen dieselben wie bei den Polyolefin-Werkstoffen. Die Kriechneigung von PET ist geringer als

bei PE-HD und PP. Die zunehmende Alterung hat bei PET nur eine geringe Auswirkung auf das Kriechen, wobei die Kriechneigung besonders bei den mittleren Temperaturstufen (67 °C und 81 °C) erhebliche Unterschiede aufweist.

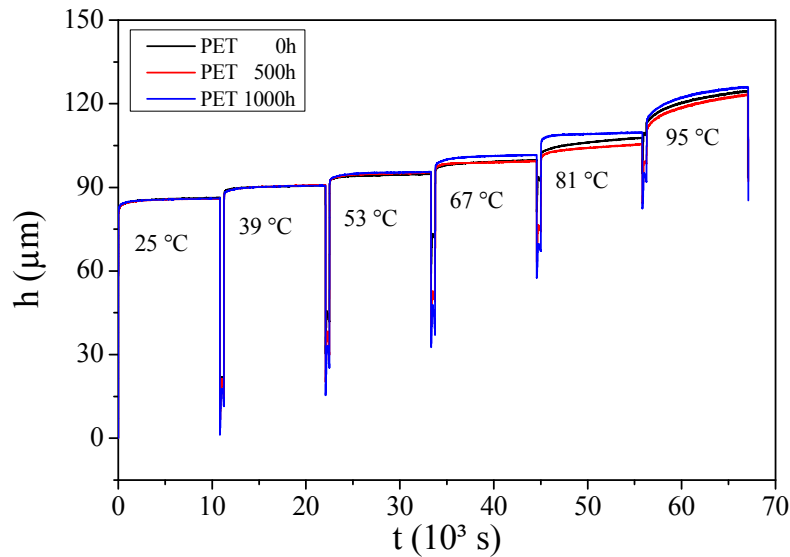


Bild 6: Eindringtiefen-Zeit-Diagramm von PET mit 6 Temperaturstufen bei einer Belastung von 25 N mit einer jeweiligen Haltezeit t_h von 180 min bei unterschiedlichen Bewitterungszeiten

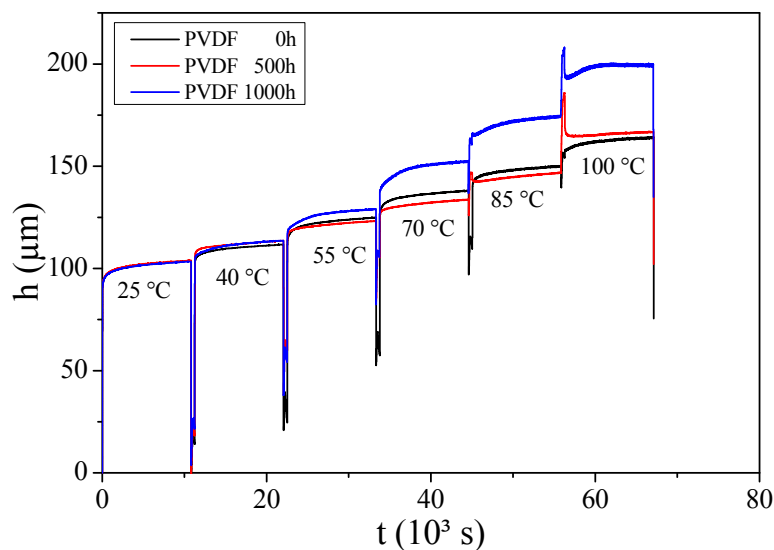


Bild 7: Eindringtiefen-Zeit-Diagramm von PVDF mit 6 Temperaturstufen bei einer Belastung von 25 N mit einer jeweiligen Haltezeit t_h von 180 min bei unterschiedlichen Bewitterungszeiten

Bild 7 stellt die Rohdaten der mittels der registrierenden Makroeindringprüfung durchgeführten SIM-Untersuchungen für PVDF mit drei unterschiedlichen Bewitterungszeiten dar. Auch bei PVDF wurden 6 Temperaturstufen gewählt, wobei $\Delta T = 15$ K gewählt wurde. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Kriechneigung bei fortlaufender Alterung zunimmt. Weiterhin ist ein Phänomen bei den Aufheizabschnitten bei 85 °C und 100 °C zu erkennen, dass der Werkstoff im gealterten Zustand eine erhebliche Ausdehnung unter dem Indenter aufweist, was zur Verfälschung der Rohdaten bei den jeweiligen Temperaturstufen führt. Um dieses Phänomen aufzuklären, wurden an diesem

Werkstoff zusätzlich DMA-Untersuchungen (DMA – Dynamisch-Mechanische Analyse) durchgeführt, deren Ergebnisse ebenfalls in AP 5.3 diskutiert werden.

Alle Versuche der vier Werkstoffe weisen eine Zunahme der Kriechneigung mit steigender Temperatur auf, welche polymerphysikalisch zu erwarten ist. Somit kann nachgewiesen werden, dass die Softwareanpassungen und die Entwicklung einer geeigneten Prüfvorschrift die richtige Entwicklungsrichtung aufzeigen. Weiterhin weisen alle Werkstoffe ein unterschiedliches Alterungsverhalten auf, was eine allgemeine Implementierung der Alterung in die SIM nicht erlaubt. Diese muss vielmehr werkstoffbezogen erfolgen.

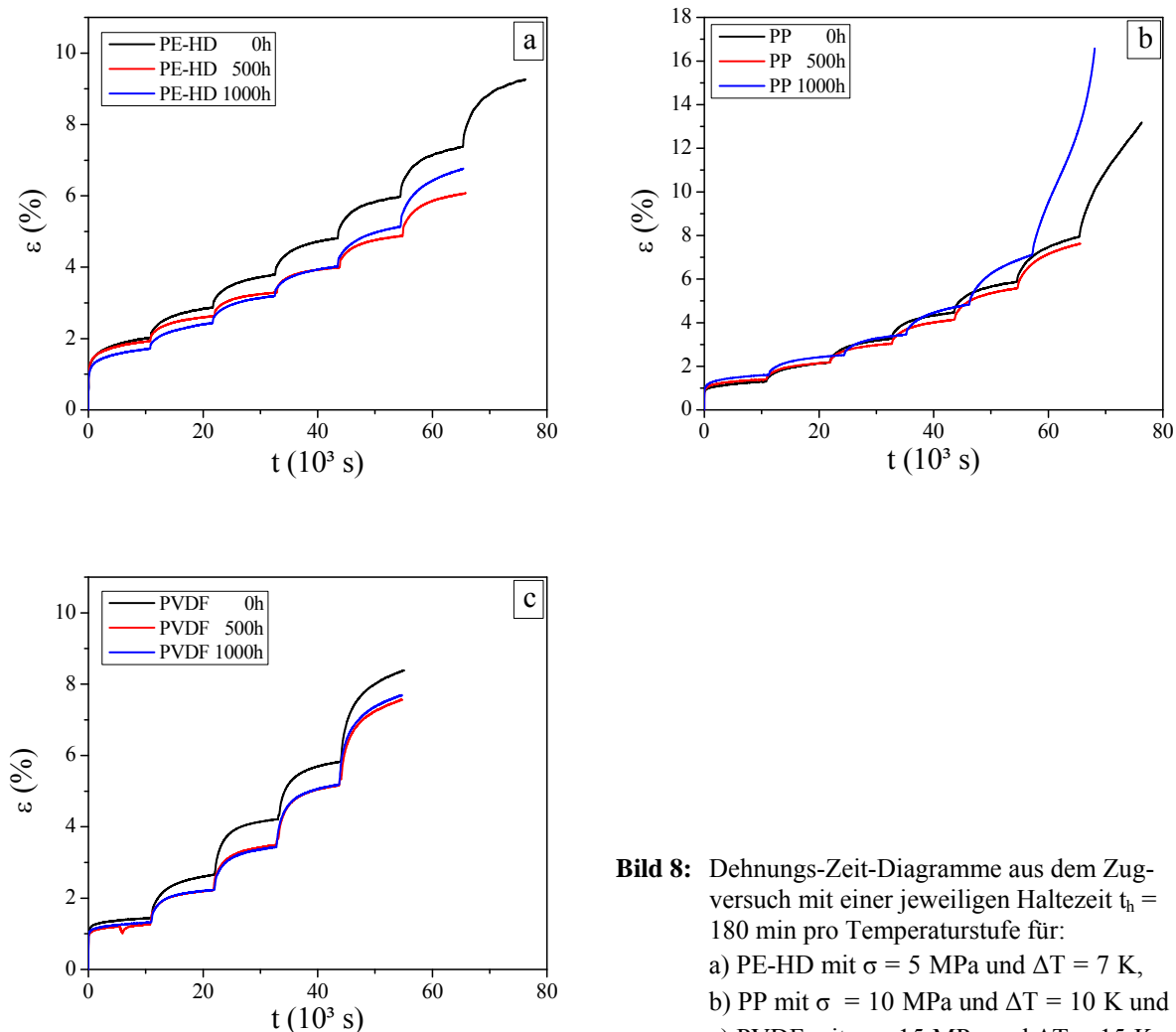


Bild 8: Dehnungs-Zeit-Diagramme aus dem Zugversuch mit einer jeweiligen Haltezeit $t_h = 180$ min pro Temperaturstufe für:
a) PE-HD mit $\sigma = 5$ MPa und $\Delta T = 7$ K,
b) PP mit $\sigma = 10$ MPa und $\Delta T = 10$ K und
c) PVDF mit $\sigma = 15$ MPa und $\Delta T = 15$ K.

4.3 Vergleichende Untersuchungen mittels Langzeitkriechversuchen im uniaxialen Zugversuch

Die vergleichenden Untersuchungen mittels uniaxialer Zugversuche an PP, PE-HD und PVDF wurden mittels der Universalprüfmaschine Instron 5507 durchgeführt. In Vorversuchen wurde die Spannung, welche konstant über den gesamten Versuch gehalten werden soll und ca. 20 % der im konventionellen Zugversuch ermittelten Streckspannung betragen soll, ermittelt. Hierbei wurden auch die Alterungseinflüsse mit in Betracht gezogen, so dass eine Vergleichbarkeit der für einen konkreten Werkstoff erhaltenen Resultate hinsichtlich der unterschiedlichen Bewitterungszeiten gegeben ist. Hierbei konnten die Temperaturstufen und die Haltezeiten nicht wie bei der registrie-

renden Makroeingringprüfung automatisch vorgewählt werden, sondern an der Universalprüfmaschine mussten jeweils nach einer Haltezeit von 3 h die Temperatur manuell nachgestellt werden. Dadurch bedingt kam es zu geringfügigen Abweichungen bei den jeweiligen Haltezeiten und die Aufwärmzeiten variieren je nach Werkstoff und ΔT . Weiterhin konnte nur die Temperaturrampe mit 5 K/min zum Anfahren der Solltemperaturen verwendet werden, da es sonst zum Übersteuern der Temperatur innerhalb der Temperaturkammer gekommen wäre. Weiterhin musste die Temperierung mittels flüssigen Stickstoffes gegengekühlt werden, um die Trägheit durch das erhöhte Volumen der Temperaturkammer zu kompensieren.

Bild 8 zeigt die aufgenommenen Dehnungs-Zeit-Diagramme der drei unterschiedlichen Werkstoffe als Funktion der Bewitterungszeit. Zu erkennen ist, dass die Kriechneigung bei PE-HD (Bild 8a) wie in den Makroeingringuntersuchungen auch im Zugversuch mit zunehmender Alterung abnimmt, wobei bei den gealterten Werkstoffen infolge einer Crazebildung auf der Prüfkörperoberfläche nicht mehr alle Temperaturstufen realisiert werden konnten.

PVDF (Bild 8c) weist im Zugversuch mit zunehmender Alterung ein den Makroeingringuntersuchungen entgegengesetztes Verhalten auf, denn die Kriechneigung nimmt mit zunehmender Alterung ab. Dies kann einerseits an unterschiedlichen Alterungserscheinungen an der Oberfläche (Makroeingringprüfung) und im Volumen (Zugversuch) liegen, aber auch an den unterschiedlichen Belastungsarten. Weiterhin tritt das Phänomen des Übersteuerns der Verformung, welches bei den mittels Makroeingringprüfung durchgeführten SIM-Versuchen beobachtet wurde (siehe Bild 7), unter Zugbelastung nicht auf.

Bei PP (Bild 8b) ergibt sich ein qualitativ gleiches Kriechverhalten für die SIM unabhängig davon ob sie unter Zugbelastung oder mittels Makroeingringuntersuchungen durchgeführt worden ist, d.h., die Kriechneigung nimmt mit zunehmender Alterung zu. Hierbei konnten infolge einer Crazebildung an der Prüfkörperoberfläche – wie auch bei PE-HD – nicht alle Temperaturstufen geprüft werden.

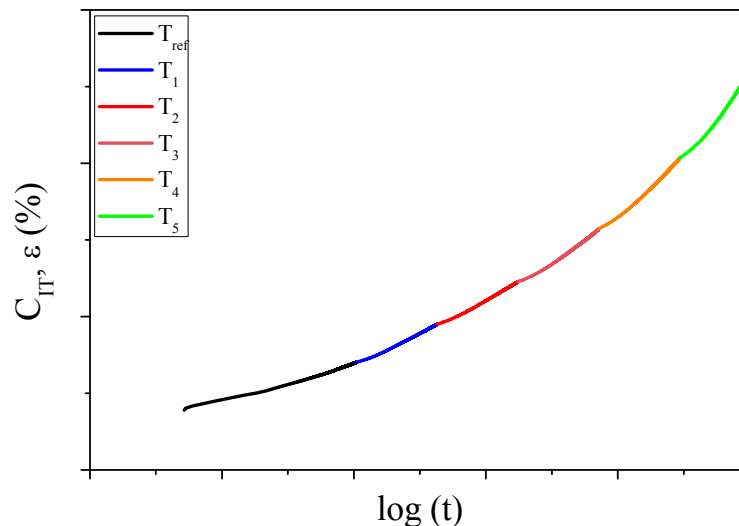


Bild 9: Schematische Darstellung zur Konstruktion einer Masterkurve aus SIM-Versuchen

4.4 Anpassung und Validierung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsgesetzes und der Stepped-Isothermal-Methode (SIM) an die spezifischen Bedingungen der registrierenden Makroeindringprüfeinrichtung

Dieser Punkt ist eng mit Punkt 4.2 verbunden. Dabei wird, ähnlich wie für die SIM unter Zugbeanspruchung, die aufgezeichnete Eindringtiefen-Zeit-Kurve in die einzelnen Temperaturstufen aufgespalten. Danach werden die so separierten Kurven für jede Temperaturstufen einzeln für sich bearbeitet, wozu der Beginn der einzelnen Kurven jeweils in den Koordinatenursprung verschoben wird, d.h. auf die Prüfzeit $t = 0$. Nach anschließendem Logarithmieren der Zeitachse werden die den einzelnen Temperaturstufen entsprechenden Kurven gemäß einer Masterkurvenkonstruktion wieder zusammengesetzt, indem die Punkte mit dem gleichen Anstieg die Knotenpunkte der Masterkurve aus den Kurven der einzelnen Temperaturstufen darstellen. In Bild 9 ist die Vorgehensweise zur Konstruktion einer Masterkurve schematisch dargestellt. Die unterschiedlichen Farben der erhaltenen Masterkurve weisen auf die Einzelkurven der verschiedenen Temperaturstufen hin.

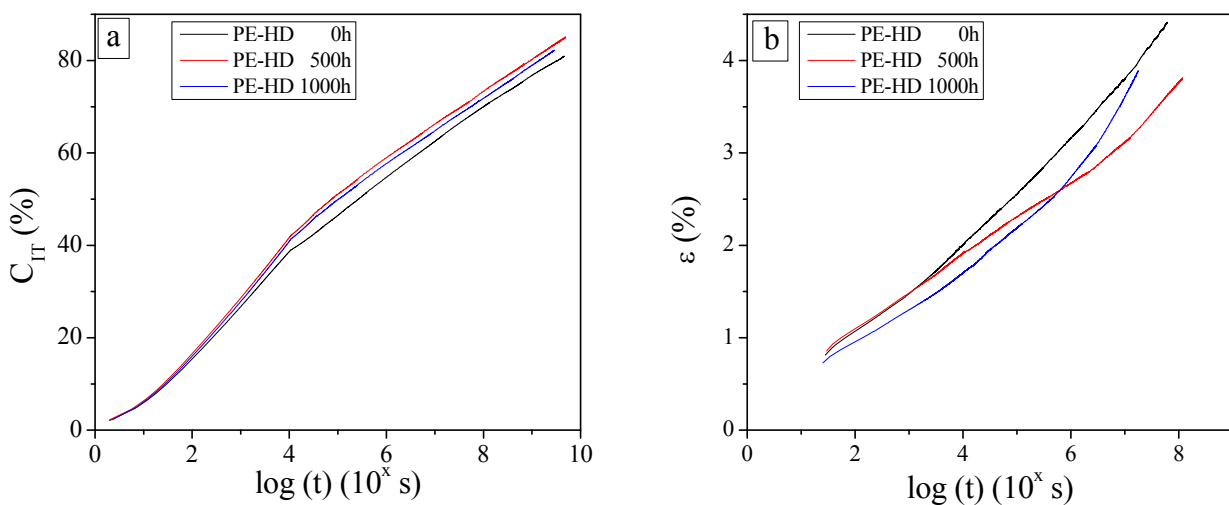


Bild 10: Neu zusammengesetzte Masterkurven für PE-HD aus den Rohdatensätzen in Bild 8a (a) und Bild 4 (b)

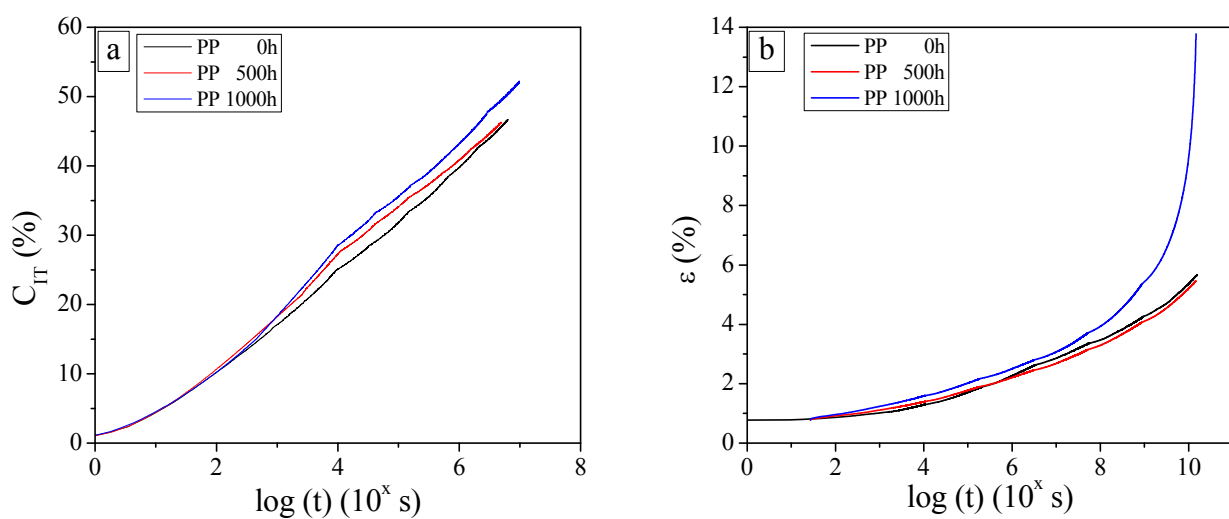


Bild 11: Neu zusammengesetzte Masterkurven für PP aus den Rohdatensätzen in Bild 8b (a) und Bild 5 (b)

4.5 Konstruktion von Masterkurven mit den Parametern Zeit und Temperatur

Für diesen Punkt wurden Auswertemethoden entwickelt, um die den Temperierungszeiten zugeordneten Abschnitte der Verformungs-Zeit-Kurven zwischen den Temperaturstufen zu eliminieren. Weiterhin werden die Kurvenabschnitte automatisch in die einzelnen Temperaturstufen geteilt, um eine Transformation der Zeitachse für jede Temperaturstufe separat durchführen zu können. In den folgenden Bildern sind die erzeugten Masterkurven dargestellt. Diese Masterkurven sind für eine Ausgangstemperatur von 25 °C und einer Belastung von 25 N gegeben. Die Zeitachse wurde, um die große Zeitspanne adäquat darstellen zu können, logarithmisch gewählt.

Bild 10 stellt die Masterkurven von PE-HD bei den unterschiedlichen Bewitterungszeiten für die SIM mittels Makroeindringprüfung (Bild 10a) und für die SIM mittels Zugversuch (Bild 10b) gegenüber. Zu erkennen ist, dass beide Methoden eine ähnliche Tendenz bezüglich des Langzeitverhaltens erkennen lassen, wobei die absoluten Werte aufgrund unterschiedlicher Spannungszuständen im Werkstoff nicht vergleichbar sind. Da die unter Zugbelastung beobachtete Crazebildung bei den künstlich gealterten Prüfkörpern während der Makroeindringprüfung nicht auftrat, ließen sich bei der Makroeindringprüfung alle für die SIM geplanten Temperaturstufen realisieren. Die Alterung hat bei PE-HD nur einen geringen oder positiven Einfluss (Abnahme der Kriechneigung) auf die Ergebnisse der SIM, hat jedoch einen entscheidenden Einfluss auf die Durchführbarkeit der SIM im Zugversuch über alle Temperaturstufen.

In Bild 11 sind die Masterkurven von PP bei den unterschiedlichen Bewitterungszeiten für die SIM mittels Makroeindringprüfung (Bild 11a) und mittels Zugversuchs (Bild 11b) dargestellt. Sowohl im Zugversuch als auch in der Makroeindringprüfung ist der Einfluss der Alterung auf das Langzeitverhalten tendenziell nachweisbar, wobei auch hier eine rein quantitative Vergleichbarkeit der Ergebnisse infolge der durch die unterschiedlichen Methoden hervorgerufenen unterschiedlichen Spannungszustände nicht gewährleistet ist. Im Vergleich zur SIM im Zugversuch ist ein schlagartiger Anstieg der Kriechneigung nach 1000 h Auslagerung (siehe Bild 11b) für die SIM mittels Makroeindringprüfung nicht nachweisbar, aber auch hier nimmt die Kriechneigung mit fortschreitender Alterung generell zu (siehe Bild 11a).

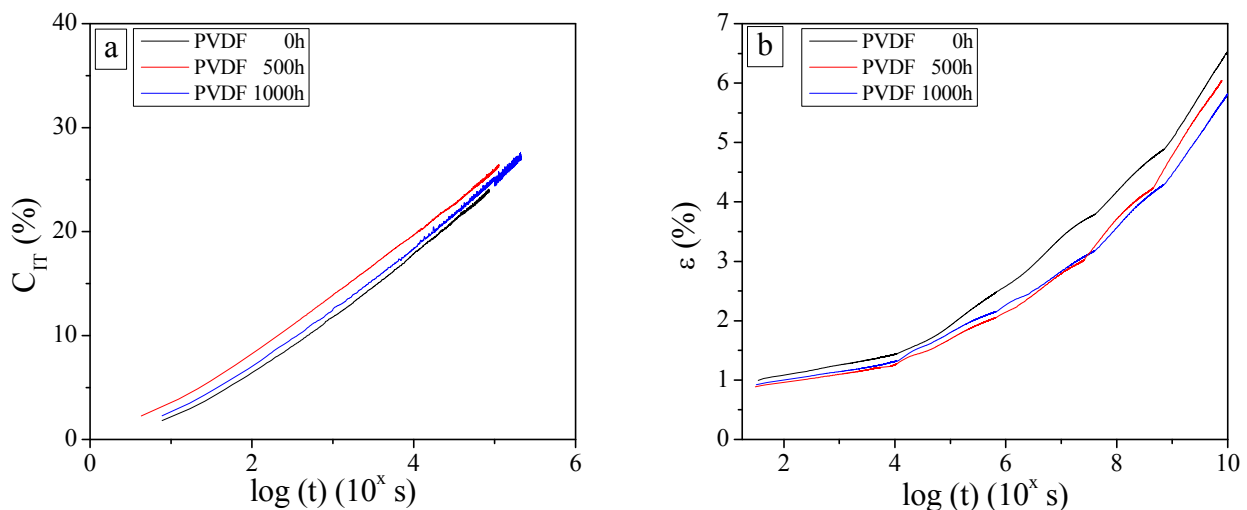


Bild 12: Neu zusammengesetzte Masterkurven für PVDF aus den Rohdatensätzen in Bild 8c (a) und Bild 7 (b)

Im Gegensatz zu den Polyolefinen ist der Einfluss der Alterung auf das Langzeitverhalten von PVDF unterschiedlich, je nachdem ob die Ergebnisse der SIM aus den Makroeindringuntersuchungen (Bild 12a) oder der SIM aus den Zugversuch (Bild 12b) betrachtet. Der entweder negative (Bild 12a) oder positive (Bild 12b) Einfluss kann einerseits auf unterschiedliche Alterungserscheinungen

nungen an der Oberfläche (Makroeindringprüfung) und im Volumen (Zugversuch) hinweisen, aber auch durch die unterschiedlichen Belastungsarten erklärt werden. Festzuhalten ist hier, dass diese unterschiedlichen Änderungen des Langzeitverhaltens infolge Auslagerung nicht mit einem chemischen Abbau des Werkstoffs verbunden sind (siehe AP 5.3).

Durch die vorliegenden Ergebnisse zum Langzeitkriechverhalten unter Anwendung der SIM im Makroeindringversuch kann eindrucksvoll die Eignung der neu entwickelten Prüfmethode und der in diesem Zusammenhang entwickelten Prüfvorschriften und Auswerterroutinen gezeigt werden. Die neue entwickelte Methode zeichnet sich durch einen nur sehr geringen Werkstoffbedarf aus, ist extrem zeitraffend und vergleichsweise einfach durchführbar. Mit Prüfzeiten von weniger als einen Tag kann das formale Kriechverhalten werkstoffabhängig bis zu 100 Jahre vorausgesagt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass mit beiden Verfahren, d.h., mit der SIM unter Zugbelastung und der SIM mittels Makroeindringprüfung werkstoffabhängige Aussagen zum Alterungsverhalten abgeleitet werden können. Beide Verfahren geben aufgrund ihrer unterschiedlichen Sensitivität bezüglich struktureller Veränderungen an der Oberfläche bzw. im Volumen und der unterschiedlichen Belastungsart sich gegenseitig ergänzende Informationen zum Langzeitkriechverhalten von Kunststoffen. Allerdings detektiert die SIM im Makroeindringversuch als ein oberflächensensitives Verfahren Alterungsphänomene adäquater als andere Verfahren zur mechanischen Langzeitcharakterisierung, da die Alterung zumeist an der Prüfkörper- bzw. Bauteiloberfläche angreift. In zukünftigen Arbeiten ist zu prüfen, ob die SIM unter uniaxialer Druckbeanspruchung aufgrund der mit dem Eindringverfahren vergleichbaren Belastung besser als die SIM unter Zugbeanspruchung zur Überprüfung der Aussagefähigkeit der neu entwickelten Methode geeignet ist.

Im Verlauf der Projektbearbeitung hat sich gezeigt, dass einige unerwartete Probleme bei der Auswertung der Daten und bei der Zusammensetzung der Masterkurven aufgetreten sind, die teils auf methodische Unterschieden zwischen der Eindringprüfung und dem Zugversuch teils auf oben dargestellte werkstoffspezifische Besonderheiten (Crazebildung, Überschwingverhalten) zurückzuführen sind. Im Rahmen der sich an dieses Projekt anschließenden Arbeiten zur Überführung der SIM mittels Eindringprüfung in ein innovatives Prüfverfahren der Kunststoffprüfung wird der Einfluss der gewählten Temperaturabstufungen auf die reproduzierbare Ermittlung des Langzeitkriechverhaltens detailliert analysiert.

4.6 Auswahl der am besten geeigneten Mess- und Auswertemethode für die registrierende Makroeindringprüfeinrichtung

Die geeignetste Messmethode für die registrierende Makroeindringprüfung stellt die in AP 4.2 dargestellte Prüfvorschrift dar. Dabei werden jeweils für alle Temperaturstufen einheitlich die Haltezeit t_h , die Belastungsstufe F oder die max. Eindringtiefe h festgelegt. Weiterhin wird die Methode der Halteart ausgewählt (Kriechversuch mit konstanter Belastung F oder Relaxationsversuche mit konstanter Eindringtiefe h). Ein Vorteil dieser Prüfvorschrift ist die Entlastung während der Aufheizphase und die individuelle Festlegung der Temperierzeit, um ein konstantes Durchwärmen des Prüfkörpers zu gewährleisten. Dadurch wird ein weiteres Kriechen oder Relaxieren (je nach Halteart) verhindert. Durch die Festlegung der Temperaturen der jeweiligen Stufen ist dieser Versuch vollautomatisierbar, so dass dieser Versuch während der gesamten Messzeit nicht von einem Mitarbeiter überwacht werden muss. Nach Beendigung werden die Daten softwareseitig soweit aufbereitet, dass die während der Temperierungszeiten aufgenommenen Kurvenabschnitte gelöscht werden und die den einzelnen Temperaturstufen zugeordneten Teilkurven zu $t = 0$ verschoben werden. Danach wird, wie in AP 4.4 beschrieben, die Zeit logarithmiert und die einzelnen Kurvenabschnitte in Reihenfolge der aufsteigenden Temperaturen so verschoben, dass die Kurvenabschnitte mit dem jeweils gleichen Anstieg die Knotenpunkte für die Masterkurve darstellen.

5 Methoden zur Bewertung des Einflusses der Alterung auf die Korrelation zwischen Makrohärte und Streckspannung bzw. Elastizitätsmodul

5.1 Untersuchung und werkstoffphysikalische Interpretation des Einflusses der physikochemischen Alterung auf die Korrelation zwischen den Makrohärteknennwerten und den im Druck- bzw. Zugversuch ermittelten mechanischen Kennwerten

Bild 13 stellt das Verhältnis von Eindringhärte H_{IT} aus den registrierenden Makroeindringversuchen und der Streckspannung aus dem Zugversuch in Abhängigkeit von der Temperatur und der Bewitterungszeit dar. Für dieses Verhältnis gibt die Literatur einen Wert für $C = H_{IT}/\sigma_y$ von 3,05 an [8, 9]. Zu erkennen ist die Verschiebung von C zu höheren Werten mit zunehmender Alterung der polyolefinen Werkstoffen PE-HD und PP. Dies ist auch schon im AP 2.2 Bild 1–3 dargestellt worden. Dabei kommt es infolge der Alterungsmechanismen an der Oberfläche zur Verhärtung des Werkstoffes (beispielsweise durch Nachkristallisation). Dies zeigt sich in zunehmenden Härteknennwerten und abnehmenden Streckspannungen infolge von Crazebildung an der Oberfläche bei abnehmenden Temperaturen. Auch bei PVDF ist ein Alterungseinfluss zu erkennen, was in nachfolgenden Abschnitten gezeigt wird, aber diese Alterung hat keinen oder nur einen geringen Einfluss auf den Korrelationskoeffizienten C , welcher bei allen Entnahmezeiten und Prüftemperaturen etwa $C = 3$ ist.

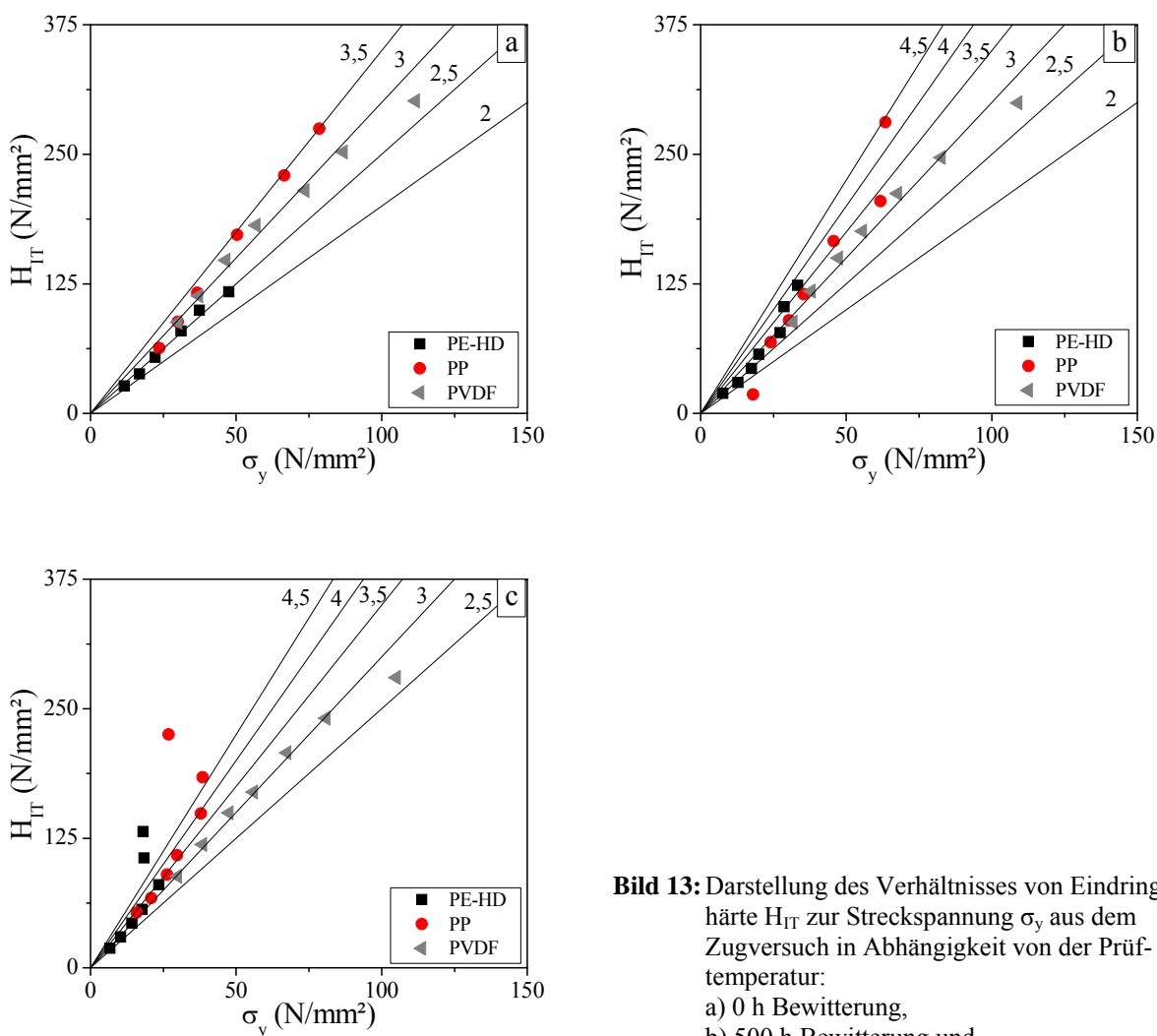


Bild 13: Darstellung des Verhältnisses von Eindringhärte H_{IT} zur Streckspannung σ_y aus dem Zugversuch in Abhängigkeit von der Prüftemperatur:

- 0 h Bewitterung,
- 500 h Bewitterung und
- 1000 h Bewitterung.

In Bild 14 ist das Korrelationskoeffizient C aus der Beziehung von Eindringhärte H_{IT} und im einachsigen Druckversuch ermittelter Druckfließspannung σ_{cy} in Abhängigkeit von der Prüftemperatur und der Bewitterungszeit dargestellt. In der Literatur wird für dieses Verhältnis $C = 1,75$ angegeben [8, 9]. Zu erkennen ist, dass sich der Korrelationskoeffizient für alle Werkstoffe mit zunehmender Alterung an den in der Literatur angegebenen Wert $C = 1,75$ annähert. Speziell bei erhöhten Prüftemperaturen und geringer Alterung weichen die Werte für C zunehmend ab. Gerade bei PP ist diese Phänomen gut erkennbar. Im unausgelagerten Zustand weichen die Werte für C deutlich von 1,75 ab, nach 1000 h Schnellbewitterung jedoch liegen alle Werte für C bei allen Prüftemperaturen fast auf einer Geraden, die $C = 1,6$ entspricht. Die C -Werte für PVDF liegen bei allen Auslagerungsentnahmezeiten und Prüftemperaturen in der Nähe von $C = 1,6$, somit hat die Alterung in diesem Fall keinen Einfluss auf den Korrelationskoeffizienten C . PE-HD verhält sich ähnlich wie PET, wobei das Wertenniveau von $C = 1,2$ (unausgelagert) auf ca. $C = 1,5$ (ausgelagert) verschoben wird, aber auch nur bei niedrigen Prüftemperaturen. Im Bereich höheren Prüftemperaturen ist C konstant mit $C = 1$. Bei PET nähern sich die Werte für C mit zunehmender Alterung dem Literaturwert $C = 1,75$ an, wobei die Messwertstreuung in Abhängigkeit von der Prüftemperatur abnimmt.

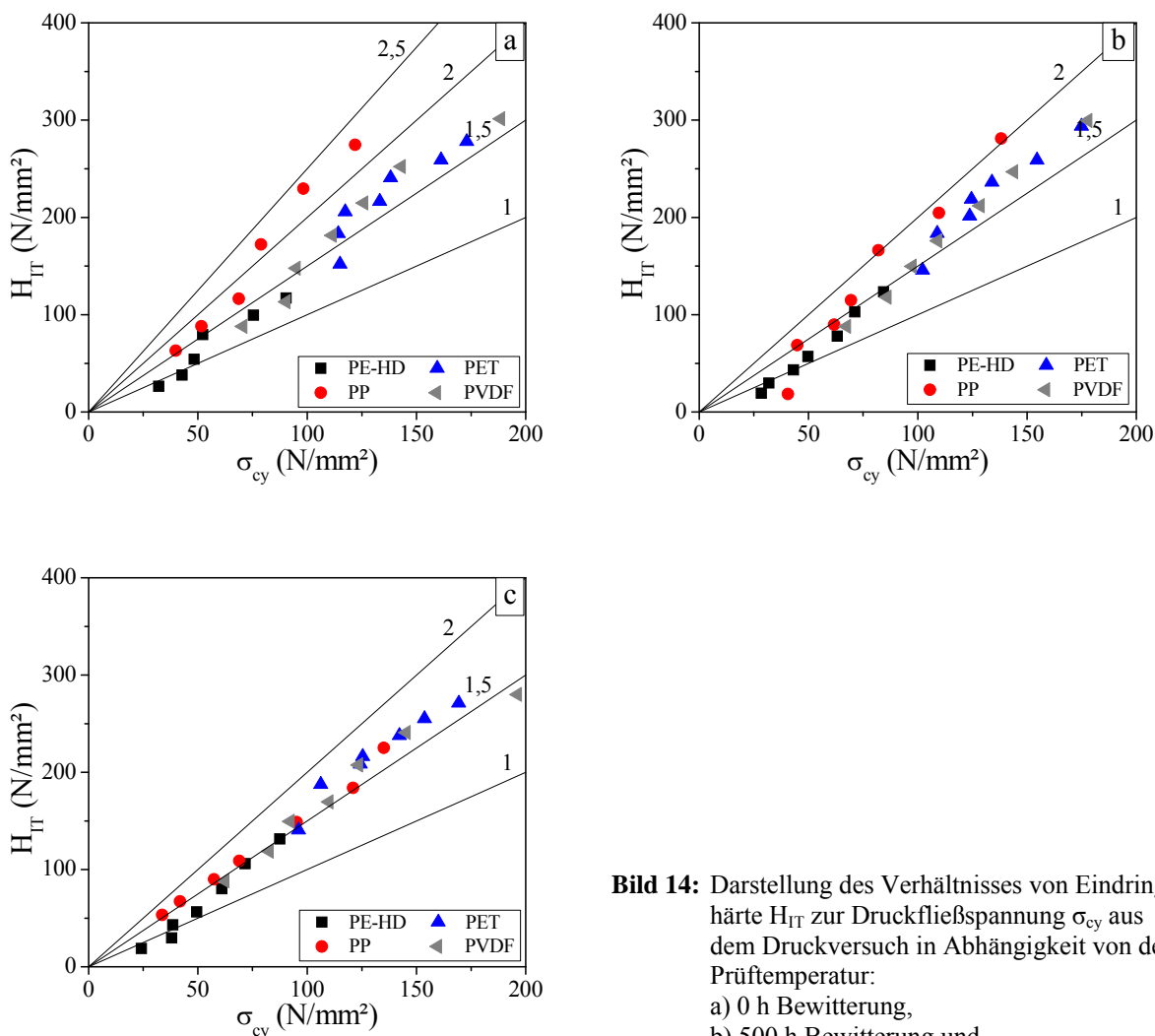


Bild 14: Darstellung des Verhältnisses von Eindringhärte H_{IT} zur Druckfließspannung σ_{cy} aus dem Druckversuch in Abhängigkeit von der Prüftemperatur:
a) 0 h Bewitterung,
b) 500 h Bewitterung und
c) 1000 h Bewitterung.

Die Ergebnisse zu den Koeffizienten C haben gezeigt, dass unabhängig davon, ob die Streckspannung oder Druckfließspannung herangezogen wird, die Alterung nicht bei allen Werkstoffen einen Einfluss auf die Höhe von C hat. Besonders bei polyolefinen Werkstoffen kann jedoch die alte-

rungsbedingte Versprödung und die damit in Verbindung stehende Crazebildung unter Zugbeanspruchung die Bestimmung des Korrelationskoeffizienten C als Verhältnis von Härtekennwert und Streckspannung verfälschen. Einachsiger Druckversuch und Eindringversuch dagegen sind hinsichtlich des im Werkstoff erzeugten Spannungszustandes und der ablaufenden Mikrodeformationsvorgänge vergleichbar. Daher ist bei der Bewertung der Alterung die Einbeziehung der Korrelation aus Härte und Druckfließspannung zielführender.

- [8] Baltá-Calleja, F.J.; Fakirov, S.: Microhardness of Polymers. Cambridge University Press (2000)
 [9] Grellmann, W.; Seidler, S.: Kunststoffprüfung. Hanser Verlag (2011)

5.2 Thermische Beanspruchung bzw. UV-Strahlung in Schnellbewitterungsanlagen

Die ausgelagerten Prüfkörper werden bei einer Schwarztafeltemperatur von 65 °C nach DIN EN ISO 4892-2 Methode A Zyklus 1 (Floridatest) schnellbewittert. Dies entspricht einer Kammertemperatur von ca. 38 °C. Dabei werden die Prüfkörper abwechselnd bestrahlt und für ca. 18 min mit Reinstwasser beregnet. Ein Zyklus aus Bestrahlung und Beregnung dauert 2 h. Die Bestrahlung wurde so gewählt, dass die Bestrahlung dem Sonnenlichtspektrum entspricht. Um ein konstantes Spektrum zu gewährleisten, mussten die Xenonbogenstrahler alle 1500 h gewechselt und alle 500 h musste das Gerät kalibriert werden. Mit dieser Art der Schnellbewitterung wurde nicht nur der Einfluss von Bestrahlung und Wärme auf die Alterung realisiert, sondern auch der Einfluss von Feuchtigkeit mit in Betracht gezogen, um eine möglichst reale Alterung an den Prüfkörpern zu simulieren.

5.3 Verfolgung und Dokumentation der chemischen Veränderung während der Auslagerung mittels FTIR und DSC-Untersuchungen

Alle Untersuchungen wurden mit dem FTIR-Spektrometer S 2000 (Perkin Elmer) durchgeführt, indem jedem Prüfkörper ein kleines Stück aus der bewitterten Oberfläche entnommen wurde und mit der bewitterten Seite formschlüssig direkt auf den ATR Kristall aufgelegt wurde.

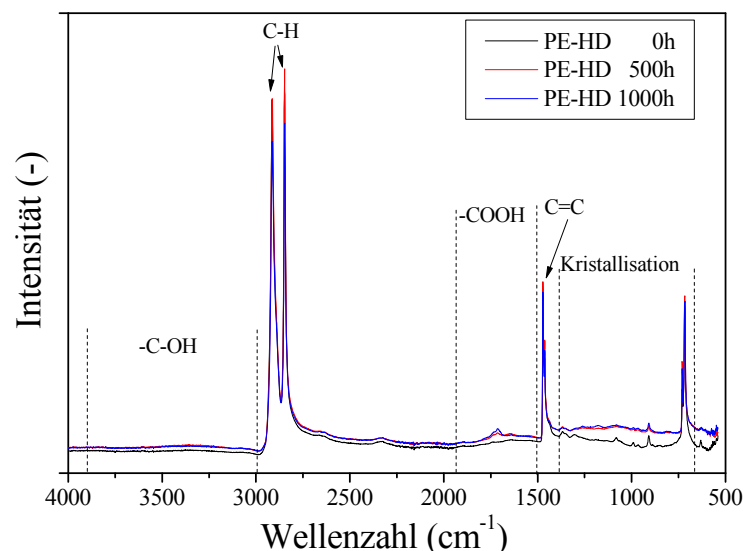


Bild 15: FTIR-Spektren von PE-HD in Abhängigkeit von den Bewitterungszeiten

In Bild 15 sind die charakteristischen FTIR-Spektren für PE-HD dargestellt. Für ein besseres Verständnis sind die wichtigsten Bereiche in der Darstellung hervorgehoben. Durch die während der Alterung im Werkstoff entstehenden Radikale kommt es zur Vernetzung oder Verzweigung der

Makromoleküle. PE-HD ist relativ stabil gegenüber hygrothormaler Alterung. Durch Anwesenheit von Radikalen infolge physikochemischer Alterung oder nicht 100 %igen Polymerisierungsumsatzes setzen jedoch chemische Prozesse ein, durch die die Anzahl der Alkoholendgruppen ansteigt und auch vermehrt Doppelbindungen entstehen, welche die Vorstufe der Vernetzung darstellen. Die genauen Änderungen der Intensitäten (Peakflächen) der IR-Banden in Abhängigkeit von der Bewitterungszeit sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Zu erkennen ist, dass besonders im Bereich der Alkoholendgruppen (-COOH) eine deutliche Zunahme der Intensität mit zunehmender Alterung vorhanden ist. Dies bedeutet, dass es bedingt durch den intensiven Energieeintrag durch die Xenonbogenstrahler des Schnellbewitterungsgerätes Q-Sun zur Radikalisierung von zum Beispiel Sauerstoff kommen kann. Bei PE-HD kommt es dagegen nicht zur Kettenspaltung und Kettenabbau wie zum Beispiel bei PP, sondern nur zur Vernetzung und zum Seitenkettenaufbau.

Tabelle 1: Auswertung der Intensitätsänderung der IR-Banden in den FTIR-Spektren von PE-HD

Wellenzahl (1/cm)	Messbreite (1/cm)	Änderung der Fläche unter den Peaks (%)		
		0 h	500 h	1000 h
2914	2925 - 2895	0	-0,7	-11,3
2848	2855 - 2835	0	+1,5	-9,6
1790	1820 - 1760	0	+50,4	+132,7
1745	1760 - 1725	0	+110,6	+203,8
1714	1725 - 1686	0	+167,5	+287,5
1650	1686 - 1600	0	+54,5	+31,2
990	998 - 985	0	-79,0	-61,2
965 - 963	969 - 959	0	-38,0	-27,5
908	915 - 900	0	-49,9	-30,4

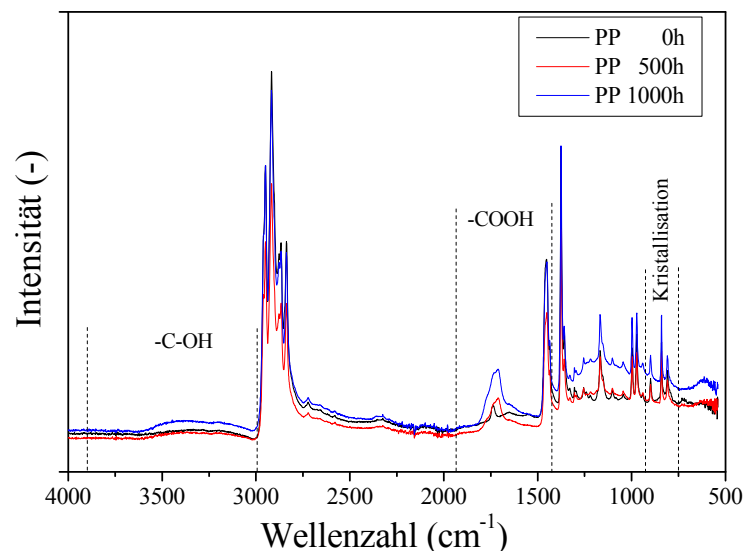


Bild 16: FTIR-Spektren von PP in Abhängigkeit von den Bewitterungszeiten

In Bild 16 sind die charakteristischen FTIR-Spektren von PP dargestellt. In Tabelle 2 sind die genauen Änderungen der Intensitäten der IR-Peaks aufgeführt. Zu erkennen ist, wie schon bei PE-HD angedeutet, dass es zum deutlichen Abbau der Makromoleküle kommt, was sich in der erheblichen Änderung der charakteristischen Spektralwellenzahlenbereiche für die Hydroxylendgruppen (-COH) und Alkoholendgruppen (-COOH) widerspiegelt. Der erhebliche Anstieg der Anzahl der

Hydroxylendgruppen weist auf Kettenabbau hin, welcher auch in den Ergebnissen der mechanischen Grundcharakterisierung nachweisbar ist. Diese relativ rasche Alterung aufgrund des Abbaus der Makromoleküle ist auf die molekulare Architektur von PP zurückzuführen. Durch die rasche Folge von CH_3 -Seitengruppen in den Makromolekülen, welche durch das Monomer begründet ist, kommt es zu einem „Springen“ der Radikale (Zipp-Effekt), welche nach dem Polymerisierungsprozess im Kunststoff zurückgeblieben sind. Dabei kann ein Radikal, was an einem Seitenkettenarm sitzt, schnell durch Wechselwirkung auf einen benachbarten Seitenkettenarm überspringen und somit auch hier Wasserstoff abspalten. Je intensiver der Energieeintrag ist und bei zusätzlichem Vorhandensein von Wasser nimmt die Alterung durch Radikalbildung exponentiell zu. Dieser Mechanismus findet zwar nur im oberflächennahen Bereich bis zu einer relativ geringen Eindringtiefe statt, aber dadurch kommt es zu Oberflächenimperfectionen, welche eine Kerbwirkung hervorrufen und somit zum vorzeitigen Versagen der Prüfkörper führen.

Tabelle 2: Auswertung der Intensitätsänderung der IR-Banden in den FTIR Spektren von PP

Wellenzahl (1/cm)	Messbreite (1/cm)	Änderung der Fläche unter den Peaks (%)		
		0 h	500 h	1000 h
3450	3500 - 3400	0	+34,6	+116,9
2960	2963 - 2958	0	-27,8	-2,0
2949	2952 - 2944	0	-28,2	-4,2
1738	1780 - 1680	0	+175,3	+421,4
1166	1174 - 1159	0	+3,5	+59,8
1102	1106 - 1096	0	+52,8	+150,2
1044	1049 - 1040	0	+80,3	+210,1
997	1002 - 991	0	-2,9	+42,6
940	942 - 936	0	+73,1	+222,9
898	903 - 893	0	-4,8	+53,8
840	843 - 836	0	-12,0	+19,6
808	813 - 803	0	-24,4	-2,8

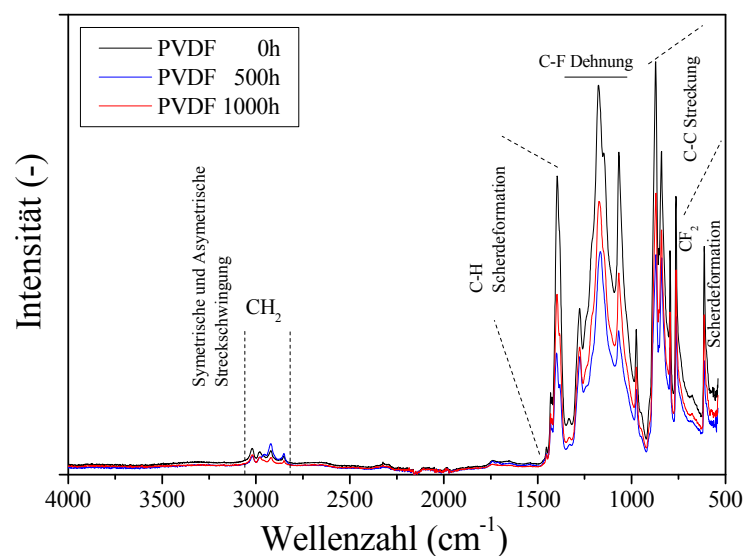


Bild 17: FTIR-Spektren von PVDF in Abhängigkeit von der Bewitterungszeit

Bild 17 zeigt die FTIR-Spektren von PVDF nach unterschiedlichen Bewitterungszeiten. Zu erkennen ist, dass die Mobilität der Makromoleküle mit zunehmender Alterung abnimmt, was sich durch die Intensitätsabnahme der charakteristischen Spektralwellenzahlbereiche verdeutlicht. In Tabelle 3 sind die genauen Änderungen den charakteristischen Spektralwellenzahlen zugeordnet. Da PVDF durch die Anwesenheit von gebundenem Fluor äußerst stabil gegenüber hygrothermalen Alterungseinflüssen und Strahlung reagiert, kann es nur zu Umlagerungsprozessen kommen. Dies ist auch eine mögliche Begründung für die methodenabhängig unterschiedliche Bewertung des Alterungseinflusses auf das Langzeitkriechverhalten, aber auch für die messtechnischen Probleme während der Aufzeichnung der SIM-Rohdaten bei erhöhten Temperaturstufen.

Die DSC-Untersuchungen wurden mittels eines DSC-Gerätes 820 der Fa. Mettler Toledo durchgeführt, indem von jedem Prüfkörper eine oberflächennahe Probe aus der bewitterten Prüfkörperseite entnommen wurde. Dafür wurden ca. 5 mg Material in einen fest verschlossenen Alutiegel gelegt. Die Proben wurden mit Stickstoff umspült. Die Aufheizraten betragen 20 K/min und die Kühlraten 10 K/min. Der jeweilige Temperaturbereich betrug 0 °C bis 230 °C für alle hier aufgeführten Werkstoffe.

Tabelle 3: Auswertung der Intensitätsänderung der IR-Banden in den FTIR Spektren von PVDF

Wellenzahl (1/cm)	Messbreite (1/cm)	Änderung der Fläche unter den Peaks (%)		
		0 h	500 h	1000 h
1397	1412 - 1372	0	-40,18	-62,15
1277	1297 - 1266	0	-22,99	-32,88
1173	1186 - 1154	0	-29,14	-43,13
1067	1078 - 1047	0	-37,36	-55,39
974	981 - 967	0	-26,47	-43,16
870	883 - 862	0	-32,13	-47,21
840	847 - 833	0	-25,72	-35,26
794	798 - 790	0	-27,80	-43,45
762	768 - 756	0	-25,83	-43,36
613	617 - 607	0	-33,26	-58,31

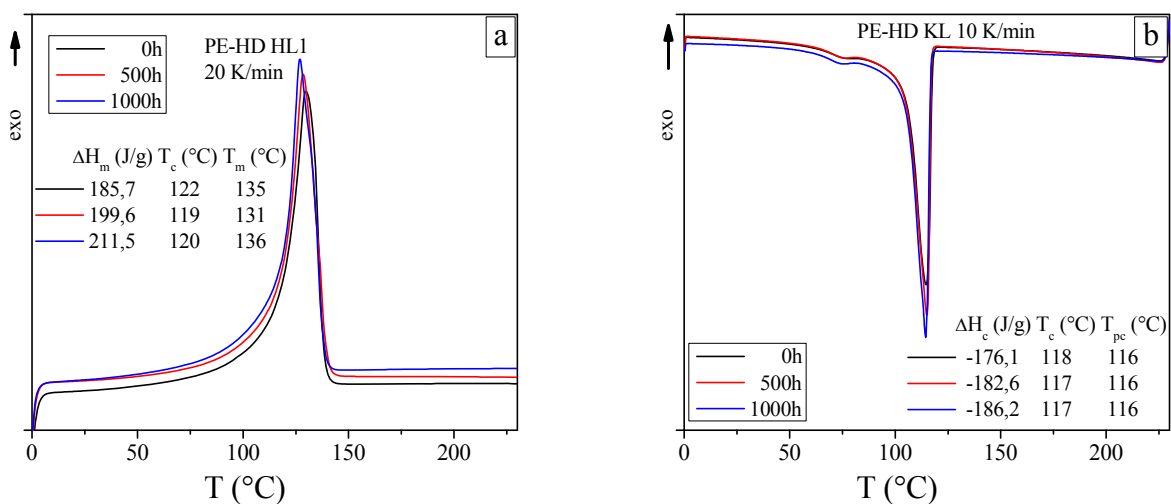


Bild 18: Erster Heiz- (a) und anschließender Kühl- (b) von PE-HD-Werkstoffen in Abhängigkeit von der Bewitterungszeit

In Bild 18 sind der erste Heizlauf und der anschließende Kühllauf von PE-HD in Abhängigkeit von der Bewitterungszeit dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Alterung einen relativ geringen Einfluss auf die Morphologie von PE-HD hat, was wiederum die Aussage aus den FTIR-Untersuchungen untermauert, dass PE-HD keinem alterungsbedingten Kettenabbau unterliegt. Sowohl die Position von Schmelzpeak (132 °C – 135 °C) als auch des Kristallisationspeaks (116 °C) bleiben bei allen Alterungszuständen gleich, wobei die Fläche unter dem jeweiligen Peak, d.h. die Schmelz- oder Kristallisationsenthalpie ΔH (Heizlauf: Anstieg von $\Delta H = 186$ J/g auf 212 J/g; Kühllauf: Anstieg von $\Delta H = 176$ J/g auf 186 J/g), mit zunehmender Alterung leicht ansteigt und somit der Kristallisationsgrad ebenso. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in der mechanischen Grundcharakterisierung mittels registrierender Makroeingriffsversuche sowie Zug- und Druckversuche in Abhängigkeit von der Prüftemperatur wider.

Im Gegensatz zu den anderen, in diesem Projektvorhaben untersuchten Kunststoffen, ist bei den DSC-Untersuchungen von PP eine erhebliche Veränderung in der Kurvenform des ersten Heizlaufs und des sich daran anschließenden Kühllaufs mit zunehmender Alterung zu erkennen. In Bild 19 sind die Ergebnisse dargestellt. Zu erkennen ist, dass es mit zunehmender Alterung zur Verschiebung des Schmelz- (erster Heizlauf) und Kristallisationspeaks (Kühllauf) zu tieferen Temperaturen kommt. Das deutet auf zunehmenden Molmassenabbau hin, was auch in den FTIR-Untersuchungen deutlich geworden ist. Ebenfalls ist der Kettenlängenabbau in den Untersuchungen zur mechanischen Grundcharakterisierung nachweisbar, indem die Härtekennwerte bei niedrigen Prüftemperaturen abnehmen. Die Zunahme der Fläche unter der Schmelzkurve deutet auf einen Anstieg des Kristallisationsgrades hin, welcher bewirkt, dass die Druckfließspannung mit zunehmender Alterung leicht ansteigt, wohingegen die Abnahme der Streckspannung unter Zugbeanspruchung mit der zunehmenden Crazebildung an der Prüfkörperoberfläche und der dadurch erhöhten Kerbwirkung begründet werden kann. Weiterhin ist in der Darstellung der Kühlläufe (Bild 19 b) zu erkennen, dass sich der Peak mit zunehmender Alterung zu niedrigeren Temperaturen verschiebt, wobei die Peakhöhe zunimmt und die Peakbreite schmaler wird. Die dadurch bedingten nahezu identischen Schmelzenthalpien, d.h. dieselben Kristallisationsgrade, sind hier allerdings wenig aussagekräftig, da durch den ersten Heizlauf der Einfluss der Vorgeschichte (d.h. der Alterung) auf den ursprüngliche Strukturausbildung teilweise ausgelöscht worden ist.

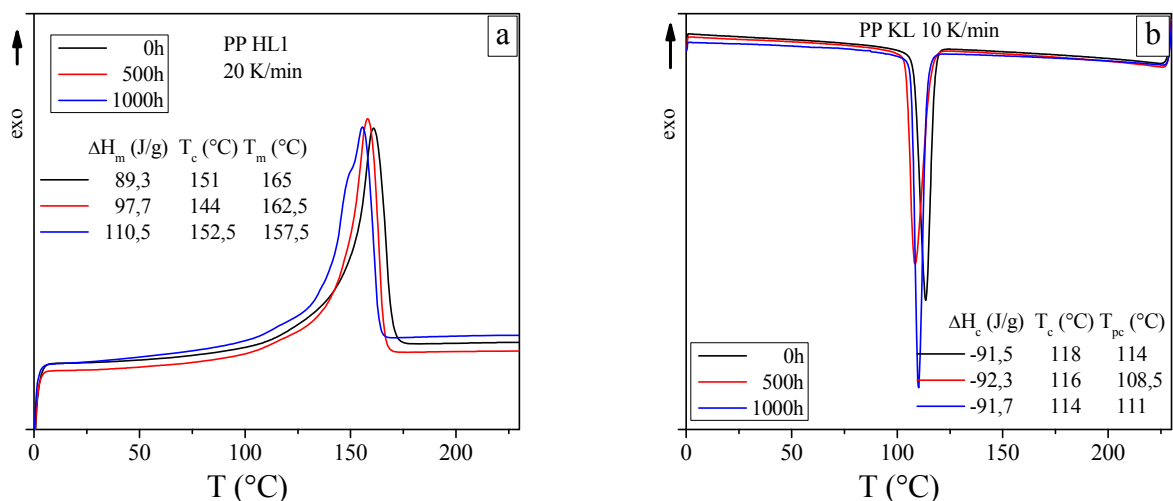


Bild 19: Erster Heiz- (a) und anschließender Kühllauf (b) von PP-Werkstoffen in Abhängigkeit von der Bewitterungszeit

Bild 20 stellt die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen von PVDF dar. Wie auch schon bei den FTIR-Untersuchungen angedeutet, sind auch durch die DSC-Untersuchungen keine großen Ände-

rungen der Werkstoffstruktur mit zunehmender Bewitterungszeit detektierbar, d.h., die Alterung ist nur schwach ausgeprägt. Sowohl im Heiz- als auch im Kühllauf sind nur geringe Veränderungen zu erkennen, die zudem innerhalb der Messunsicherheit dieser Messmethode liegen. Die Form der DSC-Kurven ist nahezu unabhängig von der Alterung, nur der Kristallisationsgrad nimmt geringfügig zu. Da mit den FTIR- und DSC-Untersuchungen keine Ergebnisse erzielt werden konnten, um das Phänomen der übersteuernden Eindringtiefe während der SIM-Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen zu erklären, wurde an PVDF zusätzlich eine Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) im Torsionsmodus mit einer Aufheizrate von 2 K/min und einer Anregerfrequenz von 1 Hz im Temperaturbereich von -100 °C bis 140 °C durchgeführt. Bei dem dafür verwendeten Messgerät handelt es sich um ein Gerät MCR 501 mit dem Messsystem SRF5 der Fa. Anton Paar. Die verwendeten Prüfkörper hatten die Abmessungen von $60 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$.

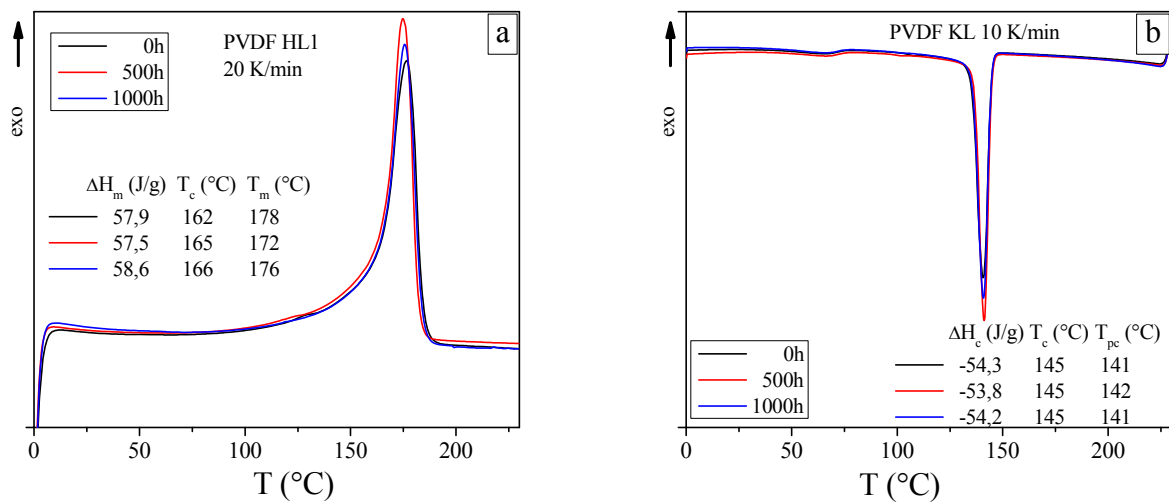


Bild 20: Erster Heiz- (a) und anschließender Kühllauf (b) von PVDF-Werkstoffen in Abhängigkeit von der Bewitterungszeit

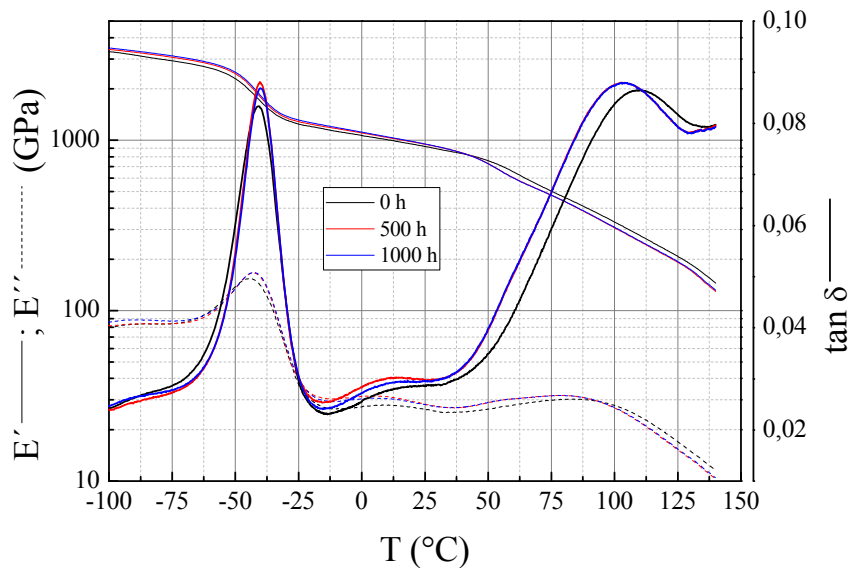


Bild 21: Ergebnisse aus den DMA-Untersuchungen von PVDF in Abhängigkeit von der Bewitterungszeit

Während der Messung werden der Speichermodul E' , der Verlustmodul E'' und der daraus berechnete mechanische Verlustfaktor $\tan \delta = E''/E'$ in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet

(Bild 21). Zu erkennen ist, dass in der Temperaturabhängigkeit dieser mechanischen Kennwerte für den gealterten PVDF-Werkstoff Abweichungen im Vergleich zum Ausgangswerkstoff bestehen. Durch die im Bereich zu erkennende Verschiebung der im Bereich von 50 °C bis 125 °C auftretenden Maximums der $\tan \delta$ -Kurve zu niedrigeren Temperaturen kann das Phänomen der übersteuerten Eindringtiefe während der SIM-Untersuchungen mittels registrierender Makroeindringprüfung erklärt werden. Diese Verschiebung deutet auf die Verschiebung eines molekularen Bewegungsprozesses von ca. 115 °C auf ca. 100 °C hin. Dies bedeutet für die Stepped-Isothermal-Methode mittels der Makroeindringprüfung wiederum, dass für die gealterten Werkstoffe die Aktivierungsenergien zur Anpassung der Temperaturstufen an die Phasenübergangverschiebung neu bestimmt werden müssen. Weiterhin nimmt, wie in **Bild 12a** zu erkennen ist, die Genauigkeit bei der Datenaufzeichnung durch ein durch diesen molekularen Bewegungsprozess induziertes Rauschen der Eindringtiefe ab.

5.4 Erfassung eventueller Farbänderungen während der Bewitterung mittels Farbmessungen mit dem Farbmessgerät iColor 7 von der Firma X-rite und Vergleich mit den Daten aus FTIR- und DSC-Untersuchungen

Für die Farbmessungen wurde vor der Auslagerung jeweils ein Prüfkörper pro Werkstoff markiert. Diese speziell markierten Prüfkörper wurden zu jeder Bewitterungszeit mittels iColor 7-Farbmessgerät der Firma X-rite gemessen und wieder in die Schnellbewitterungsanlage zurückgelegt. Das aufgenommene Spektrum vor der Auslagerung in der Schnellbewitterungsanlage dient für die Werkstoffe als Referenz. Die eventuellen Farbänderungen werden als Abweichungen vom Ausgangsspektrum dargestellt. Die Ergebnisse befinden sich als Anhang am Ende dieses Berichtes. Alle Messungen wurden mit den Einstellungen D65 mit einem Beobachtungswinkel von 10 ° aufgenommen.

Bei PE-HD ist nur eine geringe Abweichung zwischen den an den bewitterten und unbewitterten Prüfkörpern aufgenommenen Spektren erkennbar. Hierbei handelt es sich um eine geringe Verschiebung im ultravioletten Wellenbereich nach 1000 h Schnellbewitterung mittels Xenonbogenstrahler. Die wichtigsten Daten aus der Farbmessung sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Ergebnisse der Farbmessung mittels iColor 7 (X-rite) von PE-HD in Abhängigkeit von der Bewitterungszeit

Bezeichnung	X	Y	Z	DL*	Da*	Db*	DE*	DE _{cmc}	DE2000
PE-HD 0 h	55,1	59,0	69,0	0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
PE-HD 500 h	55,5	59,6	69,2	0,29	-0,18	0,38	0,51	0,50	0,41
PE-HD 1000 h	55,4	59,5	68,5	0,24	-0,29	0,90	0,97	1,10	0,87

Bei PP ist die Änderung in Abhängigkeit von der Bewitterungszeit deutlicher zu erkennen, da schon nach 500 h Bewitterung eine deutliche Abweichung im ultravioletten Bereich vorhanden ist. Nach 1000 h ist die Abweichung im gesamten Spektrum vorhanden, was auch in einer leichten Verfärbung der Prüfkörper visuell wahrnehmbar ist. Die wichtigsten Daten aus der Farbmessung sind in Tabelle 5 für PP aufgeführt.

Bei PVDF und auch bei PET (welches zwar untersucht, aber nicht Teil dieses Berichtes ist) trat eine Vergilbung der Oberfläche auf, welche visuell wahrnehmbar ist. Die Spektren der 500 h und 100 h bewitterten Prüfkörper weisen beide eine deutliche Abweichung vom Ausgangsspektrum auf. Be-

sonders im ultravioletten bis sichtbaren Wellenlängenbereich ist die Abweichung deutlich erkennbar. Die wichtigsten Daten der Farbmessungen sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 5: Ergebnisse der Farbmessung mittels iColor 7 (X-rite) von PP in Abhängigkeit von der Bewitterungszeit

Bezeichnung	X	Y	Z	DL*	Da*	Db*	DE*	DE _{cmc}	DE2000
PP 0 h	27,4	29,1	32,2	0	0	0	0	0	0
PP 500 h	27,7	29,4	33,3	0,28	0,03	-0,93	0,97	1,27	0,86
PP 1000 h	26,7	28,5	31,0	-0,55	-0,61	0,76	1,12	1,36	1,17

Tabelle 6: Ergebnisse der Farbmessung mittels iColor 7 (X-rite) von PVDF in Abhängigkeit von der Bewitterungszeit

Bezeichnung	X	Y	Z	DL*	Da*	Db*	DE*	DE _{cmc}	DE2000
PVDF 0 h	52,2	55,8	57,7	0	0	0	0	0,01	0,01
PVDF 500 h	50,6	54,0	54,1	-1,02	0,21	1,68	1,97	2,18	1,59
PVDF 1000 h	50,6	53,8	53,1	-1,15	0,78	2,43	2,80	3,28	2,49

Die Veränderung von PE-HD und PP im ultravioletten Bereich der Farbmessungen kann mit der Zunahme der Intensität der –COH-Gruppen im FTIR-Spektrum korreliert werden, da die OH-Verbindungen die Lichtwellen im ultravioletten Bereich teilweise absorbieren. Die Zunahme der Intensitäten im FTIR-Spektrum von PP nach 1000 h Schnellbewitterung, besonders im Bereich der –COH- und –COOH-Banden, kann eventuell mit der Verschiebung des Spektrums in der Farbmessung korrelieren. Die Abweichung zum Verhalten von PP bei 500 h Schnellbewitterung kann ebenfalls erklärt werden, da hierbei die –COOH-Banden nicht so ausgeprägt waren, was auf einen noch nicht vollständigen Abbauprozess hindeutet. Die Vergilbung von PVDF kann nicht, anders als bei PET, mit der Einlagerung von Wasser an der Oberfläche begründet werden. Bei PVDF kann eher die Morphologieänderung an der Oberfläche, welche durch eine netzartige Struktur visuell nach der Bewitterung wahrgenommen wurde, für die Verschiebung der Spektren in der Farbmessung herangezogen werden. Weder in den Untersuchungen mittels DSC und FTIR noch bei der mechanischen Grundcharakterisierung konnten Anzeichen von Wassereinlagerung oder Abbau von Makromolekülen wahrgenommen werden. Nur die Abnahme der Intensitäten in den FTIR-Messungen an PVDF kann mit der Verschiebung der Spektren in der Farbmessungen zusammenhängen, da die netzartige Struktur im oberflächennahen Bereich die vom Farbmessgerät abgegebenen Lichtimpulse anders brechen, als eine Oberfläche ohne oberflächennahen Netzstruktur. Diese Netzstruktur konnte in der mechanischen Grundcharakterisierung mittels registrierender Makroeindringmessungen nachgewiesen werden, da bei Messungen an unterschiedlichen Punkten an den 1000 h bewitterten PVDF-Prüfkörpern unterschiedliche Härteniveaus detektiert werden konnten. Diese Ergebnisse werden in AP 5.5 präsentiert.

5.5 Ermittlung der mechanischen Kennwerte im Druck- bzw. Zugversuch sowie mittels der registrierenden Makroeindringprüfeinrichtung

Bei der mechanischen Grundcharakterisierung wurden an allen ausgelagerten Prüfkörpern dieselben Untersuchungen durchgeführt, wie auch an den unausgelagerten Prüfkörpern. Sowohl die Zug- als auch die Druckmodulbestimmung wurde getrennt von den anderen Zug- bzw. Druckkennwerten in Abhängigkeit von der Prüftemperatur durchgeführt. Die Härtekennwerte wurden bei einer max. Belastung von 100 N in Anlehnung an die DIN EN ISO 14577-1 durchgeführt. Dabei wurde die Belastung binnen 20 s mit gleichmäßiger Belastungsgeschwindigkeit aufgebracht und nach Erreichen des Lastmaximums mit gleicher Geschwindigkeit entlastet.

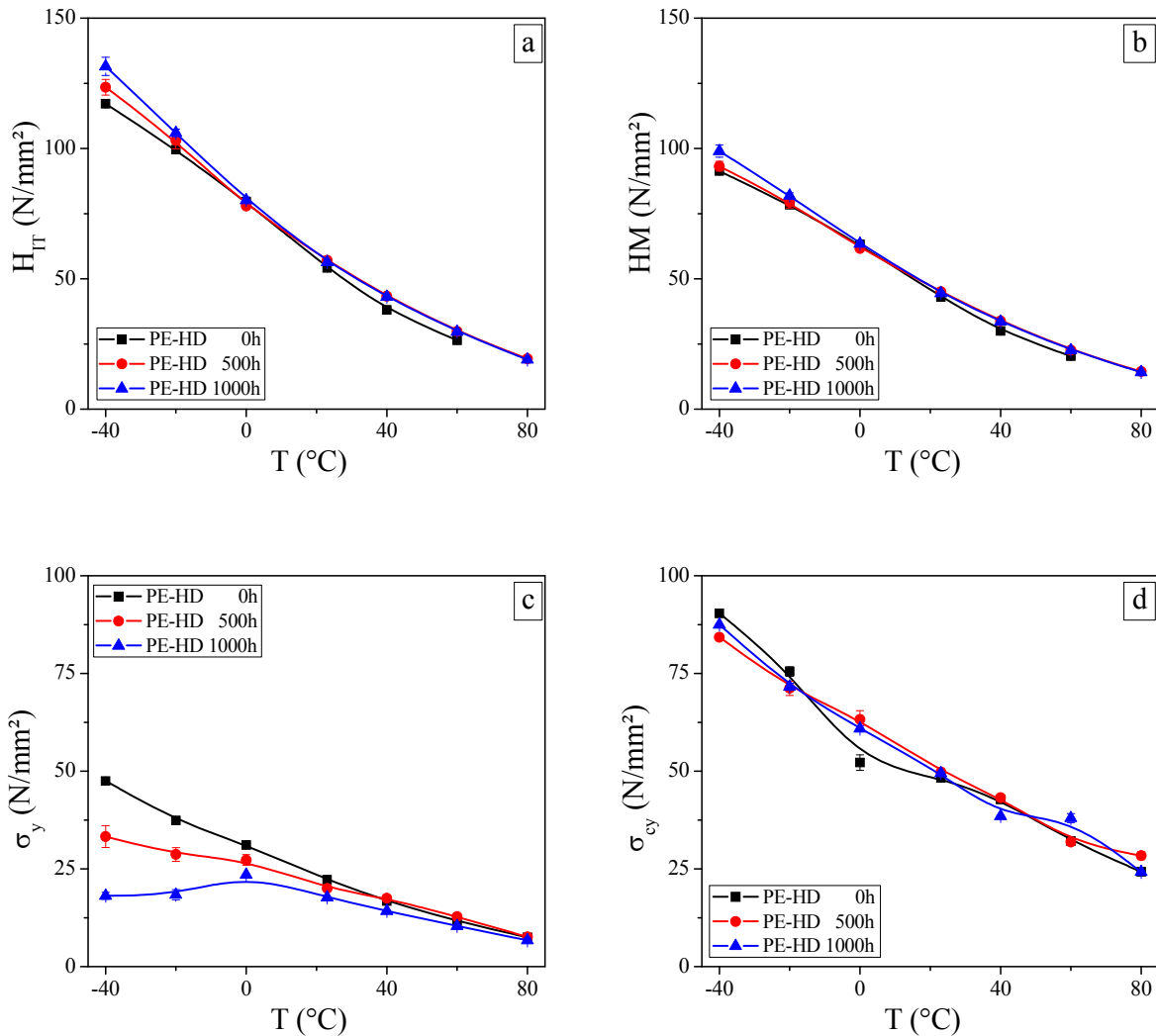


Bild 22: Ergebnisse aus den registrierenden Makroeindringprüfungen sowie aus dem Zug- und Druckversuch von PE-HD-Werkstoffen bei unterschiedlichen Bewitterungszeiten:

- H_{IT} in Abhängigkeit von T,
- HM in Abhängigkeit von T,
- σ_y in Abhängigkeit von T und,
- σ_{cy} in Abhängigkeit von T

In Bild 22 sind die Ergebnisse der mechanischen Grundcharakterisierung von PE-HD in Abhängigkeit von der Prüftemperatur und der Bewitterungszeit dargestellt. Bei den Härtekennwerten ist zu erkennen, dass die Alterung nur einen geringen Einfluss auf die Ergebnisse hat. Die Kurven sind

nahezu identisch mit einer nur geringen Abweichung und kleinen Standardabweichungen der Einzelwerte. Nur bei -40 °C und bei 40 °C sind die Härtekennwerte bei den bewitterten Prüfkörpern leicht erhöht. Bei der Streckspannung und der Druckfließspannung sind die Einflüsse der Alterung deutlicher zu erkennen. Mit zunehmender Alterung nehmen die Werte für die Streckspannung mit abnehmender Prüftemperatur ab 23 °C zunehmend ab. Dies kann mit der zunehmenden Crazebildung unter Zugbelastung an der Oberfläche der Prüfkörper und deren Kerbwirkung begründet werden. Dieser rapide Kennwertabfall ist bei der Ermittlung der Druckfließspannung nicht zu erkennen, da sich aufgrund von Druckspannungen im Werkstoff keine Crazes bilden können.

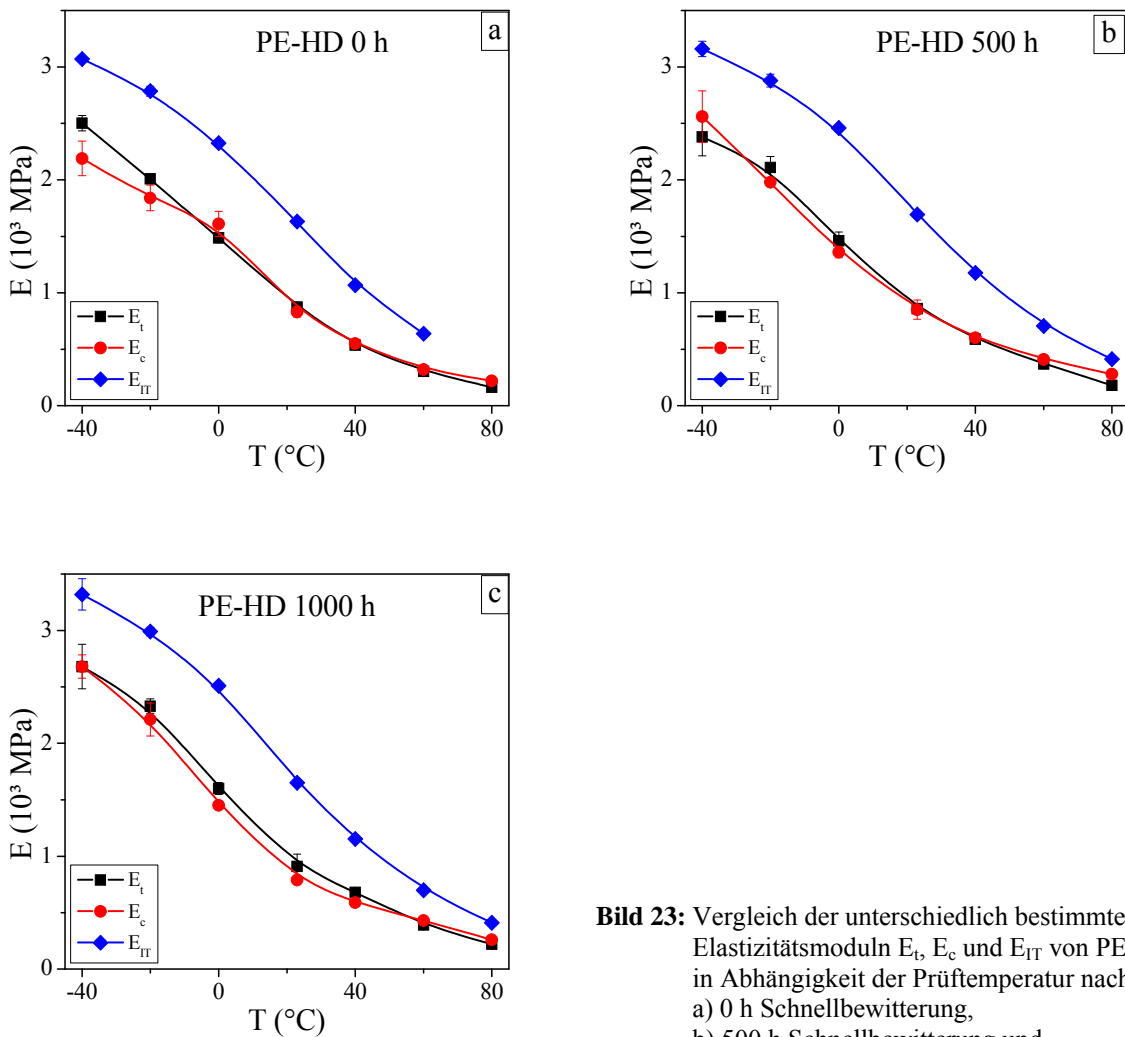


Bild 23: Vergleich der unterschiedlich bestimmten Elastizitätsmoduln E_t , E_c und E_{IT} von PE-HD in Abhängigkeit der Prüftemperatur nach:
a) 0 h Schnellbewitterung,
b) 500 h Schnellbewitterung und
c) 1000 h Schnellbewitterung

In Bild 23 sind die unterschiedlich bestimmten Elastizitätsmoduln E_t (Zugversuch), E_c (Druckversuch) und E_{IT} (Eindringversuch) von PE-HD in Abhängigkeit von der Prüftemperatur dargestellt. Zu erkennen ist, dass der Eindringmodul E_{IT} bei allen Bewitterungszeiten ein höheres Niveau annimmt als E_t , ermittelt im Zugversuch nach DIN EN ISO 527, und E_c , ermittelt im Druckversuch nach DIN EN ISO 604.

In Bild 24 sind die Ergebnisse der mechanischen Grundcharakterisierung von PP in Abhängigkeit von der Prüftemperatur und der Bewitterungszeit dargestellt. Zu erkennen ist, dass sowohl die Härtekennwerte als auch die Streckspannung mit zunehmender Alterung, mit abnehmender Prüftemperatur abnehmen besonders bei Prüftemperaturen unter 23 °C . Bei der Bestimmung der Druckfließspannung (Bild 24 d) steigt das Niveau mit zunehmender Alterung, im Gegensatz zu den anderen

im Bild 24 dargestellten Kennwerten, an. Eine Begründung für die rapide Abnahme der Streckspannung bei niedrigen Prüftemperaturen kann durch die zunehmende Crazebildung an der Oberfläche der Prüfkörper und der dadurch implizierten erhöhten Kerbwirkung gegeben werden. Die Abnahme der Härtekennwerte bei niedrigen Prüftemperaturen mit zunehmender Alterung kann mit dem Abbau der Makromoleküle begründet werden, was auch mit den Ergebnissen der DSC- und FTIR-Untersuchungen übereinstimmt. Der Anstieg der Druckfließspannung kann ebenfalls mit den Ergebnissen aus den DSC-Untersuchungen korrelieren, da mit zunehmender Alterung der Kristallisationsgrad leicht angestiegen ist. Weiterhin wird die Crazebildung im Druckversuch behindert und die Scherbandbildung durch den erhöhten Kristallisationsgrad unterdrückt. Dies spiegelt sich auch in der Tabor-Beziehung in Abhängigkeit von der Prüftemperatur und der Alterung wider, da sich der Korrelationskoeffizient C im gesamten Prüftemperaturbereich an den Wert 1,5 angenähert hat.

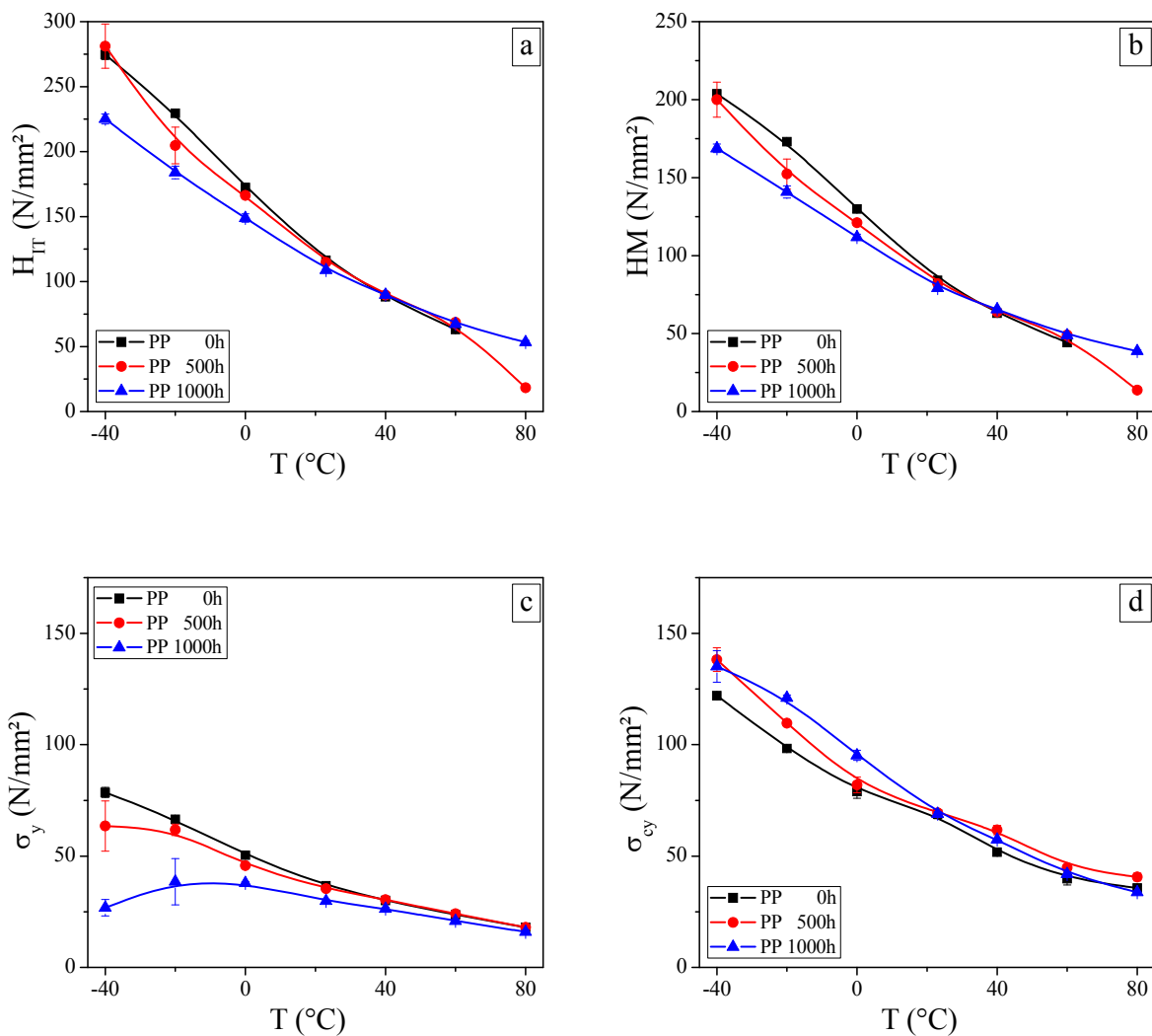


Bild 24: Ergebnisse aus den registrierenden Makro Eindringprüfungen sowie aus dem Zug- und Druckversuch von PP-Werkstoffen bei unterschiedlichen Bewitterungszeiten:

- H_{IT} in Abhängigkeit von T ,
- HM in Abhängigkeit von T ,
- σ_y in Abhängigkeit von T und
- σ_{cy} in Abhängigkeit von T

In Bild 25 sind die unterschiedlich ermittelten Elastizitätsmoduln E_t , E_c und E_{IT} von PP in Abhängigkeit von der Prüftemperatur und der Bewitterungszeit dargestellt. Das allgemeine Niveau der

Steifigkeit ist bei PP höher als bei PE-HD. Auch bei diesem Polyolefin weist der Eindringmodul das höchste Niveau auf, wobei der Einfluss der Alterung als nur gering bewertet werden kann. E_t , ermittelt im Zugversuch nach DIN EN ISO 527, nimmt mit zunehmender Alterung leicht ab, während E_c , ermittelt im Druckversuch nach DIN EN ISO 604, keine maßgeblichen Änderungen der Kennwerte in Abhängigkeit von der Alterung zeigt. Auch hinsichtlich der unterschiedlich bestimmten Elastizitätsmoduln können Korrelationen zu den Ergebnissen aus den DSC- und FTIR-Untersuchungen aufgestellt werden. Der erhöhte Kristallinitätsgrad macht sich nicht im Zugelastizitätsmodul, wohl aber im Eindringmodul und Druckelastizitätsmodul positiv bemerkbar.

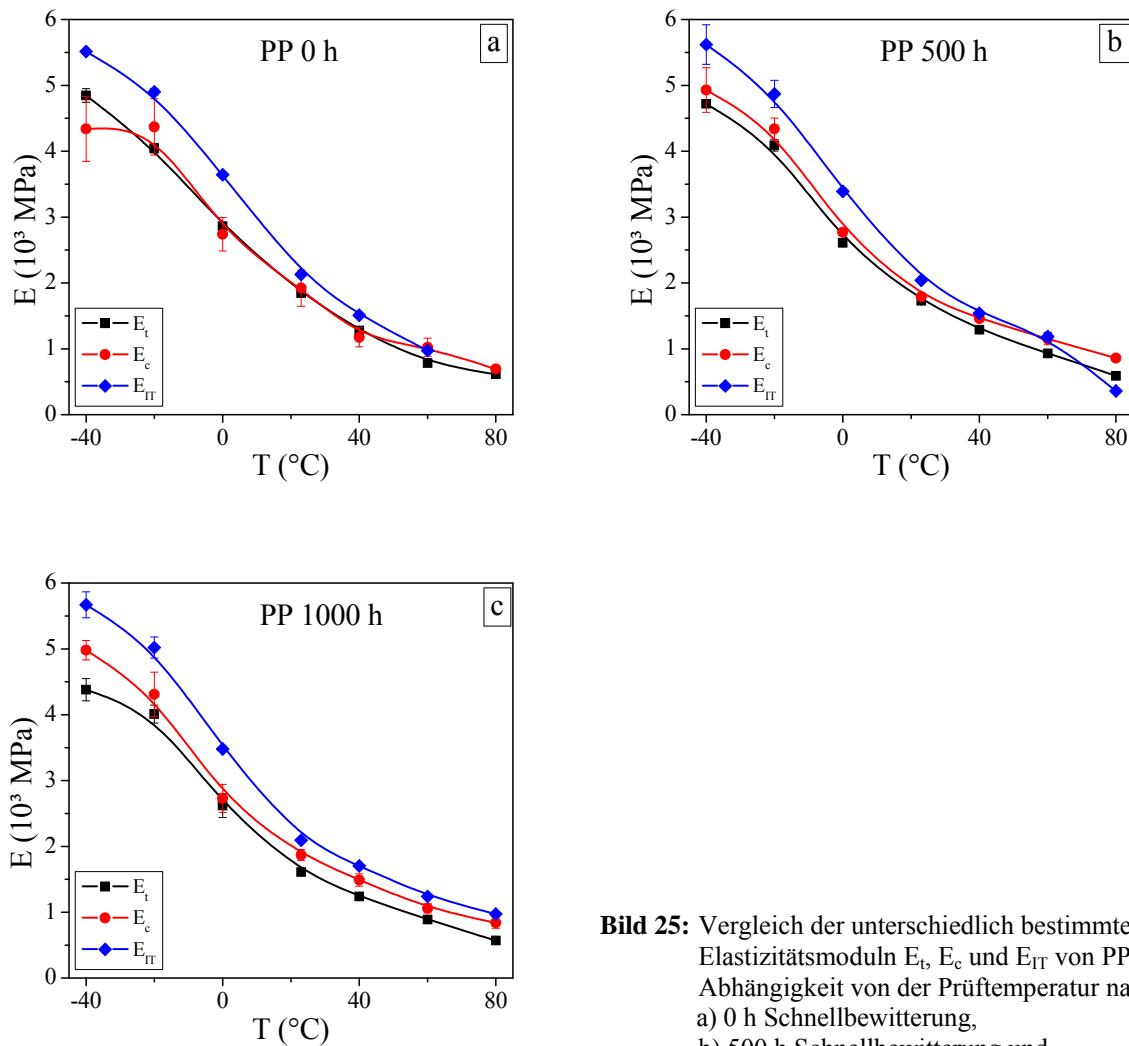


Bild 25: Vergleich der unterschiedlich bestimmten Elastizitätsmoduln E_t , E_c und E_{IT} von PP in Abhängigkeit von der Prüftemperatur nach:
a) 0 h Schnellbewitterung,
b) 500 h Schnellbewitterung und
c) 1000 h Schnellbewitterung

In Bild 26 sind die Ergebnisse der mechanischen Grundcharakterisierung von PVDF in Abhängigkeit von der Prüftemperatur und der Bewitterungszeit dargestellt. Zu erkennen ist, dass die künstliche Alterung keinen großen Effekt auf die ermittelten Kennwerte hat. Sowohl die ermittelten Härte- und Streckspannungswerte als auch die Streckspannung und Druckfließspannung weisen nur geringe Änderungen mit zunehmender Alterung auf, indem die Martenshärte und die Streckspannung mit zunehmender Alterung bei niedrigen Prüftemperaturen leicht abnehmen. Alle Kennwerte nehmen grundsätzlich wie die der polyolefinen Werkstoffe PE-HD und PP mit zunehmender Temperatur ab.

Auch bei den unterschiedlich bestimmten und in Bild 27 dargestellten Elastizitätsmoduln E_t , E_c und E_{IT} von PVDF sind keine oder nur geringfügige Veränderungen mit zunehmender Alterung festzustellen. Auch bei PVDF weist der Eindringmodul das höchste Niveau auf, das mit zunehmender

Alterung leicht abnimmt. Diese Entwicklung ist auch bei E_t , ermittelt im Zugversuch nach DIN EN ISO 527, und auch bei E_c , ermittelt im Druckversuch nach DIN EN ISO 604, erkennbar, wobei E_t und E_c fast deckungsgleich sind.

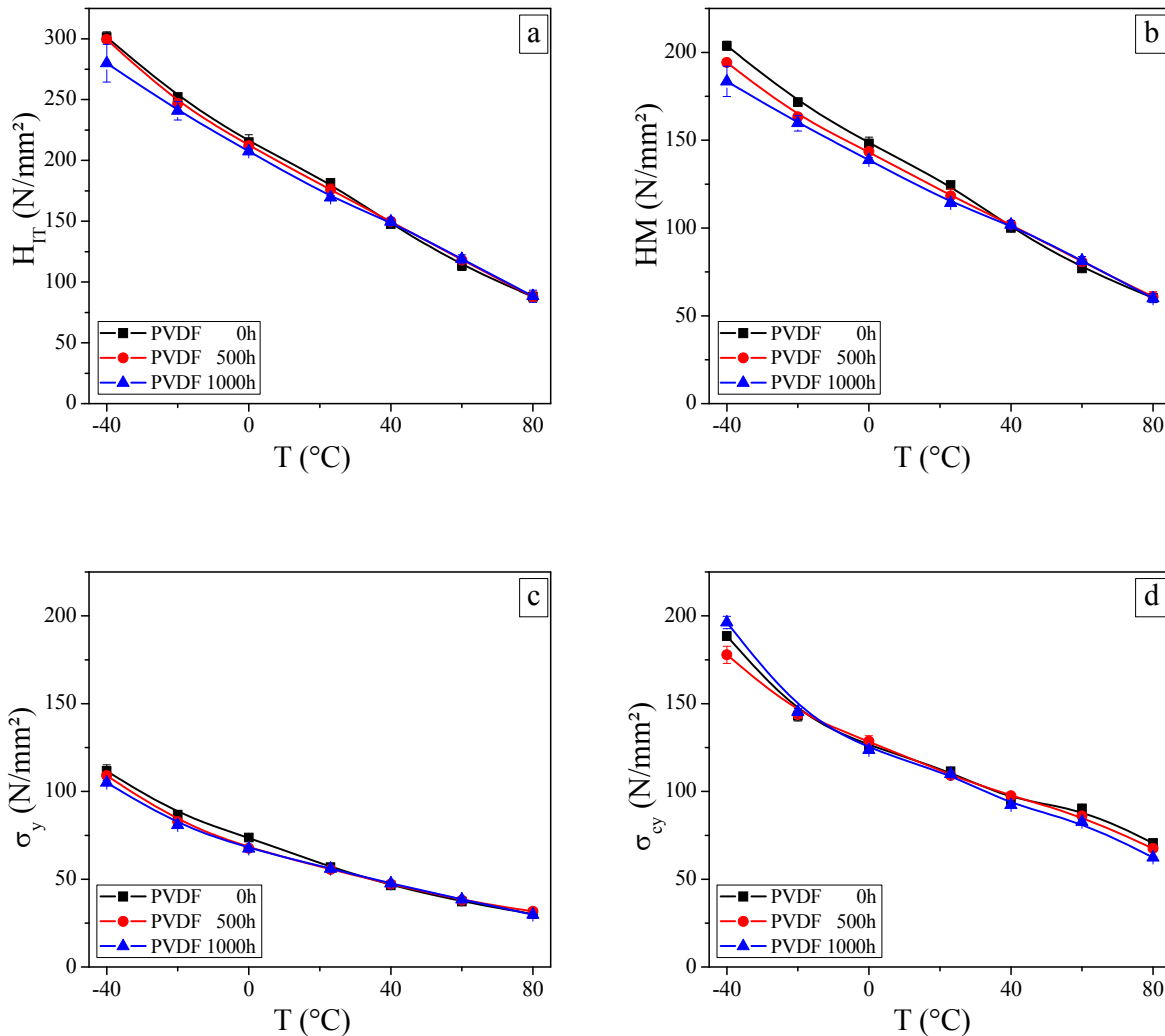


Bild 26: Ergebnisse aus den registrierenden Makro Eindringprüfungen sowie aus dem Zug- und Druckversuch von PVDF-Werkstoffen bei unterschiedlichen Bewitterungszeiten:

- H_{IT} in Abhängigkeit von T ,
- HM in Abhängigkeit von T ,
- σ_y in Abhängigkeit von T und
- σ_{cy} in Abhängigkeit von T

In Bild 28 ist basierend auf dem Konzept der Lastunabhängigen Härte (L_2VH) die Härte in Abhängigkeit von der Eindringtiefe für die drei polymeren Werkstoffe PE-HD, PP und PVDF dargestellt. Zur Bestimmung der Härte in Abhängigkeit von der Eindringtiefe h werden die Belastungskurven $F(h)$ aus den registrierenden Makro Eindringprüfungen herangezogen. Nach Auftragung des Quotienten F/h über die Eindringtiefe h , Differenzierung der so erhaltenen Kurve nach h und Multiplikation von dF/dh mit einem indenterabhängigen Geometriefaktor wird der Härtewert L_2VH als Funktion der Eindringtiefe erhalten (Härte-Eindringtiefe-Profil). Durch das L_2VH -Verfahren können unterschiedliche Schichten und Härteniveaus in Abhängigkeit der Eindringtiefe visualisiert werden und somit Alterungseinflüsse, Skin-Core-Effekte oder strukturelle Veränderungen durch Wasseraufnahme schnell und einfach dargestellt werden, was auch die Abschätzung von Schichtdicken

einschließt. In Bild 28 a zum Beispiel ist zu erkennen, dass das Härteniveau bei PE-HD mit zunehmender Alterung eindringtiefenabhängig leicht abnimmt. Sowohl PP als auch PVDF zeigen demgegenüber ein entgegengesetztes Verhalten. Während bei einer Auslagerungszeit von 500 h noch nahezu keine Veränderungen im Vergleich mit den unausgelagerten Werkstoffen festzustellen sind, nimmt die Härte nach 1000 h künstlicher Bewitterung ein erheblich höheres Niveau an. Dies begründet sich bei PP in dem erhöhten Kristallinitätsgrad mit zunehmender Alterung und bei PVDF in der Verschiebung eines molekularen Bewegungsprozesses.

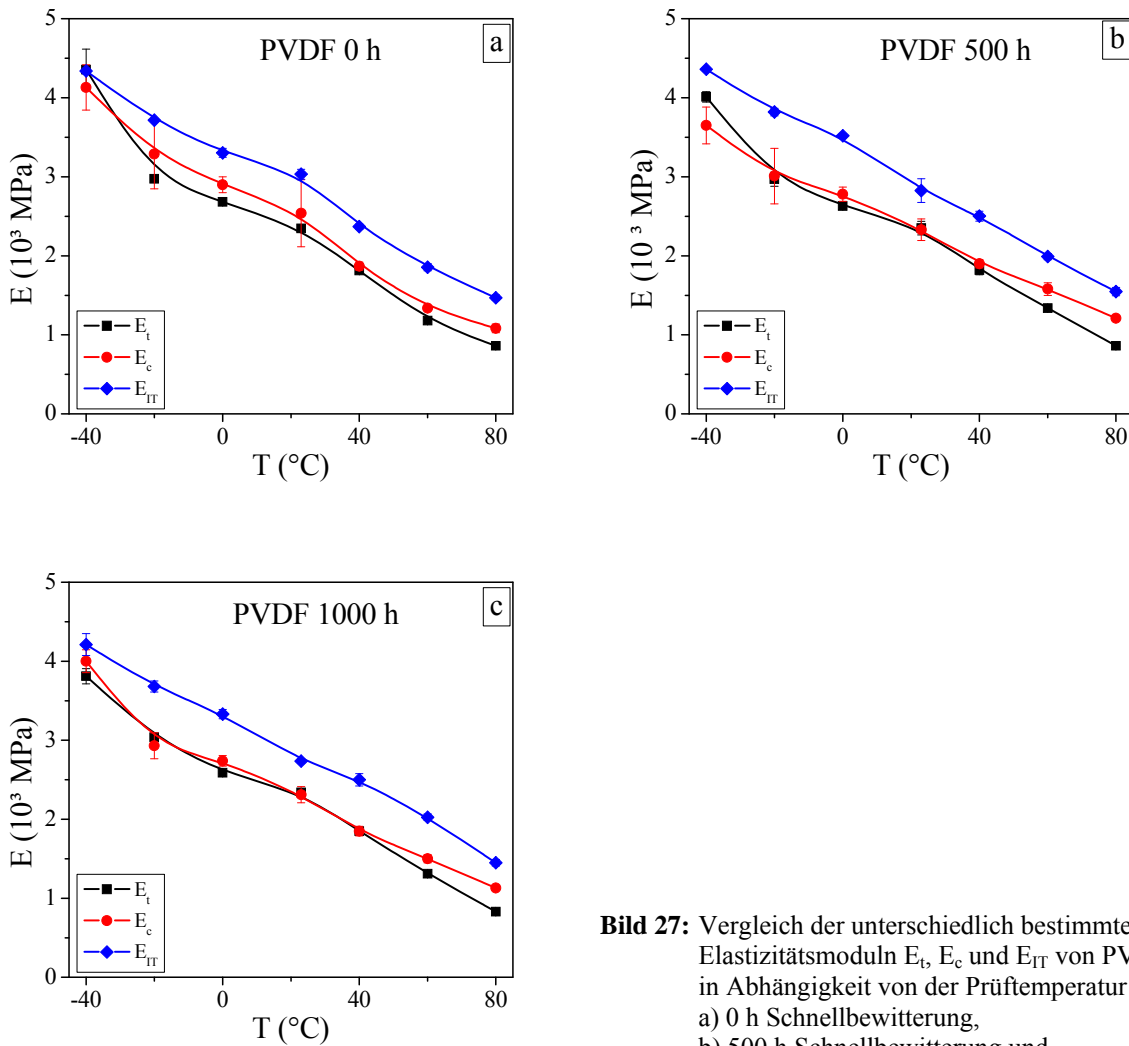


Bild 27: Vergleich der unterschiedlich bestimmten Elastizitätsmoduln E_t , E_c und E_{IT} von PVDF in Abhängigkeit von der Prüftemperatur nach: a) 0 h Schnellbewitterung, b) 500 h Schnellbewitterung und c) 1000 h Schnellbewitterung

5.6 Parametrisierung der Alterung in den allgemeinen Zusammenhängen aus AP2

Die Parametrisierung der Alterung kann nicht werkstoffinvariant durchgeführt werden, da die konkreten Untersuchungen an den unterschiedlichen Werkstoffen gezeigt haben, dass sich die Werkstoffe teils sehr unterschiedlich mit zunehmender Alterung verhalten. So ist kaum ein Einfluss der Alterung auf das Verhalten von PE-HD erkennbar, was auch in den SIM-Masterkurven (Bild 10) zu erkennen ist. Weiterhin spricht die Entwicklung des Korrelationskoeffizienten C der Tabor-Beziehung in Abhängigkeit von der Alterung und der Temperatur gegen eine einfache Parametrisierbarkeit der Alterung von PE-HD (siehe Bild 13 und Bild 14). Dieselbe Aussage ist auch bei PP zutreffend, wobei besonders nach 1000 h eine gewisse Temperaturunabhängigkeit der Tabor-Beziehung bezüglich der Eindringhärte und der Druckfließspannung gegeben ist, da C – nahezu temperaturunabhängig – Werte von $C = 1,5$ annimmt. Bei PVDF lässt sich konstatieren, dass die

Alterung keinen oder einen nur geringen Einfluss auf die SIM-Masterkurven hat. Hier stellte sich das Problem der Strukturänderung und der Verschiebung eines molekularen Bewegungsprozesses um 15 K zu niedrigeren Temperaturen.

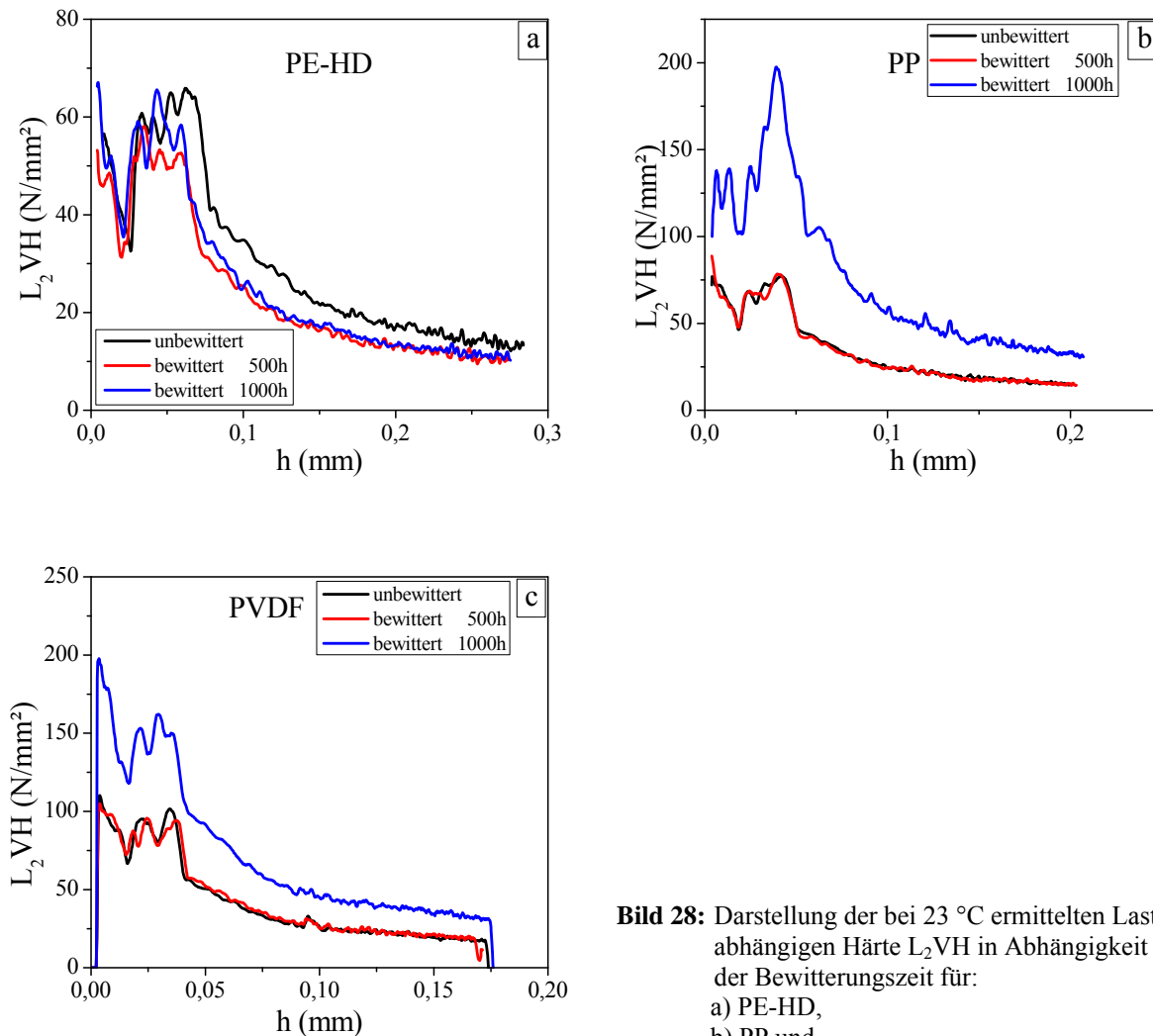


Bild 28: Darstellung der bei 23 °C ermittelten Lastunabhängigen Härte $L_2 VH$ in Abhängigkeit von der Bewitterungszeit für:
a) PE-HD,
b) PP und
c) PVDF

Die alterungsabhängigen mechanischen Eigenschaften anderer Kunststoffe wie PVC, PC und PET, die zwar zum Teil ebenfalls einer Schnellbewitterung unterzogen worden sind, werden projektanschließend untersucht. Die Prüfkörper dieser Werkstoffe wurden zu diesem Zweck luft- und lichtdicht verpackt und eingelagert. Ziel des Projektvorhabens war es auch nicht, alle Werkstoffe umfassend zu untersuchen, sondern eine sinnvolle Auswahl zu treffen, um innerhalb der zur Verfügung stehenden Zeit und mit den personellen Möglichkeiten die Durchführbarkeit der neu entwickelten Stepped-Isothermal-Methode mittels registrierende Makroeindringprüfsystem prototypisch zu qualifizieren. Durch gerätetechnische Erweiterung des vorhandenen Prüfsystems und die erfolgreiche Implementierung einer Prüfvorschrift für dieses Messsystem, die die schnelle und komfortable Aufzeichnung der Daten zur Erstellung einer SIM-Masterkurve gestattet, wurde das Projektziel erreicht. Somit konnte aus Sicht der projektdurchführenden Personen und anhand der vorliegenden Ergebnisse das Projekt erfolgreich abgeschlossen werden. Dieses Projekt war allerdings nur durch die finanzielle Unterstützung durch die Investitionsbank Sachsen-Anhalt realisierbar, wofür dieser hiermit gedankt wird.

6 Veröffentlichungen

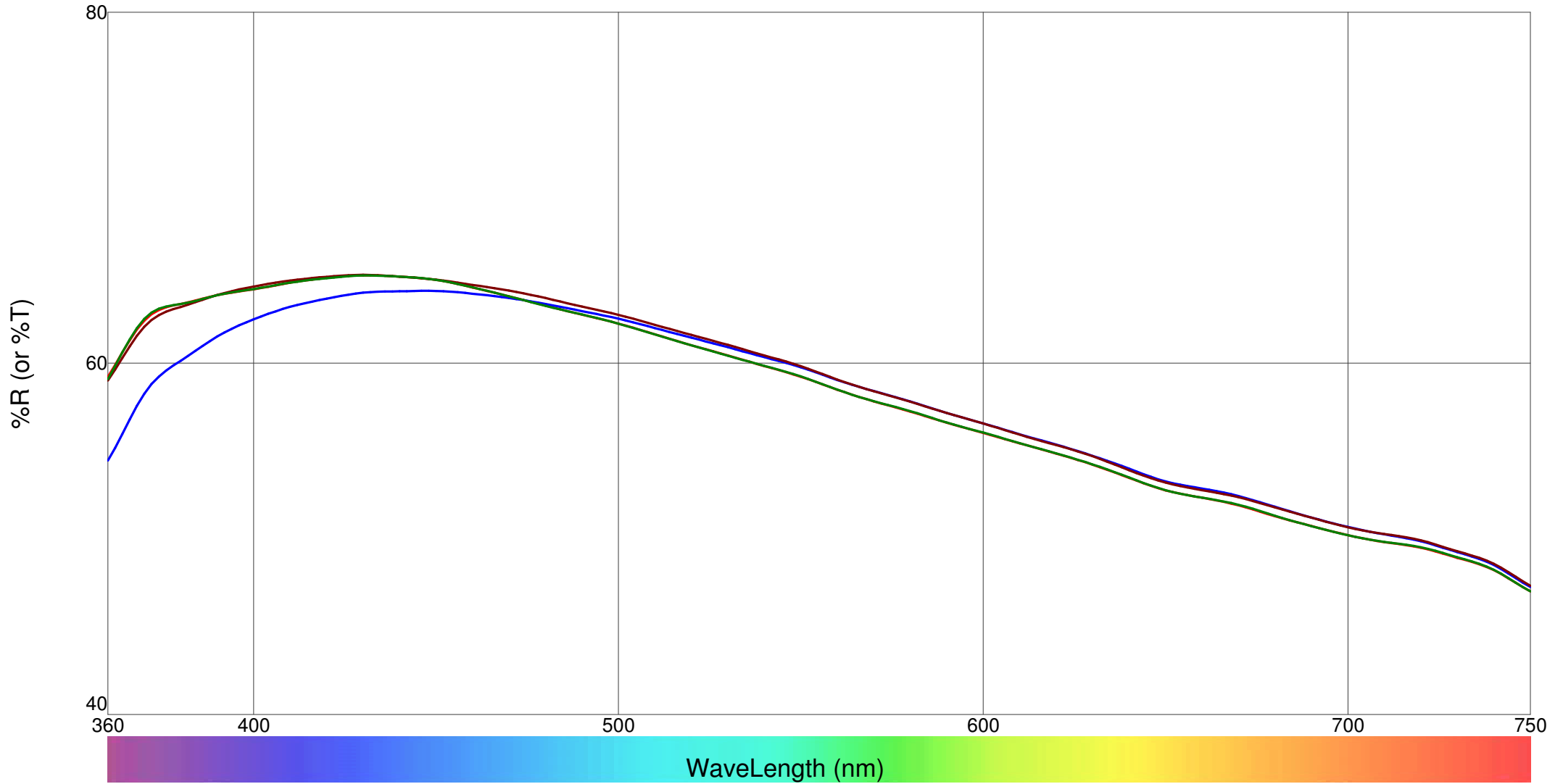
Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

- J. Schöne, R. Lach, C. Bierögel, W. Grellmann: A new generation of testing machine: Recording macroindentation techniques for fast assessment of temperature-dependent material properties. *Polymer Testing* 32 (2013) 1479-1486
- J. Schöne, D. Tondl, R. Lach, J. Rybnicek, W. Grellmann: Analysis of indentation and creep behaviour of PA6 materials depending on temperature and load level using different indentation techniques. *Polimery* 59 (2014) 722-728

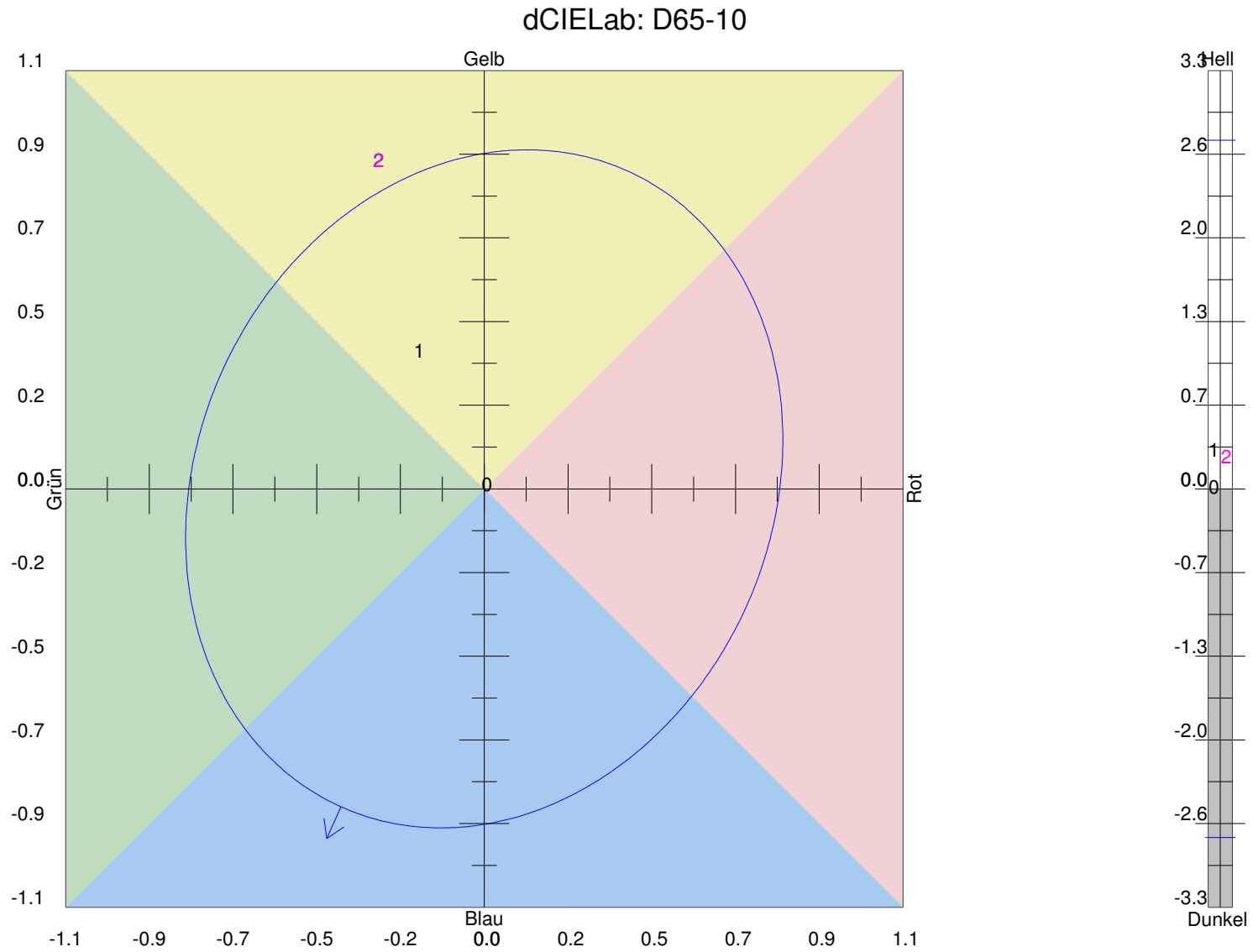
Veröffentlichungen in Tagungsbänden

- R. Lach, J. Schöne, J. Rybnicek, P. Hutar, E. Nezbedova, T. Koch, W. Grellmann: Multi-parametric analysis of the material behaviour in near-surface regions and interlayers of polymers using depth-sensing indentation techniques. *Asian Workshop on Polymer Processing (AWPP 2013)*, 08.-11.12.2013, Goa (Indien), proceedings, 4 pages (eingeladener Vortrag)
- R. Lach, J. Schöne, J. Rybnicek, T. Koch, C. Bierögel, W. Grellmann: Depth-sensing indentation techniques for analysing the short- and long-term mechanical properties, the scratch resistance and the fracture toughness of polymer nanocomposites. 15. Problemseminar: Polymermischungen (Polymerblends & Nanocomposites), 05./06.03.2014, Halle, Tagungsband (CD-ROM), 8 Seiten (Poster)
- J. Schöne, S. Arndt, R. Lach, C. Bierögel, W. Grellmann: Temperaturabhängiges registriertes Makroeindringverfahren – Methoden zur Charakterisierung des Kriech- und Relaxationsverhaltens von Kunststoffen. In: B. Langer, T. Rödel (Hrsg.): *PolyMerTec 2014*, 25.-27.06.2014, Merseburg, Tagungsband (CD-ROM), S. 245-254 (Vortrag)
- J. Schöne, R. Lach, C. Bierögel, W. Grellmann: Instrumented indentation techniques for assessment of the mechanical properties of polymers as a function of temperature. In: B. Langer, T. Rödel (Hrsg.): *PolyMerTec 2014*, 25.-27.06.2014, Merseburg, Tagungsband (CD-ROM), S. 569-576 (Poster)
- T. Krolopp, R. Lach, T. Mecklenburg, W. Grellmann: Entwicklung eines Verfahrens zur Simulation des Langzeitkriechverhaltens polymerer Werkstoffe mit Hilfe der registrierenden Makroeindringprüfung. In: B. Langer, T. Rödel (Hrsg.): *PolyMerTec 2014*, 25.-27.06.2014, Merseburg, Tagungsband (CD-ROM), S. 562-568 (Poster)
- J. Schöne, R. Lach, C. Bierögel, W. Grellmann: Temperaturabhängige Bewertung der mechanischen Eigenschaften von technischen Kunststoffen mit der instrumentierten Eindringprüfung. In: H. Frenz, W. Grellmann (Hrsg.): *Fortschritte in der Werkstoffprüfung für Forschung und Praxis (Tagungsband Werkstoffprüfung 2014)*, 04./05.12.2014, Berlin, S. 149-154 (Vortrag)

- PE - Xenon - 1.000 h - Xenon - 500h - Nullprobe



Polymer Service GmbH Merseburg



Xenon - 1.000 h

Xenon - 500h

PE

Nullprobe



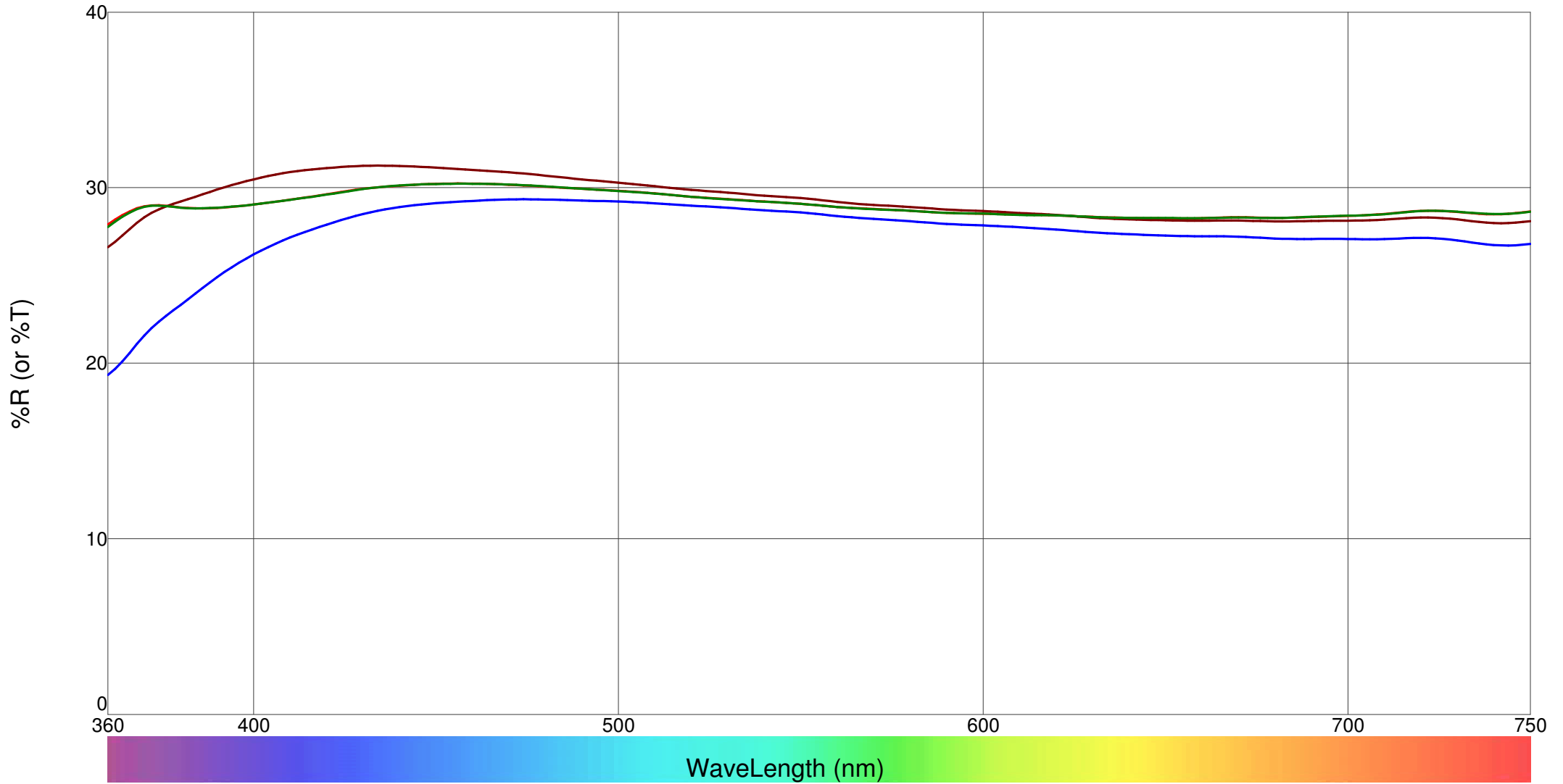
LA. 1 D65-10

l:c 2.00

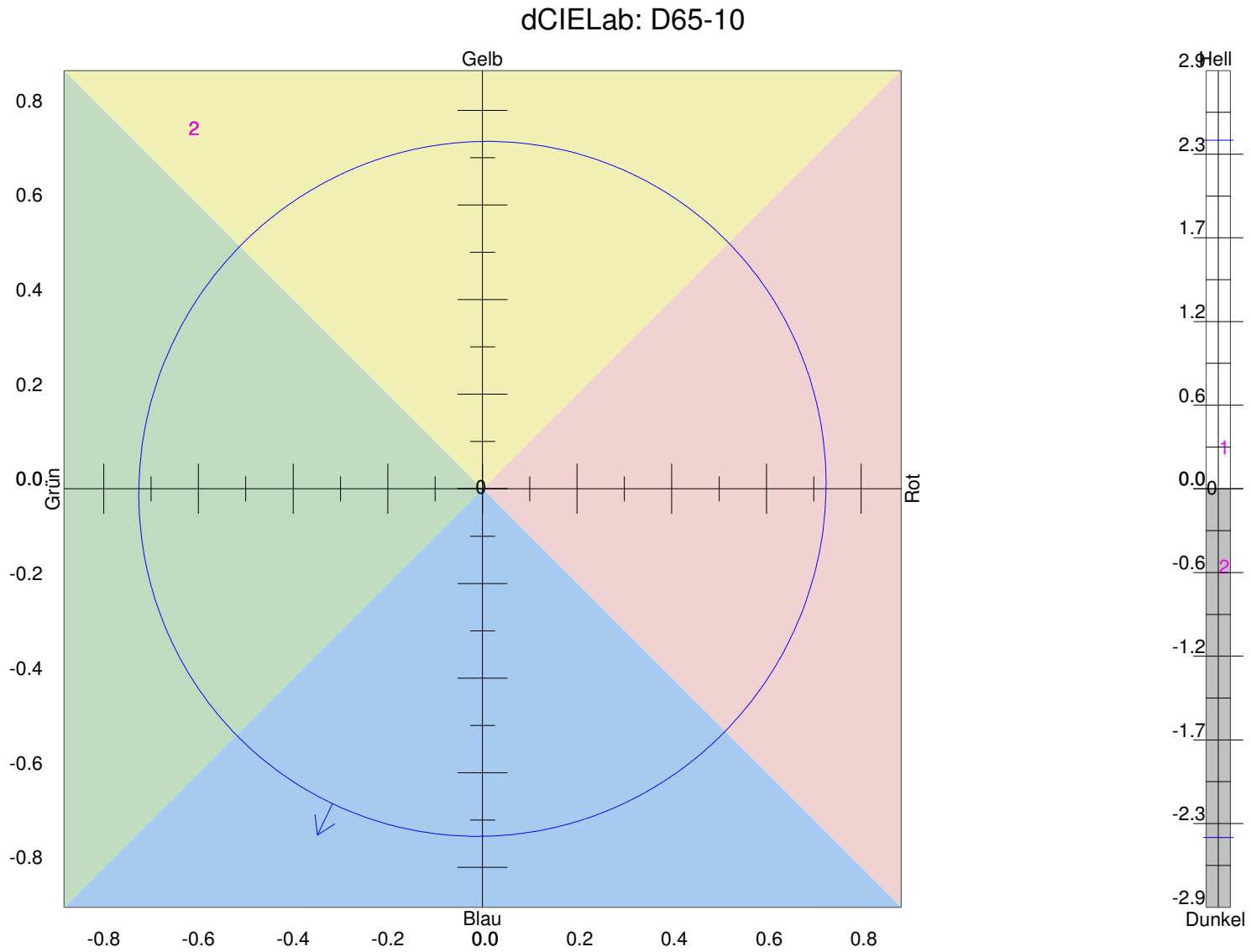
<u>Standardname:</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>L*</u>	<u>a*</u>	<u>b*</u>	<u>LA-Beob.</u>	<u>Messbedingungen</u>
PE	55.107	59.043	69.040	81.31	-2.19	-4.88	D65-10	%R LAV SCI UVC Color

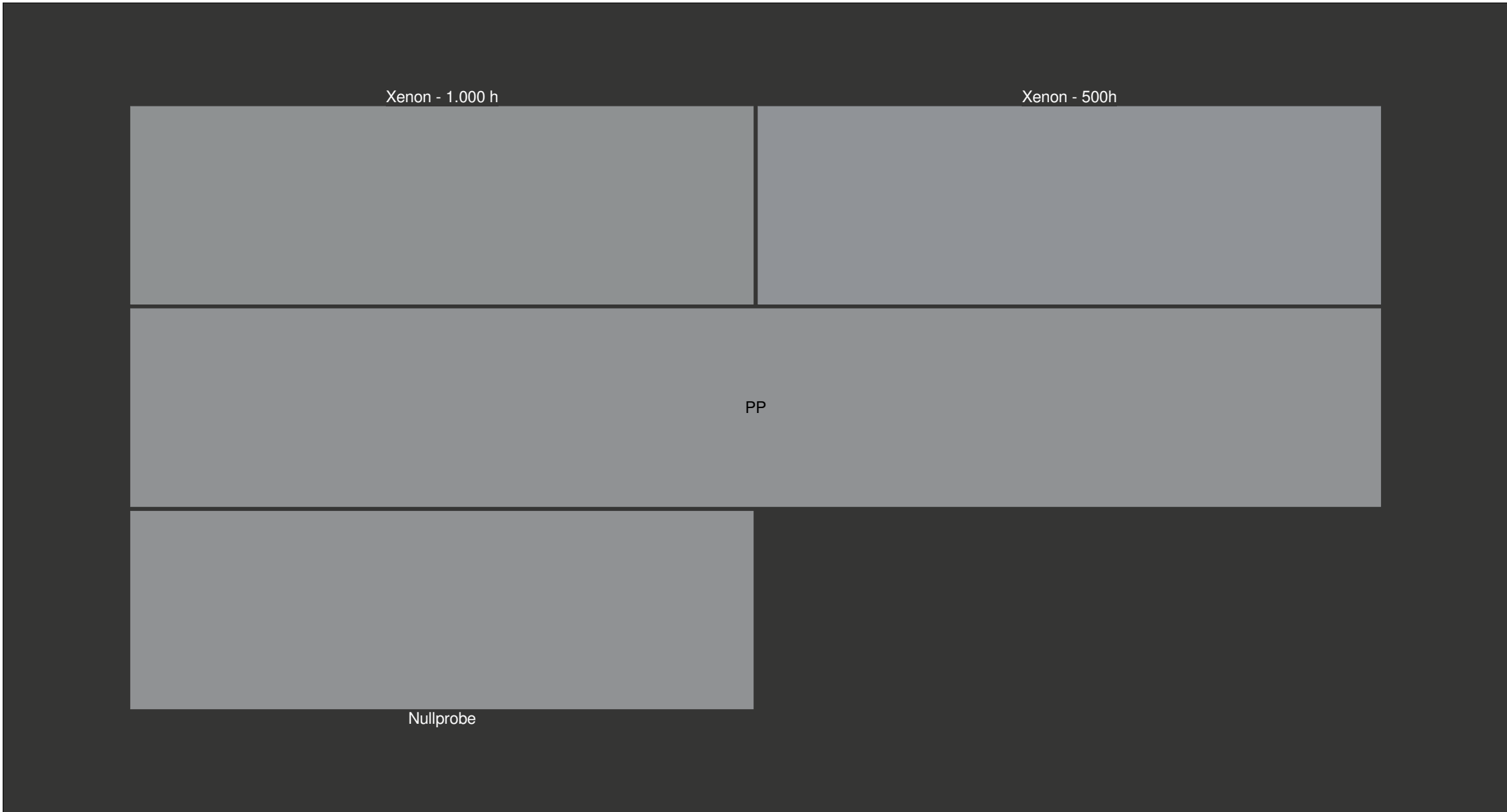
<u>Probenname</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>DL*</u>	<u>Da*</u>	<u>Db*</u>	<u>DE*</u>	<u>DEcmc</u>	<u>DE2000</u>	<u>Prüfer:</u>	<u>Datum:</u>
2-Xenon - 1.000 h	55.400	59.478	68.459	0.24	-0.29	0.90	0.97	1.10	0.87	Schoßig	08.01.2015
1-Xenon - 500h	55.537	59.577	69.195	0.29	-0.18	0.38	0.51	0.50	0.41	Schoßig	30.10.2014
0-Nullprobe	55.116	59.049	69.037	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	Schoßig	09.10.2014

- PP - Xenon - 1.000 h - Xenon - 500h - Nullprobe



Polymer Service GmbH Merseburg







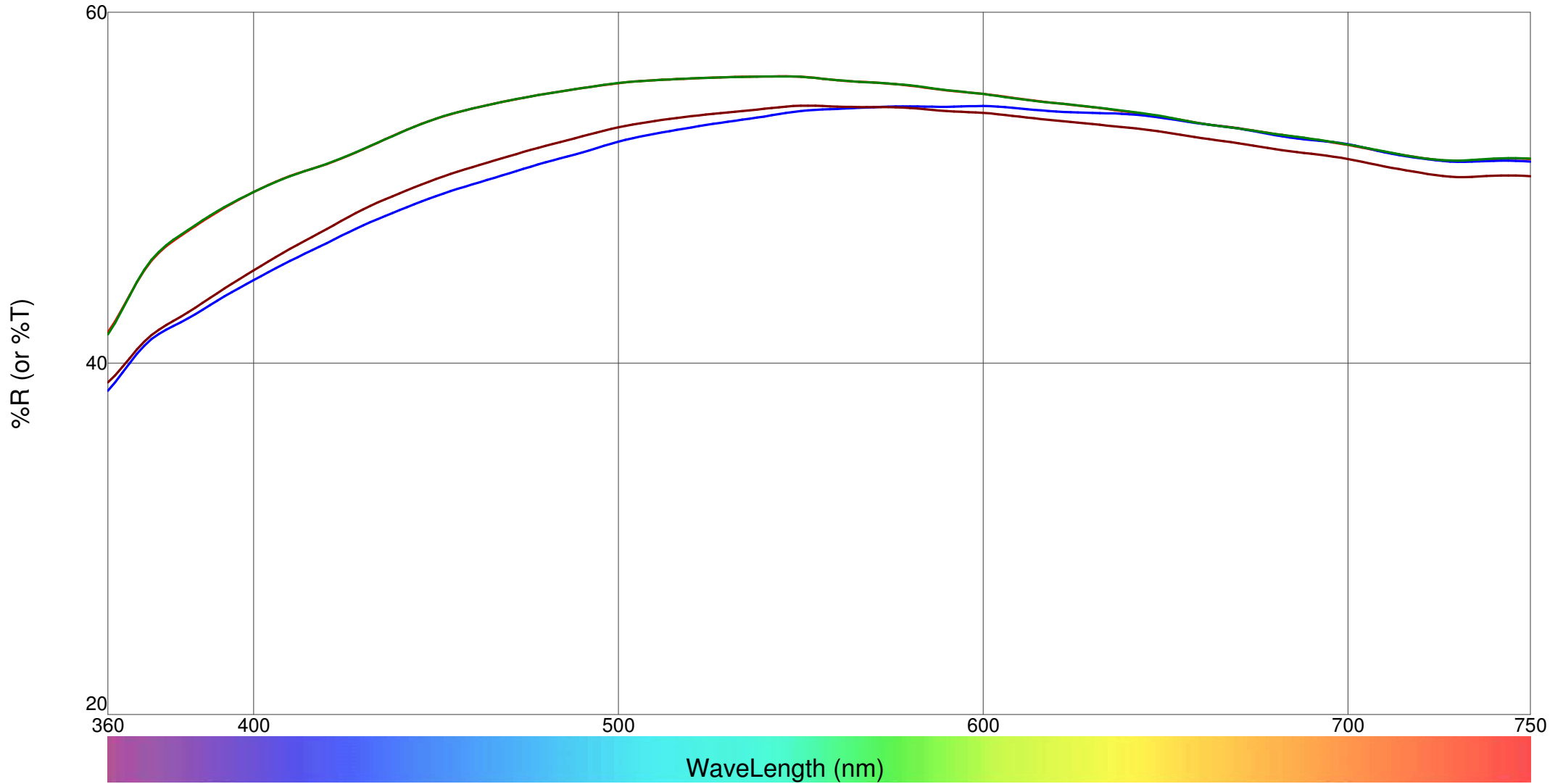
LA. 1 D65-10

l:c 2.00

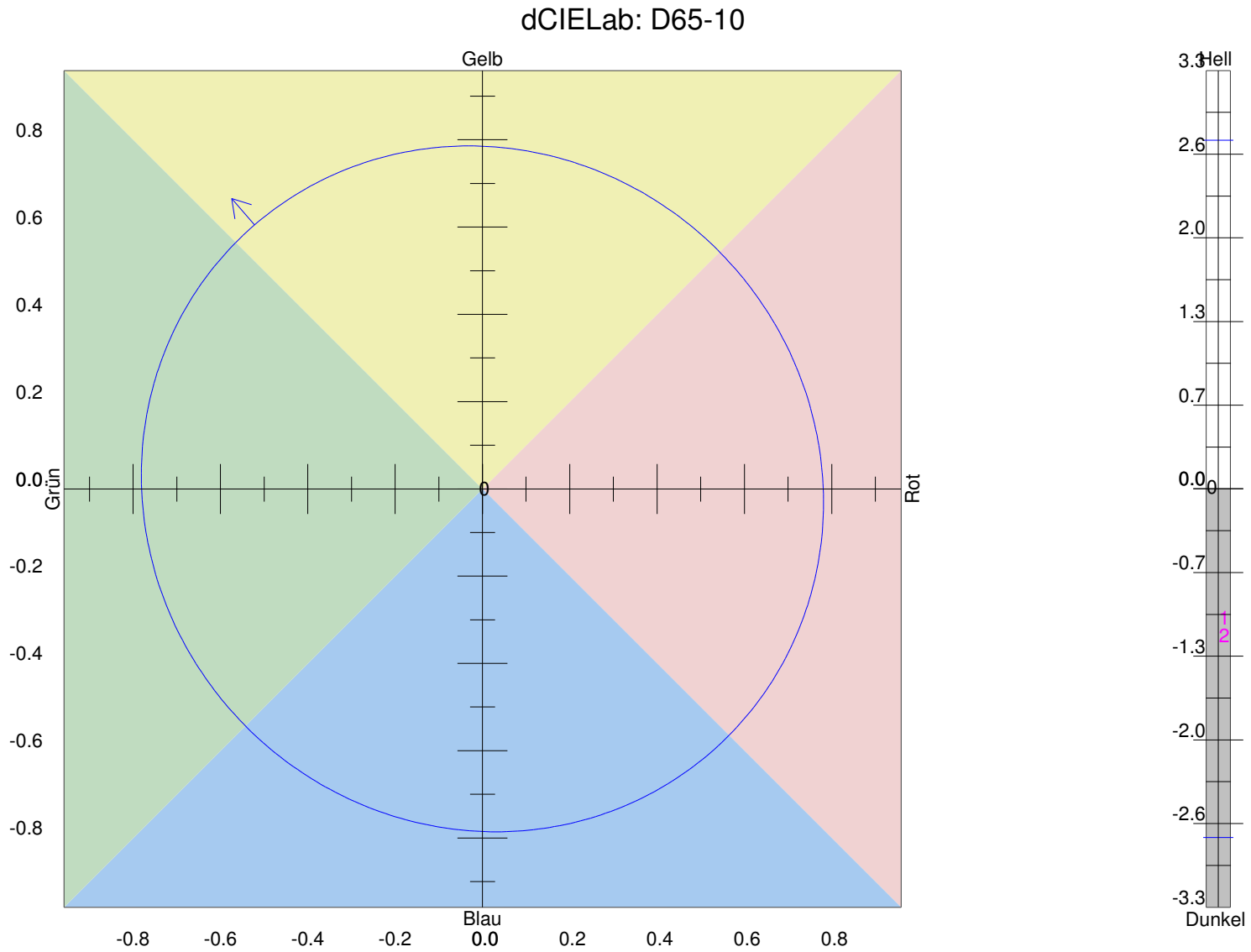
<u>Standardname:</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>L*</u>	<u>a*</u>	<u>b*</u>	<u>LA-Beob.</u>	<u>Messbedingungen</u>
PP	27.422	29.102	32.250	60.87	-0.68	-1.43	D65-10	%R LAV SCI UVC Color

<u>Probenname</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>DL*</u>	<u>Da*</u>	<u>Db*</u>	<u>DE*</u>	<u>DEcmc</u>	<u>DE2000</u>	<u>Prüfer:</u>	<u>Datum:</u>
2-Xenon - 1.000 h	26.692	28.487	31.038	-0.55	-0.61	0.76	1.12	1.36	1.17	Schoßig	08.01.2015
1-Xenon - 500h	27.728	29.416	33.273	0.28	0.03	-0.93	0.97	1.27	0.86	Schoßig	30.10.2014
0-Nullprobe	27.419	29.099	32.246	-0.00	-0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	Schoßig	09.10.2014

- PVDF - Xenon - 1.000 h - Xenon - 500h - Nullprobe



Polymer Service GmbH Merseburg



Xenon - 1.000 h

Xenon - 500h

PVDF

Nullprobe



LA. 1 D65-10

i:c 2.00

<u>Standardname:</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>L*</u>	<u>a*</u>	<u>b*</u>	<u>LA-Beob.</u>	<u>Messbedingungen</u>
PVDF	52.207	55.754	57.699	79.47	-1.71	1.98	D65-10	%R LAV SCI UVC Color

<u>Probenname</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>DL*</u>	<u>Da*</u>	<u>Db*</u>	<u>DE*</u>	<u>DEcmc</u>	<u>DE2000</u>	<u>Prüfer:</u>	<u>Datum:</u>
2-Xenon - 1.000 h	50.624	53.762	53.125	-1.15	0.78	2.43	2.80	3.28	2.49	Schoßig	08.01.2015
1-Xenon - 500h	50.632	53.994	54.124	-1.02	0.21	1.68	1.97	2.18	1.59	Schoßig	30.10.2014
0-Nullprobe	52.209	55.755	57.702	0.00	0.00	-0.00	0.00	0.01	0.01	Schoßig	09.10.2014