

Masterarbeit

Transversalisotrope, thermoviskoelastische Modellierung und Charakterisierung eines geschlossenzelligen Polymerstrukturschaumstoffs

Christina Dohmen



Projektleitung: Sarah Dietrich
Leichtbau

Nr.: 23-L-0023

Karlsruhe, Januar 2024

Transversalisotrope, thermoviskoelastische Modellierung und Charakterisierung eines geschlossenzelligen Polymerstrukturschaumstoffs

Transversalisotropic, thermoviscoelastic modelling and
characterisation of a closed-cell polymer structural foam

Christina Dohmen
Matr.-Nr.: 2121482

Die Abschlussarbeit ist im engen Kontakt mit dem Institut auszuarbeiten. Alle dem Institut übergebenen Exemplare werden Eigentum des Instituts. Eine Einsichtnahme Dritter in diese Exemplare darf nur nach Rücksprache mit dem Institut erfolgen.

Ausgabetag: 01.07.2023

Abgabetag: 02.01.2024

Betreuende:

Projektleitung:

(Prof. Dr.-Ing. Luise Kärger)

(Sarah Dietrich)

(Prof. Dr.-Ing. Frank Henning)

Bearbeiter*in:

(Christina Dohmen)

Aufgabenstellung
für
Frau Christina Dohmen
(Matr.-Nr.: 2121482)

**Transversalisotrope, thermoviskoelastische Modellierung
und Charakterisierung eines geschlossenzelligen
Polymerstrukturschaumstoffs**

**Transversalisotropic, thermoviscoelastic modelling and
characterisation of a closed-cell polymer structural foam**

Strukturelle Polymer-Schäume gewinnen an Bedeutung für den Leichtbau aufgrund ihres Potenzials in Sandwich Bauteilen Gewicht und CO₂ Emissionen einzusparen und gleichzeitig ausreichende Biegesteifigkeiten zu bewahren. Für eine gezielte und genaue Auslegung des Strukturverhaltens der Sandwichbauteile und des Herstellungsprozesses der Sandwich-Verbunde zum Beispiel im RTM Verfahren ist es nötig, das zeit- und temperaturabhängige Strukturverhalten der Schäume zu verstehen und abbilden zu können.

Dafür soll im Rahmen dieser Arbeit das thermoviskoelastische Verhalten eines geschlossen-zelligen PET-Strukturschaumstoffs mithilfe von DMA Versuchen im Druck-Modus charakterisiert und modelliert werden. Dies umfasst:

- Recherche zum Stand der Forschung im Bereich der Materialmodellierung, Thermoviskoelastizität und Versuchsplanung
- Aufstellen eines Versuchsplans und Durchführung von Charakterisierungsversuchen
- Auswertung der Versuchsdaten und Fitting an ein thermoviskoelastisches Materialmodell, z.B. mithilfe von Python
- Bewertung und Dokumentation der gewonnenen Erkenntnisse

Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den im Literaturverzeichnis angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben.

Karlsruhe, den 02.01.2024

Kurzfassung

Die steigende Bedeutung von Strukturpolymerschaumstoffen für den Einsatz in Sandwichbauteilen liegt in ihrer Fähigkeit, Gewicht und CO₂-Emissionen zu reduzieren, während sie gleichzeitig eine gute Biegesteifigkeit aufweisen. Strukturschaumstoffe auf Basis von Polyethylenterephthalat (PET) zeichnen sich durch ihre Recyclingfähigkeit und geringe Kosten aus.

In der vorliegenden Arbeit werden drei verschiedene Dichten eines geschlossenzelligen PET-Strukturschaumstoffs von AIREX® charakterisiert. Es kommen die Materialien T92.80 mit $\rho \approx 85 \text{ kg m}^{-3}$, T92.100 mit $\rho \approx 100 \text{ kg m}^{-3}$ und T92.130 mit $\rho \approx 135 \text{ kg m}^{-3}$ zum Einsatz. Aufgrund der Herstellung im Strangschaumextrusionsverfahren weisen die Strukturschaumstoffe eine hexagonale Wabenstruktur auf. In Extrusionsrichtung sind die Schaumzellen verlängert und die Monomerketten sind ausgerichtet, sodass sich der Schaumkern transversalisotrop verhält. Das zeit-, richtungs- und temperaturabhängige Verhalten des PET-Strukturschaumstoffs wird untersucht.

Es werden Kompressionsversuche im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 150 °C auf einer DMA 242 E Artemis von NETZSCH durchgeführt. Das Materialverhalten wird im Frequenzbereich zwischen 0,1 Hz und 50 Hz ermittelt. Die Materialien zeigen mit zunehmender Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G einen Anstieg des Speichermoduls und oberhalb von T_G eine starke Abnahme des Speichermoduls. Es werden verschiedene Einflüsse der Schaumstruktur wie Oberflächeneffekte, Orientierungseffekte infolge der Extrusion oder der Ausdehnung des verbleibenden Treibmittels und ihre Auswirkungen auf den beobachteten Steifigkeitsanstieg untersucht. Grundlage für die Untersuchungen bilden zyklische Tests und der Einsatz von Probekörpern mit gefülltem Randbereich sowie getemperte Proben.

Die experimentellen Ergebnisse werden verwendet, um das in den Versuchen ermittelte Verhalten auf einen größeren Frequenz- bzw. Zeitbereich mittels des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips (ZTV) zu erweitern. Eine Überprüfung zur Anwendbarkeit des ZTV-Prinzips zeigt, dass das Materialverhalten die Voraussetzungen im experimentell betrachteten Temperatur- und Frequenzbereich nicht vollständig erfüllt. Folglich wird der betrachtete Temperatur- und Frequenzbereich für die Anwendung des ZTV-Prinzips eingeschränkt. Mit dem Arrhenius-Ansatz und der Williams-Landel-Ferry-Gleichung werden Materialparameter ermittelt und Masterkurven für die untersuchten Schaummaterialien erstellt.

Abstract

The increasing importance of structural polymer foams for use in sandwich components lies in their ability to reduce weight and CO₂ emissions, while at the same time exhibiting good flexural rigidity. Structural foams based on polyethylene terephthalate (PET) are characterised by their recyclability and low costs.

In this thesis, three different densities of a closed-cell PET structural foam from AIREX® are characterised. The materials T92.80 with $\rho \approx 85 \text{ kg m}^{-3}$, T92.100 with $\rho \approx 100 \text{ kg m}^{-3}$ and T92.130 with $\rho \approx 135 \text{ kg m}^{-3}$ are used. Due to the production in the strand foam extrusion process, the structural foams have a hexagonal honeycomb structure. The foam cells are elongated in the direction of extrusion and the monomer chains are aligned so that the foam core behaves transversely isotropically. The time-, direction- and temperature-dependent behaviour of the PET structural foam is investigated.

Compression tests are carried out in the temperature range between 30 °C and 150 °C on a DMA 242 E Artemis from NETZSCH. The material behaviour is determined in the frequency range between 0,1 Hz and 50 Hz. The materials show an increase in storage modulus with increasing temperature below the glass transition temperature T_G and a strong decrease in storage modulus above T_G . Various influences of the foam structure such as surface effects, orientation effects due to extrusion or the expansion of the remaining blowing agent and their effects on the observed increase in stiffness are investigated. The investigations are based on cyclic tests and the use of test specimens with a filled edge area as well as tempered specimens.

The experimental results are used to extend the behaviour determined in the tests to a larger frequency and time range using the time-temperature-superposition principle (TTS). A review of the applicability of the TTS principle shows that the material behaviour does not fully meet the requirements in the temperature and frequency range considered in the experiments. Consequently, the temperature and frequency range considered for the application of the TTS principle is restricted. The Arrhenius approach and the Williams-Landel-Ferry equation are used to determine material parameters and create master curves for the analysed foam materials.

Inhaltsverzeichnis

Erklärung	vii
Kurzfassung	ix
Abstract	xi
Abkürzungen und Bezeichnungen	xvii
Notation	xxi
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Zielsetzung	2
1.3 Aufbau der Arbeit	3
2 Grundlagen und Stand der Technik	5
2.1 Kontinuumsmechanische Grundlagen	5
2.1.1 Bilanzgleichungen	5
2.1.2 Lineare Elastizitätstheorie	6
2.1.3 Transversalisotropie	7
2.2 Thermoviskoelastizität	8
2.2.1 Lineare Viskoelastizität	8
2.2.2 Zeit-Temperatur-Superposition	11
2.3 Dynamisch-Mechanische Analyse	14
2.3.1 Experimentelle Charakterisierungsmethodik	14

2.3.2	Aufbau der DMA 242 E Artemis	19
2.4	Polymerstrukturschaumstoff	21
2.4.1	Klassifikation zellulärer Festkörper	21
2.4.2	Kompressionsverhalten von Schäumen	22
2.4.3	Strangschaumextrusionsverfahren	24
2.4.4	AIREX® T92	25
3	Stand der Forschung zum thermomechanischen Verhalten von PET-Strukturschaumstoffen	29
3.1	Überblick	29
3.2	Morphologie der Zellstruktur	30
3.3	Kompressions- und Scherversuche	33
3.4	DMA im Kompressionsmodus	42
3.5	Forschungslücke	46
4	Thermomechanische Materialcharakterisierung	47
4.1	Versuchsplanung	47
4.2	Vorversuche	53
4.2.1	Methodenentwicklung	53
4.2.2	Ergebnisse	56
4.2.3	Diskussion	64
4.3	DMTA-Versuche	66
4.3.1	Methodenentwicklung	66
4.3.2	Ergebnisse und Diskussion	69
5	Thermomechanische Materialmodellierung	81
5.1	Modellierungsansatz	81
5.2	Überprüfung der Anwendbarkeit des ZTV-Prinzips zur Erstellung von Masterkurven	82
5.2.1	Methodenentwicklung	82
5.2.2	Ergebnisse und Diskussion	86
5.3	Masterkurven	95

6 Zusammenfassung und Ausblick	101
6.1 Zusammenfassung	101
6.2 Ausblick	104
A DMTA-Versuche	xxiii
A.1 Probekörper	xxiii
A.2 Versuchsergebnisse	xxvi
B Erstellen von Masterkurven mittels ZTV	xxvii
Literaturverzeichnis	xxxvii

Abkürzungen und Bezeichnungen

Abkürzung	Beschreibung
μ -CT	Mikro-Computertomographie
DSC	Differenzkalorimetrie <i>(differential scanning calorimetry)</i>
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DMTA	Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse
DTS	diagonaler Zug-Scherversuch <i>(diagonal tension shear test)</i>
E-Modul	Elastizitätsmodul
FSI	Fluid-Struktur-Interaktion
GFRP	Sandwichverbund mit glasfaserverstärkten Deckplatten
G-Modul	Schubmodul
ID	Identifikationsnummer
PET	Polyethylenterephthalat
PF	Proportionalitätsfaktor
PUR, PU	Polyurethan
RTM	<i>Resin Transfer Molding</i> -Verfahren
TCM	thermorheologisch komplexe Materialien <i>(thermorheologically complex materials)</i>
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMA	Thermisch-Mechanische Analyse

Abkürzung	Beschreibung	
TSM	thermorheologisch einfache Materialien (<i>thermorheologically simple materials</i>)	
TTS	<i>time-temperature-superposition</i>	
WLF	Williams-Landel-Ferry-Gleichung	
ZTV	Zeit-Temperatur-Verschiebung	
Symbol	Einheit	Beschreibung
δ	mm	Durchbiegung
δ		Phasenverschiebung
Δl	μm	Verfahrweg des Prüfstempels
ε, ε		Dehnung
ε_D		Verdichtungsdehnung
η	s	reduzierte Zeit
ω	s^{-1}	Kreisfrequenz
τ_i	s	Relaxationszeit
ρ	kg m^{-3}	Dichte
σ, σ	MPa	Spannung
a_T		horizontaler Verschiebungsfaktor (Zeit-Temperatur-Verschiebungsfaktor)
b	N m^{-3}	Volumenkraftdichte
b_T		vertikaler Verschiebungsfaktor
\mathbb{C}	MPa	Steifigkeitstensor
C_1, C_2		Materialparameter der WLF-Gleichung
d	mm	Durchmesser
E	MPa	Elastizitätsmodul
E^*	MPa	komplexer Elastizitätsmodul
E'	MPa	Speichermodul

Symbol	Einheit	Beschreibung
E''	MPa	Verlustmodul
E_a	J mol ⁻¹	Aktivierungsenergie
E_e	MPa	Gleichgewichtsmodul
E_i	MPa	Relaxationsstärke
f	Hz	Frequenz
F	N	Kraft
F_{dyn}	N	dynamische Kraft
$F_{\text{stat,auto}}$	N	statischer Kraftanteil
$F_{\text{stat,const}}$	N	konstanter Anteil der statischen Kraft
h	mm	Höhe
L	µm	Länge
\mathbf{n}		Normalenvektor
s		Integrationsvariable
t	s	Zeit
t	µm	Dicke
\mathbf{t}	MPa	Schnittdruckvektor
$\tan \delta$		Verlustfaktor
T_α	°C	Alpha-Übergang
T_d	°C	Zersetzungstemperatur
T_G	°C	Glasübergangstemperatur
T_{ref}	°C	Referenztemperatur
T_{split}	°C	zugehörige Temperatur bei maximalem Speichermodul
p	bar	Druck
\mathbf{Q}		orthogonaler Tensor
R	J mol ⁻¹ K ⁻¹	universelle Gaskonstante
R		relative Dichte

Symbol	Einheit	Beschreibung
v	m s^{-1}	Geschwindigkeit
W	μm	Breite
Index	Beschreibung	
$(\cdot)_{\parallel}$	in Extrusionsrichtung	
$(\cdot)_{\perp}$	quer zur Extrusionrichtung	
$(\cdot)^*$	Eigenschaft der zellulären Struktur	
$(\cdot)_0$	zum Zeitpunkt $t = 0$, Anfangswert	
$(\cdot)_A$	Amplitude	
$(\cdot)_{\text{el}}$	elastisch	
$(\cdot)_G$	Glasübergang	
$(\cdot)_{\max}$	maximaler Wert	
$(\cdot)_{\text{pl}}$	plastisch	
$(\cdot)_S$	Eigenschaft des Festkörpers	

Notation

Tensornotation

Zur Verdeutlichung verschiedener Tensor Stufen werden unterschiedliche Schriftarten verwendet. Bezeichner (zum Beispiel "max") werden nicht kursiv geschrieben und Variablen (zum Beispiel Summationsindices) werden kursiv geschrieben. Besondere Vektoren sind die Einheitsvektoren eines kartesischen Koordinatensystems e_1, e_2, e_3 .

Typ	Symbol	Bezeichner	Komponenten
Skalare	a	a_{\max}	-
Vektoren	\mathbf{a}	\mathbf{a}_{\max}	a_k
Tensoren 2. Stufe	A	A_{\max}	A_{kl}
Tensoren 4. Stufe	\mathbb{A}	\mathbb{A}_{\max}	A_{klmn}

Zeitliche Ableitungen

Die materielle Zeitableitung wird als

$$\frac{D(\cdot)}{Dt} = \frac{\partial(\cdot)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \text{grad}(\cdot) \quad (1)$$

eingeführt. Während $\frac{D(\cdot)}{Dt}$ die Änderung einer Größe an einem materiellen Punkt beschreibt (Lagrange), beschreibt $\frac{\partial(\cdot)}{\partial t}$ die Änderung an einer fixen Position (Euler).

Produkte

Skalarprodukt:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \sum_i a_i b_i$$

Dydisches Produkt:

$$\mathbf{a} \otimes \mathbf{b} = \underline{ab}^\top = \sum_{ij} a_i b_j \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j$$

Kreuzprodukt:

$$\mathbf{a} \times \mathbf{b} = \begin{pmatrix} a_2 b_3 - a_3 b_2 \\ a_3 b_1 - a_1 b_3 \\ a_1 b_2 - a_2 b_1 \end{pmatrix} \mathbf{e}_i$$

Einfache Kontraktion:

$$\mathbf{Ab} = \sum_{ij} A_{ij} b_j \mathbf{e}_i$$

Doppelte Kontraktion:

$$\mathbb{AB} = \sum_{ijkl} A_{ijkl} B_{kl} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j$$

Einfache Hintereinanderschaltung:

$$\mathbf{AB} = \sum_{ijk} A_{ik} B_{kj} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j$$

Doppelte Hintereinanderschaltung:

$$\mathbb{AB} = \sum_{ijklmn} A_{ijmn} B_{mnkl} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \otimes \mathbf{e}_k \otimes \mathbf{e}_l$$

Räumliche Ableitungen

Gradient (Skalar):

$$\text{grad } (a) = \sum_i \frac{\partial a}{\partial x_i} \mathbf{e}_i$$

Gradient (Vektor):

$$\text{grad } (\mathbf{a}) = \sum_i \frac{\partial a_i}{\partial x_j} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j$$

Divergenz (Vektor):

$$\text{div } (\mathbf{a}) = \sum_i \frac{\partial a_i}{\partial x_i}$$

Divergenz (2. Stufe):

$$\text{div } (\mathbf{A}) = \sum_j \frac{\partial A_{ij}}{\partial x_j} \mathbf{e}_i$$

Rotation (Vektor):

$$\text{curl } (\mathbf{a}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial a_3}{\partial x_2} - \frac{\partial a_2}{\partial x_3} \\ \frac{\partial a_1}{\partial x_3} - \frac{\partial a_3}{\partial x_1} \\ \frac{\partial a_2}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_2} \end{pmatrix} \mathbf{e}_i$$

1 Einleitung

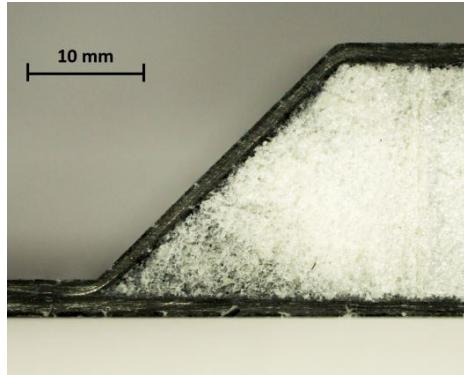
1.1 Motivation

Im Zuge des Leichtbaus und der Anforderung an CO₂ optimierte Bauteile, bildet die anforderungsspezifische Werkstoffauswahl eine zentrale Komponente und faserverstärkte Kunststoffe rücken in den Fokus für den industriellen Einsatz [1]. Die steigende Bedeutung von Strukturpolymerschäumen für Sandwichbauteile [2] liegt in ihrer Fähigkeit, das Gewicht und die CO₂-Emissionen zu reduzieren, während sie gleichzeitig eine gute Biegesteifigkeit aufweisen. Beim Einsatz im Sandwichverbund nehmen die hochsteifen und -festen Decklagen hauptsächlich die auftretenden Zug- und Druckkräfte auf. Die Schubkräfte werden über den schubfesten Schaumkern übertragen. [3]

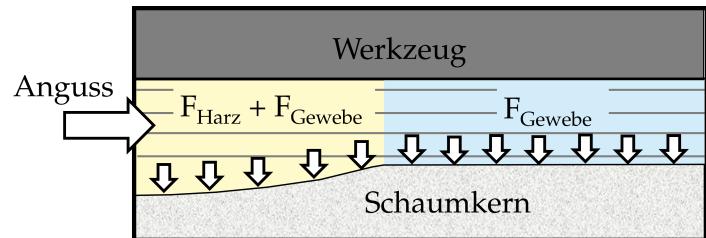
Schaumkerne aus Polyethylenterephthalat (PET) sind kostengünstig und recyclingfähig [4] und lassen sich zum Beispiel im *Resin Transfer Molding*-Verfahren (RTM) zu hochsteifen Sandwichbauteilen verarbeiten [2].

Beim RTM-Verfahren können Sandwichverbunde wie in Abbildung 1.1a dargestellt mit integriertem Schaumkern in einem Prozessschritt gefertigt werden. Im Prozess werden trockene Faserhalbzeuge in einer geschlossenen, endkonturnahen Form unter Druck mit einem Kunststoffharz infiltriert. [1] Um eine kostengünstige Erfüllung der Konstruktionsanforderungen zu erreichen, müssen der Prozess und die Prozessrandbedingungen möglichst genau bekannt sein [5].

Die auf den Schaumkern während des Formfüllvorgangs wirkenden Kräfte durch Harz und Gewebe sind in Abbildung 1.1b schematisch dargestellt. Während der Formfüllung gibt es eine wechselseitige Beeinflussung der Deformationen des Schaumkerns infolge des Fluiddrucks und der daraus resultierenden Änderungen der Fluidzone [6]. Diese wechselseitige Beeinflussung stellt eine große Herausforderung in der Prozessauslegung dar und muss mittels Fluid-Struktur-Interaktion (FSI) in der Formfüllsimulation abgebildet werden. Die Interaktion zwischen Harz und Schaumkern wird erheblich



(a) Sandwichverbund mit Strukturschaumkern und Decklagen aus Kohlenstofffasern, hergestellt im RTM-Prozess [6].



(b) Schematische Ansicht der Kräfte durch Harz und Gewebe auf den Schaumkern während des Formfüllvorgangs im RTM-Prozess nach Seuffert [6].

Abb. 1.1: Einsatz des Strukturschaumstoffs als Kernmaterial im RTM-Prozess zur Herstellung von Sandwichverbunden.

durch die Steifigkeit des Schaumkerns, welche bei thermoplastischen Schäumen stark temperaturabhängig ist, beeinflusst. Aufgrund der Herstellung des Schaumkerns im Extrusionsverfahren ist das Verhalten des Schaumkerns richtungsabhängig [7].

Für die gezielte und präzise Auslegung des Herstellungsprozesses und des Strukturverhaltens von Faserverbund-Sandwich-Bauteilen ist es notwendig, das Strukturverhalten der Schaumkerne zu verstehen und abbilden zu können. Dafür soll im Rahmen dieser Arbeit die Zeit- und Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verhaltens des Schaumkernmaterials untersucht und modelliert werden.

1.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen folgende Fragestellungen untersucht werden:

- Wie beeinflusst die Zeit und die Temperatur das mechanische Verhalten eines geschlossenzelligen PET-Strukturschaumstoffs?
- Wie beeinflusst die Richtung und die Dichte der Schaumstruktur das mechanische Verhalten?
- Wie kann das viskoelastische Materialverhalten eines PET-Strukturschaumstoffs parametrisiert und modelliert werden?

Die Forschungsfragen zielen darauf ab, das zeit- und temperaturabhängige Materialverhalten mittels eines geeigneten experimentellen Charakterisierungsverfahrens zu bestimmen. Neben der Variation von Temperatur und Zeit können als weitere Parameter die Richtung und die Dichte des verwendeten Schaumstoffs im Versuch variiert werden. In diesem Kontext soll der thermoplastische Strukturschaumstoff AIREX® T92 der Firma 3A COMPOSITES untersucht werden. Ausgehend vom aktuellen Stand der Forschung zum thermomechanischen Verhalten von PET-Strukturschaumstoffen soll eine Versuchsplanung abgeleitet werden. Mittels Vorversuchen sollen ausgewählte Probekörperabmessungen und Messparameter verifiziert werden.

Aus den ermittelten Versuchsergebnissen sollen Parameter für ein geeignetes Materialmodell abgeleitet werden.

Antworten auf die ausgewählten Forschungsfragen sollen zu einem besseren Verständnis des zeit-, richtungs- und temperaturabhängigen Verhaltens von PET-Strukturschaumstoffen führen. Daraus lassen sich Materialmodelle für die Prozessauslegung und Strukturberechnung von Sandwichverbund-Bauteilen ableiten.

1.3 Aufbau der Arbeit

In Kapitel 2 wird zunächst auf die Grundlagen und den Stand der Technik eingegangen. In Abschnitt 2.1 erfolgt eine Zusammenstellung der kontinuumsmechanischen Grundlagen. Neben den Bilanzgleichungen wird die lineare Elastizitätstheorie vorgestellt. Abschnitt 2.2 behandelt die Thermoviskoelastizität ausgehend von der linearen Viskoelastizitätstheorie und der Zeit-Temperatur-Superposition. Die Analysetechnik der Dynamisch-Mechanischen Analyse (DMA) und die Prüfmaschine DMA Artemis 242 E der Firma NETZSCH werden in Abschnitt 2.3 beschrieben. In Abschnitt 2.4 wird auf das spezifische Verhalten von Strukturschaumstoffen eingegangen. Neben der Vorstellung der allgemeinen Klassifikation zellulärer Festkörper und des mechanischen Verhaltens wird das Herstellungsverfahren der Strangschaumextrusion beschrieben sowie der Strukturschaumstoff AIREX® T92 vorgestellt.

Der aktuelle Stand der Forschung zum thermomechanischen Verhalten von PET-Strukturschaumstoffen wird in Kapitel 3 behandelt. Ein Überblick über Arbeiten zur experimentellen Charakterisierung und Modellierung von polymeren Strukturschaumstoffen befindet sich in Abschnitt 3.1. Neben der Morphologie der Zellstruktur in Ab-

1 Einleitung

schnitt 3.2 werden experimentelle Ergebnisse aus Kompressions- und Scherversuchen in Abschnitt 3.3 sowie aus dynamischen Tests im Kompressionsmodus in Abschnitt 3.4 diskutiert. Abgesehen aus dem aktuellen Stand der Forschung wird eine Forschungslücke in Abschnitt 3.5 formuliert.

Kapitel 4 befasst sich mit der thermomechanischen Materialcharakterisierung mittels einer experimentellen Analyse des Strukturschaumstoffs. In Abschnitt 4.1 wird die Versuchsplanung vorgestellt. Die experimentelle Charakterisierung wird in zwei Versuchsreihen aufgeteilt. Die Beschreibung und Ergebnisdiskussion der Vorversuche erfolgt in Abschnitt 4.2. Die Systematik zur Durchführung der Dynamisch-Mechanischen Thermoanalysen (DMTA) wird in Abschnitt 4.3 entwickelt und die Ergebnisse der durchgeführten Versuche werden diskutiert.

In Kapitel 5 erfolgt die Modellierung ausgehend von den experimentell ermittelten Daten. Der Modellierungsansatz wird in Abschnitt 5.1 vorgestellt. Die Anwendbarkeit des Zeit-Temperatur-Verschiebungs-Prinzips (ZTV) wird in Abschnitt 5.2 überprüft, um Masterkurven für die untersuchten Schaummaterialien zu erstellen. Die resultierenden Masterkurven werden in Abschnitt 5.3 dargestellt und diskutiert.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse werden in Kapitel 6 zusammengefasst und ein Ausblick auf offene Fragestellungen und weiterführende Problemstellungen wird gegeben.

Im Anhang befindet sich Zusatzmaterial zu den durchgeführten DMTA-Versuchen in Anhang A und für die Erstellung der Masterkurven in Anhang B.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Kontinuumsmechanische Grundlagen

Kontinuumstheorien finden Anwendung, wenn mechanische und thermische Problemstellungen im Ingenieurwesen ohne Berücksichtigung der atomaren Struktur mathematisch beschrieben werden sollen. Voraussetzung für die Anwendung bildet eine kontinuierliche Verteilung der Materie, sodass die Anwendung auf Probleme in der Größenordnung Mikrometer und größer möglich ist. In der Kontinuumsmechanik wird bei der Beschreibung der Bewegung von Festkörpern und Fluiden zwischen der Kinematik, den Bilanzgleichungen und den Materialgesetzen unterschieden. Die Kinematik beschreibt die Bewegung von Körpern und definiert dabei Größen wie die Verschiebung und Verzerrung unabhängig von einem speziellen Materialverhalten. Die Bilanzgleichungen gehören wie die Gleichungen der Kinematik zu den materialunabhängigen Gleichungen der Kontinuumsmechanik. Materialgesetze werden benötigt, um die Bilanzgleichungen unter Verwendung der kinematischen Größen lösen zu können.

[8]

2.1.1 Bilanzgleichungen

In der klassischen Kontinuumsmechanik gibt es fünf Bilanzgleichungen, die unabhängig vom Materialgesetz sind und als universelle physikalische Gesetze gelten.

Bei gegebener Dichte ρ ist die Massenbilanz in integraler und lokaler Form gegeben als

$$\text{integral} \quad \frac{d}{dt} \int_V \rho \, dV = 0, \quad (2.1a)$$

$$\text{lokal} \quad \dot{\rho} + \rho \operatorname{div}(\mathbf{v}) = 0. \quad (2.1b)$$

Die Massenbilanz sagt aus, dass die Summe der lokalen zeitlichen Änderung der Massendichte und der Divergenz des konvektiven Massenstroms null ist. In Euler'scher oder räumlicher Darstellung wird die Massendichte ρ als Funktion des Ortsvektors der materiellen Punkte in der Momentanplatzierung definiert. Die materielle Zeitableitung in Euler'scher Darstellung setzt sich aus der lokalen Zeitableitung und der konvektiven Änderung zusammen

$$\dot{\rho} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad}(\rho). \quad (2.2)$$

Die Impulsbilanz bilanziert die vektorielle Impulsdichte $\rho \mathbf{v}$, sodass sich folgende Integrodarstellung und lokale Form ergibt

$$\text{integral} \quad \frac{d}{dt} \int_V \rho \mathbf{v} \, dV = \int_V \rho \mathbf{b} \, dV + \int_{\delta V} \mathbf{t} \, da, \quad (2.3a)$$

$$\text{lokal} \quad \rho \dot{\mathbf{v}} = \rho \mathbf{b} + \operatorname{div}(\boldsymbol{\sigma}). \quad (2.3b)$$

Dabei bezeichnet $\mathbf{t} = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{n}$ den Spannungsvektor auf einer Schnittebene. Dieser ergibt sich durch Multiplikation des Spannungstensors $\boldsymbol{\sigma}$ mit dem Normalenvektor \mathbf{n} der Schnittebene.

Neben der Massen- und Impulsbilanz gehören die Drehimpulsbilanz, die Bilanz der Gesamtenergie und die Entropiebilanz zu den Bilanzgleichungen der Kontinuumsmechanik. Die Bilanzgleichungen sind unterbestimmt, da Felder wie Spannung und innere Energie nicht definiert sind. Zur Lösung sind zusätzliche Gleichungen notwendig, die das Materialverhalten gemäß experimenteller Beobachtungen widerspiegeln, die sogenannten konstitutiven Gleichungen. [8]

2.1.2 Lineare Elastizitätstheorie

Wenn die gegenwärtige Spannung nur vom gegenwärtigen Deformationszustand abhängt, heißt ein Material elastisch [9]. Die Elastizitätstheorie beschreibt die mechanischen Eigenschaften von elastischen Festkörpern im Zusammenhang mit dem Hooke'schen Gesetz. Nach dem Hooke'schen Gesetz ist die Spannung bei kleinen Dehnungen direkt proportional zur Dehnung, aber nicht von der Dehnrate abhängig [10].

Das allgemeine linear-elastische Stoffgesetz (Hooke'sches Gesetz) folgt mit dem elastischen Steifigkeitstensor \mathbb{C} zu

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbb{C} \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (2.4)$$

Der Steifigkeitstensor hat maximal 21 unabhängige elastische Konstanten. Damit folgt für den allgemeinen anisotropen Fall

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{23} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1112} & C_{1113} & C_{1123} \\ & C_{2222} & C_{2233} & C_{2212} & C_{2213} & C_{2223} \\ & & C_{3333} & C_{3312} & C_{3313} & C_{3323} \\ & & & C_{1212} & C_{1213} & C_{1223} \\ & & & & C_{1313} & C_{1323} \\ & & & & & C_{2323} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{12} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{23} \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

sym.

Ein elastischer Körper wird isotrop genannt, wenn die Eigenschaften in alle Richtungen gleich sind. Anisotrop bedeutet, dass die Eigenschaften richtungsabhängig sind. [11]

2.1.3 Transversalisotropie

Ein orthogonaler Tensor \mathbf{Q} heißt Symmetrietransformation des linear-elastischen Gesetztes, falls

$$\mathbb{C}(\mathbf{Q}\boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{Q}^T) = \mathbf{Q}(\mathbb{C}\boldsymbol{\varepsilon})\mathbf{Q}^T \quad \text{für alle } \boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.6)$$

gilt [9].

Transversalisotropie ist durch eine Vorzugsrichtung gekennzeichnet. In Vorzugsrichtung sind beliebige Drehungen möglich. Senkrecht zur Vorzugsrichtung sind die Materialeigenschaften richtungsunabhängig, d.h. isotrop. [12]

Die transversal-isotrope Elastizität ergibt sich bei Drehung um eine feste Achse und beliebigen Winkel und lässt sich mit fünf unabhängigen Konstanten beschreiben [9]. Ausgehend von einem Hauptachsensystem und Symmetriearchse in die 1-Richtung folgt

für transversale Isotropie der Zusammenhang

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{23} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1122} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{2222} & C_{2233} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{2222} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{1212} & 0 & 0 \\ & & & & C_{1212} & 0 \\ & & & & & \frac{1}{2}(C_{2222} - C_{2233}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{12} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{23} \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

sym.

2.2 Thermoviskoelastizität

2.2.1 Lineare Viskoelastizität

Viele Werkstoffe verhalten sich nicht wie ideal elastische Festkörper und können mit der reinen Elastizitätstheorie nicht beschrieben werden. Das Materialverhalten dieser Werkstoffe weist zusätzlich Eigenschaften einer viskosen Flüssigkeit auf [13]. Das heißt die Antwort eines Werkstoffs auf eine konstante Beanspruchung ist zeitabhängig [9]. Die Theorie der Hydrodynamik für viskose Flüssigkeiten besagt in Übereinstimmung mit dem Newton'schen Gesetz, dass die Spannung direkt proportional zur Dehnrate ist, aber nicht zur Dehnung selbst. Unter der Annahme, dass die Dehnung und Dehnrate infinitesimal sind, ergibt sich daraus die Theorie der linearen Viskoelastizität. Die zeitabhängigen Spannungs-Dehnungsbeziehungen können über lineare Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten beschrieben werden. [10]

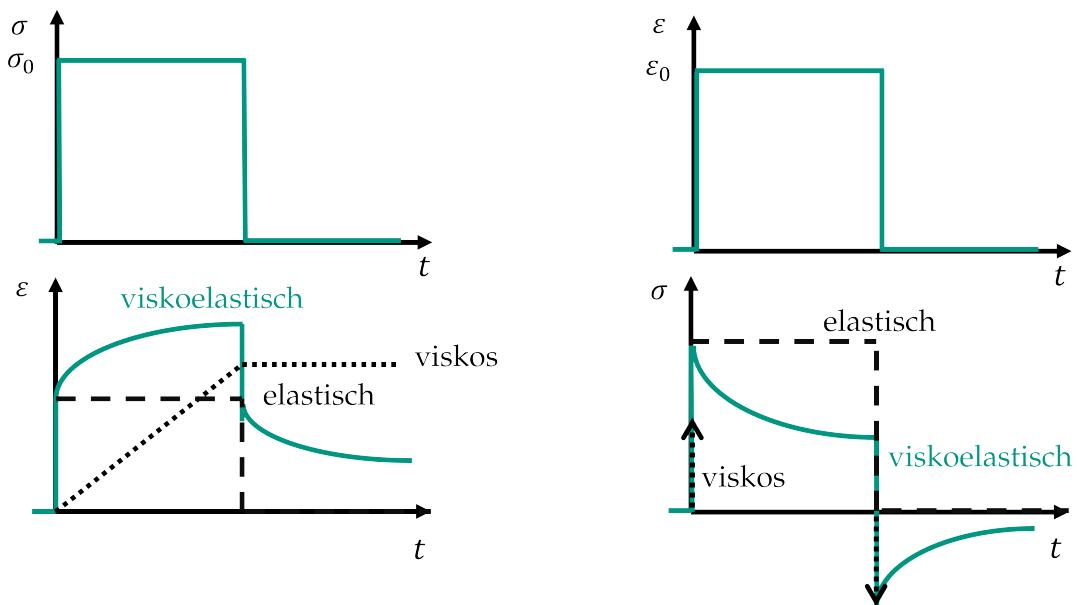
Boltzmann [14] stellte 1874 die Theorie zur elastischen Nachwirkung auf, die heute als Boltzmann-Superpositionsprinzip bekannt ist. Das Superpositionsprinzip sagt aus, dass Dehnungen linear addiert werden können und die Spannung im Material zu einem bestimmten Zeitpunkt eine Funktion der Dehnungsgeschichte ist [14]. Es bildet die Grundlage für die Theorie der linearen Viskoelastizität [15].

Die zeitabhängige Spannung im dreidimensionalen Fall ist gegeben über die Zeitintegration des Steifigkeitstensors C_{ijkl} und der Dehnrate zu

$$\sigma_{ij}(t) = \int_0^t C_{ijkl}(t-s) \frac{\partial}{\partial s} \varepsilon_{kl}(s) ds \quad (2.8)$$

mit der Integrationsvariable s [10].

Viskoelastisches Materialverhalten bedeutet, dass es unter statischer Belastung zu Kriech- und Relaxationsprozessen kommt. Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Verlauf der Spannung und Dehnung für einen Kriech- und Relaxationsprozess. Kriechen bezeichnet einen langsamen Prozess, bei dem bei konstanter Spannung σ_0 die Dehnung ε mit der Zeit ansteigt, viskose und elastische Dehnungsanteile überlagern sich. Bei Relaxation nimmt die Spannung σ mit der Zeit ab, wenn eine konstante Dehnung ε_0 vorliegt. [13]



(a) Kriechen: bei konstanter Spannung σ_0 steigt die Dehnung ε mit der Zeit an

(b) Relaxation: bei konstanter Dehnung ε_0 nimmt die Spannung σ mit der Zeit ab

Abb. 2.1: Schematischer Verlauf der Spannung σ und Dehnung ε für einen Kriech- und Relaxationsprozess mit anschließender Erholung nach Lakes [13], Überlagerung elastischer und viskoser Anteile zu viskoelastischem Verhalten.

Lineare Viskoelastizität bei Polymeren

Das Deformationsverhalten von Polymeren kann unter der Voraussetzung kleiner Deformationen und niedriger Spannungen nach Schwarzl [15] in allen Aggregatzuständen über die Theorie der linearen Viskoelastizität beschrieben werden. Das Boltzmann-Superpositionsprinzip ist nach Tobolsky [16] für Polymere gültig, solange die Materialstruktur über die Dauer eines Experiments unverändert bleibt. Dazu zählt, dass

keine Umwandlungsprozesse wie Kristallisation bei Thermoplasten oder Mikrorisse auftreten dürfen [16]. Bei polymeren Werkstoffen kommt es zu Kriech- und Relaxationsprozessen infolge von Umlagerung von Makromolekülen oder Molekülteilen durch Umorientierung, Abgleiten oder Platzwechselvorgänge [17].

Materialkoeffizienten

Die Materialkoeffizienten bei viskoelastischen Materialien sind nicht nur zeit- und gegebenenfalls spannungsabhängig, sondern im Allgemeinen auch temperaturabhängig. Durch den Temperatureinfluss können sowohl reversible als auch irreversible Effekte hervorgerufen werden. Bei der linearen Thermoviskoelastizitätstheorie werden reversible thermische Effekte wie die thermische Expansion und die Temperaturabhängigkeit der Materialkoeffizienten berücksichtigt. [12]

Rheologische Modelle zur Beschreibung des viskoelastischen Materialverhaltens für Festkörper

Modellrheologie bezeichnet eine Theorie, die mithilfe von Grundelementen wie Feder und Dämpfer das Verformungs- und Fließverhalten von Körpern beschreibt. Durch geeignete Kombination von Feder- und Dämpferelementen können Modelle erzeugt werden, die sowohl elastische als auch viskose Eigenschaften aufweisen. [11]

Jedem Federelement wird eine Steifigkeit und jedem Dämpfer eine Viskosität zugeordnet [10]. Die einfachsten Vertreter sind das Kelvin-Voigt-Element und das Maxwell-Element. Das Kelvin-Voigt-Element ist die Parallelschaltung von einer Feder und einem Dämpfer. Ein Maxwell-Element besteht aus einer in Reihe geschalteten Feder und einem Dämpfer. [11]

Grundlage für die rheologischen Modelle bildet das Boltzmann-Superpositions-Prinzip aus Gleichung 2.8, welches für den eindimensionalen Fall vereinfacht über die Gleichung

$$\sigma(t) = \int_0^t E(t-s) \frac{d\varepsilon(s)}{ds} ds \quad (2.9)$$

mit dem Relaxationsmodul $E(t)$ ausgedrückt werden kann. [18]

Ein generalisiertes Maxwell-Modell besteht aus einer Feder und m parallelen Maxwell-Elementen. Der Relaxationsmodul beim generalisierten Maxwell-Modell ist gegeben

über den Gleichgewichtsmodul E_e und die Relaxationsstärke E_i zu

$$E(t) = E_e + \sum_{i=1}^m E_i e^{-t/\tau_i} \quad (2.10)$$

mit den Relaxationszeiten τ_i . [18]

Wenn Materialdaten aus frequenzabhängigen Prüfdaten gewonnen werden, kann dieser Zusammenhang nach Park und Schapery [18] über eine Prony-Serie für den Speicher- und Verlustmodul E' und E'' wie folgt ausgedrückt werden

$$E'(\omega) = E_e + \sum_{i=1}^m \frac{\omega^2 \tau_i^2 E_i}{\omega^2 + \tau_i^2 + 1} \quad \text{und} \quad E''(\omega) = \sum_{i=1}^m \frac{\omega \tau_i E_i}{\omega^2 + \tau_i^2 + 1}. \quad (2.11)$$

2.2.2 Zeit-Temperatur-Superposition

Das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip (engl. *time temperature superposition*, TTS) wird auch Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip (ZTV) genannt. Das ZTV-Prinzip geht auf Leaderman [19, 20] zurück. Nach Leaderman [20] gibt es bei thermorheologisch einfachen viskoelastischen Materialien einen Zusammenhang zwischen Zeit und Temperatur, der sich über eine Zeit-Temperatur-Überlagerung beschreiben lässt. Das Prinzip beruht auf der Idee, dass Zeit und Temperatur ähnliche oder vergleichbare Effekte auf das Relaxations- und Retardationsverhalten haben [21] und dass eine Temperaturerhöhung im Allgemeinen zu einer Erhöhung aller Geschwindigkeitsprozesse führt [22]. Bei erhöhten Temperaturen ist das freie Volumen größer und die Moleküle können sich einfacher bewegen [10]. Die Zeit-Temperatur-Überlagerung impliziert, dass die Entwicklung einer interessierenden Eigenschaft bei einer höheren Temperatur über einen bestimmten Zeitraum hinweg der Entwicklung der gleichen Eigenschaft über einen längeren Zeitraum bei einer niedrigeren Temperatur entspricht [23].

Anwendung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips

Nach Schwarzl und Staverman [22] können Materialien aufgrund der Temperatur-Zeit-Abhängigkeit ihrer Materialkoeffizienten in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- thermorheologisch einfache Materialien (TSM) und
- thermorheologisch komplexe Materialien (TCM).

2 Grundlagen und Stand der Technik

Die Einteilung in thermorheologisch einfache und komplexe Materialien erfolgt durch graphische Auswertung der Materialkoeffizienten. Thermorheologisch einfache Materialien sind dadurch gekennzeichnet, dass die zu verschiedenen Temperaturen gehörenden Materialparameter entlang der logarithmischen Zeitachse so verschoben werden können, dass eine „glatte“ Kurve entsteht. Thermorheologisch einfache Materialien beschränken sich nach Schwarzl und Staverman [22] auf Polymere, die keine Kristallite und keine ausgeprägten polaren Gruppen enthalten. [22]

Die Anwendung des ZTV-Prinzips ist nach Weissman und Chartoff [24] für jede viskoelastische Funktion möglich, die im linear-viskoelastischen Bereich eines Polymers gemessen wird. Van Gurp und Palmen [25] zeigen in ihrer Arbeit mögliche Gründe, weshalb die Anwendung des ZTV-Prinzips scheitern kann. Beim Auftreten von mehr als einem Relaxationsmechanismus mit unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten gilt das ZTV-Prinzip im Allgemeinen nicht. Aus diesem Grund versagt bei inhomogenen polymeren Werkstoffen wie z.B. Mischungen die Zeit-Temperatur-Verschiebung. Experimentell kann aber oft gezeigt werden, dass die ZTV auch bei Polymermischungen die Gültigkeit behält. [25] Nach Schwarzl [15] gilt das ZTV-Prinzip nur näherungsweise für Polymere, ist aber für ingenieurtechnische Fragestellungen ausreichend.

Ferry [10] erweiterte das ZTV-Prinzip um zusätzliche vertikale Verschiebungsfaktoren, um Dichteänderungen bei verschiedenen Temperaturen zu berücksichtigen. Der Einfluss des Temperatur-Dichte-Verhältnisses auf den Modul ist nach Weissman und Chartoff [24] in der Regel nahezu eins und wird deshalb häufig vernachlässigt.

Masterkurve

Eine Erweiterung der experimentellen Zeitskala ist durch Messung bei verschiedenen Temperaturen möglich [22]. Das ZTV-Prinzip sagt aus, dass isotherme Kurven überlagert werden können, indem sie horizontal entlang der logarithmischen Zeitachse (oder der logarithmischen Frequenzachse) verschoben werden [26]. Aus praktischen Gründen werden Messungen zur Bestimmung des zeit- und temperaturabhängigen Verhaltens bei einer Temperatur über eine begrenzte Zeitspanne durchgeführt [27].

Die schematische Anwendung des ZTV-Prinzips ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Ausgehend vom getesteten Frequenzbereich (grau hinterlegt) werden die isothermen Kurvensegmente durch einen horizontalen Verschiebungsfaktor a_T relativ zu einer gewählten Referenztemperatur zu höheren und niedrigen Frequenzen verschoben. Die Kurven

werden so verschoben, dass die Kurven glatt aneinander liegen und in einer einzigen Hauptkurve, der Masterkurve resultieren [21, 26].

Der Zeit-Temperatur-Verschiebungsfaktor a_T ist so definiert, dass sich bei Wahl einer Referenztemperatur T_{ref} eine einzige Masterkurve gemäß

$$E(T, t) = E(T_{\text{ref}}, \eta) \quad \text{mit } \eta = \frac{t}{a_T(T)} \quad (2.12)$$

ergibt [15, 21]. Mit η wird die reduzierte Zeit bezeichnet, sie ist die Verknüpfung der realen Zeit t mit dem Verschiebungsfaktor a_T über den Zusammenhang

$$\log \eta = \log t - \log a_T \quad (2.13)$$

[12].

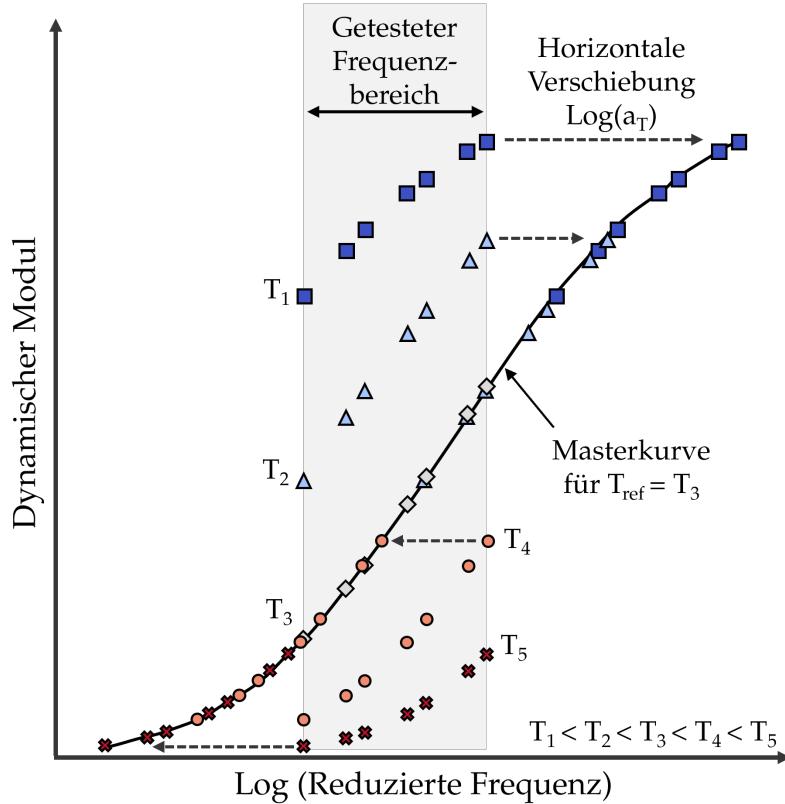


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips nach Lee [27]: ausgehend vom getesteten Frequenzbereich (grau hinterlegt) werden die isothermen Kurvensegmente durch einen horizontalen Verschiebungsfaktor a_T relativ zu einer gewählten Referenztemperatur zu höheren und niedrigen Frequenzen verschoben.

Williams-Landel-Ferry-Gleichung und Arrhenius-Ansatz

Die Verschiebungs-Faktoren für die Superposition können mithilfe von empirischen Gleichungen beschrieben werden [24].

Nach Williams et al. [28] kann die Temperaturabhängigkeit des Relaxationsmechanismus von amorphen Polymeren und anderen glassartigen Flüssigkeiten durch eine einzige Gleichung, die Williams-Landel-Ferry-Gleichung (WLF) ausgedrückt werden. Diese universelle Funktion für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ergibt sich aus der Tatsache, dass die Raten der Relaxationsvorgänge in erster Linie über ihre Abhängigkeit vom freien Volumen von der Temperatur abhängen. Das Verhältnis von a_T aller Relaxationszeiten kann bei der Temperatur T und unter Wahl einer Referenztemperatur T_{ref} wie folgt ausgedrückt werden

$$\log(a_T) = -\frac{C_1(T - T_{\text{ref}})}{C_2 + (T - T_{\text{ref}})}. \quad (2.14)$$

Dabei bezeichnen C_1 und C_2 Materialparameter [28], deren Werte aus Experimenten ermittelt werden [24]. Ein Anwendungsbereich der WLF-Gleichung zwischen T_G und $T_G + 100$ K wird von Williams et al. [28] empfohlen. Für viele amorphe Polymere sind die Konstanten ähnlich [28]. Bei der Wahl von $T_{\text{ref}} = T_G$ ergibt sich die „universelle“ WLF-Gleichung, bei der $C_1 = 17,44$ und $C_2 = 51,60$ ist [10]. Für $T_{\text{ref}} = T_G + 45$ K ist $C_1 \approx 9$ und $C_2 \approx 100$ [28, 21].

Unterhalb von T_G kann der Arrhenius-Ansatz verwendet werden

$$\log(a_T) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T - T_0} - \frac{1}{T_{\text{ref}} - T_0} \right). \quad (2.15)$$

Dabei bezeichnet E_a die Aktivierungsenergie und R die universelle Gaskonstante für einen temperaturabhängigen Vorgang. [10]

2.3 Dynamisch-Mechanische Analyse

2.3.1 Experimentelle Charakterisierungsmethodik

Die Analysetechnik der Dynamisch-Mechanischen Analyse (DMA) wird auch als erzwungene Oszillationsmessung oder Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMTA) bezeichnet [29]. Mithilfe der Dynamisch-Mechanischen Analyse kann der Verlauf der

mechanischen Eigenschaften unter dynamischer Belastung als Funktion der Temperatur, der Zeit sowie der Frequenz ermittelt werden [30].

Messprinzip

Mithilfe einer DMA können weg- oder deformationsgesteuerte Versuche sowie kraftgesteuerte Versuche durchgeführt werden. Bei einem weggesteuerten Versuch wird eine sinusförmige Deformation vorgegeben und die resultierende Spannung gemessen, wohingegen bei einem kraftgesteuerten Versuch eine sinusförmige Spannung in Form einer dynamischen Kraft vorgegeben wird und die resultierende Verformung gemessen wird [31].

Ein schematischer Verlauf des Spannungs-Dehnungsverhaltens eines viskoelastischen Materials bei einer sinusförmigen Eingangsspannung σ mit Spannungsamplitude σ_A ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Das ermittelte Antwortsignal der Messung kann bezüglich der Phasenverschiebung δ und der Amplitude ausgewertet werden [30].

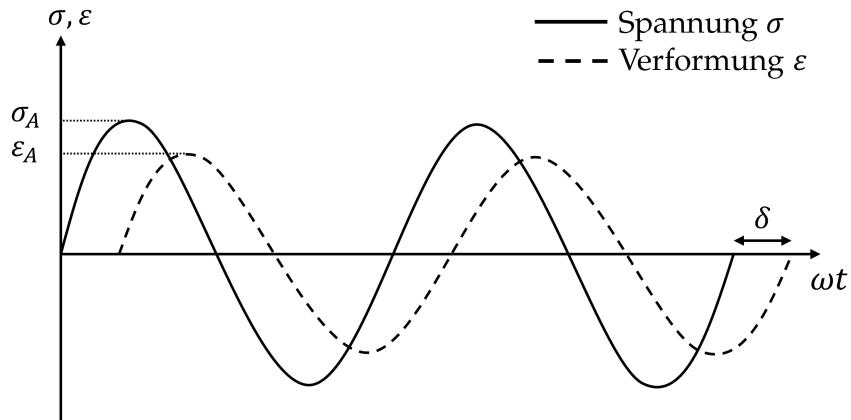


Abb. 2.3: Schematischer Verlauf des Spannungs-Dehnungsverhaltens eines viskoelastischen Materials bei einer sinusförmigen Eingangsspannung σ mit Spannungsamplitude σ_A und sinusförmiger Ausgangsdehnung ε mit Dehnungsamplitude ε_A sowie Phasenverschiebung δ nach Ehrenstein et al. [30].

Die DMA-Messung liefert Informationen über den komplexen Modul. Die Materialsteifigkeit einer Probe wird über den komplexen Elastizitätsmodul E^* ausgedrückt. Dieser lässt sich über den Quotienten der Spannungsamplitude σ_A und der Dehnungsamplitude ε_A berechnen zu

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A}. \quad (2.16)$$

2 Grundlagen und Stand der Technik

Der komplexe Elastizitätsmodul E^* kann in einen realen und einen imaginären Anteil zerlegt werden

$$E^* = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} (\cos \delta + i \sin \delta) \quad (2.17)$$

$$= E' + iE''. \quad (2.18)$$

Der Realteil wird Speichermodul E' und der Imaginärteil E'' Verlustmodul genannt. Der Speicher- und Verlustmodul sind werkstoffspezifische dynamisch-elastische Kenngrößen. [30]

Die Bestimmung dieser Kenngrößen für Kunststoffe ist in DIN EN ISO 6721-1 geregelt [32]. Die Kenngrößen hängen neben der Vorgeschichte und den Messbedingungen auch von der Frequenz ab, das heißt es gilt

$$E' = E'(\omega) \text{ und } E'' = E''(\omega) \quad \text{mit } \omega = 2\pi f. \quad (2.19)$$

Der Speichermodul ist proportional zur maximal elastisch gespeicherten Arbeit während einer Belastungsperiode. Der bei einmaliger schneller Belastung und reversibler Verformung gemessene E-Modul ist dem gemessenen Wert des Speichermoduls gleichzusetzen. Der Verlustmodul ist proportional zur während einer Belastungsperiode im Material dissipierten Arbeit. [30] Zur Beurteilung der elastischen Eigenschaften kann der Speichermodul und zur Beurteilung der viskosen Eigenschaften der Verlustmodul verwendet werden. Der Phasenwinkel δ beschreibt bei einem viskoelastischen Material die Phasenverschiebung zwischen der dynamischen Spannung und der Verformung. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ beschreibt das Verhältnis von Speicher- und Verlustmodul

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}. \quad (2.20)$$

Er ist ein Maß für die mechanische Dämpfung oder innere Reibung eines viskoelastischen Systems. Je niedriger der Wert desto mehr überwiegt der elastische den nicht-elastischen Verformungsanteil. [30] Der Verlustfaktor ist unabhängig von Geometrieffekten, da sich die Probenabmessungen durch den Quotient aufheben [29].

Abbildung 2.4 zeigt den schematischen Verlauf einer DMA-Kurve für einen amorphen Kunststoff. Bei niedrigen Temperaturen befindet sich das Material in einem energielastischen Zustand. In diesem Zustand sind die Moleküle weitestgehend unbeweglich und steif, so dass sie den schwingend einwirkenden Belastungen nicht folgen kön-

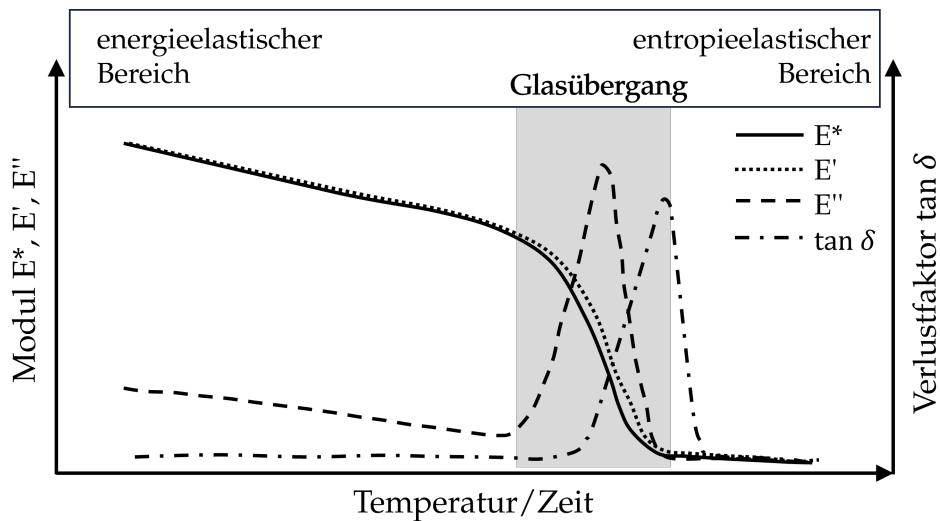


Abb. 2.4: Schematischer Verlauf typischer DMA-Kurven für den komplexen Modul E^* , Speichermodul E' , Verlustmodul E'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ eines amorphen Kunststoffs nach Ehrenstein et al. [30]. Bei niedrigen Temperaturen befindet sich das Material in einem energielastischen Zustandsbereich und gelangt mit höheren Temperaturen und Erreichen des Glasübergangs in einen entropieelastischen Bereich [30].

nen. Es kommt zu keiner Gestaltänderung von Makromolekülabschnitten, da keine Mikrobrownsche Bewegung stattfindet. [30] Im Glaszustand sind die rotatorischen und translatorischen Bewegungen der Molekülketten eingeschränkt [12]. Die Molekülverschlaufungen fungieren als feste Vernetzungspunkte [30] und es werden vorwiegend Schwingungsbewegungen um diese durchgeführt [12].

Bei hohen Temperaturen sind die Molekülabschnitte leicht beweglich und können den Belastungen folgen. Die Molekülverschlaufungen bleiben nahezu fest, aber können teilweise gelöst werden oder verrutschen. Bei hohen Temperaturen gelangt das Material in einen gummi- oder entropieelastischen Zustandsbereich. Den Übergang zwischen diesen Zuständen bildet der Glasübergang [30], welcher auch Alpha-Übergang T_α genannt wird [29]. Der Glasübergang hängt bis zu einem bestimmten Wert vom Polymerisationsgrad und Molekulargewicht ab und stellt einen Übergang dar, bei dem sich die physikalischen Eigenschaften für viele Polymere stark ändern [29]. Beim Glasübergang erfährt der Verlustmodul sein Maximum, wohingegen der Wert des Speichermoduls fällt. Der Verlustfaktor erreicht sein Maximum im Vergleich zum Verlustmodul erst bei höheren Temperaturen, da er von Speicher- und Verlustmodul abhängig ist. [30]

Bestimmung Glasübergang

Mit einer DMA-Messung kann die Glasübergangstemperatur bestimmt werden. Es existieren verschiedene Auswertemethoden, die für die Bestimmung von T_G angewendet werden können. Verwendet werden können sowohl das Maximum oder der Beginn der $\tan \delta$ -Kurve, der Beginn des Speichermodulabfalls als auch das Maximum oder der Beginn der Verlustmodul-Kurve. [29] Die ermittelten Werte können laut Menard und Menard [29] beim gleichen Versuch zwischen den Methoden um bis zu 25 K voneinander abweichen. Die Erhöhung der Frequenz verschiebt die Temperatur eines Übergangs zu höheren Temperaturen [29]. Nach Schwarzl [15] tritt bei realen Bauteilen der Glasübergang mit zunehmender Belastungshöhe und -dauer einige Kelvin früher auf, als die DMA-Messung ergibt. Dies muss bei der Übertragung der Ergebnisse berücksichtigt werden [15].

Messablauf

Der Messablauf einer DMA-Messung beinhaltet die Wahl der problemspezifischen Belastung und Einspannvorrichtung, die Probenvorbereitung, das Fixieren der Probe in der Halterung und die Auswahl der Messparameter. Bei einer DMA-Messung gibt es geräte- und probenspezifische Einflussgrößen, die in Abbildung 2.5 gelistet sind.

Bei der Probenpräparation muss darauf geachtet werden, dass die Probe planparallel ist und keine Risse oder sonstige Defekte enthält. Thermische Einflüsse sind bei der Probenherstellung zu vermeiden. Die Probengeometrie kann die Ergebnisse negativ beeinflussen, wenn unterschiedliche Spannungen in der Probe vorliegen oder es zu einer unterschiedlichen Temperierung der Probe aufgrund von Querschnittsunterschieden kommt. Die aufgebrachte Deformation sollte im linear-elastischen Bereich liegen. Die Eigenschaften von viskoelastischen Materialien sind von der Frequenz abhängig. Je höher die Frequenz, desto weniger gut können die Polymerketten der oszillierenden Kraftanregung folgen, dadurch verhält sich das Material steifer. Chemische Reaktion und Schmelzen hängen in der Regel nicht von der Frequenz ab, wohingegen der Glasübergang mit zunehmender Frequenz zu höheren Temperaturen verschoben wird. [30] Bei einer DMA-Prüfmaschine können verschiedene Messmodi unterschieden werden. Der *Stress Sweep* und *Strain Sweep* dienen dazu den Deformationsbereich, bei dem sich das untersuchte Material linear-viskoelastisch verhält, experimentell zu ermitteln [30]. Beim *Stress Sweep* und *Strain Sweep* handelt es sich um dynamische Messungen [31] bei

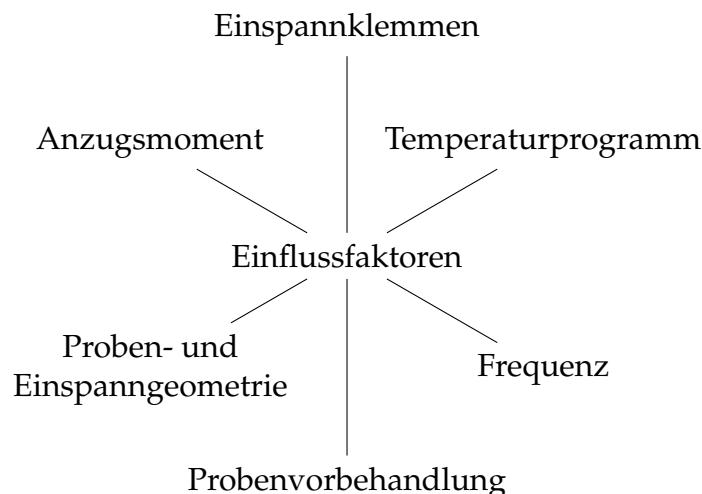


Abb. 2.5: Geräte- und probenspezifische Einflussfaktoren auf die Versuchsdurchführung einer DMA-Messung nach Ehrenstein et al. [30].

fester Frequenz zur Ermittlung der Moduln in Abhängigkeit von der Deformation [30]. Beim *Stress Sweep* wird die Kraft schrittweise erhöht und die Deformationsamplitude gemessen. Die Messung ist isotherm oder mit schrittweiser Erhöhung der Temperatur möglich. Im Gegensatz zum *Stress Sweep* wird beim *Strain Sweep* die Deformationsamplitude schrittweise erhöht und die dazugehörige dynamische Kraft gemessen. Beim *Strain Sweep* eines Polymers sollte sich im linear-viskoelastischen Bereich immer eine Gerade ergeben, da die Amplitude linear von der Kraft abhängt. In diesem Bereich ist der Modul konstant und nicht von der Amplitude abhängig. [31]

Mithilfe einer Multifrequenz-Messung kann der Einfluss der Frequenz auf die Glasübergangstemperatur gemessen werden. Ein Zunahme der Frequenz führt zu einer Erhöhung von T_G . [31]

2.3.2 Aufbau der DMA 242 E Artemis

Erste kommerzielle Instrumente zur Durchführung einer DMA gab es zwischen 1950 und 1960. Um 1970 waren die Messgeräte nach Menard und Menard [29] unabhängig von Hersteller meist schwierig zu bedienen, langsam und nur begrenzt in der Lage, Daten zu verarbeiten. Nicht nur der Wettbewerb zwischen Anbietern hat zu benutzerfreundlicheren und schnelleren Instrumenten geführt, sondern vor allem auch die Weiterentwicklung von Computern und Software. [29]

2 Grundlagen und Stand der Technik

Die Prüfmaschine DMA 242 E Artemis ist ein dynamisch-mechanischer Analysator der Firma NETZSCH-Gerätebau GmbH [31], welcher in Abbildung 2.6a abgebildet ist. Neben dynamischen Messungen stehen auch drei statische Messmodi für Kriechen, Relaxation und Thermisch-Mechanische Analyse (TMA) zur Verfügung.

Abbildung 2.6b zeigt den Aufbau und das Funktionsprinzip der Prüfanlage. Die Probe befindet sich, eingelegt oder eingespannt, im Probenhalter. Es stehen für verschiedene Modi wie Biegung, Zug, Kompression oder Scherung geeignete Probenhalter zur Verfügung. Während der Versuchsdurchführung befindet sich die Probe in einer Thermokammer, die über Heiz- und Kühlelemente sowie ein Thermoelement, welches nahe der Probe positioniert ist, verfügt. Im oberen Teil der Anlage befindet sich ein Schwingerreger und die damit erzeugte Kraft kann über den Fühlstempel auf die Probe als Belastung übertragen werden. [31]

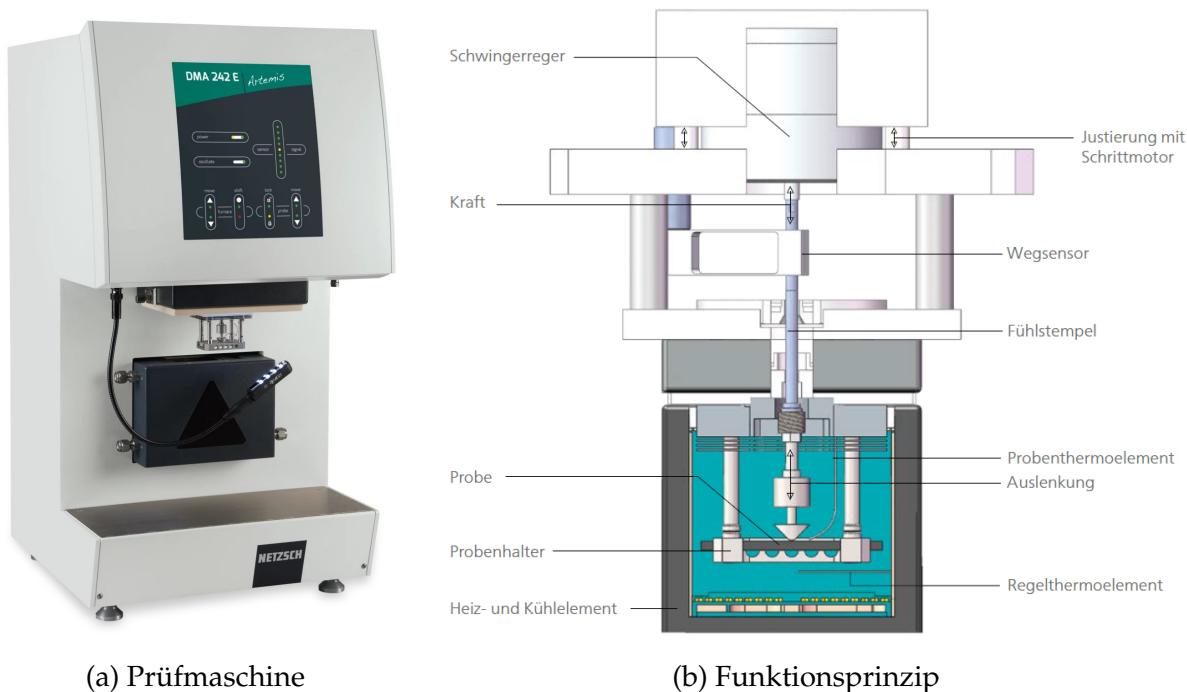


Abb. 2.6: Aufbau und Funktionsprinzip der Prüfmaschine DMA 242 E Artemis des Herstellers NETZSCH-Gerätebau GmbH [31].

Der Hersteller NETZSCH-Gerätebau GmbH [31] liefert wichtige technische Parameter der DMA 242 E Artemis, die in Tabelle 2.1 dargestellt sind. Die Prüfanlage verfügt über einen Temperaturbereich von $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ und eine Heizrate zwischen $0,01\text{ K min}^{-1}$ und 20 K min^{-1} . Es können Messung im Frequenzbereich von $0,01\text{ Hz}$ bis 100 Hz und einem Kraftbereich von 24 N durchgeführt werden. Betragmäßig kann die

Tab. 2.1: Technische Anlagendaten des Herstellers NETZSCH-Gerätebau GmbH [31] für die Prüfmaschine DMA 242 E Artemis.

DMA 242 E Artemis	
Temperaturbereich	–170 °C bis 600 °C
Heizrate	0,01 K min ^{–1} bis 20 K min ^{–1}
Frequenzbereich	0,01 Hz bis 100 Hz
Kraftbereich	
mit erhöhter Kraft	24 N (max.)
mit erhöhter Auflösung	8 N (max.)
Maximale Verformungsamplitude (dynamisch)	±240 µm
Statische Verformung	bis 20 mm
Modulbereich	10 ^{–3} MPa bis 10 ⁶ MPa
Dämpfungsbereich ($\tan \delta$)	0,005 bis 100
Kühlung	Flüssig-Stickstoff, Druckluft

dynamische Amplitude bis zu 240 µm und die statische Verformung maximal 20 mm betragen. Mit der DMA 242 E Artemis können Materialien charakterisiert werden, deren Module im Bereich von 10^{–3} MPa bis 10⁶ MPa liegen. Als mögliche Kühlmittel können Flüssig-Stickstoff und Druckluft verwendet werden. [31]

2.4 Polymerstrukturschaumstoff

2.4.1 Klassifikation zellulärer Festkörper

Fast jedes Material kann geschäumt werden, so dass Zellstrukturen aus Metall, Keramik, Glas oder Verbundwerkstoffen möglich sind. Die am weitesten verbreitete Schaumklasse ist die der Polymerschäume. [33]

Ein zellulärer Festkörper besteht aus einem miteinander verbundenen Netzwerk von festen Verstrebungen oder Lamellen, die die Kanten und Flächen der Zellen bilden. Es wird unterschieden zwischen offenzelligen und geschlossenzelligen Strukturen. Bei offenzelligen Strukturen ist der Feststoff, aus dem der Schaum besteht, nur in den Zellräumen enthalten, das heißt die Zellen sind mit offenen Flächen verbunden. Bei geschlossenzelligen Strukturen hingegen sind die Flächen fest und jede Zelle ist von

ihren Nachbarzellen separiert. Des weiteren existieren Schäume, die in ihrer Struktur sowohl offene als auch geschlossene Zellen aufweisen.

Bei zellulären Festkörpern ist die relative Dichte

$$R = \rho^*/\rho_s, \quad (2.21)$$

definiert als das Verhältnis der Dichte der zellulären Gesamtstruktur ρ^* und der Dichte des Festkörper ρ_s , aus dem die Zellwände bestehen. [33]

Nach Klempner et al. [7] sind die Dichte und das Verhältnis der Anzahl von offenen zu geschlossenen Zellen die grundlegenden morphologischen Parameter von Schaumstoffen. Unterschiede in den Zellformen und -größen sind dafür verantwortlich, dass bei Polymerschäumen aus dem gleichen Grundstoff mit der gleichen Dichte und Anzahl offener Zellen, die Festigkeit und die thermophysikalischen Parameter variieren können. Somit kann die Dichte eines Polymerschaums nicht nur durch Variation der Zellgröße, sondern auch durch Variation der Dicke der Zellwände gesteuert werden. [7]

Aufgrund des Herstellungsprozesses liegt eine zelluläre Anisotropie vor, die sowohl die Festigkeit, die thermophysikalischen und dielektrischen Eigenschaften sowie weitere Eigenschaften des Schaums bestimmt [7].

2.4.2 Kompressionsverhalten von Schäumen

Anhand des kompressiven Spannungs-Dehnungs-Verhaltens kann das Deformationsverhalten von Schäumen nach Gibson und Ashby [33] in drei Bereiche eingeteilt werden. Ein schematischer Verlauf der kompressiven Spannungs-Dehnungskurven für einen elastischen und einen elastisch-plastischen Schaum sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Anhand dieser können die drei charakteristischen Bereiche der linearen Elastizität, des Kollabierens und der Verdichtung beschrieben werden.

Bei kleinen Dehnungen zeigt sich linear-elastisches Verhalten. Das mechanische Verhalten ist bei geschlossenzelligen Schäumen durch die Dehnung der Zelloberfläche (*cell face stretching*) kontrolliert. Dem linear-elastischen Bereich folgt ein horizontales Plateau. Bei Belastung durch Druck kommt es zum Knicken der Zellwände und infolgedessen zum Zusammenbruch der Zellen. Im dritten Bereich steigt die Spannung schnell an, da sich durch das fortschreitende Kollabieren der Zellen gegenüberliegende Zellwände

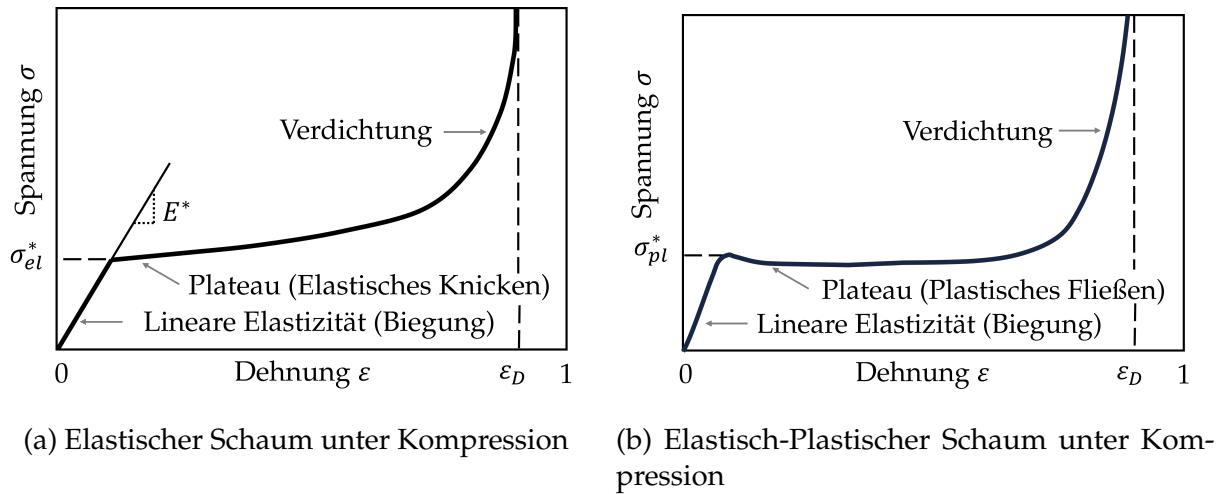


Abb. 2.7: Schematische kompressive Spannungs-Dehnungs-Kurven für Schäume, die sich in drei charakteristische Bereiche einteilen lässt: lineare Elastizität, Kollabieren (Plateau) und Verdichtung nach Gibson und Ashby [33].

berühren und somit durch weitere Dehnung der Festkörper komprimiert wird. Dieser Bereich wird als Verdichtung (*densification*) bezeichnet.

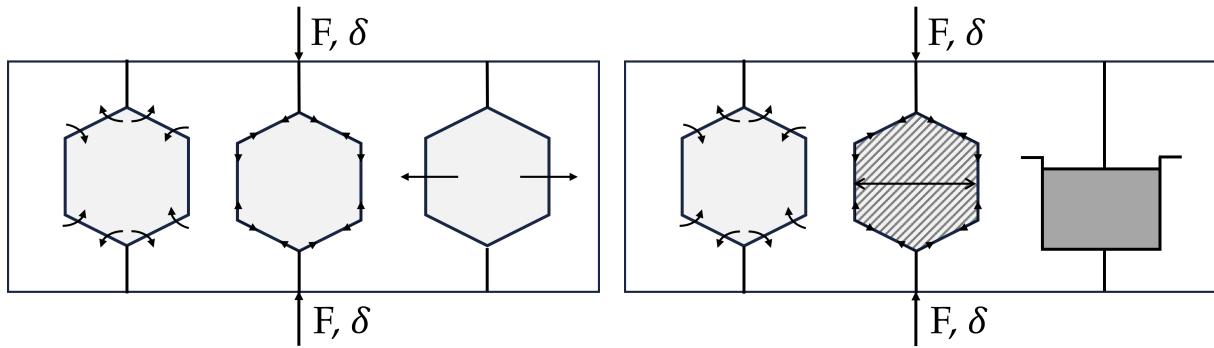
Bei einem elastischen Schaum ist der Beginn der mechanischen Instabilität, das heißt der Übergang zwischen linearen elastischem Bereich und Plateau, bei der elastischen Versagensspannung σ_{el}^* erreicht. Die Verformung ε_D in Prozent, bei der es zur Verdichtung kommt, kann nach Gibson und Ashby [33] über den Zusammenhang

$$\varepsilon_D = 1 - 1,4R, \quad (2.22)$$

mit der relativen Dichte R , bestimmt werden. [33]

Das Verhalten des Schaums wird maßgeblich durch die Struktur beeinflusst. Bei offenzelligen und geschlossenzelligen Schäumen gibt es verschiedene Deformationsmechanismen, die in Abbildung 2.8 dargestellt sind. Der Elastizitätsmodul in geschlossenzelligen Schäumen ist nach Gibson und Ashby [33] die Summe dreier Beträge. Der Zellrandbiegung (*cell-edge bending*), der Kompression des Fluids in den Zellen und die Membranspannung in den Zelloberflächen. Bei geschlossenzelligen Schaumstoffen ist das Verhalten davon abhängig, wie viel Material in den Zellecken vorhanden ist, sprich wie viel Stabilität und Steifigkeit dadurch erzeugt wird.

Im Bereich der linearen Elastizität kommt es infolge der Kompression in geschlossenzelligen Schaumstoffen zur Biegung und Ausdehnung von Zellrändern, während sich die Membranen, die die Zellflächen bilden, ausdehnen. Durch die Ausdehnung erhöht



(a) Offenzelliger Schaum: Zellwandbiegung + axiale Verformung der Zellwand + Fluidströmung zwischen den Zellen
 (b) Geschlossenzelliger Schaum: Zellwandbiegung + Randkontraktion und Dehnung der Membran + eingeschlossener Gasdruck

Abb. 2.8: Deformationsmechanismen in (a) offenzelligen und (b) geschlossenzelligen Schäumen bei Beanspruchung mit Kraft F und Durchbiegung δ nach Gibson und Ashby [33].

sich der Beitrag der axialen Zellwandsteifigkeit zu den Elastizitätsmoduln. Unter der Voraussetzung, dass die Membranen nicht reißen, erhöht die Kompression der Zellflüssigkeit die Steifigkeit. Bei der Kompression eines geschlossenzelligen Schaumstoffs im Vergleich zu einem offenzelligen entsteht eine zusätzliche Rückstellkraft, da auch das Zellfluid komprimiert wird. Diese Kraft kann nach dem Boyle-Gesetz bestimmt werden. Eine reine Scherung wiederum bewirkt keine Volumenänderung, so dass der Gasdruck nicht zum Schermodul beiträgt. [33]

Die Querkontraktionszahl für Schäume mit geschlossenen Zellen ist das Verhältnis zweier Dehnungen und hängt nach Gibson und Ashby [33] somit nicht von der relativen Dichte, sondern von der jeweiligen Zellform ab.

2.4.3 Strangschaumextrusionsverfahren

Es existieren verschiedene Schäumprozesse und Verfahren für die Herstellung von polymeren Strukturschaumstoffen. PET-Schaumkerne werden unter anderem in Strangschaumextrusionsverfahren hergestellt. Es handelt sich dabei um einen kontinuierlichen Extrusionsprozess, bei dem PET-Strukturschaumstoffe aus einem Gemisch aus flüssigem PET und Treibmittel hergestellt werden [34, 6]. Als Treibmittel kann beispielsweise Cyclopentan zum Einsatz kommen [34]. In einer Düse werden die Stoffe unter hohem Druck gemischt und dehnen sich anschließend auf das bis zu 50-fache des Volumens aus [6]. Die Schaumstruktur wird gebildet, wenn die Treibmittel expandieren und der Druck

an der Extrusionsdüse abnimmt [34]. Nach Santo et al. [34] wird eine hohe Kristallinität durch eine geringe Abkühlgeschwindigkeit erreicht. Eine schematische Darstellung des Extrusionsprozesses ist in Abbildung 2.9 zu finden [35]. Mit diesem Verfahren können PET-Schäume mit Dichten unter 100 kg m^{-3} hergestellt werden. Der verwendete Expansionsfaktor bestimmt neben der Dichte auch die Festigkeit des entstehenden Schaumkernmaterials. [6]

Polymerschäume haben aufgrund des Herstellungsprozesses eine anisotrope Zellstruktur. In Extrusionsrichtung sind die Zellen verlängert. Grund dafür sind die inhomogenen Spannungen während des Schäumprozesses, die Gasblasen expandieren in die Richtungen der minimalen lokalen Spannung. [7] Festigkeit und Steifigkeit sind in Extrusionsrichtung höher als senkrecht dazu [36].

Beim Strangschaumextrusionsverfahren bilden sich infolge des Schäumprozesses bienenwabenähnliche Strukturen, deren Waben wiederum mit Schaum gefüllt sind [37].

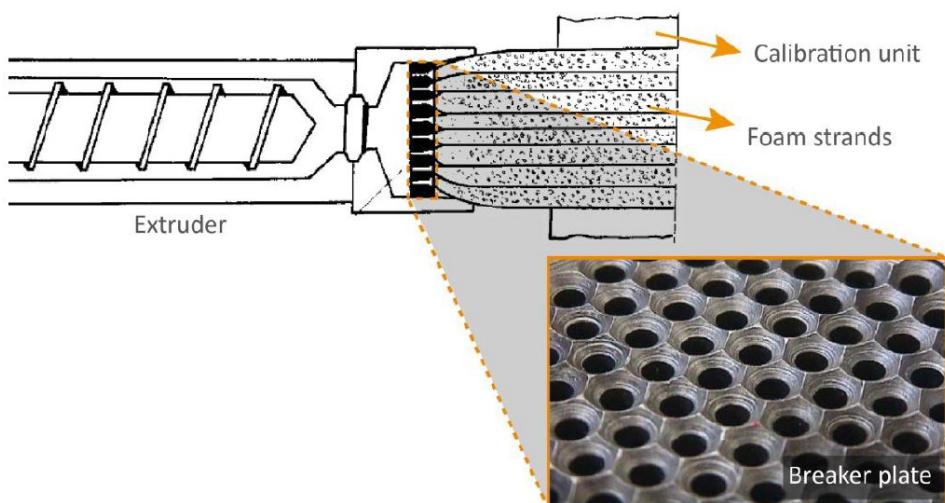


Abb. 2.9: Schematische Darstellung des Extrusionsprozesses zur Herstellung von Strukturschaumstoff: Flüssiges Gemisch aus Polymer und Additiven wird am Ende der Extrudiereinheit durch eine Lochplatte (*breaker plate*) gefördert, die für die typische Wabenstruktur sorgt [35].

2.4.4 AIREX® T92

Im Rahmen dieser Arbeit soll der Strukturschaumstoff AIREX® T92 der Firma 3A COMPOSITES untersucht werden, der in Abbildung 2.10 dargestellt ist. AIREX® T92 ist ein Hartschaumstoff, der auf PET basiert [38] und somit thermoplastisch ist. Der

2 Grundlagen und Stand der Technik

Grundwerkstoff PET hat eine Dichte im Bereich $\rho = 138 \text{ kg m}^{-3}$ bis 140 kg m^{-3} und die Glasübergangstemperatur von PET liegt bei etwa 70 bis 80°C [30]. Es handelt sich bei AIREX® T92 um einen geschlossenzelligen Schaumstoff, welcher laut Herstellerangaben thermisch stabil ist und kein Nachexpandieren oder Ausgasen zeigt [4].



Abb. 2.10: Platte des Strukturschaumstoffs AIREX® T92 der Firma 3A COMPOSITES [39].

AIREX® T92 wird im Strangschaumextrusionsverfahren hergestellt, welches in Unterabschnitt 2.4.3 beschrieben ist. Im Anschluss werden die extrudierten, rechteckigen Schaumstoffblöcke zugeschnitten und zu großen Schaumstoffblöcken geschweißt [35, 6]. In der weiteren Anwendung kann aus den Schaumstoffplatten wiederum die Kerngeometrie für Sandwich-Bauteile herausgeschnitten werden [6].

Der Hersteller liefert die in Tabelle 2.2 gelisteten mechanischen Eigenschaften für den Strukturschaumstoff AIREX® T92 für die Materialien T92.80, T92.100 und T92.130. Der mittlere Elastizitätsmodul in Druckrichtung und senkrecht zur Extrusionsrichtung liegt für T92.80 bei 75 MPa , für T92.100 bei 90 MPa und für T92.130 bei 140 MPa . Die Wärmeleitfähigkeit bei 10°C variiert zwischen $0,030 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (T92.80) und $0,037 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (T92.130). [4]

Obwohl es aufgrund des Herstellungsprozesses des Schaumkerns eine ausgeprägte Vorzugsrichtung in Extrusionsrichtung gibt, werden vom Hersteller im Datenblatt vorwiegend Materialeigenschaften senkrecht dazu angegeben. Der Schubmodul wird parallel und quer zur Schweißnaht angegeben.

Tab. 2.2: Mechanische Eigenschaften für AIREX® T92 der Firma 3A COMPOSITES laut Datenblatt des Herstellers [4].

Herstellerdaten für AIREX® T92	Einheit	Wert	T92.80	T92.100	T92.130
Nominaldichte	kg m^{-3}	Mittelwert	85	100	135
	kg m^{-3}	<i>typischer Bereich</i>	80 – 90	95 – 105	127 – 143
Druckfestigkeit senkrecht	MPa	Mittelwert	1,3	1,75	2,4
E-Modul (Druck) senkrecht	MPa	Mittelwert	75	90	140
	MPa	<i>Minimum</i>	60	65	110
Zugfestigkeit in Plattenebene	MPa	Mittelwert	1,9	2,3	2,6
E-Modul (Zug) in Plattenebene	MPa	Mittelwert	90	110	175
	MPa	<i>Minimum</i>	80	90	130
G-Modul parallel zur Schweissnaht	MPa	Mittelwert	22	26	34
	MPa	Mittelwert	19,5	23	30
Wärmeleitfähigkeit bei 10 °C	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Mittelwert	0,030	0,034	0,037

3 Stand der Forschung zum thermomechanischen Verhalten von PET-Strukturschaumstoffen

3.1 Überblick

Aufgrund der Rezyklierbarkeit und der sehr guten mechanischen Eigenschaften von PET-Schäumen rücken diese vermehrt in den Fokus der Anwendung in Sandwich-Bauteilen. Dadurch gibt es in jüngster Zeit vermehrt Arbeiten zur experimentellen Charakterisierung und Modellierung von polymeren Strukturschaumstoffen. Neben Schäumen aus PET ist auch der Einsatz von Schäumen auf Basis von Polyurethan (PUR) verbreitet.

Garrido et al. [40] und Mazzuca et al. [41] untersuchen die Auswirkungen erhöhter Temperatur auf die Scher- und Kompressionseigenschaften von PET- und PUR-Schäumen. Dafür werden Iosipescu-Tests, diagonale Zug-Scherversuche (engl. *diagonal tension shear test*, DTS), Kompressionsversuche und DMA-Versuche im Zweipunkt-Biege-Modus durchgeführt. Das Kompressionsverhalten von PET-Schäumen wird von Rezaei et al. [42] und von Seuffert [6] bei verschiedenen Temperaturen über uniaxiale Kompressionsversuche charakterisiert. Seuffert [6] führt zudem hydrostatische Tests durch.

DMA-Versuche im Kompressionsmodus werden von Santo et al. [34] an zwei PET-Schaumstoffen unterschiedlicher Dichte und von Denay et al. [43] an PUR-Schaumstoff durchgeführt.

Eine dynamische Differenzkalorimetrie (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) wird von Garrido et al. [40] und Santo et al. [34] durchgeführt sowie eine thermogravimetri-

sche Analyse (TGA) von Mazzuca et al. [41], um Glasübergangs- und Zersetzungsprozesse zu bewerten.

Bei den Versuchen von Fathi [35], Mazzuca et al. [41] und Seuffert [6] kommen PET-Schäume der AIREX® T92-Serie zum Einsatz. Fathi [35] untersucht die Morphologie der Zellstruktur für die PET-Schäume AIREX® T92.80, T92.100, T92.130 und T92.200.

Im Folgenden werden die untersuchten Materialien, der Aufbau der experimentellen Untersuchungen sowie deren Ergebnisse vorgestellt.

3.2 Morphologie der Zellstruktur

Fathi [35] führt eine morphologische Analyse an AIREX® T92.80, T92.100, T92.130 und T92.200 durch. Dabei verwendet Fathi [35] Lichtmikroskopie zur Ermittlung der Zellform, Rasterelektronenmikroskopie zur Bestimmung der Zellgrößenverteilung und Mirko-Computertomographie zur Analyse der Zelldformation.

Die Schaumstoffplatten der unterschiedlichen Dichten zeigen Unterschiede bei den Abmessungen der einzelnen Schaumstoffblöcke, die zu einer großen Platte verschweißt sind. Der Einheitsblock des Schaums T92.80 ist 655 mm x 56 mm groß. Beim T92.100 hat der Einheitsblock die Abmaße 880 mm x 56 mm und der T92.130 ist wiederum 813 mm x 45 mm groß. Nach Fathi [35] kann der Hersteller keine Informationen darüber geben, was die Ursache für die unterschiedlich großen extrudierten Blöcke ist.

Aufgrund des Herstellungsprozesses weisen die Schäume der AIREX® T92-Serie hexagonale Schaumstränge auf. Es werden zwei Zellregionen unterschieden. Die lokale Schaumdichte der Wabenzellen, das heißt der hexagonalen Strangbereiche, ist höher als die lokale Schaumdichte innerhalb der Wabenzellen, genannt Strangvolumenbereiche. Die Grenzflächenbereiche der hexagonalen Schaumstoffstränge (Wabenzellwände) weisen eine höhere Dichte auf als die Strangvolumenbereiche. Die höchste Dichte befindet sich an der Stelle der Schweißnaht, die aufgrund des Zusammenfügens der Schaumblöcke und infolge des Aufschmelzen des Schaums an dieser Stelle vorhanden ist.

Neben dem Dichteunterschied zeigt Fathi [35], dass sich die Strangrandbereiche (*strand border*) und Strangvolumenbereiche (*strand bulk*) auch in ihrer Schaumzellenform und der Schaummorphologie unterscheiden. In Abbildung 3.1 ist ein Schaum der AIREX® T92-Serie mit den charakteristischen Abmessungen einer hexagonalen Wabe dargestellt.

Fathi [35] ermittelt mit Hilfe von μ -CT-Daten die in Tabelle 3.1 dargestellten Werte für die Länge L , die Breite W und die Dicke der Randzone t einer Wabe. Die Abmessungen der hexagonalen Stränge variieren je nach Dichte leicht. Die Wandstärke bei T92.100 ist dicker als bei T92.80 und T92.130. Gründe für die variierenden Abmessungen liegen laut Fathi [35] bei den Prozessparametern, die vom Hersteller nicht offengelegt werden.

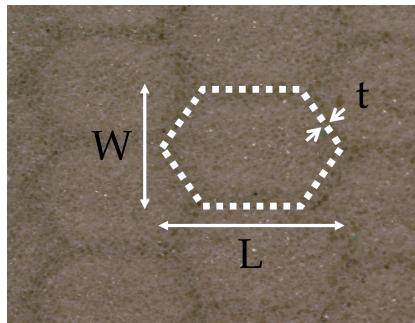


Abb. 3.1: Charakteristische Längenabmessungen eines hexagonalen Schaumbereichs mit Länge L , Breite W und Wanddicke t .

	L in mm	W in mm	t in μm
T92.80	$10,33 \pm 0,07$	$8,02 \pm 0,11$	600 ± 64
T92.100	$10,65 \pm 0,32$	$6,91 \pm 0,36$	721 ± 117
T92.130	$8,36 \pm 0,31$	$6,44 \pm 0,49$	588 ± 58

Tab. 3.1: Charakteristische Längenabmessungen der hexagonalen Stränge in PET-Schaum AIREX® T92, bestimmt durch μ -CT-Daten und Nachbearbeitungsschritte von Fathi [35].

Abbildung 3.2 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme von AIREX® T92.100 und die zwei unterschiedlichen Zelltypen. Die Strangrandzellen (rot) sind länglich und abgeflacht und in Extrusionsrichtung orientiert, wohingegen die Strangvolumenzellen (grau) regelmäßiger sind und ein kleineres Seitenverhältnis haben.

In Abbildung 3.3 und Abbildung 3.4 sind die Ergebnisse der morphologischen Untersuchung durch die Verteilung der Hauptzellendurchmesser und der Zellseitenverhältnisse

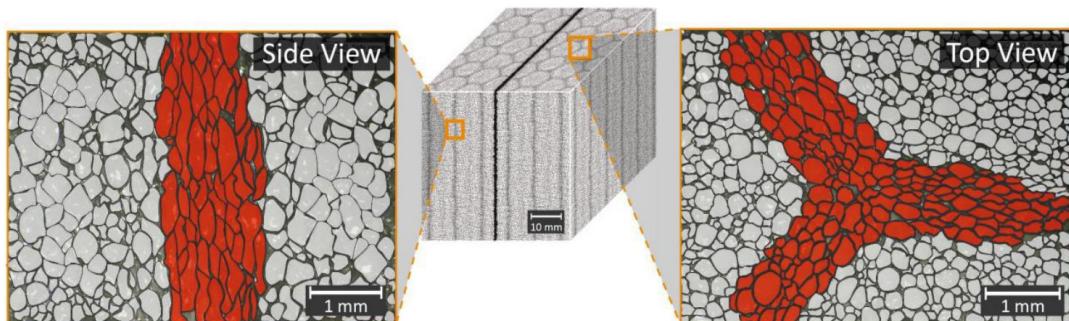


Abb. 3.2: Lichtmikroskopische Aufnahme von AIREX® T92.100 von oben und seitlich. Zwei unterschiedliche Zellregionen: Strangvolumenzellen (*strand bulk cells*) in grau und Strangrandzellen (*strand border cells*) in rot eingefärbt [35].

3 Stand der Forschung zum thermomechanischen Verhalten von PET-Strukturschaumstoffen

dargestellt. In den Balkendiagrammen ist jeweils die Verteilung für die Strangrandzellen (dunkelgrau) und Strangvolumenzellen (orange) für die vier verschiedenen Dichten aufgetragen, basierend auf dem Flächenanteil der Zellen.

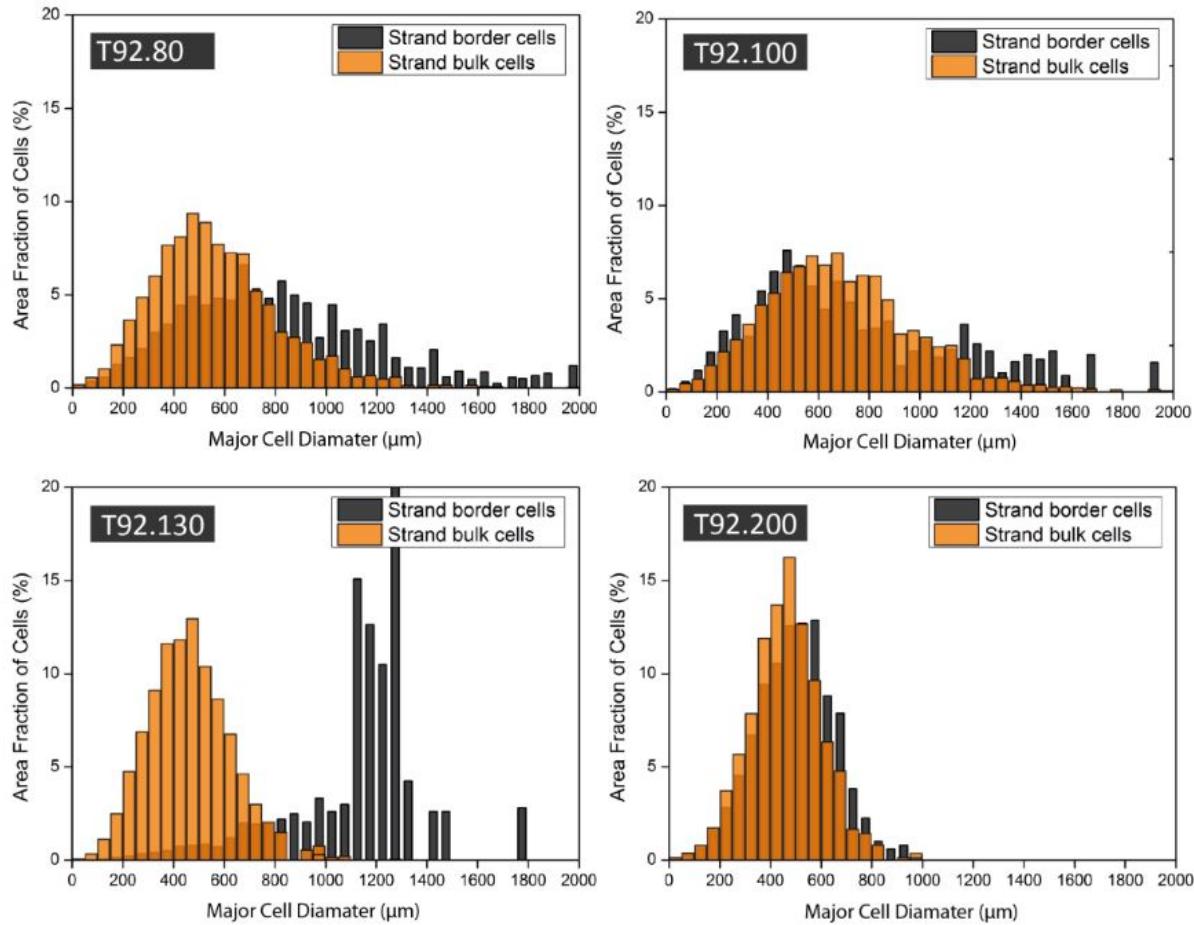


Abb. 3.3: Verteilung der Hauptzellendurchmesser in den Strangrandzellen (*strand border cells*) in dunkelgrau und Strangvolumenzellen (*strand bulk cells*) in orange für die vier PET-Schäume AIREX® T92.80, T92.100, T92.130 und T92.200 [35].

Abbildung 3.3 zeigt, dass die Schaumstoffe T92.80, T92.100 und T92.130 eine sehr breite Größenverteilung der Strangrandzellen aufweisen. Es existieren in allen drei Proben Randzellen mit einem Hauptdurchmesser von 1 mm bis 2 mm. Beim untersuchten Schaum T92.130 ist die Größenverteilung der Randzellen stärker zu größeren Zellen verschoben und es gibt einen Spitzenwert bei ca. 1,2 mm. Bei T92.130 haben mehr als 50 % der Randzellen einen Durchmesser zwischen 1,1 mm und 1,3 mm. Die beiden Schäume mit niedrigerer Dichte T92.80 und T92.100 haben Spitzenwerte im Bereich um 0,5 mm. Die Strangvolumenzellen sind im Verhältnis dazu im Allgemeinen kleiner und haben eine einheitlichere Größe. Nach Fathi [35] ist der Unterschied zwischen den Verteilungen

der Strangrand- und der Strangvolumenzellen bei den Proben mit geringerer Dichte deutlicher, was auf größere Zellen in den Strangrandzonen hinweist.

Aus Abbildung 3.4 folgt für die Schaumstoffe T92.80, T92.100 und T92.130 ein durchschnittliches Seitenverhältnis der Strangvolumenzellen von 1,5 mit jeweils ca. 60 % Flächenanteil. In den Strangrandzellen liegt der Mittelwert des Seitenverhältnisses ebenfalls bei 1,5 für alle vier Dichten. [35]

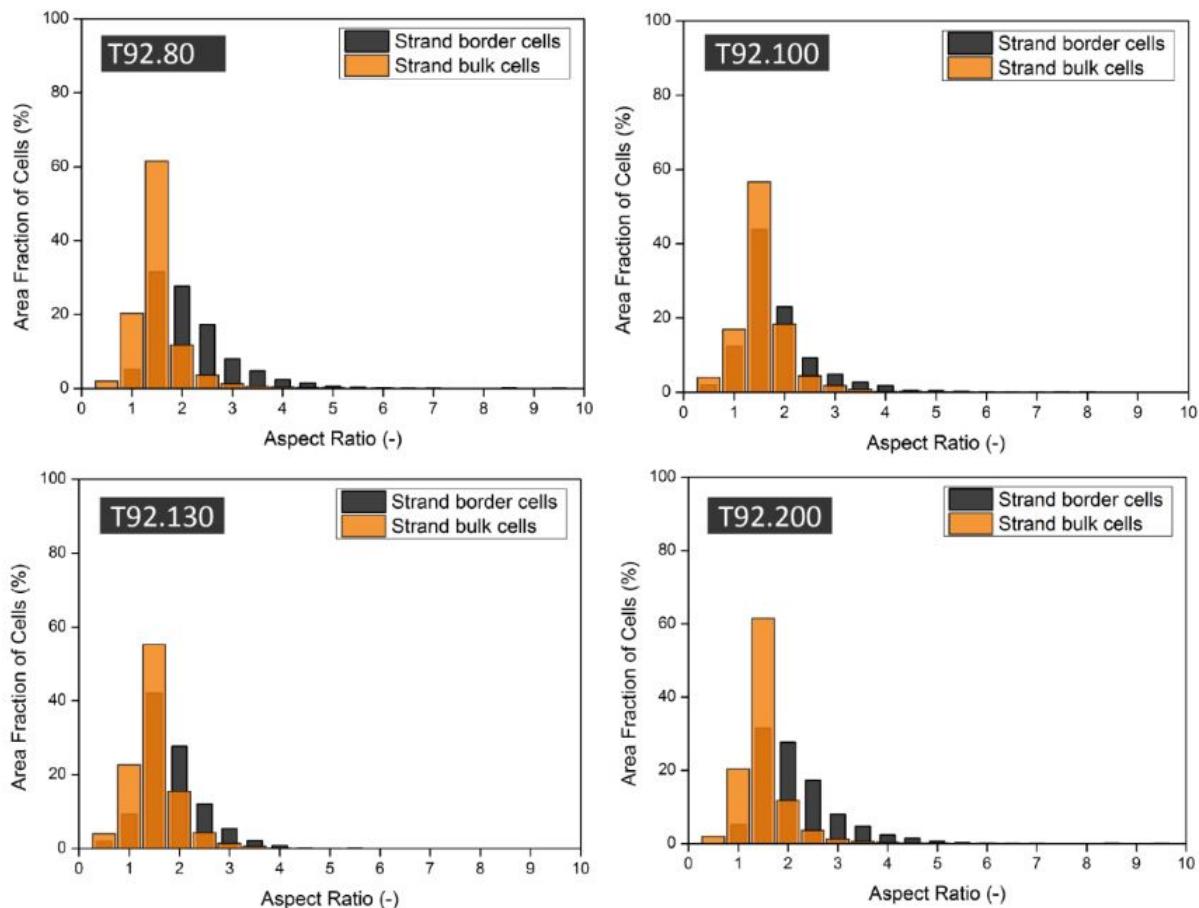


Abb. 3.4: Verteilung der Zellseitenverhältnisse in den Strangrandzellen (*strand border cells*) in dunkelgrau und Strangvolumenzellen (*strand bulk cells*) in orange für die vier PET-Schäume AIREX® T92.80, T92.100, T92.130 und T92.200 [35].

3.3 Kompressions- und Scherversuche

Garrido et al. [40] führen eine experimentelle Charakterisierung des Scherverhaltens an zwei Polymerschäumen auf Basis von PET und PUR durch, die üblicherweise im Sandwichbau eingesetzt werden.

Die durchgeführten physikalischen Charakterisierungstests wie DMA und DSC werden verwendet, um die Glasübergangs- und Zersetzungsprozesse zu bewerten. Zur Bestimmung der Schereigenschaften im Temperaturbereich von 20 °C bis 120 °C werden Tests mit der Iosipescu-Methode in Kombination mit einer Wärmekammer gemacht.

Garrido et al. [40] führen DMA Untersuchungen bei PET-Schaum (Hersteller: Gurit, kommerzielle Bezeichnung: G-PET 90) mit einer Dichte $\rho = 94 \text{ kg m}^{-3}$ durch. Die DMA-Messungen werden auf einer TA Instruments Q800 im Zweipunkt-Biege-Modus ausgeführt. Die verwendeten Probekörper haben eine Dicke von 4 mm, eine Breite von 12 mm und werden aufgrund des Prüfmodus in einer Länge von 20 mm belastet. Die Messungen werden im Temperaturbereich von -50 °C bis 200 °C mit einer Heizrate von 1 K min⁻¹ durchgeführt und die dynamische Kraft mit 1 Hz aufgebracht.

Die Ergebnisse der DMA-Messung von Garrido et al. [40] sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Die Messung wird an 3 Proben durchgeführt. Daraus resultiert für die Glasübergangstemperatur für die angewandte Auswertemethode jeweils der Durchschnitt und die Standardabweichung. Bei Berücksichtigung des Speichermoduls ergibt sich aus der Messung eine Glasübergangstemperatur T_G von $64,93 \pm 0,92$ °C. Wird hingegen der Peak des Verlustmoduls E'' ausgewertet, liegt T_G bei $79,17 \pm 1,21$ °C und beim Peak von $\tan \delta$ ergibt sich T_G zu $87,34 \pm 0,73$ °C. [40] Die Differenz des ermittelten Glasübergangs zwischen den unterschiedlichen Auswertemethoden stimmt mit der Aussage von Menard und Menard [29] aus Abschnitt 2.3.1 überein, nachdem die ermittelten Werte um bis zu 25 K auseinander liegen können.

Nach Garrido et al. [40] gibt die DMA-Kurve in Abbildung 3.5 das typische Verhalten von Polymermaterialien und Schäumen bei Temperaturen oberhalb des Glasübergangs wieder. Die Speichermodulkurve zeigt einen sigmoidalen Abfall, wohingegen die Kurven des Verlustmoduls und des Verlustfaktors Spitzenwerte (*Peaks*) aufweisen. Ein Vergleich zwischen dem untersuchten PUR-Schaum und dem PET-Schaum zeigt, dass der Abfall des Speichermoduls beim PET-Schaum deutlich steiler und der Peak der Verlustmodulkurve spitzer ist, das heißt der Glasübergang erfolgt laut Garrido et al. [40] beim PET-Schaum in einem kürzeren Temperaturbereich.

Mit der DSC-Untersuchung wird die beginnende Zersetzungstemperatur bestimmt. Es handelt sich dabei um diejenige Temperatur, bei der fünf Prozent der Probenmasse verloren sind. Die beginnende Zersetzungstemperatur $T_{d,i}$ liegt für den PET-Schaum bei 326 °C.

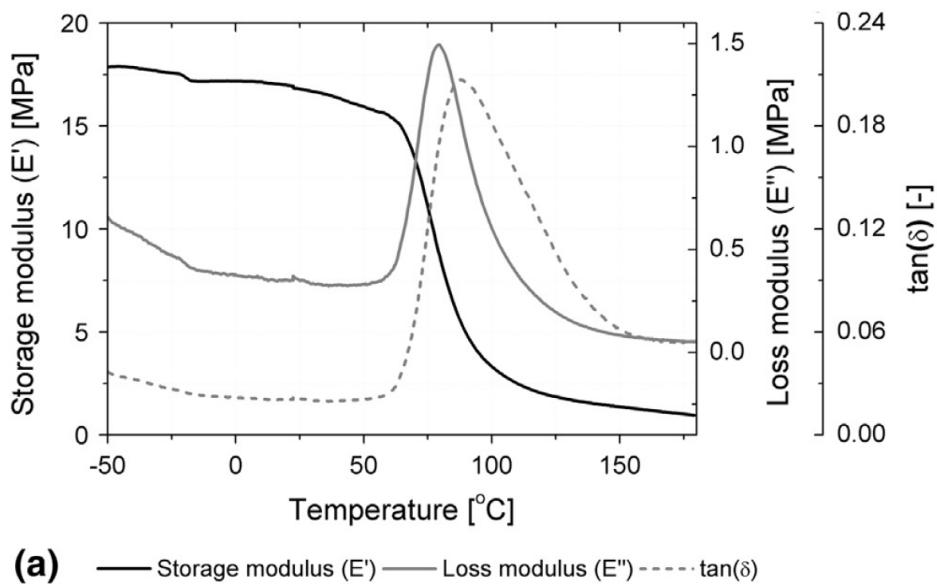


Abb. 3.5: Ergebnis der DMA-Messung von Garrido et al. [40] an PET-Schaum mit Dichte $\rho = 94 \text{ kg m}^{-3}$ im Zweipunkt-Biege-Modus an Probekörpern mit einer Dicke von 4 mm und Breite von 12 mm, die in einer Länge von 20 mm belastet sind, auf einer TA Instruments Q800 im Temperaturbereich von -50°C bis 200°C mit einer Heizrate von 1 K min^{-1} und bei einer Frequenz von 1 Hz.

Zur Bestimmung der Schereigenschaften über einen großen Temperaturbereich führen Garrido et al. [40] zusätzlich Tests mit der Iosipescu-Methode durch. Hierbei kann gemessen werden, dass der Schubmodul bei 20°C $18,93 \pm 1,62 \text{ MPa}$ beträgt. Bei 60°C sinkt der Schubmodul im Vergleich zur Messung bei 20°C auf 66 % ab und bei 80°C auf 24 % und beträgt damit nur noch $4,46 \pm 0,63 \text{ MPa}$.

Mazzuca et al. [41] untersuchen das mechanische Verhalten bei Scherung und Kompression von PET-Schaum. Im Temperaturbereich von 20°C bis 100°C werden die Schereigenschaften gemessen und im Temperaturbereich von 20°C bis 190°C die Kompressionseigenschaften. Zur Charakterisierung werden DTS-Versuche und Kompressionsversuche an AIREX® T92.100 mit einer Dichte von $\rho = 99 \text{ kg m}^{-3}$ durchgeführt. Laut Mazzuca et al. [41] besteht der Vorteil des DSC-Tests darin, dass große Probenabmessungen verwendet werden können und somit ein repräsentatives Verhalten des Schaumkerns gemessen werden kann. Mithilfe einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Zersetzungstemperatur des PET-Schaums $T_D = 425^\circ\text{C}$ ermittelt.

Beim Scherversuch werden Probekörper mit der Abmessung 120 mm x 120 mm x 119 mm verwendet und Messungen bei 20°C , 40°C , 60°C und 100°C durchgeführt. Die Ergebnisse des Scherversuchs von Mazzuca et al. [41] sind in Abbildung 3.6a dargestellt.

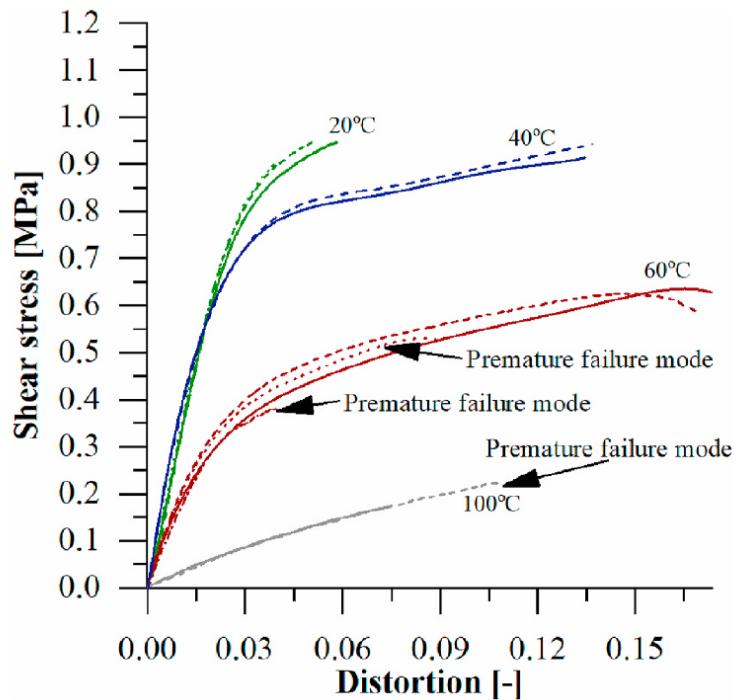
3 Stand der Forschung zum thermomechanischen Verhalten von PET-Strukturschaumstoffen

Tab. 3.2: Schub- und Kompressionseigenschaften des PET-Schaums AIREX® T92.100 als Funktion der Temperatur (Mittelwert \pm Standardabweichung), gemessen von Mazzuca et al. [41].

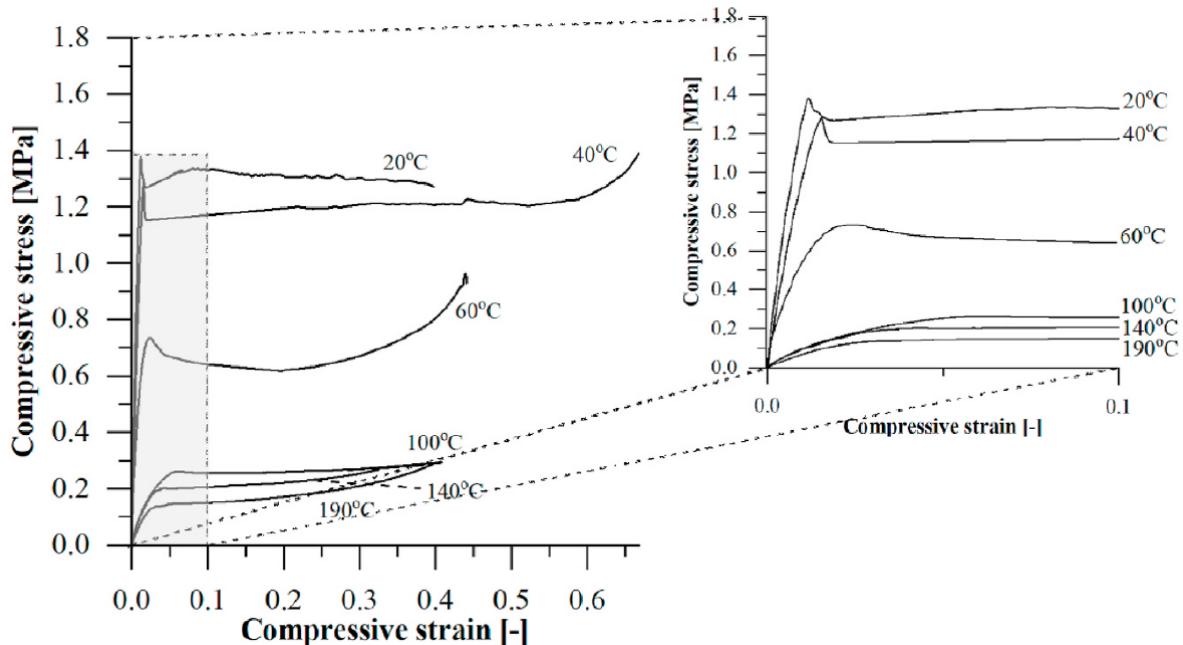
T in °C	G in MPa	G/G_{20}	E_c in MPa	E_c/E_{c20}
20	$31,97 \pm 0,65$	1,00	$103,10 \pm 5,41$	1,00
40	$30,33 \pm 0,14$	0,94	$101,26 \pm 2,88$	0,98
60	$14,17 \pm 0,30$	0,48	$65,18 \pm 2,74$	0,63
100	$2,6 \pm 0,02$	0,07	$7,33 \pm 0,07$	0,07
140			$7,13 \pm 0,18$	0,07
190			$6,13 \pm 0,18$	0,06

Der PET-Schaum zeigt anfänglich ein quasi-linear elastisches Verhalten, auf das ein nichtlineares Verhalten folgt. Es kommt zu einer zunehmenden Steifigkeitsdegradation bis das Material versagt. Aufgrund der Zunahme der viskosen Effekte nimmt die Verformungsfähigkeit bis zur Glasübergangstemperatur zu. In den Scherversuchen wird in Abhängigkeit der Temperatur der Schubmodul gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Der gemessene Schubmodul bei 20 °C beträgt $31,97 \pm 0,65$ MPa. Mit steigender Temperatur reduziert sich der Schubmodul. Bei 40 °C beträgt der Schubmodul $30,33 \pm 0,14$ MPa und bei 60 °C noch 48 % im Verhältnis zum gemessenen Wert bei 20 °C. Bei der Messung bei 100 °C tritt frühzeitig Versagen auf und der gemessene Schubmodul liegt bei $2,6 \pm 0,02$ MPa, was einer Reduktion auf 7 % entspricht.

Beim Kompressionsversuch werden Probekörper mit der Abmessung 120 mm x 120 mm x 120 mm verwendet und sechs Temperaturen untersucht: 20 °C, 40 °C, 60 °C, 100 °C, 140 °C und 190 °C. Die Ergebnisse des Kompressionsversuchs sind in Abbildung 3.6b dargestellt. Das Druckverhalten des Polymerschaums bei Temperaturen über 20 °C kann, analog zu Gibson und Ashby [33] in Unterabschnitt 2.4.2, in drei Bereiche eingeteilt werden. Bei geringen Dehnungen wird quasi-linear elastisches Verhalten beobachtet, gefolgt von einem Plateau und einem Bereich der Verdichtung. In der letzten Phase der Verdichtung kommt es zu einem schnellen Anstieg der Druckspannung, wenn sich die Zellwände nach dem Kollabieren berühren. Der Elastizitätsmodul bei 20 °C beträgt $E_c = 103,10 \pm 5,41$ MPa, bei 60 °C $E_c = 65,18 \pm 2,74$ MPa und bei 140 °C $E_c = 7,13 \pm 0,18$ MPa. Dies entspricht einer prozentualen Abnahme von 37 % bei 60 °C und 93 % bei 140 °C im Vergleich zu 20 °C.



(a) Scherversuch im Temperaturbereich 20 °C bis 100 °C mit Probekörperabmessungen 120 mm x 120 mm x 119 mm [41].



(b) Kompressionsversuch im Temperaturbereich 20 °C bis 190 °C mit Probekörperabmessungen 120 mm x 120 mm x 120 mm [41].

Abb. 3.6: Ergebnisse der Scher- und Kompressionsversuche von Mazzuca et al. [41] an AIREX® T92.100 mit $\rho = 99 \text{ kg m}^{-3}$.

Mazzuca et al. [41] stellen fest, dass analog zu den Scherversuchen bei den Kompressionsversuchen die Nichtlinearität des Materialverhaltens mit zunehmender Temperatur zunimmt. Die Ergebnisse des Kompressionsversuchs in Abbildung 3.6b zeigen einen starken Lastabfall bei Raumtemperatur, welcher laut Mazzuca et al. [41] auf stark lokalisierte Zellverformungen hinweist. Bei höheren Temperaturen sind die Lastabfälle weicher, was ein Hinweis dafür sein könnte, dass die Proben gleichmäßiger verformt wurden. Des Weiteren findet die Verdichtung bei steigender Temperatur bei geringeren Dehnungen statt, somit kommt es zu einem früheren Kollaps der Zellen aufgrund der Erweichung des Polymers. [41]

Mazzuca et al. [41] schlussfolgern, auch unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Garrido et al. [40], dass die Schereigenschaften von der Temperaturerhöhung nur marginal weniger beeinflusst sind als die Druckeigenschaften. Sowohl die Festigkeit als auch der Modul nehmen fast linear mit der Temperatur ab [41].

Garrido et al. [40] und Mazzuca et al. [41] beschreiben die Degradation der mechanischen Eigenschaften über analytische Modelle und bewerten diese im Hinblick auf die Abweichung zu den Versuchsdaten.

Rezaei et al. [42] untersuchen die Auswirkung erhöhter Temperaturen auf die mechanischen Eigenschaften und Versagensarten von Sandwichbauteilen mit glasfaserverstärkten Deckplatten (GFRP) und PET-Schaumkern. Der verwendete Strukturschaumstoff aus PET heißt Divinycell P100, hat eine Dichte von $\rho = 110 \text{ kg m}^{-3}$ und wurde von DIAB produziert. Der Kompressionsmodul und die Festigkeit des Kerns werden mithilfe flacher, außerhalb der Ebene liegender Kompressionstests an Sandwichproben gemessen.

Bei den von Rezaei et al. [42] durchgeführten Kompressionsversuchen nehmen sowohl der Kompressionsmodul als auch die Festigkeit des Schaumkerns mit steigender Temperatur nichtlinear ab. Insbesondere nach 75 °C, also bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur im Bereich 87 °C bis 90 °C, ist der Abbau erheblich. Bei 100 °C beträgt der Kompressionsmodul ca. 20 % im Vergleich zum Wert bei 25 °C.

Des Weiteren wird der Schubmodul und die Schubfestigkeit in einem Vierpunkt-Biegeversuch untersucht. Bei 100 °C ist der Schubmodul um ca. 87 % reduziert im Vergleich zum Wert bei 25 °C.

Seuffert [6] führt Charakterisierungsversuche an AIREX® T92 (T92.80, T92.100 und T92.130) unter RTM-spezifischen Belastungen durch. Zur Abbildung des unter Druck-

belastung anisotropen Verhaltens wird ein hydrostatischer Versuchsaufbau verwendet und zudem werden uniaxiale Kompressionsversuche durchgeführt.

Beim Hydrostatischen Test werden Probekörper mit einer Größe von 45 mm x 45 mm x 45 mm bei drei verschiedenen Temperaturen (50 °C, 75 °C und 100 °C) untersucht. Die Ergebnisse der hydrostatischen Tests von Seuffert [6] an AIREX® T92.80, T92.100 und T92.130 bei 50 °C, 75 °C und 100 °C sind in Abbildung 3.7 dargestellt.

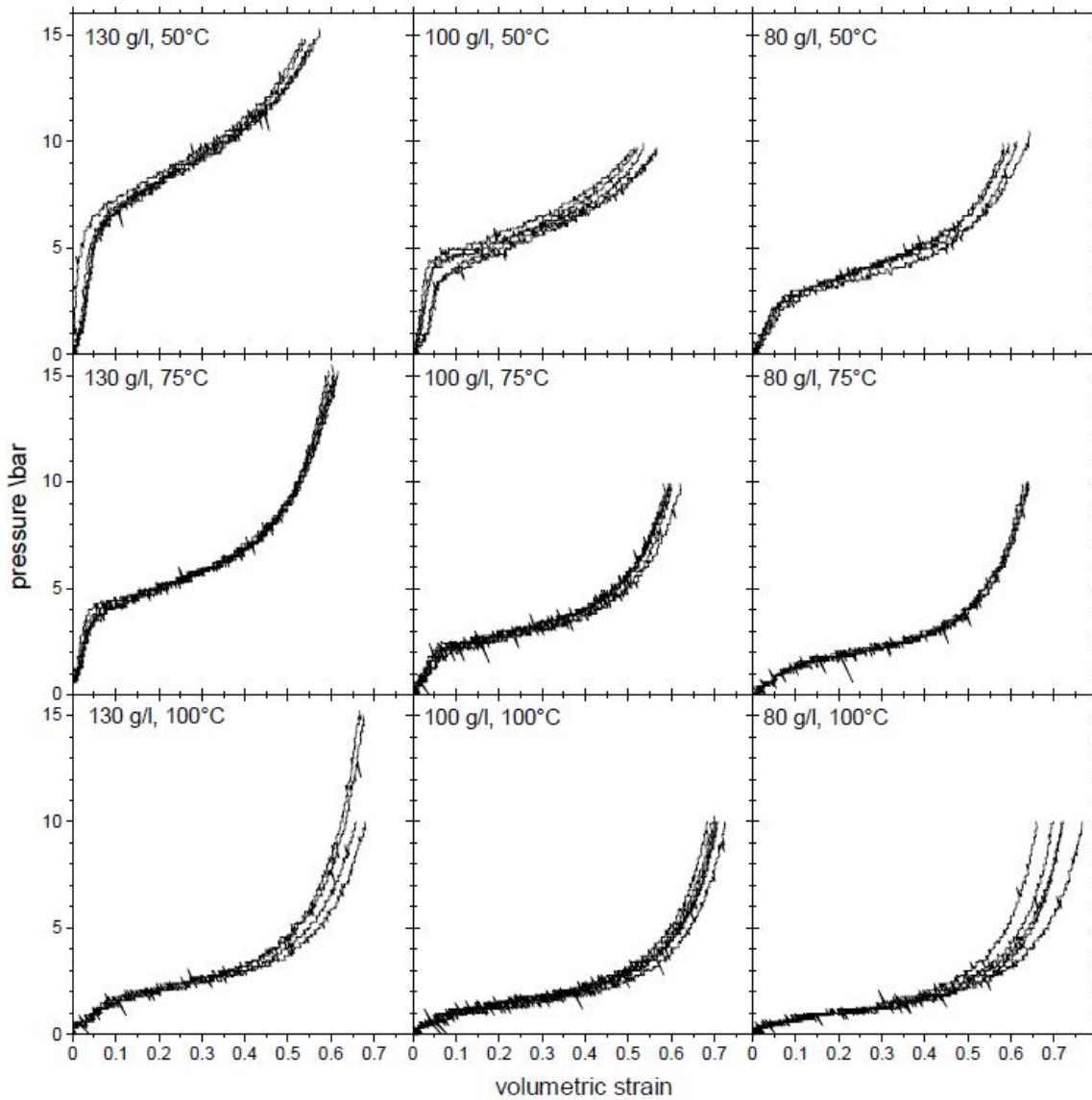


Abb. 3.7: Ergebnis der hydrostatischen Tests für AIREX® T92.80, T92.100 und T92.130 bei den Temperaturen 50 °C, 75 °C und 100 °C von Seuffert [6]. Der Schaum zeigt das typische Kompressionsverhalten mit seinen drei Stufen: lineare Elastizität, Kollabieren und Verdichtung. [6]

3 Stand der Forschung zum thermomechanischen Verhalten von PET-Strukturschaumstoffen

Seuffert [6] kann das typische Schaumkompressionsverhalten mit seinen drei Stufen aus Unterabschnitt 2.4.2 zeigen. Im linear-elastischen Bereich zeigt sich ein steiler Druckanstieg, gefolgt vom einem Plateau im elastisch-plastischen Bereich. Der anschließend steile Druckanstieg folgt aus der Schaumstoffverdichtung. Das mechanische Verhalten ist sowohl von der Dichte als auch der Temperatur abhängig. Die mechanischen Eigenschaften nehmen sowohl für höhere Temperaturen, als auch für niedrigere Dichten ab.

Zudem werden einachsige Druckversuche in Extrusionsrichtung der drei Schäume bei vier verschiedenen Temperaturen ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) durchgeführt. Die Ergebnisse des einachsigen Druckversuchs sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Analog zu den hydrostatischen Versuchen kann hier die Abhängigkeit der Schaumdichte und Temperatur auf die Steifigkeit und Festigkeit gezeigt werden. Zwischen den Messergebnissen bei $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibt es einen starken Abfall der Druckfestigkeit, der auf den Glasübergang zwischen diesen Temperaturen zurückzuführen ist.

Ausgehend von den zwei Versuchsaufbauten werden Parameter für ein transversalisotropes linear-elastisches Materialmodell ermittelt. Die gemessenen und berechneten Elastizitätsmoduln und Schubmoduln in Extrusionsrichtung (E_{\parallel} , G_{\parallel}) und quer dazu (E_{\perp} , G_{\perp}) sind in Tabelle 3.3 für die drei verschiedenen Temperaturen $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt.

Tab. 3.3: Elastizitätsmodul E_{\parallel} gemessen über uniaxiale Tests und Elastizitätsmodul E_{\perp} , Schubmoduln G_{\parallel} und G_{\perp} berechnet von Seuffert [6] für PET-Schaum AIREX® T92 bei drei verschiedenen Dichten und drei Temperaturen [6].

T in $^{\circ}\text{C}$	Bezeichnung	E_{\parallel} in MPa	E_{\perp} in MPa	G_{\parallel} in MPa	G_{\perp} in MPa
50	T92.80	28,7	5,68	10,79	2,13
	T92.100	34,3	9,48	12,89	3,56
	T92.130	44,0	16,79	16,54	6,31
75	T92.80	19,5	2,57	7,33	0,97
	T92.100	25,1	6,25	9,44	2,35
	T92.130	34,2	11,14	12,86	4,19
100	T92.80	5,9	1,35	3,84	0,51
	T92.100	7,4	2,13	4,17	0,80
	T92.130	9,1	2,33	3,42	0,88

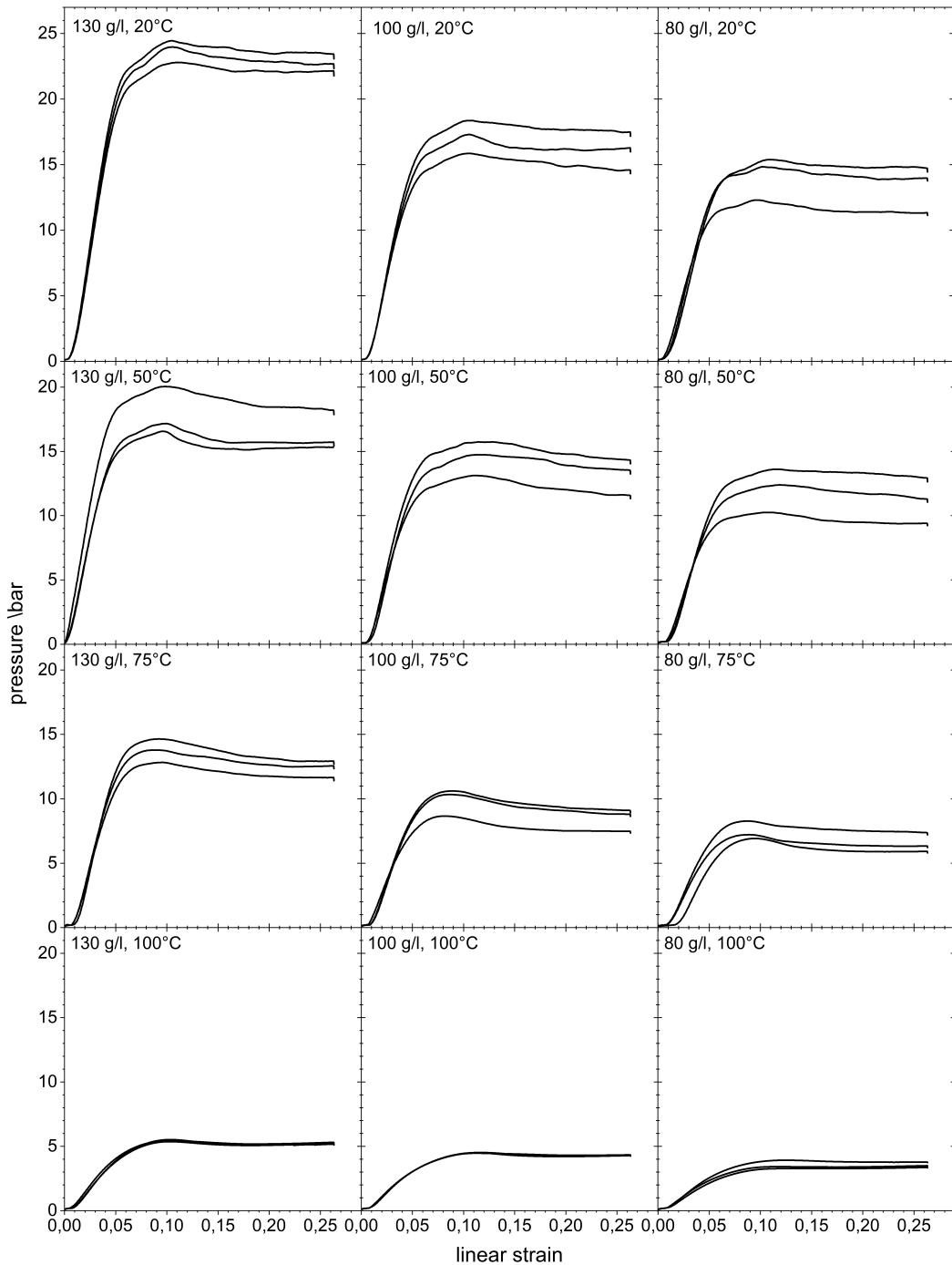


Abb. 3.8: Ergebnis der uniaxialen Kompressionsversuche für AIREX® T92.80, T92.100 und T92.130 bei den Temperaturen 20 °C, 50 °C, 75 °C und 100 °C von Seuffert [6]. Die mechanischen Eigenschaften nehmen sowohl für höhere Temperaturen, als auch für niedrige Dichten ab [6].

Das Modell liefert bis zu einer volumetrischen Dehnung von etwa 5 % eine gute Übereinstimmung mit dem im hydrostatischen Test ermittelten Druckverlauf. Aufgrund des stark nichtlinearen Verhaltens des Schaumkerns bei höheren Dehnungen divergieren die Kurven bei Dehnungen über 5 %. [6]

3.4 DMA im Kompressionsmodus

Santo et al. [34] führen Untersuchungen zum Formgedächtnis-Verhalten von PET-Schaumstoffen durch. Es werden zwei verschiedene PET-Schaumplatten mit einer Dichte von 65 kg m^{-3} („niedrige“ Dichte) und 110 kg m^{-3} („hohe“ Dichte) für die experimentelle Charakterisierung verwendet. Hergestellt wurden die Schaumplatten von Point Plastic S.r.L. aus dem PET-Grundwerkstoff Polyclear® Refresh PET 1101 von Invista.

Es wird eine DSC-Messung für den Schaum mit „hoher“ Dichte im Temperaturbereich von 25°C bis 300°C mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} unter Stickstoffzufluss durchgeführt. Das Ergebnis der DSC-Messung zeigt Abbildung 3.9. Die DSC-Messung liefert für den Schaum mit „hoher“ Dichte $T_G = 73,09^\circ\text{C}$. Bei $250,18^\circ\text{C}$ wird die Schmelztemperatur des PET-Schaums erreicht. Zwischen 25°C und 30°C gibt es einen exothermen Peak, der von Santo et al. [34] nicht weiter beschrieben wird.

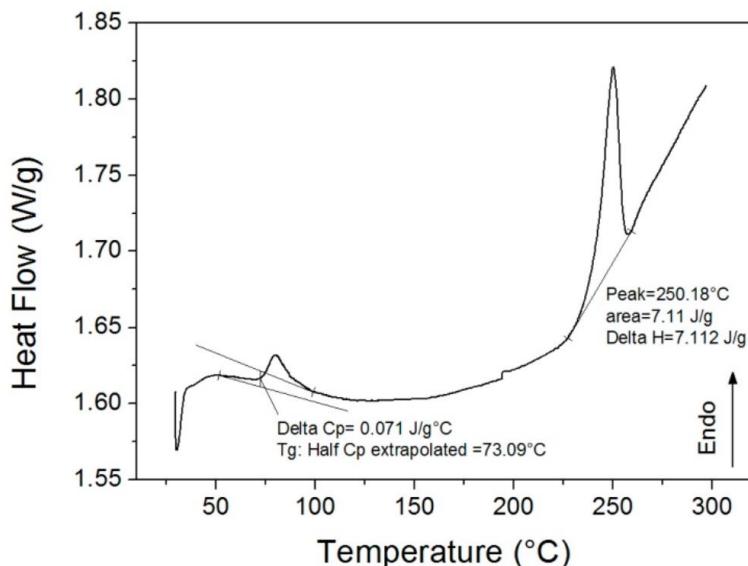


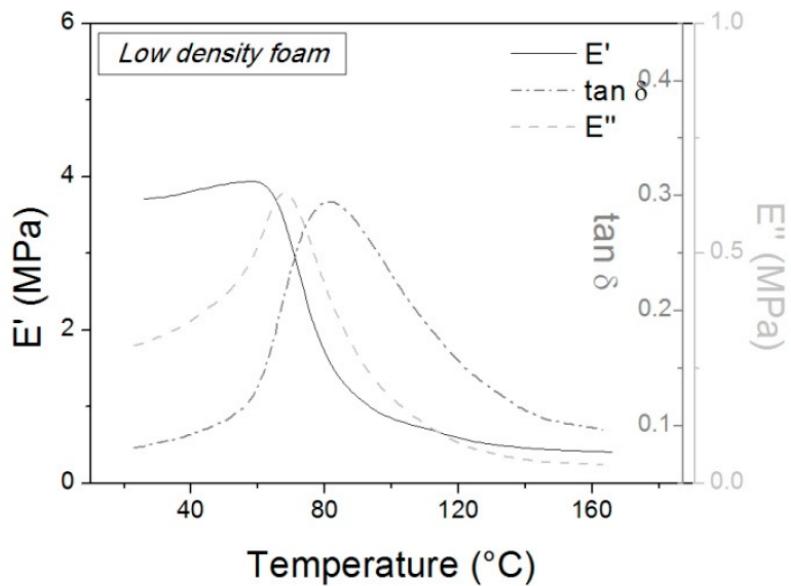
Abb. 3.9: Ergebnis der DSC-Messung von Santo et al. [34] an PET-Schaum mit „hoher“ Dichte $\rho = 110 \text{ kg m}^{-3}$ an Perkin Elmer DSC6 der Firma Waltham liefert $T_G = 73,09^\circ\text{C}$ und $T_m = 250,18^\circ\text{C}$.

Es werden DMA-Tests im Kompressionsmodus an einer DMA 242C-Prüfmaschine von NETZSCH durchgeführt. Die Proben haben die Abmessungen 10 mm x 10 mm x 5 mm und sind quer zur Extrusionsrichtung orientiert. Die Versuche werden im Temperaturbereich von 25 °C bis 170 °C, bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Heizrate von 5 K min⁻¹ durchgeführt. Die Auswertung der DMA-Messung liefert bei Auswertung des Maximums des Verlustfaktors $T_G = 84$ °C für den Schaum mit „geringer“ Dichte und $T_G = 89$ °C für den Schaum mit „hoher“ Dichte. Abbildung 3.10 zeigt die Ergebnisse der DMA-Untersuchung. Im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 60 °C steigt der Speichermodul mit zunehmender Temperatur an. Santo et al. [34] führen dieses Verhalten auf den Zusammenbruch der Probe unter Belastung während der Erwärmung zurück. Der Speichermodul zeigt einen plötzlichen Abfall nach der Glasübergangstemperatur. Bei 30 °C beträgt der Speichermodul 3,7 MPa beim Schaum mit „niedriger“ Dichte und 6,5 MPa beim Schaum mit „hoher“ Dichte. Der Unterschied zwischen den beiden Dichten zeigt sich im glasartigen Zustand, wohingegen im gummiartigen Zustand, das heißt im Bereich über 150 °C, beide Schäume sich nahezu gleich verhalten.

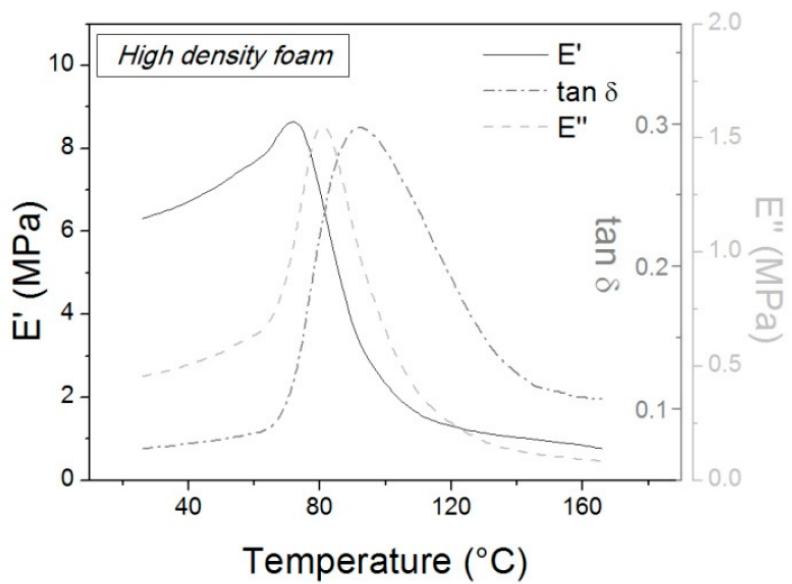
Santo et al. [34] führen zudem zyklische Kompressionstests durch, wobei nach dem ersten Zyklus die mechanischen Eigenschaften um etwa 50 % reduziert sind.

Denay et al. [43] führen DMA-Versuche an einem duroplastischen PUR-Schaum mit einer Dichte von 130 kg m⁻³ durch. Kubische Probekörper mit einer Seitenlänge von 6 mm werden in einer DMA 242C von NETZSCH im Temperaturbereich von –170 °C bis 150 °C mit einer Heizrate von 2 K min⁻¹ und bei einer Frequenz von 1 Hz untersucht. In einem weiteren Experiment wird der Größeneffekt der Probekörper untersucht und ein repräsentatives Volumen ermittelt.

Bei der von Denay et al. [43] durchgeführten DMA-Untersuchung werden verschiedene Übergänge gemessen. Der schematische Verlauf des Speichermoduls, des Verlustmoduls und des Verlustfaktors ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Ein erster Übergang bei –100 °C wird von Denay et al. [43] auf den Phasenübergang des in den Zellen enthaltenen Gases zurückgeführt. Zwischen 20 °C und 90 °C gibt es einen Anstieg des Speichermoduls um 10 MPa. Der Glasübergang findet bei etwa 120 °C statt. Denay et al. [43] überprüfen das gemessene Verhalten an einem anderen DMA-Analysegerät und beobachten ebenfalls einen Anstieg des Speichermoduls in der Größenordnung 10 MPa bis 15 MPa. Zusätzlich werden Ausdehnungstests durchgeführt und die thermische Belastung mithilfe des Wärmeausdehnungskoeffizienten abgeschätzt. Hiermit können Denay et al. [43] ausschließen, dass der Anstieg des Speichermoduls auf die Ausdehnung des PUR-Schaums



(a) Schaum mit „niedriger“ Dichte: Anstieg des Speichermoduls im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 60 °C um ca. 8 % anschließend Steifigkeitsabfall bis 170 °C, Messung liefert $T_G = 84$ °C.



(b) Schaum mit „hoher“ Dichte: Anstieg des Speichermoduls im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 70 °C um ca. 30 %, anschließend Steifigkeitsabfall bis 170 °C, Messung liefert $T_G = 89$ °C.

Abb. 3.10: Ergebnis der DMA-Messung von Santo et al. [34] an PET-Schaum mit (a) „niedriger Dichte“ $\rho = 65 \text{ kg m}^{-3}$ und (b) „hoher“ Dichte $\rho = 110 \text{ kg m}^{-3}$ an Probekörper mit Abmessungen 10 mm x 10 mm x 5 mm im Kompressionsmodus an NETZSCH DMA 242C-Prüfmaschine im Temperaturbereich von 25 °C bis 170 °C mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹ und bei einer Frequenz von 1 Hz.

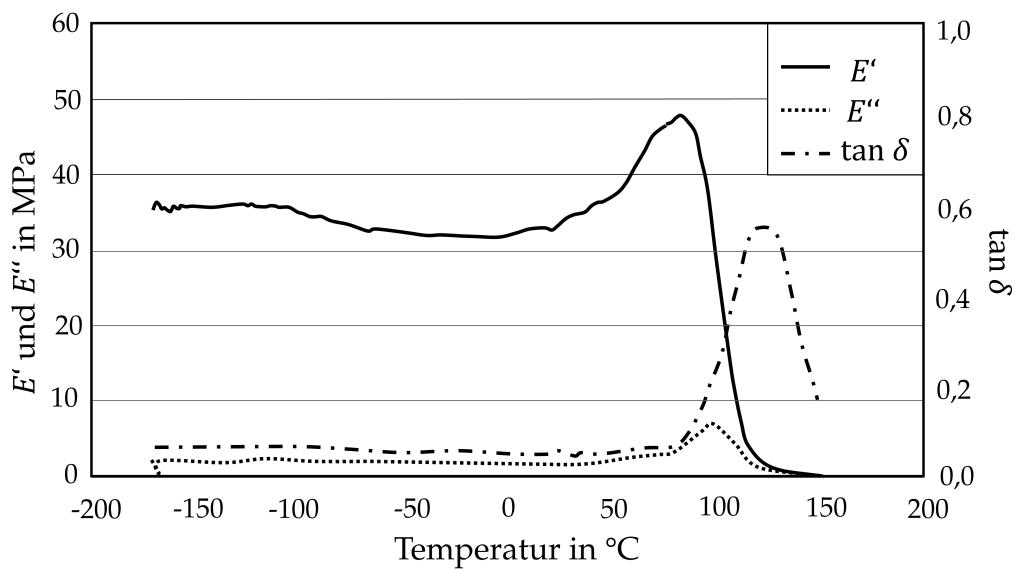


Abb. 3.11: Ergebnis der DMA-Messung von Denay et al. [43] an duroplastischem PUR-Schaum mit $\rho = 130 \text{ kg m}^{-3}$ an kubischen Probekörper mit einer Seitenlänge von 6 mm im Kompressionsmodus an Netzsch DMA 242C-Prüfmaschine im Temperaturbereich von -170°C bis 150°C mit einer Heizrate von 2 K min^{-1} und bei einer Frequenz von 1 Hz (Grafik schematisch nachgestellt nach Denay et al. [43]).

zurückzuführen ist. Die Ursache des Phänomens kann nicht erklärt werden. Denay et al. [43] schlussfolgern, dass es sich hierbei um einen Struktureffekt des Schaums handelt, das bedeutet dass es zu einer morphologischen Veränderung, dem Verlust von Weichmachern, der Rekombination von Bindungen mit niedriger Energie oder ähnlichem kommt.

Ausgehend von den DMA-Ergebnissen ist das Verhalten des Schaums bei niedrigen Temperaturen nach Santo et al. [34] nur bedingt über viskoelastische Phänomene zu erklären, sodass es schwierig ist das Langzeitverhalten bei niedrigen Temperaturen über die Anwendung des ZTV-Prinzips vorherzusagen.

In einem weiteren Experiment wird der Größeneffekt untersucht und ein repräsentatives Volumen bei einer Seitenlänge zwischen 8 mm und 12 mm ermittelt. Das minimale repräsentative Volumen ist größer als das Volumen der Proben im DMA-Versuch.

3.5 Forschungslücke

Die Literaturrecherche zeigt, dass es bereits einige Arbeiten gibt, die das thermoviskoelastische Verhalten von Strukturschaumstoffen untersucht haben. In den vorhandenen Arbeiten wird deutlich, wie wichtig die Bestimmung geeigneter Materialparameter für die Abbildung des thermomechanischen Verhaltes des Schaumkerns ist.

Fathi [35] zeigt in seiner Arbeit, dass die prozessbedingte Zellmorphologie starke Auswirkungen auf die Anisotropie und das mechanische Verhalten von Strangschaumstoffen hat. Die Schäume der AIREX® T92-Serie weisen unterschiedlich große hexagonale Stränge auf und unterscheiden sich in der Wandstärke des Strangrandbereichs.

Garrido et al. [40] und Mazzuca et al. [41] untersuchen die Auswirkungen erhöhter Temperatur auf die Scher- und Kompressionseigenschaften von PET- und PUR-Schäumen, dabei wird deutlich, dass es eine starke Degradation der Steifigkeit und Festigkeit mit zunehmender Temperatur gibt. Rezaei et al. [42] und Seuffert [6] zeigen in den Kompressionsversuchen ebenfalls, dass mit Überschreiten der Glasübergangstemperatur die mechanischen Eigenschaften abnehmen. Die größten Einflüsse auf das Materialverhalten haben demnach die Temperatur und die Dichte des Strukturschaumstoffs.

Die DMA-Versuche im Kompressionsmodus von Santo et al. [34] an PET-Schaum und von Denay et al. [43] an PUR-Schaum zeigen im Bereich unterhalb der Glasübergangstemperatur einen Anstieg des Speichermoduls mit zunehmender Temperatur, wohingegen bei Garrido et al. [40] bei der Messung an PET-Schaum im Zweipunkt-Biege-Modus im gemessenen Temperaturbereich ein kontinuierlicher Abfall des Speichermoduls beobachtet wird. Der gemessene Anstieg des Speichermoduls resultiert laut Santo et al. [34] aus dem Kollabieren von Schaumzellen und laut Denay et al. [43] handelt es sich hierbei um einen Struktureffekt des Schaums durch eine morphologische Veränderung. Für den Strukturschaumstoff der AIREX® T92-Serie liegen lediglich statische Versuchsergebnisse vor, die Materialparameter für das Verhalten bei einzelnen Temperaturen liefern. Für die Abbildung des thermomechanischen Verhaltens, z.B. während eines RTM-Prozesses, ist die Steifigkeit des Schaumkerns in Abhängigkeit der Temperatur von Bedeutung.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Dichte, Richtung, Temperatur und Zeit für den PET-Schaum AIREX® T92.

4 Thermomechanische Materialcharakterisierung

4.1 Versuchsplanung

Im Rahmen dieser Arbeit soll der thermoplastische Strukturschaumstoff AIREX® T92 der Firma 3A COMPOSITES untersucht werden, welcher in Unterabschnitt 2.4.4 vorgestellt wurde. In den Versuchen sollen drei verschiedene Schaumdichten charakterisiert werden. Die Materialien mit den Bezeichnungen T92.80 mit $\rho \approx 85 \text{ kg m}^{-3}$, T92.100 mit $\rho \approx 100 \text{ kg m}^{-3}$ und T92.130 mit $\rho \approx 135 \text{ kg m}^{-3}$ werden eingesetzt und sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

Ziel der Materialcharakterisierung ist die Ermittlung der temperatur- und zeitabhängigen Materialparameter mithilfe von Kurzzeittests. Es werden Messungen bei verschiedenen Temperaturen im Frequenzbereich zwischen 0,1 Hz und 50 Hz durchgeführt, um anschließend mittels Anwendung von ZTV thermomechanische Eigenschaften für einen größeren Zeit- bzw. Frequenzbereich zu generieren.

Für die Charakterisierungsversuche steht die Prüfmaschine DMA Artemis 242 E der Firma NETZSCH zur Verfügung, deren technische Anlagedaten in 2.3.2 beschrieben sind. Die Erstellung der Versuchsprogramme, Versuchsdurchführung und das Exportieren der gemessenen Daten erfolgt mithilfe der zur Prüfmaschine gehörenden Proteus®-Software [44]. Die Versuchsplanung einer DMA-Messung beinhaltet die Wahl der problemspezifischen Belastung und Einspannvorrichtung, die Probenvorbereitung und die Auswahl der Messparameter. Nach Auswahl dieser Größen und Parameter kann ein Versuchsablaufplan erstellt werden, anhand dessen die Charakterisierungsversuche durchgeführt werden.



(a) T92.80

(b) T92.100

(c) T92.130

Abb. 4.1: Schaumstoffplatten des Materials AIREX® T92 der drei verschiedenen Schaumdichten $\rho \approx 85 \text{ kg m}^{-3}$, $\rho \approx 100 \text{ kg m}^{-3}$ und $\rho \approx 135 \text{ kg m}^{-3}$ mit charakteristischer hexagonaler Wabenstruktur und Schweißnähten infolge des Herstellungsprozesses.

Wahl der problemspezifischen Belastung und Einspannvorrichtung

Der PET-Strukturschaumstoff AIREX® T92 kann im RTM-Verfahren als integrierter Schaumkern eingesetzt werden. Im RTM-Prozess ist der Schaumstoff Temperaturen zwischen 80 °C und 150 °C ausgesetzt [6]. Zudem ist bekannt, dass der Glasübergang von PET bei ca. 70 °C liegt [30]. Der Glasübergang beim PET-Schaum wird bei einer ähnlichen Temperatur erwartet. Mit zunehmender Dichte wird aufgrund der veränderten Wärmeleitung im Schaum eine höhere Glasübergangstemperatur erwartet. Abgeleitet aus der Prozesstemperatur des RTM-Verfahrens werden die Charakterisierungsversuche bei Temperaturen zwischen 30 °C und 150 °C durchgeführt.

Während des Formfüllprozesses kommt es bei Injektion des Fluids zu einer Druckbelastung auf den Schaumkern. Der auftretende Druck variiert je nach verwendetem Verfahren zwischen ca. 20 bar bei Niederdruckverfahren [45] und Drücken von 60 bar bis über 100 bar bei Hochdruckverfahren [46]. Die Kraft des Fluids auf den Schaumkern ist dabei hydrodynamisch, das bedeutet sowohl druckabhängig als auch zeitabhängig durch die Injektionsgeschwindigkeit. Aufgrund des Anwendungsfalls soll bei der Materialcharakterisierung ein ähnlicher Lastfall vorliegen.

Bei der DMA können für verschiedene Lastfälle unterschiedliche Probenhalter verwendet werden. Für Messungen im Druckbereich wird der Kompressionsmodus mit einem Parallelplatten-Messsystem gewählt. Für Messungen im Kompressionsmodus steht ein Fühlstempel mit 15 mm Durchmesser zur Verfügung, welcher verwendet wird. Besonderheit bei Verwendung der Prüfvorrichtung im Kompressionsmodus ist, dass die

Probekörper nicht eingespannt werden und somit keine Vorschädigung beim Material an einer Einspannvorrichtung auftritt. Dies ist vor allem bei weichen Materialien wie Schäumen oder Gummi vorteilhaft und vom Hersteller als Probenhalter empfohlen [31]. Abbildung 4.5b zeigt die Prüfvorrichtung für den Kompressionsmodus.

Probenvorbereitung

Die Probekörper werden aus den extrudierten Schaumstoffplatten von AIREX® T92, die in Abbildung 4.1 dargestellt sind, entnommen. Aufgrund des in Unterabschnitt 2.4.3 beschriebenen Herstellungsprozesses im Strangschaumextrusionsverfahren hat der Schaumstoff eine hexagonale Wabenstruktur. Die mechanischen Eigenschaften sind infolgedessen anisotrop [7]. Die Extrusionsrichtung bildet eine Vorzugsrichtung in der die Zellen verlängert und die Monomerketten ausgerichtet sind. Die mechanischen Eigenschaften längs und quer zur Extrusionsrichtung sind unterschiedlich [36]. Für die drei verschiedenen Dichten werden Probekörper längs und quer zur Extrusionsrichtung aus den Platten entnommen, eine schematische Ansicht befindet sich in Abbildung 4.2. Der Fokus der Versuche liegt auf der Ermittlung der thermomechanischen Eigenschaften in Extrusionsrichtung, da angenommen wird, dass die Zeitabhängigkeit des Materialverhaltens richtungsunabhängig ist. Die Verifizierung erfolgt über Messungen des Materialverhaltens quer zur Extrusionsrichtung. Bei Messung in Querrichtung wird dies in der Versuchsbeschreibung explizit erwähnt, ansonsten handelt es sich um Messungen in Längsrichtung.

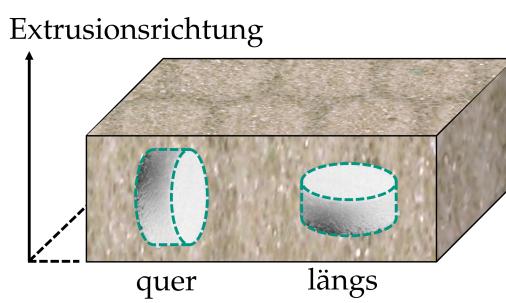


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Probenentnahme aus einer Schaumstoffplatte längs und quer zur Extrusionsrichtung.

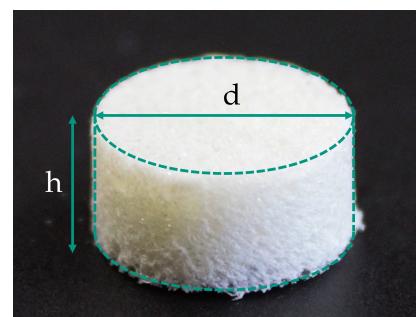


Abb. 4.3: Charakteristische Abmessungen der zylindrischen Probekörper mit Durchmesser d und Höhe h .

Aufgrund der Geometrie des Fühlstempels für den Kompressionsmodus ist der maximal mögliche Durchmesser der Proben 15 mm und die Probe darf maximal 6 mm hoch

sein [31]. Es kommen drei verschiedene zylindrische Probekörpergeometrien zum Einsatz, deren charakteristische Abmessungen in Abbildung 4.3 dargestellt sind. Es werden „große“ Probekörper mit Durchmesser $d = 12 \text{ mm}$ und Dicke $h = 6 \text{ mm}$ sowie „kleine“ Probekörper mit $d = 7,5 \text{ mm}$ und $h = 3 \text{ mm}$ verwendet. Eine dritte Probekörpergeometrie „mittel“ hat die charakteristischen Abmessungen $d = 7,5 \text{ mm}$ und $h = 6,5 \text{ mm}$. Die charakteristischen Abmessungen der Probekörper, das heißt der Durchmesser d und die Höhe h werden bei jeder Probe vor dem Versuch gemessen. Aufgrund der Größe beinhalten die Proben sowohl Strangvolumen- als auch Strangrandzellen. Der Anteil der Strangvolumenzellen überwiegt. Nach Klempner et al. [7] und Fathi [35] beeinflusst die Morphologie des Schaums maßgeblich die mechanischen Eigenschaften. Das Vorhandensein beider Zelltypen soll die charakteristischen Eigenschaften der Gesamtstruktur möglichst gut abbilden. Bei der Probenpräparation wird bei der Wahl des Trennverfahrens darauf geachtet, dass thermische Einflüsse vermieden werden. Es handelt sich bei AIREX® T92 um einen geschlossenzelligen Schaum [4]. Durch das Zuschneiden des Schaummaterials bestehen die Probekörper ausschließlich im Inneren aus einer geschlossenen Zellstruktur. An den Schnittflächen ist das Material offenporig wie die Draufsicht der Probekörper T92.80, T92.100 und T92.130 (von links nach rechts) in Abbildung 4.4 zeigt.



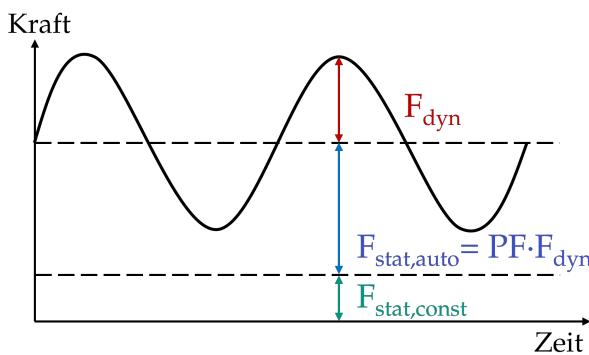
Abb. 4.4: Draufsicht der Probekörper (längs zur Extrusionsrichtung) für die Materialien T92.80, T92.100 und T92.130 (von links nach rechts) mit offenporiger Schaumstruktur an den Schnittflächen.

Auswahl der Messparameter

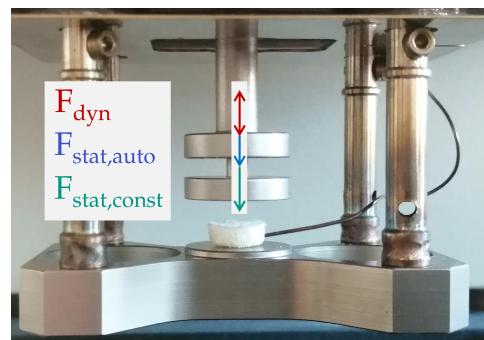
Die Belastung bei der DMA-Messung erfolgt mittels einer gemischten Regelung aus kraft- und weggesteuerten Anteilen. Es wird zwischen statischen und dynamischen Kraftanteilen unterschieden. Abbildung 4.5a zeigt die Einteilung nach der Proteus®-Software [44, 47], die für die DMA verwendet wird. Definiert werden im Versuchsprogramm neben der statischen Kraft, die maximale dynamische Kraft, eine Amplitude und ein Proportionalitätsfaktor PF. Die vorgegebene statische Kraft entspricht dem konstanten Kraftanteil der statischen Kraft $F_{\text{stat,const}}$. In Abhängigkeit des Proportionalitätsfaktors folgt ein weiterer statischer Kraftanteil $F_{\text{stat,auto}} = \text{PF} \cdot F_{\text{dyn}}$. Der dynamische Kraftanteil F_{dyn} wird über die Amplitude weggesteuert geregelt. Ein Proportionalitätsfaktor $\text{PF} > 1$ sorgt dafür, dass die anliegende Kraft im Druckbereich liegt. Der Kraftbereich der Anlage ist auf 24 N beschränkt [31], welche in 12 N statische Kraft und ± 12 N dynamische Kraft aufgeteilt ist. Der maximale statische Kraftanteil $F_{\text{stat,max}}$ ist gemäß dem Zusammenhang

$$F_{\text{stat,max}} = F_{\text{stat,const}} + F_{\text{stat,auto}} = F_{\text{stat,const}} + \text{PF} \cdot F_{\text{dyn}} \leq 12 \text{ N} \quad (4.1)$$

beschränkt und der maximal dynamische Kraftanteil der Anlage über $F_{\text{dyn,max}} \leq 12 \text{ N}$. Die maximale dynamische Kraft $F_{\text{dyn,max}}$ greift, wenn die Kräfte aufgrund der vorgegebenen Amplitude zu groß werden.



(a) Statische und dynamische Kraftanteile bei DMA nach Proteus®-Software [47]



(b) Statische und dynamische Kraftanteile bei der DMA an der Probe im Kompressionsmodus

Abb. 4.5: Statische und dynamische Kraftanteile bei der DMA.

Die Belastung während einer DMA-Messung soll im linear-viskoelastischen Bereich liegen [30], dementsprechend müssen die Kräfte und die Amplitude gewählt werden. Der lineare Bereich kann ermittelt werden, indem bei einer festen Frequenz der Modul in

Abhängigkeit der Amplitude gemessen wird. Wenn bei graphischer Auftragung des Moduls der Wert horizontal verläuft, liegt das Materialverhalten im linear-viskoelastischen Bereich. [30]

Während der Versuchsdurchführung befindet sich die Probe in einer Thermokammer, die über ein Thermoelement verfügt, welches nahe der Probe positioniert wird. Die Regelung der Temperatur folgt dem vom Anwendenden definierten Versuchsablauf. Bei thermischen Versuchen wird die Prüfkammer zunächst auf eine Starttemperatur mit einer Heizrate von 2 K min^{-1} erhitzt. Anschließend folgt eine Haltezeit, sodass die Probe eine möglichst gleichmäßige Temperatur erreicht. Mithilfe des vom Hersteller 3A Composites Core Materials [4] angegebenen Wärmeleitkoeffizienten für AIREX® T92 in Höhe von $0,030 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (T92.80) bzw. $0,037 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (T92.130) sowie der Wärmekapazität von PET in Höhe von $1,1 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [48] wird überschlägig eine Haltezeit berechnet. Die Zeit, die der Probekörper braucht, um bis in den Kern eine möglichst gleichmäßige Temperatur zu erreichen, liegt bei den „großen“ Probekörpern bei ca. 15 min, diese wird als Haltezeit vorgesehen. Während einer Messreihe liegt die Heizrate je nach Probekörpergeometrie zwischen $0,5 \text{ K min}^{-1}$ und 2 K min^{-1} . Zusätzlich zum Heizen kann die Anlage mit Druckluft gekühlt werden. Die Kühlung wird bei den DMTA-Versuchen eingesetzt um bei langen Haltezeiten eine möglichst konstante Temperatur zu garantieren. Ebenfalls zum Einsatz kommt die Kühlung bei zyklischen Versuchen, bei denen mehrere Temperatursegmente gemessen werden.

Der komplexe Elastizitätsmodul hängt nach Gleichung 2.16 von der wirkenden Spannungsamplitude und der resultierenden Dehnungsamplitude ab [30]. Die elastisch wirkende Spannung ist für den eindimensionalen Fall gegeben über die angreifende Kraft F und die kreisförmige Querschnittsfläche A als

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{mit } A = \frac{\pi d^2}{4}. \quad (4.2)$$

Die resultierende Dehnung ist eine Funktion des Verfahrwegs des Prüfstempels Δl und der Ausgangshöhe der Probe h

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{h}. \quad (4.3)$$

Zur Bestimmung der DMA-spezifischen Ausgabegrößen, wie Speichermodul E' , Verlustmodul E'' und Verlustfaktor $\tan \delta$, durch die Proteus®-Software werden deshalb die Abmessungen der Probekörper im Versuchsprogramm hinterlegt, um in der Berechnung der Ausgabegrößen berücksichtigt zu werden. Der Verfahrweg Δl ist von der

Startposition der Messung abhängig. Mithilfe der Verfahrtasten der Anlage wird initial ein Versatz (*Offset*) mit einem kleinen positiven Wert von ungefähr $10\text{ }\mu\text{m}$ eingestellt. Die Startposition variiert je nach Versuch aufgrund der absoluten Lage des Prüfstempels relativ zur Probe zu Beginn einer Messung.

Versuchsablauf

Bei der Versuchsdurchführung wird zunächst eine entsprechende Probe ausgewählt und für den Versuch vorbereitet. Das Versuchsprogramm wird geschrieben und die Probe in den Probenhalter der DMA eingelegt. Die Anlage wird auf Startposition gefahren und das Versuchsprogramm gestartet.

Die experimentelle Charakterisierung wird in zwei Versuchsreihen aufgeteilt. Zunächst werden Vorversuche durchgeführt, bei denen das temperaturabhängige Verhalten charakterisiert werden soll. Die Vorversuche haben zum Ziel die ausgewählten Probekörperabmessungen und Messparameter wie beispielsweise Heizrate und Haltedauer zu verifizieren. Inhalt der Voruntersuchungen ist außerdem, die problemspezifischen Kräfte und Amplituden für die DMTA-Versuche zu ermitteln. Bei den Vorversuchen handelt es sich um einen iterativen Prozess, sodass je nach Material unterschiedlich viele Messungen durchgeführt werden.

Ausgehend von den Erkenntnissen der Vorversuche finden in der zweiten Versuchsreihe DMTA-Versuche statt, die das temperatur- und frequenzabhängige Verhalten charakterisieren.

Eine Übersicht der verwendeten Probekörper in den beiden Versuchsreihen befindet sich im Anhang in Tabelle A.1 für T92.80, Tabelle A.2 für T92.100 und Tabelle A.3 für T92.130. Die verwendeten Probekörper werden je Dichte aufsteigend mit einer Identifikationsnummer (ID) nummeriert.

4.2 Vorversuche

4.2.1 Methodenentwicklung

In den Vorversuchen soll das temperaturabhängige Verhalten von T92.80, T92.100 und T92.130 charakterisiert werden. Dabei wird das Verhalten des Schaumkerns bei steigender Temperatur und fester Frequenz betrachtet. Die Versuche liefern als DMA-

spezifische Ausgabegrößen den Speichermodul E' , den Verlustmodul E'' und den Verlustfaktor $\tan \delta$. Der Glasübergangsbereich kann durch Auswertung der Ergebnisgrößen bestimmt werden. Die Vorversuche dienen zudem dazu Steifigkeitsänderungen über den gemessenen Temperaturbereich zu ermitteln. Die Messungen finden bei einer konstanten Frequenz von 1 Hz statt.

Aus den Ergebnissen der uniaxialen Druckversuche von Seuffert [6] in Abbildung 3.8 wird abgeleitet, dass die Dehnung kleiner als fünf Prozent sein muss, damit das Materialverhalten im linear-elastischen Bereich liegt. Zur Ermittlung der notwendigen Kräfte für die dynamischen Versuche können *Strain Sweeps* oder *Stress Sweeps* verwendet werden. Nachteilig beim *Strain Sweep* ist, dass im Versuch keine statische Vorkraft verwendet werden kann und somit nicht sichergestellt ist, dass die Krafteinleitung aufgrund des Versuchsaufbaus und der Morphologie in die Schaumstruktur erfolgt. Die Startposition variiert je nach Versuch und ist für die Messung im Druckmodus nicht eindeutig definiert. Aus diesem Grund werden stattdessen *Stress Sweeps* mit zu den Dehnungen passenden Spannungen durchgeführt.

Stress Sweep

Der *Stress Sweep* wird bei den zwei Temperaturen 40 °C und 100 °C durchgeführt. Die erste Temperatur liegt dabei unterhalb und die zweite oberhalb des erwarteten Glasübergangs. Für den Fall, dass das Material linear-elastisches Verhalten zeigt, sollen die ermittelten Werte des Speichermoduls unabhängig von der Amplitude den gleichen Wert haben. Beim *Stress Sweep* wird eine Heizrate von 1 K min^{-1} und eine Haltedauer von 30 min bei der jeweiligen Zieltemperatur gewählt. Der *Stress Sweep* wird an den „großen“ und „kleinen“ Probekörpern durchgeführt. Ziel hierbei ist zu überprüfen, welche Probekörpergeometrie für die DMTA verwendet werden kann, um den Kraftbereich der Anlage möglichst optimal zu nutzen und um Messungen im linear-elastischen Bereich sicherzustellen.

Es werden eine minimale und maximale Kraft gewählt, sowie die Anzahl der zu untersuchenden Zwischenpunkte. Abgeleitet aus den Arbeiten von Rezaei et al. [42] und Seuffert [6] kann davon ausgegangen werden, dass die Steifigkeit bei 100 °C um etwa 80 % reduziert ist im Vergleich zum Ausgangswert. Deshalb wird die Kraft bei 100 °C reduziert zu derjenigen bei 40 °C gewählt. Abgeleitet aus den Versuchsergebnissen von Seuffert [6] wird beispielsweise für die Berechnung der Kräfte bei T92.130 bei 100 °C ein Elastizitätsmodul von 10 MPa und bei Raumtemperatur von 50 MPa angenommen. Aus-

gehend von Dehnungen zwischen 1 % und 5 % ergeben sich dann über das Hooke'sche Gesetz entsprechend die statischen und dynamischen Kraftanteile.

Zudem wird im Versuchsprogramm die Anzahl der Zyklen festgelegt, das heißt, wie oft die entsprechenden Kräfte nacheinander aufgebracht werden. Die Anzahl der verwendeten Zyklen liegt zwischen drei und fünf.

Dynamische und zyklische Versuche

Um das temperaturabhängige Verhalten für den Temperaturbereich zwischen 30 °C und 150 °C zu ermitteln, kommen dynamische und zyklische Versuche zum Einsatz. Mit dem sogenannten *Mixed Mode* werden dynamische Versuche durchgeführt. Bei den dynamischen Versuchen erfährt die Probe in einem vorgegebenen Temperaturbereich bei konstanter Heizrate und bei konstanter Frequenz von 1 Hz eine dynamischen Belastung. Bei den verschiedenen dynamischen Messungen wird die Heizrate zwischen $0,5 \text{ K min}^{-1}$ und 2 K min^{-1} variiert, um aus den Ergebnissen eine möglichst optimale Heizrate abzuleiten. Aufgrund der unterschiedlichen Höhen und Durchmesser der verwendeten Probekörper wird erwartet, dass die Aufheizung der „kleinen“ Probekörper schneller erfolgt, da die Wärmeleitung einen kürzeren Weg vom Rand in die Mitte der Probe überwinden muss. Eine Heizrate von $0,5 \text{ K min}^{-1}$ wird bei den Messungen an T92.80 ID=03 und ID=04 verwendet. Bei T92.130 ID=01, ID=02, ID=10 und ID=11 sowie T92.100 ID=02 wird mit 2 K min^{-1} aufgeheizt. Die übrigen Messungen verwenden 1 K min^{-1} zum Heizen.

Bei den durchgeführten zyklischen Versuchen gibt es vier Segmente. Im ersten Segment *Dynamic 1* wird die Probe erhitzt und eine erste dynamische Messung findet statt. Anschließend wird die Probe im zweiten Segment *Cool* wieder auf die Ausgangstemperatur von 30 °C abgekühlt, währenddessen wird der Speichermodul und Verlustfaktor weiter gemessen. Im dritten Segment *Iso* wird die Temperatur konstant gehalten und darauf folgt im vierten Segment *Dynamic 2* die zweite dynamische Messung bis zur Zieltemperatur von 150 °C. Die durchgeführten dynamischen Messungen unterscheiden sich darin, ob während dem Abkühlvorgang die Belastung weiterhin auf die Probe wirkt oder ohne Last abgekühlt wird.

Für T92.130 werden mit der Probe ID=02 drei dynamischen Messungen durchgeführt. Zwischen den Versuchen wird die Probe jeweils aus dem Versuchsaufbau entnommen. Für die Messungen an T92.130 ID=02 liegt die statische Kraft bei $F_{\text{stat}} = 11,9 \text{ N}$ und die

dynamische Kraft bei $F_{\text{dyn}} = 1,5 \text{ N}$. Die Amplitude liegt bei $1,5 \mu\text{m}$ für ID=02.01 und bei $2,0 \mu\text{m}$ für ID=02.02 und ID=02.03.

Für T92.80 werden die Proben ID=03, ID=04 und ID=05 jeweils zyklisch untersucht. Die Amplitude liegt bei $3,6 \mu\text{m}$ (ID=03) und $8 \mu\text{m}$ (ID=04) und die dynamische Kraft bei ca. $F_{\text{dyn}} = 1,5 \text{ N}$ (ID=03 und ID=04). Die statische Kraft liegt bei $F_{\text{stat}} = 11,6 \text{ N}$ für ID=03 und bei $F_{\text{stat}} = 8,4 \text{ N}$ für ID=04. Bei den zyklischen Versuchen an T92.80 ist der dynamische Kraftanteil durch hohe statische Kräfte beschränkt. Bei ID=05 ist die Amplitude $6 \mu\text{m}$ und der statische Kraftanteil im Vergleich zu ID=03 und ID=04 auf 6 N reduziert, dafür liegt der dynamische Anteil bei $2,8 \text{ N}$. Es wird dabei ein Proportionalitätsfaktor von $\text{PF} = 3$ verwendet.

4.2.2 Ergebnisse

Stress Sweep

Die Ergebnisse des *Stress Sweep* für T92.80 sind in Abbildung 4.6 für die beiden „großen“ Proben ID=01 und ID=02 sowie die „kleine“ Probe ID=06 dargestellt.

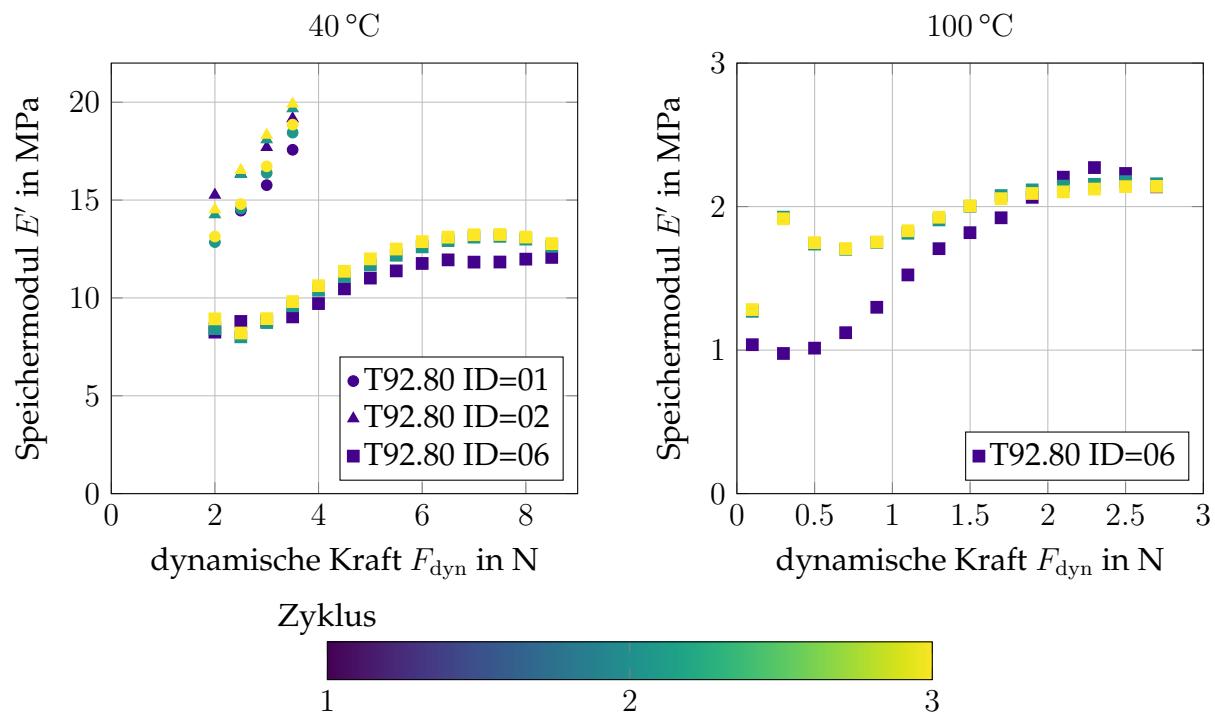


Abb. 4.6: Ergebnis des *Stress Sweep* für T92.80 bei $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für ID=01, ID=02 und ID=06 und bei $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für ID=06, gemessen bei jeweils drei Zyklen.

Abbildung 4.6 zeigt den Speichermodul E' in Abhängigkeit der dynamischen Kraft F_{dyn} bei 40 °C und 100 °C. Es wurden je Messung drei Zyklen gefahren und aufgezeichnet. Die gemessenen Werte für den Speichermodul im zweiten und dritten Zyklus unterscheiden sich nur marginal voneinander. Für T92.80 ID=01 beträgt der Speichermodul bei 40 °C und $F_{\text{dyn}} = 2 \text{ N}$ im Durchschnitt über die drei gemessenen Zyklen 13,0 MPa und bei $F_{\text{dyn}} = 3,5 \text{ N}$ 18,3 MPa. Im gemessenen Bereich zwischen $F_{\text{dyn}} = 2 \text{ N}$ und $3,5 \text{ N}$ ist ein linearer Anstieg des Speichermoduls in Abhängigkeit der dynamischen Kraft erkennbar. Bei der zweiten Probe ID=02, die im gleichen dynamischen Kraftbereich untersucht wurde, steigt der Speichermodul ebenfalls linear mit der Kraft an. Für T92.80 ID=01 beträgt der Speichermodul bei 40 °C und $F_{\text{dyn}} = 2 \text{ N}$ im Durchschnitt 14,7 MPa und bei $F_{\text{dyn}} = 3,5 \text{ N}$ 19,6 MPa. Bei den beiden Proben ID=01 und ID=02 ist der ermittelte Speichermodul nicht unabhängig von der Amplitude, sondern weist im untersuchten Kraftbereich Änderungen um ca. 33 % (ID=01) bzw. 40 % (ID=02) auf.

Für T92.80 ID=06 beträgt der Speichermodul bei 40 °C und $F_{\text{dyn}} = 2 \text{ N}$ im Durchschnitt 8,5 MPa, bei $F_{\text{dyn}} = 3,5 \text{ N}$ ist $E' = 9,5 \text{ MPa}$ und bei $F_{\text{dyn}} = 8,5 \text{ N}$ ist $E' = 12,5 \text{ MPa}$. Bei Vergleich der „kleinen“ Probe (ID=06) mit den beiden „großen“ Proben (ID=01 und ID=02) im dynamischen Kraftbereich zwischen 2 N und 3,5 N steigt der Speichermodul bei ID=06 um ca. 10 % an. Im dynamischen Kraftbereich zwischen 6 N und 8,5 N ist der Anstieg bei der „kleinen“ Probe deutlich flacher und es gibt ein Plateau des Speichermoduls bei ca. 13 MPa. Der erste Zyklus bei ID=06 weicht bei 100 °C von den nachfolgenden Zyklen bei dynamischen Kräften kleiner als 2 N um bis zu 100 % ab. Die gemessenen Werte für den Speichermodul im zweiten und dritten Zyklus sind nahezu identisch. Im ersten Zyklus ist der Speichermodul geringer als in den nachfolgenden beiden Zyklen und nähert sich ab 2 N den Werten des zweiten und dritten Zyklus an. Ab $F_{\text{dyn}} = 1,5 \text{ N}$ läuft der Speichermodul in ein Plateau bei ca. 2,2 MPa.

Die lineare Abhängigkeit des Speichermoduls bei niedrigen Kraftamplituden wird mit dem Anlaufverhalten in Verbindung gebracht, welches bei Betrachtung der uniaxialen Kompressionsversuche von Seuffert [6] in Abbildung 3.8 bei kleinen Dehnungen auffällt. Die Spannung steigt für Dehnungen kleiner als 1 % zunächst nichtlinear an, bevor das Material ein charakteristisches linear-elastisches Verhalten aufweist. Die maximal möglichen Kräfte aufgrund der eingesetzten Prüfmaschine DMA 242 E Artemis bei den „großen“ Probekörpern sind nicht ausreichend, um amplitudunabhängig den Speichermodul zu messen.

Analog zu T92.80 ist in Abbildung 4.7 das Ergebnis des *Stress Sweep* für T92.100 ID=01 und in Abbildung 4.8 das Ergebnis für T92.130 gemessen bei ID=03, ID=07 und ID=08 dargestellt.

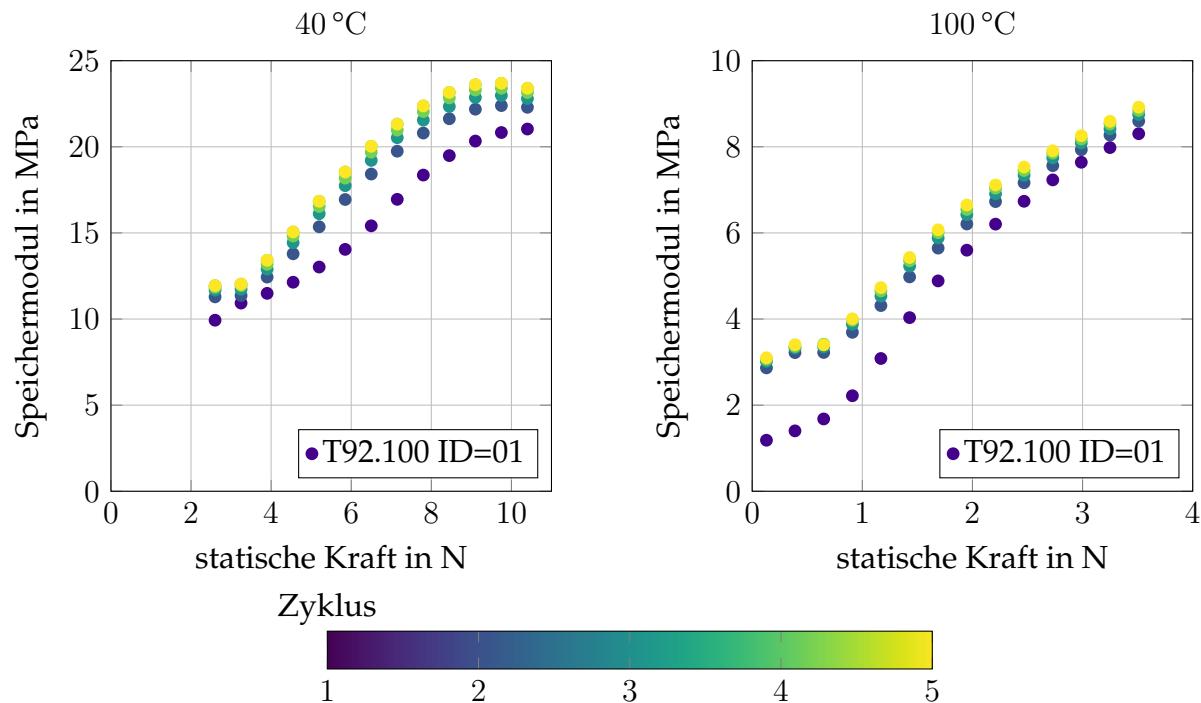


Abb. 4.7: Ergebnis des *Stress Sweep* für T92.100 bei 40 °C und 100 °C für ID=01, gemessen bei fünf Zyklen.

Bei T92.100 gibt es bei 40 °C eine Zunahme des Speichermoduls mit zunehmender Kraftamplitude. Zwischen 8 N und 10 N sind die Änderungen gering und der Beginn eines Plateaus ist erkennbar. Bei 100 °C ist bei den gemessenen Kraftamplituden der Speichermodul nicht konstant. Ein möglicher Grund ist, dass die angenommene reduzierte Steifigkeit bei 100 °C niedriger ist als die tatsächlich vorliegende bei T92.100, sodass die Kräfte im *Stress Sweep* zu gering gewählt wurden. Für T92.130 liefert der *Stress Sweep* bei 40 °C und 100 °C ebenfalls eine Amplitudenabhängigkeit und keine konstanten Werte für den Speichermodul.

Die in den *Stress Sweeps* ermittelten Steifigkeiten liegen deutlich unterhalb der Herstellerangaben in Tabelle 2.2.

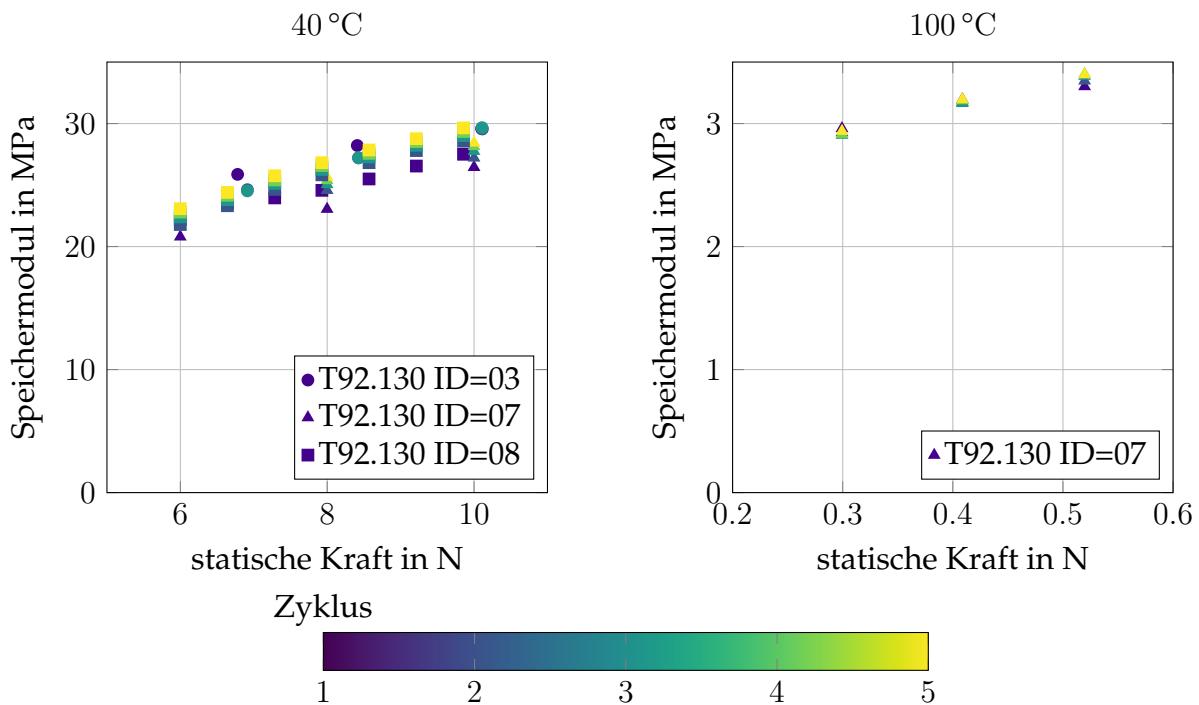


Abb. 4.8: Ergebnis des *Stress Sweep* für T92.130 bei 40 °C für ID=03, ID=07 und ID=08 und bei 100 °C für ID=07, gemessen bei drei Zyklen (ID=03) und fünf Zyklen (ID=07, ID=08).

Dynamische Versuche

Die Versuchsergebnisse der drei dynamischen Tests bei T92.130 ID=02 sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Für die erste Messung bei ID=02.01 beträgt der Speichermodul bei 30 °C $E' = 50$ MPa. Es gibt einen Anstieg des Speichermoduls im Temperaturbereich von 30 °C bis 70 °C um 10 %. Das Maximum des Speichermoduls wird bei 70 °C mit $E' = 54,9$ MPa erreicht. Anschließend folgt ein steiler Abfall des Speichermoduls bis 100 °C, gefolgt von einem flachen Abfall bis zum gemessenen Endwert $E' = 6,3$ MPa bei 150 °C. Ausgewertet nach dem Maximum des Verlustfaktors liegt die Glasübergangstemperatur bei ID=02.01 bei 85,2 °C. Die Verwendung der Probe ID=02 für zwei weitere dynamische Versuche zeigt bei ID=02.02 und ID=02.03 im Vergleich zu ID=02.01 eine reduzierte Steifigkeit zu Beginn der Messung bei 30 °C. Das Maximum des Speichermoduls wird bei ID=02.02 bei 77 °C mit $E' = 43,7$ MPa und bei ID=02.03 bei 77 °C mit $E' = 52,0$ MPa erreicht. Die Glasübergangstemperatur bei ID=02.02 ist 92,6 °C und bei ID=02.03 91,2 °C. Der Speichermodul bei diesen beiden Messungen steigt ebenfalls mit zunehmender Temperatur bis ca. 80 °C an und nimmt ab dem Erweichungsbereich ab.

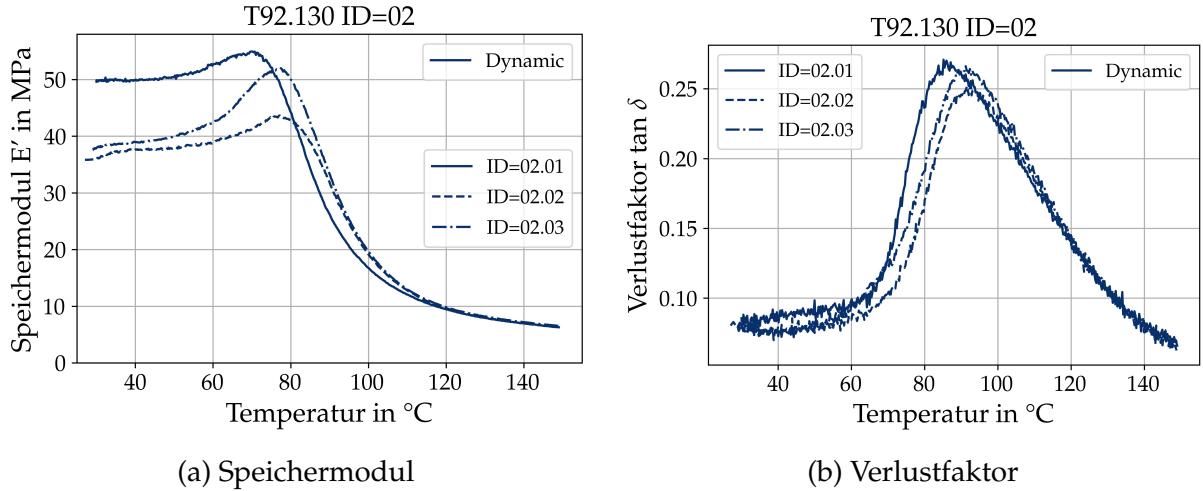


Abb. 4.9: Versuchsergebnisse der drei dynamischen Versuche bei T92.130 ID=02.

Die Messung kann verwendet werden, um einen Abgleich mit den von Seuffert [6] ermittelten Elastizitätsmoduln aus Tabelle 3.3 für T92.130 herzustellen. Der von Seuffert [6] ermittelte Elastizitätsmodul bei 50 °C liegt bei 44 MPa. Dieser Wert liegt zwischen dem an ID=02 ermittelten Speichermodul von 37,9 MPa bei ID=02.02 und 50,4 MPa bei ID=02.01. Bei 75 °C misst Seuffert [6] $E_{\parallel} = 34,2$ MPa und bei 100 °C $E_{\parallel} = 9,1$ MPa, was jeweils dem bei ID=02 ermittelten Werten bei 20 K weniger entspricht. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass die Heizrate von 2 K min^{-1} für dynamische Messungen bei den „großen“ Probekörpern zu hoch ist. Ohne Haltezeiten kann die Probe der Temperaturänderung nicht so schnell folgen und es gibt eine inhomogene Temperaturverteilung innerhalb der Probe, sodass die Probe sich steifer verhält, als wenn die gesamte Struktur eine einheitliche Temperatur aufweist.

Zyklische Versuche

Die Ergebnisse des Speichermoduls und des Verlustfaktors der zyklischen Versuche für die drei durchlaufenen Segmente *Dynamic 1*, *Cool* und *Dynamic 2* bei T92.130 (ID=05 und ID=10) sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Bei 30 °C liegt der Speichermodul bei ID=05 bei 32,4 MPa und bei ID=10 bei 31,4 MPa. Im ersten Zyklus steigt der Speichermodul mit zunehmender Temperatur bis T_G für beide Proben an. Bei ID=10 ist die temperaturabhängige Zunahme im Bereich zwischen 50 °C und 70 °C höher, bei 67,4 °C wird das Maximum des Speichermoduls mit $E' = 46,6$ MPa erreicht. Bei ID=05 steigt der Speichermodul bis 71,8 °C um 18 % auf 38,3 MPa an. Im Abkühlsschritt unter Last (ID=05) steigt der Speichermodul mit fallender Temperatur bis 30 °C auf 109,8 MPa an,

dieser Wert entspricht mehr als dem Dreifachen des gemessenen Speichermoduls zu Beginn des ersten dynamischen Segments. Im zweiten dynamischen Zyklus fällt der Speichermodul zwischen 30 °C und 150 °C von 128,8 MPa auf 6,3 MPa ab. Beim Abkühlen ohne Last (ID=10) liefert die Messung zu Beginn des zweiten dynamischen Segments $E' = 25,2$ MPa bei 30 °C. Es folgt ein Anstieg des Speichermoduls mit zunehmender Temperatur bis 75 °C auf 35,9 MPa. Die Steifigkeit im zweiten Zyklus bei *Dynamic 2* ist geringer als bei *Dynamic 1*. Im zweiten dynamischen Segment verschiebt sich der Glasübergang bei den beiden Proben um ca. 5 K zu höheren Temperaturen.

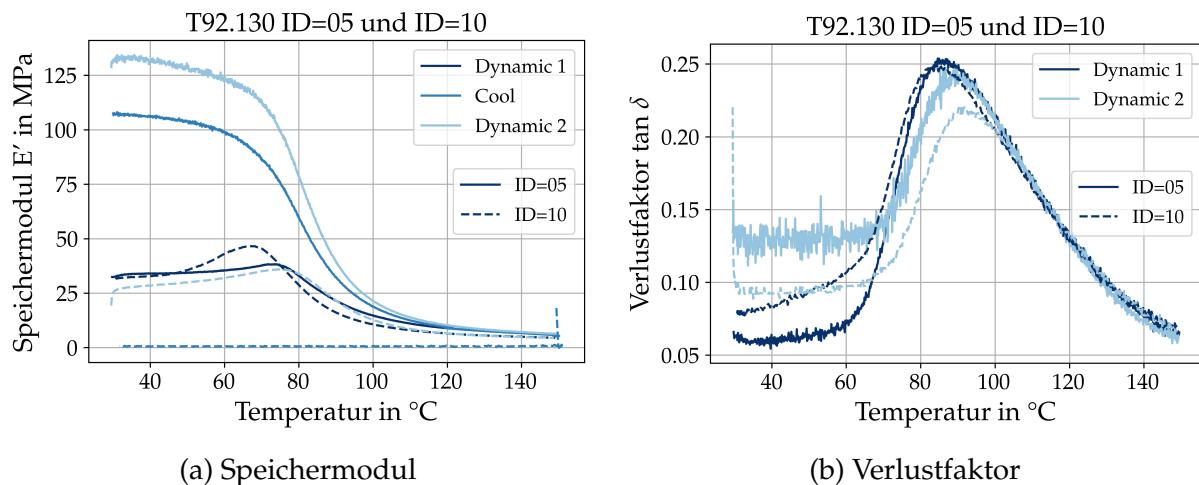


Abb. 4.10: Versuchsergebnisse der zyklischen Versuche bei T92.130 ID=05 und ID=10, Untersuchung der Abkühlung unter Last (ID=05) und ohne Last (ID=10).

Die Ergebnisse des Speichermoduls und des Verlustfaktors der zyklischen Versuche für die drei durchlaufenen Segmente *Dynamic 1*, *Cool* und *Dynamic 2* bei T92.80 (ID=03, ID=04 und ID=05) sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Im Abkühlschritt und dem darauffolgenden zweiten dynamischen Messsegment steigt der Speichermodul für ID=03 und ID=04 auf Werte bis 55 MPa bei 30 °C.

Bei Betrachtung des Verfahrwegs des Prüfstempels und der Probengeometrie von ID=03 am Ende der Messung, die eine Höhe von $h = 2$ mm aufweist, wird deutlich, dass es zu einer irreversiblen Kompaktierung der Schaumstruktur kommt. Die gemessenen Werte für den Speichermodul spiegeln daher nicht den Schaum mit einer Dichte von $\rho \approx 85 \text{ kg m}^{-3}$ wider, sondern vielmehr die Steifigkeit des Grundmaterials PET. Bei der Messung an der Probe ID=04 ist die statische Kraft reduziert im Vergleich zu ID=03 und die Höhe der Probe am Ende der Messung beträgt 5,2 mm. Dies entspricht einer Stauchung von ca. 10 % und überschreitet demnach ebenfalls die abgeleitete 5 %-Dehngrenze für linear-elastisches Verhalten. Die Probe ID=05 ist nach Entnahme aus

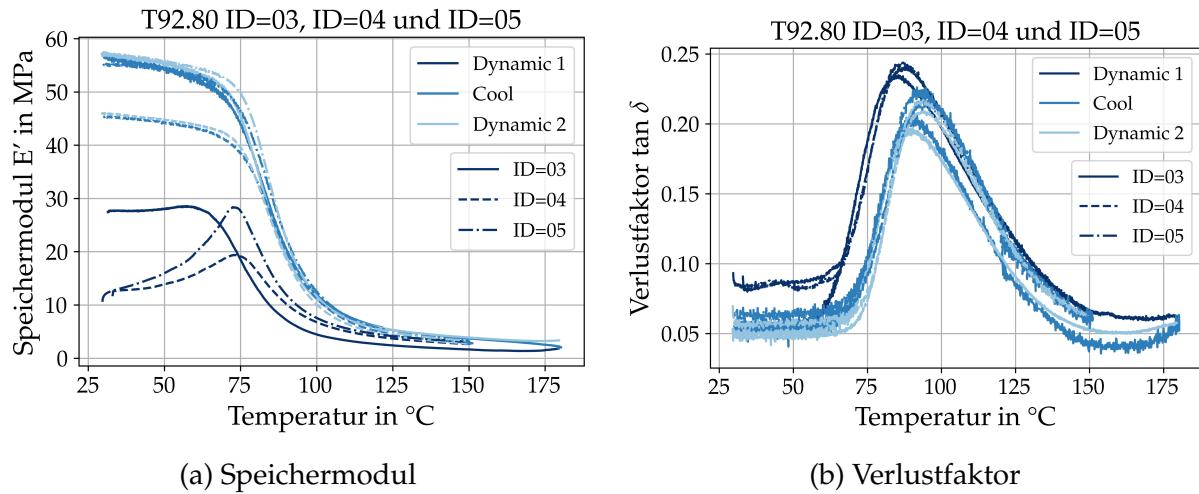


Abb. 4.11: Versuchsergebnisse der zyklischen Tests bei T92.80 ID=03, ID=04 und ID=05, bei denen die 5 %-Dehngrenze für linear-elastisches Materialverhalten überschritten wird.

der Prüfmaschine 5,7 mm hoch, was einer Dehnung von 4,2 % entspricht. Bei T92.100 und T92.130 gibt es ebenfalls Proben, die nach der Messung eine verringerte Höhe aufweisen.

Irreversible Verformungen sind bei der DMTA-Messung unerwünscht, dennoch kann aus diesen Versuchen eine Regel für die definierten Kraftanteile abgeleitet werden. Es ist sinnvoll die konstante statische Kraft $F_{\text{stat, const.}}$ nur so groß wie nötig zu wählen, um die Krafteinleitung in die Schaumstruktur zu gewährleisten und so klein wie möglich, um zu großen Deformationen des erweichten Materials bei hohen Temperaturen zu vermeiden. Dann lässt sich ein möglichst großer Kraftanteil über die dynamische Kraft steuern, die ihrerseits gemäß Gleichung 4.1 einen additiven statischen Anteil aufweist. Die Amplitude, die die Größe des dynamischen Kraftanteils bestimmt, wird anhand der gemessenen Steifigkeit geregelt.

Die Ergebnisse der dynamischen Messung bei T92.100 ID=02 befinden sich in Abbildung A.1 im Anhang. Der Verlustfaktor bei ID=02 zeigt zwei Peaks. Ein erstes Maximum bei 55,7 °C und $\tan \delta = 0,11$ und ein zweites bei 98,4 °C und $\tan \delta = 0,26$. Neben dem Speicher- und Verlustmodul sowie Verlustfaktor beinhaltet Abbildung A.1 den Verlauf der statischen Kraft und der Amplitude in Abhängigkeit der Temperatur.

Verhalten längs und quer zur Extrusionsrichtung

Abbildung 4.12 zeigt die Versuchsergebnisse zur Ermittlung der Eigenschaften quer zur Extrusionsrichtung für T92.130 an ID=11. Bei 30 °C beträgt der Speichermodul bei *Dynamic 1* 7,9 MPa und bei *Dynamic 2* 5,3 MPa. Das Maximum des Verlustfaktors liegt bei *Dynamic 1* bei 94,5 °C und $\tan \delta = 0,24$ und bei *Dynamic 2* bei 96,6 °C und $\tan \delta = 0,21$.

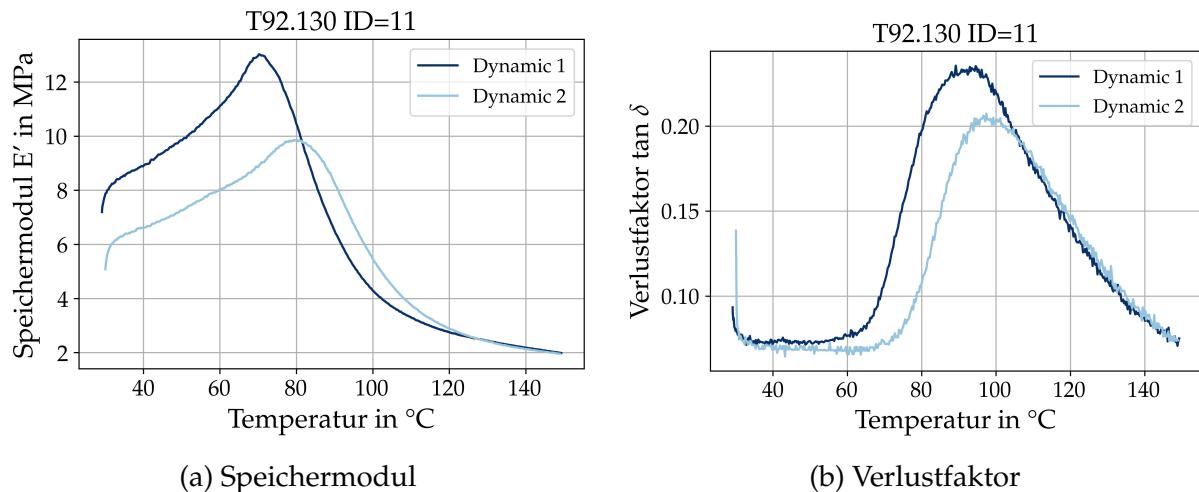


Abb. 4.12: Versuchsergebnisse des dynamischen Versuchs zur Ermittlung der Eigenschaften quer zur Extrusionsrichtung bei T92.130 ID=11.

Anhand der normierten Darstellung des Speichermoduls E'/E'_{30} und des Verlustmoduls E''/E''_{30} bei 30 °C für T92.130 in Abbildung 4.13 kann das mechanische Verhalten längs und quer zur Extrusionsrichtung verglichen werden. In beiden Materialrichtungen gibt es einen Anstieg des Speichermoduls mit zunehmender Temperatur unterhalb von T_G . Ein Vergleich von ID=10 (längs) und ID=11 (quer) liefert eine um 77 % reduzierte Steifigkeit quer zur Extrusionsrichtung bei 30 °C im Vergleich zur Längsrichtung. Dimensionslos in Abhängigkeit der Temperatur ist das Materialverhalten in beide Richtungen sehr ähnlich. Unterhalb von T_G steigt der Speichermodul mit zunehmender Temperatur bei ID=11 (quer) fast linear an, wohingegen die Kurve bei ID=10 (längs) zunächst bis 50 °C flach ansteigt und im Bereich 50 °C bis 70 °C steiler als ID=11 ansteigt. Die Steigungsabnahme nach Überschreiten von T_G weist nahezu die gleiche Steigung auf. In Querrichtung ist das Verhalten um 5 K zu höheren Temperaturen verschoben.

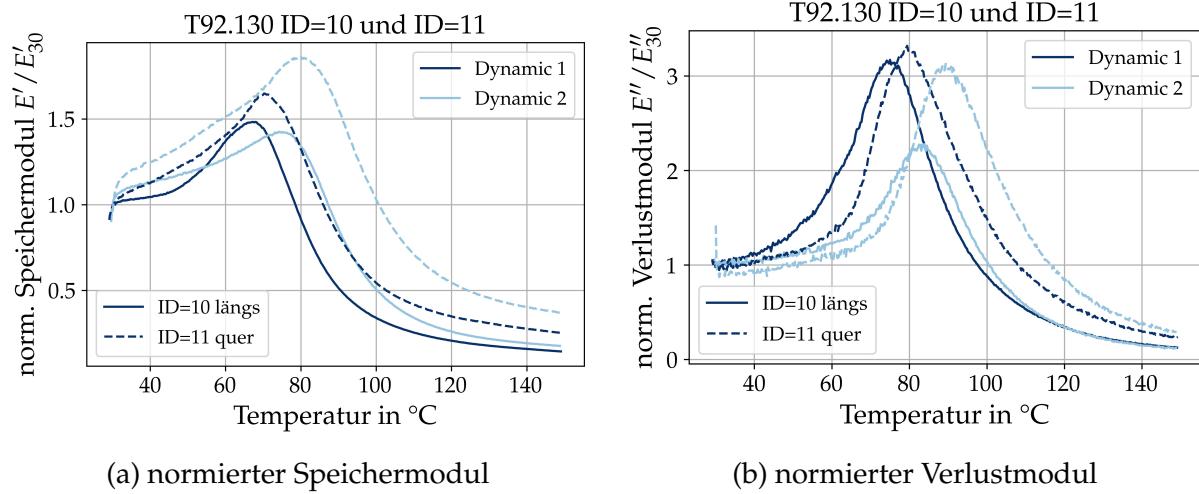


Abb. 4.13: Normierte Darstellung des Speichermoduls E'/E'_{30} und Verlustmoduls E''/E''_{30} bei 30 °C für die zyklischen Versuche an T92.130 längs zur Extrusionsrichtung bei ID=10 und quer zur Extrusionsrichtung bei ID=11.

4.2.3 Diskussion

Anstieg des Speichermoduls mit zunehmender Temperatur unterhalb von T_G

Die ermittelten Verläufe des Speichermoduls an AIREX® T92-Schäumen stimmen nicht mit den typischen Verläufen von Kunststoffen wie beispielsweise in Abbildung 2.4 überein. Santo et al. [34] und Denay et al. [43] messen bei ihren Kompressionsversuchen an Schaumstrukturen ebenfalls einen Anstieg des Speichermoduls unterhalb von T_G . Bei den von Garrido et al. [40] durchgeführten DMA-Versuchen im Zweipunkt-Biege-Modus tritt dieses Verhalten nicht auf. Im Folgenden sollen mögliche Gründe für das Verhalten diskutiert werden.

Aufgrund der Probenpräparation liegt an den Schnittflächen der Proben eine offenzellige Struktur vor. Der Randbereich hat dadurch eine geringere Steifigkeit und Festigkeit als die geschlossenzzellige Schaumstruktur. Bei den „kleinen“ Probekörpern ist das Verhältnis von offenen zu geschlossenen Zellen größer als bei der „großen“ Probekörpergeometrie. Zu Beginn der Messung wird zunächst der offenporige Rand in der Kontaktfläche belastet, was dafür sorgt, dass sich die Probe weicher verhält. Unter Druck kommt es möglicherweise zum Kompaktieren des Randbereichs, einzelne Zellen verformen sich und Zellwände biegen oder knicken. Anschließend wird die Steifigkeit der geschlossenen Zellstruktur gemessen. Dieses Phänomen hängt somit von der Schaummorphologie und der angreifenden Kraft ab, sollte jedoch unabhängig von der

Temperatur sein. Zusätzlich zu den Randeffekten in der Kontaktfläche oder infolge dessen wird die Last nicht von der gesamten Schaumstruktur getragen. Bei Messung der mechanischen Eigenschaften wie bei Garrido et al. [40] werden die Schaumzellen aufgrund des Prüfaufbaus im Biegemodus auf Druck und Zug beansprucht. Die unterschiedlichen Seitenverhältnisse der Zellen, die Fathi [35] in seiner Arbeit zeigt, führen zu einer unterschiedlichen Lastverteilung bei Beanspruchung auf Biegung gegenüber reiner Kompression.

Aufgrund der durchgeföhrten *Stress Sweeps* und bei Auswertung der wirkenden Dehnungen während der Versuche kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Anstieg des Speichermoduls mit dem beobachteten Anfahrverhalten bei den Kompressionstests von Seuffert [6] zusammenfällt.

Viskoelastische Effekte wie Kriechen hätten ein gegenteiliges Verhalten zu Folge. Unter konstanter Krafteinwirkung relaxiert die Spannung über die Zeit [13].

Die Steifigkeit des Schaums hängt maßgeblich auch von der Kristallinität des PET ab. Aufgrund des Herstellungsprozesses sollte das Material bereits maximal kristallin sein. Bei den zyklischen Versuchen zeigt sich beim zweiten dynamischen Zyklus bei Abkühlungen ohne Last jeweils eine reduzierte Steifigkeit zum ersten Zyklus. Dieses Verhalten spricht gegen eine Zunahme der Kristallinität während des Abkühlzyklus.

Nach Menard und Menard [29] kann es zu einem Anstieg des Moduls in der Nähe von T_G infolge von Moleküllagerungen kommen. Es gibt „eingefrorene“ Spannungen, die im Material gefangen sind bis eine ausreichende Beweglichkeit bei T_G erreicht wird [29]. Nach Schwarzl [15] treten „eingefrorene“ Spannungen bei amorphen Polymeren auf, dessen Molekülketten Vorzugsrichtungen aufweisen. Es liegen Zugspannungen in Richtung der Orientierung und Druckspannungen senkrecht zur Orientierung vor [15]. Das untersuchte Schaummaterial AIREX® T92 weist aufgrund des Herstellungsprozesses eine Vorzugsrichtung auf. Bei den dynamischen Versuchen längs und quer zur Extrusionsrichtung wird der Anstieg des Speichermoduls mit zunehmender Temperatur in beiden Fällen beobachtet.

Nach Gibson und Ashby [33] hat das eingeschlossene Fluid in geschlossenzelligen Schäumen einen Beitrag an der gemessenen Steifigkeit. Aufgrund des physikalischen Schäumprozesses kann nicht ausgeschlossen werden, dass noch Resttreibmittel in den Zellen vorhanden ist. Im Datenblatt des Herstellers wird das verwendete Treibmittel nicht namentlich genannt, nur dass es sich hierbei um einen Stoff handelt, der zur Stoffgruppe der Kohlenwasserstoffe gehört [38].

Mithilfe des Gasgesetzes kann der Druck des eingeschlossenen Fluids berechnet werden. Nach Gibson und Ashby [33] kann dieser Beitrag über das Gesetz von Boyle bestimmt werden. Wenn der initiale Druck p_0 ist, dann ist der Druck p infolge einer Dehnung ε über das Gesetz von Boyle

$$pV_g = p_0 V_g^0 \quad (4.4)$$

mit dem Gasvolumen V_g gegeben [33]. Das Gesetz von Boyle gilt bei konstanter Temperatur und konstanter Stoffmenge. In diesem Fall ist das Produkt von Druck und Volumen konstant. Es gibt demnach eine Druckerhöhung aufgrund einer Volumenverkleinerung. Die Annahme einer konstanten Temperatur ist im vorliegenden Fall jedoch nicht gegeben. Deshalb wird das Gesetz von Amontons verwendet, welches ein Sonderfall des idealen Gasgesetzes für konstantes Volumen und konstante Stoffmenge ist. Es folgt daraus der Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur $pT = \text{konst.}$ und damit für zwei verschiedene Zeitpunkte 1 und 2 die Gleichung

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (4.5)$$

Unter der Annahme, dass zu Beginn der Messung bei 30°C (Zeitpunkt 1) Umgebungsdruck von $p_1 = 1 \text{ bar} = 0,1 \text{ MPa}$ herrscht, folgt für Zeitpunkt 2 bei 70°C $p_2 = 1,13 \text{ bar} = 0,113 \text{ MPa}$. Die Idealisierung, dass das Volumen während der Messung konstant ist über- schätzt den resultierenden Druck. Mithilfe der Dehnung, die sich über Gleichung 4.3 aus der Verschiebung Δl bestimmen lässt, kann der Druckterm in Form einer Steifigkeit über

$$E_p = \frac{p}{\varepsilon} \quad (4.6)$$

berechnet werden.

In den nachfolgenden DMTA-Versuchen soll der Einfluss des Drucks und die Größenordnung des damit verbundenen Steifigkeitsanstiegs aus Δl berechnet werden.

4.3 DMTA-Versuche

4.3.1 Methodenentwicklung

Um neben dem temperaturabhängigen Verhalten, welches in den Vorversuchen mittels dynamischer Versuche untersucht wurde, auch die Frequenzabhängigkeit zu untersu-

chen, werden DMTA-Versuche durchgeführt. Die experimentelle Charakterisierung findet anhand des in Tabelle 4.1 dargestellten Versuchsplans statt.

	Anzahl	T92.80	T92.100	T92.130
Messmodus	1		Standard	
Geometrie	1	„klein“: $d = 7,5 \text{ mm}$, $h = 3 \text{ mm}$		
Dichte	3	85 kg m^{-3}	100 kg m^{-3}	135 kg m^{-3}
statische Kraft	1	1,5 N	2 N	3 N
Amplitude	1	19 μm	13 μm	10 μm
dynamische Kraft	1	8 N	7,69 N	6,9 N
Proportionalitätsfaktor	1		1,3	
Temperaturen	25	alle 5 K zwischen 30 °C und 150 °C		
Frequenzen	7	0,1/0,5/1/5/10/20/50 Hz		
Heizrate	1		1 K min^{-1}	
Haltedauer	1		15 min	
Wiederholungen je	1			
Versuche gesamt max	3			

Tab. 4.1: Versuchsplanung DMTA für AIREX® T92 mit drei verschiedenen Dichten im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 150 °C sowie bei sieben Frequenzen zwischen 0,1 Hz und 50 Hz.

Es werden DMTA-Versuche an den „kleinen“ Proben mit $d = 7,5 \text{ mm}$ und $h = 3 \text{ mm}$ durchgeführt. Je eine Probe pro Dichte wird im Temperaturbereich von 30 °C bis 150 °C untersucht. Die Heizrate beträgt 1 K min^{-1} . Eine Messung findet alle 5 K nach einer Haltezeit von 15 min statt. Der untersuchte Frequenzbereich liegt zwischen 0,1 Hz und 50 Hz. Die Kraftanregung findet bei sieben unterschiedlichen Frequenzen statt.

Die statischen und dynamischen Kraftanteile sowie die Amplituden werden ausgehend von den *Stress Sweeps* in Abschnitt 4.2 abgeleitet. Bei T92.80 beträgt die statische Kraft 1,5 N und die maximale dynamische Kraft 8 N. Bei T92.100 sind es 2 N statische und 7,69 N maximale dynamische Kraft. Bei T92.130 beträgt die statische Kraft 3 N und die maximale dynamische Kraft 6,9 N. Der Proportionalitätsfaktor beträgt für alle Messungen PF = 1,3. Die Amplitude ist für T92.80 19 μm , für T92.100 13 μm und für T92.130 10 μm .

Zur Untersuchung der Diffusion und des Vorhandenseins von Treibmitteln aus dem Herstellungsprozess, die unter Temperatureinfluss zu einem zusätzlichen Druckanteil in den Schaumzellen führen können, werden zwei weitere Versuchsreihen durchgeführt.

4 Thermomechanische Materialcharakterisierung

Zunächst werden je eine Probe pro Dichte bei 150 °C für 116 h im Ofen temperiert. Exemplarisch für das Verhalten wird eine „kleine“ Probe von T92.130 in einer DMTA-Messung untersucht, welche in Abbildung 4.14a abgebildet ist. Außerdem werden zyklische DMTA-Versuche durchgeführt, bei denen die Probe im ersten Segment eine DMTA-Messung erfährt. Im Anschluss daran wird die Temperatur für mehrere Stunden bei 150 °C gehalten und danach auf 30 °C gekühlt. Im vierten Segment folgt ein zweiter DMTA-Zyklus.

Da der Anstieg des Speichermoduls unterhalb von T_G auch mit dem Kollabieren von Zellstruktur in Verbindung gebracht wird, werden zusätzliche Proben präpariert, die im Randbereich der Kontaktfläche gefüllt sind. Als Füllstoff wird Feinspachtel und ein Zwei-Komponenten-Klebstoff verwendet. Abbildung 4.14b zeigt mit Feinspachtel randgefüllte Probekörper. Ziel der Füllung ist das Verschließen der offenzelligen Struktur im Randbereich, um eine möglichst homogene Krafteinleitung auf die gesamte Schaumkernstruktur zu ermöglichen. Die Füllung soll dabei ähnlich zur Druckbelastung während des RTM-Prozesses sein, wo es infolge des Fluids zu einer hydrostatischen Kraft auf die äußere Schaumstruktur kommt. Die gefüllten Proben werden zu DMTA-Messungen und für zyklische DMTA-Messungen verwendet.

Anhand der Ergebnisse der DMTA-Versuche soll der Einfluss des Drucks und die Größenordnung des damit verbundenen Steifigkeitsanstiegs aus Δl mithilfe von Gleichung 4.6 berechnet werden, um zu beurteilen inwiefern der beobachtete Steifigkeitsanstieg damit zusammenhängt.



(a) Für 116 h bei 150 °C getemperte Probe (b) Randgefüllte Probekörper mit Feinspachtel.
T92.130 ID=18.

Abb. 4.14: Getemperte und randgefüllte Probekörper.

4.3.2 Ergebnisse und Diskussion

DMTA

Die Versuchsergebnisse der DMTA an je einer Probe je Dichte sind in Abbildung 4.15 dargestellt.

Abbildung 4.15a zeigt das Versuchsergebnis der DMTA-Messung für T92.80 ID=07. Für T92.80 steigt der Speichermodul bis zu einer Temperatur von ca. 65 °C an. Bei niedrigen Frequenzen wird das Maximum bei niedrigeren Temperaturen erreicht. Bei Beginn der Messung bei 30 °C und zum Ende der Messung bei 150 °C laufen die Kurven der verschiedenen Frequenzen des Speichermoduls zusammen. Bei 150 °C beträgt der Speichermodul ca. 2 MPa. Der Peak des Verlustfaktors ist bei der niedrigsten gemessenen Frequenz von 0,1 Hz am stärksten. Mit steigender Frequenz verschiebt sich die Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen.

Das Versuchsergebnis der DMTA-Messung für T92.100 ist in Abbildung 4.15b für ID=03 dargestellt. Der Speichermodul beträgt 22,3 MPa bei 30 °C und 1 Hz und steigt mit zunehmender Temperatur an. Bei 70 °C beträgt der Speichermodul 37,9 MPa, das entspricht einem Anstieg von ca. 70 % gegenüber dem Wert bei 30 °C. Bei niedrigeren Frequenz wird ebenfalls ein Anstieg beobachtet. Bei 0,1 Hz steigt der Speichermodul um 48 % an. Bei 5 Hz weicht das Verhalten von den übrigen Frequenzen ab. Bis 90 °C ist der gemessene Wert des Speichermoduls bei 5 Hz höher als die Werte bei 10 Hz und 20 Hz. Der Verlustfaktor ist im Bereich bis 60 °C annähernd konstant, fällt dann bei 70 °C auf ein Minimum ab, bevor ein Anstieg zum maximalen Wert bei 95 °C folgt. Anschließend ist das Verhalten ähnlich zu den übrigen Frequenzen, mit steigender Temperatur nimmt der Verlustfaktor oberhalb der Glasübergangstemperatur ab.

Das Versuchsergebnis der DMTA-Messung für T92.130 ID=09 zeigt Abbildung 4.15c. Bei T92.130 liegt der Speichermodul bei 30 °C zwischen 30,32 MPa (0,1 Hz) und 31,64 MPa (50 Hz). Das Maximum des Speichermoduls E' wird bei 0,1 Hz und 55,6 °C mit 34,8 MPa erreicht. Bei 50 Hz liegt das Maximum bei $E' = 38,2$ MPa und 65,0 °C. Bei den Frequenzen 0,5 Hz und 1 Hz liegt das Maximum wie bei 0,1 Hz bei 55,6 °C und bei den Frequenzen 5 Hz bis 20 Hz wie bei 50 Hz bei 65 °C. Nach dem Maximum folgt mit zunehmender Temperatur eine Steifigkeitsreduktion bis 150 °C. Bei 150 °C liegt der Speichermodul zwischen 3,6 MPa (0,1 Hz) und 4,4 MPa (50 Hz).

Ein Vergleich der ermittelten Steifigkeitswerte in Abbildung 4.16 bei den drei unterschiedlichen Schäumen liefert die höchste Steifigkeit bei T92.100, gefolgt von T92.130

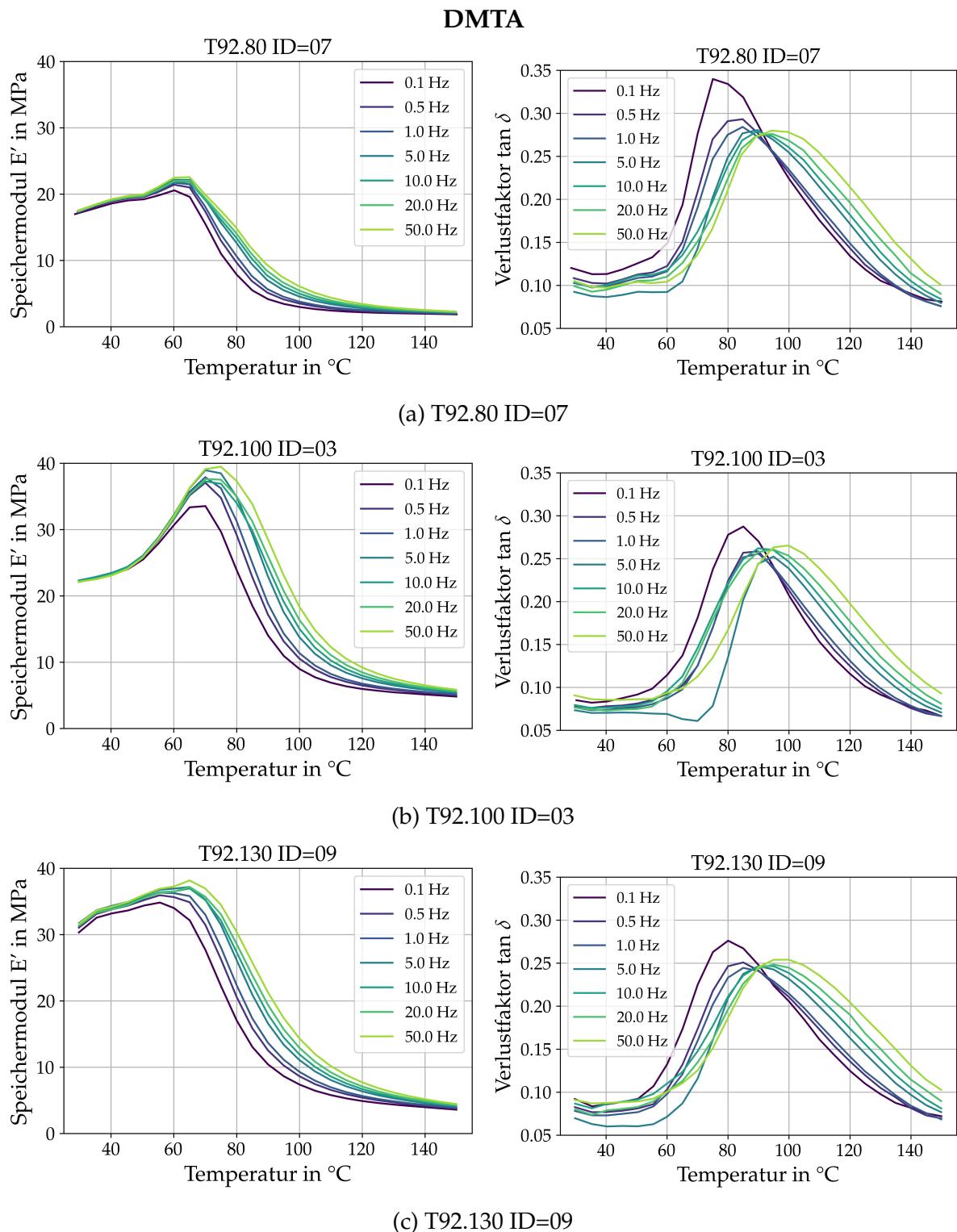


Abb. 4.15: Ergebnis der DMTA-Messung bei (a) T92.80 ID=07, (b) T92.100 ID=03 und (c) T92.130 ID=09 an zylindrischen Probekörpern mit $d = 7,5\text{ mm}$ und $h = 3\text{ mm}$ im Kompressionsmodus im Temperaturbereich von 30°C bis 150°C mit einer Heizrate von 1 K min^{-1} .

und T92.80. Die Messergebnisse lassen keine Korrelation zwischen zunehmender Dichte und Steifigkeit erkennen.

Die Ergebnisse von Fathi [35] zeigen weiterhin, dass neben der Dichte vor allem die Schaummorphologie eine große Rolle spielt. Die Untersuchungen von Fathi [35] zeigen, dass die Wandstärke der hexagonalen Zellen bei T92.100 dicker ist als bei T92.80 und T92.130. Abbildung 3.3 zeigt, dass die Rand- und Kernzellen je nach Dichte unterschiedlich groß sind. Die Morphologie des Schaums stellt einen möglichen Grund dar, weshalb bei der DMTA von T92.100 die höchste Steifigkeit gemessen wird.

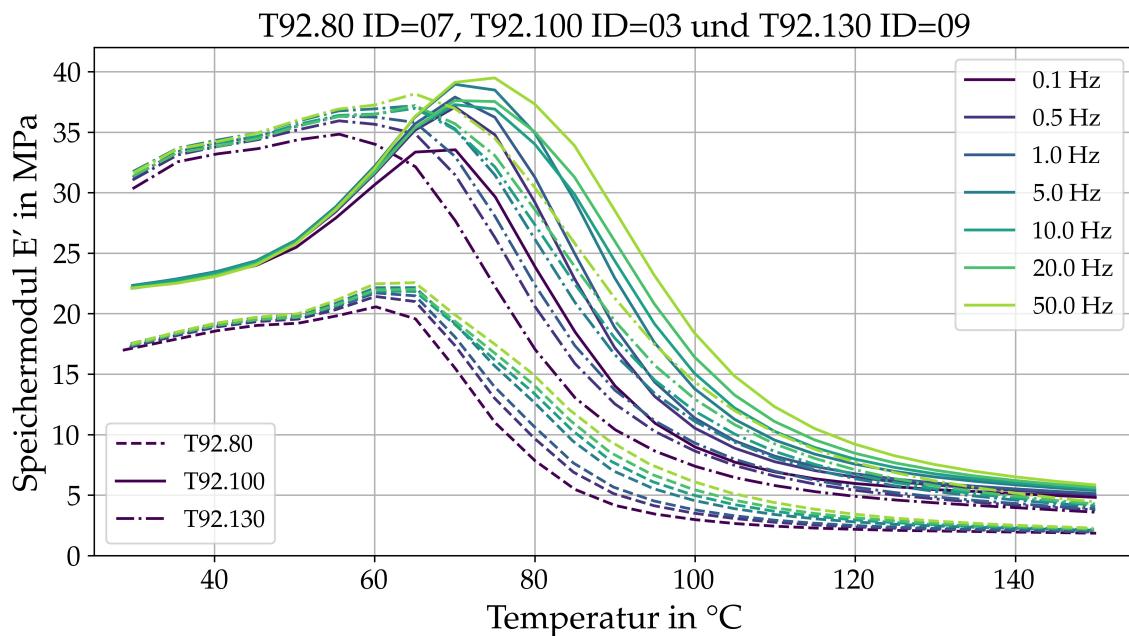


Abb. 4.16: Ergebnis der DMTA-Messung für die drei verschiedenen Dichten für T92.80 ID=07, T92.100 ID=03 und T92.130 ID=09, dargestellt ist der Speichermodul.

Die Auswertung des Maximums des Verlustfaktors $\tan \delta$ liefert die in Tabelle 4.2 dargestellten Glasübergangstemperaturen. Für T92.80 liegt T_G bei 0,1 Hz bei $76,41^\circ\text{C}$. Mit zunehmender Frequenz verschiebt sich der Glasübergang zu höheren Temperaturen. Bei 50 Hz ist $T_G = 96,37^\circ\text{C}$ und liegt damit ca. 20 K höher als bei 0,1 Hz.

Bei T92.100 ist T_G bei 0,1 Hz $84,11^\circ\text{C}$ und steigt bei 1 Hz auf $88,2^\circ\text{C}$. Die Messung bei 5 Hz liefert mit $T_G = 93,97^\circ\text{C}$ eine höhere Glasübergangstemperatur als die Messung bei 10 Hz ($91,8^\circ\text{C}$) und liegt damit im Bereich der Glasübergangstemperatur bei 20 Hz ($93,73^\circ\text{C}$). Bei 50 Hz ist $T_G = 98,06^\circ\text{C}$.

Tab. 4.2: Ermittelte Glasübergangstemperatur aus DMTA Versuchen an AIREX® T92.80 ID=07, T92.100 ID=03 und T92.130 ID=09 durch Auswertung des Maximums des Verlustfaktors.

Frequenz in Hz	T92.80		T92.100		T92.130	
	Max. Wert von $\tan \delta$	T_G in °C	Max. Wert von $\tan \delta$	T_G in °C	Max. Wert von $\tan \delta$	T_G in °C
0, 1	0, 34	76, 41	0, 29	84, 11	0, 28	80, 26
0, 5	0, 29	83, 39	0, 26	87, 47	0, 25	83, 39
1	0, 28	84, 59	0, 26	88, 20	0, 24	86, 03
5	0, 28	88, 20	0, 25	93, 97	0, 25	90, 60
10	0, 28	90, 36	0, 26	91, 80	0, 25	92, 28
20	0, 28	93, 49	0, 26	93, 73	0, 25	94, 93
50	0, 28	96, 37	0, 27	98, 06	0, 25	97, 58

Bei T92.130 steigt die Glasübergangstemperatur mit zunehmender Frequenz zwischen 80,26 °C (0,1 Hz) und 97,58 °C (50 Hz) an.

T92.80 hat die niedrigste Glasübergangstemperatur, gefolgt von T92.130 und T92.100. Die Glasübergangstemperaturen der drei verschiedenen Schaumdichten liegen im Durchschnitt ca. 2 K auseinander. Nach Ramsteiner et al. [36] wird die Glasübergangstemperatur von Schäumen hauptsächlich durch das Matrixmaterial bestimmt. Die an AIREX® T92 gemessenen Glasübergangstemperaturen der drei Schäume hängen demnach hauptsächlich vom Grundwerkstoff PET ab. Zusätzlich beeinflusst die Zellstruktur die Wärmeleitung, sodass diese bei T92.100 aufgrund der dickeren Zellwände langsamer ist und somit T_G bei höherer Temperatur auftritt.

DMTA mit gefüllten Proben

Abbildung 4.17 zeigt die Versuchsergebnisse der DMTA-Messung an Proben mit gefülltem Randbereich aus Feinspachtel für alle drei Schaumdichten. Für T92.80 ID=04 ist der Speichermodul und Verlustfaktor in Abbildung 4.17a dargestellt. Bei T92.80 ist der Speichermodul zu Beginn der Messung bei den ersten beiden Messpunkten bei 25 °C und 30 °C nahezu gleich, bei 45 °C wird ein lokales Minimum erreicht bevor ein Anstieg des Speichermoduls mit zunehmender Temperatur bis unterhalb der Glasübergangstemperatur folgt. Die absolute Änderung des Speichermoduls steigt mit zunehmender Frequenz an. Bei den beiden Frequenzen 0,5 Hz und 1 Hz steigt der Speichermodul bis

70 °C nicht über den Ausgangswert bei 30 °C. Bei 1 Hz ist der Speichermodul bei 30 °C und 65 °C jeweils 18,7 MPa. Bei den Frequenzen 5 Hz bis 50 Hz steigt der Speichermodul auf einen höheren Wert als bei 30 °C. Die Kurvenschar ist aufsteigend zur Frequenz sortiert.

Bei T92.100 wird ein Anstieg des Speichermoduls zwischen 30 °C und 70 °C bei 0,1 Hz bis 1 Hz sowie 10 Hz bzw. zwischen 30 °C und 75 °C bei 2 Hz und 5 Hz beobachtet. Bei der Frequenz 10 Hz weicht das Verhalten von den übrigen Frequenzen ab und die maximale Steifigkeit liegt bei 70 °C mit $E' = 73,2$ MPa. Der Speichermodul bei 30 °C liegt durchschnittlich bei 44,2 MPa und steigt bis zum Maximum bei 0,1 Hz um ca. 52 % bzw. bei 5 Hz um ca. 87 % an. Bei Auswertung des Maximums von $\tan \delta$ liegt T_G zwischen 80 °C (0,1 Hz) und 90 °C (10 Hz).

Bei T92.130 gibt es einen Anstieg des Speichermoduls zwischen den ersten beiden Messpunkten. Bei 30 °C liegt der Speichermodul zwischen 70,5 MPa bei 0,1 Hz und 77,4 MPa bei 50 Hz. Für die niedrigen vier Frequenzen zwischen 0,1 Hz und 2 Hz fällt der Speichermodul ab 35 °C ab. Die oberen vier Frequenzen haben im Bereich zwischen 30 °C und 60 °C einen nahezu konstanten Wert, anschließend folgt ein Steifigkeitsabfall. Mit zunehmender Frequenz verschiebt sich das Maximum des Verlustfaktors zu höheren Temperaturen. T_G liegt zwischen 75 °C (0,1 Hz) und 90 °C (50 Hz).

Vergleich der DMTA mit ungefüllten und randgefüllten Proben

Ein Vergleich der DMTA-Ergebnisse der ungefüllten mit den randgefüllten Proben liefert unterschiedliche Erkenntnisse für die drei verschiedenen Dichten.

Bei den beiden Proben von T92.80 ID=07 (ungeföllt) und ID=09 (geföllt) liegt die gemessene Steifigkeit in der gleichen Größenordnung. Das Verhalten unterscheidet sich im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 70 °C. Bei der ungefüllten Probe steigt der Speichermodul in diesem Bereich an, wohingegen bei der randgefüllten Probe der Speichermodul zunächst fällt und anschließend wieder ansteigt. Der Verlustfaktor hat bei der randgefüllten Probe den Maximalwert bei $\tan \delta = 0,28$ (50 Hz) und die ungefüllte Probe bei 0,34 (0,1 Hz).

Bei den beiden Proben von T92.100 ID=03 (ungeföllt) und ID=04 (geföllt) ist der Speichermodul der randgefüllten Probe in etwa doppelt so groß wie bei der ungefüllten Probe. Auffällig beim Verlustfaktor $\tan \delta$ ist das Verhalten bei 5 Hz im Temperaturbereich zwischen 60 °C und 80 °C, das sich von den anderen untersuchten Frequenzen

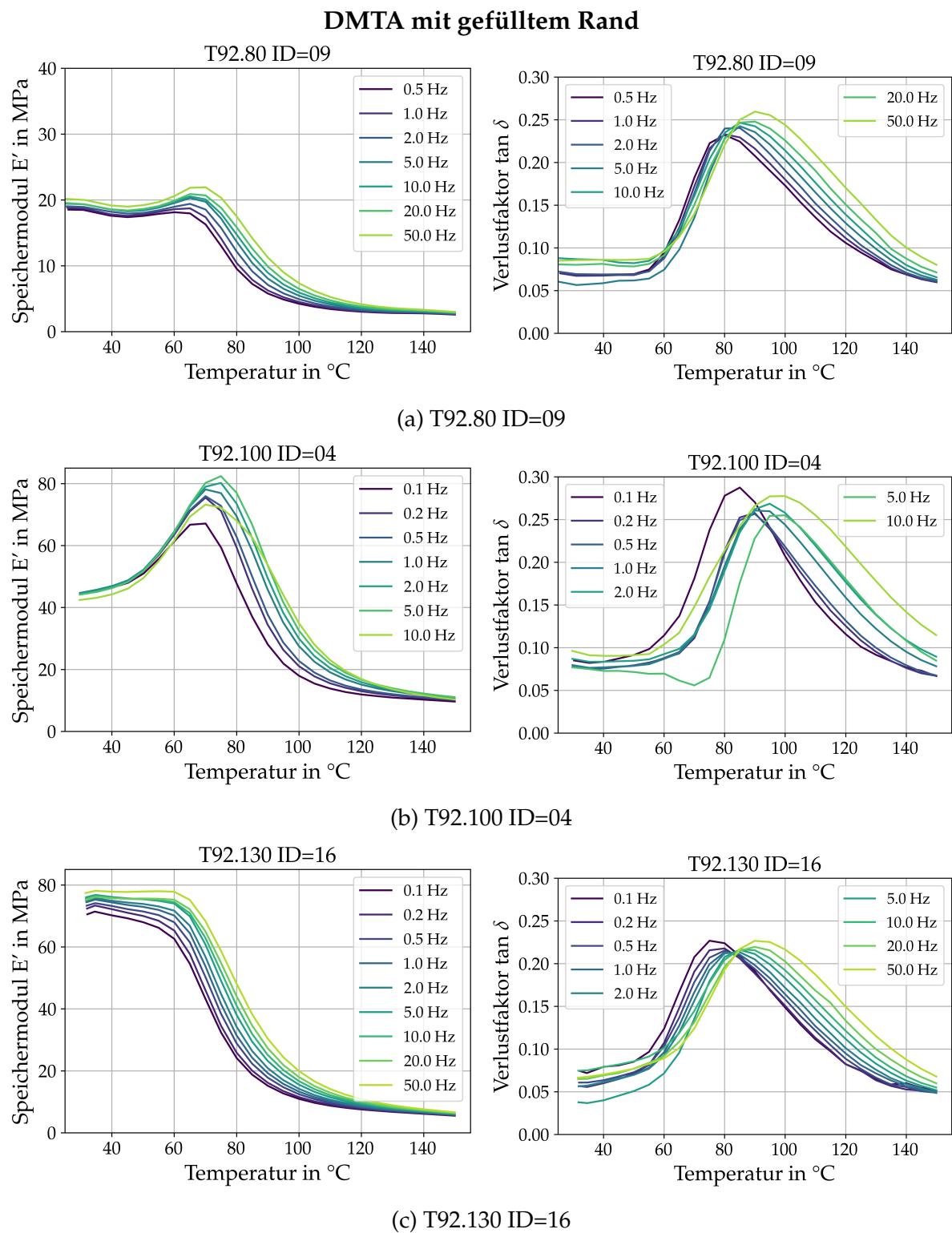


Abb. 4.17: Ergebnis der DMTA-Messung bei (a) T92.80 ID=09 („klein“), (b) T92.100 ID=04 („mittel“) und (c) T92.130 ID=16 („mittel“) an zylindrischen Probekörpern mit gefülltem Randbereich aus Feinspachtel im Kompressionsmodus im Temperaturbereich von 30 °C bis 150 °C mit einer Heizrate von 1 K min^{-1} .

unterscheidet. Bei 70 °C gibt es ein lokales Minimum, während bei den übrigen Frequenzen im gleichen Temperaturbereich der Verlustfaktor ansteigt. Dies tritt sowohl bei der ungefüllten als auch bei der gefüllten Probe auf und ist demnach eine spezifische Eigenschaft des Materials.

Der Vergleich von T92.130 ID=09 (ungefüllt) mit ID=16 (gefüllt) zeigt im gefüllten Fall bei 30 °C einen doppelten so großen Speichermodulwert wie ungefüllt. Das Verhalten unterscheidet sich im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 70 °C, im Temperaturbereich über 70 °C fallen alle Kurven mit zunehmender Temperatur. Bei 150 °C liegt der Speichermodul gemittelt über die Frequenzen bei 4 MPa für die ungefüllte Probe und bei 6 MPa für die gefüllte Probe, d.h. im gefüllten Fall ist der Wert 50 % größer.

Ein möglicher Grund für die Unterschiede in den Ergebnissen liegt bei der Größe der Schaumzellen. Bei T92.130 sind die Schaumzellen kleiner. Der durch Feinspachtel gefüllte Rand sorgt dafür, dass die Kraft des Probenstempels flächig auf die Seitenwände der Schaumzellen aufgebracht wird. Bei der offenporigen Struktur des T92.80 reicht die Füllung der Feinspachtelmasse möglicherweise nicht in die komplette Struktur, sodass zwar eine größere Krafteinleitung stattfindet, aber es aufgrund der Höhenunterschiede der Poren keine homogene Krafteinleitung gibt. Der Randbereich beeinflusst das Verhalten der Gesamtstruktur stark.

Temperaturabhängiger Steifigkeitseinfluss des eingeschlossenen Fluids in den Schaumzellen

Ausgehend von den Überlegungen in Abschnitt 4.2 zur Bestimmung eines temperaturabhängigen Druckterms und daraus resultierender Steifigkeitszunahme durch das in den Schaumzellen eingeschlossene Fluid, wird dieser Term für die ungefüllten und randgefüllten Probekörper berechnet. Tabelle 4.3 zeigt die berechneten Werte ausgehend von der Temperatur 70 °C. Die Dehnung wird gemäß Gleichung 4.3 bestimmt.

Die Berechnung basiert auf der Annahme, dass die temperaturabhängige Druckänderung nur in eine Richtung wirkt, da ausschließlich die Dehnung in Messrichtung aus den Versuchen bekannt ist und für die Berechnung verwendet wird. Dies stellt eine konservative Annahme dar und überschätzt den wirkenden Druck.

Die Auswertung der experimentellen Daten liefert für T92.80 ID=07 einen Steifigkeitsanstieg zwischen 30 °C und 60 °C um 4,4 MPa (1 Hz). Bei ID=09 nimmt der Speichermodul bei 1 Hz mit zunehmender Temperatur im betrachteten Temperaturbereich

Tab. 4.3: Berechneter temperaturabhängiger Steifigkeitseinfluss des eingeschlossenen Fluideindrucks in den Schaumzellen über das Gesetz von Amontons für die ungefüllten Proben T92.80 ID=07, T92.100 ID=03, T92.130 ID=09 sowie die randgefüllten Proben T92.80 ID=09, T92.100 ID=04, T92.130 ID=16 im Temperturbereich zwischen 30 °C und 60 °C bzw. 70 °C.

Material	Probe	h	T	Δl	ε	$p(T)$	E_p
		in mm	in °C	in µm	in %	in MPa	in MPa
T92.80	ID=07	3, 2	60	-146, 34	4, 57	0, 110	2, 40
			70	-311, 47	9, 73	0, 113	1, 16
T92.80	ID=09	5, 2	70	-64, 93	1, 25	0, 113	2, 99
T92.100	ID=03	3, 25	70	-102, 97	3, 17	0, 113	3, 54
T92.100	ID=04	6, 5	70	-102, 97	1, 58	0, 113	7, 13
T92.130	ID=09	3, 05	70	-94, 04	3, 08	0, 113	3, 67
T92.130	ID=16	6, 45	70	-64, 81	1, 00	0, 113	11, 25

ab. Bei T92.100 wird für ID=03 eine absolute Änderung von E' von 22,3 MPa (30 °C) auf 37,9 MPa (70 °C) für 1 Hz detektiert, dies entspricht einem Steifigkeitsanstieg von 15,6 MPa. Für ID=04 beträgt der Steifigkeitsanstieg zwischen 30 °C und 70 °C 33,4 MPa. Für T92.130 wird bei ID=09 eine absolute Änderung von 5,0 MPa gemessen und bei ID=16 ist die Änderung bei 1 Hz negativ.

Die experimentell gemessenen Steifigkeitsanstiege liegen demnach höher als der überschlägig berechnete druck- und temperaturabhängige Anteil des Elastizitätsmoduls E_p , obwohl der Druck überschätzt berechnet wurde.

Zyklische DMTA

In Abbildung 4.18 sind ausgewählte Ergebnisse der zyklischen DMTA Versuche an T92.80 und T92.130 dargestellt. Bei T92.80 ID=08 und T92.130 ID=13 handelt es sich um ungefüllte Probekörper. T92.130 ID=17 ist im Randbereich mit einem 2-Komponenten Klebstoff gefüllt. Zwischen dem ersten und zweiten dynamischen Zyklus liegt ein isothermes Segment, bei dem die Probe bei 150 °C für 8 h (T92.130 ID=13), 10 h (T92.80 ID=08) und 24 h (T92.130 ID=17) gehalten wird.

Bei T92.80 liegt die Steifigkeit zu Beginn der Messung bei 30 °C und 1 Hz bei 14,4 MPa. Zwischen 30 °C und 40 °C sinkt die Steifigkeit im ersten dynamischen Zyklus mit zunehmender Temperatur. Zurückführen lässt sich dies auf eine fehlerhafte Temperatur-

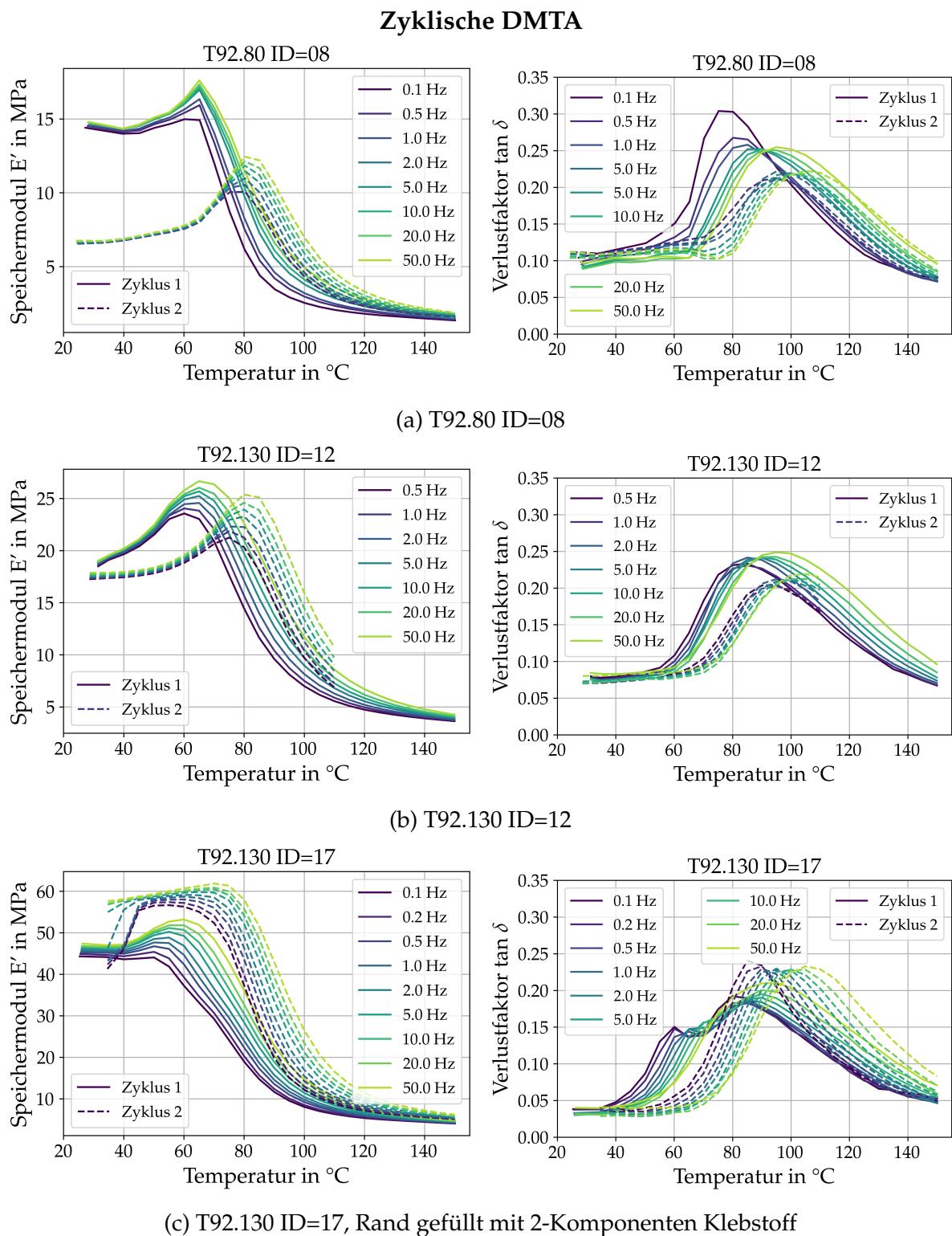


Abb. 4.18: Ergebnis der zyklischen DMTA-Messung bei (a) T92.80 ID=08 („klein“), (b) T92.130 ID=12 („klein“) und (c) T92.130 ID=17 („mittel“) an zylindrischen Probekörpern im Kompressionsmodus im Temperaturbereich von 30 °C bis 150 °C mit einer Heizrate von 1 K min^{-1} .

4 Thermomechanische Materialcharakterisierung

führung der Anlage, infolgedessen es zwei Messpunkte bei ca. 30 °C und den nächsten bei 40 °C gibt. Zwischen 40 °C und 65 °C gibt es einen Anstieg des Speichermoduls mit zunehmender Temperatur und anschließend folgt ein Steifigkeitsabfall bis 150 °C. Zu Beginn des zweiten dynamischen Zyklus ist der Speichermodul um etwa die Hälfte reduziert. Zwischen 30 °C und 60 °C steigt der Speichermodul von 6,6 MPa auf 7,6 MPa (1 Hz) an und erreicht das Maximum bei 80 °C und $E' = 10,5$ MPa. Im Temperaturbereich bis 75 °C liegen die Kurven unterschiedlicher Frequenz nah aufeinander, unterscheiden sich im Maximum um bis zu 23 % und nähern sich nach Überschreiten von T_G beim Steifigkeitsabfall wieder einem Wert an. Bei 1 Hz und 150 °C ist $E' = 1,46$ MPa im ersten Zyklus und $E' = 1,64$ MPa im zweiten Zyklus. Das Maximum des Verlustfaktors und folglich der Glasübergang liegt im zweiten Zyklus 10 K höher.

Bei T92.130 zeigt die ungefüllte Probe (ID=12) im zweiten Zyklus einen flacheren Anstieg des Speichermoduls für niedrige Frequenzen. Das Maximum des Speichermoduls liegt im ersten dynamischen Zyklus bei 60 °C und $E' = 24,0$ MPa für 1 Hz. Nach dem isothermen Segment und dem Abkühlschritt ist das Maximum im zweiten Zyklus bei 75 °C und $E' = 21,86$ MPa. Das Maximum des Speichermoduls tritt bei 15 K höheren Temperaturen auf und hat einen um 8,9 % reduzierten Wert.

Bei der gefüllten Probe des T92.130 (ID=17) ist der Speichermodul bei 30 °C 44,1 MPa (1 Hz). Abweichend zur gefüllten Probe mit Feinspachtel (ID=16) in Abbildung 4.17c fällt der Speichermodul im ersten Zyklus nur für die Frequenzen von 0,1 Hz und 0,2 Hz ab. Bei den übrigen gemessenen Frequenzen steigt der Modul bis 50 °C bei 0,5 Hz und 60 °C bei 50 Hz an, bevor es zu einem Abfall kommt. Im zweiten dynamischen Zyklus liegt der Speichermodul um bis zu 15 MPa höher. Zwischen 30 °C und 50 °C tritt bei den Frequenzen 0,1 Hz bis 2 Hz einen steilen Anstieg des Speichermoduls um ca. 15 MPa auf. Bei den Frequenzen zwischen 5 Hz und 50 Hz steigt der Speichermodul im gleichen Temperaturbereich um 2 MPa bis 3 MPa an. Die Unterschiede im Anstieg des Speichermoduls zwischen den Frequenzen könnten ein Messfehler sein, weil die Belastung in dem Moment erst aufgebracht wird und die niedrigen Frequenzen zuerst gemessen werden.

In den zyklischen Versuchen von T92.80 ID=08 und T92.130 ID=12 konnte nicht gezeigt werden, dass das Halten bei 150 °C für mehrere Stunden einen signifikanten Einfluss auf den beobachteten Steifigkeitsanstieg hat. Für den Fall, dass Resttreibmittel im Schaumkern vorhanden ist, sollte die Diffusion temperaturbedingt schneller ablaufen, dies konnte nicht beobachtet werden.

Getemperte DMTA

Die Probe T92.130 ID=18 zeigt nach dem Temperiern eine Volumenvergrößerung auf $h = 3,2 \text{ mm}$ und $d = 8,6 \text{ mm}$. In Umfangsrichtung der Probe, das bedeutet quer zur Extrusionsrichtung ist die Volumenänderung größer. Abbildung 4.19 zeigt das Ergebnis der DMTA-Messung mit der getemperten Probe T92.130 ID=18, dargestellt zusammen mit dem Ergebnis der nicht getemperten Probe ID=09.

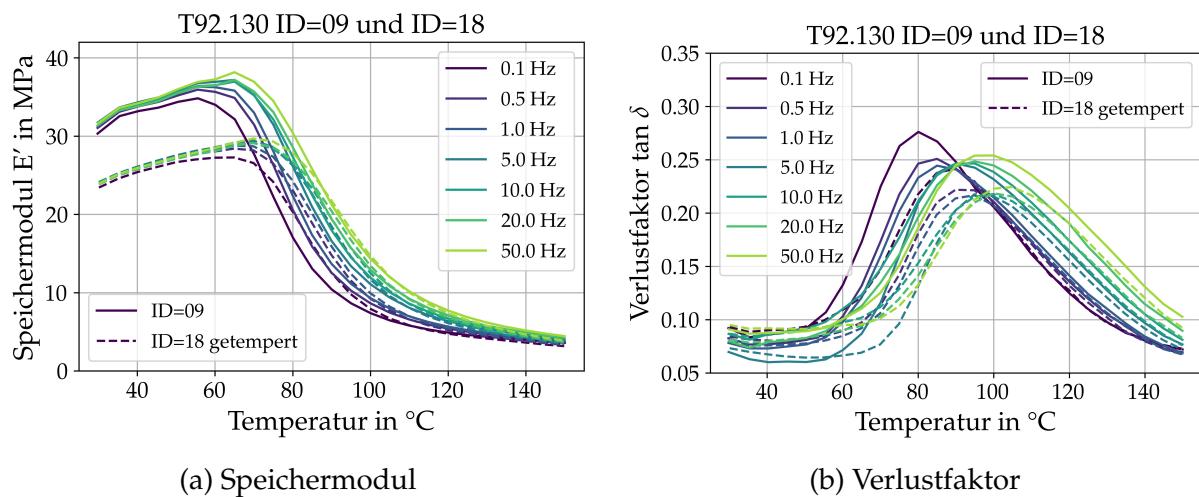


Abb. 4.19: Ergebnis der DMTA-Messung bei T92.130 bei der getemperten Probe ID=18 und ungetemperten ID=09.

Bei der getemperten Probe liegt der Speichermodul bei 30 °C zwischen 23,4 MPa bei 0,1 Hz und 24,1 MPa bei 5 Hz und 10 Hz. Das Maximum des Speichermoduls E' wird bei 0,1 Hz und 65 °C mit $E' = 27,3 \text{ MPa}$ erreicht, was einem Anstieg um 3,9 MPa entspricht. Bei 50 Hz liegt das Maximum mit $E' = 29,7 \text{ MPa}$ bei 70 °C, dies entspricht einem Anstieg um ca. 24 % gegenüber dem Wert bei 30 °C. Bei den Frequenzen 0,5 Hz, 1 Hz und 20 Hz liegt das Maximum wie bei 0,1 Hz bei 65 °C und bei den Frequenzen 5 Hz und 10 Hz wie bei 50 Hz bei 70 °C. Nach dem Maximum folgt eine Steifigkeitsreduktion bis 150 °C. Bei 150 °C liegt der Speichermodul zwischen 3,2 MPa (0,1 Hz) und 3,9 MPa (50 Hz).

Ein Vergleich mit der nicht getemperten Probe (ID=09) zeigt, dass bei der getemperten Probe zwischen 30 °C und 80 °C ein niedrigerer Speichermodul gemessen wird. Bei 30 °C beträgt die Abweichung ca. 20 % und bei 150 °C ca. 12 %. Die Glasübergangstemperatur liegt zwischen 90 °C bei 0,1 Hz und 105 °C bei 50 Hz. Der Glasübergang der getemperten Probe (ID=18) liegt ca. 10 K höher als bei der nicht getemperten Probe (ID=09).

4 Thermomechanische Materialcharakterisierung

Der beobachtete absolute Steifigkeitsanstieg liegt bei der getemperten Probe bei 4,8 MPa zwischen 30 °C und 65 °C (1 Hz) und bei der ungetemperten Probe bei 5,0 MPa zwischen 30 °C und 55 °C (1 Hz). Dies entspricht einer prozentualen Zunahme um 16 % bei ID=18 bzw. 20 % bei ID=09. Somit ist der gemessene Steifigkeitsanstieg in beiden Fällen in einem ähnlichen Größenbereich.

5 Thermomechanische Materialmodellierung

5.1 Modellierungsansatz

Zur Modellierung des Druckverhaltens des Schaumkerns wird ein transversalisotropes, linear-thermoviskoelastisches Materialmodell gewählt.

Die Modellierung des Strukturschaums als transversalisotrop wird aufgrund des Herstellungsprozesses gewählt. Das Material besitzt in Extrusionsrichtung gestreckte Zellen und ausgerichtete Monomerketten [7]. Die Extrusionsrichtung bildet die Vorzugsrichtung und somit Symmetriearchse der Transversalisotropie. Quer zur Extrusionsrichtung ist das Verhalten isotrop. Die dynamischen Versuche in Abschnitt 4.2 an T92.130 längs (ID=10) und quer (ID=11) zur Extrusionsrichtung zeigen, dass die Steifigkeit quer zur Extrusionsrichtung zwischen 72 % (70 °C) und 77 % (30 °C) niedriger ist.

Die Zeitabhängigkeit des Materialverhaltens wird über die Viskoelastizität berücksichtigt. Ein linear-viskoelastisches Modell kann das Kompressionsverhalten bis zum Erreichen des elastisch-plastischen Plateaus beschreiben. Während des Einsatzes der Schäume beispielsweise bei der Formfüllung im RTM-Prozess sollte die Druckbelastung so gewählt sein, dass eine plastische Verformung des Schaumkerns vermieden wird [6]. Das Materialverhalten infolge einer zeitabhängigen Belastung wird quer und längs zur Extrusionsrichtung gleich angenommen.

Zusätzlich ist das Verhalten des Schaumkerns temperaturabhängig. Die Temperaturabhängigkeit des Schaums wird isotrop modelliert. Daraus folgt, dass das Verhalten längs und quer zur Extrusionsrichtung prozentual die gleiche Steifigkeitsänderung mit zunehmender Temperatur erfährt. Dies stellt eine Idealisierung dar, da aufgrund der Schaumstruktur und der Zellwandverhältnisse davon auszugehen ist, dass die Wärmeleitung nicht isotrop ist. Dickere Zellwände und Stellen mit einer hohen Dichte

verlangsamen die Wärmeleitung. Abbildung 4.13a zeigt, dass das temperaturabhängige Verhalten der Änderung des Speichermoduls längs und quer qualitativ ähnlich ist.

Die Anwendung der Zeit-Temperatur-Superposition ermöglicht die Vorhersage und Modellierung der mechanischen und rheologischen Eigenschaften außerhalb der Zeitskala des Experiments [49]. Die resultierende Masterkurve extrapoliert die gemessenen Daten aus der DMA auf Frequenzbereiche, die nicht im Experiment untersucht wurden [24]. Nach Álvarez-Vázquez et al. [50] erfolgt der Prozess der viskoelastischen Modellierung auf Grundlage von experimentellen Daten in vier Schritten. Im ersten Schritt wird die Masterkurve durch Anwendung der Zeit-Temperatur-Verschiebung abgeleitet. Im zweiten Schritt folgt die Abschätzung der Verschiebungsfaktoren in Abhängigkeit der Temperatur. Die Anpassung des ZTV-Modells beispielsweise mit dem WLF-Ansatz und die Ermittlung der damit verbundenen Modellparameter ist Teil von Schritt drei. Im vierten Schritt folgt die Anpassung an ein viskoelastisches Modell. Die resultierende Masterkurve wird beispielsweise mit einem generalisierten Maxwell-Ansatz gefitted. [50]

Im Folgenden sollen die ersten drei Schritte zur viskoelastischen Modellierung durchgeführt werden. Der vierte Schritt ist nicht Teil dieser Arbeit, kann aber beispielsweise mit der Python-Bibliothek *PyVisco* [51] erfolgen. Hiermit lassen sich Prony-Parameter für linear viskoelastische Materialien, ausgehend von DMA-Ergebnissen und Masterkurven, ermitteln [51]. Für den Einsatz der experimentell ermittelten Daten in einem viskoelastischen Materialmodell müssen der Speicher- und Verlustmodul auf geeignete Art in eine zeit- und temperaturabhängige Steifigkeit überführt werden.

5.2 Überprüfung der Anwendbarkeit des ZTV-Prinzips zur Erstellung von Masterkurven

5.2.1 Methodenentwicklung

Aus den in den DMA-Versuchen in Abschnitt 4.3 gemessenen Materialparametern sollen mittels Zeit-Temperatur-Verschiebung Masterkurven generiert werden, die einen größeren Zeitbereich als die Experimente abdecken. Eine Überprüfung der experimentell ermittelten Materialparameter muss zeigen, ob die Anwendbarkeit der ZTV gegeben ist.

5.2 Überprüfung der Anwendbarkeit des ZTV-Prinzips zur Erstellung von Masterkurven

Die Anwendung der ZTV bei komplexen polymeren Materialien mit unterschiedlichen Strukturen und unterschiedlicher Morphologie stellt nach Ljubić et al. [49] eine Herausforderung dar. In ihrer Arbeit werden die Anwendung und die Gültigkeit des ZTV-Prinzips unter anderem für Polymermischungen und Verbundwerkstoffe diskutiert und erfolgreich für vernetzte Polymere wie PUR und Epoxid angewendet.

Nach Weissman und Chartoff [24] gibt es Einschränkungen, die ein Datensatz erfüllen muss, damit die Superposition erfolgreich angewendet werden kann. Dazu zählen, dass benachbarte Kurven genau übereinstimmen müssen und experimentell ermittelte Werte des Verschiebungsfaktors durch eine empirische Gleichung abbildungbar sein sollen. Zudem müssen alle viskoelastischen Funktionen den gleichen Verschiebungsfaktor aufweisen. Wenn die genannten Kriterien nicht erfüllt sind, dann ist das Prinzip der reduzierten Variablen für die ZTV nicht gültig und sollte laut Weissman und Chartoff [24] dementsprechend nicht angewendet werden.

Temperatur-*Sweeps* zeigen die Abhängigkeit des Materialverhaltens von der Temperatur. Diese wurden bereits in Unterabschnitt 4.3.2 zur Darstellung der DMTA-Ergebnisse verwendet.

Ein Kriterium für die Anwendbarkeit des ZTV bietet die Auswertung von Frequenz-*Sweeps*. Frequenz-*Sweeps* sind Darstellungen der viskoelastischen Eigenschaften logarithmisch in der Frequenz. Zur Interpolation zwischen den gemessenen Frequenzwerten wird ein Polynom 2. Grades verwendet. Bei Vorhandensein von viskoelastischem Materialverhalten sollten die Kurven, die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen wurden, die gleiche Form aufweisen. Ein weiteres graphisches Auswertekriterium für die Anwendbarkeit des ZTV bilden der van Gurp-Palmen- und der Wicket-Plot.

Das van Gurp-Palmen-Diagramm stellt den Phasenwinkel in Abhängigkeit zu den Absolutwerten des komplexen Moduls $|E^*|$ aus einem rheologischen Experiment dar. Van Gurp und Palmen [25] konnten zeigen, dass isotherme Frequenzkurven zu einer gemeinsamen Linie verschmelzen, wenn das ZTV-Prinzip gilt. Dies stellt eine Möglichkeit dar, um die Polydiversität von linearen Polymeren zu charakterisieren [52].

Die Auftragung der logarithmierten Werte des Verlustmoduls E'' auf der y -Achse gegen die logarithmierten Werte des Speichermoduls E' auf der x -Achse wird ebenfalls zur visuellen Darstellung der viskoelastischen Eigenschaften von Polymeren verwendet. Der Graph geht auf Argand [53] zurück und wird auch modifizierter Cole-Cole-Plot [54] oder Wicket-Plot genannt.

5 Thermomechanische Materialmodellierung

Bei der Erstellung der Masterkurven wird auf ein bereits bestehendes Auswerteskript *pyDMA* für DMA-Daten von Sessner et al. [55] zurückgegriffen, welches in Python implementiert ist. Die Ausgabegrößen der DMA Artemis 242 E werden konvertiert und eingelesen.

Die einzelnen Frequenz-*Sweeps* werden entlang der Frequenzachse, wie in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt, verschoben. Durch Minimierung der Bogenlänge wird eine möglichst glatte Kurve gefunden, die die Masterkurve bildet.

Bei der Erstellung der Masterkurve können folgende Parameter variiert werden:

- der Temperaturbereich,
- der Frequenzbereich,
- der Modul,
- die vertikale Verschiebung,
- die Referenztemperatur und
- numerische Parameter für die Bestimmung der Materialparameter.

Im Folgenden soll eine Auswertemethode erarbeitet werden, anhand derer die Überprüfung des ZTV-Prinzips und die Wahl der Parameter zur Erstellung der Masterkurve begründet wird.

Auswahl des Frequenz- und Temperaturbereichs

Ausgehend vom untersuchten Frequenzbereich zwischen 0,1 Hz und 50 Hz kann es sinnvoll sein, den Frequenzbereich für die Erstellung der Masterkurve einzuschränken, wenn beispielsweise einzelne Frequenzen ein anderes Verhalten zeigen.

Der Wicket-Plot und der van Gurp-Palmen-Plot werden verwendet um dies graphisch zu untersuchen. Für das Erstellen einer Masterkurve sollen die Kurven, die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen wurden, im Plot eine „glatte“ Kurve bilden.

Auswahl des Moduls und vertikale Verschiebung

Es muss ein Modul als Parameter festgelegt werden, anhand dessen das Fitting der Materialparameter stattfindet. Bei der Auswahl des Moduls kann zwischen dem Speichermodul E' , dem Verlustmodul E'' und dem Verlustfaktor $\tan \delta$ gewählt werden.

5.2 Überprüfung der Anwendbarkeit des ZTV-Prinzips zur Erstellung von Masterkurven

Empfohlen wird, wenn es die Daten zulassen, die Auswertung mittels dem Verlustfaktor durchzuführen, insbesondere wenn eine zusätzliche vertikale Verschiebung angewendet wird [55].

Die WLF-Gleichung wird für Verschiebungen auf Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur verwendet. Das Arrhenius-Gesetz beschreibt die Verschiebung auf Temperaturen unterhalb von T_G . Bei der Erstellung der Masterkurve werden beide Funktionen auf die Ursprungsverschiebung angepasst und die drei Parameter E_a , C_1 und C_2 werden bestimmt.

Die anderen beiden Größen werden dann ausgehend von den ermittelten Verschiebungsfaktoren ebenfalls verschoben. Zusätzlich zur horizontalen Verschiebung kann eine vertikale Verschiebung verwendet werden. Die vertikale Verschiebung wird ebenfalls durch Minimierung der Bogenlänge des verwendeten Modul durchgeführt. Dies ist vor allem dann sinnvoll, wenn das Kriterium für thermorheologisch einfache Materialien nicht erfüllt ist. Im Folgenden wird neben der horizontalen Verschiebung auch die vertikale Verschiebung verwendet.

Die Auswahl erfolgt nach Abgleich der berechneten logarithmischen Frequenzverschiebung nach dem WLF- und Arrhenius-Ansatz mit den initialen Messwerten und durch graphische Auswertung der resultierenden Masterkurven, hinsichtlich eines glatten Kurvenverlaufs der einzelnen isothermen Segmente.

Wahl der Referenztemperatur

Eine Masterkurve ist immer nur für eine Temperatur gültig, die Referenztemperatur. Diese muss für die Berechnung festgelegt werden. Gewählt werden kann diese aus dem untersuchten Temperaturbereich zwischen 30 °C und 150 °C. Die Referenztemperatur wird in der Mitte des untersuchten Temperaturbereichs gewählt, sodass sich Fehler, die durch die Verschiebung entlang der Frequenzachse entstehen nicht in eine Richtung aufsummieren.

Es hat sich in der Literatur bewährt als Referenztemperatur T_G zu verwenden [10]. Für den vorliegenden Temperaturbereich stellt dies gleichzeitig eine gute Wahl dar, da annähernd gleich viele Temperatursegmente zu höheren bzw. niedrigeren Frequenzen verschoben werden. Die Glasübergangstemperatur wird jeweils für die Frequenz von 1 Hz ermittelt und verwendet.

Wahl des Parameterbereichs für WLF- und Arrhenius-Ansatz

Für die im Optimierungsprozess ermittelten Parameter C_1 , C_2 und E_a werden Grenzen festgelegt. Bei Betrachtung der WLF-Gleichung in Gleichung 2.14 wird deutlich, dass es eine Abhängigkeit zwischen C_1 und C_2 gibt, die durch die Differenz von $T - T_{\text{ref}}$ bestimmt wird. Der maximale Temperaturunterschied liegt bei Wahl von $T_{\text{ref}} = T_G$ im untersuchten Temperaturbereich bei 65 °C. Wenn $C_2 \leq T - T_{\text{ref}}$ gilt, wird der logarithmische Verschiebungsfaktor durch C_2 dominiert, da C_1 eine reine Multiplikation mit der Temperaturdifferenz darstellt. Die Parameter C_1 und C_2 können bei der Optimierung in die Grenzen des festgelegten Wertebereichs laufen. Nach Williams et al. [28] und Weissman und Chartoff [24] können für Polymere typische Werte für C_1 und C_2 aus einer Vielzahl an experimentellen Untersuchungen abgeleitet werden. Aufgrund der Größenordnung der von Williams et al. [28] und Weissman und Chartoff [24] genannten Parameter werden im Optimierungsprozess Grenzen für C_1 und C_2 festgelegt. Der Parameter C_1 wird beschränkt auf das Intervall [0, 50] und C_2 auf [0, 150].

5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Variation der Parameter werden exemplarisch an T92.80 ID=07 gezeigt. Anschließend wird das gleiche Vorgehen bei den anderen Schaumdichten angewandt und die Ergebnisse dargestellt.

Abbildung 5.1 zeigt den Frequenz-Sweep für T92.80. Für T92.100 und T92.130 befinden sich die Frequenz-Sweeps im Anhang in Abbildung B.1 und Abbildung B.2. Aufgrund des gemessenen Anstiegs des Speichermoduls sind die Frequenz-Sweeps nicht aufsteigend nach der Temperatur angeordnet. Zur Interpolation zwischen den gemessenen Frequenzwerten wird ein Polynom 2. Grades verwendet. Im Temperaturbereich zwischen 30 °C und ca. 60 °C ist der Speichermodul nahezu konstant über den Frequenzbereich und der Verlustmodul nimmt mit zunehmender Frequenz zwischen 0,1 Hz und 50 Hz ab. Für 60 °C bis 150 °C nimmt der Speichermodul und der Verlustmodul mit zunehmender Frequenz zu. Der Verlustfaktor als Quotient von Speicher- und Verlustmodul verhält sich dementsprechend. Zwischen 30 °C und 60 °C werden durch die Interpolation mit dem Polynom 2. Grades beim Verlustfaktor $\tan \delta$ nicht alle Messpunkte erfasst.

5.2 Überprüfung der Anwendbarkeit des ZTV-Prinzips zur Erstellung von Masterkurven

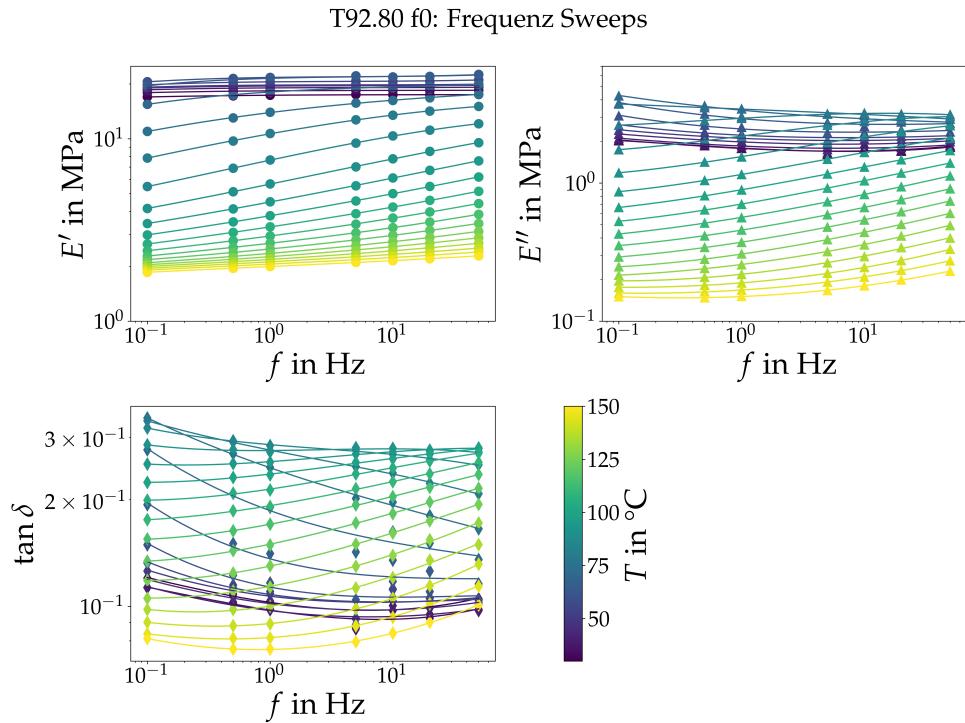


Abb. 5.1: Frequenz-Sweep für T92.80 ID=07 dargestellt für Speichermodul E' , Verlustmodul E'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 150 °C.

Auswahl des Frequenz- und Temperaturbereichs

Abbildung 5.2a zeigt den Wicket-Plot und den van Gurp-Palmen-Plot für T92.80 ID=07. Für T92.80 zeigt der Wicket-Plot eine gekrümmte Kurve. Die resultierende Kurve ist nicht glatt und einige Messpunkte weichen von der Kurvenform ab. Die Ausreißer, die den größten Abstand zur Kurve haben, gehören zur Frequenz 0,1 Hz. Bei niedrigen Temperaturen zwischen 30 °C und ca. 60 °C gibt es eine Ansammlung von mehreren Messpunkten.

Das van Gurph-Palmen-Diagramm in Abbildung 5.2a stellt den Phasenwinkel in Abhängigkeit zu den Absolutwerten des Speichermoduls für T92.80 dar. Die experimentellen Ergebnisse ergeben einen halbkreisbogenähnlichen Verlauf. Nach Van Gurp und Palmen [25] gilt ZTV, wenn gezeigt werden kann, dass isotherme Frequenzkurven zu einer gemeinsamen Linie verschmelzen. Bei Betrachtung des gesamten gemessenen Frequenzspektrums von 0,1 Hz bis 50 Hz gibt es für T92.80 keine Verschmelzung zu einer glatten Kurve, einzelne Messpunkte streuen.

Den Wicket-Plot und den van Gurp-Palmen-Plot für T92.100 ID=03 zeigt Abbildung 5.2b und Abbildung 5.2c für T92.130 ID=09. Bei T92.100 ist die Kurve im Wicket-Plot stärker

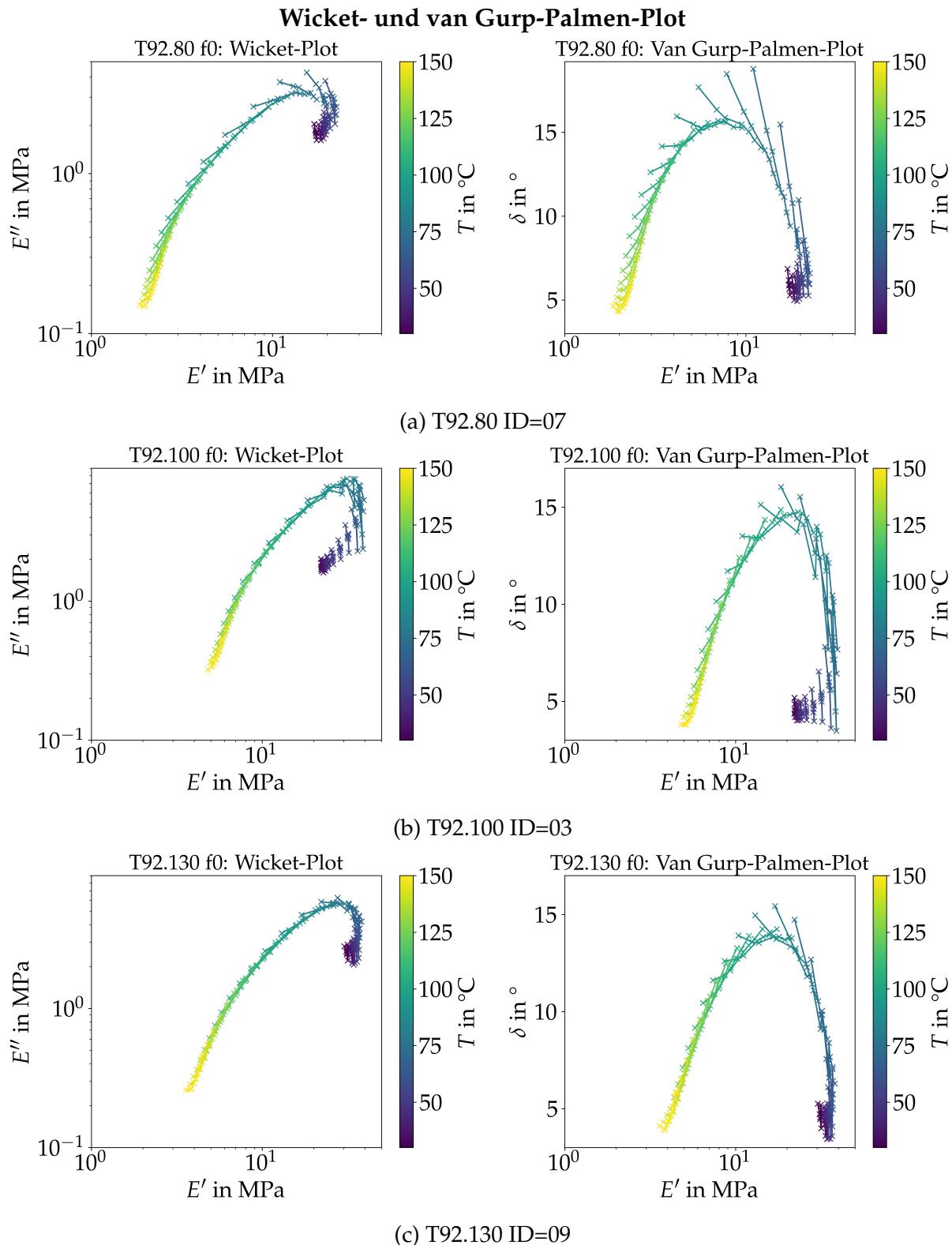


Abb. 5.2: Wicket- und van Gurp-Palmen-Plot für T92.80 ID=09, T92.100 ID=03 und T92.130 ID=09, Ergebnisse dargestellt unter Verwendung aller Frequenzen 0,1 Hz, 0,5 Hz, 1 Hz, 5 Hz, 10 Hz, 20 Hz und 50 Hz im Temperaturbereich von 30 °C bis 150 °C.

5.2 Überprüfung der Anwendbarkeit des ZTV-Prinzips zur Erstellung von Masterkurven

gekrümmt als bei T92.80 und T92.130. Für T92.130 zeigt der Wicket-Plot eine nahezu glatte Kurve, wohingegen im van Gurp-Palmen-Plot die Messwerte der Frequenz 0,1 Hz ebenfalls von der Hauptkurve abweichen.

Eine Filterung der niedrigen Frequenzen liefert die in Abbildung 5.3 dargestellten van Gurp-Palmen-Plots für T92.80. Die Filter werden aufsteigend nummeriert (f1 bis f3) und in der Darstellung in Abbildung 5.3 wird von oben nach unten jeweils eine zusätzliche Frequenz gefiltert. Ohne die Frequenzen 0,5 Hz und 1 Hz liefern sowohl der Wicket- als auch der van Gurp-Palmen-Plot eine ausreichend glatte Kurve, sodass nach Van Gurp und Palmen [25] das ZTV-Prinzip angewendet werden kann. Das zusätzliche Weglassen von 1 Hz führt zu einer marginal glatteren Kurve bei Filter f3, basierend auf vier berücksichtigten Frequenzen. Um möglichst viele Daten als Grundlage für die Erstellung der Masterkurve zu verwenden, wird die Frequenz 1 Hz mitberücksichtigt. Die Erstellung der Masterkurve basiert damit auf Daten der fünf Frequenzen 1 Hz, 5 Hz, 10 Hz, 20 Hz und 50 Hz.

Die Darstellung des Wicket- und van Gurp-Palmen-Plot für die Filterung der Frequenzen für T92.100 ID=03 und T92.130 ID=07 befindet sich im Anhang in Abbildung B.3 für T92.100 und Abbildung B.4 für T92.130. Für T92.100 und T92.130 wird ebenfalls der Filter f2 gewählt, das heißt die Messdaten bei den Frequenzen 0,1 Hz und 0,5 Hz werden nicht berücksichtigt. Bei T92.100 ist für Filter f1 bis f3 im van Gurp-Palmen-Plot zu erkennen, dass die Frequenz 5 Hz von der Hauptkurve abweicht. Das Filtern von 0,1 Hz und 5 Hz für T92.100 führt zu numerischen Instabilitäten für das Erstellen der Masterkurve, sodass die Messwerte bei 5 Hz im weiteren mitberücksichtigt werden.

Die logarithmische Frequenzverschiebung $\log(a_T)$ gibt eine Aussage über die Richtung der Verschiebung relativ zur Referenztemperatur. Positive Werte von $\log(a_T)$ sorgen für eine Verschiebung zu höheren Frequenzen und negative Werte von $\log(a_T)$ für Verschiebungen in einen niedrigeren Frequenzbereich. Die Frequenzverschiebung für T92.80 ist in Abbildung 5.4a dargestellt.

Bei Berücksichtigung des vollständigen Temperaturbereichs zwischen 30 °C und 150 °C ist $\log(a_T)$ zwischen 30 °C und 60 °C nahezu konstant. Ein konstanter Wert von $\log(a_T)$ bei unterschiedlichen Temperaturen zeigt, dass die gemessenen Materialparameter keine Frequenzabhängigkeit aufweisen. Das ZTV-Prinzip lässt sich in diesem Temperaturbereich nicht anwenden. Die isothermen Segmente würden ausgehend von der Referenztemperatur bei gleichem horizontalen Verschiebungsfaktor auf den gleichen Frequenzbereich verschoben.

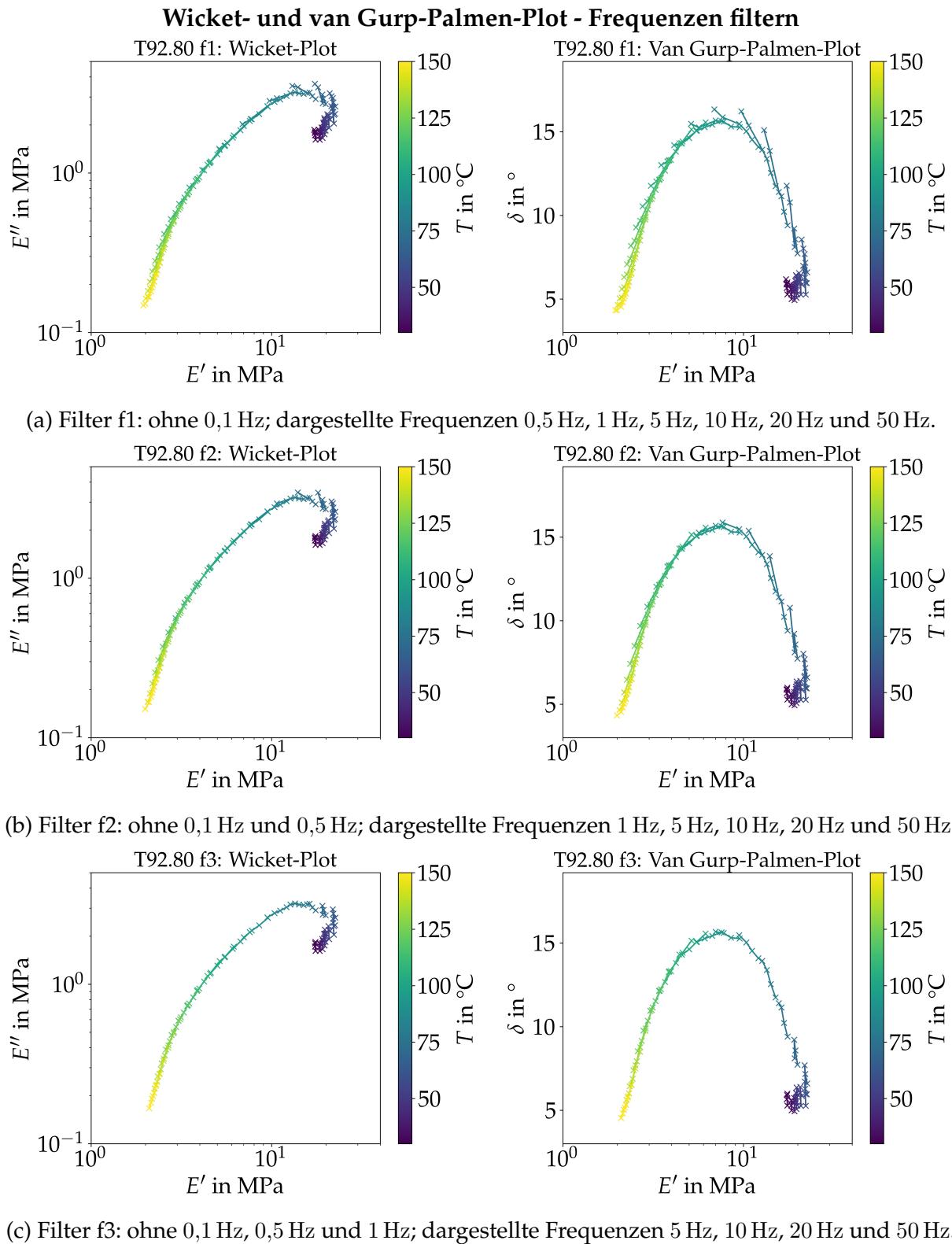


Abb. 5.3: Wicket- und van Gurp-Palmen-Plot für T92.80 ID=07, Ergebnisse dargestellt mit Filterung einzelner Frequenzen (von oben nach unten jeweils eine zusätzliche Frequenz gefiltert) für den Temperaturbereich zwischen 30 °C und 150 °C.

5.2 Überprüfung der Anwendbarkeit des ZTV-Prinzips zur Erstellung von Masterkurven

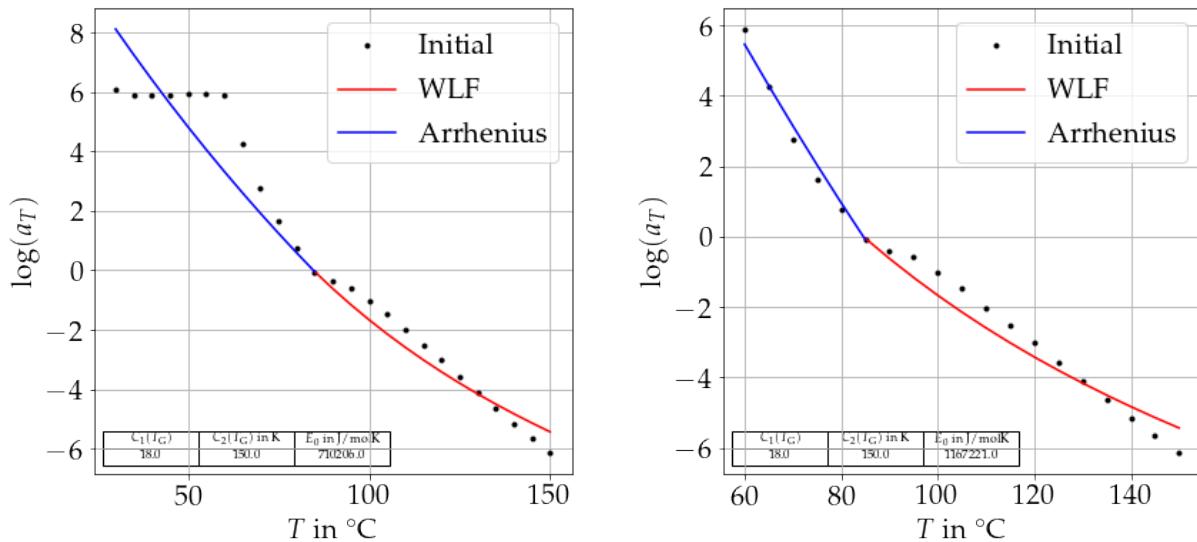


Abb. 5.4: Logarithmischer Verschiebungsfaktor a_T in Abhängigkeit der Temperatur für T92.80 ID=07 basierend auf Verlustfaktor $\tan \delta$ ermittelt, gefüttet mit WLF- und Arrhenius-Ansatz.

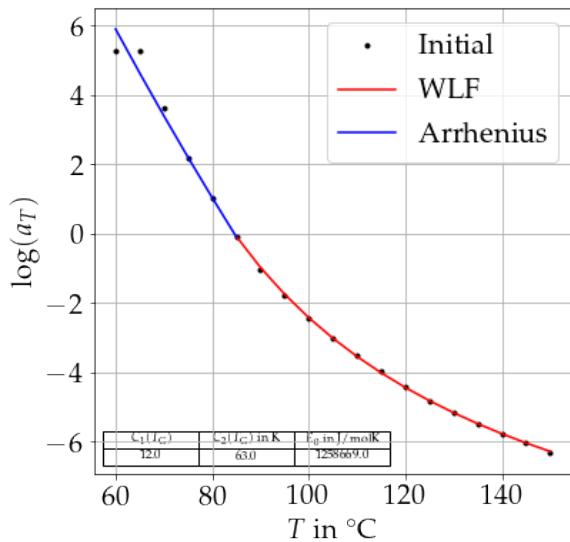
Dass die ermittelten Materialparameter für Temperaturen unterhalb von 60 °C für T92.80 frequenzunabhängig sind, zeigt sich auch im Frequenz-Sweep in Abbildung 5.1 an der Geraden des Speichermoduls bei niedrigen Temperaturen.

Es kann gezeigt werden, dass die Temperatur bei der das Maximum des Speichermoduls auftritt, hier definiert als T_{split} , für die vorliegenden Materialdaten eine untere Schranke für die Anwendbarkeit der ZTV darstellt. Oberhalb von T_{split} weist das Material eine Frequenzabhängigkeit auf. Analog zu T_G wird T_{split} bei 1 Hz ermittelt. Ausgehend von T_{split} wird die nächstgelegene Temperatur unterhalb oder oberhalb gewählt (5 °C-Schritte zwischen 30 °C und 150 °C), bei der sich $\log(a_T)$ bei zwei aufeinanderfolgenden Temperaturen unterscheidet. Für T92.80 (ID=07) liegt T_{split} bei 62,71 °C und bei T92.130 (ID=09) bei 56,45 °C. In beiden Fällen wird der Temperaturbereich von 60 °C bis 150 °C zur Anwendung des ZTV-Prinzips gewählt. Bei T92.100 (ID=03) ist $T_{\text{split}} = 70,04$ °C. Der Verschiebungsfaktor $\log(a_T)$ liefert für 70 °C und 75 °C den gleichen Wert, folglich wird das ZTV-Prinzip ausschließlich bei Temperaturen oberhalb von 75 °C angewendet.

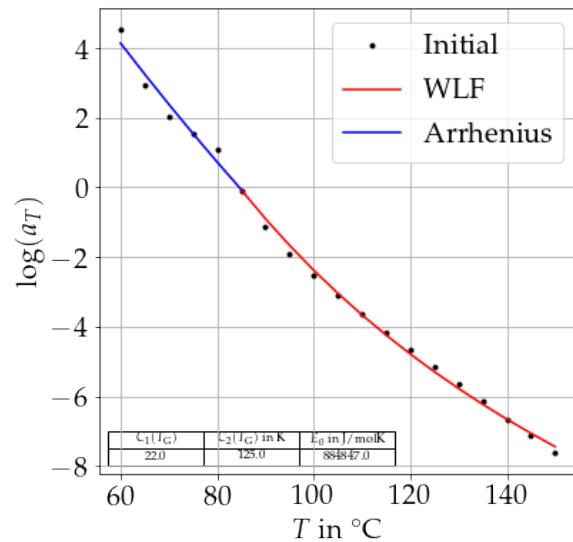
Auswahl des Moduls

Die logarithmische Frequenzverschiebung ist in Abbildung 5.4b basierend auf dem Verlustfaktor $\tan \delta$ und in Abbildung 5.5 für den Speicher- und Verlustmodul exemplarisch für T92.80 abgebildet.

Bei Verwendung des Verlustfaktors und des Speichermoduls liegt $\log(a_T)$ zwischen -6 und 6 und bei Verwendung des Verlustmoduls zwischen -8 und 4 . Bei Verwendung des Speichermoduls und des Verlustmoduls werden die initialen Werte über den Arrhenius-Ansatz und die WLF-Gleichung sehr gut approximiert. Beim Speichermodul ist der Verschiebungsfaktor bei 60°C und 65°C gleich groß, was die weitere Einschränkung des Temperaturbereichs auf Temperaturen oberhalb von 65°C für die Anwendung des ZTV zur Folge hätte. Der Verlustfaktor als Parameter liefert im Temperaturbereich zwischen 85°C und 150°C , bei Approximation mit der WLF-Gleichung, Abweichungen um bis zu ca. 15% . In Tabelle 5.1 sind die ermittelten Materialparameter C_1 , C_2 und E_a für die unterschiedlichen Moduln dargestellt. Bei Verwendung des Verlustfaktors läuft C_2 in die definierte Grenze von 150 .



(a) Ermittelt basierend auf Speichermodul E'



(b) Ermittelt basierend auf Verlustmodul E''

Abb. 5.5: Logarithmischer Verschiebungsfaktor a_T in Abhängigkeit der Temperatur für T92.80 ID=07 und eingeschränkter Temperaturbereich von 60°C bis 150°C , gefüttet mit WLF-und Arrhenius-Ansatz.

Abbildung 5.6 zeigt ausgehend von der Wahl des Verlustfaktors die resultierenden verschobenen isothermen Segmente mittels der in Tabelle 5.1 dargestellten Materialparameter für die Verschiebung. Für den Speichermodul und den Verlustmodul findet sich

5.2 Überprüfung der Anwendbarkeit des ZTV-Prinzips zur Erstellung von Masterkurven

Tab. 5.1: Gefittete Materialparameter C_1 , C_2 und E_a der WLF- und Arrhenius-Gleichung für Masterkurve basierend auf Speichermodul, Verlustmodul und Verlustfaktor für T92.80 ID=07.

Material	Probe	Modul	C_1	C_2	E_a
T92.80	ID=07	$\tan \delta$	18	150	1167221
		E'	12	63	1258669
		E''	22	125	884847

die Darstellung der Masterkurven zur besseren Übersicht im Anhang in Abbildung B.5 und Abbildung B.6.

Bei allen drei Modulen wird der Speichermodul anhand einer glatten Kurve abgebildet. Bei Verwendung des Speichermoduls als Parameter gibt es beim Verlustmodul und Verlustfaktor eine horizontale Überlagerung der Kurven bei den Temperaturen 60 °C und 65 °C. Grund dafür ist, dass der Verschiebungsfaktor bei diesen beiden Temperaturen den gleichen Wert aufweist. Die Überlagerung isothermer Kurvensegmente bei hohen Temperaturen zwischen 125 °C und 150 °C ist bei Verwendung des Verlustmoduls und -faktors weniger ausgeprägt. Bei Verwendung des Verlustmoduls als Parameter bilden die Kurvensegmente der Temperaturen 60 °C bis 80 °C keine glatte Kurve.

Die graphische Auswertung ergibt die Verwendung des Verlustfaktors $\tan \delta$ als Parameter für die Erstellung der Masterkurve, anhand derer die Bogenlänge minimiert wird und die logarithmischen Verschiebungsfaktoren im Folgenden bestimmt werden.

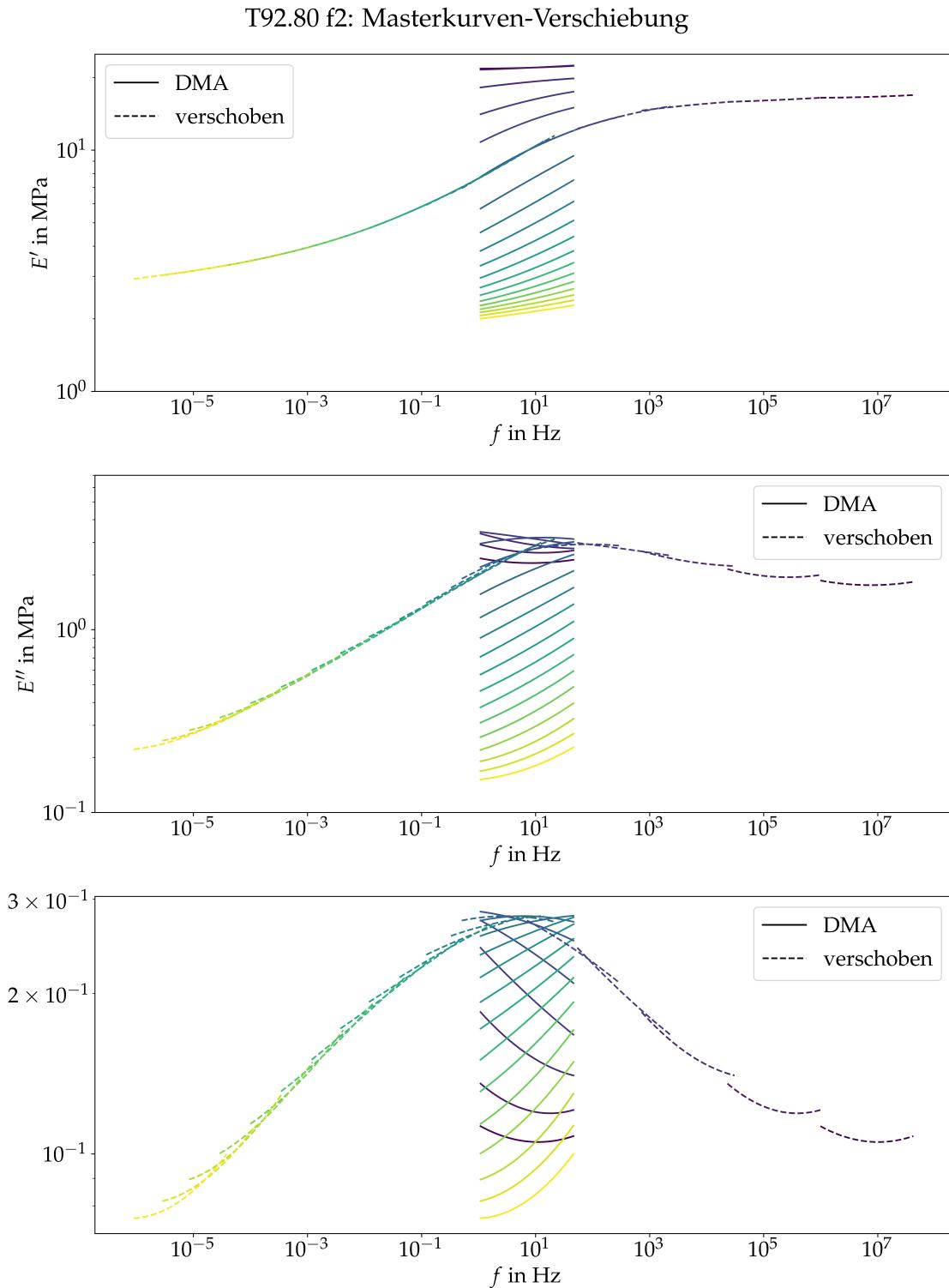


Abb. 5.6: Masterkurven für Speichermodul E' , Verlustmodul E'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ durch ZTV für T92.80 basierend auf Verlustfaktor $\tan \delta$ und ausgehend von Temperaturbereich zwischen 60 °C bis 150 °C, Frequenzbereich 1 Hz bis 50 Hz, $T_{\text{ref}} = T_G = 84,59$ °C.

5.3 Masterkurven

Ausgehend von den Vorüberlegungen in Abschnitt 5.2 werden Masterkurven für die drei verschiedenen Schaumdichten erstellt. Verwendet werden die DMTA-Versuchsergebnisse der ungefüllten Probekörper (T92.80 ID=07, T92.100 ID=03 und T92.130 ID=09). Zusätzlich werde diese Masterkurven mit denen der randgefüllten Probekörper mit Feinspachtel (T92.80 ID=09, T92.100 ID=04 und T92.130 ID=16) verglichen.

Für die drei verschiedenen Schaumdichten der ungefüllten Probekörper ergeben sich die in Tabelle 5.2 dargestellten gefitteten Materialparameter C_1 , C_2 und E_a für die WLF-Gleichung und den Arrhenius-Ansatz.

Tab. 5.2: Gefittete Materialparameter C_1 , C_2 und E_a der WLF- und Arrehnius-Gleichung für T92.80 ID=07, T92.100 ID=03 und T92.130 ID=09 jeweils für Frequenzfilterung f2 und angegebene Referenztemperatur.

Material	Probe	T_{ref}	C_1	C_2	E_a
T92.80	ID=07	84,59 °C	17,9047	150	1167400, 9025
T92.100	ID=03	88,20 °C	18,8019	150	1643407, 6080
T92.130	ID=09	86,03 °C	15,4492	150	1282023, 2193

Abbildung 5.7 zeigt die resultierenden Masterkurven bei Verwendung des gefilterten Frequenzbereichs f2 und dem eingeschränkten Temperaturbereich zwischen T_{split} , was der Temperatur beim maximal ermittelten Speichermodul entspricht, und 150 °C. Mit Symbolen ist jeweils die resultierende gefittete Masterkurve für den Speichermodul E' , den Verlustmodul E'' und den Verlustfaktor $\tan \delta$ gekennzeichnet und die darunterliegenden schwarzen Kurven sind die experimentell ermittelten verschobenen Daten.

Für T92.80 werden die Materialparameter auf Frequenzen zwischen $9,0 \cdot 10^{-7}$ Hz und $4,2 \cdot 10^7$ Hz erweitert. Für T92.100 wird das viskoelastische Verhalten mit der Masterkurve im Frequenzbereich zwischen $3,37 \cdot 10^{-6}$ Hz und $1,2 \cdot 10^6$ Hz abgebildet. Auf Frequenzen zwischen $4,48 \cdot 10^{-6}$ Hz und $8,2 \cdot 10^6$ Hz werden die Materialparameter für T92.130 erweitert.

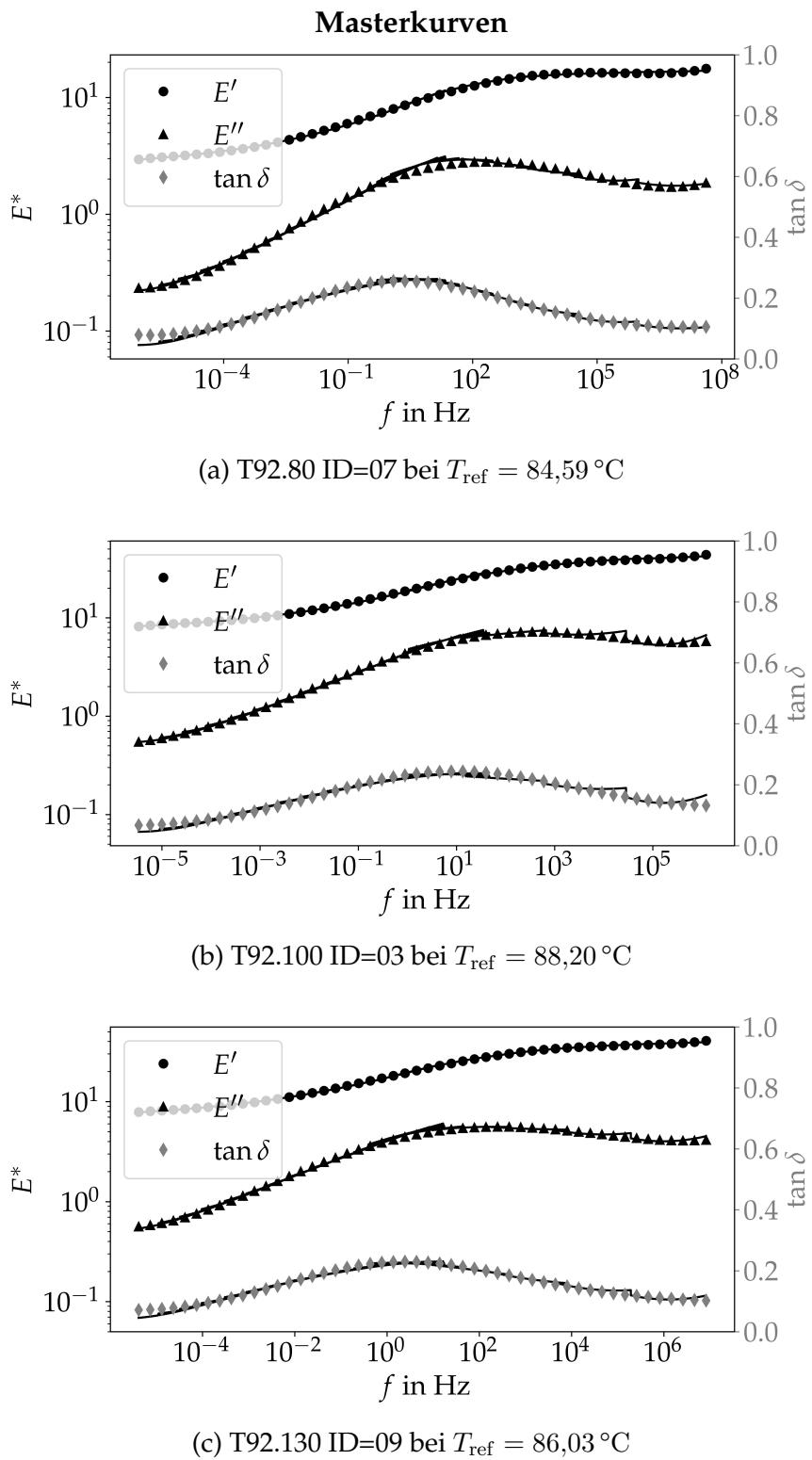


Abb. 5.7: Masterkurven für T92.80 ID=07, T92.100 ID=03 und T92.130 ID=09 mit $T_{\text{ref}} = T_G$ und gefiltertem Frequenzbereich f2. Mit Symbolen ist jeweils die resultierende gefittete Masterkurve für den Speichermodul E' , den Verlustmodul E'' und den Verlustfaktor $\tan \delta$ gekennzeichnet und die darunterliegenden schwarzen Kurven sind die experimentell ermittelten verschobenen Daten.

Eine gemeinsame Darstellung der Masterkurven des Speicher- und Verlustmoduls sowie des Verlustfaktors für alle Schaumdichten befindet sich in Abbildung 5.8. Der Verlauf des Speichermoduls bei T92.100 und T92.130 ist nahezu identisch. T92.80 hat eine geringere Steifigkeit, das frequenzabhängige Verhalten ist ähnlich. Bei niedrigen Frequenzen ist der Speichermodul am geringsten und steigt dann mit zunehmender Frequenz bis ca. 10^3 Hz steil an. Anschließend folgt ein Plateau bei T92.80 bis ca. 10^7 Hz und bei höherer Frequenz erneut ein Anstieg. Bei T92.100 und T92.130 ist das Plateau nicht so stark ausgeprägt, stattdessen steigt der Speichermodul mit geringer Steigung bei zunehmender Frequenz an. Der Verlustmodul ist bei T92.100 und T92.130 größer als bei T92.80. Zwischen 10^{-5} Hz und 10^{-1} Hz liegen die Masterkurven von T92.100 und T92.130 aufeinander. Bei höheren Frequenzen liegt der Verlustmodul von T92.100 höher als bei T92.130.

Bei der Erstellung der Masterkurven wird der Temperaturbereich zwischen 30°C und T_{split} nicht berücksichtigt, da in diesem Bereich die Voraussetzungen für ZTV nicht erfüllt sind. T92.100 und T92.130 unterscheiden sich bei der DMTA im Temperaturbereich zwischen 30°C und 70°C . Bei T92.100 ist die Steifigkeit bei Beginn der Messung niedriger, steigt dann infolge der Steifigkeitszunahme mit höherer Temperatur auf das Niveau von T92.130. Oberhalb von 70°C weisen die Materialien aufgrund der zunehmenden Steifigkeitsabnahme ein ähnliches Verhalten auf, welches nun in den resultierenden Masterkurven abgebildet wird. In den ermittelten Masterkurven zeigt sich, dass eine anschließende Extrapolation der Daten für den niedrigen Temperaturbereich, das heißt bei hohen Frequenzen, aufgrund des beobachteten ansteigenden Kurvenverlaufs in diesem Bereich nicht sinnvoll möglich ist, da kein bekannter physikalischer Zusammenhang angewendet werden kann.

Für die randgefüllten Probekörper mit Feinspachtel findet sich analog zu Abbildung 5.8 im Anhang in Abbildung B.9 die Darstellung der resultierenden Masterkurven für die drei verschiedenen Schaumdichten. T92.100 hat über den ermittelten Frequenzbereich eine höhere Steifigkeit als T92.130. Analog zur ungefüllten Probe ist die Steifigkeit bei T92.80 am geringsten.

Einen normierten Vergleich des Speichermoduls für die gefüllten und ungefüllten Probekörper zeigt Abbildung 5.9. Die Masterkurve wird auf den Speichermodul bei $T_{\min} = T_{\text{split}}$ normiert, was dem maximalen Speichermodul E'_{\max} in den Experimenten entspricht und in der Masterkurve dem Randwert mit der höchsten Frequenz zugeordnet ist. Hier ist der Wert folglich eins. Mit abnehmender Frequenz sinkt der Wert des

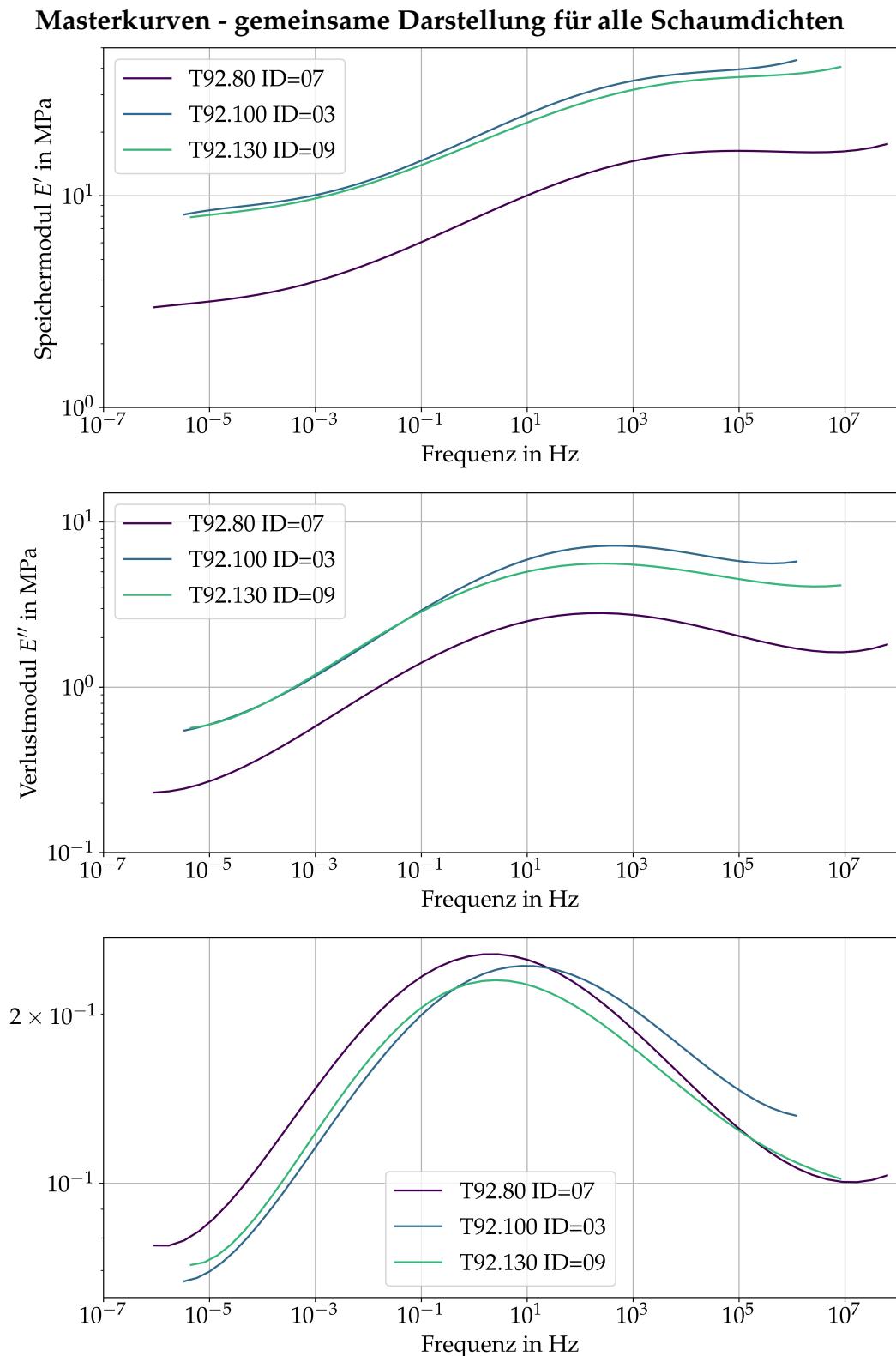


Abb. 5.8: Gemeinsame Darstellung der Masterkurven des Speicher- und Verlustmoduls sowie Verlustfaktors für T92.80 ID=07, T92.100 ID=03 und T92.130 ID=09 für $T_{\text{ref}} = T_G$.

Speichermoduls. Der Vergleich der randgefüllten mit den nicht gefüllten Proben zeigt, dass die Probekörper einer Kategorie im Frequenzbereich zwischen 10^{-4} Hz bis 10^4 Hz das gleiche zeitabhängige Verhalten aufweisen. Absolut gesehen ist die Steifigkeit der randgefüllten Proben bei gleicher Dichte höher als diejenige der ungefüllten Proben. Die Frequenz- bzw. Zeitabhängigkeit ist demnach unabhängig von der Dichte des Schaummaterials. Die zeitabhängigen Vorgänge im Material werden maßgeblich durch den Grundwerkstoff PET und dessen Molekülstruktur bestimmt.

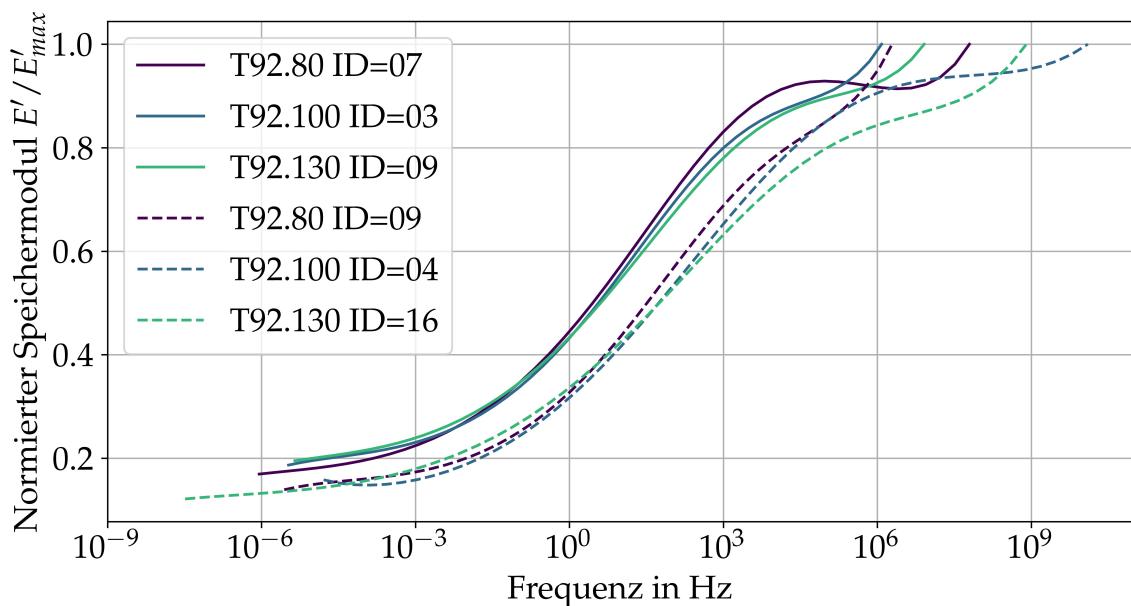


Abb. 5.9: Normierte Darstellung der Masterkurven des Speichermoduls auf E'_{\max} bei $T_{\min} = T_{\text{split}}$ für T92.80 ID=07, ID=09, T92.100 ID=03, ID=04 und T92.130 ID=09, ID=16.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Fragestellung, wie die Zeit, Temperatur, Richtung und Dichte das mechanische Verhalten eines geschlossenzelligen PET-Strukturschaumstoffs beeinflussen, untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der thermoplastische Strukturschaumstoff AIREX® T92 der Firma 3A COMPOSITES untersucht. Es wurden drei verschiedene Schaumdichten charakterisiert. Die Materialien mit den Bezeichnungen T92.80 mit $\rho \approx 85 \text{ kg m}^{-3}$, T92.100 mit $\rho \approx 100 \text{ kg m}^{-3}$ und T92.130 mit $\rho \approx 135 \text{ kg m}^{-3}$ wurden mittels der DMA Artemis 242 E der Firma NETZSCH im Druckmodus untersucht.

Die Recherche zum Stand der Forschung des thermomechanischen Verhaltens von PET-Strukturschaumstoffen zeigte Arbeiten, die die Schaummorphologie und das Kompressions- und Scherverhalten von polymeren Strukturschaumstoffen untersucht haben. Bei AIREX® T92 hat die prozessbedingte Zellmorphologie durch die Herstellung im Strangschaumextrusionsverfahren starke Auswirkungen auf die Anisotropie und das mechanische Verhalten [35]. Kompressions- und Scherversuche zeigten, dass es eine starke Abnahme der Steifigkeit und Festigkeit mit zunehmender Temperatur gibt, vor allem bei Überschreiten der Glasübergangstemperatur. Die größten Einflüsse auf das Materialverhalten hatten die Temperatur und die Dichte des Strukturschaumstoffs. Des Weiteren wurden experimentelle Arbeiten zur Durchführung von DMA-Untersuchungen an polymeren Schäumen analysiert. Die DMA-Versuche im Kompressionsmodus an PET-Schaum [34] und an PUR-Schaum [43] zeigten im Bereich unterhalb der Glasübergangstemperatur einen Anstieg des Speichermoduls mit zunehmender Temperatur, während im Zweipunkt-Biege-Modus der Speichermodul bei Temperaturerhöhung kontinuierlich abfiel [40]. Aus dem aktuellen Stand der Forschung wurde eine Forschungslücke bei der Verfügbarkeit von temperatur- und zeitabhängigen

6 Zusammenfassung und Ausblick

Materialparametern zur Beschreibung des PET-Strukturschaumverhaltens abgeleitet, welche mithilfe der Durchführung und Auswertung experimenteller Charakterisierungsversuche im Rahmen dieser Arbeit geschlossen werden sollte.

Die experimentelle Charakterisierung wurde in zwei Versuchsreihen aufgeteilt. Zunächst wurden Vorversuche durchgeführt, bei denen das temperaturabhängige Verhalten bei konstanter Frequenz charakterisiert wurde. Bei den dynamischen Tests wurde ein Anstieg des Speichermoduls mit zunehmender Temperatur unterhalb von T_G gemessen. Oberhalb von T_G zeigten die Materialien einen starken Abfall des Speichermoduls. Das Verhalten quer zur Extrusionsrichtung zeigte eine um 77 % geringere Steifigkeit als längs zur Extrusionsrichtung. In Extrusionsrichtung sind die Schaumzellen verlängert und die Monomerketten sind ausgerichtet, sodass sich der Schaumkern transversal isotrop verhielt. Das Änderungsverhalten der Steifigkeit in Abhängigkeit der Temperatur wies quer und längs zur Extrusionsrichtung eine hohe Übereinstimmung auf.

Die Vorversuche haben gezeigt, dass zylindrische Probekörper mit den Abmessungen $h = 3 \text{ mm}$ und $d = 7,5 \text{ mm}$ eine sinnvolle Probegröße darstellen, um bei geeigneter Wahl der Kräfte im linear-elastischen Materialbereich zu testen. Mittels *Stress Sweeps* wurden die statischen und dynamischen Kraftanteile sowie die Amplituden für die DMTA ermittelt. Die Vorversuche haben gezeigt, dass die Wahl einer kleinen konstanten statischen Kraft zwischen 1,5 N (T92.80) und 3 N (T92.130) mit Proportionalitätsfaktor 1,3 in Verbindung mit einer Amplitude zwischen 10 μm (T92.100) und 19 μm (T92.80) Tests im linear-elastischen Bereich ermöglicht. Eine Heizrate von 1 K min^{-1} und Haltezeiten von 15 min zwischen isothermen Messsegmenten für die DMTA wurden in den Vorversuchen bestätigt.

Ausgehend von den Erkenntnissen der Vorversuche fanden in der zweiten Versuchsreihe DMTA-Versuche zur Charakterisierung des temperatur- und frequenzabhängigen Verhaltens statt. Das thermomechanische Verhalten wurde im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 150 °C (Messung alle 5 K) sowie im Frequenzbereich zwischen 0,1 Hz und 50 Hz bei sieben verschiedenen Frequenzen untersucht. Ein Vergleich der ermittelten Steifigkeitswerte bei den drei unterschiedlichen Schäumen lieferte die höchste Steifigkeit bei T92.100, gefolgt von T92.130 und T92.80. Ein ähnliches Verhalten zeigte sich bei der Glasübergangstemperatur, welche bei T92.80 am niedrigsten ist, gefolgt von T92.130 und T92.100. Ein möglicher Grund dafür ist die unterschiedliche Zellstruktur bei T92.100, welche im Vergleich zu T92.80 und T92.130 dickere Zellwände aufweist.

Zusätzlich dazu fanden weitere Untersuchungen statt, deren Ziel die Analyse verschiedener Einflüsse der Schaumstruktur wie Oberflächeneffekte, Orientierungseffekte infolge der Extrusion oder die Ausdehnung des verbleibenden Treibmittel und ihre Auswirkungen auf den beobachteten Steifigkeitsanstieg war.

Zur Untersuchung der Diffusion und des Vorhandenseins von Treibmitteln aus dem Herstellungsprozess, die unter Temperatureinfluss zu einem zusätzlichen Druckanteil in den Schaumzellen führen können, wurden in einer Versuchsreihe zyklische Tests und Tests an getemperten Probekörpern durchgeführt. Eine überschlägige Berechnung des Druckanteils infolge einer Temperaturerhöhung über das Gesetz von Amontons führte zu Steifigkeitswerten, die geringer als der beobachtete Steifigkeitsanstieg waren.

Da der Anstieg des Speichermoduls unterhalb von T_G auch mit dem Kollabieren von Zellstrukturen in Verbindung gebracht wird, wurden zusätzliche Proben präpariert, die im Randbereich der Kontaktfläche gefüllt sind. Die Untersuchung erfolgte ebenfalls mittels DMTA. Die Versuche bei T92.80 und T92.100 zeigten bei den Proben mit gefülltem Randbereich aus Feinspachtel einen Anstieg des Speichermoduls mit zunehmender Temperatur unterhalb von T_G . Für T92.130 fiel der Speichermodul mit zunehmender Temperatur im untersuchten Bereich zwischen 30 °C und 150 °C ab.

Die ermittelten Versuchsdaten wurden in ein thermoviskoelastisches Materialmodell überführt. Durch Überprüfung der Anwendbarkeit des ZTV-Prinzips wurden Parameter ermittelt, die eine Umwandlung des temperaturabhängigen Verhaltens in ein frequenz- und zeitabhängiges Verhalten ermöglichen. Bei Temperaturen, bei denen ein Steifigkeitsanstieg mit zunehmender Temperatur beobachtet wurde, konnte keine Frequenzabhängigkeit festgestellt werden und das ZTV-Prinzip nicht angewandt werden. Der experimentell betrachtete Temperatur- und Frequenzbereich wurde für die Modellierung eingeschränkt. Der Temperaturbereich zwischen 60 °C (T92.80, T92.130) bzw. 70 °C (T92.100) und 150 °C wurde für die Anwendung der Zeit-Temperatur-Verschiebung berücksichtigt, sowie die Frequenzen 1 Hz, 5 Hz, 10 Hz, 20 Hz und 50 Hz verwendet. Es wurden Masterkurven für $T_{ref} = T_G$ für die drei verschiedenen Schaumdichten mittels Arrhenius- und WLF-Ansatz erstellt.

Ein Vergleich der ermittelten Masterkurven für die randgefüllten und ungefüllten Probekörper zeigte in einer normierten Darstellung, für den betrachteten Temperaturbereich, dass die Zeitabhängigkeit des Materialverhaltens unabhängig von der Dichte des Schaummaterials ist.

6.2 Ausblick

Aufgrund der technischen Parameter der DMA Artemis 242 E und infolge der geringen Messkräfte wurden die Charakterisierungsversuche an sehr kleinen Probekörpern durchgeführt. Es stellt sich die Frage, inwieweit die Probengröße, aufgrund der Materialanisotropie und den unterschiedlichen Zelltypen (Strangrand- und Strangvolumenzellen), das Materialverhalten des Schaums repräsentativ abbildet. Je kleiner die Probe ist, desto größer ist der Einfluss der offenporigen Schnittflächen auf das Verhalten der Gesamtstruktur. Des Weiteren wurden keine Probekörper aus den verschweißten Bereichen der Platten entnommen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nicht überprüft wie groß ein repräsentatives Volumen für die Schaumstruktur von AIREX® T92 sein muss. In nachfolgenden Arbeiten sollte daher eine Parameterstudie durchgeführt werden, um die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Geometrien zu untersuchen.

Es wurden verschiedene Einflüsse der Schaumstruktur wie Oberflächeneffekte, Orientierungseffekte infolge der Extrusion oder die Ausdehnung des verbleibenden Treibmittels und ihre Auswirkungen auf den beobachteten Steifigkeitsanstieg untersucht. Eine eindeutige phänomenologische Zuordnung war nicht möglich. Es besteht weiterer Forschungsbedarf, um herauszufinden, welche Phänomene den Anstieg des Speichermoduls unterhalb von T_G beeinflussen. Ausblickend könnte die experimentelle Charakterisierung durch DSC-Messungen erweitert werden, um mögliche Umwandlungsprozesse wie Kristallisation im betrachteten Temperaturbereich zu detektieren. Da das Verhalten des Schaumkerns primär durch den Grundwerkstoff der Matrix (PET) beeinflusst wird, kann eine zusätzliche Charakterisierung des zeit- und temperaturabhängigen Verhaltens von PET in Betracht gezogen werden.

Die Anwendbarkeit des ZTV-Prinzips war im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 60 °C (T92.80 und T92.130) bzw. 70 °C (T92.100) aufgrund einer fehlenden Frequenzabhängigkeit der Materialdaten nicht möglich. Eine geeignete Berücksichtigung dieses Temperaturbereichs für die Materialmodellierung kann Inhalt weiterer Untersuchungen sein.

Für die Anwendung der ermittelten Masterkurven bei der Implementierung eines transversalisotropen viskoelastischen Materialmodells zum Einsatz in der Simulation müssen die ermittelten Materialdaten im nächsten Schritt mithilfe eines rheologischen Modells gefittet werden. Dies kann beispielsweise über ein generalisiertes Maxwell-Modell in Form einer Prony-Serie geschehen.

Anhang A.

DMTA-Versuche

Dieser Abschnitt des Anhangs beinhaltet Zusatzmaterial zu den durchgeführten DMTA-Versuchen. In Abschnitt A.1 liefern Tabelle A.1, Tabelle A.2 und Tabelle A.3 eine Übersicht über die verwendeten Proben von AIREX® T92 in den Charakterisierungsversuchen für die drei verschiedenen Dichten.

Die Ergebnisse der dynamischen Messung bei T92.100 ID=02 befinden sich in Abbildung A.1. Der Verlustfaktor bei ID=02 zeigt zwei Peaks. Ein erstes Maximum bei 55,7 °C und $\tan \delta = 0,11$ und ein zweites bei 98,4 °C und $\tan \delta = 0,26$.

A.1 Probekörper

Tab. A.1: Übersicht Proben von AIREX® T92.80

ID	Orientierung	Höhe in mm	Durchmesser in mm	Besonderheiten	Versuch
01	längs	5,93	12,0		<i>stress sweep</i>
02	längs	6	12,0		<i>stress sweep</i>
03	längs	5,7	12,0		<i>dynamic</i>
04	längs	5,75	12,0		<i>dynamic</i>
05	längs	5,95	12,0		<i>dynamic</i>
06	längs	3,2	7,5		<i>stress sweep</i>
07	längs	3,2	7,5		DMTA
08	längs	3,35	7,5	10 h bei 150 °C	DMTA zyklisch
09	längs	5,2	12,0	gefüllt mit Feinspachtel	DMTA

Tab. A.2: Übersicht Proben von AIREX® T92.100

ID	Orientierung	Höhe in mm	Durchmesser in mm	Besonderheiten	Versuch
01	längs	3,35	7,6		<i>stress sweep</i>
02	längs	3,4	7,6		<i>dynamic</i>
03	längs	3,25	7,5		DMTA
04	längs	6,5	7,5	gefüllt mit Feinspachtel	DMTA

Tab. A.3: Übersicht Proben von AIREX® T92.130

ID	Orientierung	Höhe in mm	Durchmesser in mm	Besonderheiten	Versuch
01	längs	5,87	12,0		<i>dynamic</i>
02	längs	5,99	12,0		<i>dynamic</i>
03	längs	6,0	12,0		<i>stress sweep</i>
04	längs	6,05	12,0		TMA
05	längs	5,75	12,0		<i>dynamic</i>
06	längs	3,1	7,65		<i>dynamic</i>
07	längs	3,0	7,5		<i>stress sweep</i>
08	längs	3,2	7,5		<i>stress sweep</i>
09	längs	3,05	7,5		DMTA
10	längs	3,0	7,5		<i>dynamic</i>
11	quer	3,15	7,5		<i>dynamic</i>
12	längs	3,0	7,6	8 h bei 150 °C	DMTA zyklisch
13	längs	6,5	12,0	gefüllt mit Feinspachtel	<i>dynamic</i>
14	längs	6,4	7,5	gefüllt mit Feinspachtel gefüllt	<i>dynamic</i>
15	längs	5,75	12,0	mit Feinspachtel ohne Haltezeit	DMTA zyklisch
16	längs	6,45	7,5	gefüllt mit Feinspachtel gefüllt	DMTA
17	längs	6,65	7,4	mit 2K-Klebstoff 24 h bei 150 °C	DMTA zyklisch
18	längs	3,2	8,6	getempert	DMTA

A.2 Versuchsergebnisse

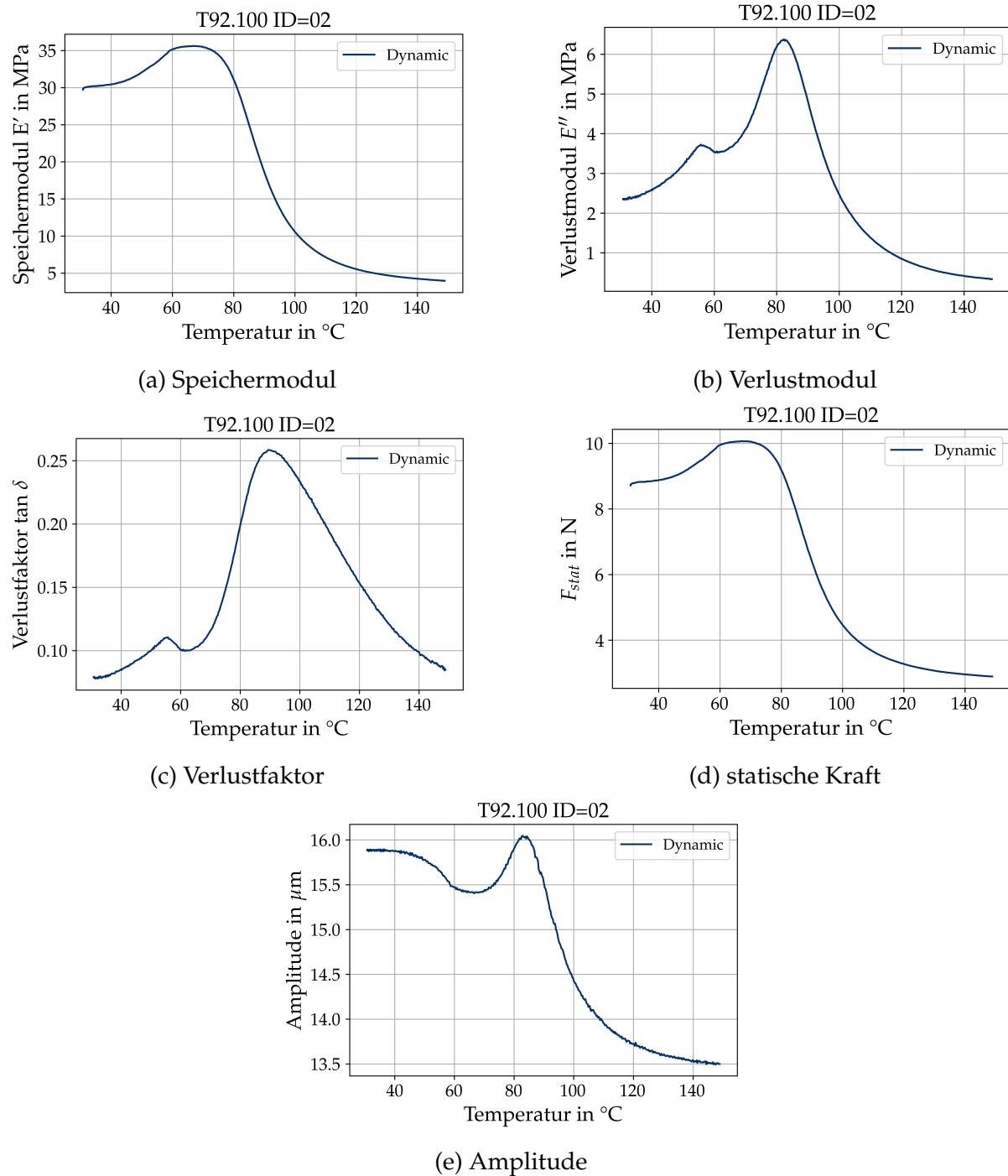


Abb. A.1: Versuchsergebnisse des dynamischen Tests bei T92.100 ID=02.

Anhang B.

Erstellen von Masterkurven mittels ZTV

Dieser Abschnitt des Anhangs beinhaltet Zusatzmaterial zur Erstellung der Masterkurven. Die Frequenz-Sweeps für T92.100 und T92.130 sind in Abbildung B.1 und Abbildung B.2 dargestellt.

Der Wicket- und van Gurp-Palmen-Plot mit Filterung der Frequenzen (f1 bis f3) befindet sich in Abbildung B.3 für T92.100 und in Abbildung B.4 für T92.130.

Die Masterkurven-Verschiebung bei Berücksichtigung des Speichermoduls und des Verlustmoduls als Modul für die Auswertung befindet sich in Abbildung B.5 und Abbildung B.6.

Die Masterkurven für Speichermodul E' , Verlustmodul E'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ durch ZTV für T92.100 basierend auf Verlustfaktor $\tan \delta$ und ausgehend von Temperaturbereich zwischen 60 °C bis 150 °C, Frequenzbereich 1 Hz bis 50 Hz, $T_{\text{ref}} = T_G = 88,20$ °C befindet sich in Abbildung B.7.

Die Masterkurven für Speichermodul E' , Verlustmodul E'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ durch ZTV für T92.130 basierend auf Verlustfaktor $\tan \delta$ und ausgehend von Temperaturbereich zwischen 60 °C bis 150 °C, Frequenzbereich 1 Hz bis 50 Hz, $T_{\text{ref}} = T_G = 86,03$ °C befindet sich in Abbildung B.8.

Abbildung B.9 zeigt eine gemeinsame Darstellung der Masterkurven des Speichermoduls für die Probekörper mit gefülltem Randbereich T92.80 ID=09, T92.100 ID=04 und T92.130 ID=16.

B Erstellen von Masterkurven mittels ZTV

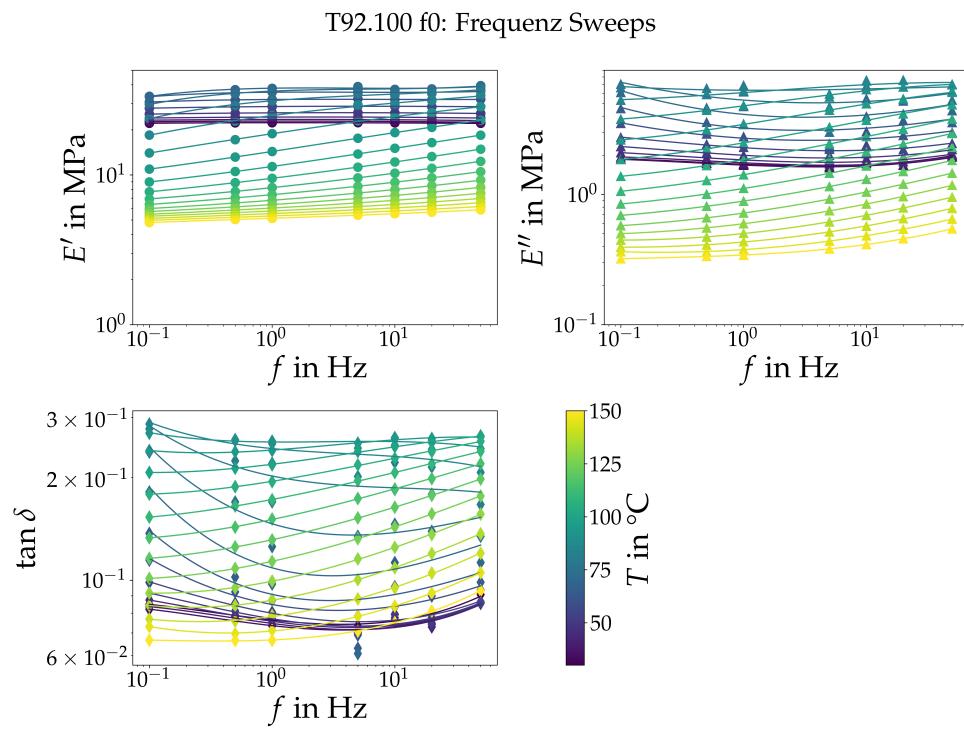


Abb. B.1: Frequenz-Sweep für T92.100 ID=03 dargestellt für Speichermodul E' , Verlustmodul E'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 150 °C.

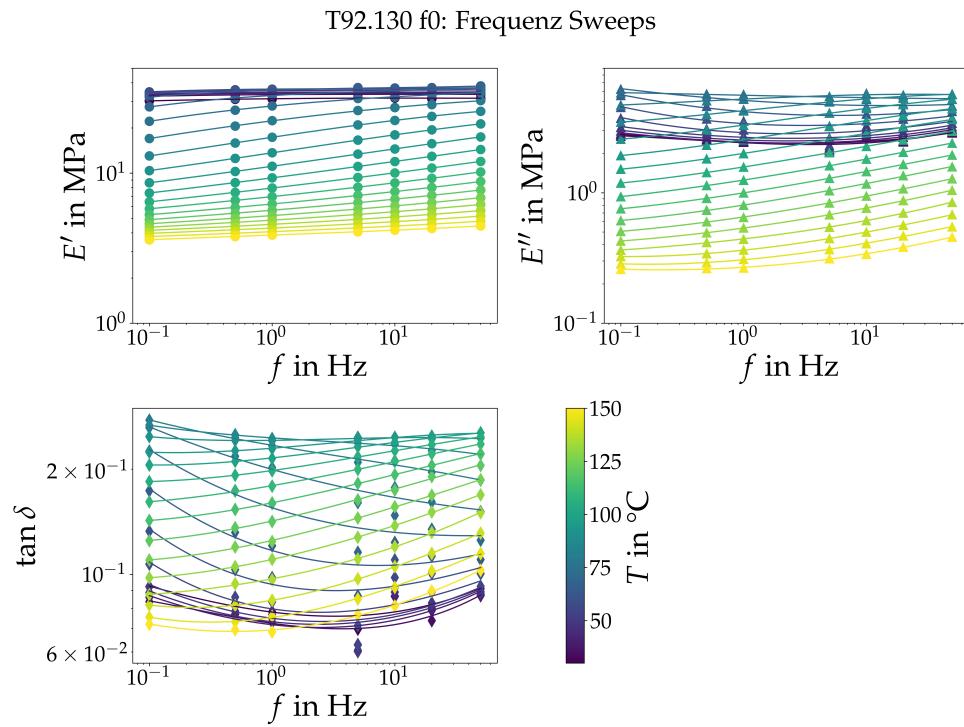


Abb. B.2: Frequenz-Sweep für T92.130 ID=09 dargestellt für Speichermodul E' , Verlustmodul E'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 150 °C.

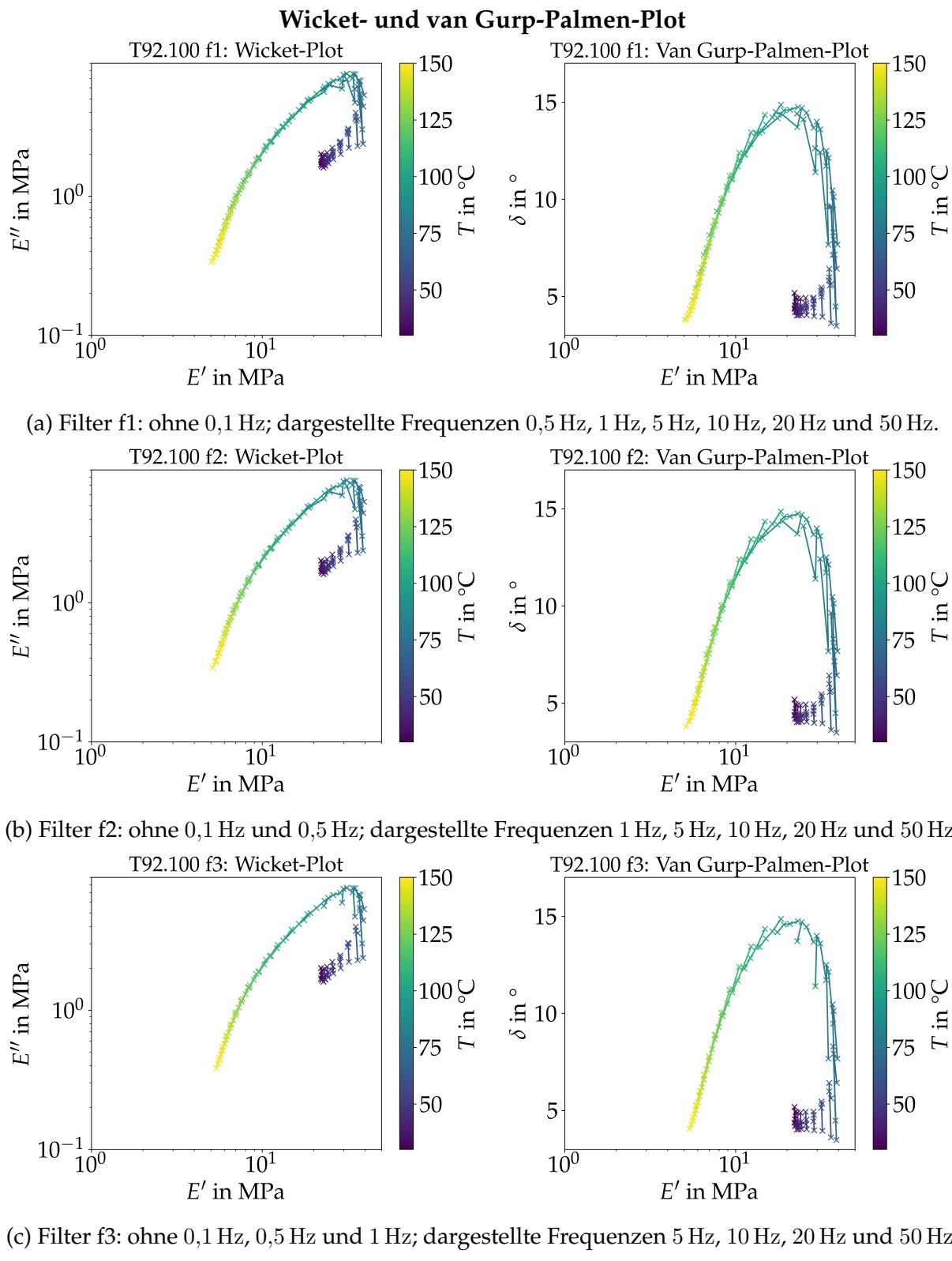


Abb. B.3: Wicket- und van Gurp-Palmen-Plot für T92.100 ID=03, Ergebnisse dargestellt mit Filterung einzelner Frequenzen (von oben nach unten jeweils eine zusätzliche Frequenz gefiltert) für den Temperaturbereich zwischen 30 °C und 150 °C.

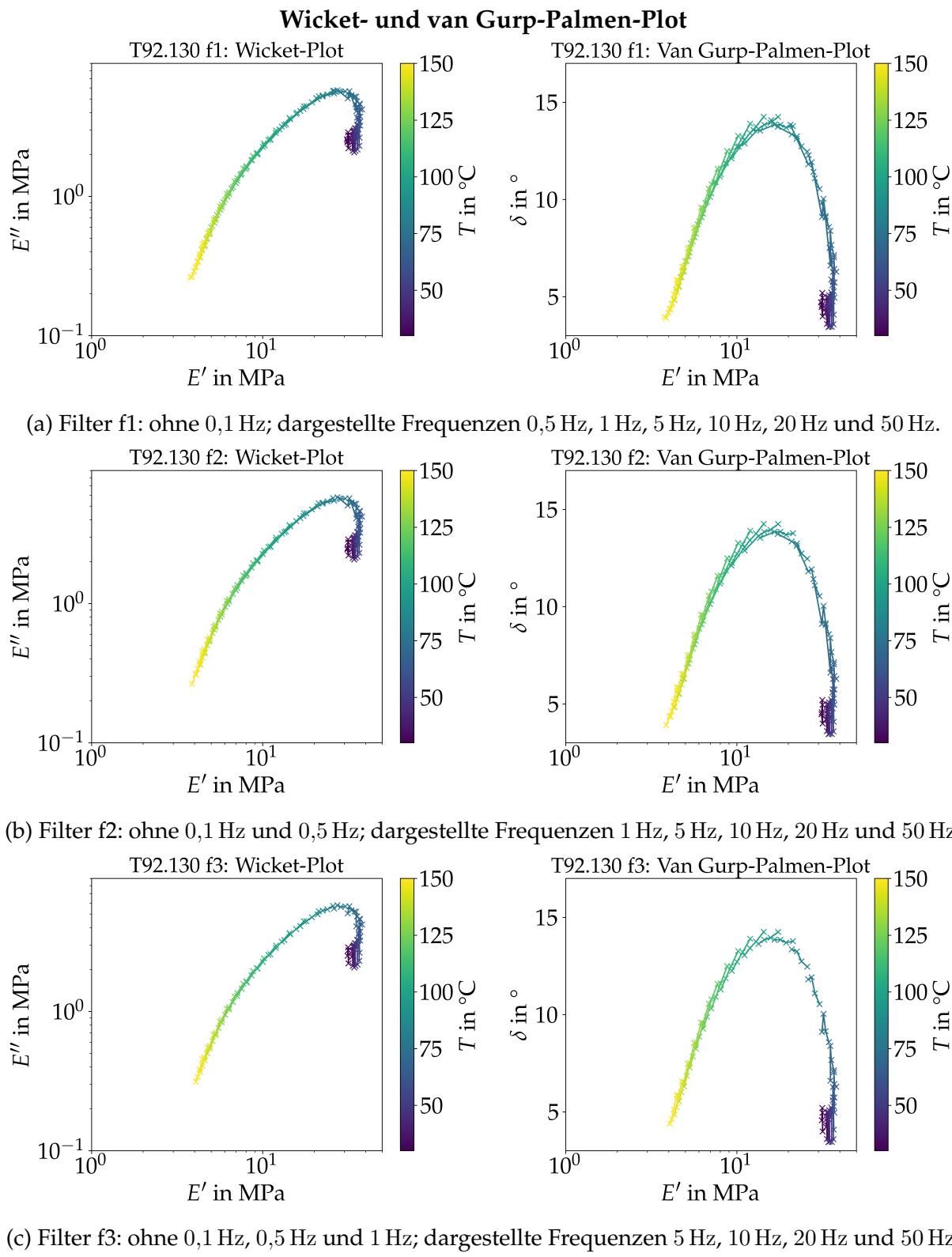


Abb. B.4: Wicket- und van Gurp-Palmen Plot für T92.130 ID=09, Ergebnisse dargestellt mit Filterung einzelner Frequenzen (von oben nach unten jeweils eine zusätzliche Frequenz gefiltert) für den Temperaturbereich zwischen 30 °C und 150 °C.

T92.80 f2: Masterkurven-Verschiebung

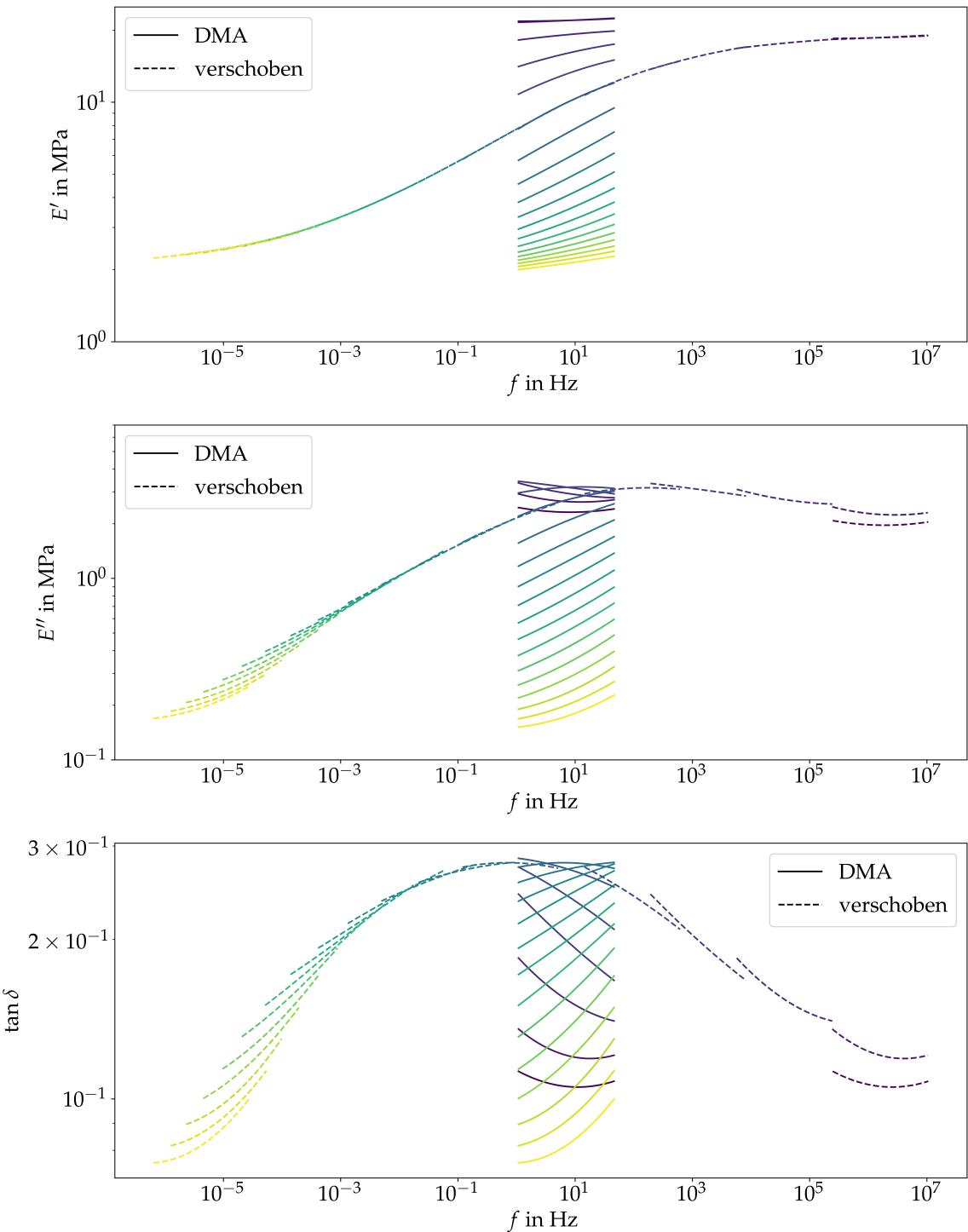


Abb. B.5: Masterkurven für Speichermodul E' , Verlustmodul E'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ durch ZTV für T92.80 ID=07 basierend auf Speichermodul E' und ausgehend von Temperaturbereich zwischen 60°C bis 150°C , Frequenzbereich 1 Hz bis 50 Hz, $T_{\text{ref}} = T_G = 84,59^\circ\text{C}$

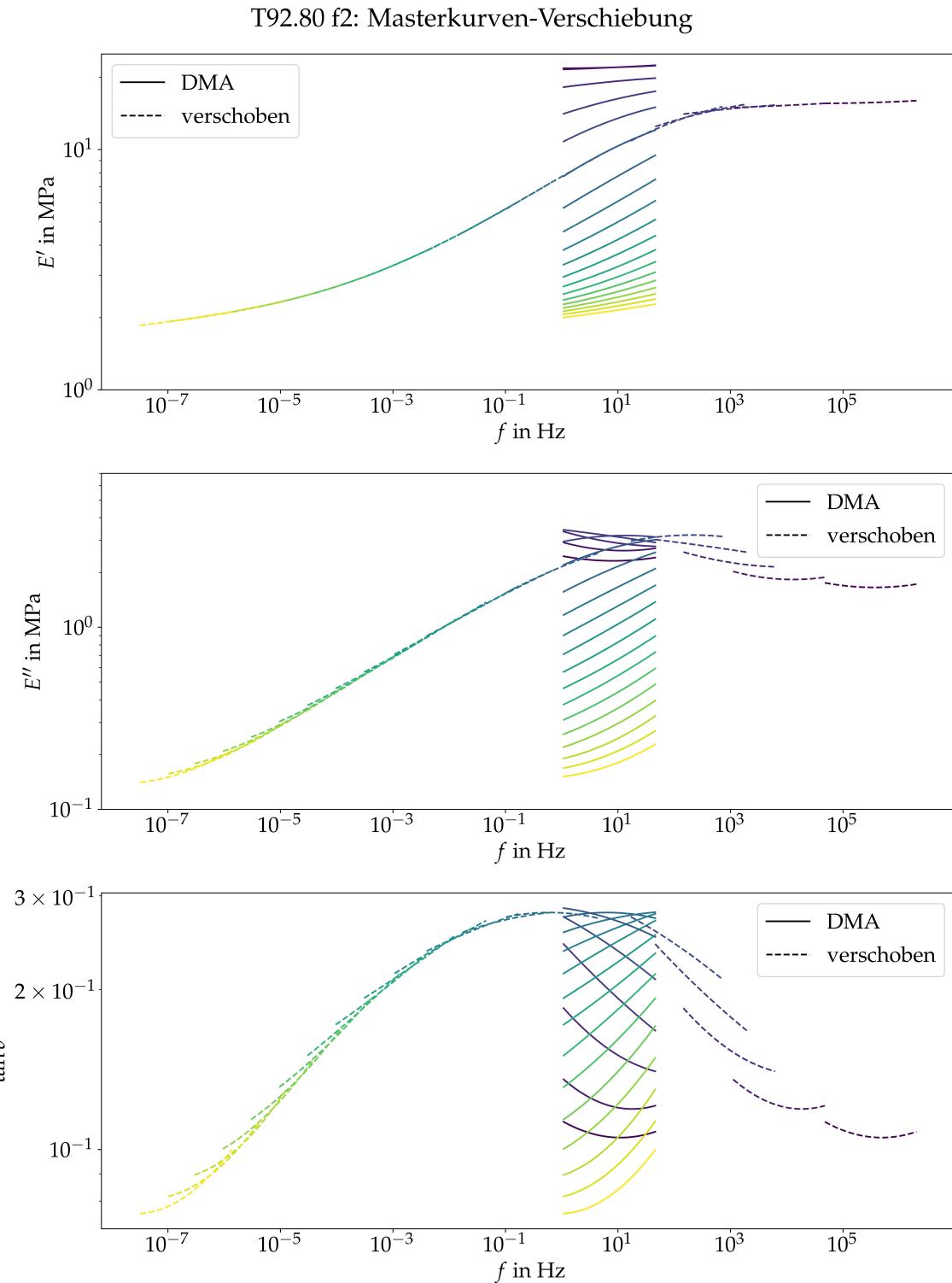


Abb. B.6: Masterkurven für Speichermodul E' , Verlustmodul E'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ durch ZTV für T92.80 basierend auf Verlustmodul E'' und ausgehend von Temperaturbereich zwischen 60 °C bis 150 °C, Frequenzbereich 1 Hz bis 50 Hz, $T_{\text{ref}} = T_G = 84,59$ °C

T92.100 f2: Masterkurven-Verschiebung

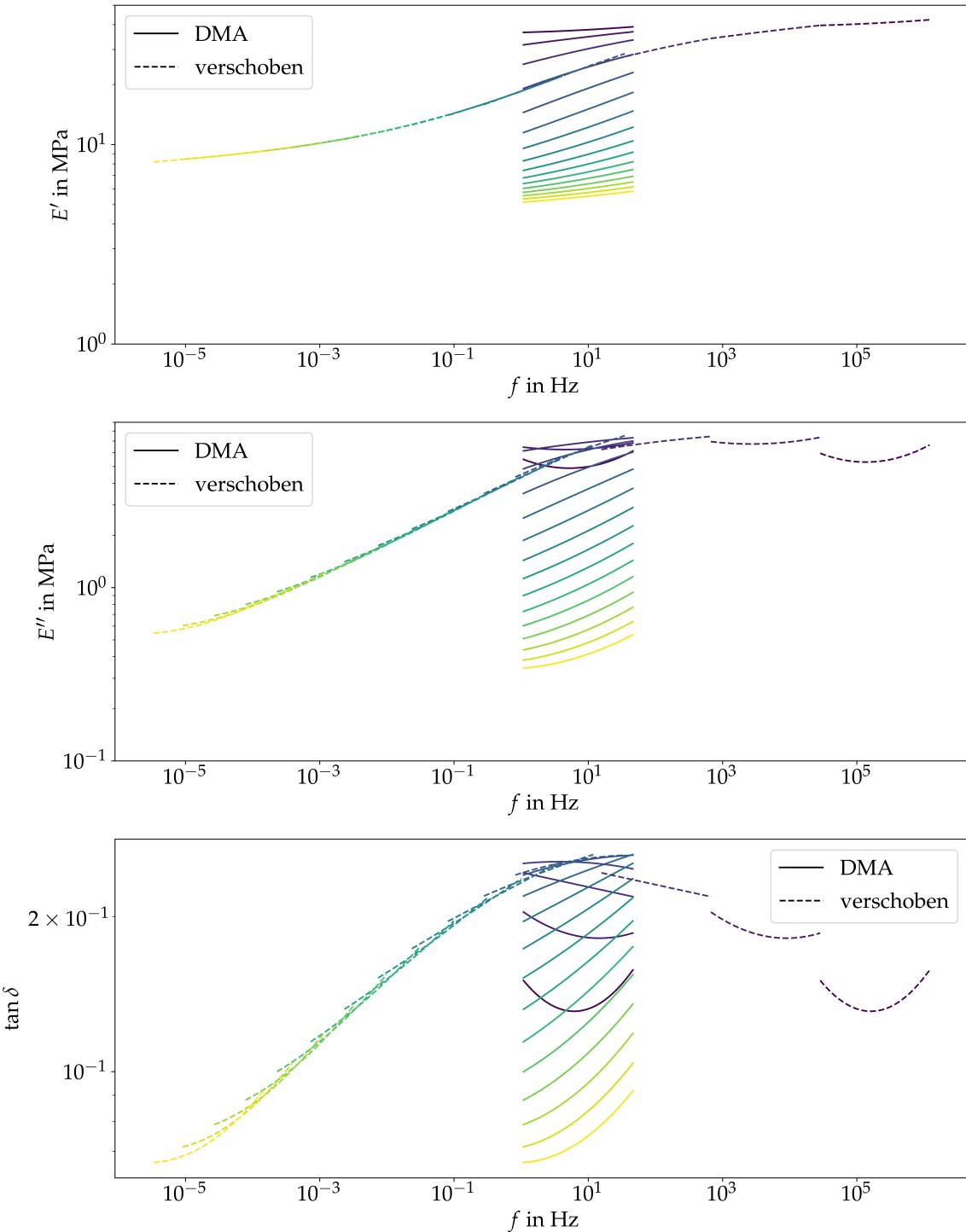


Abb. B.7: Masterkurven für Speichermodul E' , Verlustmodul E'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ durch ZTV für T92.100 basierend auf Verlustfaktor $\tan \delta$ und ausgehend von Temperaturbereich zwischen 60°C bis 150°C , Frequenzbereich 1 Hz bis 50 Hz, $T_{\text{ref}} = T_G = 88,20^\circ\text{C}$.

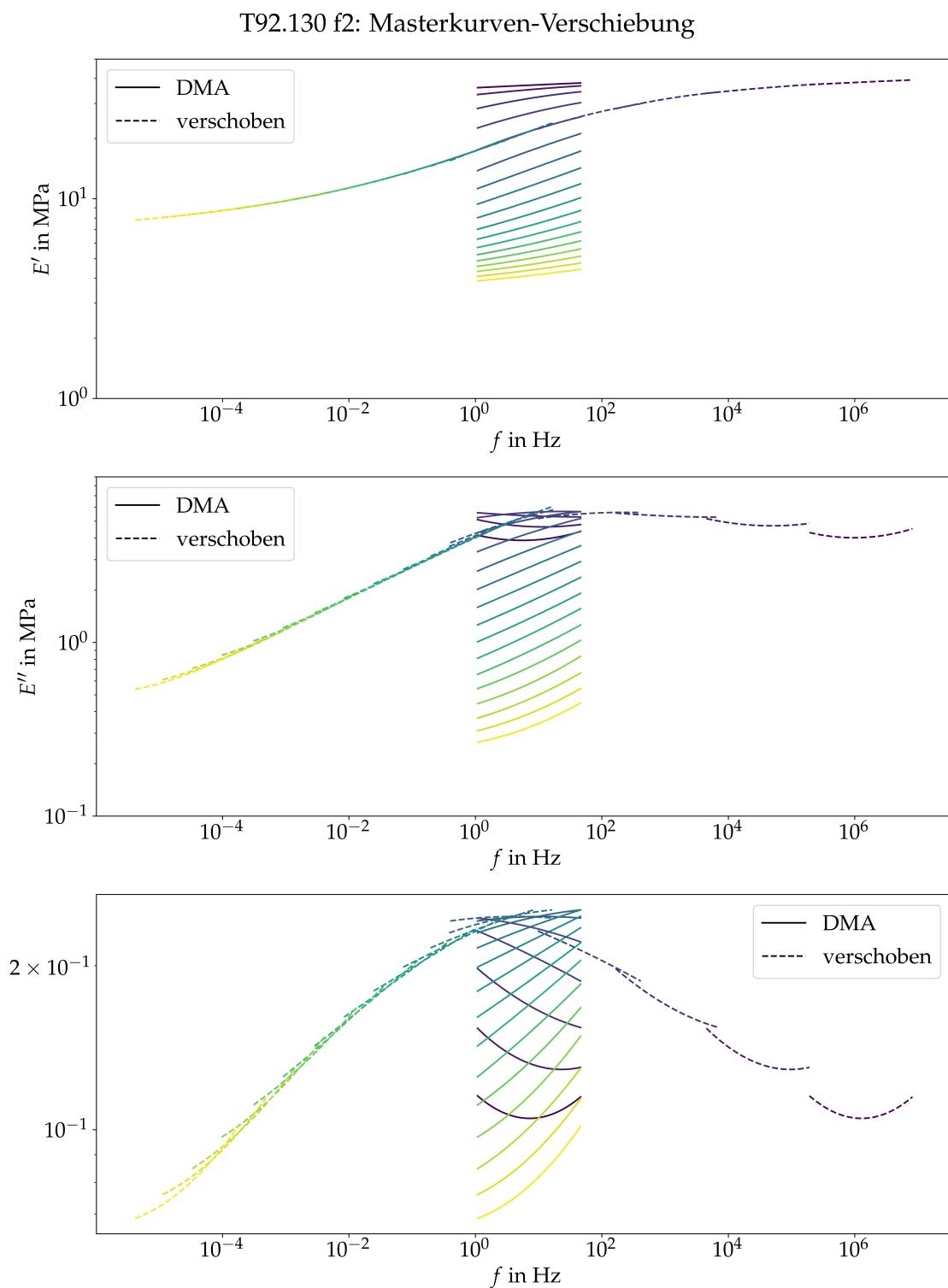


Abb. B.8: Masterkurven für Speichermodul E' , Verlustmodul E'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ durch ZTV für T92.130 basierend auf Verlustfaktor $\tan \delta$ und ausgehend von Temperaturbereich zwischen 60°C bis 150°C , Frequenzbereich 1 Hz bis 50 Hz, $T_{\text{ref}} = T_G = 86,03^\circ\text{C}$.

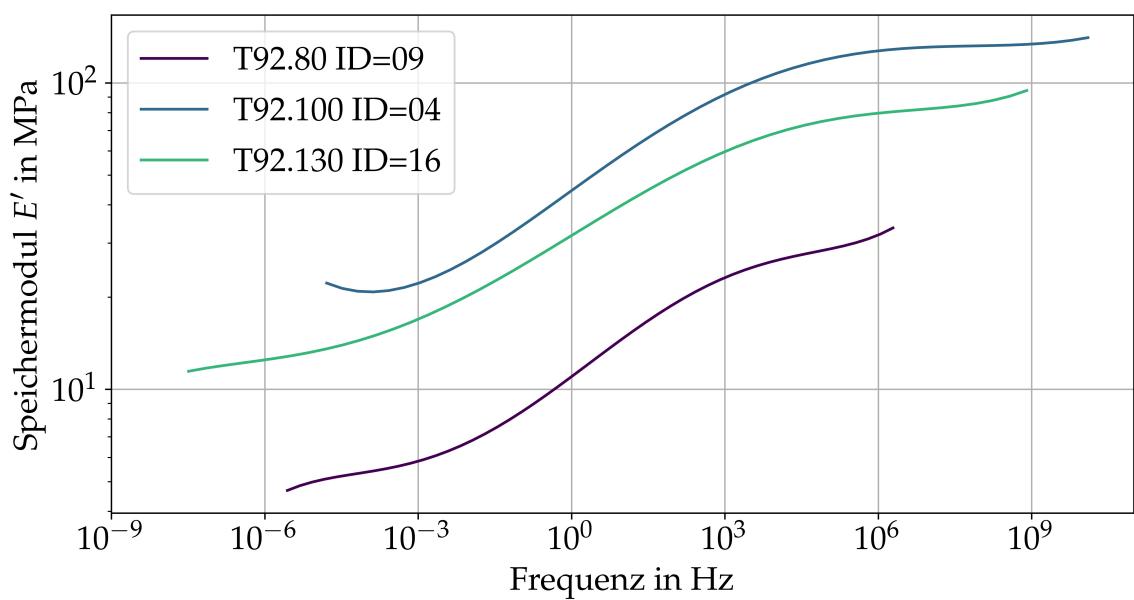


Abb. B.9: Gemeinsame Darstellung der Masterkurven des Speichermoduls für die Probekörper mit gefülltem Randbereich T92.80 ID=09, T92.100 ID=04 und T92.130 ID=16.

Literaturverzeichnis

- [1] Frank Henning und Elvira Moeller. *Handbuch Leichtbau: Methoden, Werkstoffe, Fertigung*. Hanser eLibrary. Hanser, München, 2., überarbeitete und erweiterte Auflage, 2020. ISBN 9783446459847. doi: 10.3139/9783446459847.
- [2] Eva Bittmann. Composites setzen Trends im Leichtbau: Faserverbundkunststoffe beleben das Transport- und Bauwesen. *Kunststoffe*, 2021(2):48–51, 2021.
- [3] Dan Zenkert. *An Introduction to Sandwich Construction*. Engineering Materials Advisory Services, 1995. ISBN 9780947817770.
- [4] 3A Composites Core Materials. AIREX T92 - Datenblatt: Version 08.2023, 2023. URL <https://www.3accorematerials.com/uploads/pdf/TDS-AIREX-T92-E-08.2023.pdf>.
- [5] Kevin Potter. *Resin Transfer Moulding*. Springer Netherlands, Dordrecht, 1997. ISBN 978-94-010-6497-2. doi: 10.1007/978-94-009-0021-9.
- [6] Julian Seuffert. *Mold-filling Simulation of Resin Transfer Molding with Fluid-Structure Interaction*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2022.
- [7] Daniel Klempner, Roza M. Aseeva und Vahid Sendijarevic, editors. *Handbook of polymeric foams and foam technology*. Hanser and Hanser Gardner, Munich and Cincinnati, 2. Auflage, 2004. ISBN 9783446218314.
- [8] Holm Altenbach. *Kontinuumsmechanik: Einführung in die materialunabhängigen und materialabhängigen Gleichungen*. Springer, Berlin, Heidelberg, 4., korrigierte und überarbeitete Auflage, 2018. ISBN 978-3-662-57503-1. doi: 10.1007/978-3-662-57504-8.
- [9] Albrecht Bertram. *Solid mechanics: Theory, modeling, and problems*. Springer, Cham, 2015. ISBN 978-3-319-19565-0. doi: 10.1007/978-3-319-19566-7.

- [10] John D. Ferry. *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, New York and Chichester and Brisbane and Toronto and Singapore, 3. Auflage, 1980. ISBN 0471048941.
- [11] Dietmar Gross, Werner Hauger und Peter Wriggers. *Technische Mechanik 4: Hydro-mechanik, Elemente der Höheren Mechanik, numerische Methoden*. Lehrbuch. Springer Vieweg, Berlin, 11. Auflage, 2023. ISBN 978-3-662-66523-7. doi: 10.1007/978-3-662-66524-4.
- [12] Hanns-Jürgen Roskothen und Hans F. Süßmann. *Zum Spannungs-Deformations-Verhalten von Kunststoffen im Feststoffbereich: Lineare und nichtlineare Viskoelastizität, lineare Thermoviskoelastizität, Materialgrößen*, volume 37 of *Fortschrittberichte der VDI-Zeitschriften Reihe 5, Grund- und Werkstoffe*. VDI-Verlag, Düsseldorf, als ms. gedr Auflage, 1978. ISBN 3181437050.
- [13] Roderic S. Lakes. *Viscoelastic Solids (1998)*. CRC Press Revivals. CRC Press, Boca Raton, FL, 1. Auflage, 2017. ISBN 9781315121369. doi: 10.1201/9781315121369.
- [14] Ludwig Boltzmann. Zur Theorie der elastischen Nachwirkung. *Sitzungsberichte Kaiserliche Akademie Wissenschaft Wien Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse*, (70):275–306, 1874.
- [15] Friedrich R. Schwarzl. *Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1990. ISBN 9783642615061. doi: 10.1007/978-3-642-61506-1.
- [16] Arthur V. Tobolsky. *Properties and structure of polymers*. Wiley, New York, 1960.
- [17] Harald Huberth, Harald Schirber und Norbert Schlör. *Kunststoffkunde: Aufbau, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendungen der Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere*. Konstruktionspraxis Fachbuch. Vogel Business Media, Würzburg, 10., überarb. Auflage, 2016. ISBN 3834333662.
- [18] Sunwoo W. Park und Richard A. Schapery. Methods of interconversion between linear viscoelastic material functions. Part I - a numerical method based on Prony series. *International Journal of Solids and Structures*, 36(11):1653–1675, 1999. ISSN 00207683. doi: 10.1016/S0020-7683(98)00055-9.
- [19] Herbert Leaderman. *Elastic and creep properties of filamentous materials*. PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1941.

- [20] Herbert Leaderman. *Elastic and creep properties of filamentous materials and other high polymers*. The Textile Foundation, Washington, D.C., 1943.
- [21] Pierre J. Carreau, Daniel de Kee und Raj P. Chhabra, editors. *Rheology of polymeric systems: Principles and applications*. Hanser eLibrary. Hanser, Munich, 2. Auflage, 2021. ISBN 978-1-56990-722-1. doi: 10.3139/9781569907238.
- [22] Friedrich Schwarzl und A. J. Staverman. Time-Temperature Dependence of Linear Viscoelastic Behavior. *Journal of Applied Physics*, 23(8):838–843, 1952. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.1702316.
- [23] Hershel Markovitz. Theory of viscoelasticity: An introduction, R. M. Christensen, Academic Press, New York, 1971. 245 + xi pp. \$13.50. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 9(9):704–705, 1971. ISSN 0449-2986. doi: 10.1002/pol.1971.110090915.
- [24] Peter T. Weissman und Richard P. Chartoff. Extrapolating Viscoelastic Data in the Temperature—Frequency Domain. In Robert D. Corsaro und L. H. Sperling, editors, *Sound and Vibration Damping with Polymers*, ACS Symposium Series, pages 111–131. American Chemical Society, Washington, DC, 1990. ISBN 9780841217782.
- [25] Marnix Van Gurp und Jo Palmen. Time-Temperature Superposition for Polymer Blends. *Rheology Bulletin*, (67):5–8, 1998.
- [26] Antonio Meneses, Salvador Naya, Mario Francisco-Fernández, Jorge López-Beceiro, Carlos Gracia-Fernández und Javier Tarrío-Saavedra. TTS package: Computational tools for the application of the Time Temperature Superposition principle. *Heliyon*, 9(5):e15816, 2023. ISSN 2405-8440. doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e15816.
- [27] Hyung S. Lee. *Development of a new solution for viscoelastic wave propagation of pavement structures and its use in dynamic backcalculation*. Dissertation, Michigan State University, 2013.
- [28] Malcolm L. Williams, Robert F. Landel und John D. Ferry. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77(14):3701–3707, 1955. ISSN 0002-7863. doi: 10.1021/ja01619a008.

- [29] Kevin P. Menard und Noah R. Menard. *Dynamic mechanical analysis*. CRC Press, Boca Raton and London and New York, 3. Auflage, 2020. ISBN 9780429190308. doi: 10.1201/9780429190308.
- [30] Gottfried W. Ehrenstein, Gabriela Riedel und Pia Trawiel. *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. Hanser, München, 2., völlig überarbeitete Auflage, 2003. ISBN 3446223401.
- [31] NETZSCH-Gerätebau GmbH. Dynamisch-mechanische Analyse – DMA 242 E Artemis: Methode, Technik, Applikationen, 2023. URL https://analyzing-testing.netzsch.com/_Resources/Persistent/4/6/f/7/46f7413cd14a15ad12730482f773c9443363a810/DMA_242_E_Artemis_de_web_01.pdf.
- [32] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. DIN EN ISO 6721-1, Kunststoffe - Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften: Teil 1: Allgemeine Grundlagen, 2019.
- [33] Lorna J. Gibson und Michael F. Ashby. *Cellular solids: Structure and properties*. Cambridge solid state science series. Cambridge University Press, Cambridge, 2. Auflage, 1997. ISBN 0521495601. doi: 10.1017/CBO9781139878326.
- [34] Loredana Santo, Denise Bellisario und Fabrizio Quadrini. Shape Memory Behavior of PET Foams. *Polymers*, 10(2):115, 2018. doi: 10.3390/polym10020115.
- [35] Amir Fathi. *Mechanical Properties of Strand PET Foams at Different Length Scales*. Dissertation, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2018.
- [36] Falko Ramsteiner, N. Fell und S. Forster. Testing the deformation behaviour of polymer foams. *Polymer Testing*, 20(6):661–670, 2001. ISSN 01429418. doi: 10.1016/S0142-9418(00)00090-8.
- [37] Lorna J. Gibson und Michael F. Ashby. *Cellular materials in nature and medicine*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2010. ISBN 0521195446.
- [38] 3A Composites Core Materials. Sicherheitsdatenblatt für AIREX T90 T92, 2023. URL <https://www.3accorematerials.com/uploads/pdf/SUIS-AIREX-T90-T92-E-07.2023.PDF>.

- [39] 3A Composites Core Materials. AIREX® T92, 29.10.2021. URL https://www.3accorematerials.com/uploads/products/_webptransform12/1565/AIREXr-T92_laid.webp.
- [40] Mário Garrido, João Correia und Thomas Keller. Effects of elevated temperature on the shear response of PET and PUR foams used in composite sandwich panels. *Construction and Building Materials*, 76:150–157, 2015. ISSN 09500618. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.11.053.
- [41] Pietro Mazzuca, Joao P. Firmo, João R. Correia und Eloísa Castilho. Mechanical behaviour in shear and compression at elevated temperature of polyethylene terephthalate (PET) foam. *Journal of Building Engineering*, 42:102526, 2021. ISSN 2352-7102. doi: 10.1016/j.jobe.2021.102526.
- [42] Mohsen Rezaei, Vasileios Karatzas, Christian Berggreen und Leif A. Carlsson. The effect of elevated temperature on the mechanical properties and failure modes of GFRP face sheets and PET foam cored sandwich beams. *Journal of Sandwich Structures & Materials*, 22(4):1235–1255, 2020. ISSN 1099-6362. doi: 10.1177/1099636218781995.
- [43] Anne-Gaëlle Denay, Sylvie Castagnet, Annette Roy und Gaëlle Alise. Creep compression behaviour of a polyurethane foam from cryogenic temperatures: size effect and long-term prediction. *EPJ Web of Conferences*, 6:25006, 2010. doi: 10.1051/epjconf/20100625006.
- [44] NETZSCH-Gerätebau GmbH. Proteus®: Software für die Thermische Analyse.
- [45] Wen-Bin Young und Chaw-Wu Tseng. Study on the Pre-Heated Temperatures and Injection Pressures of the RTM Process. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 13(5):467–482, 1994. ISSN 0731-6844. doi: 10.1177/073168449401300506.
- [46] Philipp Rosenberg. *Entwicklung einer RTM Prozessvariante zur kavitätsdruckgeregelten Herstellung von Faserverbundstrukturbauteilen: Dissertation*, volume 85 of *Wissenschaftliche Schriftenreihe des Fraunhofer ICT*. Fraunhofer Verlag, Karlsruhe, 2019. ISBN 978-3-8396-1427-3. doi: 10.24406/PUBLICA-FHG-282723.
- [47] NETZSCH-Gerätebau GmbH und Martin Rosenschon. Dynamisch Mechanische Analyse (DMA): Spezielle Methoden - Schritt für Schritt: Schulungsunterlagen für das Institut für Hochleistungs- und Mikrowellentechnik (IHM) am KIT, 2023.

- [48] Kunststoffedirekt. Polyethylenterephthalat kristallin (PET): Technisches Datenblatt, 2017. URL <https://kunststoffedirekt.de/media/pdf/cf/1b/01/PET-Polyethylenterephthalat.pdf>.
- [49] Darko Ljubić, Bojan Međo, Maja Nujkić, Slaviša Putić, Chad Smithson und Marina Stamenović. Time - temperature superposition principle - Application of WLF equation in polymer analysis and composites. *Zaštita Materijala*, 2014(55), 2014.
- [50] Adrián Álvarez-Vázquez, Alfonso Fernández-Canteli, Enrique C. Ron, Pelayo F. Fernández, Miguel Muñiz-Calvente und María J. L. Rey. A Novel Approach to Describe the Time-Temperature Conversion among Relaxation Curves of Viscoelastic Materials. *Materials (Basel, Switzerland)*, 13(8), 2020. ISSN 1996-1944. doi: 10.3390/ma13081809.
- [51] Martin Springer. PYVISCO: A Python library for identifying Prony series parameters of linear viscoelastic materials, 2022. URL <https://github.com/NREL/pyvisco>.
- [52] Stefan Trinkle und Christian Friedrich. Van Gurp-Palmen-plot: a way to characterize polydispersity of linear polymers. *Rheologica Acta*, 40(4):322–328, 2001. ISSN 1435-1528. doi: 10.1007/s003970000137.
- [53] Jean-Robert Argand. Philosophie mathématique. Réflexions sur la nouvelle théorie des imaginaires, suivies d'une application à la démonstration d'un théorème d'analyse. *Annales de mathématiques pures et appliquées*, (5):197–209, 1814-1815.
- [54] Ben I. Amor, Zied Ghallabi, Hamid Kaddami, Mustapha Raihane, Mourad Arous und Ali Kallel. Experimental study of relaxation process in unidirectional (epoxy/palm tree fiber) composite. *Journal of Molecular Liquids*, 154(2-3):61–68, 2010. ISSN 0167-7322. doi: 10.1016/j.molliq.2010.04.006.
- [55] Vincent Sessner, Alexander Jackstadt, Wilfried V. Liebig, Luise Kärger und Kay A. Weidenmann. Damping Characterization of Hybrid Carbon Fiber Elastomer Metal Laminates using Experimental and Numerical Dynamic Mechanical Analysis. *Journal of Composites Science*, 3(1):3, 2019. doi: 10.3390/jcs3010003.