

Abstract

The broad engineering applications of polymers and composites have become the state of the art due to their numerous advantages over metals and alloys, such as lightweight, easy processing and manufacturing, as well as acceptable mechanical properties. However, a general deficiency of thermoplastics is their relatively poor creep resistance, impairing service durability and safety, which is a significant barrier to further their potential applications. In recent years, polymer nanocomposites have been increasingly focused as a novel field in materials science. There are still many scientific questions concerning these materials leading to the optimal property combinations. The major task of the current work is to study the improved creep resistance of thermoplastics filled with various nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes.

A systematic study of three different nanocomposite systems by means of experimental observation and modeling and prediction was carried out. In the first part, a nanoparticle/PA system was prepared to undergo creep tests under different stress levels (20, 30, 40 MPa) at various temperatures (23, 50, 80 °C). The aim was to understand the effect of different nanoparticles on creep performance. 1 vol. % of 300 nm and 21 nm TiO₂ nanoparticles and nanoclay was considered. Surface modified 21 nm TiO₂ particles were also investigated. Static tensile tests were conducted at those temperatures accordingly. It was found that creep resistance was significantly enhanced to different degrees by the nanoparticles, without sacrificing static tensile properties. Creep was characterized by isochronous stress-strain curves, creep rate, and creep compliance under different temperatures and stress levels. Orientational hardening, as well as thermally and stress activated processes were briefly introduced to further understanding of the creep mechanisms of these nanocomposites.

The second material system was PP filled with 1 vol. % 300 nm and 21 nm TiO₂ nanoparticles, which was used to obtain more information about the effect of particle size on creep behavior based on another matrix material with much lower T_g . It was found especially that small nanoparticles could significantly improve creep resistance. Additionally, creep lifetime under high stress levels was noticeably extended by smaller nanoparticles. The improvement in creep resistance was attributed to a very dense network formed by the small particles that effectively restricted the mobility of polymer chains. Changes in the spherulite morphology and crystallinity in specimens before and after creep tests confirmed this explanation.

In the third material system, the objective was to explore the creep behavior of PP reinforced with multi-walled carbon nanotubes. Short and long aspect ratio nanotubes with 1 vol. % were used. It was found that nanotubes markedly improved the creep resistance of the matrix, with reduced creep deformation and rate. In addition, the creep lifetime of the composites was dramatically extended by 1,000 % at elevated temperatures. This enhancement contributed to efficient load transfer between carbon nanotubes and surrounding polymer chains.

Finally, a modeling analysis and prediction of long-term creep behaviors presented a comprehensive understanding of creep in the materials studied here. Both the Burgers model and Findley power law were applied to satisfactorily simulate the experimental data. The parameter analysis based on Burgers model provided an explanation of structure-to-property relationships. Due to their intrinsic difference, the power law was more capable of predicting long-term behaviors than Burgers model. The time-temperature-stress superposition principle was adopted to predict long-term creep performance based on the short-term experimental data, to make it possible to forecast the future performance of materials.

Kurzfassung

Die breite Anwendung von Polymeren und deren Verbunden hat sich mittlerweile durchgesetzt, wegen einer Vielzahl an Vorteilen gegenüber Metallen und deren Legierungen. Als Vorzüge der Kunststoffe sind insbesondere die geringen Bauteilgewichte, eine einfache Verarbeitung und Herstellung bei akzeptablen mechanischen Eigenschaften zu nennen.

Leider ist der vergleichsweise schlechte Kriechwiderstand von Thermoplasten ein Nachteil, wodurch die Betriebsdauer und -sicherheit von Bauteilen beeinträchtigt und damit auch die weitere Anwendung verhindert wird.

In den letzten Jahren haben Nanokomposite die Aufmerksamkeit der Forschungsgemeinschaft auf sich gezogen. Doch sind immer noch wissenschaftliche Fragestellungen bezüglich der sich einstellenden optimalen Eigenschaftskombinationen offen. Die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit ist die Analyse des verbesserten Kriechwiderstandes thermoplastischer Komposite, die mit verschiedenen Nanopartikeln und Multi-Wall Carbon Nanotubes verstärkt sind.

Eine systematische Studie von drei verschiedenen Nanokomposite-Systemen wurde durchgeführt, wobei die experimentellen Ergebnisse modelliert und das Materialverhalten vorhergesagt wurde.

Im ersten Teil wurde ein PA/Nanopartikel System in Kriechversuchen bei verschiedenen Spannungen (20, 30, 40 MPa) und verschiedenen Temperaturen (23, 50, 80°C) untersucht. Hier sollte der Einfluß von verschiedenen Nanopartikeln auf das Kriechverhalten analysiert werden. Verglichen wurden 1 vol. % von 300 nm und 21 nm großen TiO₂ Nanopartikel, sowie Nanoclay. Oberflächenmodifiziertes TiO₂ mit einer Partikelgröße von 21 nm wurde ebenfalls betrachtet.

Quasi-statische Zugversuche wurden bei den entsprechenden Temperaturen

durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß der Kriechwiderstand durch die Nanopartikel in unterschiedlicher Ausprägung verbessert werden konnte, ohne zu Einbußen in den statischen mechanischen Eigenschaften zu führen.

Das Kriechen wurde durch isochrone Spannungs-Dehnungskurven, Kriechgeschwindigkeiten und Kriechnachgiebigkeiten bei verschiedenen Temperaturen und Spannungsleveln charakterisiert. Orientierungsbedingte Verfestigung sowie thermisch und spannungsbedingte Aktivierungsprozesse wurde betrachtet, um die Kriechmechanismen der Nanokomposite zu deuten.

Das zweite Materialsystem war PP, gefüllt mit 1 vol. % 300 nm und 21 nm großen TiO_2 Nanopartikeln. Hier sollten mehr Informationen über den Einfluß der Partikelgröße beim Kriechen an einem weiteren Matrixmaterial gesammelt werden, welches aber eine sehr viel niedrigere Glasübergangstemperatur T_g besitzt. Es stellte sich heraus, daß besonders die kleineren Nanopartikel das Kriechverhalten signifikant verbessern konnten.

Besonders die Standzeit bei hohen Spannungsniveaus konnte durch die kleineren Nanopartikel erhöht werden. Die Verbesserung des Kriechwiderstandes wurde einem dichten Partikelnetzwerk zugeschrieben, welches effektiv die Mobilität der Polymerketten einschränkte. Veränderungen in der spherolithischen Morphologie und Kristallinität vor und nach den Kriechversuchen bestätigten diese Erklärung.

In einem dritten Materialsystem wurde das Kriechverhalten von PP verstärkt mit Multi-Wall Carbon Nanotubes untersucht. Unterschiedliche Aspektverhältnisse der Nanotubes wurden bei einem Füllstoffgehalt von 1 vol. % eingesetzt. Es stellte sich heraus, daß die Nanotubes zu außergewöhnlichen Verbesserungen des Kriechwiderstandes bei reduzierter Kriechgeschwindigkeit und Kriechdeformation führen. Besonders die Standzeit der Komposite wurde um 1000% bei erhöhten Temperaturen verbessert. Diese Steigerung wurde der effizienten Lastübertragung zwischen den Carbon Nanotubes und den umgebenden Polymerketten

zugeschrieben.

Abschließend wurde eine Modellierung und Vorhersagemöglichkeit des Langzeit-Kriechverhaltens entwickelt. Zwei Materialmodelle, das Burger-Modell und das Potenzgesetz von Findley, konnten die experimentellen Daten zufriedenstellend simulieren. Eine Parameter-Analyse auf Basis des Burgers-Modell erklärte Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. Dennoch konnte das Potenzgesetz von Findley aufgrund intrinsischer Eigenheiten das Langzeit-Kriechverhalten besser vorhersagen als das Burgers-Modell. Das Zeit-Temperatur-Spannungs-Superpositionsprinzip wurde angewandt, um das zeitaufwendige Langzeitkriechverhalten auf der Basis von Kurzzeit-Kriechversuchen vorherzusagen.