

# **Morphologische Charakterisierung von extrudierten Polyethylen/ Polypropylen-Platten**

**Masterarbeit**

von

**Judith Sinic**

erstellt bei der Firma

**ISOSPORT Verbundbauteile GmbH Eisenstadt**

eingereicht am

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



**Betreuung:** Dipl.-Ing. Klaus Krenn (Isosport)  
Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pilz (IWPK)  
**Begutachtung:** Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pinter

Leoben, November 2010

## **DANKSAGUNG**

Die vorliegende Masterarbeit wurde in Zusammenarbeit der Firma Isosport Verbundbauteile GmbH Eisenstadt (A) und dem Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben (A) erstellt.

Bei meinem Betreuer, Herrn Dipl.-Ing. Klaus Krenn (Isosport), möchte ich mich ganz besonders für die Ermöglichung dieser Arbeit und Geduld bei ihrer Fertigstellung sowie für die gute Zusammenarbeit während der ganzen Zeit bedanken.

Mein Dank gilt auch meinem zweiten Betreuer, Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Pilz (IWPk), der mir durch seine Erfahrung Hilfestellung bei der praktischen Durchführung der Versuche geben konnte. Insbesondere danke ich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Beim gesamten F&E-Team der Firma Isosport möchte ich mich für das unerschöpfliche Engagement, die zahlreichen Anregungen und Hilfestellungen bei der Ausführung der Versuche bedanken. Stellvertretend möchte ich Herrn Rudi Gruber, Herrn Roman Milalkovits und Herrn Michael Motzelt für die Unterstützung bei den Versuchsdurchführungen danken.

Für die Durchführung der Versuche mittels Rasterelektronenmikroskop auf der Montanuniversität Leoben danke ich Herrn Walter Rath.

Für die Ermöglichung der Masterarbeit danke ich Herrn o.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Reinhold W. Lang sowie für die Begutachtung der Arbeit Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Pinter, Ordinarius des Instituts für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben.

Meiner Familie, insbesondere meinen Eltern möchte ich ganz besonders für die langjährige Unterstützung danken. „Ohne Euch wäre ein Abschluss nicht möglich gewesen.“

## KURZFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit der Bestimmung optischer, thermischer, technologischer und mechanischer Kennwerte zur Charakterisierung der Nachkristallisation von extrudierten Platten aus Polyethylen, Polypropylen und Mischungen aus den Werkstoffen für Anwendungen in der Automobilzulieferindustrie. Für die Charakterisierung der optischen Eigenschaften wurde die Rasterelektronen- und Polarisationsmikroskopie gewählt, die thermische Charakterisierung der vorliegenden Werkstoffe erfolgte mittels DSC-Analysen. Für die technologische Beurteilung wurden Dichtemessungen, für die Charakterisierung des mechanischen Verhaltens Zug- und Biegeprüfungen durchgeführt. Ein Schwerpunkt lag in der Bestimmung der von der Lagerungszeit der Proben abhängigen Veränderungen der ermittelten Kennwerte.

In den DSC-Analysen konnte eine Zunahme des Kristallinitätsgrades mit der Lagerungszeit der Proben festgestellt werden. Dies konnte auch in der Dichtemessung bestätigt werden. Die Zunahme war dabei stark abhängig vom verwendeten Basiswerkstoff. Während Platten aus Polyethylen allgemein eine stärkere Zunahme des Kristallinitätsgrades zeigten, war beim verwendeten Polypropylen mit einer niedrigen Ausgangskristallinität die Zunahme deutlich geringer. Bei den Erzeugnissen aus Polyethylen und einer Zugabe von 5 % an Polypropylen wurde der unterschiedlich wirkende Einfluss der Polypropylen-Komponente auf die Basiswerkstoffe deutlich.

Die Ergebnisse aus den Zug- und Biegeprüfungen wiesen eine gute Korrelation der mechanischen zu den aus den DSC-Analysen ermittelten thermischen Kennwerten auf. Jene Werkstoffe mit den geringsten Kristallinitätsgraden wiesen auch in den Zug- und Biegeversuchen die geringsten Modulwerte und Festigkeiten auf und umgekehrt. Vergleichbare Ergebnisse zeigten auch die Proben der Mischungen aus Polyethylen und Polypropylen. Ergänzend zu den thermischen Analysen lassen die mechanischen Untersuchungsergebnisse eine Unverträglichkeit bzw. Entmischung einer speziellen Werkstoffpaarung vermuten.

## **ABSTRACT**

The objective of the thesis was to determine optical, thermal, technological and mechanical properties of extruded sheets of polyethylene, polypropylene and their blends for applications in the automotive supplier industry.

For the characterisation of the optical properties scanning electron microscopy and polarisation microscopy was chosen. The thermal characterisation was performed by differential scanning calorimetry (DSC). For the technological estimation measurements of the density, for the mechanical properties tensile and bending tests were performed.

By means of differential scanning calorimetry the increase of the crystallinity in dependence of the storage time was shown. In density measurements these results were confirmed. Furthermore, the rise of crystallinity was strongly dependent on the material. Sheets of polyethylene showed a higher increase of the degree of crystallisation in comparison to sheets of polypropylene with a low initial crystallinity. In addition, a significant influence of the polypropylene component to the polyethylene basis within the compound composition was detected.

The determined mechanical properties of the tensile and bending tests showed a good correlation to the results of the DSC-analysis. Materials of low crystallinity exhibited the lowest values for the elastic modulus and strength, and vice versa.

Additionally, assimilable results for the compounds of polyethylene and polypropylene were determined. Furthermore, additional effects were shown for a specific material pairing probably due to phase separation.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNGEN.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN .....</b>	<b>4</b>
2.1	Unveränderliche Strukturparameter.....	4
2.2	Veränderbare Strukturparameter .....	6
2.3	Teilkristalliner Zustand und Kristallisationsprozess .....	7
2.3.1	Keimbildung.....	10
2.3.2	Kristallwachstum.....	12
2.3.3	Nachkristallisation.....	13
2.3.4	Die Kristallisation beeinflussende Faktoren .....	16
2.4	Der Einfluss der Kristallinität auf die Eigenschaften teilkristalliner Kunststoffe.....	17
2.5	Prüfmethoden zur Untersuchung der Kristallinität .....	22
2.5.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	22
2.5.2	Polarisationsmikroskopie .....	24
2.5.3	DSC-Messung .....	26
2.5.4	Dichte .....	29
2.5.5	Zug- und Biegeprüfung .....	30
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLES .....</b>	<b>33</b>
3.1	Werkstoffe .....	33
3.2	Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung .....	35
3.2.1	Rasterelektronenmikroskopie .....	36
3.2.2	Polarisationsmikroskopie .....	37
3.2.3	DSC–Messungen.....	37
3.2.4	Dichtemessungen.....	38
3.2.5	Zugversuche .....	39
3.2.6	Biegeversuche .....	41
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>43</b>
4.1	Rasterelektronenmikroskopie .....	43
4.2	Polarisationsmikroskopie .....	45
4.3	DSC – Messungen .....	47
4.4	Dichtemessungen.....	60

---

4.5	Zugversuche.....	67
4.6	Biegeversuche.....	78
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>94</b>
<b>6</b>	<b>LITERATUR.....</b>	<b>97</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>102</b>
7.1	Tabellen mit den ermittelten Kennwerten .....	102
7.2	Diagramme aus dem Zug- und Biegeversuch .....	110
7.3	Abbildungsverzeichnis .....	114
7.4	Tabellenverzeichnis .....	117

# 1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNGEN

Die Werkstoffgruppe der Polyolefine, zu denen auch die Kunststoffe Polyethylen (Kurzzeichen PE) und Polypropylen (Kurzzeichen PP) und deren Blends zählen, sind grundsätzlich aufgrund der hohen Produktionsmengen den Standard- bzw. Massenkunststoffen zuzuordnen. PE wird kommerziell vor allem in Rohrleitungssystemen für die Gas- und Wasserversorgung, Kabelisolierungen und in der Verpackungsindustrie eingesetzt. PP findet Anwendungen in der Lebensmittel- und Haushaltsindustrie für Becher, Flaschenverschlüsse und Folien [34], [35]. Aufgrund der verbesserten Möglichkeiten in der Synthese der Polymere vornehmlich durch optimierte Katalysatorensysteme werden diese zunehmend auch in technischen Anwendungsbereichen, wie im Fahrzeug und Maschinenbau eingesetzt, beispielsweise als Armaturen- und Batteriegehäuse. Gerade der Einsatz in der Automobilzuliefer- und Fahrzeugbauindustrie erfordern ein hohes Maß an optimierten mechanischen, thermischen und optischen Eigenschaften, wobei für den technischen Einsatz primär die mechanischen Eigenschaften maßgebend sind. Insbesondere spielt auch die Stabilität der Eigenschaften in Hinblick auf das Langzeitverhalten der erzeugten Produkte eine entscheidende Rolle [38], [40].

Um den hohen Ansprüchen gerecht zu werden, ist es notwendig, Werkstoffe mit maßgeschneiderten Eigenschaften herzustellen. Eine gezielte Einstellung der Gebrauchseigenschaften, die zu Werkstoffen mit hohem Eigenschaftspotential führt, ist z.B. durch stereospezifische Polymerisation, der Steuerung der Molekulargewichtsverteilung, der Modifikation mit Nukleierungsmitteln und durch den Einsatz von Verstärkungsstoffen möglich. Beispielsweise wird durch Steuerung der Kettenstruktur die Kristallinität und die Lamellendicke reguliert. Steuert man wiederum die Lamellendickenverteilung kann der Erweichungs- bzw. Schmelzbereich variiert werden [24], [40].

Im Fall von PE werden die Endeigenschaften vor allem von der Molekulargewichtsverteilung und dem Co-Monomeranteil bestimmt. Die

mechanischen Eigenschaften werden maßgebend von der Molekulargewichtsverteilung beeinflusst. Beispielsweise nehmen die Schlagzähigkeit und die Bruchspannung mit zunehmendem Molekulargewicht zu. Durch den Co-Monomergehalt werden die Lamellendicken des kristallinen Anteils bestimmt. Diese wiederum beeinflussen den Schmelzpunkt des Werkstoffes und damit die Einsatztemperaturen der Endprodukte. Modifikationen mit Nukleierungsmittel zur Steuerung von Sphärolithgröße und kristallinen Überstrukturen sowie der Einsatz von Verstärkungstoffen spielen bei PE-Werkstoffen allerdings nur eine untergeordnete Rolle [40].

Eine wesentlich größere Vielfalt der strukturellen Modifikation eröffnet sich für PP, wobei hier die gezielte Herstellung mehrphasiger Strukturen wesentlich ist, sowie eine gezielte Einstellung engerer Molekulargewichtsverteilungen, was zu Produkten mit höherer Fließfähigkeit führt. Dadurch verändern sich aber auch die mechanischen Eigenschaften der Produkte, beispielsweise nimmt die Steifigkeit mit sinkendem mittlerem Molekulargewicht ab. Transparenz und Oberflächenglanz werden aufgrund der homogeneren Gesamtstruktur tendenziell verbessert. Die Eigenschaften können auch über die Isotaktizität der PP-Werkstoffe kontrolliert werden, wodurch durch geeignete Nukleierung höchste Kristallinitätsgrade erreicht werden können. Der Polymorphismus von PP ermöglicht eine weitere Modifikation, wodurch mit speziellen Nukleierungsmitteln Polypropylen mit höherer Zähigkeit hergestellt werden kann [40].

Die Eigenschaften korrelieren daher unmittelbar mit den strukturellen Parametern der Werkstoffmorphologie, die nach der Synthese entweder unveränderbar vorliegen oder durch physikalische Methoden noch veränderbar sind. Zu den unveränderlichen Strukturparametern zählen unter anderem das Molekulargewicht und dessen Verteilung sowie der Verzweigungsgrad und die Art der Kettenverzweigungen. Bei den veränderbaren Parametern sind für teilkristalline Kunststoffe wie PE und PP vor allem der Kristallinitätsgrad und die teilkristalline Morphologie ausschlaggebend, da sie in großem Ausmaß für die resultierenden mechanischen Werkstoffeigenschaften mitbestimmend sind [5], [31].



Generell nehmen die Festigkeitseigenschaften konkret der Elastizitätsmodul mit zunehmendem Kristallisationsgrad zu, die Bruchdehnung hingegen ab. Zeitabhängige Veränderungen dieser Werkstoffkennwerte können daher auf Änderungen der kristallinen Struktur durch Nachkristallisationseffekte oder durch eine mögliche physikalische Alterung hindeuten. Prinzipiell wird die teilkristalline Morphologie in der Verarbeitung, den Lager- und Anwendungsbedingungen der Halbzeuge und Fertigteile bestimmt. Allerdings können sich vor allem bei erhöhten Temperaturen, aber auch bei Temperaturschwankungen und bei Einfluss von Feuchtigkeit, die teilkristalline Morphologie und somit auch die resultierenden mechanischen Eigenschaften zum Teil signifikant verändern [3], [12].

Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung und Diskussion der maßgebenden Struktur-Eigenschaftsbeziehungen im Speziellen durch systematische Variation der Lagerungszeiten. Die sich über den Lagerungszeitraum der Halbzeuge verändernden Werkstoffzustände werden mittels aussagekräftiger Werkstoffanalyse durch Prüfung der optischen, thermischen, technologischen und mechanischen Kennwerte untersucht und charakterisiert.

## 2 GRUNDLAGEN

In diesem Abschnitt werden zunächst die unveränderlichen und veränderbaren Strukturparameter beschrieben, die unter anderem den chemischen Aufbau und die molekulare Struktur von Kunststoffen bestimmen und damit die End- bzw. Gebrauchseigenschaften dieser Werkstoffe beeinflussen. Anschließend wird auf die morphologische Struktur von teilkristallinen Thermoplasten und die dieser Gefügeausbildung zugrundeliegenden Kristallisationsvorgänge näher eingegangen. Zum Abschluss wird der Einfluss der Kristallinität auf die mechanischen, thermischen und optischen Eigenschaften erläutert und ein Überblick über die Prüfmethode zur Bestimmung der Kristallinität gegeben.

### 2.1 Unveränderliche Strukturparameter

Unveränderliche Strukturparameter sind jene, die nach der Polymerisation des Werkstoffes nicht mehr verändert werden. Eine Änderung der Parameter ist nur durch Öffnen von chemischen Bindungen möglich. Dies führt allerdings zu Eigenschaftsänderungen des Materials und wird daher im Verarbeitungsprozess nicht angestrebt. Zu den unveränderlichen Strukturparametern zählen der chemische Aufbau, einschließlich der Konstitution der Moleküle, die mittlere Molmasse und deren Verteilung, der Verzweigungsgrad und die Art der Kettenverzweigungen (Kurz- oder Langkettenverzweigungen), die Taktizität bzw. Stereoregularität und die Aufeinanderfolge unterschiedlicher Monomereinheiten bei Copolymeren [5], [31].

Die Makromoleküle bestehen aus einer sehr großen Zahl von gleichen oder von mehreren verschiedenen Grundbausteinen, den Monomeren, die hauptvalenzmäßig miteinander verbunden sind. Der chemische Aufbau der beteiligten Monomere bestimmt die Konstitution der Makromoleküle. Bei gleicher Konstitution kann eine unterschiedliche räumliche Anordnung der Monomere vorliegen. Bei den Homopolymeren ist der einfachste Fall die lineare Kette wie im Polyethylen hoher Dichte (englisch High Density Polyethylene, HDPE). Statt der Wasserstoff-Atome können nun Seitengruppen (Substituenten) unter-

schiedlicher Größe vorhanden sein, deren Anordnung entlang der Kette die sogenannte Taktizität bestimmt. Bei verzweigten Makromolekülen können kurze oder lange Seitenketten angelagert sein, die statistisch verteilt, kammartig oder auch lokal gehäuft angeordnet sind. Eine schematische Darstellung zeigt Abb. 2.1.

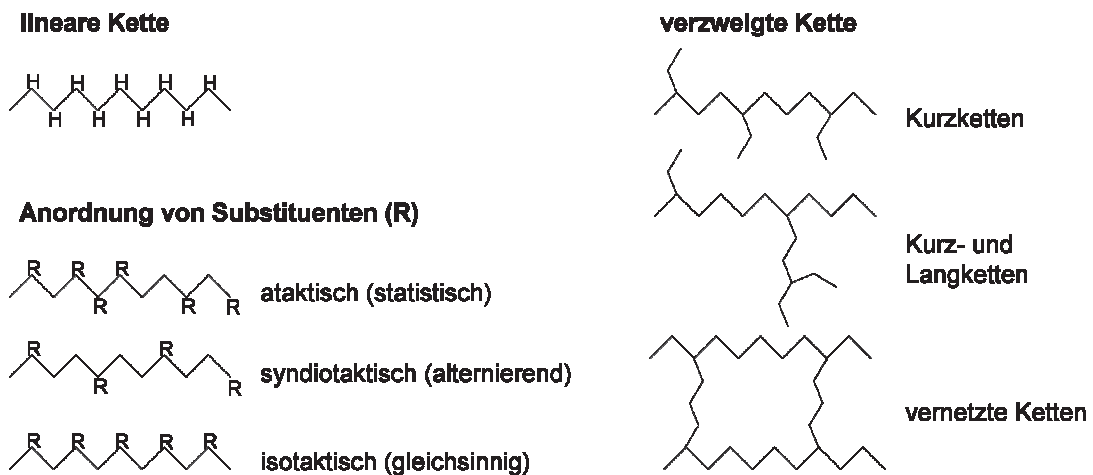


Abb. 2.1: Kettenaufbau von Homopolymeren [Quelle: Michler [21], S. 58].

Sind die Makromoleküle aus zwei oder mehreren Arten von Monomeren aufgebaut, handelt es sich um Copolymeren, wobei man zwischen statistischen und alternierenden Copolymeren unterscheidet. Liegen jeweils größere Sequenzlängen der beiden Monomerarten vor, dann spricht man von Blockcopolymeren. Pfropfpolymeren bestehen wie die Blockcopolymeren aus verschiedenen Molekülblöcken, wobei aber an der Hauptkette strukturell unterschiedliche Seitenblöcke (Pfropfäste) angebunden sind. Ist die Hauptkette oder der Pfropf selbst ein Copolymer, dann spricht man von einem Terpolymer. Einen Überblick zeigt Abb. 2.2.

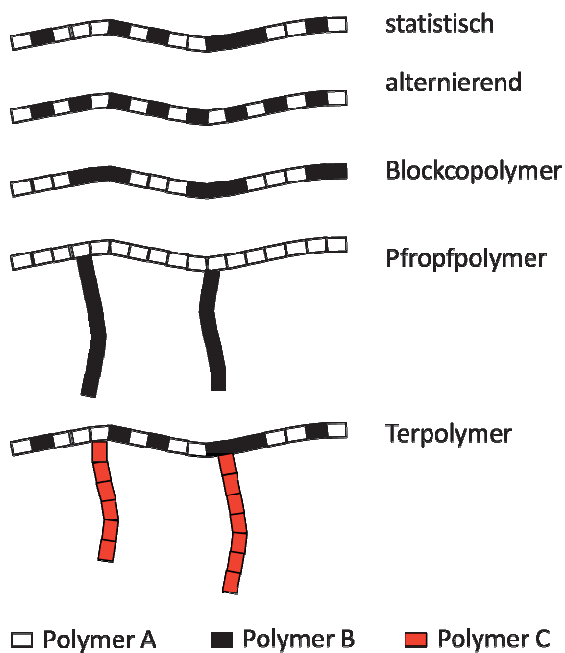


Abb. 2.2: Anordnungen unterschiedlicher Monomereinheiten in den Copolymeren [Quelle: Michler [21], S. 58].

Die beschriebenen Strukturen leiten nun von der eigentlichen molekularen Strukturebene zum übermolekularen Strukturniveau, d.h. zur Morphologie, über. Bei den amorphen Polymeren, und oft noch stärker ausgeprägt bei den teilkristallinen Polymeren, existieren eine Vielzahl übermolekularer Strukturelemente [21], [25].

## 2.2 Veränderbare Strukturparameter

Zu den veränderbaren Strukturparametern, d.h. jene die nach der Synthese des Polymers noch beeinflussbar sind, zählen bei teilkristallinen Kunststoffen vor allem die Kristallinität und die morphologische Struktur. Die Kristallitstrukturen sind neben den nach der Synthese vorherrschenden Umgebungsbedingungen noch im stärkeren Ausmaß vom Verarbeitungsprozess abhängig. Die Ausbildung der morphologischen Struktur wird durch Prozessgrößen wie Verarbeitungstemperatur und Abkühlgeschwindigkeiten erheblich beeinflusst. Auch die nachfolgenden Behandlungsschritte wie Tempern oder auch die Beanspruchungsbedingungen des Halbzeugs können zu unerwünschten Alterungseffekten und daher zu geänderten morphologischen Strukturen führen [5], [31].

### 2.3 Teilkristalliner Zustand und Kristallisationsprozess

Wird die Schmelze eines kristallisationsfähigen Polymers auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes abgekühlt, so erstarrt das Material unter Kristallisation. Durch die Behinderung der sich gegenseitig durchdringenden langen Makromoleküle gelingt es nicht, die Probe vollständig zu kristallisieren. Das bedeutet, dass aus der Schmelze generell keine isolierten Einkristalle erzeugt werden können. Es entsteht weitgehend unabhängig von der chemischen Struktur der Makromoleküle ein teilkristallines Gefüge, bestehend aus amorphen und kristallinen Bereichen. Zur Beschreibung dieses Gefüges wird vereinfachend ein Zweiphasenmodell angenommen, bei dem ein Teil der Segmente der Makromoleküle am Aufbau von Kristalliten, ein anderer Teil an der Zusammensetzung des amorph verbleibenden Restvolumens beteiligt ist (siehe Abb. 2.3).

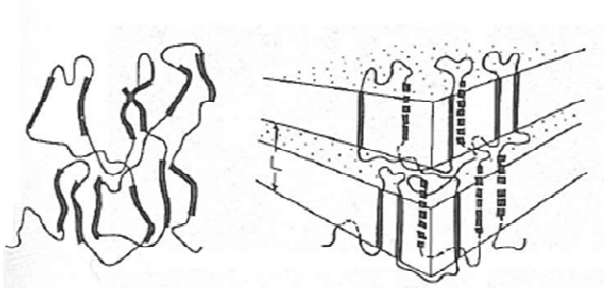


Abb. 2.3: Darstellung der Kristallisation aus der Schmelze anhand des Erstarrungsmodells [Quelle: Cowie [14], S. 271].

Die teilkristallinen Strukturen sind sowohl durch die Art, Gestalt und Größe als auch durch deren Zusammenlagerung zu größeren Gebilden gekennzeichnet. Diese strukturellen Details reichen von den innerkristallinen Gitterabmessungen (Elementarzellen) im Bereich von 0,1 nm bis zu übermolekularen Strukturen (Sphärolithen) mit Durchmessern von über 100  $\mu\text{m}$ . Eine Übersicht zeigt Abb. 2.4 anhand des morphologischen Aufbaus von PE [1], [5], [13], [14], [21].

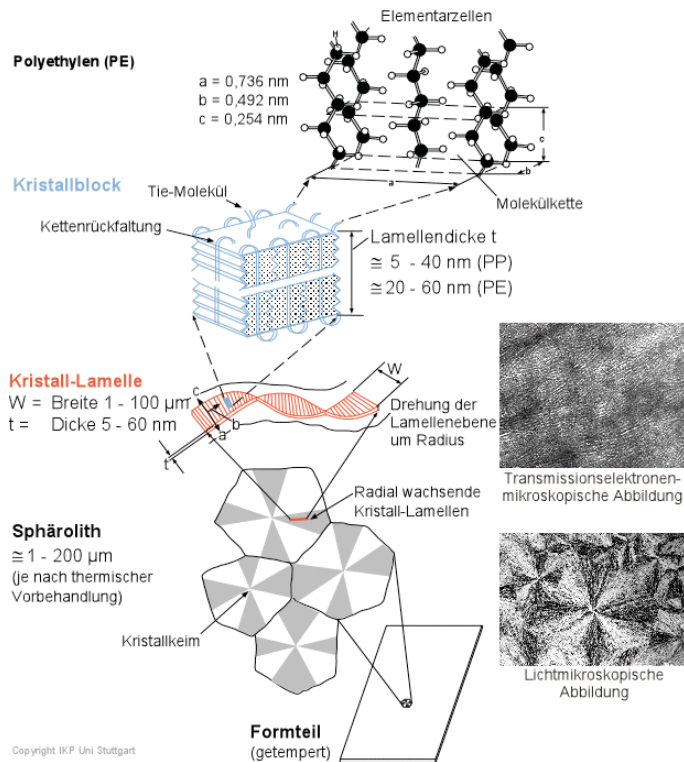


Abb. 2.4: Darstellung des morphologischen Aufbaus von Polyethylen [Quelle: IKP Uni Stuttgart].

Die Kristallite teilkristalliner Polymere sind nicht wahllos angeordnet, sondern bilden reguläre, doppelbrechende Strukturen mit kreisförmiger Symmetrie. Diese Strukturen, die als optisches Extinktionsmuster ein Malteserkreuz zeigen, bezeichnet man als Sphärolithe. Sie stellen die größten morphologischen Details mit Durchmessern im  $\mu\text{m}$ - und  $100 \mu\text{m}$ -Bereich und darüber hinaus dar (siehe Abb. 2.5).

Ein Sphärolith wächst zunächst radial ausgehend von einem Keim. Das weitere Wachstum verläuft durch fortgesetzte radiale Verzweigung von Lamellen zu Lamellenbündeln, die sich ausgehend vom Keim in die umgebende amorphe Phase erstrecken. Die Lamellen sind durch zahlreiche durchlaufende Moleküle (englisch Tie-Molecules) miteinander verbunden. Durch diese als physikalische Vernetzungsstellen wirkenden Molekülbrücken lassen sich der Zusammenhalt zwischen den einzelnen Strukturbereichen und die große mechanische Stabilität sphärolithisch kristallisierter Proben erklären.

Anzahl, Größe und Feinstruktur der Sphärolithe hängen von der Temperatur während der Kristallisation ab. Bei Temperaturen nahe der Schmelztemperatur wachsen große Strukturen, während sich bei niedrigeren Temperaturen eine große Anzahl kleiner Sphärolithe ausbildet. Sphärolithe können Zick-Zack-Muster, konzentrische Ringe und dendritische Strukturen bilden (weiterführende Literatur siehe [2]).

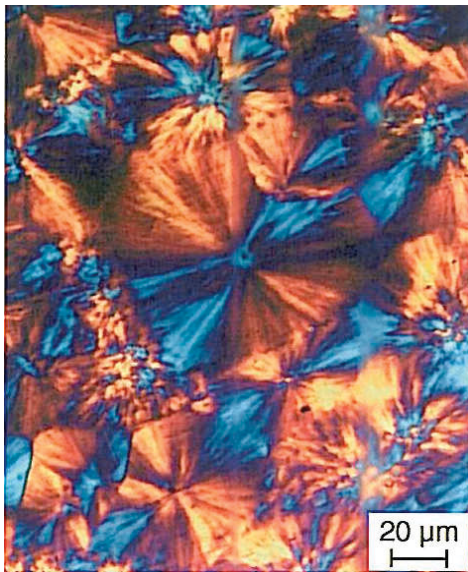


Abb. 2.5: Aufnahme eines Sphärolithen unter polarisiertem Licht [Quelle: Grellmann [12], S. 317].

Die Geschwindigkeit und die Richtung des Sphärolithwachstums sind stark temperaturabhängig. Je nach Höhe der Kristallisationstemperatur lagern sich unterschiedlich viele Lamellen zu Lamellenpaketen zusammen, die bei fortschreitendem Wachstum in radialer Richtung auffächern. Der Sphärolith wächst somit kugelförmig in die amorphe Umgebung hinein. Erst wenn der Sphärolith mit anderen zusammenstößt, entsteht die polyedrische Struktur. Dabei können feste oder auch keine Verbindungen entstehen, so dass die dazwischen liegenden Trennflächen ausgeprägte Strukturschwachstellen bilden können. Große Sphärolithe sind daher nicht wünschenswert und werden durch Nukleierung und/oder Unterkühlung, die ein gleichzeitiges Wachsen vieler Sphärolithe verursacht, vermieden [2], [14], [33], [36].

Die Kristallisation in teilkristallinen Kunststoffen erfolgt in den drei Stufen Keimbildung, Kristallwachstum und Nachkristallisation. Die Entwicklung eines

Sphärolithen beginnt mit der Bildung von Kristallkeimen, die durch die Anordnung von Polymerketten in bestimmten Abständen zueinander entstehen. Dies wird durch zwischenmolekulare Kräfte unterstützt. Regelmäßig aufgebaute Moleküle, wie das lineare Polyethylen (HDPE), können sich aufgrund ihrer symmetrischen Ketten in dichtesten Packungen aneinander legen und so eine energetisch günstige Position einnehmen. Moleküle mit Seitenketten und auch gewendelte Ketten, wie sie das isotaktische Polypropylen (PP) aufweist, kristallisieren nur dann leicht, wenn diese ganz regelmäßig aufgebaut sind. Zusätzlich zu den thermodynamischen Voraussetzungen müssen die kinetischen Faktoren, die mit der Flexibilität und der Beweglichkeit der Kette in der Schmelze verknüpft sind, bedacht werden. Trotz einer symmetrischen Kette kann aufgrund ihrer hohen Flexibilität, die eine starke Verknäuelung ermöglicht, die Kristallisation behindert werden [14], [2].

Direkt oberhalb seiner Schmelztemperatur verhält sich ein Polymerwerkstoff wie eine hochviskose Flüssigkeit, in der die Ketten miteinander verschlungen sind. Jede Kette füllt ein bestimmtes Volumen aus. Jedoch nimmt mit fallender Temperatur das Volumen, das einem Molekül zur Verfügung steht, ab. Dies schränkt wiederum die für die Kette möglichen Konformationen ein als Folge der Wechselwirkungen mit den Nachbarketten. Das Polymer neigt nun dazu eine Konformation einzunehmen, in welcher sich die Bindungen der Kette in einem Zustand minimaler Energie befinden. Etliche Faktoren wirken jedoch der Kristallisation entgegen. Die Verschlingung der Polymerketten behindert die Diffusion der Ketten in eine geeignete Orientierung. Befindet sich zudem die Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur, so zerstört die thermische Bewegung die Keime bevor ein Wachstum überhaupt stattfinden kann. Dieser Effekt beschränkt die Kristallisation auf den Temperaturbereich zwischen der Glas- und der Schmelztemperatur ein [14].

### 2.3.1 Keimbildung

Die primäre Keimbildung erfolgt bei Temperaturen unterhalb des Gleichgewichtsschmelzpunktes  $T_m^0$  unter Bildung von Kristallkeimen (sogenannten Embryonen) aus der Schmelze. Die Keimbildung kann durch



Anlagerungen von Makromolekülen am eigenen Material (homogene Keimbildung) oder aber an Fremdstoffen (heterogene Keimbildung) erfolgen. Da in technisch gebräuchlichen Polymeren jedoch unterschiedlichste Verunreinigungen, wie z.B. Verarbeitungshilfsmittel, Farb- und Füllstoffe und ähnliches, vorhanden sind, konnte eine homogene Keimbildung nur mit speziellen Methoden in wenigen Fällen eindeutig nachgewiesen werden. Die heterogene Keimbildung findet an festen Grenzflächen, wie z. B. an den Wänden des Kristallisationsgefäßes, oder an der Oberfläche fester Verunreinigungen, wie z. B. an Katalysatorrückständen oder Stabilisatoren, statt [2], [13], [14], [15], [31], [32].

Bei der Keimbildung unterscheidet man des Weiteren den Fall der thermischen von jenem der athermischen Keimbildung. Unter der thermischen Keimbildung versteht man, wenn unmittelbar nach dem Abkühlen keine wachstumsfähigen Embryonen vorliegen und diese erst mit der Zeit aufgrund thermischer Schwankungen entstehen können. Unterhalb der Kristallisationstemperatur entstehen dann aus den Embryonen stabile Keime. Befinden sich in der Schmelze beim Unterkühlen bereits oberhalb der Schmelztemperatur Embryonen, deren Radius größer als der kritische Keimbildungsradius ist, so sind diese beim Erreichen der Schmelztemperatur sofort wachstumsfähig. Man spricht in diesem Fall von einer athermischen Keimbildung. [13], [2], [31], [32].

Neben den bisherigen Bezeichnungen kann man auch zwischen Primär-, Sekundär- und Tertiärkeim unterscheiden. Eine schematische Darstellung dieser drei Keimarten zeigt Abb. 2.6.

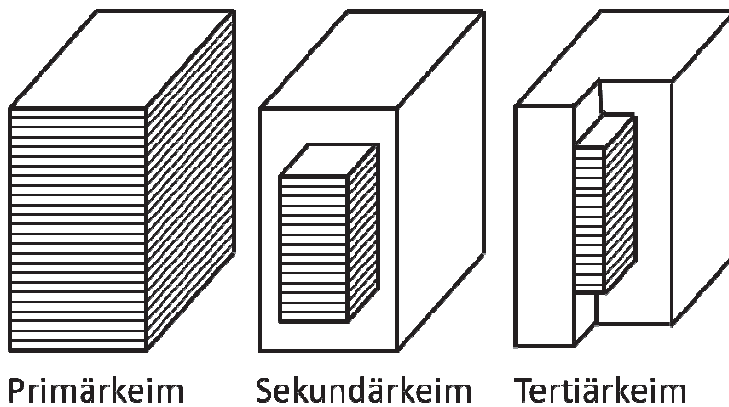


Abb. 2.6: Arten von Kristallkeimen [Quelle: Menges [2], S. 146].

Der Primärkeim ist dem homogenen Keim gleichzusetzen, während der Sekundär- und der Tertiärkeim typische Beispiele für einen heterogenen Keim darstellen. Letztere wachsen auf einem Partikel in der Schmelze auf. Die Sekundärkeimbildung setzt im Gegensatz zur Primärkeimbildung bereits bei geringerer Unterkühlung ein. So können bereits kleine Mengen an Verunreinigungen eine starke Kristallisation durch heterogene Keimbildung hervorrufen, wodurch die Primärkeimbildung bedeutungslos wird [2], [32].

### 2.3.2 Kristallwachstum

Anschließend an die Keimbildung findet das Wachstum des kristallinen Bereichs statt, dessen Größe von der Geschwindigkeit der schichtweisen Anlagerung anderer Ketten an den Keim abhängt. Man nennt dies die Haupt- oder Primärkristallisation. Diesem Wachstum wirkt eine thermische Bewegung der Ketten an der Grenzfläche entgegen, weshalb die Temperatur genügend tief sein muss, um diesen ordnungszerstörenden Prozess zu minimieren. Bei normaler Erstarrung wächst bei den meisten teilkristallinen Thermoplasten um jeden Kristallkeim ein aus kristallinen und nicht kristallinen Bereichen bestehender Sphärolith [2].

Für jede Lamelle des Sphärolithen ist die Bildung eines Sekundärkeims nötig. Die Sekundärkeimbildung erfolgt an oder in der Nähe der bereits gebildeten Grenzfläche, so dass nur eine geringe Keimbildungsarbeit aufgewendet werden muss. Für die praktische Anwendung ist die Wachstumsgeschwindigkeit einer

einzelnen Lamelle von geringem Interesse. Vielmehr interessiert die Kinetik der Gesamtkristallisation. Ausgangspunkt für die näherungsweise Beschreibung der Kristallisationskinetik ist die Herstellung einer Beziehung zwischen der Dichte der kristallinen und der geschmolzenen Phase sowie der Zeit. Sie liefert ein Maß für die Bruttokristallisationsgeschwindigkeit und setzt ein Wachstum der Sphärolithe ohne Änderung der relativen Lage in der Schmelze voraus. Die letztendlich erhaltene Gleichung, die diesen Wachstumsprozess beschreibt, ist unter dem Namen Avrami-Gleichung bekannt [2], [14], [13], [31], [32].

### 2.3.3 Nachkristallisation

Im Augenblick des Zusammenstoßes der Sphärolithe ist die Hauptkristallisation abgeschlossen. Es findet jedoch noch eine weitere langsame Erhöhung des Kristallisationsgrades statt, und zwar unter kontinuierlicher Vergrößerung des Ordnungszustandes innerhalb der morphologischen Strukturen, die im Verlauf der Hauptkristallisation entstanden sind. Man nennt diesen Prozess die Nach- oder Sekundärkristallisation. Während der Nachkristallisation findet ein langsames Wachstum der Langperioden (Schwerpunktabstände der Lamellen) unter Umordnung der fehlgeordneten Bereiche an den Deckflächen der lamellaren Kristalle statt. Dies hat eine Zunahme der Lamellendicke im Sphärolithen zur Folge. Die Nachkristallisation beginnt zeitgleich mit der Hauptkristallisation, sie kann jedoch unter der Voraussetzung, dass sich der Werkstoff oberhalb der Glastemperatur befindet, über Jahre hinweg andauern und hat eine geringe Dichtezunahme der Probe zur Folge [2], [14], [13].

Es gibt zwei Mechanismen, die Vorgänge, die bei einer Nachkristallisation ablaufen, beschreiben. Der erste Mechanismus wird als „Insertionsmodus“ bezeichnet und beschreibt die Bildung zusätzlicher Kristallite während der Kühlphase. Diese Kristallite werden sukzessive in die primäre Kristallitstapelung, die während der Hauptkristallisation entsteht, eingebaut. Andererseits kann eine kontinuierliche Verlagerung der Grenzschicht in Richtung der amorphen Bereiche stattfinden. Man spricht dabei von einem „Oberflächenkristallisationsprozess“. In beiden Mechanismen wird die Dicke der amorphen

Schichten verringert, allerdings auf unterschiedlicher Weise. Beide Prozesse sind weitgehend reversibel [9].

Beim „Insertionsmodus“ geht man zunächst davon aus, dass sich jeder Kristallit während der Primärkristallisation seitlich ausdehnt. Dabei gelangen alle nicht kristallinen Kettenanteile, wie z.B. Kurzkettenverzweigungen, Endgruppen und Verschlaufungen, an die Oberfläche. Folglich wird eine Zone mit erhöhter Konzentration an nicht kristallisationsfähigen Einheiten gebildet, die von anderen wachsenden Lamellen nicht durchdrungen werden kann. Wird nach Beendigung der Primärkristallisation allerdings weiter abgekühlt, werden zusätzliche Kristallite zunächst in die dicksten amorphen Bereiche der Primärstruktur eingebaut. Beim weiteren Kühlen setzt sich die Sekundärkristallisation im nächst dünneren Bereich fort usw. [9].

Die neugebildeten Kristallite benötigen keine eigene Keimbildung. Dies kann möglicherweise dadurch erklärt werden, dass die Kristallite zueinander leicht geneigt sind und daher ein Gradient in der Konzentration der nicht kristallisationsfähigen Einheiten entsteht, wodurch ein kontinuierliches Wachstum gefördert wird (siehe Abb. 2.7). Beispielsweise wächst eine Lamelle während der Primärkristallisation innerhalb zweier Kristallite heran, stoppt ihr Wachstum zunächst an einem bestimmten Punkt und fährt erst bei weiterer Abkühlung damit fort. Kristallite, die sich während der Sekundärkristallisation bilden, sind nicht so einheitlich kristallin ausgeprägt und deren Dicken werden im Laufe des Kühlprozesses sukzessive kleiner [9].

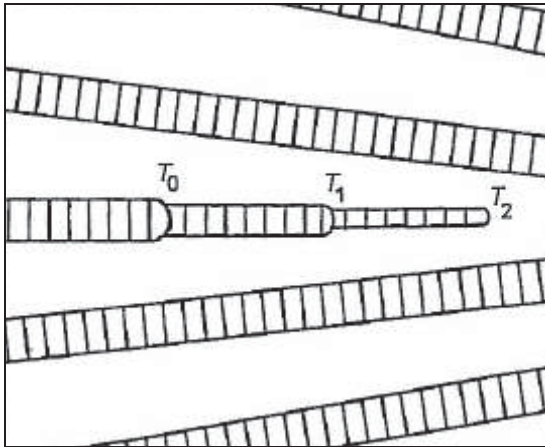


Abb. 2.7: Lamellenwachstum innerhalb zweier Kristallite. Bei der Temperatur  $T_0$  stoppt zunächst das Wachstum. Erst beim Abkühlen auf  $T_1$  und  $T_2$  wächst die Lamelle unter gleichzeitiger Dickenabnahme des Kristalliten weiter [Quelle: Strobl [9], S. 184].

Der zweite Mechanismus, der Oberflächenkristallisationsprozess, konnte bisher nur in linearem PE nachgewiesen werden. Dabei wurde festgestellt, dass trotz Veränderungen in der Kristallinität die Grenzschicht zwischen kristallinen und amorphen Bereichen unverändert bleibt. Allerdings wird durch eine Temperaturänderung eine Verlagerung der Grenzschicht beobachtet, beim Kühlen in Richtung der amorphen Bereiche und beim Aufheizen in Richtung der Kristallite (siehe dazu Abb. 2.8).

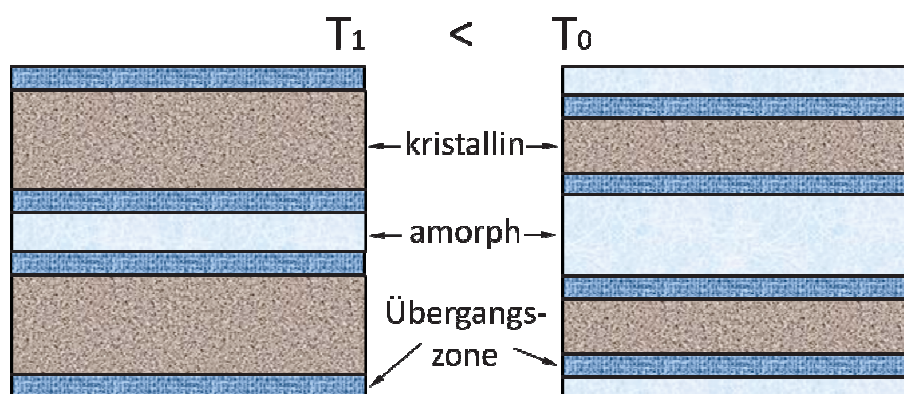


Abb. 2.8: Schematische Darstellung des Oberflächenkristallisationsprozess [Quelle: Strobl [9], S. 185].

Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Kristalliten und den angrenzenden amorphen Bereichen besteht und unter diesen Bedingungen sich für jede Veränderung der

Temperatur ein neues lokales Gleichgewicht einstellt, was mit einem Oberflächenkristallisieren gleichzusetzen ist. Eine Verlagerung der Grenzschicht ruft eine Umordnung der Ketten in den Kristalliten hervor. Dies kann nur erfolgen, wenn die Ketten einerseits regelmäßig aufgebaut und andererseits ausreichend beweglich sind [9].

Für den generell beobachteten Sekundärkristallisationsprozess ist der Insertionsmodus daher hauptverantwortlich. Da er keine bewegliche kristalline Phase erfordert, kann er jederzeit auftreten. Eine mathematische Beschreibung gestaltet sich äußerst schwierig, vor allem da Faktoren wie die exakte Kristallgeometrie, die Umgebungsgeometrie oder das Ausmaß der Unterkühlung an der Wachstumsfront unbekannt sind [9], [29].

#### **2.3.4 Die Kristallisation beeinflussende Faktoren**

Die Kristallisationsneigung der Polymere wird stark durch den molekularen Aufbau beeinflusst. So kristallisiert das vom Aufbau her einfachste und regelmäßigste Polymer PE z.B. um den Faktor 100 schneller als das isotaktische PP. Das bedeutet, dass bei der Verarbeitung von etlichen teilkristallinen Polymeren, wie beispielsweise bei PP, die Zahl an heterogenen Keimen erhöht werden muss, um ein feineres Gefüge zu erhalten. Man spricht dabei von Nukleierung. Als Nukleierungsmittel kommen diverse Stoffe, wie z.B. Verarbeitungshilfsmittel, Verstärkungs-, Farb- und Füllstoffe und sogar Flüssigkeiten und Gase, zur Anwendung. Die meisten bisher bekannten und verwendeten Nukleierungsmittel sind Metallsalze organischer Säuren [2], [4], [32].

Neben der Nukleierung haben auch andere Faktoren großen Einfluss auf die Morphologie. Neben den molekularen Strukturparametern kann die Lamellenstruktur und übergeordnet die Sphärolithe durch die Herstellung und wesentlich durch die dabei stattfindenden Abkühlbedingungen bestimmt werden. Die Lamellendicken werden bei einem Abschreckvorgang stark reduziert. In LDPE werden durch Abschrecken viel kleinere und auch nicht so regelmäßig aufgebaute Sphärolithe gebildet, während bei HDPE ein Übergang

von Garbenstrukturen zu Sphärolithen mit konzentrischer Bänderung erkennbar wird. Weiteres kann eine Beeinflussung der Kristallisation auch durch mechanische Dehnungen oder Spannungen erreicht werden. Man spricht in diesem Zusammenhang von einer dehnungsinduzierten Kristallisation. Dabei treten neben den orientierten bzw. umkristallisierten Kristalliten auch in den zwischenlamellaren, amorphen Bereichen Orientierungen der Moleküle auf. Durch herkömmliche Abkühlung aus der Schmelze können die Orientierungen allerdings nur an der Oberfläche oder bei dünnen Filmen eingefroren werden, da die Wärmeleitfähigkeit der Kunststoffe dafür zu gering ist. Im Inneren des Werkstoffs laufen gleichzeitig stärkere Relaxationsprozesse ab [21], [6].

## **2.4 Der Einfluss der Kristallinität auf die Eigenschaften teilkristalliner Kunststoffe**

Die Eigenschaften eines teilkristallinen Kunststoffes hängen wesentlich von seiner Kristallinität, d.h. vom Kristallinitätsgrad ab. Auch der Kristallitenaufbau, d.h. seine zugrundeliegende Elementarstruktur und die Größe und Güte der Kristallite selbst, ist für die Eigenschaften mitbestimmend. Diese genannten Größen werden durch die Molekülstruktur bestimmt, welche die chemische Zusammensetzung, den Aufbau und die Homogenität des Makromoleküls, die Konfiguration und Konformation, sowie die Verzweigungen und Vernetzungen beinhaltet. Die Eigenschaften sind auch weiteres von den Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen abhängig, wie z.B. die Abkühlgeschwindigkeit aus der Schmelze, die Zugabe von Keimbildnern, die Verstreckung, die Scherdeformation und Ähnlichem. Im Folgenden wird nun einschränkend auf die Beziehung zwischen der Kristallinität bzw. Morphologie und den mechanischen, thermischen, und optischen Eigenschaften teilkristalliner Kunststoffe näher eingegangen [15], [16], [17], [24].

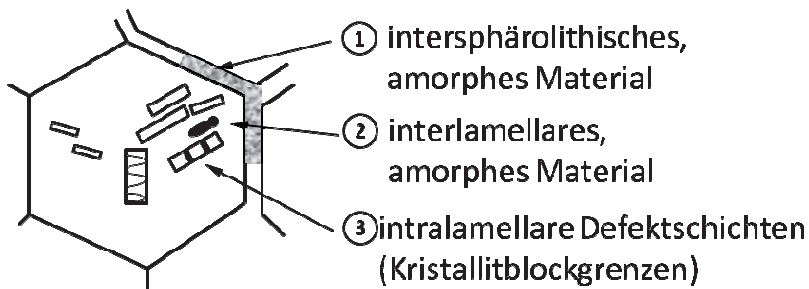
Das mechanische Verhalten wird grundlegend vom Kristallinitätsgrad des Polymeren beeinflusst. Die Kristallite wirken als Vernetzungsstellen in der Polymermatrix und stabilisieren das Polymere wie ein Netzwerk. Die Verankerungspunkte der Kristallite sind aber thermisch instabil und brechen je weiter sich die Temperatur der Schmelztemperatur annähert, fortlaufend

zusammen. Das Material durchläuft eine fortschreitende strukturelle Änderung bis es nach Überschreiten der Schmelztemperatur schließlich schmilzt. Der hemmende Einfluss der Kristallite bewirkt eine Veränderung des mechanischen Verhaltens durch eine Erhöhung der Relaxationszeit, eine Änderung der Relaxationsverteilung und der Retardationszeiten. Ebenso beeinflusst die Größe der Sphärolithe das Verhalten. Große Sphärolithe bilden ein Polymer mit einer geringeren Schlagzähigkeit, die sich durch eine Verschiebung des Dämpfungsmaximums nachweisen lässt. Der Modul thermoplastischer Polymere sinkt generell mit zunehmender Temperatur. Der Einfluss der Kristallinität auf das mechanische Verhalten ist jedoch auf den Temperaturbereich zwischen der Glas- und der Schmelztemperatur beschränkt. Unterhalb der Glasstemperatur ist der Effekt auf den Modul nur gering. Im Temperaturbereich zwischen dem Glasübergang und der Schmelztemperatur steigt der Modul eines teilkristallinen Kunststoffes mit zunehmendem Kristallinitätsgrad an [14].

Unter mechanischer Belastung erfolgt eine Schädigung der teilkristallinen Polymere vom Sprödbbruch bis zum duktilen Versagen. Neben dem Spannungszustand, der Belastungstemperatur und den Umgebungseinflüssen liegt auch in der Morphologie eine Ursache dieses Verhaltens. Ein sprödartiges Verhalten kann durch morphologische Defekte initiiert werden, wie z.B. niedermolekulare Anteile, Kettenenden, Verzweigungen und Fremdstoffe, die nicht in die kristallinen Bereiche eingebaut werden. Diese nicht kristallisationsfähigen Anteile werden an den Oberflächen von Lamellen und von Sphärolithen angereichert. Aufgrund deren geringeren Anteil an zwischenlamellaren Verbindungsmolekülen stellen sie lokal geschwächte Stellen dar, an denen die Risseinleitung und Rissausbreitung bevorzugt beginnt, insbesondere wenn sie sich zwischen großen, gut ausgebildeten Sphärolithen befinden. Eine Darstellung zeigt Abb. 2.9.



### Schwachstellen der Sphärolithe



### Bruchwege

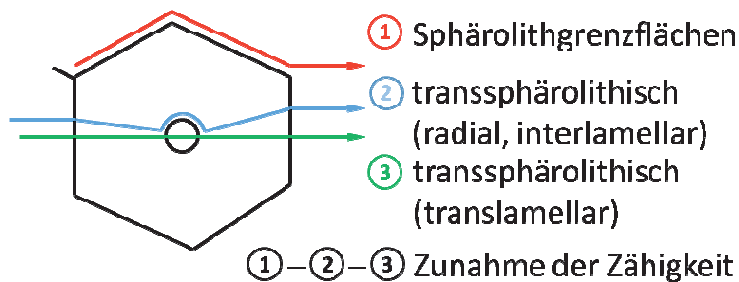


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der sphärolithischen Struktur mit Anreicherungsstellen von nicht-kristallisationsfähigem Material an den Lamellen und Sphärolithen (oben) und den bevorzugten Risswegen (unten) [Quelle: Michler [21], S. 194].

Beim duktilen Versagen mit plastischer Deformation spielen die Sphärolithe selbst eine bedeutende Rolle. Nach Erreichen des Fließpunktes und nachfolgender Einschnürung des Materials erfolgt eine zunehmende Verlängerung der Sphärolithe. Dabei können sie sich als eigenständige Strukturen beträchtlich verstrecken und lokale Dehnungen von bis zu 400 % erreichen (siehe Abb. 2.10).

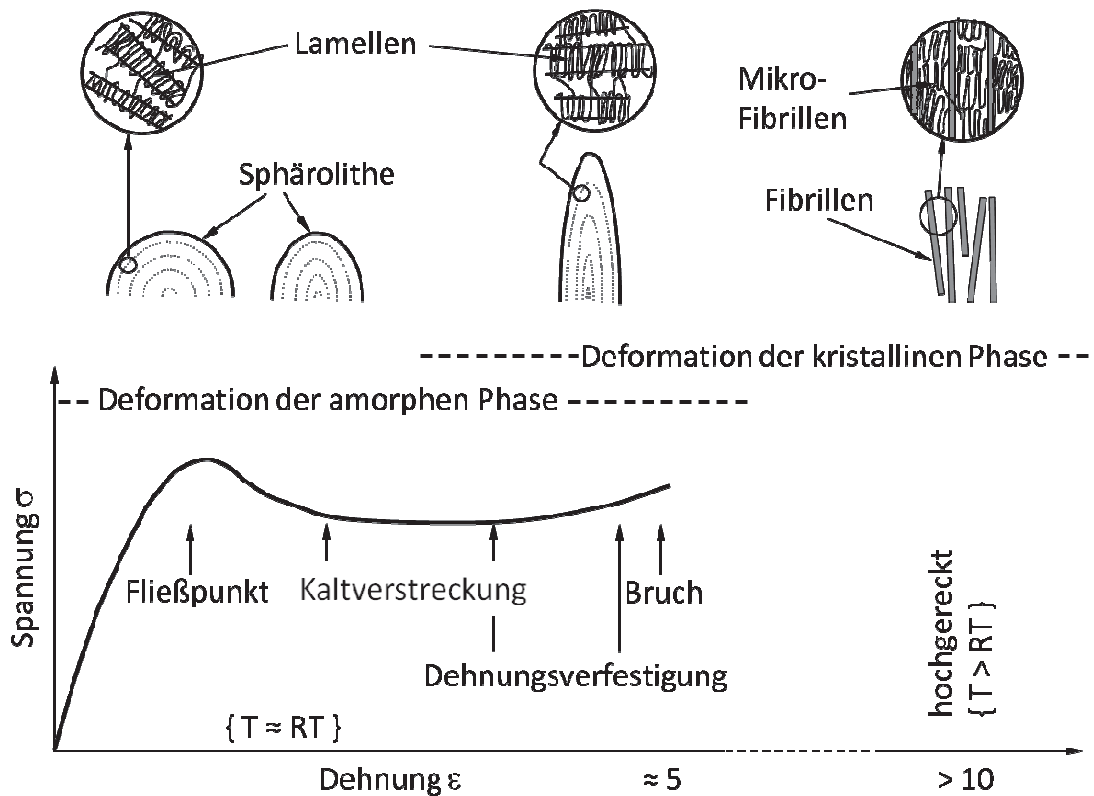


Abb. 2.10: Schema der Deformation von Sphärolithen bei Dehnungsbeanspruchung [Quelle: Michler [21], S. 196].

Das Auftreten von Crazes in Abhängigkeit von der lokalen sphärolithischen oder lamellaren Struktur ist nicht einheitlich. Bei tiefen Temperaturen kann kein Zusammenhang festgestellt werden, denn selbst bei grobsphärolithischen Stoffen scheinen die Sphärolithgrenzen keine bevorzugten Stellen für Crazeeinleitung oder -wachstum zu sein. Auch beim sogenannten Umgebungs-Crazing unter gleichzeitiger Einwirkung eines oberflächenaktiven Mediums und einer äußeren oder inneren Spannung ist eine direkte Abhängigkeit nicht feststellbar. Bei Messungen bei Raumtemperatur ist der Einfluss der Morphologie unterschiedlich. Während in vielen Fällen keine Ausbreitungsrichtung der Crazes von der Größe und Menge der Sphärolithen erkennbar ist, folgt in anderen Fällen die Richtung der Deformation den Grenzzonen der Sphärolithe [19], [21], [26].

Polymere mit einem hohen Kristallinitätsgrad dehnen sich mit steigender Temperatur wesentlich schwächer aus als weniger kristalline oder amorphe Materialien. Dies ist auf die regelmäßige Anordnung der Kristallite in den

Makromolekülen zurückzuführen, die zu einem geringeren Raumbedarf der teilkristallinen Polymere führen. Mit der Abnahme der amorphen Anteile sinkt das freie Volumen, das sich im Wesentlichen auf die amorphen Regionen beschränkt. Im Gegensatz dazu steigt das spezifische Volumen beim Schmelzprozess mit zunehmendem Kristallinitätsgrad umso mehr an. So zeigt lineares Polyethylen mit hohem Kristallinitätsgrad eine wesentlich ausgeprägtere Volumenzunahme als verzweigtes Polyethylen. Die Wärmeleitung des Kristallits ist meist bedeutend höher als jene der amorphen Phase, wodurch der Wärmetransport bevorzugt in den kristallinen Bereichen erfolgt. Beispielsweise erhöht sich die Wärmeleitung in PE mit zunehmender Dichte und steigendem Kristallisationsgrad. Zwischen Wärmeleitung und Kristallisationsgrad kann in PE eine annähernd proportionale Beziehung festgestellt werden. Bei sehr tiefen Temperaturen allerdings weisen die teilkristallinen Polymere eine niedrigere Wärmeleitung auf als amorphe Stoffe. Je höher der Kristallisationsgrad ist desto geringer ist die Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen. Dies ist auf eine starke Phononenstreuung zurückzuführen, da bei Temperaturen unterhalb von 20 Kelvin die freie Weglänge der Phononen etwa gleich groß ist wie die Sphärolithe [13].

In teilkristallinen Polymeren bestehen Brechzahldifferenzen zwischen kristallinen und amorphen Bereichen aufgrund der anisotropen molekularen Packung. Die Kristalle sind aber gegenüber der Lichtwellenlänge sehr klein, so dass keine Streulichteffekte auftreten. Die meisten kristallisierfähigen Polymere bilden jedoch Sphärolithe und damit Überstrukturen im optischen Größenbereich. Sie stellen optische Phasen dar, ohne Dichtedifferenzen jedoch mit Brechzahlkontrasten und einer sich damit ergebenden Lichtstreuung. Aufgrund der Orientierung der radial aus dem Keim wachsenden Lamellen und den dazu senkrecht gefalteten Ketten resultiert eine optische Anisotropie. Sphärolithe stellen somit doppelbrechende Strukturen dar, da die Brechungsindizes in Kettenrichtung sowie senkrecht dazu verschieden sind [13], [27].

## 2.5 Prüfmethoden zur Untersuchung der Kristallinität

### 2.5.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) dient in erster Linie dazu die Topographie von rauen Oberflächen kompakter Proben abzubilden (Topographiekontrast) sowie im mikroskopischen Bereich unter anderem Kristallorientierungen (Channelling Contrast) und Materialunterschiede zu untersuchen. Für eine eingehende Darstellung des Aufbaus und des Funktionsprinzips des Rasterelektronenmikroskops sei auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [10], [11], [30].

Für die Untersuchung teilkristalliner Morphologie und kristalliner Strukturen mithilfe des Orientierungskontrastes (Channelling Contrast) ist vor allem eine unversehrte und saubere Oberfläche der Probe erforderlich, da der Orientierungskontrast nur in den oberen Atomlagen eines Objektes ausgebildet wird. Zur Untersuchung von Objekten auf Phasenzusammensetzungen und Kristallorientierungen sollten die Flächen eben sein. Objekte dürfen sich im Rasterelektronenmikroskop nicht aufladen, da ansonsten die einwandfreie Abbildung der aufgeladenen Bereiche gestört wird und insbesondere eine fotografische Aufnahme unmöglich werden kann. Die Stärke der Aufladung kann sehr unterschiedlich sein, von gering, erkennbar durch aufgehellte Kanten, bis zur Unkenntlichkeit der Darstellung auf dem Bildschirm. Zur Vermeidung von elektrischen Aufladungen müssen die zu betrachtenden Objekte elektrisch leitfähig sein, um den Elektronen des Primärstrahls den Abfluss gegen Masse zu ermöglichen. Nichtleitende Präparate müssen mit einer möglichst dünnen elektrisch leitenden Schicht an der Oberfläche belegt werden. Dünne Aufdampfschichten aus Metall (vor allem Gold, Palladium und Platin) ohne Eigenstruktur erzielen neben dem verbesserten Kontrast auch ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis. Eine Metallbedampfung kann jedoch nicht in allen Fällen die Aufladung vermeiden - typische Beispiele sind z.B. stark zerklüftete Kunststoffoberflächen, da bei diesen Präparaten kaum eine zusammenhängende Metallschicht zu erreichen ist. Es sei jedoch erwähnt, dass schwache Aufladungen manchmal weniger störend für das Analyseergebnis sind als zu

dick aufgebrachte leitende Schichten. Wenn man auf ebenen Bereichen mittels Materialkontrast Bereiche feststellen möchte, die ohne Kontrastierung keine genügenden Helligkeitsunterschiede im Bild ergeben, verwendet man chemische Kontrastierungsverfahren, wie die  $\text{OsO}_4$ -Behandlung. Die chemische Ätzung ist ein bekanntes Verfahren, um auf polierten Flächen durch selektiven chemischen Ätzangriff ein Oberflächenrelief aus verschiedenen Phasen zu erzeugen. Diese Tiefenätzung ermöglicht einen Einblick in die räumliche Anordnung der Phasen. Voraussetzung ist, dass die Matrix durch das Ätzmittel gleichmäßig abgetragen wird und die herauszupräparierende Phase nicht wesentlich angegriffen wird. Diese Methode eignet sich insbesondere für die Beurteilung von Flächensymmetrien [10], [11].

Neben einer Abbildung von Kristallen unterschiedlicher Orientierung kann ebenso die Orientierung von Einkristallen (Electron Channelling Pattern, ECP) oder auch von einzelnen Körnern (Selected Area Electron Channelling Pattern, SA-ECP) bestimmt werden. Letztere Methode erfordert eine besondere Strahlführung des Elektronenstrahls und kann nur mit speziell adaptierten REM durchgeführt werden [11]. Eine Aufnahme mittels SA-ECP-Technik zeigt Abb. 2.11.

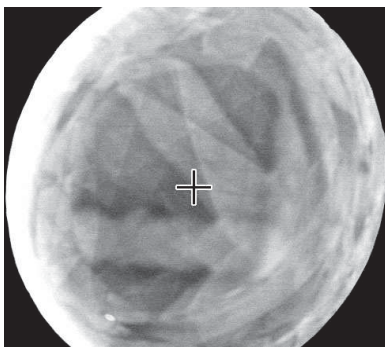


Abb. 2.11: SA-ECP-Aufnahme eines TiAl-Polykristall. Das Kreuz in der Mitte des Bildes kennzeichnet näherungsweise die Mikroskopachsen [Quelle: <http://www.chems.msu.edu/resources/safety/mse-sops/ECCI>].

## 2.5.2 Polarisationsmikroskopie

Während in amorphen Materialien bzw. Bereichen die Lichtausbreitung in allen Richtungen gleichartig erfolgt (optische Isotropie), sind Kristalle bzw. kristalline Phasen durch geometrisch-optische Vorzugsrichtungen charakterisiert (Anisotropie). Sie stellen doppelbrechende Strukturen dar. Mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops lassen sich diese doppelbrechende Objekte untersuchen [3], [12], [22], [27], [28], [37].

Der operative Aufbau eines Polarisationsmikroskops entspricht grundsätzlich dem eines Durchlichtmikroskops mit zusätzlich integriertem Polarisator und Analysator. Polarisator und Analysator sind in den meisten Anwendungsfällen gegeneinander um  $90^\circ$  versetzt (gekreuzte Lage der Polarisatoren). Eine Lichtwelle tritt in den Polarisator ein und wird linear polarisiert. Die linear polarisierte Welle trifft anschließend auf das doppelbrechende Objekt und wird in zwei Teilstrahlen aufgespaltet. Da die beiden Teilwellen unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten im Medium besitzen, entsteht eine Phasendifferenz, die auch nach dem Austritt aus dem doppelbrechenden Objekt erhalten bleibt. Treffen nun die Teilwellen auf den Analysator, werden nur jene Schwingungskomponenten transmittiert, die in Durchlassrichtung des Analysators stehen. Diese Komponenten der Teilwellen sind weiterhin phasenverschoben, schwingen aber nun in einer Ebene und können daher miteinander interferieren. Aufgrund dieser Tatsache können Interferenzeffekte wie Auslöschung oder Interferenzfarben beobachtet werden. Trifft eine Lichtwelle aber auf ein isotropes Objekt so bleibt das Beobachtungsfeld dunkel [3], [22], [27], [39].

Bei der Untersuchung mit gekreuzten Polarisatoren unterscheidet man zwei Betrachtungsmöglichkeiten: die Orthoskopie und die Konoskopie. Bei der Orthoskopie wird ein vergrößertes Bild des Objekts direkt unter polarisiertem Licht betrachtet. In diesem Fall werden in erster Linie Interferenzfarben analysiert. Mithilfe der Konoskopie werden Interferenzeffekte untersucht, die das zu untersuchende Objekt bei Abbildung der Lichtquelle hervorruft. Für letztere Methode sei auf die weiterführende Literatur unter [22], [27] verwiesen.

Die Orthoskopie wird als Analyse-Methode für Interferenzfarben verwendet. Beim Durchstrahlen eines Objekts mit monochromatischem Licht erhält man je nach Position bzw. Dicke konstruktive oder destruktive Interferenz (Interferenzstreifen). Die Abstände der Streifen sind abhängig von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichts. Verwendet man weißes Licht überlagern sich die Interferenzeffekte und man erhält anstelle von Streifen Interferenzfarben, die sich in Sequenzen mit unterschiedlichen Intensitäten wiederholen. Diese Sequenzen nennt man auch Ordnungen. Maßeinheit ist die Wellenlänge 551 nm, d.h. alle Phasendifferenzen von 0 bis 551 nm sind jene erster Ordnung, in der zweiten Ordnung befinden sich jene von 551 bis 1102 nm, usw. Die dunklen Farben allgemein repräsentieren die Phasendifferenzen erster Ordnung, die blassen Farben jene höherer Ordnung bis hin zu weiß. Mit Hilfe der Farbtabelle nach Michel-Lévy können nun unbekannte Kristalle bekannter Dicke anhand ihrer Doppelbrechung und umgekehrt bestimmt werden. Die Tafel ist in Abb. 2.12 dargestellt [27], [22].

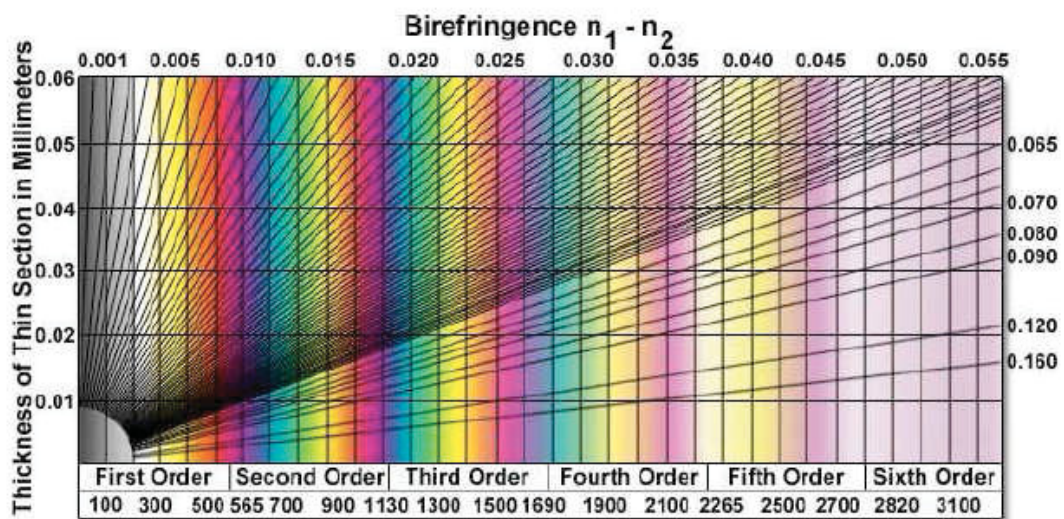


Abb. 2.12: Farbtabelle nach Michel-Lévy [Quelle: Bergmann [27], S. 20].

Ein Anwendungsfeld der Orthoskopie ist die Untersuchung und Charakterisierung von doppelbrechenden Sphärolithen, die als Extinktionsmuster ein Malteserkreuz aufweisen. Ihre Wachstumsgeschwindigkeit, ihre Größe und Struktur können aus der Polarisationsmikroskopie ermittelt werden [12], [22], [27]. Eine Aufnahme zeigt Abb. 2.13.

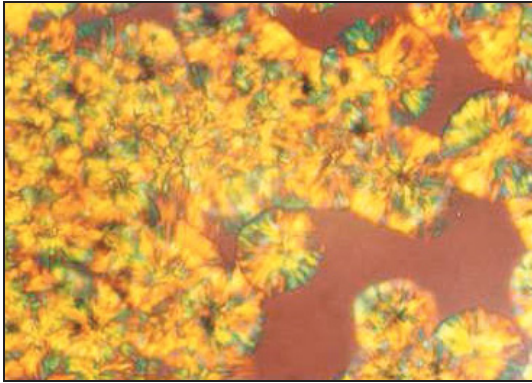


Abb. 2.13: Aufnahme des Sphärolith-Wachstums [Quelle: Bergmann [27], S. 24].

### 2.5.3 DSC-Messung

Mit Hilfe der Dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) wird jene Wärmemenge bestimmt, die bei einer physikalischen oder chemischen Umwandlung eines Stoffes aufgebracht werden muss oder auch entsteht. Dabei ändert sich die innere Energie des Stoffes, die bei konstantem Druck als Enthalpie  $H$  bezeichnet wird. Vorgänge wie Schmelzen, Verdampfen oder der Glasübergang führen zu einer Erhöhung der Enthalpie und werden als endotherme Prozesse bezeichnet. Vorgänge, die die Enthalpie erhöhen wie Kristallisation, Aushärtung und Zersetzung werden als exotherm bezeichnet [7], [20], [23], [31], [39]. Eine schematische Darstellung der Vorgänge zeigt Abb. 2.14.



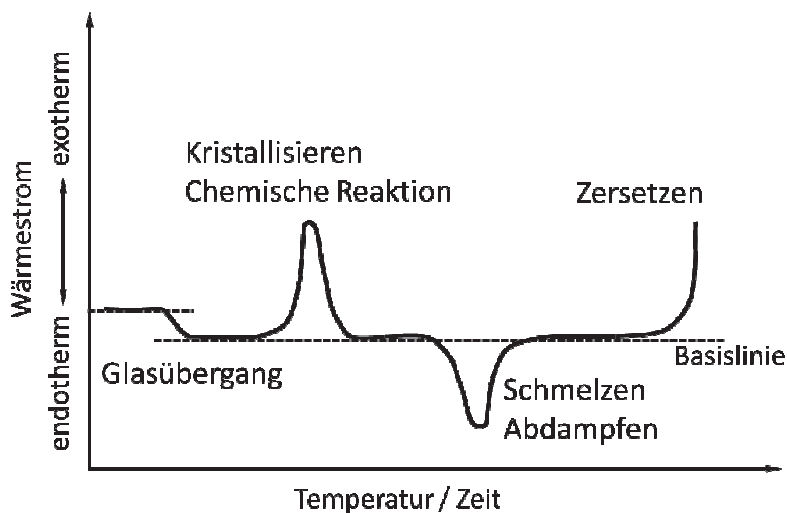


Abb. 2.14: Schematische Darstellung einer DSC-Kurve mit den möglichen endothermen und exothermen Effekten [Quelle: Ehrenstein [20].

Der Glasübergang von amorphen Polymeren oder von amorphen Anteilen teilkristalliner Thermoplaste kennzeichnet den Übergang vom glas- oder energieelastischen in den gummi- oder entropieelastischen Zustand. Die Glasumwandlungstemperatur  $T_g$  ist bei amorphen Polymeren durch eine sprunghafte Zunahme der spezifischen Wärme deutlich erkennbar, bei teilkristallinen Thermoplasten aufgrund des noch vorhandenen teilkristallinen Anteils aber weniger ausgeprägt. Die Form und Temperaturlage des Glasübergangsbereichs hängen von der verarbeitungsbeeinflussten Morphologie (Orientierungen, Kristallisation, Vernetzungsgrad, Eigenspannungen) des untersuchten Stoffes ab [3], [20].

Beim Schmelzen handelt es sich um eine Umwandlung vom festen kristallinen in den flüssigen amorphen Zustand. Diese Umwandlung ist mit einer endothermen Enthalpieänderung verbunden, bei der keinerlei Massenverlust oder chemische Veränderung auftritt. Teilkristalline Thermoplaste zeichnen sich durch einen relativ breiten Schmelzbereich aus, der durch die Struktur des Kunststoffes aus unvollkommenen Kristalliten mit unterschiedlicher Lamellendicke, bestimmt wird (siehe Abb. 2.15). Zunächst schmelzen die dünneren oder weniger perfekt aufgebauten Kristallite bis die Peaktemperatur  $T_{pm}$  erreicht wird, bei der die meisten Kristallite aufschmelzen. Bei der Endtemperatur  $T_{fm}$  sind alle Kristallite aufgeschmolzen und die kristalline

Ordnung aufgelöst. Mit der Schmelzkurve kann somit die Lamellendickenverteilung teilkristalliner Polymere charakterisiert werden. Weiteres hängen der Schmelzvorgang und damit der Verlauf der Schmelzkurve und deren Kennwerte stark von der thermischen und mechanischen Vorgeschichte der Probe ab. Das Schmelzprofil ist außerdem durch die Heizrate während des Aufheizens beeinflusst. Geringe Heizraten begünstigen eine Nach- und/oder Umkristallisation des Kunststoffes [3], [8], [12], [18], [20].

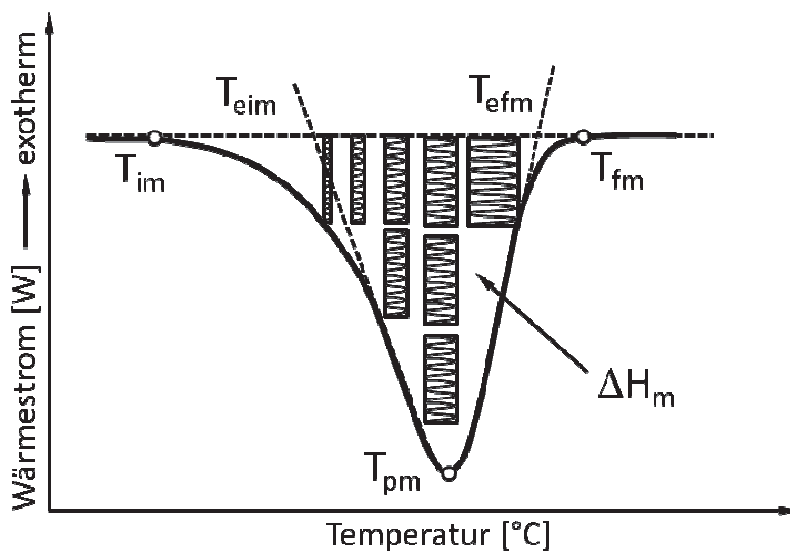


Abb. 2.15: Schmelzkurve eines teilkristallinen Polymeren mit schematischer Darstellung der Lamellendickenverteilung und den wichtigsten Kennwerten –  $T_{im}$ ...Anfangstemperatur,  $T_{eim}$ ...extrapolierte Anfangstemperatur,  $T_{pm}$ ...Peaktemperatur,  $T_{efm}$ ...extrapolierte Endtemperatur,  $T_{fm}$ ...Endtemperatur,  $\Delta H_m$ ...Schmelzenthalpie [Quelle: Ehrenstein [20], S. 14].

Der Kristallisationsgrad  $K$  (oder auch  $\chi$ ) einer Probe kann aus der gemessenen Schmelzenthalpie  $\Delta H_m$  und dem Literaturwert für 100 % kristallines Material  $\Delta H_m^0$  berechnet werden:

$$K = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} * 100 \text{ [%]} \quad \text{Glg. 1}$$

Die Schmelzenthalpie  $\Delta H_m$  kennzeichnet jene Energie, die notwendig ist, um vorhandene kristalline Anteile aufzuschmelzen und wird bezogen auf die

Einwaagemenge aus der Fläche zwischen der Schmelzkurve und der linearen Verbindungslinie zwischen Anfangs- und Endtemperatur berechnet [20], [39].

#### 2.5.4 Dichte

Die Dichte steht im direkten Zusammenhang mit dem Kristallisationsgrad des Werkstoffes. Je höher der Kristallisationsgrad bzw. je größer der geordnete Materialanteil desto höher ist die Dichte, die das Verhältnis der Masse  $m$  zum Volumen  $V$  eines Werkstoffes darstellt. Die häufigste Bestimmungsmethode erfolgt nach dem Archimedischen Prinzip. Als Hilfsflüssigkeiten werden meist destilliertes Wasser oder Ethanol verwendet, wobei eine Wechselwirkung zwischen Hilfsflüssigkeit und Polymeren auszuschließen ist [43].

Der Festkörper wird zunächst an Luft gewogen, anschließend in einem Trägerkorb in die Hilfsflüssigkeit getaucht und erneut gewogen. Aus den beiden Wägungen lässt sich nun die Dichte des Festkörpers wie folgt bestimmen:

$$\rho = \left( \frac{m_1}{m_1 - m_2} \right) * \rho_f \quad \text{Glg. 2}$$

wobei  $\rho$  in  $[\text{g}/\text{cm}^3]$  die Dichte des Festkörpers,  $m_1$  in  $[\text{g}]$  das Gewicht des Festkörpers an Luft,  $m_2$  in  $[\text{g}]$  das Gewicht des Festkörpers in der Hilfsflüssigkeit und  $\rho_f$  in  $[\text{g}/\text{cm}^3]$  die bekannte Dichte der Hilfsflüssigkeit ist.

Bei der Dichtebestimmung nach dem Archimedischen Prinzip ist auf die Temperatur der Hilfsflüssigkeit zu achten. Temperaturschwankungen der Flüssigkeit verursachen Dichteschwankungen in der Größenordnung von 0,1 bis 1 ‰ pro °C und beeinflussen bereits die dritte Nachkommastelle des Resultates. Wird so eine hohe Genauigkeit des Messergebnisses von 3 oder 4 Nachkommastellen verlangt, ist neben der Temperatur der Hilfsflüssigkeit auch der Luftauftrieb mit zu berücksichtigen. Bei der Wägung an Luft erfährt die zu untersuchende Probe pro  $\text{cm}^3$  seines Volumens einen Auftrieb von etwa 1,2 mg, das dem Gewicht von 1  $\text{cm}^3$  Luft entspricht. Zur Korrektur des Messergebnisses wird der Luftauftrieb zum berechneten Resultat addiert. Neben Temperatur und Luftauftrieb können eventuell vorhandene Luftblasen

und die Porosität des Festkörpers die Resultate zusätzlich beeinflussen. Bei schlecht benetzenden Flüssigkeiten können an dem eingetauchten Festkörper oder dem Trägerkorb Luftblasen haften bleiben, die wiederum einen Auftrieb erzeugen. Eine Luftblase von 2 mm Durchmesser erzeugt bereits einen Auftrieb von 4 mg. Ähnlich verhält es sich bei porösen Körpern, die in die Flüssigkeit eingetaucht werden, wobei normalerweise nicht die gesamte Luft aus den Poren verdrängt wird [43].

### **2.5.5 Zug- und Biegeprüfung**

Quasistatische Prüfverfahren, wie der Zug-, Druck- und Biegeprüfung können dazu verwendet werden, aus den ermittelten mechanischen Werkstoffkennwerten Rückschlüsse auf die teilkristalline Zusammensetzung zu ziehen [3], [12].

Im Allgemeinen nehmen der Elastizitätsmodul (Zug- bzw. Biegemodul) sowie die Festigkeiten mit zunehmendem Kristallinitätsgrad zu. Die Bruchdehnung fällt demgegenüber ab [3], [12]. Sie wird stark von der kristallinen Struktur beeinflusst, beispielsweise ist sie von der Konformation der Tie-Moleküle abhängig, die die kristallinen Lamellen miteinander verbinden, sowie von der Sphärolithgröße, wie in Abb. 2.16 dargestellt [24], [41]. Zeitabhängige Veränderungen dieser Werkstoffkennwerte können daher auf Nachkristallisationseffekte hindeuten. Für eine detaillierte experimentelle Darstellung monoton-mechanischer Prüfverfahren siehe Literatur [2], [3], [6] und [12].

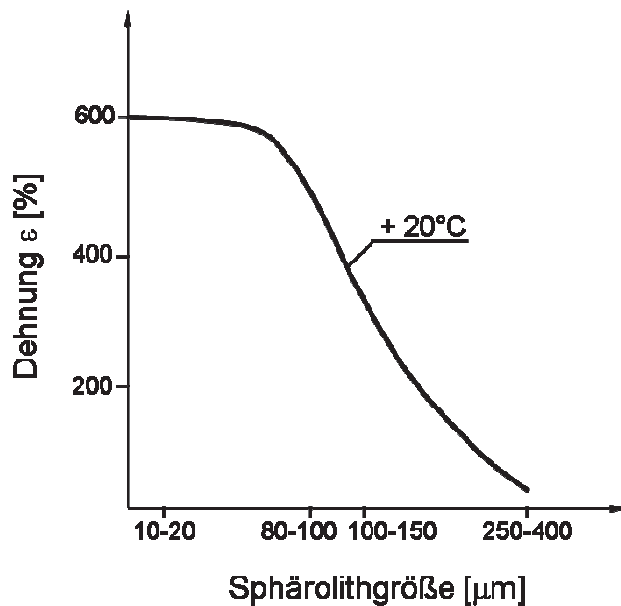


Abb. 2.16: Schematische Darstellung der Dehnung in Abhängigkeit der Sphärolithgröße [44].

Unter Dehnungsbeanspruchung kommt es zu großen Veränderungen der Morphologie, wie Änderungen der Orientierungen oder der Schwerpunktsabstände der Lamellen [41]. In den Untersuchungen an dünnen PE-Filmen von Hay und Keller [42] konnte kein einheitlicher Zusammenhang zwischen der makroskopischen Deformation der Prüfkörper und der Verformung der mikrostrukturellen Einheiten, der Sphärolithe, beobachtet werden. Allerdings konnten Beziehungen zwischen Verformungsverhalten und Sphärolithradius, dem bevorzugten Verstrecken der Sphärolithe senkrecht zur Belastungsrichtung und zu Beugungseffekten in Zusammenhang mit der lamellaren Struktur gefunden werden (weiterführende Literatur siehe [42]).

Das Verformungsverhalten der kristallinen Bereiche wird insbesondere im oberen Lastbereich bestimmt. Bei den Sphärolithen wird zwischen einer homogenen und einer inhomogenen Verformung unterschieden, wobei in einer Probe beide Verformungsarten auftreten können. Als homogen bezeichnet man die Verformung eines annähernd kugelförmigen Sphärolithen zu einem Ellipsoid. Bei dieser reversiblen Verformung bleibt die Ausgangsstruktur weitgehend erhalten, selbst bei Dehnungen um 80 %. Bei der inhomogenen Verformung werden die senkrecht zur Zugrichtung liegenden Sphärolithbereiche irreversibel verstreckt. Treten homogene und inhomogene verformte

Bereiche nebeneinander auf, sind die meist schwächeren amorphen Zwischenbereiche nicht in der Lage diese Deformationsunterschiede auszugleichen, die sich zwischen benachbarten gegeneinander versetzten Sphärolithen ergeben. Dies führt infolge der hohen Scherung zu Mikrorissen in Beanspruchungsrichtung und damit zu irreversiblen Schädigungen. Bei Belastung in Kettenrichtung der die Sphärolithe aufbauenden Faltungsblöcke aus amorphen und kristallinen Bereichen, wird zunächst die amorphe Phase verstreckt. Danach beginnen sich die kristallinen Lamellen in Beanspruchungsrichtung zu orientieren. Bei weiterer Belastung werden einzelne Faltungsblöcke aus den Lamellen herausgezogen und schließlich einzelne, voneinander getrennte Fibrillen gebildet. In den meisten Fällen kommt es wegen der komplexen, sphärolithischen Überstruktur nicht zu einer vollständigen Auflösung in einzelne Makrofibrillen. Die zuvor erwähnte Orientierung der Ketten bewirkt eine hohe Festigkeit der neuen Anordnung in Deformationsrichtung, senkrecht dazu ist sie wegen fehlender Ketten und der Ausbildung physikalischer Bindungen gering. Dies führt zur Einschnürung (englisch necking) des Probekörpers. Bei einer PP-Probe sind die verstreckten Bereiche meist deutlich zu erkennen, wobei inhomogene Sphärolithverformungen mit Rissbildung in den Sphärolithgrenzen bis weit in den unverstreckten Bereich hineinreichen. Beim PE mit hohen Molekulargewichten verhindern die zahlreichen Verzweigungen und Verschlaufungen der Ketten eine vergleichbare Umorientierung [24].

### 3 EXPERIMENTELLES

Um eine Verbindung zwischen Struktur und Eigenschaften von polymeren Werkstoffen herzustellen, bedarf es Untersuchungen, die das optische, technologische, thermische und mechanische Verhalten dieser Materialien analysieren. Der strukturelle Aufbau der teilkristallinen Kunststoffe besonders in Hinblick einer möglichen Nachkristallisation wurde anhand der Rasterelektronen- und Polarisationsmikroskopie sowie mittels Dichtebestimmungen untersucht. Um thermische Eigenschaften zu analysieren, wurden DSC-Messungen durchgeführt. Zug- und Biegeversuche lieferten Informationen über das mechanische Verhalten der Werkstoffe.

In diesem Abschnitt wird zunächst auf die verwendeten Versuchsmaterialien und deren Formulierungen näher eingegangen. Anschließend werden die Probenvorbereitung und -konditionierung sowie die Versuchsanordnungen für die Rasterelektronen- und die Polarisationsmikroskopie, die DSC-Messungen, die Dichtebestimmungen sowie die Zug- und Biegeprüfungen an den Proben beschrieben.

#### 3.1 Werkstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Extrusionsplatten aus Polyethylen hoher Dichte (englisch High Density Polyethylene, HDPE) und aus Mischungen mit HDPE und Polypropylen (PP) untersucht. In Tabelle 3.1 sind die verwendeten Versuchsmaterialien mit Angaben zur Probenbezeichnung, der Zusammensetzung der jeweiligen Formulierung, zum Extrusionsdatum und der Extrusionszeit zusammengestellt. In Tabelle 3.2 werden die strukturellen Eigenschaften der Werkstoffe dargelegt (Q...Polydispersität; MG...Molekulargewicht; VG...Anzahl der Verzweigungen / 1000 C-Atome).

Tabelle 3.1: Verwendete Materialformulierungen mit Angaben zur Probenbezeichnung, Zusammensetzung und Extrusionszeiten.

<b>1. Extrusionsdurchgang am 04.09.2006</b>		
<b>Bezeichnung</b>	<b>Zusammensetzung</b>	<b>Uhrzeit</b>
V1	100 % HDPE 1	10:30
V2	95 % HDPE 1 + 5 % PP	11:30
V3	90 % HDPE 1 + 10 % PP	12:15
V4	100 % PP	13:15
V5	100 % HDPE 2	14:30
<b>2. Extrusionsdurchgang am 17.10.2006</b>		
<b>Bezeichnung</b>	<b>Zusammensetzung</b>	<b>Uhrzeit</b>
V1	100 % HDPE 1	08:00
V6	95 % HDPE 2 + 5 % PP	08:45
V8	100 % HDPE 3	09:45
V9	95 % HDPE 3 + 5 % PP	10:30
<b>3. Extrusionsdurchgang am 27.11.2006</b>		
<b>Bezeichnung</b>	<b>Zusammensetzung</b>	<b>Uhrzeit</b>
V2	95 % HDPE 1 + 5 % PP	10:15
V4	100 % PP	11:00
V5	100 % HDPE 2	11:30

Tabelle 3.2: Zusammenstellung der untersuchten Materialien mit Angaben zur Probenbezeichnung und deren strukturellen Eigenschaften (Q...Polydispersität; MG...Molekulargewicht; VG...Anzahl der Verzweigungen / 1000 C-Atome).

<b>Bezeichnung</b>	<b>Werkstoff</b>	<b>Q [-]</b>	<b>MG [kg/mol]</b>	<b>VG[-]</b>
V1	HDPE 1	17,4	190	1,2
V4	PP	9	450	-
V5	HDPE 2	28,6	215	1,9
V8	HDPE 3	10	150	0,6

Als Basismaterialien kamen HDPE-Werkstoffe mit unterschiedlichem Molekulargewicht zwischen 150 und 215 kg/mol und mit unterschiedlich breiter Molekulargewichtsverteilung (Polydispersitäten zwischen 10 und 28,6) zur Anwendung. Die HDPE-Werkstoffe unterscheiden sich des Weiteren durch ihre Kettentopologien – während die Type V8 nur 0,6 Verzweigungen pro 1000 C-Atome aufweist, steigt die Zahl der Verzweigungen bei der Type V1 auf 1,2, bei der Type V5 auf 1,9 pro 1000 C-Atome. Da der Verzweigungsgrad jedoch kleiner 2 pro 1000 C-Atome beträgt, kann angenommen werden, dass die HDPE-Materialien mit Ziegler-Katalysatoren hergestellt wurden. Bei den PE-



Werkstoffen sind bezüglich möglicher Copolymerisationspartner bzw. des Einbaus von Kurzkettenverzweigungen wie z.B. Ethyl-, Butyl- oder Hexylgruppen in das lineare PE, die den Schmelzpunkt sowie die Kristallinität senken würden, keine Informationen zugänglich. Beim verwendeten PP-Werkstoff handelt es sich nach Herstellerangaben um ein nukleiertes, heterophasisches Co-Polymer, wobei keine näheren Details über das verwendete Nukleierungsmittel bekannt sind. Jedoch kann man davon ausgehen, dass durch die Nukleierung die Kristallisation und damit die kristallinen Überstrukturen beeinflusst, durch die Co-Polymerisation die Kettenstruktur und damit die Kristallinität gesteuert werden. Das hohe Molekulargewicht von 450 kg/mol weist auf lange Molekülketten, die Polydispersität von 9 auf eine enge Molekulargewichtsverteilung des Materials hin.

Abschließend sei erwähnt, dass die Probe V3 (90 % HDPE 1 + 10 % PP) aus der Versuchsserie genommen wurde. Der Grund dafür lag in der starken Entmischung durch einen zu hohen PP-Anteil der Formulierung, wodurch sich einzelne homogene Schichten der beiden Komponenten bildeten und infolge voneinander lösten.

### **3.2 Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung**

Die zu untersuchenden Materialien wurden zunächst in einem kontinuierlichen Extrusionsprozess verarbeitet und dann zu Platten in den Dimensionen mit einer Länge von 1000 mm, einer Breite von 400 mm und einer Dicke von 2,5 mm konfektioniert. Für die Versuche standen jeweils 30 Platten der unterschiedlichen Werkstoffvarianten zur Verfügung. Die Platten wurden übereinander auf Paletten gestapelt und in der Lagerhalle deponiert. Anschließend wurden die Platten unter Normbedingungen bei einer Temperatur von 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert. Dafür wurde jeweils eine Platte von jeder Materialtype mindestens 24 Stunden vor Messbeginn im Klimaraum gelagert.

Für jeden Versuchstag wurde eine neue Platte herangezogen und alle Probekörper für die unterschiedlichen Messungen aus der Mitte dieser Platte

entnommen. Diese Vorgehensweise der Probenvorbereitung war notwendig, um einen möglichen herstellbedingten Orientierungseinfluss der Randzonen der Platte zu vermeiden und durch Verwendung derselben Platte für alle Versuche gleiche Ausgangsbedingungen für die Untersuchungen zu schaffen. Während die Biegeprüfungen, die DSC-Messungen und die Dichtebestimmungen der Proben bei der Fa. Isosport durchgeführt werden konnten, wurden die REM-Untersuchungen, die Polarisationsmikroskopie und die Zugprüfungen der Proben in den Laborräumen der Montanuniversität Leoben vorgenommen. Durch die Zeitabhängigkeit der Messungen war jedoch eine adäquate Probenkonditionierung vor Ort nicht möglich. Daher wurden die Proben während des Transports in eigens angefertigten Temperiersäcken aufbewahrt und erst kurz vor Prüfbeginn aus diesen entnommen.

### **3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie**

Die Untersuchungen der Feinstruktur der Werkstoffe, wie Sphärolithgröße und Kristallorientierungen, wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM), Typ DSM 962 (Fa. ZEISS, Oberkochen, D) durchgeführt. Für die optimale Abbildung der strukturellen Details und der morphologischen Merkmale der unterschiedlichen Werkstoffe wurde auf die Probenvorbereitung größter Bedacht genommen. Zunächst wurden kleinere Probenstücke aus der Mitte der extrudierten Platten entnommen und in einem speziellen Objektträger mit einem kaltpolymerisierenden Medium aufrecht eingebettet. Nach der Aushärtezeit des Einbettungsmediums wurden die obersten Schichten der Probenoberfläche mittels Mikrotom entfernt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Oberfläche rein und eben war und keine zerklüfteten Bereiche aufwies. Zur Vermeidung von elektrischen Aufladungen der nichtleitenden Kunststoff-Proben im REM wurden die Präparate mit einer elektrisch leitenden Schicht versehen. Dafür wurde eine dünne Goldschicht auf die Oberfläche des Objekts aufgedampft. Nach der Probenpräparation wurden die Proben in das REM eingebracht und Bilder mit 1.000-, 3.000- und 10.000-facher Vergrößerungen unter Berücksichtigung eines günstigen Signal/Rausch-Verhältnisses, einer optimalen Tiefenschärfe und eines geeigneten Kontrasts (Hell-/Dunkel-Optimierung) aufgenommen.

### 3.2.2 Polarisationsmikroskopie

Für die Untersuchungen der Struktur der teilkristallinen Materialien mittels Polarisationsmikroskopie wurden zunächst Dünnschnitte mittels Mikrotom hergestellt. Dafür wurden Proben, die zuvor aus den Extrusionsplatten herausgeschnitten wurden, in das Mikrotom eingespannt. Mittels Drehrad konnte nun die gewünschte Dicke der Dünnschnitte von 20  $\mu\text{m}$  eingestellt und mit Hilfe des manuellen Betätigungshebels das Messer vertikal geführt werden. Für die Untersuchungen im Mikroskop musste eine große Anzahl an Dünnschnitten vorbereitet werden, da sich diese in den meisten Fällen durch das zähe Werkstoffverhalten der Proben einrollten und diese nicht plan auf den Objektträger applizierbar waren. In manchen Fällen führte ein unsachgemäßes Einspannen zum Verkanten des Messers, wodurch Riefen in den Kunststoff eingebracht wurden und die Probekörper verworfen werden mussten. Nachdem die Dünnschnitte auf dem Objektträger mittels Pinzette aufgebracht wurden, konnten sie auf den Probenhalter des Mikroskops Olympus BX 51 gelegt und mittels Durchlicht im Okular betrachtet werden. Die Proben wurden mit 50-, 100- und 200-facher Vergrößerung untersucht und Aufnahmen der unterschiedlich interferierenden Werkstoffe aufgezeichnet. Zur Erzeugung von Phasendifferenzen standen Lambda-Plättchen bzw. Kippkompensatoren zur Verfügung, die jeweils in den Tubus eingeschoben werden konnten.

### 3.2.3 DSC-Messungen

Die DSC-Messungen wurden auf einem Gerät der Fa. NETZSCH der Type DSC 204 F1 durchgeführt. Um die Reproduzierbarkeit der DSC-Untersuchungen zu gewährleisten bzw. um die feinen Details der Nachkristallisation überhaupt auflösen zu können, musste größter Bedacht auf die Probekörperherstellung genommen werden. Nach verschiedenen Vorversuchen zur Probenentnahme hat sich für eine schonende Materialbehandlung das Herausschneiden der Proben mittels Schere als geeignet erwiesen, um mit geringem Schneiddruck die Kristallinität des Werkstoffes so wenig wie möglich zu beeinflussen. Um Einflüsse durch die Herstellung mittels Extrusion zu verringern, wurde immer dieselbe Entnahmestelle verwendet (Plattenmitte). Die

vorbereitete Probe wurde dann in einen genormten Einweg-Aluminiumtiegel eingewogen. Die Einwaage betrug ca. 10 mg. Danach wurde der Tiegel in der Verschleißpresse 6.239.3-80.1 der Fa. NETZSCH verschlossen und auf die vorgesehene Probeauflagefläche der Messzelle eingelegt. Nach Verschließen der Zelle wurde das Temperaturprogramm gestartet, wobei zunächst auf  $-70\text{ °C}$  abgekühlt wurde. Als inertes Spülgas wurde Stickstoff verwendet. Danach wurde bis zu einer Temperatur von  $200\text{ °C}$  mit einer Aufheizrate von  $10\text{ °K/min}$  aufgeheizt. Nach Beendigung der Messung konnte das Auswerteprogramm „NETZSCH Proteus Thermal Analysis“ gestartet und die materialspezifischen thermischen Effekte ausgewertet werden. Die Kristallinität  $\chi$  konnte durch Bestimmung der Enthalpieänderung  $\Delta H_m$  aus der Fläche unterhalb der Schmelzekurve und dem in der Software des DSC-Geräts integriertem Literaturwert für 100 % kristallines Material  $\Delta H_{m0}$  ermittelt werden. Die Reproduzierbarkeit der Messungen wurde durch mehrmalige Wiederholungsprüfungen verifiziert.

### 3.2.4 Dichtemessungen

Für die Bestimmung der Dichte der Probekörper wurde das Auftriebsverfahren in Anlehnung an die Norm DIN 53479 (Verfahren A) verwendet. Aus den extrudierten Platten wurden quadratische Probekörper mit einer Seitenlänge von 10 mm mit Hilfe einer handelsüblichen Schere vorsichtig herausgeschnitten, um Änderungen der Dichte durch Druckspannungen beim Herausschneiden zu vermeiden. Die Probekörper wurden immer aus der Plattenmitte des zu untersuchenden Werkstoffes entnommen. Es wurden jeweils mindestens fünf Probekörper angefertigt und diese danach durch visuelle Begutachtung auf eventuelle Fehlstellen (Hohlräume, Porositäten) hin untersucht, wobei fehlerhafte Proben entfernt und neue Prüfkörper hergestellt wurden. Weiteres wurde auf Fettfreiheit der Probekörper geachtet und eventuelle Verunreinigungen mit Isopropanol entfernt. Als Prüfflüssigkeit wurde Methanol verwendet, das vor Messbeginn im Normklima bei  $23\text{ °C}$  und 50 % Luftfeuchtigkeit für mindestens eine Stunde temperiert wurde. Die Temperatur der Prüfflüssigkeit wurde auch während der Messung mittels Thermometer kontrolliert. Für die Bestimmung der Dichte war es notwendig, die Waage der

Marke AND GR-200 umzubauen. Zunächst wurde die flache Probenwaagschale herausgenommen und der Träger der Messbrücke eingelegt. Nun konnte der Senkkörper in den Träger eingehängt sowie die Brückenvorrichtung eingepasst werden. Danach wurde die Waage tariert. Das Methanol wurde in ein Messglas gefüllt, in die Waage gestellt und der Senkkörper in die Prüflüssigkeit getaucht. Eventuelle an die Messvorrichtung anhaftende Luftblasen wurden entfernt. Nach dem Auspendeln des Senkkörpers konnte der Messwert abgelesen und die Dichte für das Methanol ( $\rho_{\text{Prüf}}$ ) bestimmt werden (anhand interner Prüfanweisung). Anschließend wurde der Senkkörper und die Messbrücke herausgenommen und die Probenwaagschale bestehend aus zwei Probenkörben eingelegt, wobei der untere Korb in das Methanol getaucht wurde. Entstandene Luftblasen wurden entfernt. Erneut wurde die Waage tariert. Danach wurde die erste Probe mit einer Pinzette in den oberen Probenkorb, der sich an Luft befindet, gelegt und das Probengewicht abgelesen (Bestimmung von  $m_1$ ). Ohne die Waage zu tariieren wurde nun die Probe in den unteren Probenkorb, der in Methanol eingetaucht ist, eingelegt und das Gewicht erneut gewogen (Bestimmung von  $m_2$ ). Die Dichte der Probe konnte dann mittels einer von der Fa. Isosport angefertigten Tabellenkalkulationsvorlage im Microsoft Excel<sup>®</sup> berechnet werden.

### 3.2.5 Zugversuche

Für die Zugprüfungen wurden Schulterstäbe der Type 1B für die spanabhebende Formgebung in Anlehnung an die Norm EN ISO 527-2 verwendet, die aus den bereitgestellten Extrusionsplatten mithilfe einer CNC-Hochleistungsfräse in Extrusionsrichtung hergestellt wurden. Die durch den Schrumpf mehr oder weniger starke konkave Krümmung der Platten konnte durch die Einspannvorrichtung der Fräse gut ausgeglichen werden und damit geometrisch reproduzierbare Proben hergestellt werden. Eine nachträgliche Bearbeitung der gefrästen Proben zur Beseitigung von Graten oder Unebenheiten wurde vorsichtig mit einem Messer in Probenlängsachse unter besonderer Berücksichtigung der Messstelle durchgeführt. Für jeden Versuch wurden mindestens sechs Probekörper angefertigt. Die Dicken der Probekörper mit etwa 2,5 mm wichen von jenen in der Norm bevorzugten Dicken von 4 mm

ab. Da es sich bei den Prüfungen um vergleichende mechanische Untersuchungen handelte, für die immer dieselbe Prüfkörpergeometrie verwendet wurde, konnte diese Normabweichung toleriert werden. Vor der Messung wurde die Dicke der Probekörper mit einer Schiebelehre an drei Stellen des Probekörpers gemessen und die Werte für die Auswertung der Spannungs/Dehnungs-Diagramme gemittelt.

Die Zugversuche an den Proben wurden auf einer Zug/Druck-Universalprüfmaschine Z010 Allround-Line (Fa. ZWICK, Ulm, D) vorgenommen. Die Einspannung der Probekörper erfolgte zwischen pneumatisch betätigbaren Einspannbacken. Für alle Versuche wurde eine Einspannlänge von 120 mm festgelegt.

Die Verformung der Probe wurde über den Weg des Querhauptes der Prüfmaschine ermittelt und die Kraft über eine 5 kN-Kraftmessdose gemessen. Die Zugversuche wurden bei Normklima, 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit und bei Prüfgeschwindigkeiten von 1 mm/min für die Bestimmung des E-Moduls und 100 mm/min für die Aufzeichnung des Spannungs-/Dehnungs-Diagramms und den daraus ermittelten Kennwerten durchgeführt. Die hohe Prüfgeschwindigkeit von 100 mm/min war notwendig, da sich bei niedrigeren Geschwindigkeiten die Proben aufgrund ihres zähen Verhaltens so weit dehnten, dass der Endschalter der Maschine erreicht wurde bevor es zum Bruch der Probe kam. Des Weiteren wurde die eingespannte Probe mit einer Vorkraft von 20 N beaufschlagt, um den Einfluss der Krümmung durch den lagerungsbedingten Schrumpf auf das Zugverhalten der Proben zu verringern.

Die Maschinendaten wurden mit der Gerätesoftware TestXpert II der Prüfmaschine tabellarisch und graphisch aufgezeichnet und in REP-Files angelegt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe eines VBA<sup>®</sup>-Makros für Microsoft Excel<sup>®</sup>.

Die uniaxialen Zugversuche an den Proben wurden bis zum Bruch der Probe vorgenommen. Aus dem Querhauptsweg und den Kraftmessdaten wurden unter Berücksichtigung der Einspannlänge und des Probenquerschnitts die Spannungs/Dehnungs-Diagramme ( $\sigma/\epsilon$ -Diagramme) ermittelt. Der Elastizitäts-

modul (E-Modul) wurde in den Grenzen zwischen 0,05 und 0,25 % Dehnung mit Hilfe des integrierten Softwareprogramms ermittelt, sowie die Fließspannung  $\sigma_F$  und -dehnung  $\varepsilon_F$  und ebenso die Bruchspannung  $\sigma_B$  und -dehnung ( $\varepsilon_B$ ) softwaregesteuert bestimmt.

### 3.2.6 Biegeversuche

Für die Biegeversuche wurden rechteckige Prüfkörper verwendet, die aus den extrudierten Platten mithilfe einer CNC-Fräse in Extrusionsrichtung hergestellt wurden. Aufgrund der geringen Dicken der Platten von 2,5 mm wurden für den speziellen Anwendungsfall in Anlehnung an die Norm EN ISO 178 eine Prüfkörperlänge von 50 mm und eine Breite von 25 mm gewählt. Eine nachträgliche Bearbeitung der gefrästen Proben war nicht erforderlich. Für jede Messung wurden mindestens sechs Probekörper angefertigt. Die Dicke der Probekörper wurde vor dem Versuch mit einer Messlehre an drei Stellen des Probekörpers gemessen und der Mittelwert der Werte für die Auswertung des Spannungs-/Dehnungs-Verlaufs verwendet.

Die Biegeprüfungen an den Proben wurden in einer Dreipunkt-Anordnung auf einer Biegeprüfmaschine der Fa. ZWICK Z020 TN ProLine vorgenommen. Die Stützweite L der Auflager betrug aufgrund der speziellen Geometrie der Proben 40 mm. Die Druckfinne wurde mit einer Vorkraft von 10 N auf die Proben aufgesetzt.

Die Verformung der Probe wurde mittels Makro-Längenänderungsaufnehmer der Marke ProLine gemessen. Die Biegeprüfungen wurden bei Normklima, 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit und bei Prüfgeschwindigkeiten von 1 mm/min durchgeführt.

Die Maschinendaten wurden mit der Gerätesoftware TestXpert II der Prüfmaschine tabellarisch aufgezeichnet und in DAT-Files angelegt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe eines VBA<sup>®</sup>-Makros für Microsoft Excel<sup>®</sup>.

Als „Bruchkriterium“ der Biegeversuche wurde ein Kraftabfall von 6 % der Maximalkraft eingestellt. Aus dem Querhauptsweg und den Kraftmessdaten wurden unter Berücksichtigung der Stützweite und des Probenquerschnitts die

Spannungs/Dehnungs-Diagramme ( $\sigma/\varepsilon$ -Diagramme) ermittelt. Mittels Softwareprogramm wurde der Elastizitätsmodul bzw. Biegemodul  $E_f$  in den Grenzen zwischen 0,05 und 0,25 % Dehnung sowie die Biegefestigkeit  $\sigma_{fM}$  und die Dehnung bei Biegefestigkeit  $\varepsilon_{fM}$  bestimmt.



## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus den optischen, thermischen, technologischen und mechanischen Prüfungen dargelegt und diskutiert. Zunächst wird auf die Ergebnisse der Rasterelektronen- und der Polarisationsmikroskopie, dann auf jene der DSC- und Dichtemessungen und zuletzt auf die Ergebnisse der Zug- und Biegeprüfung eingegangen. Für die Diskussion der optischen Eigenschaften werden die Mikroskopaufnahmen, für die Erläuterung der inneren Struktur und Morphologie die Wärmestrom/Temperatur-Diagramme aus der DSC-Messung sowie die Ergebnisse aus den Dichteprüfungen der Proben dargestellt und beschrieben. Für die Auswertung der mechanischen Eigenschaften werden die Spannungs/Dehnungs-Diagramme aus den Zug- und Biegeversuchen sowie die tabellarisch zusammengestellten mechanischen Kennwerte dargestellt und diskutiert. Abschließend werden die ermittelten Kennwerte (Kristallisationsgrad, Dichte, Elastizitäts- und Biegemodul) in Abhängigkeit der Lagerungszeit in Zeitdiagrammen graphisch dargestellt und erläutert.

### 4.1 Rasterelektronenmikroskopie

In den Abb. 4.1 bis Abb. 4.3 sind die Aufnahmen der Probe V1 mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) dargestellt. Die Bilder wurden mit 1.000-, 3.000- und 10.000-facher Vergrößerung aufgezeichnet und lösen strukturelle Details bis zu Größen von wenigen Mikrometern auf. Bei den angeführten Aufnahmen handelt es sich um Oberflächenabbildungen einer PE-Probe, die aus der Mitte der extrudierten Platte entnommen wurde. In diesem Bereich der Platte befindet sich eine gut ausgebildete Sphärolithstruktur mit vollkommen unorientierten Bereichen über der Plattendicke. Wie bereits bekannt, erfolgt die Signalverarbeitung durch punktwises Abtasten der Probenoberfläche und die damit verbundene zeitliche Zerlegung des elektrischen Signals erzeugt eine Kontrastierung der Oberfläche. Im Falle des teilkristallinen Polymers entsteht

zusätzlich ein Beugungskontrast, indem die einfallenden Elektronen an den Kristallbausteinen in definierter Richtung gebeugt werden.

Ein beträchtliches Problem bei der Untersuchung dieser Probe ist der zu geringe Kontrast zwischen den einzelnen Strukturdetails, der sich im speziellen für den PE-Werkstoff aufgrund des einheitlichen Aufbaus ergibt. Obwohl auf die Probenpräparation besonders Bedacht genommen wurde, d.h. die Probenoberfläche eben und einer Gold-Bedampfung zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Probe unterzogen wurde, reichten diese Maßnahmen zur Erhöhung der Kontrastierung nicht aus. Es zeigen sich reliefartige Bilder mit wellenförmigen Details, die nicht eindeutig zuzuordnen bzw. zu interpretieren sind. Bei den annähernd horizontalen Linien handelt es sich um störende Riefen aus dem Schneidprozess. Generell war die vorliegende Kontrastierung der Probenoberflächen nicht ausreichend, um teilkristalline Strukturelemente deutlich sichtbar zu machen. Dahingehende Möglichkeiten einer verbesserten Kontrastierung beispielsweise durch oberflächliches Anätzen der Proben waren im Rahmen der Masterarbeit nicht verfügbar.

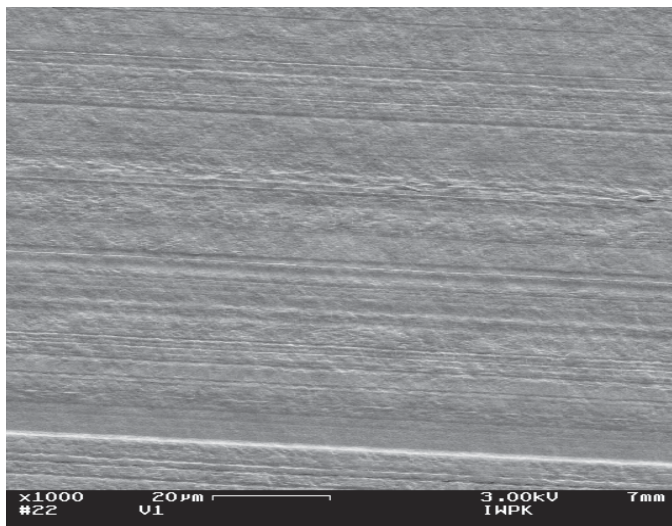


Abb. 4.1: REM-Aufnahme der Probe V1 mit 1.000-facher Vergrößerung.

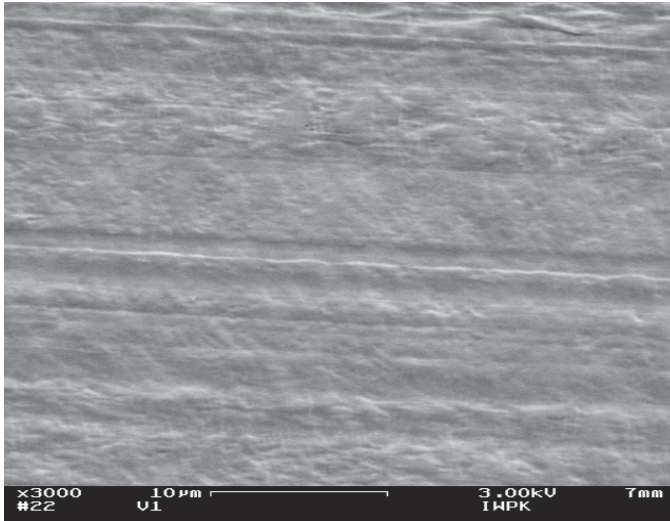


Abb. 4.2: REM-Aufnahme der Probe V1 mit 3.000-facher Vergrößerung.

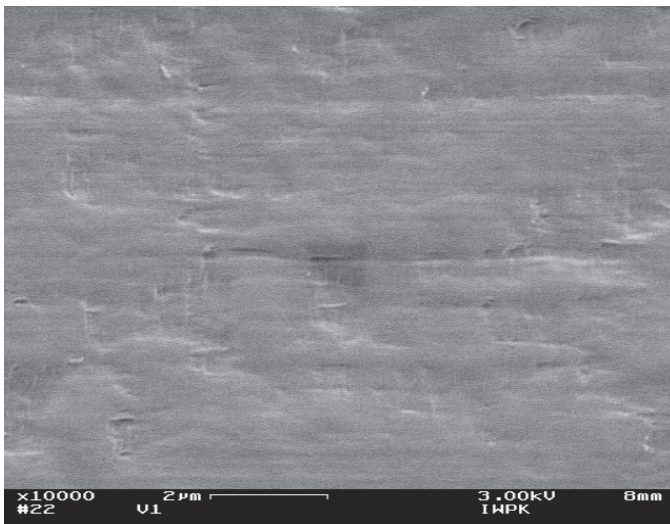


Abb. 4.3: REM-Aufnahme der Probe V1 mit 10.000-facher Vergrößerung.

## 4.2 Polarisationsmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen sollten in erster Linie Aussagen über die Sphärolithstruktur der verschiedenen ausgelagerten Proben zulassen, um eine Korrelation zu den Ergebnissen aus den thermischen, technologischen und mechanischen Prüfungen herzustellen.

In der Abb. 4.4, die repräsentativ für die aufgenommenen Polarisationsbilder ausgewählt wurde und die Probe V6 mit einer 200-fachen Vergrößerung darstellt, sind die charakteristischen strukturellen Merkmale des sphärolithischen Gefüges jedoch nicht zu erkennen. Die Ursachen für die

Schwierigkeiten bei der Abbildung der erwarteten Sphärolithstruktur der Proben könnten einerseits auf eine möglicherweise zu große Dicke der Dünnschnitte von etwa 20  $\mu\text{m}$  sowie auf den zu geringen apparaturbedingten Vergrößerungsfaktor des Mikroskops zurückzuführen sein. Dadurch könnten sich einerseits Probleme bei der Durchstrahlung des polarisierten Lichts der schwach opaken Proben ergeben haben und andererseits könnte durch den nicht ausreichenden Vergrößerungsfaktor die geringe Sphärolithgröße des HDPE-Werkstoffes von einigen  $\mu\text{m}$  nicht dargestellt werden. In Untersuchungen in der Literatur wurden Dünnschnitte verwendet, die nur eine geringe Dicke von 3 bis 5  $\mu\text{m}$  aufwiesen. In diesem Fall waren viele kleine Sphärolithen in den Mikroskopaufnahmen feststellbar, wobei der ermittelte mittlere Sphärolithdurchmesser für die verwendeten HDPE-Werkstoffe von einem durchschnittlichen mittleren Molekulargewicht von 220 kg/mol kleiner 5  $\mu\text{m}$  betrug [40]. Eine weitere mögliche Ursache ist wiederum, wie bereits bei den REM-Aufnahmen festgestellt wurde, die Überlagerung der amorphen und kristallinen Anteile, die eine optische Trennung und damit das Erkennen der kristallinen Strukturen verhindert.

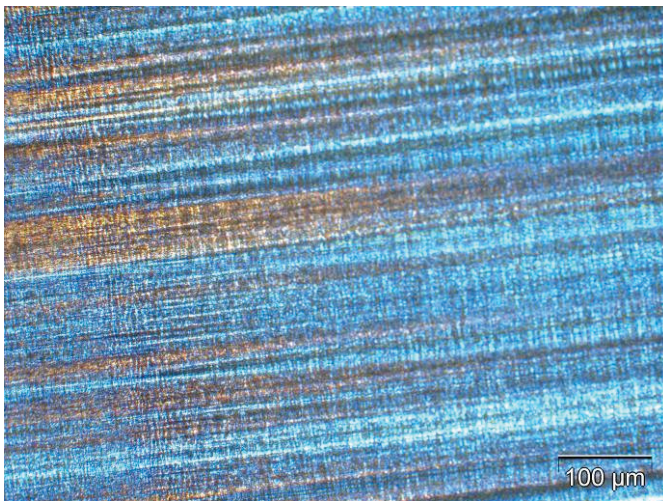


Abb. 4.4: Aufnahme mittels Polarisationsmikroskop der Probe V6 mit 200-facher Vergrößerung.

### 4.3 DSC – Messungen

In diesem Abschnitt werden zunächst die Wärmestrom/Temperatur-Diagramme ( $\phi/T$ -Diagramme) der unterschiedlichen Basismaterialien V1, V5, V8 und V4 sowie deren Mischungen V2, V6 und V9 dargestellt und beschrieben. Die Diagramme zeigen den Aufheizvorgang der DSC-Messung von einer Temperatur von  $-70\text{ °C}$  auf  $200\text{ °C}$ . Der auftretende Peak stellt die Schmelzkurve dieses endothermen Prozesses dar (Erhöhung der Enthalpie). Im Anschluss daran wird auf die tabellarisch zusammengefassten und in Zeitdiagrammen dargestellten Kristallinitätsgrade ( $\chi$ ) in Abhängigkeit der Lagerungszeit näher eingegangen.

Da aus zeitlichen Gründen nur jeweils eine Probe der unterschiedlichen Materialien pro Prüftag gemessen werden konnte, wurde vorab eine Prüfung der Reproduzierbarkeit der Messwerte durchgeführt. Beispielsweise wurden bei der Probe V1 am 19.10. zwei Messdurchläufe durchgeführt. Bei der ersten Messung wurde ein Kristallinitätsgrad von  $67,09\%$  ermittelt, bei der nachfolgenden Prüfung jener von  $67,58\%$  und damit eine gute Reproduzierbarkeit belegt.

In Abb. 4.5 sind die zu unterschiedlichen Lagerungszeiten der Probe V1 aufgezeichneten  $\phi/T$ -Diagramme dargestellt. Die dargestellten Messungen erfolgten am Tag der Extrusion, in Woche 1, 2, 3 sowie in Woche 6 der Lagerung (Anmerkung: Woche 6 entspricht einer fünfwöchigen Lagerungszeit). In den Diagrammen ist zunächst ein langsamer Anstieg der Enthalpie bis zum Schmelzbereich des Werkstoffes feststellbar. Dann kommt es zu einer sprunghaften Enthalpieerhöhung, die die Schmelzkurve des Materials charakterisiert. Der Schmelzpunkt des Materials liegt im Bereich um  $135\text{ °C}$ . Der schmale Schmelzpeak weist auf eine enge Lamellendickenverteilung der Kristallite hin. Beide Merkmale sind kennzeichnend für ein PE mit hoher Dichte (englisch High Density Polyethylen, HDPE).

Mit zunehmender Lagerungszeit kann ein Anstieg der Wärmeflüsse, sowie eine Erhöhung und tendenziell eine Verbreiterung des Schmelzpeaks festgestellt werden, wodurch sich die Fläche unterhalb der Schmelzkurve erhöht und

demzufolge der Kristallinitätsgrad. Dieses Material zeigt starke Veränderungen der inneren Struktur durch eine ausgeprägte Nach- bzw. Umkristallisation.

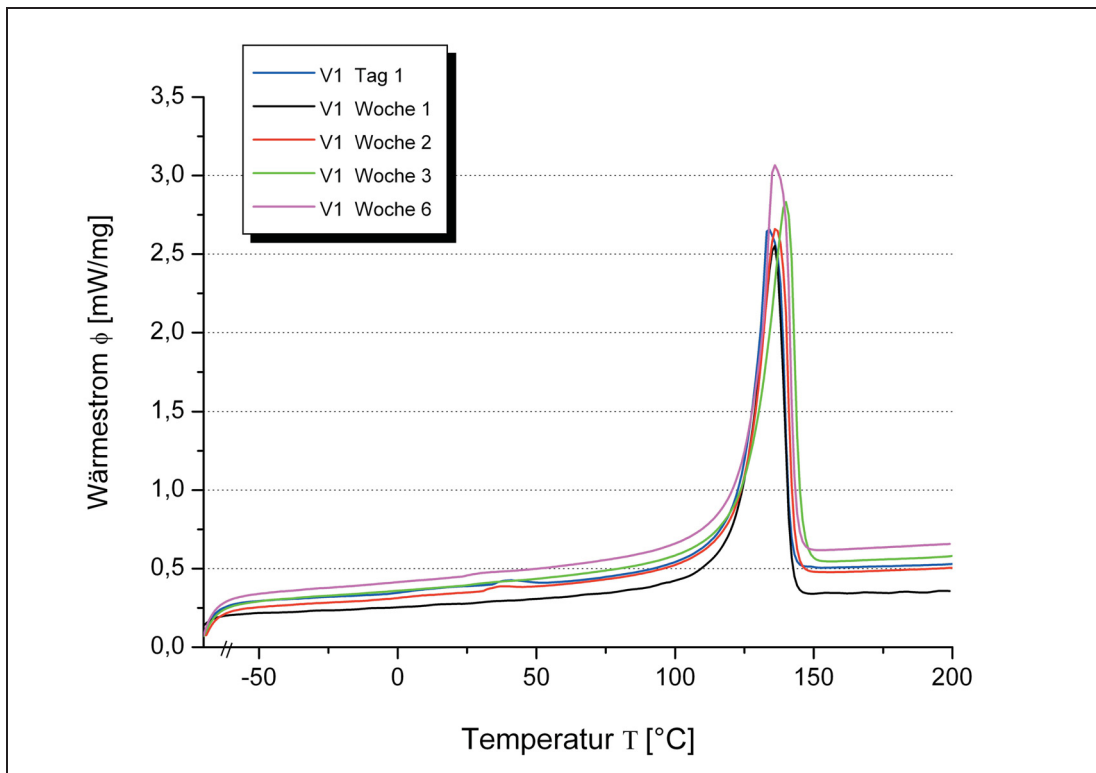


Abb. 4.5: Wärmestrom/Temperatur-Diagramme der Probe V1.

Weniger stark ausgeprägt sind die Veränderungen der kristallinen Phase über der Lagerungszeit beim Material V5 in Abb. 4.6. Der Schmelzpunkt dieser Type liegt wie bei der Type V1 im Temperaturbereich um 135°C. Mit zunehmender Lagerungszeit nimmt der Kristallinitätsgrad durch Erhöhung des Schmelzpeaks zwar zu, im Gegensatz zur Type V1 ändert sich jedoch die Breite der Schmelzkurve mit der Zeit nicht. Weiteres können keine Veränderungen der Wärmeflüsse außerhalb des Schmelzbereiches festgestellt werden. Demzufolge nimmt der Kristallinitätsgrad nur geringfügig zu und die Verteilung der Lamellendicken bleibt über der Lagerungszeit annähernd gleich.

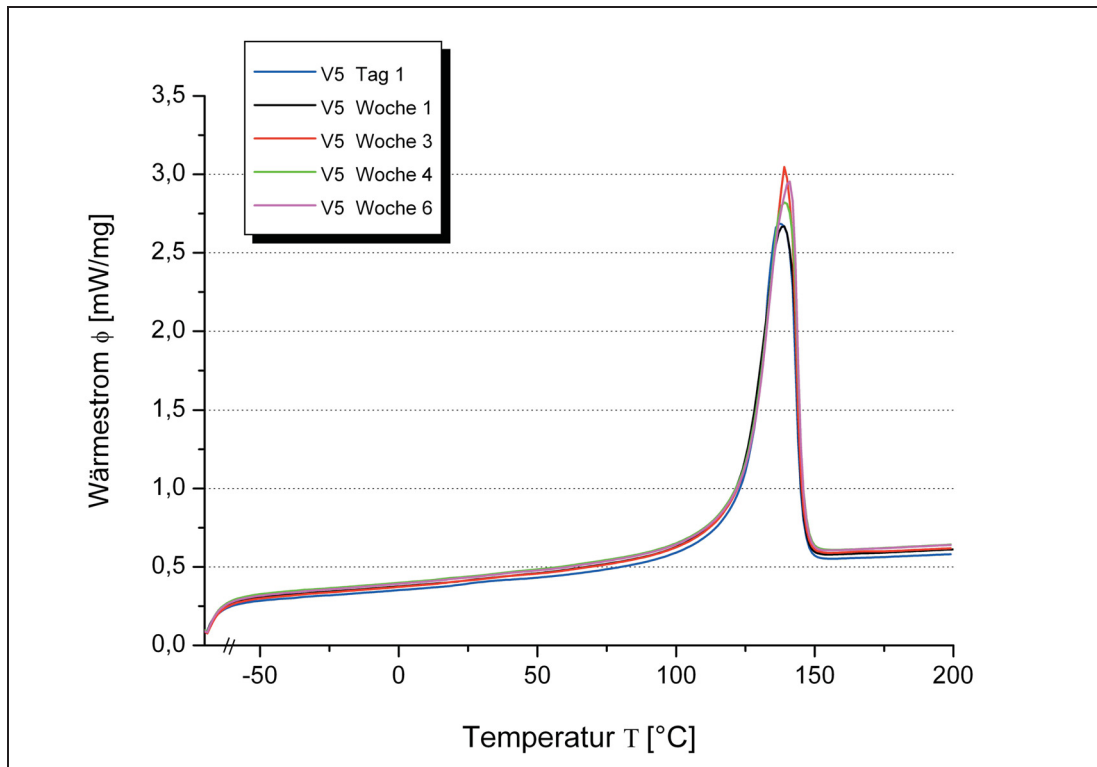


Abb. 4.6: Wärmestrom/Temperatur-Diagramme der Probe V5.

Die Type V8 in Abb. 4.7 zeigt mit zunehmender Lagerungsdauer im Vergleich zur Type V1 geringere Änderungen der Wärmeflüsse, eine deutlich stärkere Erhöhung, aber weniger ausgeprägte Verbreiterung der Schmelzkurve. Auch bei dieser Probe liegt wie bei den anderen PE-Werkstoffen der Schmelzpunkt im Bereich von 135 °C. Der scharfe Peak weist wiederum auf eine enge Lamellendickenverteilung des Materials hin, der durch den steilen Abfall bei höheren Temperaturen auch auf weniger dicke Lamellenpakete schließen lässt.

In Abb. 4.8 sind die  $\phi/T$ -Diagramme des PP-Materials V4 zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Lagerung dargestellt. Der Schmelzpunkt des Materials liegt im Temperaturbereich um 165 °C und weist eine eng verteilte Schmelzkurve auf, beides Anzeichen für eine PP-Blockcopolymer. Mit zunehmender Lagerungsdauer ändert sich der Verlauf der Schmelzkurve des Materials in seiner Höhe und Breite nur geringfügig und somit ist nur eine geringe Zunahme des Kristallinitätsgrades zu erwarten.

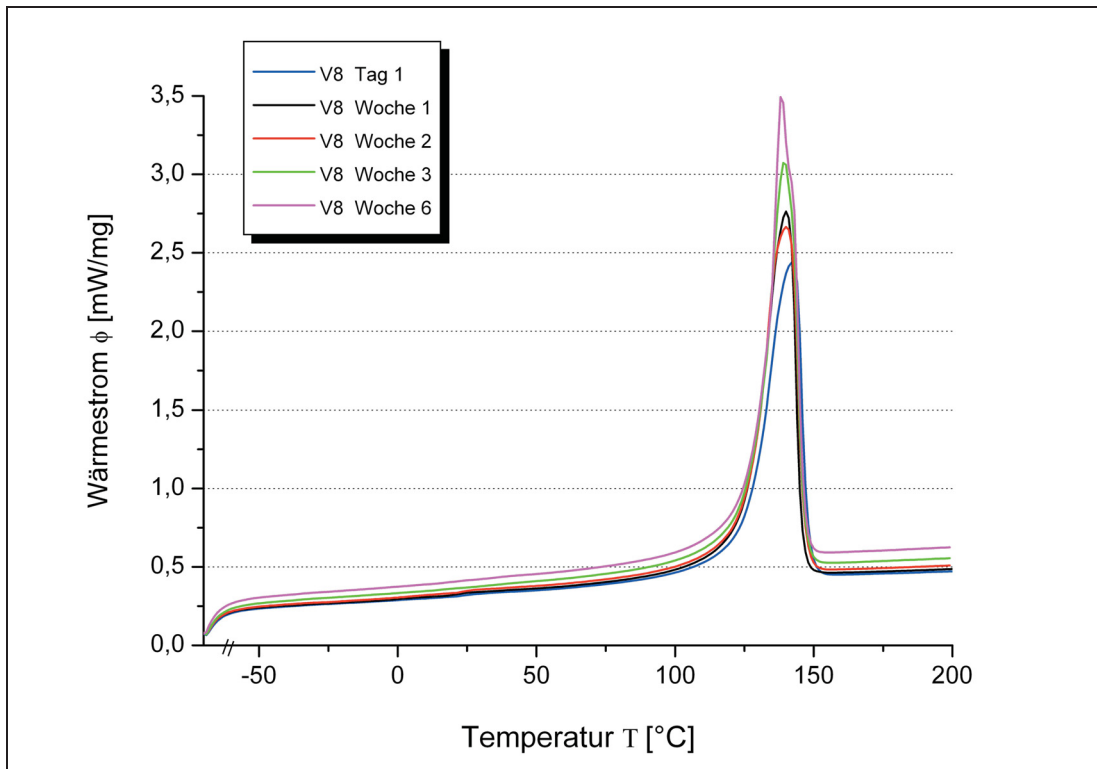


Abb. 4.7: Wärmestrom/Temperatur-Diagramme der Probe V8.

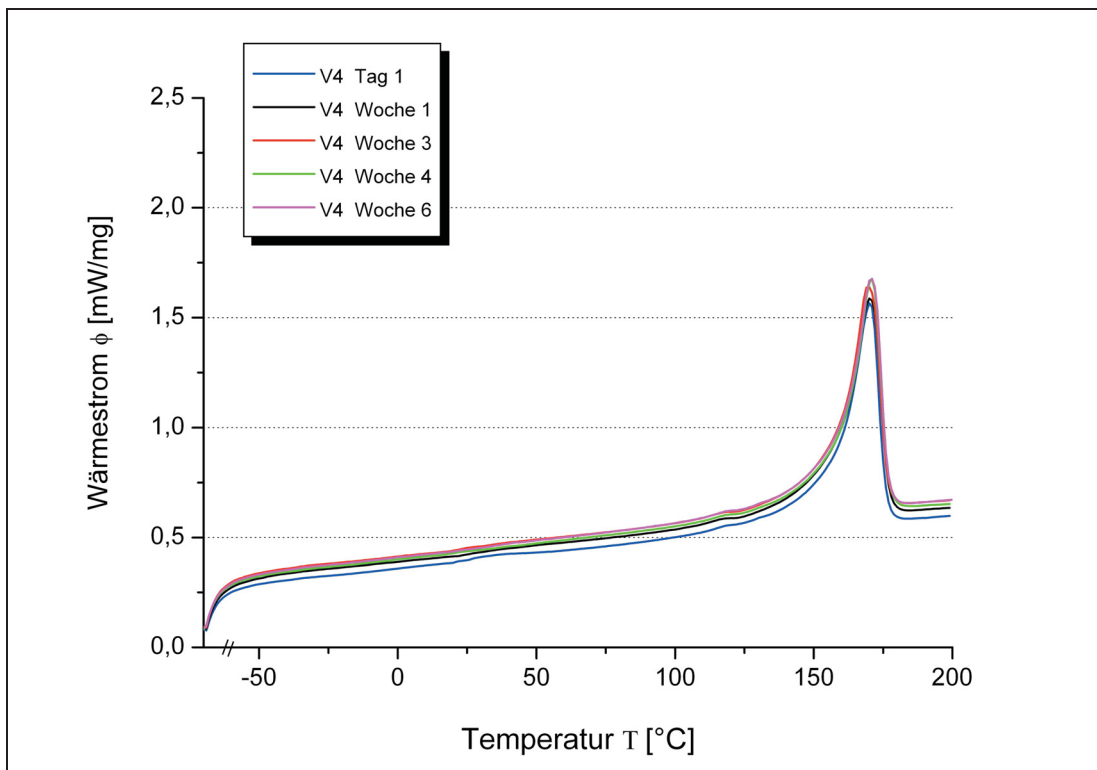


Abb. 4.8: Wärmestrom/Temperatur-Diagramme der Probe V4.



Die Abb. 4.9 stellt die Wärmestrom/Temperatur-Diagramme der Proben V1 und V2, die zusätzlich zur Type V1 noch aus einem Zusatz von 5% des PP-Materials V4 besteht, vergleichend gegenüber. Die dargestellten Messungen erfolgten in Woche 1 und Woche 6 der Lagerungsdauer. Bei der Type V2 kann der PP-Anteil durch einen schwach ausgeprägten Peak bei einer Temperatur von 165 °C nachgewiesen werden. Die geringe Ausprägung des PP-Peaks spiegelt die quantitativen Unterschiede der beiden Komponenten der Mischung wider. In den Diagrammen wird der Einfluss der PP-Komponente deutlich. Während beim reinen PE-Werkstoff V1 ein Anstieg sowie eine Verbreiterung des Schmelzpeaks mit zunehmender Lagerungszeit bemerkbar ist, scheint sich jener der Type V2 durch die Lagerung kaum zu verändern. Demzufolge werden die Nachkristallisation bzw. die strukturellen Veränderungen in der kristallinen Phase des Reinstoffs durch den Zusatz der PP-Komponente stark behindert.

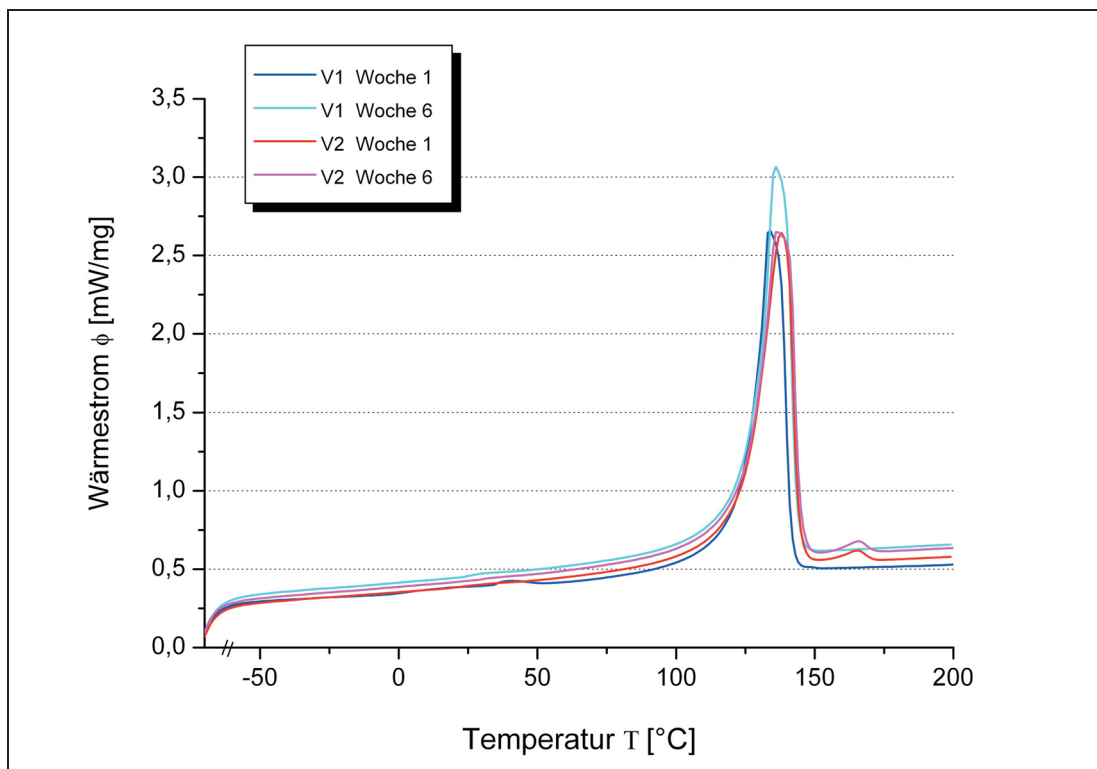


Abb. 4.9: Wärmestrom/Temperatur-Diagramme der Proben V1 und V2.

Anders verhält es sich bei der Type V6. In Abb. 4.10 sind die  $\phi/T$ -Diagramme des Reinstoffes V5 und deren Mischung V6 dargestellt. In diesem Fall kann man auch bei der Mischung eine Änderung der Wärmeflüsse, eine Erhöhung und eine Verbreiterung der Schmelzkurve mit länger andauernder Lagerung feststellen, die auf eine Änderung der Kristallinität hinweist.

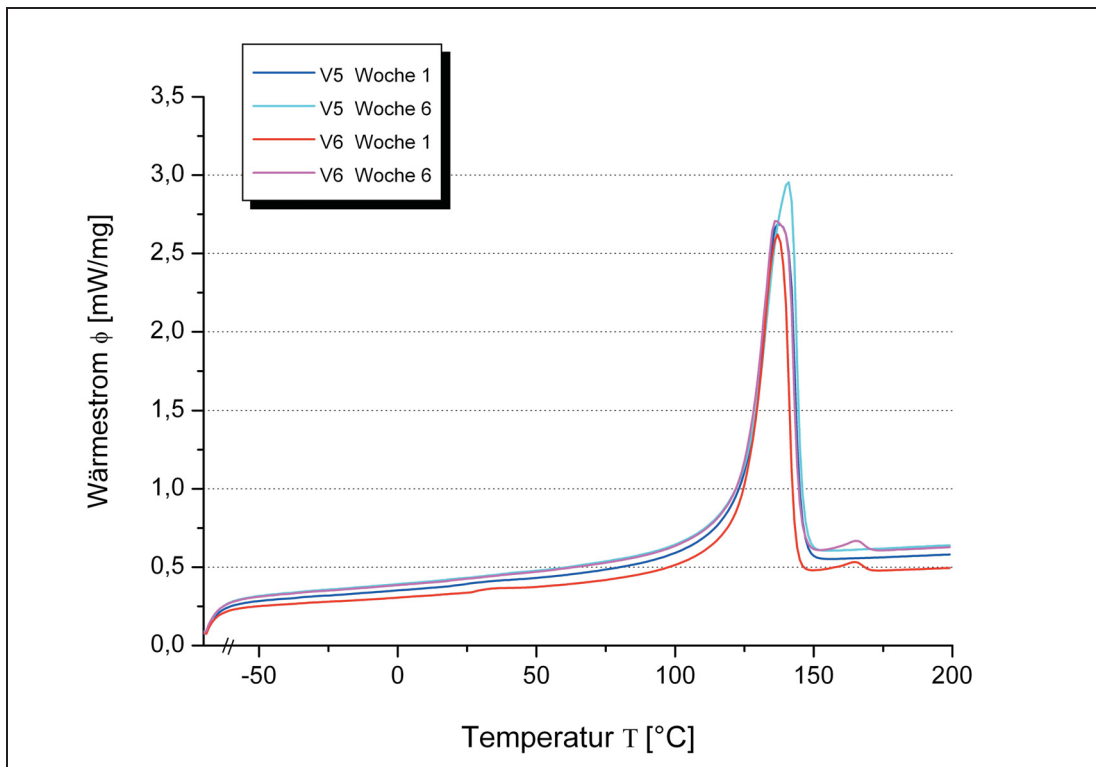


Abb. 4.10: Wärmestrom/Temperatur-Diagramme der Proben V5 und V6.

Bei der Mischung V9 sind zunächst nach kurzer, einwöchiger Lagerungsdauer noch keine Unterschiede in den Wärmeflüssen im Vergleich zur Reinstanz V8 bemerkbar (Abb. 4.11). Die Diagramme sind mit Ausnahme des schwachen Schmelzpeaks der PP-Komponente bei der Mischung V9 annähernd kongruent. Nach fünfwöchiger Lagerung in Woche 6 ist jedoch eine geringere Peakhöhe bei der Mischung V9 bei ansonsten gleichem Schmelzkurvenverlauf und gleichbleibenden Wärmeflüssen der beiden Substanzen beobachtbar. Demzufolge verändert sich das Nachkristallisationsverhalten des Reinstoffes V8 durch den PP-Zusatz.

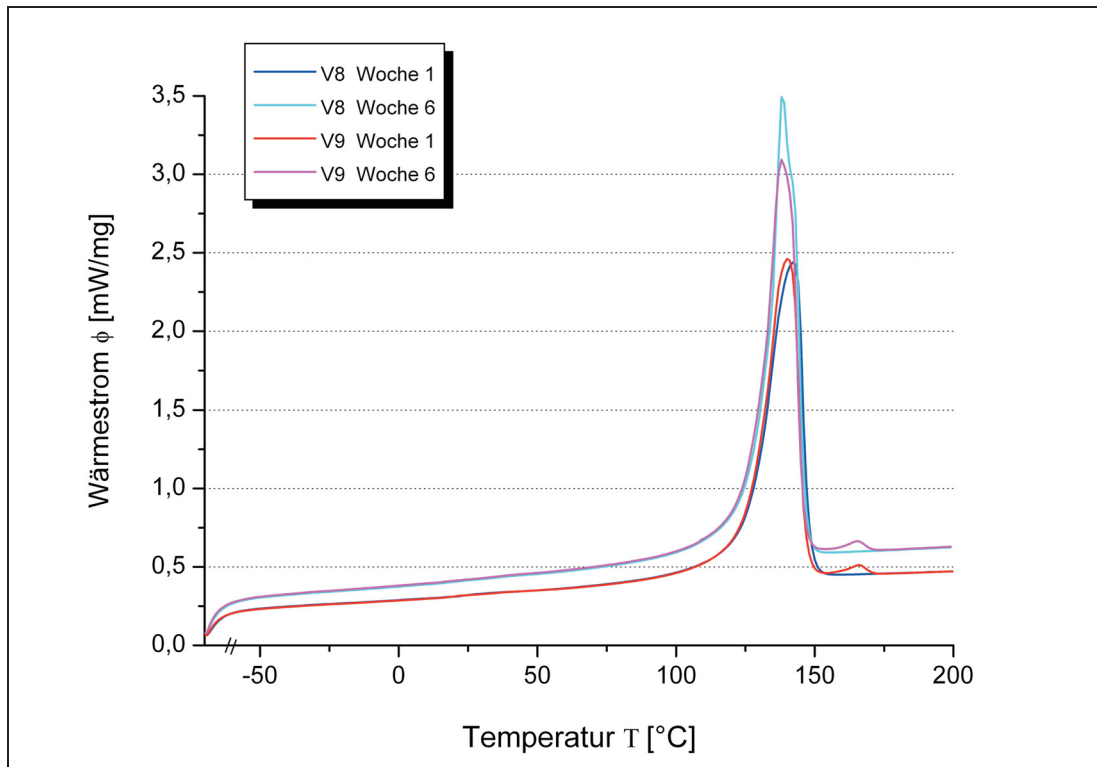


Abb. 4.11: Wärmestrom/Temperatur-Diagramme der Proben V8 und V9.

In Tabelle 4.1 sind die wochenweise ermittelten Kristallinitätsgrade der DSC-Messungen der Proben mit Angaben zur Probenbezeichnung und der Prüfabfolge (Prüfung am Tag der Extrusion sowie nach ein-, zwei-, drei-, und fünfwöchiger Lagerung) angeführt, wobei die grau hinterlegten Werte die Kristallinitätsgrade der Mischungen kennzeichnen. Eine ausführliche Tabelle aller durchgeführten Messungen der Proben mit Angabe des jeweiligen Prüfdatums befindet sich im Anhang, Tabelle 7.1.

Je Reinsubstanz bzw. Mischung wurde eine Messung mit einem „run“, d.h. Aufheizen von -70 °C auf 200 °C und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur bei einer Aufheiz- und Abkühlrate von 10 K/min durchgeführt. Zunächst werden die Kristallinitätsgrade der Reinstoffe V1, V5, V8 und V4 beschrieben und anschließend mit jenen der Mischungen V2, V6 und V9 verglichen.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der DSC-Messungen.

Kristallinitätsgrad $\chi$ [%]					
Probe	Woche 1	Woche 2	Woche 3	Woche 4	Woche 6
	Tag 1	1 Woche Lagerung	2 Wochen Lagerung	3 Wochen Lagerung	5 Wochen Lagerung
V1	65,98	69,77	73,70	75,92	77,97
V5	78,26	80,66	81,32	79,95	82,05
V8	70,60	76,15	74,98	80,77	82,76
V4	49,51	50,57	51,30	51,80	52,78
V2	70,09	72,82	74,04	71,66	73,38
V6	66,44	68,49	70,83	74,36	75,88
V9	65,95	69,41	72,74	75,38	76,42

Der PE-Werkstoff V1 weist zu Beginn der Lagerung unter den PE-Werkstoffen den geringsten Kristallinitätsgrad mit 65,98 % auf. Dieser steigt innerhalb der ersten zwei Wochen nur geringfügig an, wobei Schwankungen in den Werten zu beobachten sind. Erst ab einer Lagerungsdauer von 3 Wochen steigt der Kristallinitätsgrad erneut stärker an und erreicht gegen Ende der Versuchsserie einen Höchstwert von 77,97 %. Der beobachtete starke Anstieg des Kristallinitätsgrades um ungefähr 12 % während der fünfwöchigen Lagerungszeit weist auf eine starke Nachkristallisation der kristallinen Bereiche hin (siehe Abb. 4.12).

Beim Werkstoff V5 ist bereits der Ausgangswert des Kristallinitätsgrades mit 78,26 % deutlich höher als jener von V1. Infolge nimmt der Kristallinitätsgrad mit 82,05 % in Woche 6 der Lagerung allerdings deutlich weniger zu, wie in Abb. 4.13 an der geringen Steigung des Kurvenverlaufs des Zeitdiagramms erkennbar ist. Auch in diesem Fall kommt es während der Lagerungszeit immer wieder zu Schwankungen der Werte.

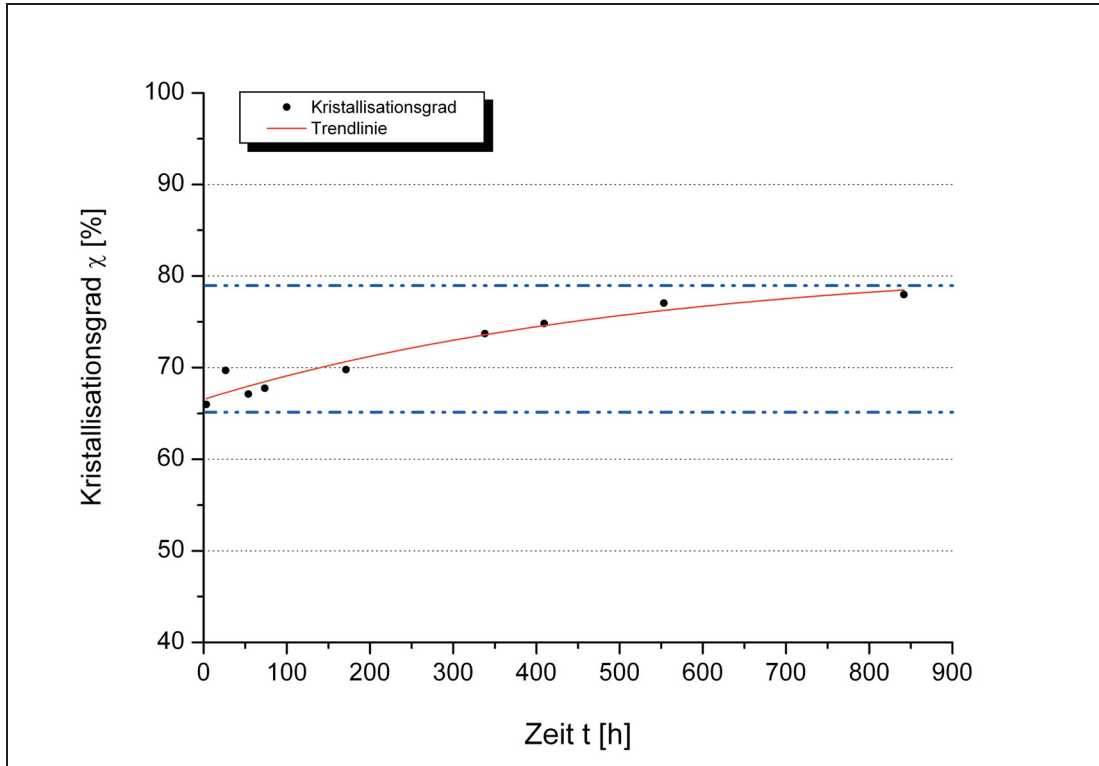


Abb. 4.12: Auftragung des Kristallisationsgrades über der Zeit der Probe V1.

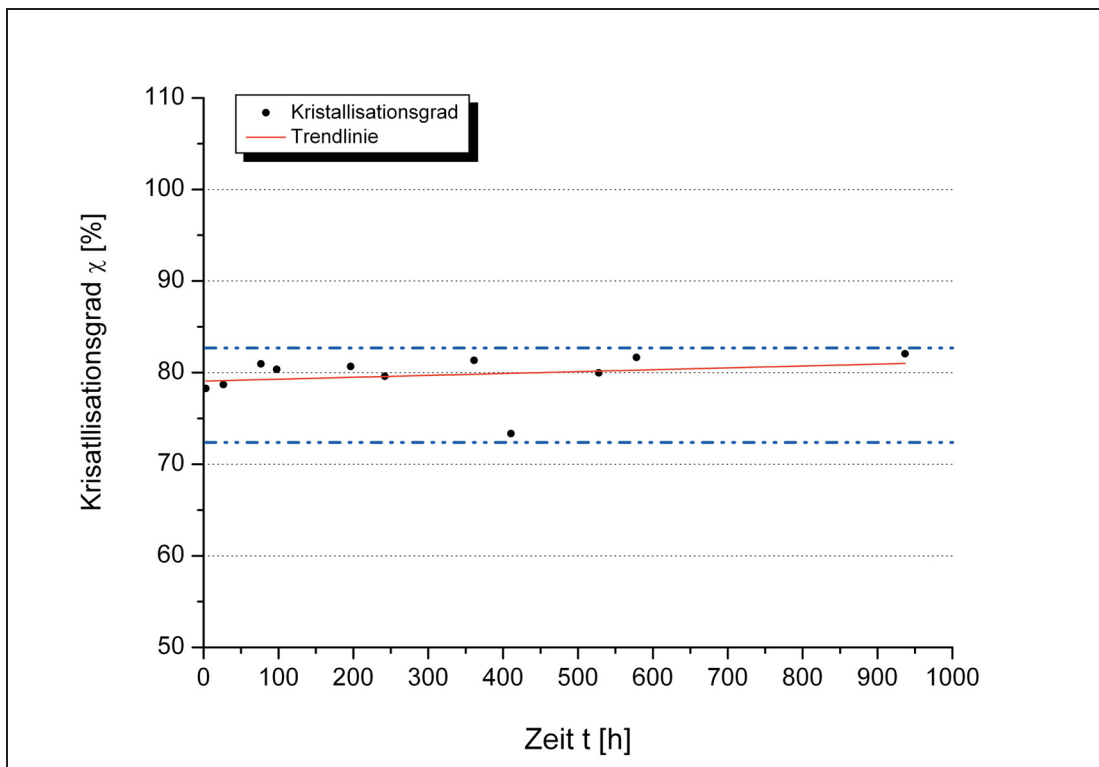


Abb. 4.13: Auftragung des Kristallisationsgrades über der Zeit der Probe V5.

Eine vergleichbar hohe Kristallinität am Ende der Lagerungszeit weist die PE-Type V8 auf. Von einem Kristallinitätsgrad von 70,60 %, der einige Stunden nach der Extrusion gemessen wurde, steigt dieser am Ende der fünfwöchigen Lagerungszeit auf den Wert von 82,76 % um etwas mehr als 12 % stark an. Im Vergleich zu den anderen PE-Werkstoffen ist eine deutlich gleichmäßigere Zunahme des Kristallinitätsgrades über der Lagerungszeit beobachtbar (Abb. 4.14).

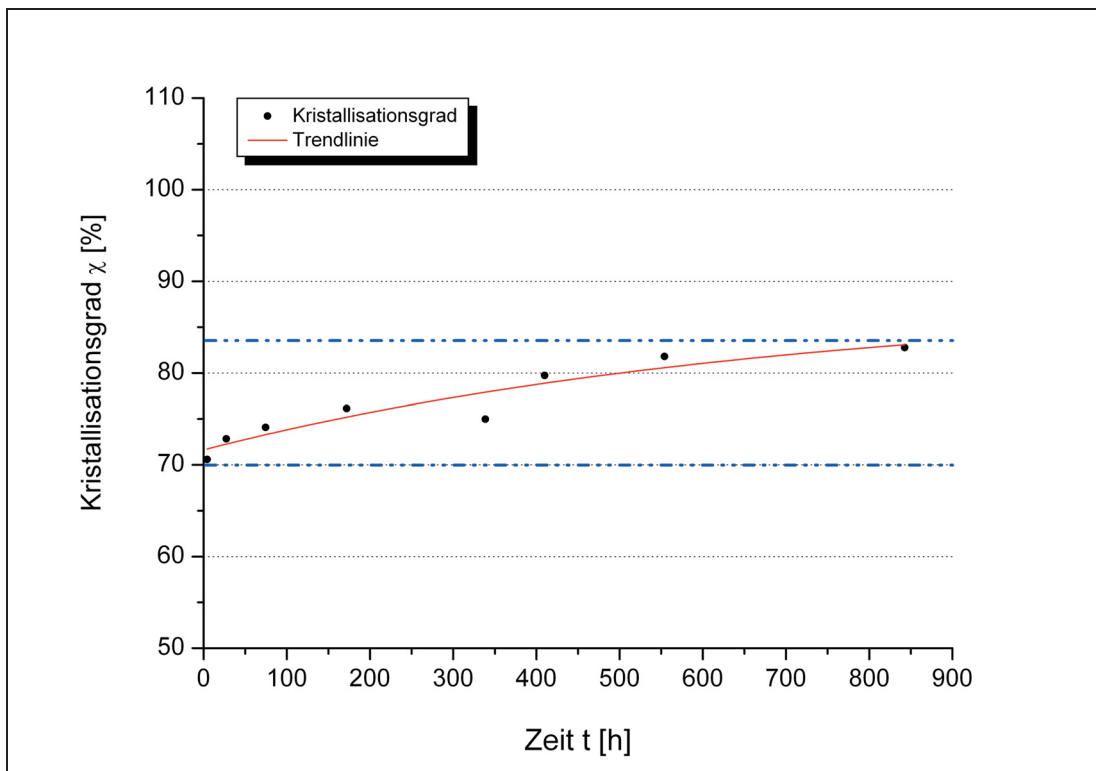


Abb. 4.14: Auftragung des Kristallisationsgrades über der Zeit der Probe V8.

Die PP-Probe V4 weist im Vergleich zu den PE-Werkstoffen aufgrund des unterschiedlichen morphologischen Aufbaus die geringsten Kristallinitätsgrade auf. Durch den zu den PE-Materialien vergleichbar weniger regelmäßigen Kettenaufbau steigt die Kristallinität über der Lagerungszeit von einem Ausgangswert von 49,51 % am ersten Lagerungstag bis 52,78 % nach fünfwöchiger Lagerung in Woche 6 nur langsam und geringfügig um etwa 3 % an (Abb. 4.15). Während der Lagerungszeit ist eine ausgeprägte Streuung der Kristallinitätsgrade feststellbar.

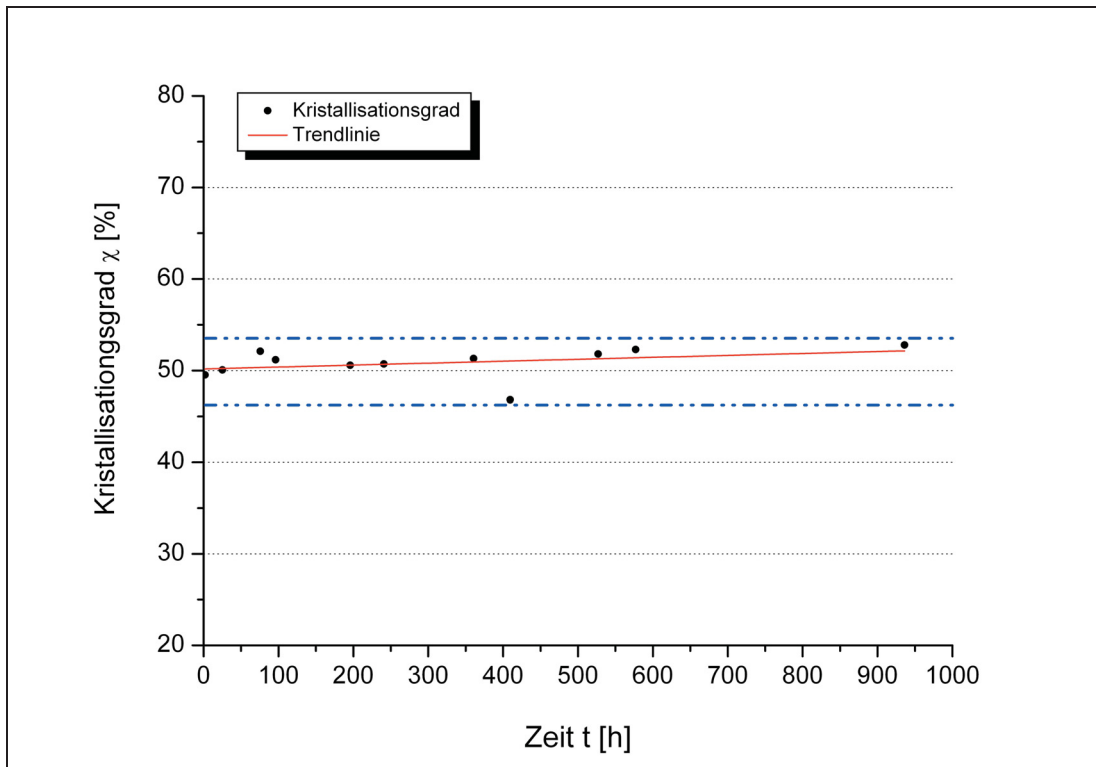


Abb. 4.15: Auftragung des Kristallisationsgrades über der Zeit der Probe V4.

Bei der Mischung V2, bestehend aus der Hauptkomponente V1 und dem PP-Werkstoff V4, nimmt der Kristallinitätsgrad wider Erwarten zunächst einen höheren Wert als die Reinsubstanz an (V1 am Tag 1: 65,98 %; V2 am Tag 1: 70,09 %). Demzufolge würde ein 5 %-iger PP-Anteil eine Erhöhung der Kristallinität der Mischung bewirken, was aber dem kristallisationshemmenden molekularen Aufbau der Mischung durch den Einbau der PP-Komponente widersprechen würde. Daher liegt der Schluss nahe, dass es sich in diesem Fall um eine mögliche Unverträglichkeit bzw. Inkompatibilität der beiden Komponenten V1 und V4 handelt, die diesen unerwarteten Kristallisationsanstieg zu Beginn der Messreihe verursacht. In den darauffolgenden Wochen nimmt der Kristallinitätsgrad der Mischung bis zu einem Maximalwert von 74,04 % zu, sinkt dann aber stark ab und erreicht in Woche 6 den Wert von 73,38 %, der um einige Prozent niedriger als der Reinstoff ist (siehe Abb. 4.16).

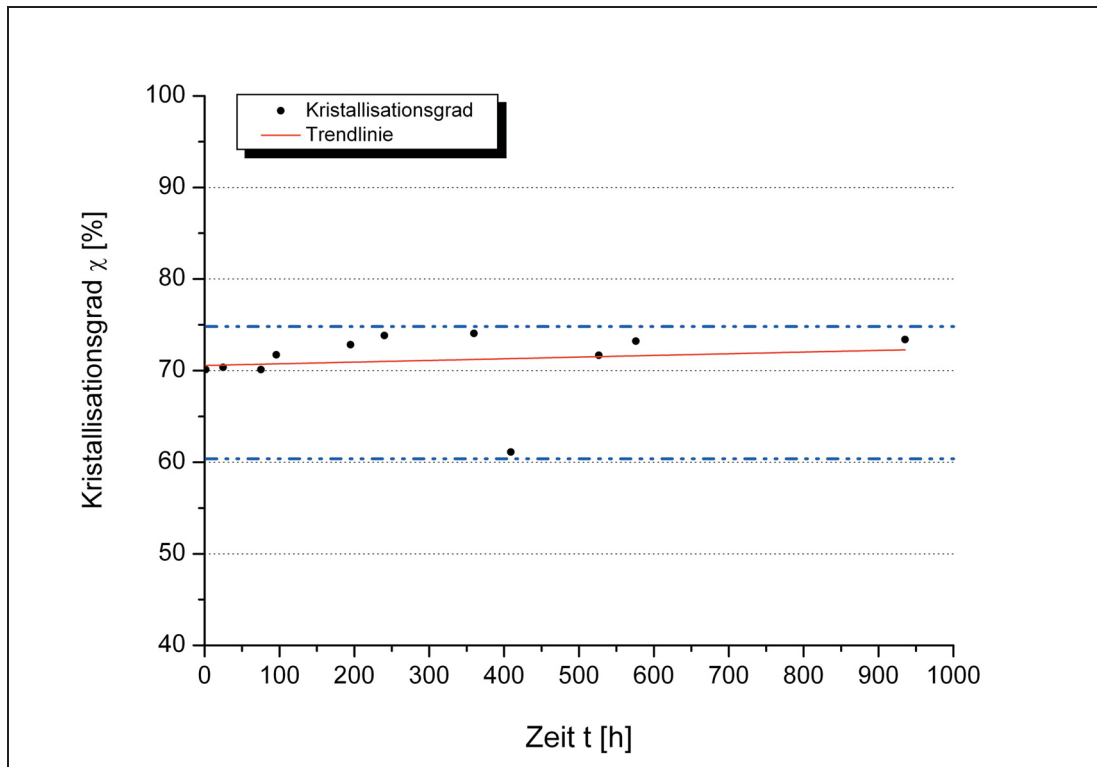


Abb. 4.16: Auftragung des Kristallisationsgrades über der Zeit der Probe V2.

Anders verhält es sich bei der Mischung V6, bestehend aus dem PE-Basiswerkstoff V5 und dem PP-Material V4. Der Einfluss der PP-Komponente wird aber auch in diesem Fall deutlich. Bei der Mischung V6 liegt im Gegensatz dazu die Ausgangskristallinität mit einem Wert von 66,44 % deutlich niedriger als bei der Reinsubstanz V5 mit 78,26 %. Auch nach fünfwöchiger Lagerung ist der Kristallinitätsgrad mit 75,88 % um etwa 6 % geringer als jener des Reinstoffes. Während V5 mit einem anfänglich hohen Kristallinitätswert nur einen schwachen Anstieg über der Lagerungszeit zeigt, weist die Probe V6 eine geringere Ausgangskristallinität mit kontinuierlicher stärkerer Zunahme auf, wie in Abb. 4.17 dargestellt.

Den geringsten Einfluss auf das Kristallisationsverhalten übt die PP-Komponente auf den PE-Werkstoff V8 aus. Beim Vergleich der Mischung V9 mit der Reinsubstanz V8 ist wiederum der nach der Extrusion gemessene Wert der Kristallinität der Probe V9 mit 65,95 % niedriger als jener der Probe V8 mit 70,60 %. Die bei der Reinprobe starke sowie annähernd konstante Kristallinitätszunahme kann auch bei der Mischung festgestellt werden, wie im Kristallinitätsgrad/Zeit-Diagramm in Abb. 4.18 ersichtlich.



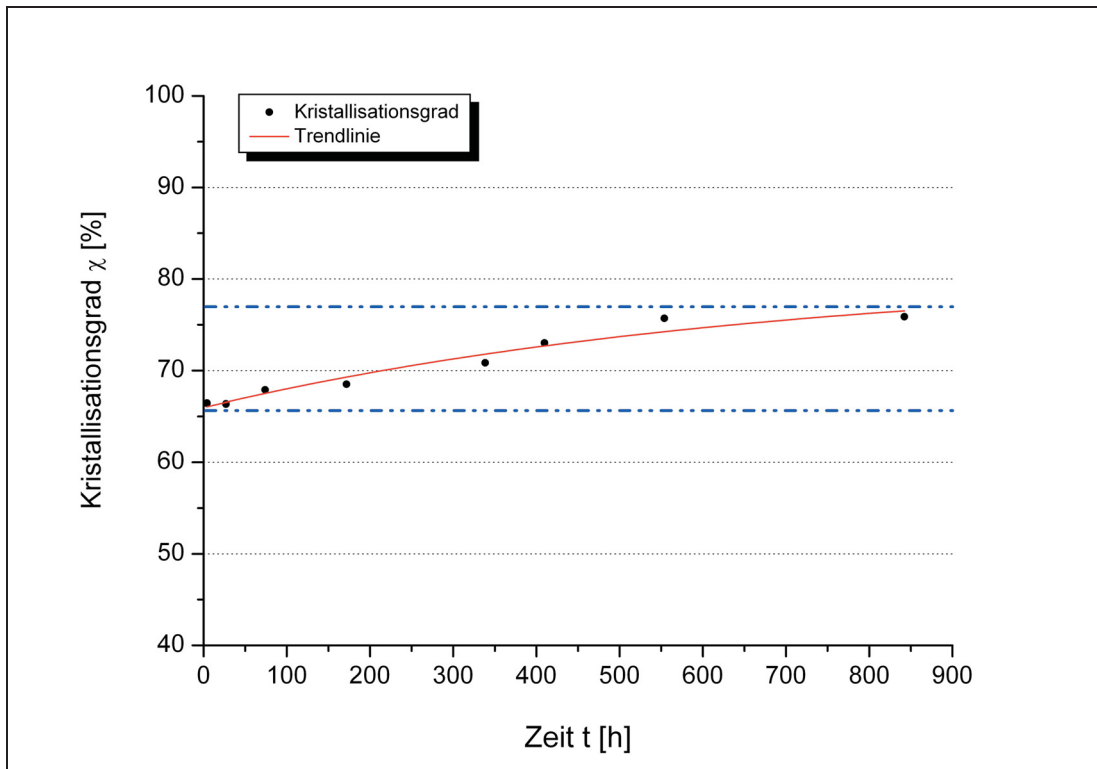


Abb. 4.17: Auftragung des Kristallisationsgrades über der Zeit der Probe V6.

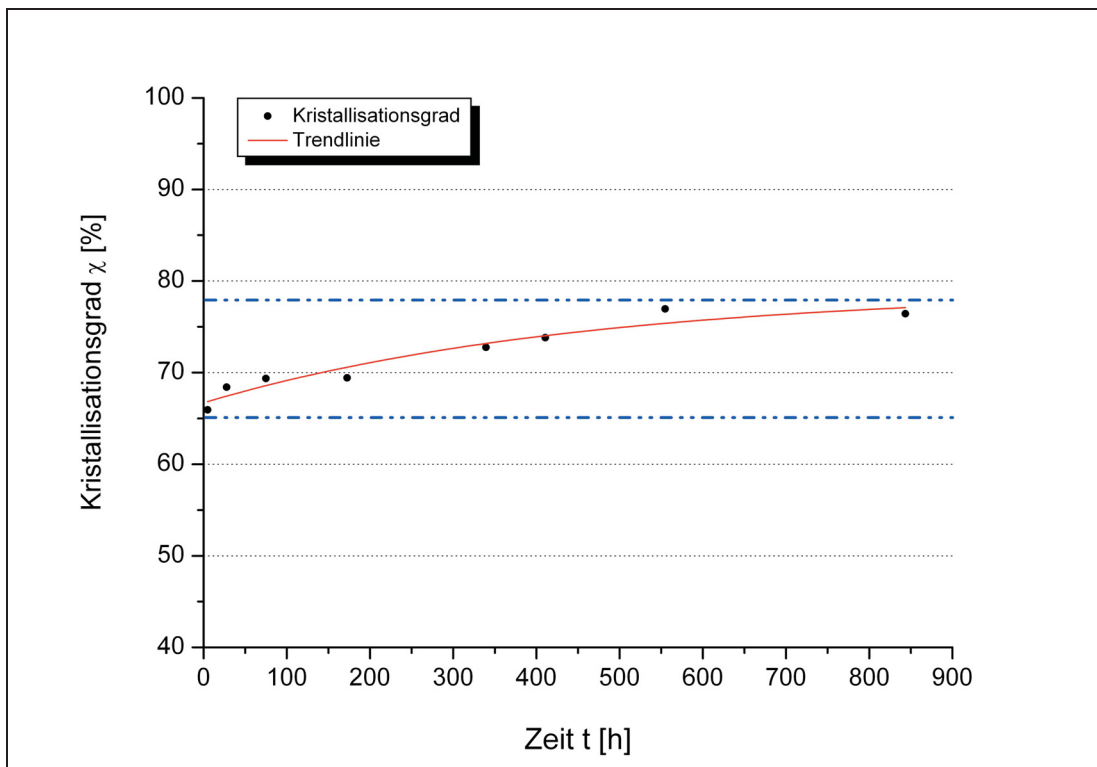


Abb. 4.18: Auftragung des Kristallisationsgrades über der Zeit der Probe V9.

#### 4.4 Dichtemessungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Dichtebestimmungen der unterschiedlichen PE-Werkstoffe V1, V5 und V8, des PP-Werkstoffes V4 sowie deren Mischungen V2, V6 und V9 wochenweise tabellarisch zusammengefasst und beschrieben. Für alle Formulierungen wurden fünf Einzelprüfungen je Versuch durchgeführt und der Mittelwert bestimmt. Ergänzend werden die Zeitdiagramme, in denen die Dichte über der Lagerungszeit der Proben dargestellt ist, erläutert.

Die Dichtebestimmungen ergaben meist gut reproduzierbare Werte der fünf Einzelmessungen. Aufgrund der normgerechten Lagerbedingungen und der einheitlichen Herstellung der Prüfkörper ergaben sich für alle Proben gleich definierte Ausgangszustände vor den Messungen. Messunsicherheiten ergaben sich in erster Linie aufgrund der geringen Dichtezunahme während der Lagerungszeit von im Mittel  $3 \cdot 10^{-3}$  %. Messwertstreuungen konnten aufgrund von Messfehlern bei der korrekten Bestimmung der Dichte durch Luftblasen an der Messapparatur entstanden sowie durch mikroskopische Inhomogenitäten (Porositäten) in der Probenplatte verursacht worden sein.

In Tabelle 4.2 sind die ermittelten Werte der Dichtemessungen der Proben mit Angaben zur Probenbezeichnung und der Prüfabfolge (Prüfung am Tag der Extrusion sowie nach ein-, zwei-, drei und fünfwöchiger Lagerung) angeführt. Die grau hinterlegten Werte kennzeichnen die Mischungen der Werkstoffe. Die tageweise durchgeführten Dichtemessungen mit Angabe des Prüfdatums sind dem Anhang, Tabelle 7.2 zu entnehmen.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Dichtemessungen.

Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]					
Probe	Woche 1	Woche 2	Woche 3	Woche 4	Woche 6
	Tag 1	1 Woche Lagerung	2 Wochen Lagerung	3 Wochen Lagerung	5 Wochen Lagerung
V1	0,954	0,955	0,955	0,955	0,955
V5	0,956	0,957	0,958	0,958	0,958
V8	0,959	0,960	0,959	0,960	0,960
V4	0,902	0,902	0,903	0,903	0,904
V2	0,951	0,951	0,951	0,952	0,951
V6	0,952	0,955	0,955	0,955	0,955
V9	0,956	0,957	0,957	0,957	0,956

Die Probe V1 weist unter den geprüften PE-Basiswerkstoffen die geringsten Dichtewerte zwischen 0,954 und 0,955 g/cm<sup>3</sup> auf. Diese Ergebnisse korrelieren mit jenen aus den DSC-Messungen, in denen der geringste Kristallinitätsgrad bei der Probe V1 unter den PE-Werkstoffen ermittelt wurde. Die Dichtezunahme über der Lagerungszeit ist relativ gering. Nach zunächst stärkerer Zunahme zu Beginn der Lagerung bleibt sie nach etwa 200 Lagerstunden (entspricht ungefähr 8 Tagen) annähernd konstant, wie in Abb. 4.19 deutlich wird.

Höhere Dichtewerte weist der PE-Werkstoff V5 im Bereich zwischen 0,956 und 0,958 g/cm<sup>3</sup> auf. Die Streuung der Werte ist allerdings bedeutend höher und daher eine kontinuierliche Dichtezunahme über der fünföchigen Lagerungsdauer nicht eindeutig interpretierbar (siehe Abb. 4.20).

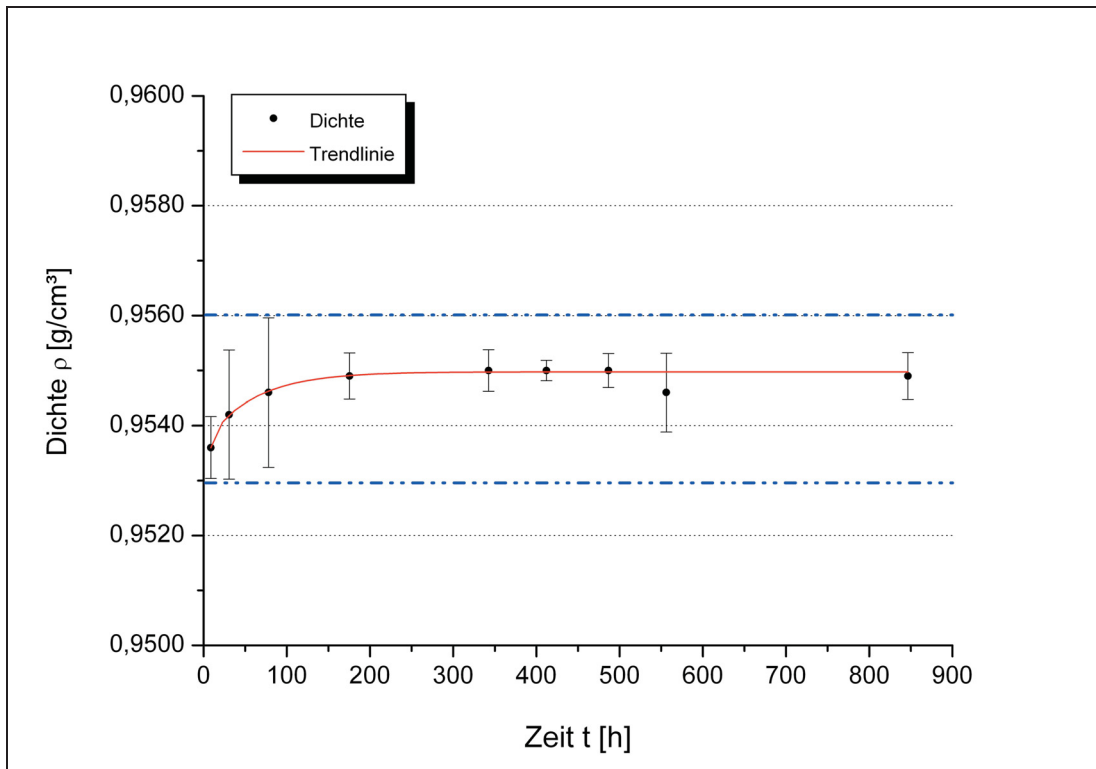


Abb. 4.19: Auftragung der Dichte über der Zeit der Probe V1.

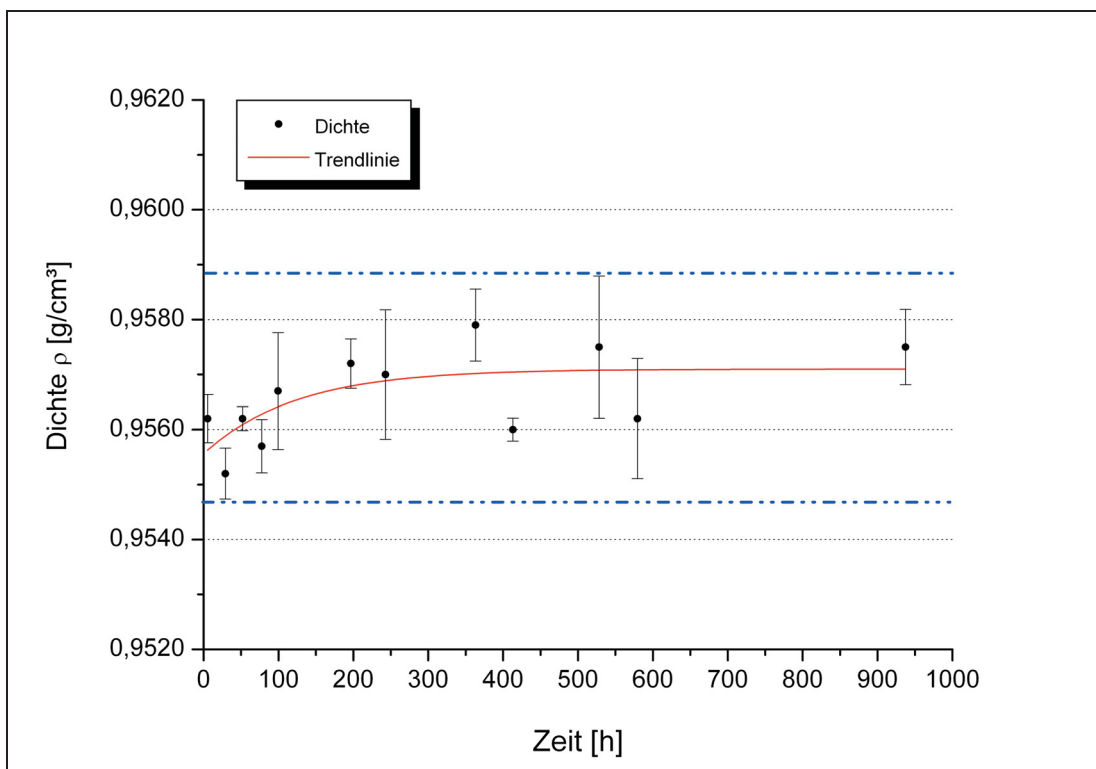


Abb. 4.20: Auftragung der Dichte über der Zeit der Probe V5.

Bei der Probe V8 wurden unter den PE-Werkstoffen die höchsten Dichtewerte zwischen 0,959 und 0,960 g/cm<sup>3</sup> sowie die größte Dichtezunahme über der Lagerungszeit ermittelt. Vergleichbare Ergebnisse liefern die DSC-Messungen, in denen die Probe zum Ende der Lagerungszeit den höchsten Kristallinitätsgrad aufweist. Im Dichte/Zeit-Diagramm in Abb. 4.21 ist nach zunächst annähernd konstanten Dichtewerten im Zeitfenster von etwa 400 bis 600 Lagerstunden (zwischen 16 und 25 Tagen), ein erneuter geringfügiger Anstieg gegen Ende der fünfwöchigen Versuchsserie feststellbar.

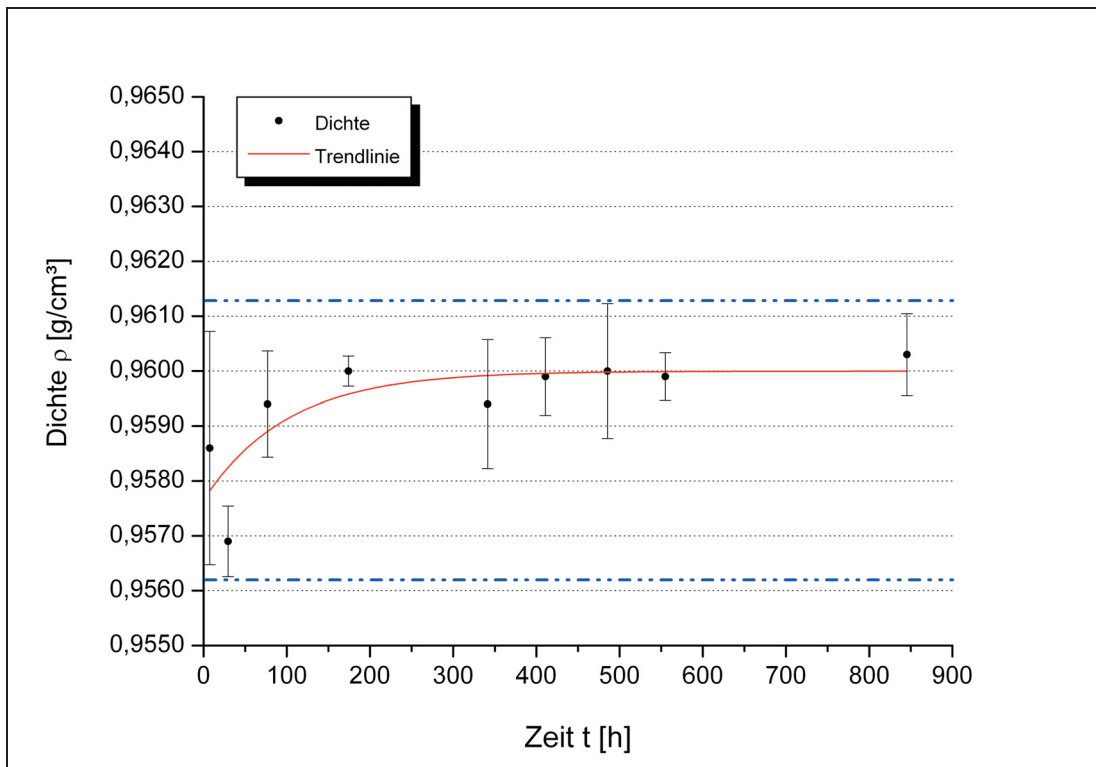


Abb. 4.21: Auftragung der Dichte über der Zeit der Probe V8.

Die PP-Type V4 zeigt entsprechend dem niedrigen Kristallinitätsgrad eine geringe Dichte im Bereich zwischen 0,902 und 0,904 g/cm<sup>3</sup>. Allerdings ist eine beträchtliche Dichtezunahme über der Messzeit feststellbar, die auch gegen Ende der Messserie noch zu beobachten ist (Abb. 4.22). Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Nach- bzw. Umkristallisationsprozess des PP-Werkstoffes auch nach einer Lagerungszeit von über 900 Stunden (entspricht mehr als 37 Tage) nicht vollständig abgeschlossen ist. Ein Vergleich der Kristallinitäts- mit den Dichtewerten ist durch den komplexen Aufbau des

nukleierten, heterophasischen, copolymerisierten PP-Werkstoffes schwierig, da keine näheren Details über verwendete Nukleierungsmittel und Copolymerisationspartner bekannt sind. Wie auch bei den Kristallinitätsgraden sind Schwankungen der Dichtewerte über der Lagerungsdauer feststellbar.

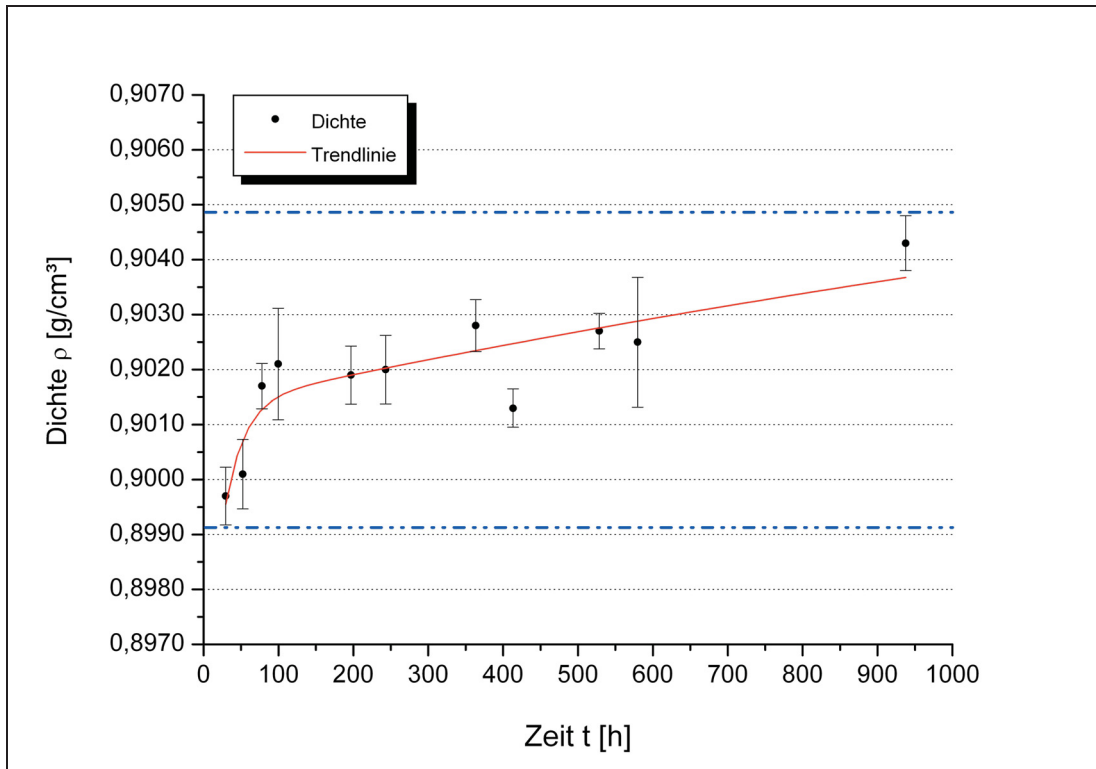


Abb. 4.22: Auftragung der Dichte über der Zeit der Probe V4.

Bei der Mischung V2 bestehend aus dem PE-Werkstoff V1 und einem 5 %-igem PP-Anteil der Probe V4 liegen die Dichtewerte mit 0,951 g/cm<sup>3</sup> am ersten Messtag sowie in Woche 6 deutlich unter jenen des reinen PE-Werkstoffes V1 - im Gegensatz zu den Ergebnissen aus den DSC-Messungen. Während bei der reinen Probe V1 ein annähernd konstant bleibender Dichtewert nach etwa 1 Woche Lagerungszeit ermittelt wurde, kann dies bei der Probe V2 nicht festgestellt werden (siehe Abb. 4.23). Vielmehr steigt nach anfänglicher stärkerer Zunahme die Dichte kontinuierlich bis zum Ende der Versuchsserie an. Allerdings sind die starken Streuungen der Messwerte zu berücksichtigen.

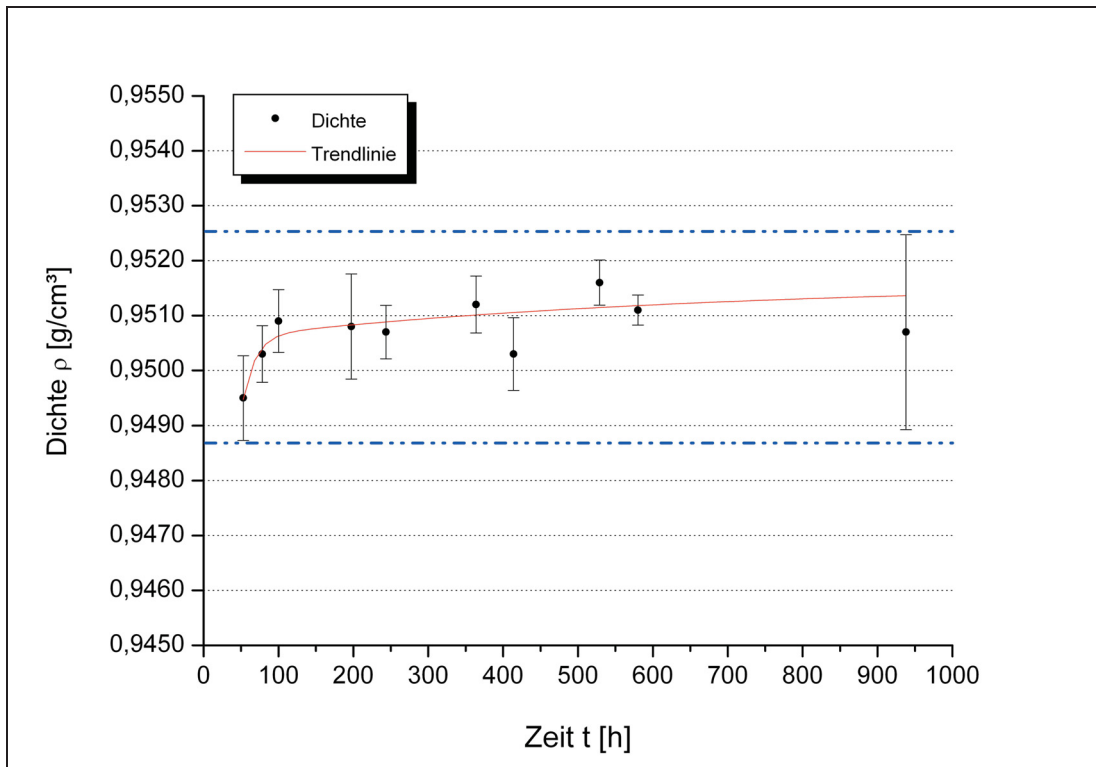


Abb. 4.23: Auftragung der Dichte über der Zeit der Probe V2.

Auch bei der Mischung V6 liegen die Dichtewerte unter jenen des Reinstoffes V5 mit 0,952 g/cm<sup>3</sup> (Tag 1) und 0,955 g/cm<sup>3</sup> (Woche 6). Unterschiede zwischen Reinstoff V5 und Mischung V6 sind auch beim zeitlichen Verlauf der Dichte erkennbar. Zunächst ist ein starker Anstieg der Dichtewerte zu Beginn der Messungen feststellbar. Bereits nach einwöchiger Lagerung bleiben die Werte allerdings annähernd konstant. Vergleichbar mit der Kristallinität nimmt auch die Dichte der Mischung über der Lagerungszeit stärker zu als jene der Reinsubstanz (Abb. 4.24).

Die Mischung V9 mit Dichten zwischen 0,956 und 0,957 g/cm<sup>3</sup> weist geringere Werte als das reine Basispolymer V8 auf. Diese Ergebnisse korrelieren mit den Kristallinitätsgraden aus den DSC-Messungen. Die Darstellung der sich zeitlich ändernden Dichtewerte der Mischung in Abb. 4.25 zeigt vergleichbar mit dem Kurvenverlauf des Reinstoffes einen zunächst stärkeren Anstieg zu Beginn der Messungen. Allerdings wird nach bereits einwöchiger Lagerung ein Plateau erreicht.

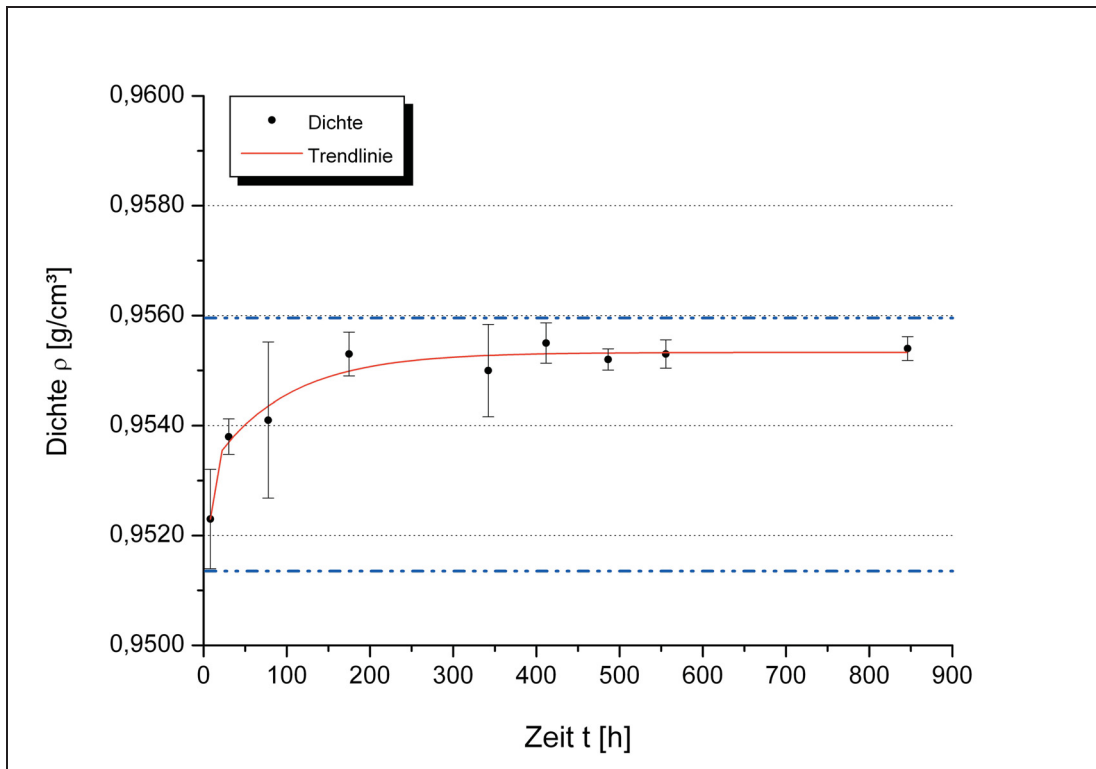


Abb. 4.24: Auftragung der Dichte über der Zeit der Probe V6.

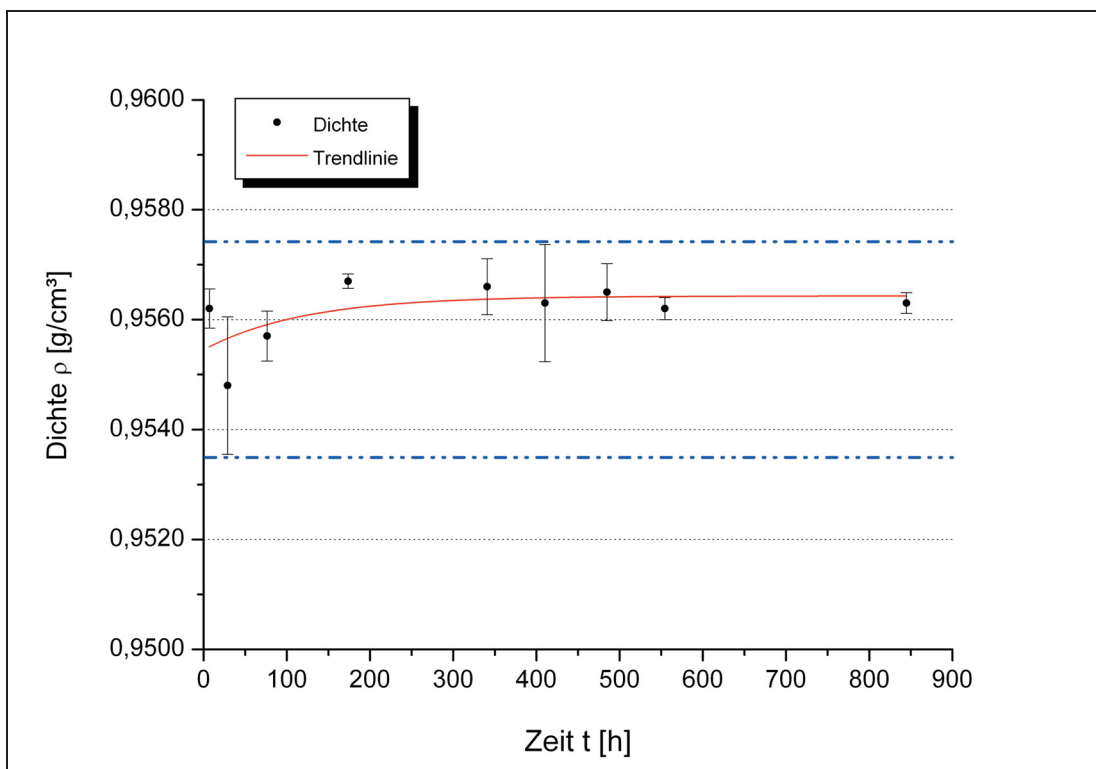


Abb. 4.25: Auftragung der Dichte über der Zeit der Probe V9.



## 4.5 Zugversuche

Im Folgenden werden die Spannungs/Dehnungs-Diagramme ( $\sigma/\epsilon$ -Diagramme) sowie die ermittelten mechanischen Kennwerte für unterschiedliche Polyethylen (PE)-Werkstoffe und der Polypropylen (PP)-Type sowie deren Mischungen beschrieben und diskutiert. Ergänzend wird die Zunahme des E-Moduls in Abhängigkeit der Lagerungszeit in Zeitdiagrammen graphisch dargestellt und erläutert.

In Abb. 4.26 sind repräsentativ für die verwendeten PE-Werkstoffe die  $\sigma/\epsilon$ -Diagramme der PE-Type V1 dargestellt, die zu verschiedenen Lagerungszeiten der Proben ermittelt wurden. Für die Darstellung wurden charakteristische Kurvenverläufe aus den Zugversuchen, die am Tag der Extrusion, weiteres in Woche 1, Woche 2 und 3 sowie in Woche 4 aufgezeichnet wurden, ausgewählt. Bei allen Kurvenverläufen kann der zunächst steile Anstieg der Spannung bis zum Fließspannungsmaximum bei nur geringer Zunahme der Dehnung festgestellt werden. Der Spannungsabfall nach dem Maximum resultiert aus einer starken lokalen Einschnürung in der Mitte der Probe. Danach folgt unmittelbar ein sehr langes Plateau mit konstanter Spannung (Fließbereich), in dem sich die Probe über den gesamten Querschnitt gleichmäßig einschnürt und anschließend bricht. Unterschiede in den  $\sigma/\epsilon$ -Diagramme der unterschiedlichen PE-Basiswerkstoffe ergeben sich in erster Linie durch die Bruchdehnungswerte, die aber generell großen Schwankungen bzw. Standardabweichungen unterliegen. Die  $\sigma/\epsilon$ -Diagramme der Probe V5 und V8 sind im Anhang unter Abb. 7.1 und Abb. 7.2 angeführt.

Der Werkstoff V1 weist ein sehr zähes Werkstoffverhalten mit Bruchdehnungen über 400 % auf. Mit zunehmender Lagerungsdauer kann eine deutliche Abnahme der Bruchdehnungen sowie eine gleichzeitig geringfügige Zunahme der Fließspannung festgestellt werden. Bei einigen Kurvenverläufen ist ein Anstieg der Spannung am Ende des Fließbereiches beobachtbar. Durch genaue Betrachtung des Probekörpers während der Zugprüfung wurde in diesen Fällen eine Anhäufung von unverstrecktem Material in Probenmitte

festgestellt, das erst kurz vor Bruchbeginn verformt wurde und diesen kurzen Spannungsanstieg vor dem Bruch verursacht hat.

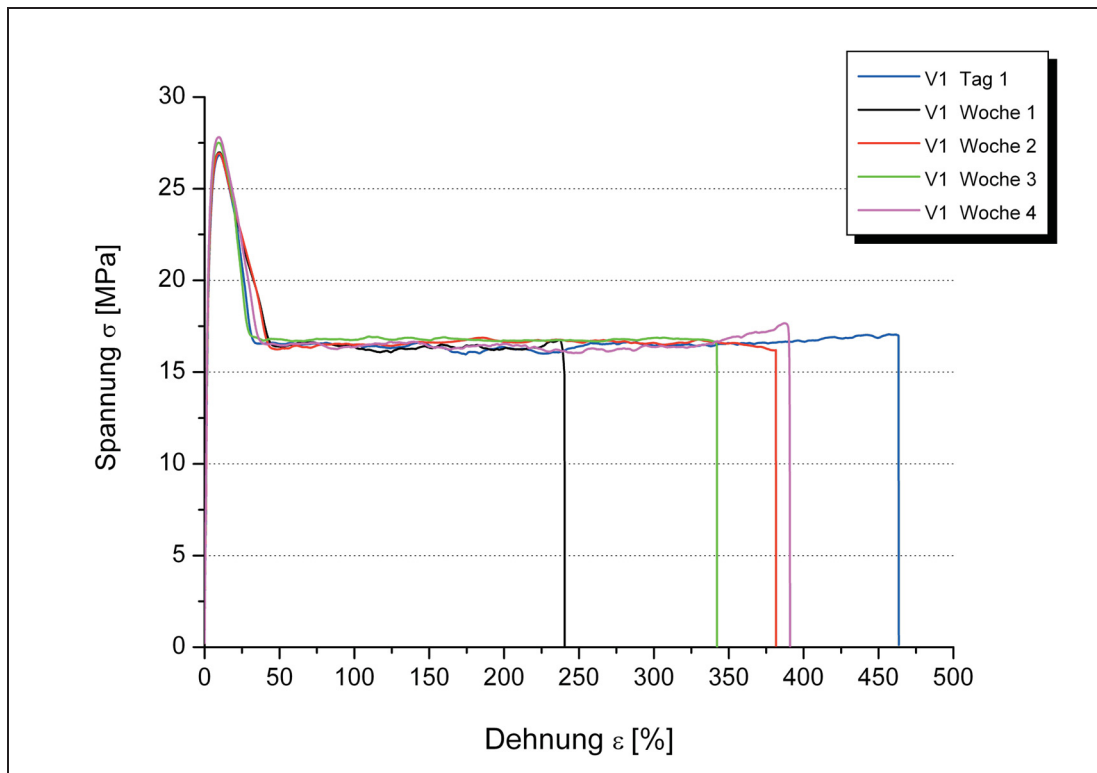


Abb. 4.26: Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Probe V1.

Die  $\sigma/\epsilon$ -Diagramme in Abb. 4.27 des PP-Werkstoffes V4 zeigt im Vergleich zu den PE-Materialien ein unterschiedliches Verformungsverhalten. Nach Erreichen des Fließspannungsmaximums sinkt die Spannung bei gleichzeitiger starker Zunahme der Dehnung deutlich weniger ab. Nach dem Spannungsabfall folgt kein Plateau mit konstanter Spannung – die Spannung nimmt stattdessen kontinuierlich bis zum Bruch der Probe zu. Demzufolge erfolgt die Einschnürung über einen lokal größeren Bereich des Probekörpers. Es sei noch erwähnt, dass einige Proben der PP-Type V4 durch die Zugbeanspruchung zwei lokale Einschnürbereiche aufwiesen sowie ein Eindrehen der verstreckten Proben nach Beendigung der Beanspruchung beobachtbar war.

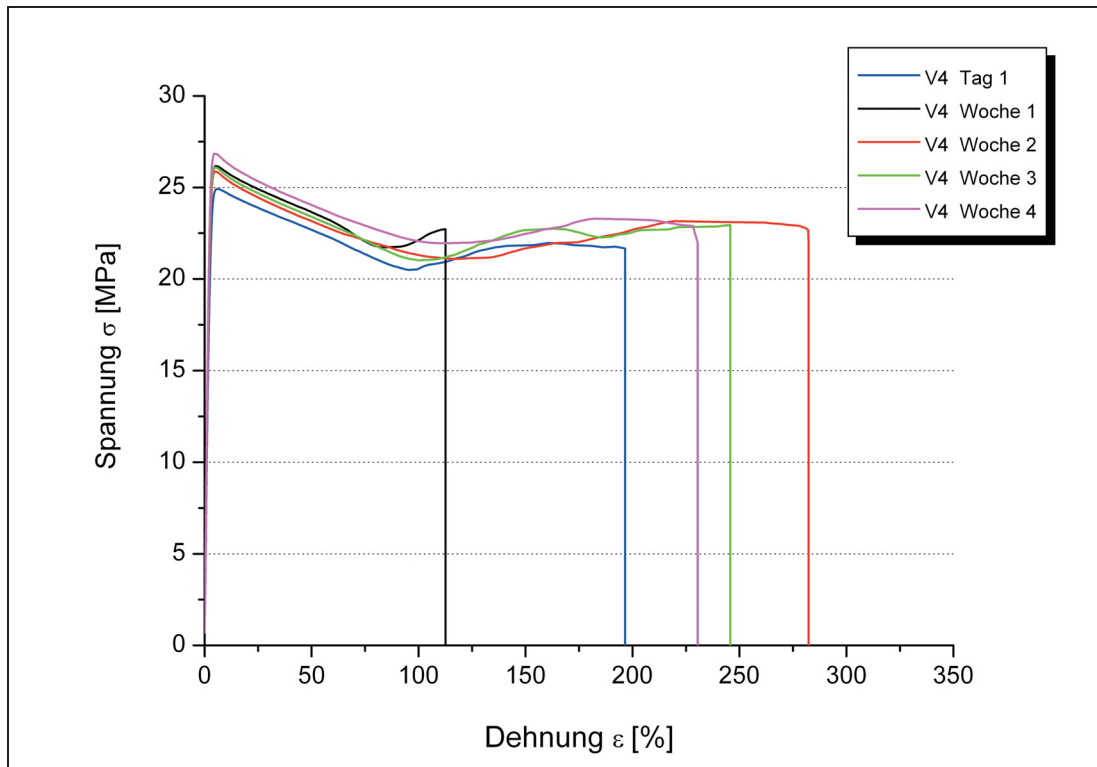


Abb. 4.27: Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Probe V4.

Die nachfolgenden  $\sigma/\epsilon$ -Diagramme stellen das Verformungsverhalten des reinen PE-Werkstoffes im Vergleich zu dessen Mischungen mit 5 % PP-Gehalt dar. In Abb. 4.28 sind die  $\sigma/\epsilon$ -Diagramme des PE-Reinstoffes V1 und dessen Mischung V2, die nach ein- bzw. vierwöchiger Lagerung ermittelt wurden, dargestellt. Diese Diagramme zeigen wiederum repräsentative Kurvenverläufe der verwendeten PE-Materialien und deren Mischungen, so dass auf die Darstellung der  $\sigma/\epsilon$ -Diagramme der Materialien V6 und V9 an dieser Stelle verzichtet und auf den Anhang (Abb. 7.3 und Abb. 7.4) verwiesen wird.

Es ist deutlich zu erkennen, dass bereits eine Zumischung von nur 5 % PP-Anteil einen Einfluss auf das Verformungsverhalten des PE-Basiswerkstoffes hat. In erster Linie fällt die starke Abnahme der Bruchdehnungen der Proben auf. Während der Reinstoff V1 Bruchdehnungen zwischen 350 und 450 % aufweist, bricht die Mischung V2 bei Bruchdehnungswerte um 200 %. Weiteres deutet der in manchen Messungen beobachtete Spannungsanstieg im Fließbereich (beispielsweise bei der rosa hinterlegte Kurve der Probe V2) auf

den Einfluss des PP-Werkstoffes hin. Bei V1 als auch bei V2 ist ein Anstieg des Fließspannungsmaximums nach einer mehrwöchigen Lagerungszeit erkennbar.

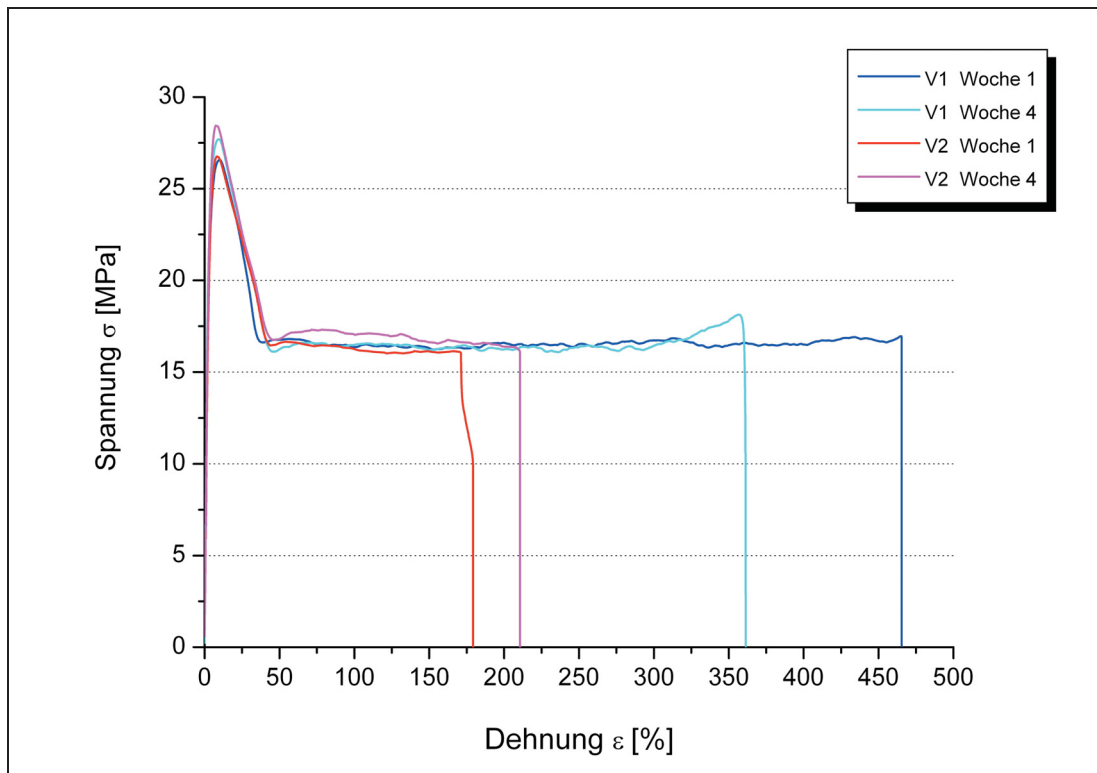


Abb. 4.28: Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben V1 und V2.

In Tabelle 4.3 sind die wochenweise ermittelten mechanischen Kennwerte (E-Modul, Fließspannung, Fließdehnung, Bruchspannung und Bruchdehnung) der Zugversuche der Proben mit Angaben zur Probenbezeichnung und der Prüfabfolge (Messungen am Tag der Extrusion sowie nach 1, 2 und 3 Wochen Lagerung) zusammengestellt. Je Reinstoff und Mischung (grau hinterlegte Werte) wurden mindestens fünf Einzelmessungen bei einer Prüfgeschwindigkeit von 100 mm/min durchgeführt, wobei gut reproduzierbare Ergebnisse erzielt wurden. Die Tabelle, die die Auflistung aller Messwerte der durchgeführten Prüfungen der Proben an den jeweiligen Prüftagen beinhaltet, ist dem Anhang, Tabelle 7.3, Tabelle 7.4 und Tabelle 7.5 zu entnehmen.

Die größten Standardabweichungen wurden generell bei den E-Modul- und Bruchdehnungswerten festgestellt. Durch die Herstellung der Zugprüfkörper mittels CNC-Fräse ergaben sich für alle Proben gleich definierte Ausgangszustände für die Zugprüfung. Messunsicherheiten hinsichtlich der Aufzeich-

nungen der Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Prüfmaschine könnten durch Fehler beim Einspannen der teilweise gekrümmten Proben (verursacht durch Schrumpf der Platten) entstanden sein.

Zunächst werden die Kennwerte der Reinstoffe V1, V5, V8 und V4 sowie ergänzend die E-Modul/Zeit-Diagramme beschrieben und diskutiert. Anschließend wird auf die Ergebnisse der Mischungen V2, V6 und V9 eingegangen und diese mit jenen der Reinsubstanzen verglichen.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Zugversuche (E...E-Modul,  $\sigma_F$ ...Fließspannung,  $\epsilon_F$ ...Fließdehnung,  $\sigma_B$ ...Bruchspannung,  $\epsilon_B$ ...Bruchdehnung).

Probe	Prüfung	Lagerung	E [MPa]	$\sigma_F$ [MPa]	$\epsilon_F$ [%]	$\sigma_B$ [MPa]	$\epsilon_B$ [%]
V1	Woche 1	1 Tag	1007±12	26,7±0,2	9,3±1,1	17,0±0,4	463,8±12,6
	Woche 2	1 Woche	1041±9	26,8±0,1	9,8±0,0	15,7±0,8	291,2±127,1
	Woche 3	2 Wochen	1087±11	27,3±0,3	9,5±0,1	17,0±1,7	384,8±41,5
	Woche 4	3 Wochen	1126±19	27,8±0,1	9,4±0,1	14,3±2,2	307,2±114,0
V5	Woche 1	1 Tag	956±8	27,9±0,0	7,8±0,2	11,3±3,4	274,9±35,3
	Woche 2	1 Woche	1077±8	29,0±0,2	7,3±0,1	11,4±5,1	242,7±64,3
	Woche 3	2 Wochen	1088±6	29,1±0,1	7,2±0,2	10,4±2,8	184,1±38,7
	Woche 4	3 Wochen	1110±18	29,2±0,3	7,2±0,2	10,5±4,3	215,1±146,6
V8	Woche 1	1 Tag	1211±15	29,4±0,1	9,5±0,0	10,8±3,0	204,5±82,0
	Woche 2	1 Woche	1285±44	30,1±0,2	9,0±0,4	9,6±4,4	228,7±95,4
	Woche 3	2 Wochen	1297±10	30,1±0,0	8,9±0,0	9,3±4,9	180,8±103,4
	Woche 4	3 Wochen	1340±29	30,3±0,1	8,6±0,1	7,9±4,8	97,1±34,6
V4	Woche 1	1 Tag	1275±15	25,1±0,2	5,4±0,1	21,0±1,0	161,4±76,7
	Woche 2	1 Woche	1574±19	26,0±0,2	4,4±0,1	21,6±0,7	153,5±78,6
	Woche 3	2 Wochen	1594±22	26,1±0,3	4,6±0,1	20,8±1,1	138,2±56,1
	Woche 4	3 Wochen	1639±18	26,5±0,2	4,3±0,1	21,1±1,0	103,0±23,3
V2	Woche 1	1 Tag	885±7	26,6±0,2	7,9±0,2	11,0±4,1	165,3±94,5
	Woche 2	1 Woche	984±8	27,0±0,2	7,5±0,2	11,8±2,9	184,2±15,5
	Woche 3	2 Wochen	994±9	27,2±0,2	7,6±0,2	12,9±2,3	220,9±71,2
	Woche 4	3 Wochen	1040±12	27,8±0,2	7,4±0,1	7,6±2,7	163,4±45,8
V6	Woche 1	1 Tag	1085±19	28,1±0,1	9,4±0,1	6,1±2,4	194,4±75,2
	Woche 2	1 Woche	1160±12	28,4±0,1	8,9±0,2	8,1±3,4	131,0±24,0
	Woche 3	2 Wochen	1193±31	28,9±0,2	8,9±0,1	7,0±3,6	115,4±39,6
	Woche 4	3 Wochen	1237±37	29,3±0,1	8,6±0,2	9,3±4,8	74,1±41,4
V9	Woche 1	1 Tag	1198±14	29,1±0,1	9,5±0,0	10,9±1,1	133,3±36,1
	Woche 2	1 Woche	1287±19	29,4±0,1	8,8±0,1	10,1±3,5	104,1±38,0
	Woche 3	2 Wochen	1290±27	29,5±0,1	8,8±0,1	7,9±3,6	122,5±21,3
	Woche 4	3 Wochen	1329±28	30,0±0,1	8,6±0,1	9,9±2,3	106,9±14,5

Der PE-Werkstoff V1 weist eine hohe Verformbarkeit mit geringen E-Modulwerten und hohen Bruchdehnungen auf. Der E-Modul steigt in den ersten zwei Wochen der Lagerung zunächst nur langsam von  $1007 \pm 12$  MPa auf einen Wert von  $1087 \pm 11$  MPa an (siehe Abb. 4.29). Dabei kommt es immer wieder zu Schwankungen der Werte, allerdings ohne ersichtlichen Trend. Der starke Abfall des E-Moduls nach etwa 200 Lagerungsstunden bzw. ungefähr 8 Lagerungstagen könnte mit schwankenden Umgebungsbedingungen beim Transport der Proben für mehrere Stunden außerhalb des Normklimas in Zusammenhang stehen. Erst nach dreiwöchiger Lagerungsdauer ist ein weiterer Anstieg des E-Moduls auf  $1126 \pm 19$  MPa feststellbar und somit die Nachkristallisation im Werkstoff noch nicht vollständig abgeschlossen, wie zunächst angenommen.

Mit zunehmender Lagerungszeit ist eine Abnahme der Bruchdehnungen beobachtbar. Zu Beginn der Messserie wurden Bruchdehnungen von  $463,8 \pm 12,6$  % ermittelt. Nach mehrwöchiger Lagerung nahmen die Werte tendenziell ab und schwankten sehr stark mit deutlich höherer Streuung um etwa 300 %. Neben der Abnahme der Bruchdehnungen kennzeichnet auch der Anstieg der E-Modul- und der Fließspannungswerte die einsetzende Nachkristallisation.

Ein vergleichbar duktiler Werkstoffverhaltens zeigt der PE-Werkstoff V5, deren E-Modulwert von  $956 \pm 8$  MPa am Extrusionstag nach dreiwöchiger Lagerung auf  $1110 \pm 18$  MPa ansteigt und in der Größenordnung der Type V1 liegt. Auch in diesem Fall können E-Modulschwankungen an unterschiedlichen Zeitpunkten der Lagerung festgestellt werden (Abb. 4.30). Die Bruchdehnungswerte im Mittel von 200 % sind allerdings bereits einige Stunden nach der Extrusion deutlich geringer als jene der Type V1. Unterschiede der beiden PE-Werkstoffe ergeben sich des Weiteren durch geringfügig höhere Fließspannungs- und niedrigere Fließdehnungswerte von V5.

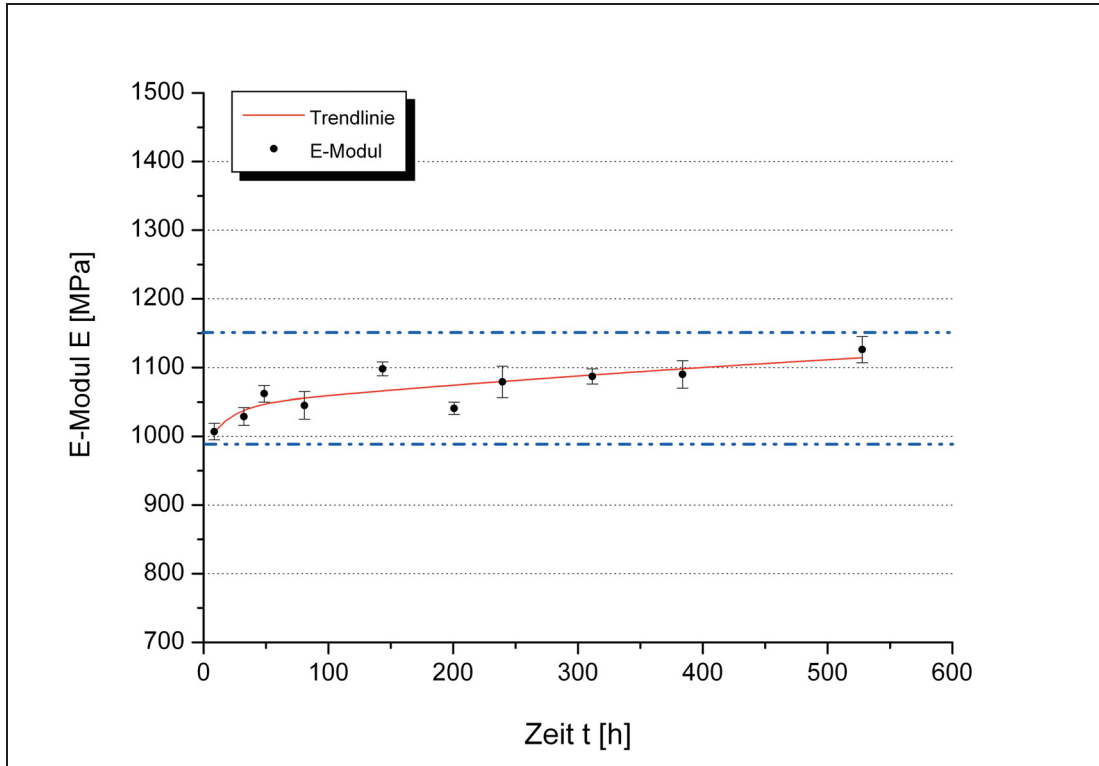


Abb. 4.29: Auftragung des E-Moduls über der Zeit der Probe V1.

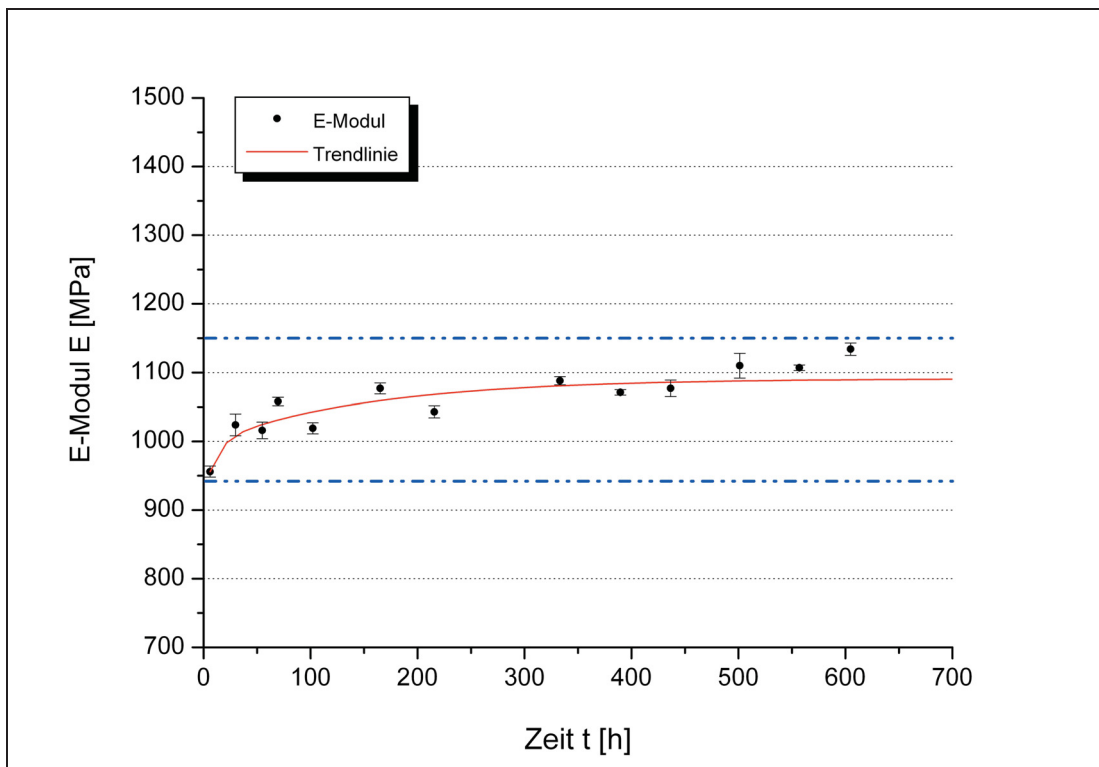


Abb. 4.30: Auftragung des E-Moduls über der Zeit der Probe V5.

Hingegen ist die Probe V8 unter allen geprüften PE-Materialien mit deutlich höheren E-Modul- und geringen Bruchdehnungswerten der am wenigsten verformbare Werkstoff. Der E-Modulwert liegt bereits nach wenigen Stunden nach der Extrusion mit einem Wert von  $1211 \pm 15$  MPa um etwa 200 MPa höher als jener der PE-Werkstoffe V1 und V5. Der E-Modul/Zeit-Verlauf in Abb. 4.31 zeigt zunächst einen langsamen Anstieg des Modulwertes zu Lagerungsbeginn. Erst nach dreiwöchiger Lagerung steigt der E-Modul auf einen Wert von  $1340 \pm 29$  MPa stärker an. Die Bruchdehnungswerte liegen zu Beginn der Versuchsreihe bei  $204,5 \pm 82,0$  % und fallen gegen Ende auf unter 100 % ab.

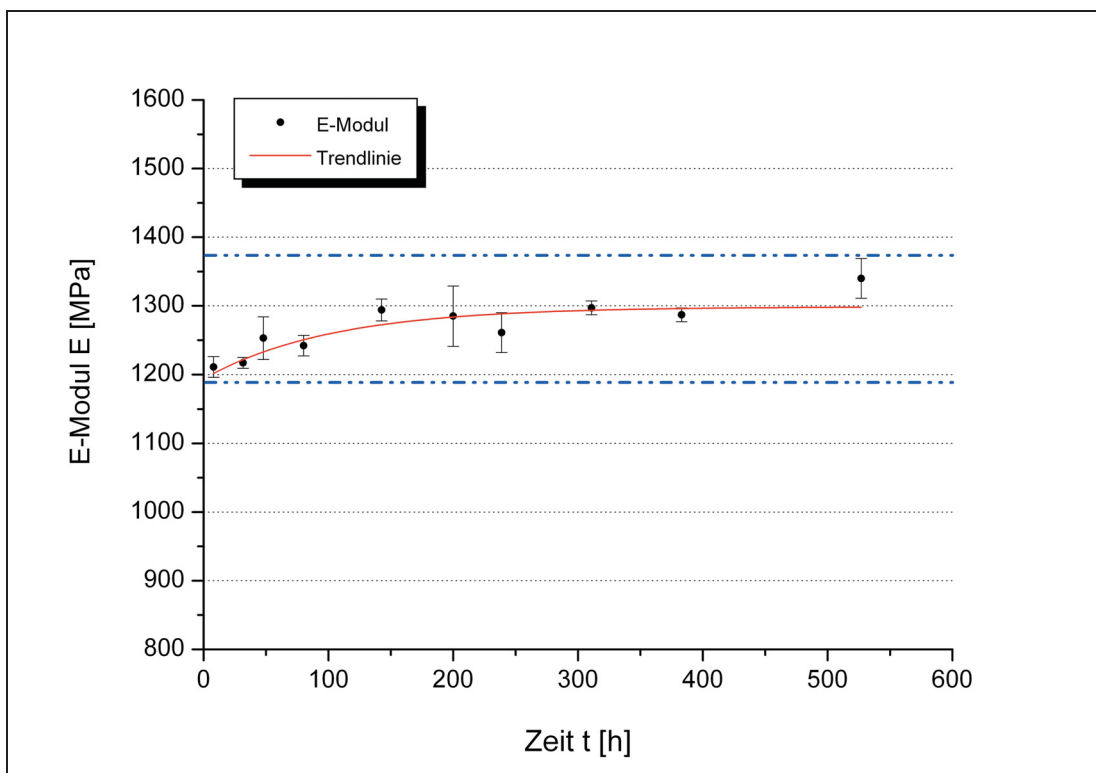


Abb. 4.31: Auftragung des E-Moduls über der Zeit der Probe V8.

Die PP-Type V4 zeigt starke Veränderungen des Werkstoffverhaltens mit zunehmender Lagerungszeit (siehe Abb. 4.32). Der kurz nach der Extrusion gemessene E-Modul von  $1275 \pm 15$  MPa steigt innerhalb einer Woche bereits um etwa 300 MPa auf den Wert von  $1574 \pm 19$  MPa an, nach 3 Wochen wird ein Wert von  $1639 \pm 18$  MPa ermittelt. Demzufolge erhöht sich der E-Modulwert während der Lagerung um etwa 28 %. Die niedrigen Fließdehnungswerte um



5 % und die höheren Bruchspannungswerte um 20 % weisen ebenfalls auf die morphologischen Unterschiede zu den PE-Werkstoffen hin.

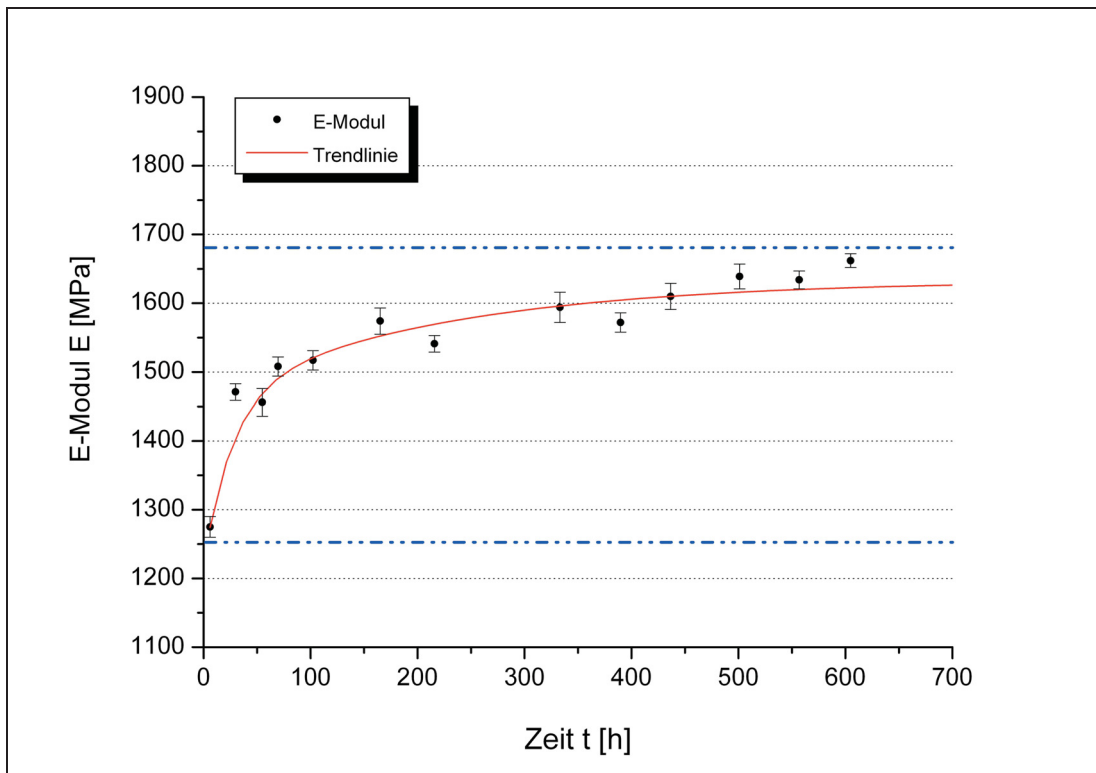


Abb. 4.32: Auftragung des E-Moduls über der Zeit der Probe V4.

Bei der Mischung V2, bestehend aus 95 % V1 und 5 % V4, fallen zunächst die im Vergleich zur Reinsubstanz V1 niedrigeren E-Modulwerte auf. Der E-Modul weist Werte von  $885 \pm 7$  MPa nach der Extrusion und  $1040 \pm 12$  MPa nach dreiwöchiger Lagerung auf. Die E-Modulwerte sind durchgehend geringer als die der Reinsubstanz, obwohl durch den PP-Werkstoff eine Festigkeitssteigerung erwartet wurde. Der Schluss liegt nahe, dass in diesem Fall eine Inkompatibilität der Werkstoffe V1 und V4 vorliegt, die zu einer Festigkeitschwächung der Mischungssubstanz V2 führt. Trotz niedriger E-Modulwerte sind dennoch die Bruchdehnungen deutlich geringer. Eine Analyse der Probekörper in Woche 3. zeigt, dass in diesem Fall eine makroskopisch feststellbare Entmischung der Komponenten der Grund dafür sein könnte, der zum verfrühten Bruch der Probe geführt hat. Durch den Einfluss der PP-Komponente ist die Zunahme des E-Moduls über der Zeit stärker ausgeprägt, jedoch zeigt die E-Modul/Zeit-Kurve einen weniger kontinuierlich ansteigenden

Verlauf (siehe Abb. 4.33). Vielmehr pendelt sich der E-Modul bei einem Wert um ungefähr 1000 MPa ein, um erst gegen Ende der Lagerungszeit erneut geringfügig anzusteigen.

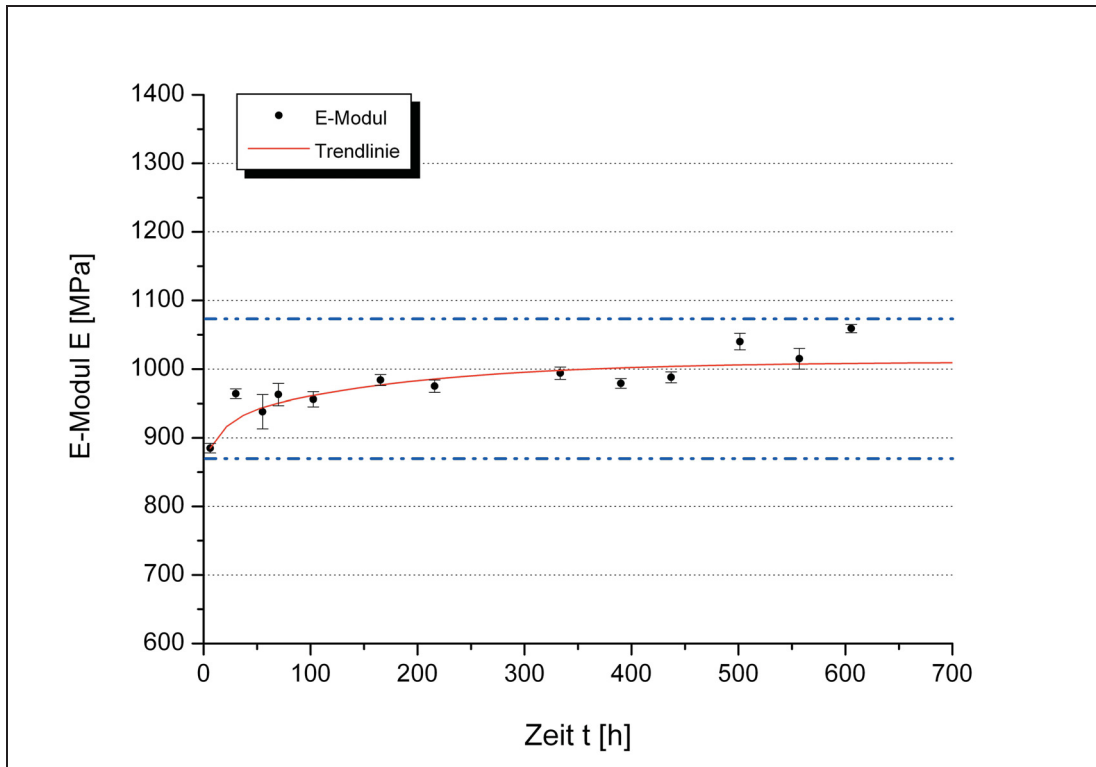


Abb. 4.33: Auftragung des E-Moduls über der Zeit der Probe V2.

Bei der Mischung V6 wurde im Gegensatz zur Formulierung V2 eine Zunahme des E-Moduls und damit eine Festigkeitssteigerung durch den Zusatz von PP festgestellt. Mit einem Wert von  $1085 \pm 19$  MPa einige Stunden nach der Extrusion und von  $1237 \pm 37$  MPa nach einer Lagerungsdauer von 3 Wochen liegt der E-Modul im Mittel um 70 bzw. 100 MPa höher als beim reinen PE V5. Der Einfluss der PP-Komponente zeigt sich auch in den geringeren Bruchdehnungen. Unter Zugbeanspruchung konnte bei einigen Proben eine geringfügige Entmischung der Komponenten festgestellt werden. Infolge brach zunächst die sprödere Schicht aus PP und danach die zähere aus PE. Je nachdem, ob die sprödere Schicht durch die zähere gestützt wurde (gute Mischwirkung) oder nicht (Entmischung) konnten höhere bzw. geringere Bruchdehnungswerte ermittelt werden. Auch der zeitliche Verlauf des E-Moduls der Mischung zeigt durch den steileren Anstieg der E-Modul/Zeit-Kurve

Unterschiede im Deformationsverhalten im Vergleich zur Reinsubstanz (siehe Abb. 4.34).

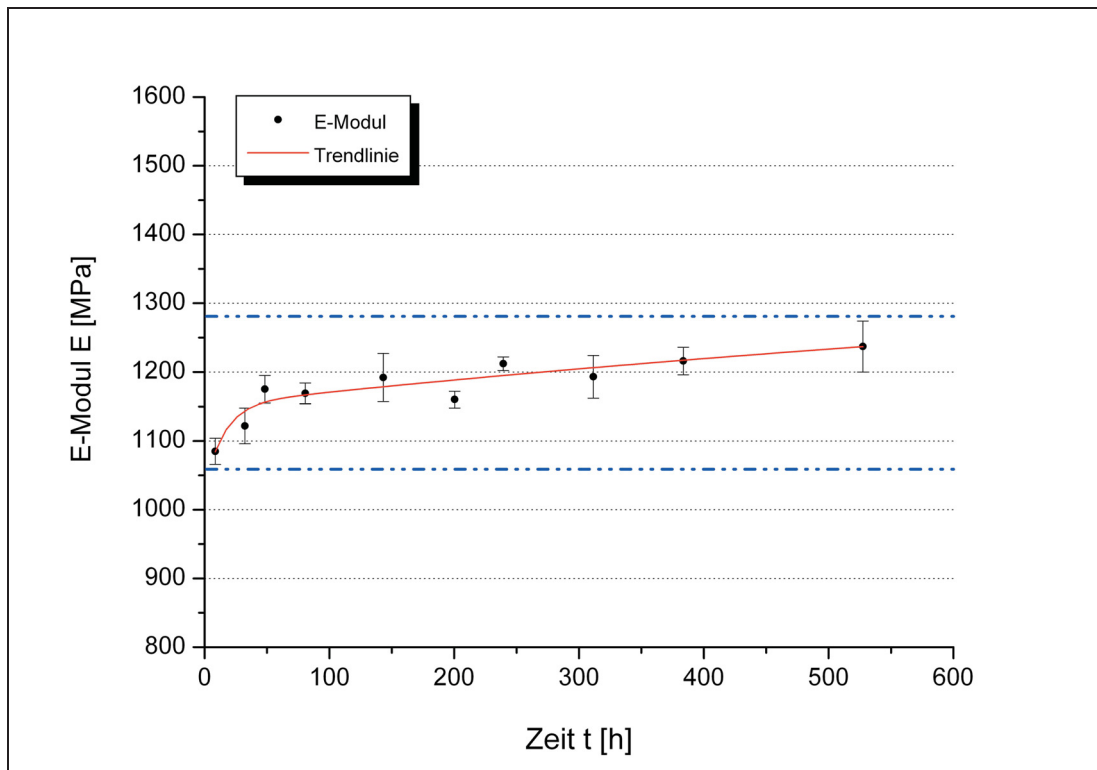


Abb. 4.34: Auftragung des E-Moduls über der Zeit der Probe V6.

Bei der Mischungstyp V9 wurden durch den PP-Anteil kaum Änderungen der E-Modulwerte im Vergleich zum Basiswerkstoff festgestellt (V9:  $1198 \pm 14$  MPa am ersten Tag bzw.  $1329 \pm 28$  MPa nach 3 Wochen; V8:  $1211 \pm 15$  MPa bzw.  $1340 \pm 29$  MPa). Weiteres sind auch keine eindeutigen quantitativen Unterschiede der Fließspannungs-, Fließdehnungs-, Bruchspannungs- und Bruchdehnungswerte erkennbar. Auch die E-Modul/Zeit-Kurve in Abb. 4.35 zeigt einen ähnlichen Verlauf wie jener der Reinsubstanz V8 und damit ein vergleichbar mechanisches Verhalten über der Zeit. Eine Entmischung der Komponenten, jedoch nur wenig ausgeprägt, war bei den Proben am Extrusionstag feststellbar. Dies zeigte sich im Vergleich zur Probe V6 allerdings in einem unterschiedlichen Bruchverhalten unter Zuglast. In diesem Fall brachen die unterschiedlich verformbaren Schichten der Probe V9 unter Zugbeanspruchung immer gleichzeitig. Demzufolge wird unter Zuglast die sprödere Phase durch die zähere bis zum Bruch abgestützt.

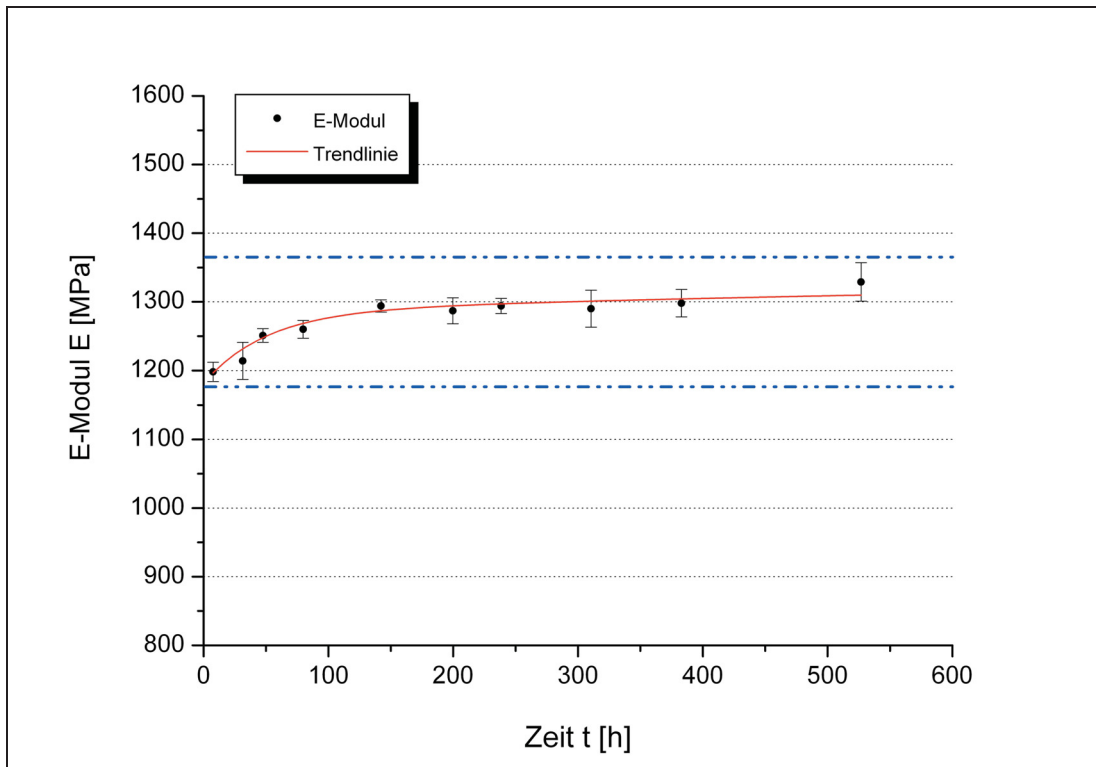


Abb. 4.35: Auftragung des E-Moduls über der Zeit der Probe V9.

Abschließend sei noch erwähnt, dass bei allen Basiswerkstoffen einschließlich deren Mischungen die E-Modulwerte bis zur Beendigung der Versuchsserie anstiegen und kein konstanter Wert bzw. kein Plateau der E-Modul/Zeit-Kurve erreicht wurde. Demzufolge dauern die Nachkristallisationsvorgänge über die vorkalkulierte Lagerungszeit noch weiter an.

#### 4.6 Biegeversuche

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Biegebeanspruchung auf das Werkstoffverhalten sowie die Änderung des Biegemoduls mit der Lagerungszeit der unterschiedlichen Polymerwerkstoffe und deren Mischungen graphisch und tabellarisch dargestellt und beschrieben. Für alle Formulierungen wurden mindestens fünf Einzelprüfungen je Versuch mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt und für die Darstellung der Spannungs/Dehnungs-Diagramme ( $\sigma/\epsilon$ -Diagramme) jeweils eine repräsentative Kurve ausgewählt.

Bei allen Diagrammen ist ein deutlicher Knick im Kurvenverlauf bei einer Dehnung von ungefähr 0,5 % erkennbar. In diesem Bereich befindet sich der

Umschaltzeitpunkt der Prüfgeschwindigkeit der Prüfmaschine. Zunächst musste die Prüfgeschwindigkeit für die E-Modulmessung im Bereich von 0,005 bis 0,025 % Dehnung eingegeben werden und danach jene für die Messung ab 0,03 % Dehnung bis zum Ende der Prüfung. Obwohl die Prüfungsgeschwindigkeit von 1 mm/min für beide Module gleich gewählt wurde, konnte ein „Ruckeln“ der Maschine beim Umschalten nicht verhindert werden. Demzufolge entstand diese Unstetigkeitsstelle im Kurvenverlauf der Diagramme. Der Endpunkt der Kurven kennzeichnet im Gegensatz zu den Kurvenverläufen der Zugprüfung (siehe Abschnitt 4.5) nicht den Bruch der Probe. Aufgrund der gewählten Prüfparameter wurde ein automatischer Rücklauf der Maschine eingestellt, nachdem ein Abfall der Maximalkraft von 6 % erreicht wurde. Dies war notwendig, da die Probe durch die Biegebelastung eher von den Auflagern abrutschen würde als zu brechen.

In Abb. 4.36 sind die  $\sigma/\epsilon$ -Diagramme der Probe V1 für die Beschreibung des Verformungsverhaltens unter Biegebeanspruchung für alle verwendeten PE-Werkstoffe als repräsentative Kurvenverläufe dargestellt, da sich die Verläufe generell nur durch die Höhe der Biegefestigkeiten unterscheiden. Die  $\sigma/\epsilon$ -Diagramme der Proben V5 und V8 sind dem Anhang, Abb. 7.5 und Abb. 7.6 zu entnehmen.

Die Proben weisen ein zähes Werkstoffverhalten mit einer ausgeprägten Streckgrenze bzw. Biegefestigkeit bei Maximallast auf. Die Diagramme zeigen Veränderungen der Verformbarkeit der Proben mit längerer Lagerungsdauer. Während Stunden nach der Extrusion Biegefestigkeiten von weniger als 25 MPa ermittelt wurden, steigen diese nach vier- bzw. sechswöchiger Lagerung auf knapp 30 MPa an. Die Festigkeitssteigerung wird auch durch den steileren Verlauf der Kurven von Woche 4 und 6 deutlich. Bei allen Diagrammen wurde nach Erreichen der Biegefestigkeit beim Abfall der Maximalkraft auf 6 % eine Dehnung von etwa 10 % erreicht.

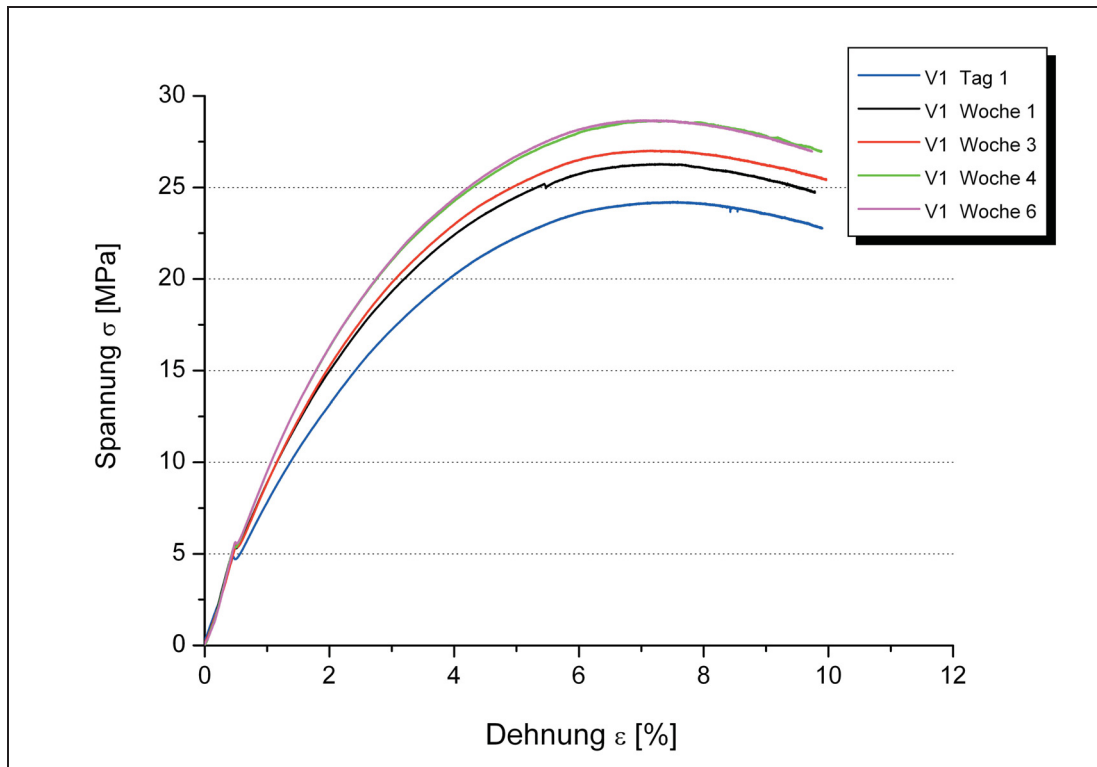


Abb. 4.36: Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Probe V1.

Die  $\sigma/\varepsilon$ -Diagramme der PP-Type V4 in Abb. 4.37 weisen im Vergleich ein weniger zähes Werkstoffverhalten auf. Die Kurvenverläufe sind deutlich steiler, die Streckgrenze bei Maximallast stärker ausgeprägt und die Biegefestigkeitsmaxima mit Werten um 40 MPa bedeutend höher. Am Ende der Prüfung werden geringere Dehnungswerte zwischen 8 und 9 % ermittelt. Demzufolge nimmt die Spannung nach Erreichen der Maximalkraft schneller ab. Eine Abhängigkeit der Verformbarkeit der Proben von der Lagerungszeit ist durch die Zunahme der Biegefestigkeitswerte und den steileren Kurvenanstieg erkennbar.

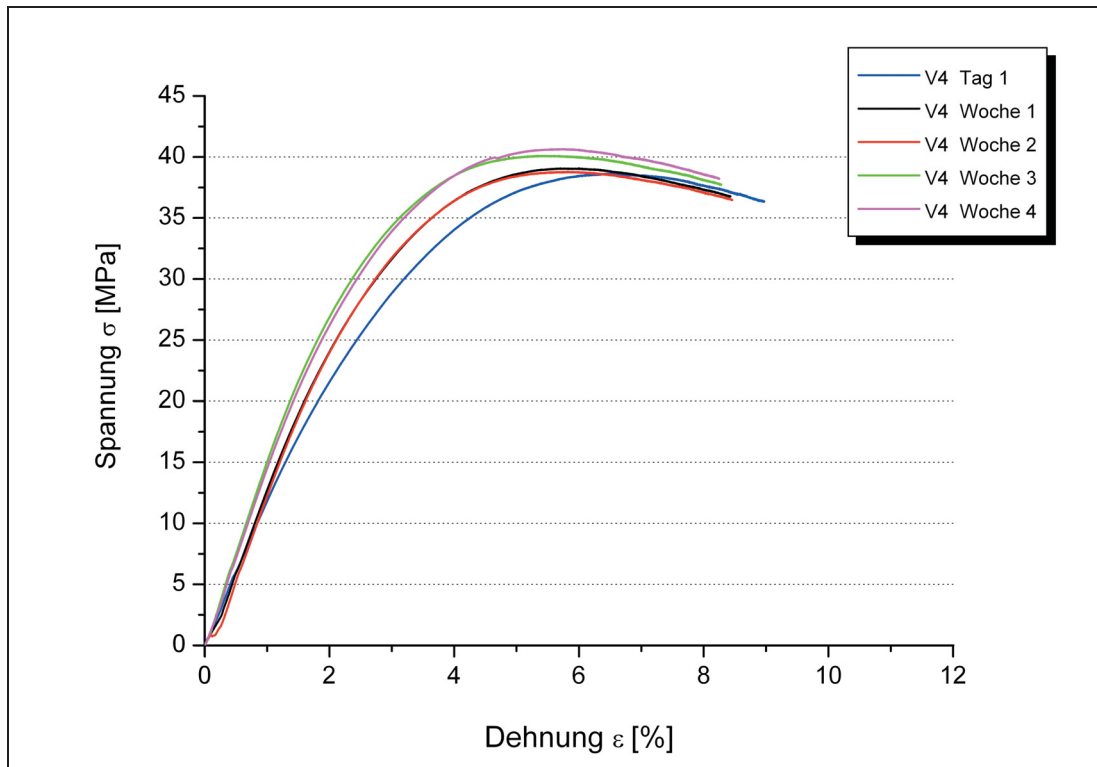


Abb. 4.37: Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Probe V4.

In Abb. 4.38 sind die  $\sigma/\varepsilon$ -Diagramme der Proben V1 und V2, die nach ein- bzw. vierwöchiger Lagerungszeit ermittelt wurden, dargestellt. Die Kurvenverläufe machen deutlich, dass bereits ein PP-Anteil von nur 5 % einen festigkeitssteigernden Einfluss auf das Verformungsverhalten des PE-Basiswerkstoffes hat, gekennzeichnet durch einen steileren Kurvenanstieg und geringfügig höheren Biegefestigkeitswerten. Beim Werkstoffverhalten mit zunehmender Lagerungsdauer ergeben sich zwischen der Reinsubstanz V1 und der Mischung V2 weitere Unterschiede. Während bei der Probe V1 deutliche Differenzen in den Höhen der Biegefestigkeitswerte und den Anstiegen der Kurvenverläufe der Proben ohne und mit vierwöchiger Lagerungszeit feststellbar sind, kann bei der Mischung V2 eine Abhängigkeit der Festigkeitswerte von der Lagerung nicht beobachtet werden.

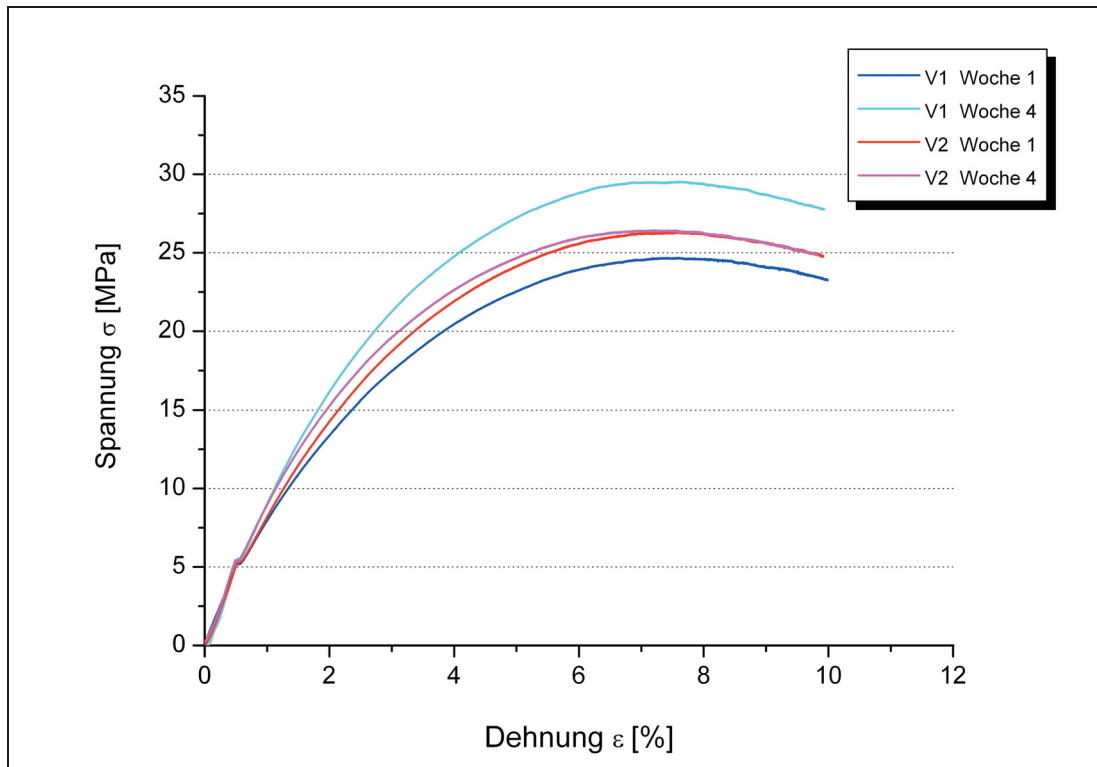


Abb. 4.38: Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben V1 und V2.

Genau umgekehrt verhält es sich bei den Proben V5 und V6. In diesem Fall kommt es zu einer deutlichen Festigkeitssteigerung der Mischung V6 mit zunehmender Lagerung, während diese beim Reinstoff V5 bedeutend geringer ausfällt. Der festigkeitssteigernde Einfluss der PP-Komponente wird erst nach mehrwöchiger Lagerung durch Erhöhung der Biegefestigkeitswerte und durch steilere Kurvenanstiege in den Diagrammen feststellbar (siehe Anhang, Abb. 7.7).

Wie schon bei der Reinsubstanz V8 festgestellt wurde, zeigt auch die Mischung V9 kaum Veränderungen des Werkstoffverhaltens mit längerer Lagerungszeit (Anhang, Abb. 7.8). Die Kurven der beiden Proben zeigen in ihrem Verlauf, d.h. ihrer Steigung und Höhe kaum Unterschiede. Eine Festigkeitssteigerung durch den Zusatz von PP kann daher bei der Mischung V9 nicht abgeleitet werden.

In Tabelle 4.4 sind die aus der Biegeprüfung wochenweise ermittelten Kennwerte (Biegemodul, Biegefestigkeit und Dehnung bei Biegefestigkeit) mit der Probenbezeichnung und der Prüfabfolge (Messungen am Tag der Extrusion



sowie nach 1, 2, 3 und teilweise 5 Wochen Lagerung) angeführt. Je Probe wurden mindestens fünf Einzelmessungen durchgeführt. Die grau hinterlegten Ergebnisse kennzeichnen die Werte der Polymermischungen. Die Auflistung aller Messwerte an den durchgeführten Prüftagen befindet sich im Anhang, Tabelle 7.6, Tabelle 7.7 und Tabelle 7.8.

Bei den Biegeprüfungen wurden im Allgemeinen gut reproduzierbare Werte ermittelt. Abweichungen der Modulwerte stehen in Zusammenhang mit Schwierigkeiten beim korrekten Auflegen der teilweise durch Schrumpf gekrümmten Probekörper sowie mit eventuellen Fehlern bei der Dickenbestimmung, da ansonsten keine bemerkenswerten Unterschiede in den Kraft-Durchbiegungsbeziehungen beobachtbar waren.

Die Biegemodul- sind generell höher als die Zugmodulwerte. Ursachen dafür können in der unterschiedlichen Versuchsauswertung und in der kombinierten Zug/Druck-Beanspruchung beim Biegeversuch gefunden werden. Die Auswertung der Biegeversuche erfolgt nach dem linear elastischen Werkstoffgesetz, in dem die Nichtlinearität des Polymerwerkstoffes nicht erfasst wird. Beim Biegeversuch überlagern die Druck- die Zugeigenspannungen, wodurch unter anderem der Biege- im Vergleich zum Zugmodul zu höheren Werten verschoben wird (Druck- bei Kunststoffen höher als Zugmodulwerte).

Zunächst wird auf die Kennwerte und die in Zeitdiagrammen graphisch dargestellte Biege/Zeit-Kurve der Reinsubstanzen V1, V5, V8 und V4 näher eingegangen. Anschließend werden die Mischungen V2, V6 und V9 beschrieben und mit den Reinstoffen verglichen.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Biegeversuche ( $E_f$ ...Biegemodul,  $\sigma_{fM}$ ...Biegefestigkeit,  $\epsilon_{fM}$ ...Dehnung bei Biegefestigkeit).

Probe	Prüfung	Lagerungszeit	$E_f$ [MPa]	$\sigma_{fM}$ [MPa]	$\epsilon_{fM}$ [%]
V1	Woche 1	1 Tag	1106±27	24,9±0,3	7,7±0,1
	Woche 2	1 Woche	1266±40	26,4±0,5	7,5±0,2
	Woche 3	2 Wochen	1245±39	27,8±0,7	7,4±0,1
	Woche 4	3 Wochen	1283±15	28,3±0,2	7,4±0,2
	Woche 6	5 Wochen	1312±13	28,4±0,8	7,3±0,3
V5	Woche 1	1 Tag	1198±80	28,4±0,5	7,4±0,3
	Woche 2	1 Woche	1380±27	27,6±0,2	7,3±0,2
	Woche 3	2 Wochen	1483±38	30,7±0,2	7,3±0,2
	Woche 4	3 Wochen	1342±43	29,6±0,1	7,7±0,2
V8	Woche 1	1 Tag	1334±48	29,2±0,1	7,6±0,1
	Woche 2	1 Woche	1531±52	30,0±0,1	7,1±0,1
	Woche 3	2 Wochen	1449±27	29,2±0,1	7,2±0,2
	Woche 4	3 Wochen	1549±20	31,1±0,1	7,2±0,2
	Woche 6	5 Wochen	1492±35	29,6±0,2	7,1±0,3
V4	Woche 1	1 Tag	1353±15	38,7±0,2	6,6±0,1
	Woche 2	1 Woche	1600±8	39,7±0,1	5,8±0,2
	Woche 3	2 Wochen	1664±20	40,5±0,4	5,6±0,2
	Woche 4	3 Wochen	1652±15	42,4±0,4	5,8±0,1
V2	Woche 1	1 Tag	1104±32	26,6±0,6	7,7±0,2
	Woche 2	1 Woche	1268±8	26,8±0,5	7,2±0,1
	Woche 3	2 Wochen	1364±21	29,2±1,0	7,3±0,1
	Woche 4	3 Wochen	1299±23	29,1±0,3	7,5±0,0
V6	Woche 1	1 Tag	1083±22	26,1±0,2	7,5±0,2
	Woche 2	1 Woche	1426±51	28,3±0,2	7,3±0,1
	Woche 3	2 Wochen	1412±45	29,1±0,4	7,3±0,2
	Woche 4	3 Wochen	1476±18	30,8±0,3	7,2±0,2
	Woche 6	5 Wochen	1483±20	29,7±0,2	7,2±0,2
V9	Woche 1	1 Tag	1359±54	28,5±0,1	7,4±0,2
	Woche 2	1 Woche	1497±83	30,8±0,1	7,4±0,1
	Woche 3	2 Wochen	1436±31	29,1±0,2	7,3±0,2
	Woche 4	3 Wochen	1517±23	31,4±0,1	7,3±0,1
	Woche 6	5 Wochen	1510±36	30,0±0,1	7,1±0,1

Wie auch schon bei den Zugprüfungen festgestellt wurde, weist der PE-Werkstoff V1 die geringsten Modulwerte unter den PE-Materialien auf. Der Biegemodul von 1106±27 MPa, der einige Stunden nach der Extrusion ermittelt wurde, steigt nach 24-stündiger Lagerung zunächst sprunghaft an, nimmt dann schwächer zu und erreicht nach einer Lagerungsdauer von 5 Wochen 1312±13 MPa. Im Vergleich dazu steigt der Zugmodul zunächst zu Beginn der

Lagerungszeit schwächer, zu Ende allerdings stärker an. Die Ursache für die unterschiedlichen E-Modul/Zeit-Verläufe liegt darin, dass unter Biegebeanspruchung die Eigenschaftserfassung vor allem in den Randfasern des Prüfkörpers erfolgt, wo die Kristallisation bzw. Nachkristallisation früher abgeschlossen ist. Unter Zuglast hingegen werden die Eigenschaften über den gesamten Querschnitt erfasst und somit auch im Werkstoffinneren, wo sich die Kristallisation bzw. Nachkristallisation noch weiter fortsetzt.

Während der gesamten Lagerungszeit sind Schwankungen bzw. ein Abfall des Biegemoduls beobachtbar (siehe Abb. 4.39). Die höhere Verformbarkeit dieser PE-Probe steht des Weiteren in Zusammenhang mit den geringeren Biegefestigkeiten zwischen  $24,9\pm 0,3$  MPa und  $28,4\pm 0,8$  MPa sowie mit tendenziell höheren Dehnungen von maximal  $8,0\pm 0,2$  % bei Erreichen der Biegefestigkeit.

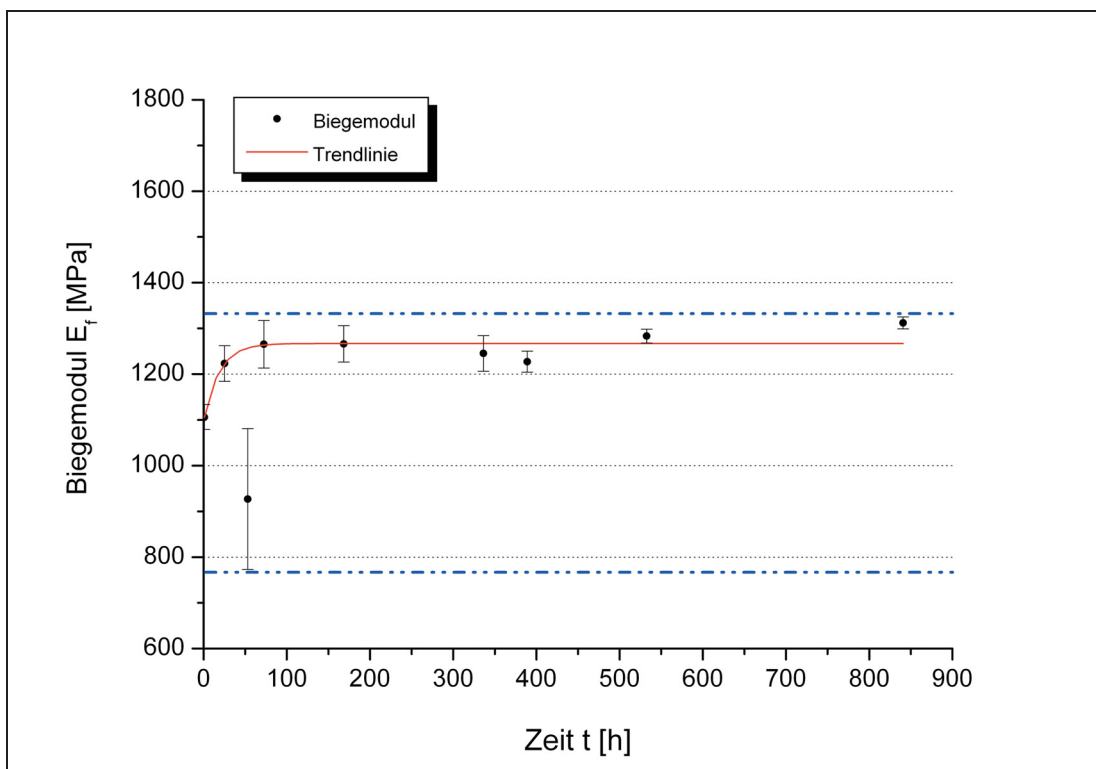


Abb. 4.39: Auftragung des Biegemoduls über der Zeit der Probe V1.

Die PE-Type V5 weist ein mit der Probe V1 vergleichbares Werkstoffverhalten auf. Der am Tag der Extrusion ermittelte Biegemodul von  $1198\pm 80$  MPa ist um etwa 90 MPa, jener nach dreiwöchiger Lagerungszeit von  $1347\pm 29$  MPa um

ungefähr 30 MPa nur unerheblich höher. Allerdings weist diese PE-Variante die stärkste Zunahme des Biegemoduls während der Lagerungszeit unter den geprüften PE-Werkstoffen auf – die Differenz der Biegemodulwerte zu Beginn und am Ende der Lagerung beträgt dabei 206 MPa (siehe Abb. 4.40). Allerdings sind allgemein größere Schwankungen der Modulwerte im Verlauf der Lagerung feststellbar. Auch die Biegefestigkeitswerte im Bereich zwischen  $26,2 \pm 0,1$  und  $30,7 \pm 0,2$  MPa sind geringfügig höher als bei der Type V1.

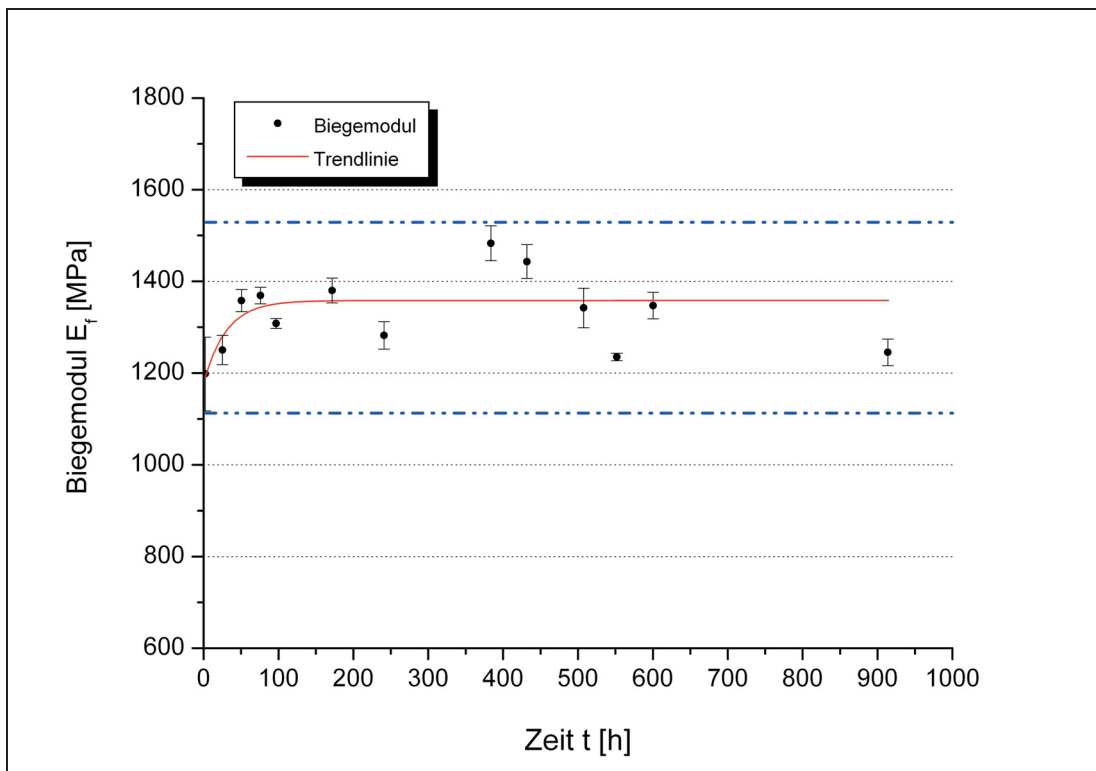


Abb. 4.40: Auftragung des Biegemoduls über der Zeit der Probe V5.

Die ermittelten Biegemodulwerte der Type V8 sind im Gegensatz zu jenen der vorher genannten Werkstoffe bedeutend höher. Mit Werten von  $1334 \pm 48$  MPa (Tag 1) bis  $1492 \pm 35$  MPa (Woche 6) ist dieser Werkstoff als die am geringsten verformbare Formulierung unter den PE-Materialien anzusehen. Dies wurde auch in den vorangegangenen Ergebnissen aus den Zugprüfungen festgestellt. Des Weiteren sind die Biegefestigkeitswerte bereits zu Beginn der Versuchsreihe mit einem Wert von  $29,2 \pm 0,1$  MPa deutlich höher. Andererseits vergleichbar ist wiederum der zeitliche Verlauf des Biegemoduls, wie in Abb. 4.41

dargestellt, mit starkem, sprunghaften Anstieg kurz nach der Extrusion und annähernd konstantem Verlauf ab etwa 200 Lagerungsstunden bzw. 8 Tagen.

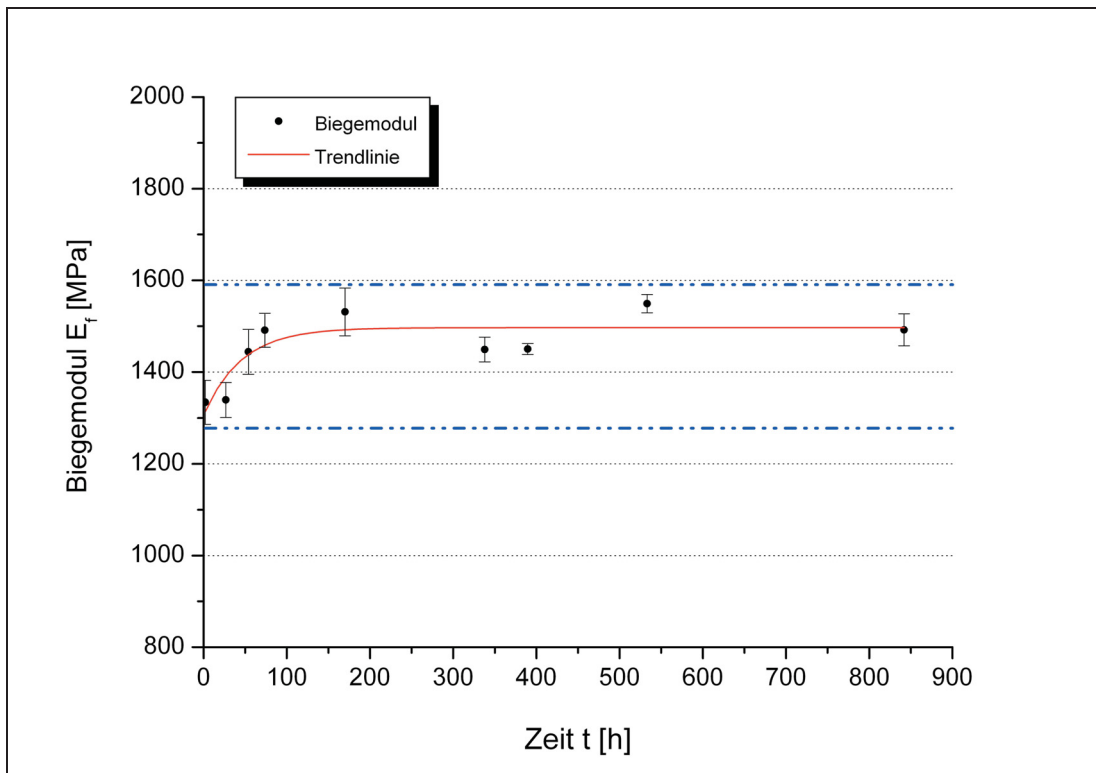


Abb. 4.41: Auftragung des Biegemoduls über der Zeit der Probe V8.

Die PP-Type V4 weist einen starken Anstieg des Biegemoduls von 293 MPa innerhalb der dreiwöchigen Lagerung auf. Bereits nach einwöchiger Lagerung steigt der Modul von  $1353 \pm 15$  MPa auf  $1600 \pm 8$  MPa an und in Woche 4 weist der Biegemodul einen Wert von  $1652 \pm 15$  MPa auf. Auf ein im Vergleich zu den PE-Materialien weniger zähes Werkstoffverhalten lässt auch die deutlich höheren Biegefestigkeiten im Bereich von etwa 40 MPa und die geringeren Dehnungen bei Maximalkraft um 6 % schließen. Die Änderung des Biegemoduls mit der Lagerungszeit des PP-Werkstoffes (siehe Abb. 4.42) ähnelt jenen der PE-Materialien. Wiederum kann ein starker Anstieg des Moduls zu Beginn festgestellt werden, der ab 200 Stunden bzw. 8 Tagen Lagerung unter Berücksichtigung starker Schwankungen ein annähernd konstantes Niveau annimmt.

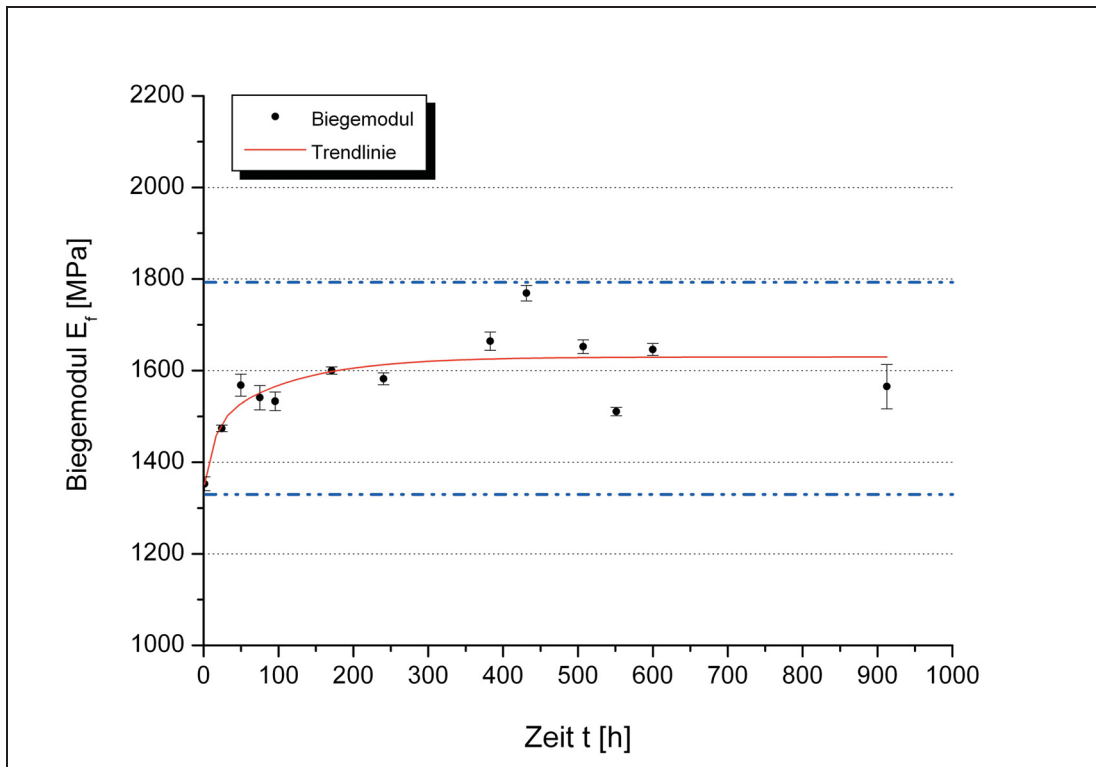


Abb. 4.42: Auftragung des Biegemoduls über der Zeit der Probe V4.

Bei der Mischung V2, bestehend aus 95 % PE V1 und 5 % PP V4, kann eine den Ergebnissen der Zugprüfung entsprechende Inkompatibilität der PE/PP-Mischung insbesondere bei den Modulwerten festgestellt werden. Die Biegemodulwerte des Reinstoffes und der Mischung nehmen kurz nach der Extrusion ähnliche Werte an (V1:  $1106 \pm 27$  MPa; V2:  $1104 \pm 32$  MPa). Demzufolge ist der Einfluss der PP-Komponente gering. Nach dreiwöchiger Lagerung ist allerdings der Modulwert der Reinsubstanz mit  $1283 \pm 15$  MPa deutlich höher als jener der Mischung mit  $1200 \pm 38$  MPa (Probe V2 22.12., siehe Anhang, Tabelle 7.7). Ein festigkeitssteigernder Einfluss der PP-Komponente ist demnach nicht feststellbar und damit eine unzureichende Mischbarkeit der Werkstoffe anzunehmen. Weiteres kommt es während der Lagerungszeit zu starken Schwankungen der Biegemoduli mit alternierendem Anstieg und Abfall der Werte (siehe Abb. 4.43). Der Höchstwert des Moduls von  $1364 \pm 21$  MPa wird in Woche 3 gemessen, während in Woche 4 ein starker Rückgang auf  $1200 \pm 38$  MPa ermittelt wurde. Die Biegefestigkeitswerte sind tendenziell höher als jene der Probe V1.

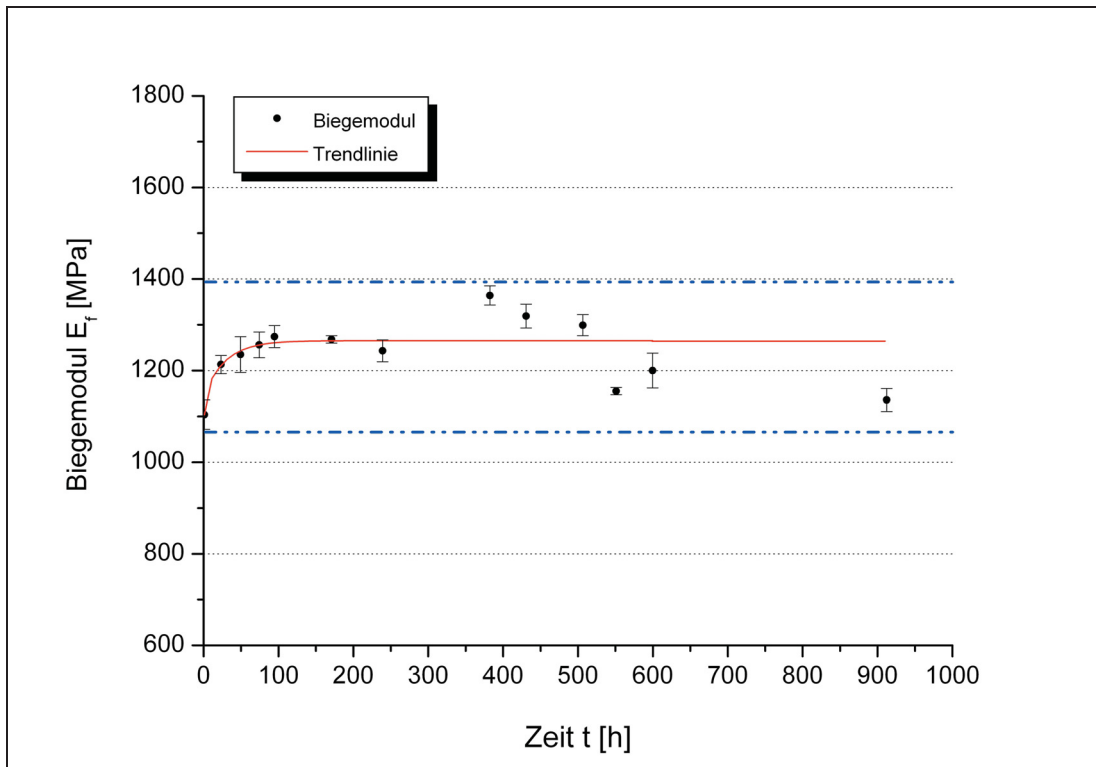


Abb. 4.43: Auftragung des Biegemoduls über der Zeit der Probe V2.

Bei der Probe V6 ist der Einfluss der PP-Komponente auf das Basispolymer V5 deutlich komplizierter. Am ersten Tag liegt der Biegemodulwert des Reinstoffes mit  $1198 \pm 80$  MPa deutlich höher als jener der Mischung mit  $1083 \pm 22$  MPa. Nach einwöchiger Lagerung kann ein starker Anstieg des Biegemoduls der Mischung V6 auf  $1426 \pm 51$  MPa (V5:  $1380 \pm 27$  MPa) ermittelt werden. Hingegen weist in Woche 3 die Probe V5 mit  $1483 \pm 38$  MPa (V6:  $1412 \pm 45$  MPa) wiederum höhere Werte auf. Bei den Biegefestigkeitswerten können keine eindeutigen Unterschiede der Proben V5 und V6 festgestellt werden. Der Modulwert der Mischung steigt mit der Lagerungszeit kontinuierlich bis zum Ende der Messserie an (siehe Abb. 4.44). Ein Plateau wird nicht erreicht. Die Schwankungen der Werte über der Zeit sind bei der Mischung deutlich geringer als beim Reinstoff.

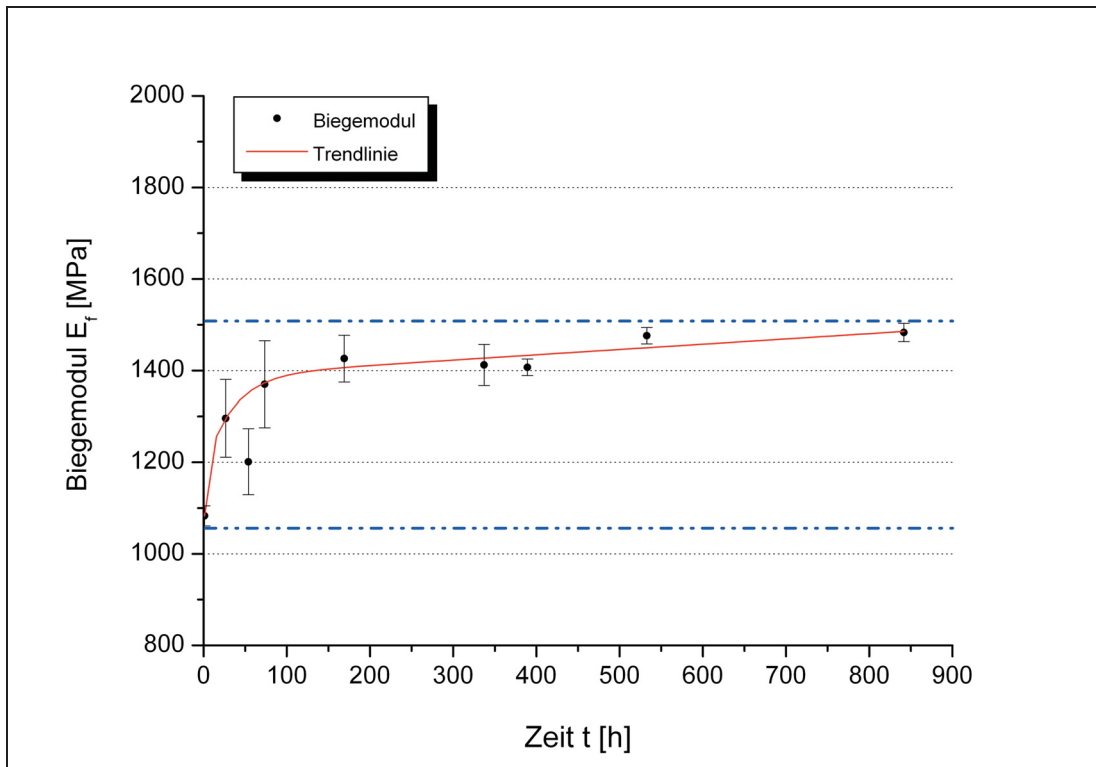


Abb. 4.44: Auftragung des Biegemoduls über der Zeit der Probe V6.

Den geringsten Einfluss des PP-Anteils auf das Basispolymer ist bei der Mischung V9 feststellbar. Zu Beginn der Messserie wird bei der Probe V9 ein Biegemodul von  $1359 \pm 54$  MPa im Vergleich zur Probe V8 von  $1334 \pm 48$  MPa ermittelt. Nach fünfwöchiger Lagerung beträgt der Modul der Mischung  $1510 \pm 36$  MPa verglichen mit  $1492 \pm 35$  MPa des Reinstoffes. Auch die Biegemodul/Zeit-Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf und damit ein analoges mechanisches Verhalten über der Zeit (siehe Abb. 4.45).



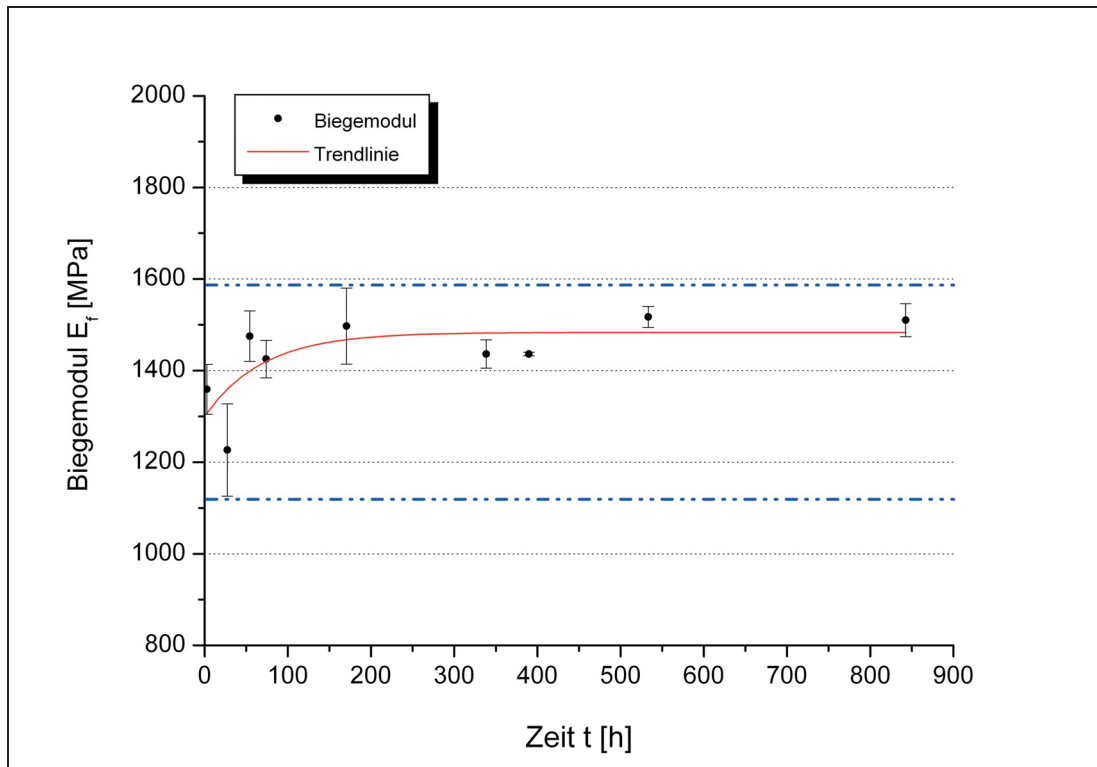


Abb. 4.45: Auftragung des Biegemoduls über der Zeit der Probe V9.

Abschließend soll noch auf ein Messartefakt der Proben V1, V8, V6 und V9, die am 30.10. bzw. am 02.11. geprüft wurden, hingewiesen werden (siehe Anhang, Tabelle 7.6). An diesen genannten Prüftagen konnte bei allen Proben ein deutlicher Abfall der Biegemodulwerte festgestellt werden, die eine Woche später am 08.11. wieder sprunghaft auf höhere Werte anstiegen. Nach Untersuchung der Ursachen für den plötzlichen Abfall der Modulwerte konnte festgestellt werden, dass durch den Stillstand der das Prüflabor umgebenden und Wärme abstrahlenden Extruderanlagen die Temperatur des Labors durch eine schlecht eingestellte Klimatisierung auf einen Wert von etwa 16 °C abgesunken war. Diese Abweichung von nur 7 °C unterhalb des Normklimas hat bereits zu dem starken Abfall der Modulwerte geführt. Nach einer darauf folgenden einwöchigen Lagerung im Normklima bei 23 °C waren die Proben ausreichend temperiert und die Biegemodulwerte haben sich wieder stabilisiert.

Wie bereits in den Kapiteln 4.3, 4.4, 4.5 und 4.6 besprochen, weist der PE-Werkstoff V1 den geringsten Kristallinitätsgrad, die geringste Dichte, die geringsten Modulwerte und die höchsten Bruchdehnungen unter den

verwendeten PE-Werkstoffen auf. Bei Betrachtung des Molekulargewichts (MG), der Polydispersität (Q) sowie des Verzweigungsgrades (VG) liegt V1 vergleichend zu den PE-Typen V5 und V8 im mittleren Bereich (Probe V1: MG: 190 kg/mol; Q: 17,4; VG: 1,2/1000C; Probe V5: MG: 215 kg/mol; Q: 28,6; VG: 1,9/1000C; Probe V8: MG: 150 kg/mol; Q: 10; VG: 0,6/1000C). Das relativ hohe MG, gleichbedeutend mit zunehmender Länge und Verschlaufungen der Ketten, wie dies beim Werkstoff V1 der Fall ist, erschwert die Kristallitbildung. Daher sinken der kristalline Anteil bzw. die Kristallinität und damit die Dichte. Infolge können die intermolekularen Nebervalenzkräfte optimal wirken, wodurch der E-Modul ebenfalls abnimmt. Durch die zunehmende Kettenlänge wird die Strecke, an der die Moleküle untereinander abgleiten können, erhöht - die Bruchdehnung steigt an [24].

Genau anders verhält es sich bei der Type V8, die das geringste MG, die engste Molekulargewichtsverteilung sowie kaum Verzweigungen aufweist. In diesem Fall konnten die deutlich höchste Dichte und der höchste Kristallinitätsgrad sowie unter den mechanischen Werten die höchsten Modul- und geringsten Bruchdehnungswerte gemessen werden.

Bei der verwendeten PP-Type V4 handelt es sich laut Herstellerangaben um ein nukleiertes, mehrphasiges Copolymer. Durch die Nukleierung werden die Kristallisation und damit die Sphärolithgröße und die kristallinen Überstrukturen beeinflusst, durch Copolymerisation die Kettenstruktur und damit die Kristallinität und die Lamellendicke gesteuert. Das MG dieser Type mit 450 kg/mol liegt im höheren Bereich und weist auf lange Molekülketten mit zahlreichen Verschlaufungen hin, die wie vorher erwähnt, die Kristallisation behindern und damit die Kristallinität und die Dichte des Werkstoffes herabsetzen.

In Mischungen aus zwei unterschiedlichen Polymeren, wie in diesem Fall PE und PP, beeinflusst deren Verträglichkeit wesentlich die sich bei der Herstellung ausbildende Morphologie sowie die resultierenden mechanischen Eigenschaften. Bei verträglichen Mischungen ergibt sich ein mechanisches Verhalten, dass sich additiv aus den beiden Komponenten ergibt. Unverträgliche

Mischungen mit grob dispersen Phasenstrukturen zeigen über den gesamten Zusammensetzungsbereich schlechtere Eigenschaften als es dem additiven Mischungsverhalten entsprechen würde, wobei auch ein deutliches Minimum auftreten kann [21]. An den Phasengrenzen liegen dann nur unzureichende molekulare Wechselwirkungen und Haftfestigkeiten vor. Dadurch kommt es bei einer mechanischen Belastung zu einer frühzeitigen Phasenseparation mit der Bildung langer, überkritischer Risse und damit zu einem vorzeitigen Bruch bei kleinen Festigkeiten und geringen Dehnungen. Dies konnte speziell bei der Mischung V2 festgestellt werden. Eine Verbesserung der Eigenschaften von HDPE mit PP, d.h. mit HDPE im Überschuss, zeigen sich nur durch intensiveres Vermischen in der Schmelze, wodurch eine feine Phasendispersion erzielt wird und damit gute Zähigkeiten.

## 5 ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden die optischen, thermischen, technologischen und mechanischen Eigenschaften von Polyethylen (PE)-, Polypropylen (PP)- und Polyethylen/Polypropylen (PE/PP)-Platten für Anwendungen in der Automobilbranche bestimmt. Um eine morphologische Charakterisierung der verwendeten Werkstoffe zu erhalten und den Einfluss einer Nachkristallisation zu bewerten, lag ein Schwerpunkt dieser Arbeit in der graphischen Darstellung der Abhängigkeit der aus den Versuchen ermittelten Kennwerte von der Lagerungszeit der Plattenerzeugnisse.

Die Strukturuntersuchungen zur Aufklärung der teilkristallinen Morphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Polarisationsmikroskopie brachten nicht die erwarteten Ergebnisse. Der Grund lag vermutlich in einer mangelhaften Kontrastierung der teilkristallinen Struktur durch Überlagerung der kristallinen und amorphen Bereiche. Weiteres könnte aber auch die für die Auflösung der Messgeräte zu geringe Sphärolithgröße als mögliche Ursache in Frage kommen.

Der Einfluss der Nachkristallisation wurde besonders in den thermischen und technologischen Analysen deutlich, in denen DSC-Untersuchungen und Dichtebestimmungen zur Anwendung kamen. Der aus der Schmelzkurve der Wärmestrom/Temperatur-Diagramme der DSC-Messungen ermittelte Kristallinitätsgrad nahm bei allen PE-Varianten durch Erhöhung und/oder Verbreiterung der Schmelzkurve mit der Lagerungszeit zu. Dies deutete allgemein auf eine Nach- bzw. Umkristallisation und/oder Änderung der Lamellendickenverteilung der kristallinen Bereiche hin. Die nach der Extrusion ermittelten Kristallinitätsgrade der PE-Werkstoffe lagen für die PE-Typen zwischen etwa 66 % und 78 %, bei der PP-Type bei ungefähr 50 %. Die Zunahme des Kristallinitätsgrades betrug abhängig von der PE-Formulierung zwischen 4 % und etwas über 12 %, während der Kristallinitätsgrad der PP-Variante nur knapp 3 % zunahm. Die Mischungen aus den PE-Basiswerkstoffen mit einem

5 %-igen Anteil des PP-Werkstoffes führte zu einem unterschiedlichen thermischen Verhalten. Während in den meisten Fällen durch Zugabe der PP-Komponente die Ausgangskristallinität der Mischungen niedriger lag als beim PE-Basiswerkstoff und auch über der Zeit die Kristallinität durch den kristallisationshemmenden Einfluss der PP-Komponente auch nicht so stark anstieg, konnte bei einer speziellen Werkstoffpaarung eine höhere Ausgangskristallinität als beim Reinstoff festgestellt werden.

Die Ergebnisse aus den DSC-Untersuchungen korrelieren mit einer Ausnahme mit jenen der Dichtemessungen, d.h. jene Formulierung, die den geringsten Kristallinitätsgrad aufwies unabhängig ob Reinstoff oder Mischung, zeigte auch in den Dichtebestimmungen die geringsten Werte und umgekehrt. Für die PE-Formulierungen lagen die ermittelten Dichtewerte zwischen  $0,954 \text{ g/cm}^3$  und  $0,959 \text{ g/cm}^3$  kurz nach der Extrusion, für den PP-Werkstoff bei  $0,902 \text{ g/cm}^3$ . Die Zunahme der Dichte von höchstens  $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$  über der Lagerungszeit war aber allgemein sehr gering und daher die Auswertung dementsprechend schwierig, wodurch es in den meisten Fällen zu einer höheren Streuung in den Werten und zu stärkeren Schwankungen über der Lagerungszeit kam.

Für die Beurteilung des Einflusses der Nachkristallisation auf die mechanischen Kennwerte wurden Zug- und Biegeversuche durchgeführt. Die aus den Spannungs-/Dehnungs-Diagrammen ermittelten Kennwerte verdeutlichten einerseits die unterschiedlichen Formulierungen der PE-Basiswerkstoffe und zeigten andererseits die durch die Lagerung und damit durch die Nachkristallisation bedingte Änderung des mechanischen Verhaltens. Die Ergebnisse aus den Zug- und Biegeprüfungen korrelieren im Allgemeinen sehr gut. Die PE-Werkstoffe wiesen Bruchdehnungen zwischen 200 und 400 % bei E-Modulwerten zwischen 1000 und 1200 MPa und Biegemodulwerte zwischen 1100 und 1300 MPa auf. Durch die mehrwöchige Lagerung kam es bei allen PE-Basiswerkstoffen zu einer deutlichen Abnahme der ermittelten Bruchdehnungen bei gleichzeitiger tendenzieller Zunahme der Fließspannungen und Biegefestigkeiten sowie einem starken Anstieg der E-Modul- und Biegemodulwerte. Der stärkste Modulanstieg war jedoch bei der PP-Type feststellbar, der von einem nach der Extrusion gemessenen E-Modul von 1275 MPa auf

etwa 1660 MPa zunahm. Der Biegemodul wies Werte zwischen 1350 MPa und ungefähr 1650 MPa auf. Bei den Mischungen aus den verschiedenen PE-Formulierungen und der PP-Type wurde der unterschiedlich wirkende Einfluss der PP-Komponente auf den Basiswerkstoff trotz geringem Gehalt von 5 % deutlich. Für eine PE/PP-Mischung konnte der erwartete festigkeitssteigernde Einfluss des PP-Werkstoffes in den Modul- und Bruchdehnungswerten aufgezeigt werden. Bei einer anderen Mischung wiederum war kein eindeutiger Unterschied zum PE-Reinstoff ermittelbar. Bei jener PE/PP-Mischung, die bereits in den DSC-Messungen einen unerwartet geringen Kristallinitätsgrad im Vergleich zum Reinstoff aufwies, wurde auch in den Zug- und Biegeversuchen geringere Modulwerte im Vergleich zum reinen PE festgestellt. Diese Diskrepanz konnte aber durch Analyse des verformten Prüfkörpers geklärt werden, in denen eine Entmischung der Komponenten festgestellt wurde.

Tendenziell wurde ein Zusammenhang zwischen der Morphologie der unterschiedlichen Werkstoffe und der lagerungsbedingten Nachkristallisation gefunden. Jener PE-Werkstoff mit dem geringsten Molekulargewicht, der engsten Molekulargewichtsverteilung und der geringsten Anzahl an Verzweigungen wies über die mehrwöchige Lagerungszeit die größte Zunahme des Kristallinitätsgrades und der Dichte sowie unter den mechanischen Kennwerten die höchsten Modulwerte auf. Im Vergleich dazu wies der PP-Werkstoff eine deutlich niedrigere Dichte und einen geringeren Kristallinitätsgrad auf, der durch das kristallisationshemmende hohe Molekulargewicht über der Lagerungszeit nur um einige Prozent geringfügig anstieg.

## 6 LITERATUR

- [1] *Sommer, J.-U., Reiter, G.* (2003). „Polymer Crystallization – Observations, Concepts and Interpretations“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [2] *Menges, G., Haberstroh, E., Michaeli, W., Schmachtenberg, E.* (2002). „Werkstoffkunde Kunststoffe“, Carl Hanser-Verlag München Wien.
- [3] *Schmiedel, H.* (1992). „Handbuch der Kunststoffprüfung“, Carl Hanser-Verlag München Wien.
- [4] *Menges, G., Wübken, G., Horn, B.* (1976). „Einfluß der Verarbeitungsbedingungen auf die Kristallinität und Gefügestruktur“, *Colloid and Polymer Science*, Vol. 254, No. 3 (1976), 267-278.
- [5] *Retting, W., Laun, H. M.* (1991). „Kunststoff-Physik“, Carl Hanser-Verlag München Wien.
- [6] *Schwarzl, F. R.* (1990). „Polymermechanik – Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [7] *Mathot, V. B. F.* (1994). „Calorimetry and thermal analysis of polymers“, Carl Hanser-Verlag München Wien New York.
- [8] *Prosser, W.* (1998). „Charakterisierung der Lamellendicken und ihrer Verteilung mittels DSC und SAXS“, Studienarbeit, Institut f. Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben.
- [9] *Strobl, G. R.* (1997). „The Physics of Polymers“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [10] *Reimer, L., Pfefferkorn, G.* (1977). „Raster-Elektronenmikroskopie“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [11] *Schmidt, P. F.* (1994). „Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse“, Expert-Verlag Renningen-Malmsheim.

- [12] *Grellmann, W.* (2005). „Kunststoffprüfung“, Carl Hanser-Verlag München Wien.
- [13] *Batzer, H.* (1985). „Polymere Werkstoffe - Chemie und Physik Band 1“, Georg Thieme-Verlag Stuttgart.
- [14] *Cowie, J. M. G.* (1997). „Chemie und Physik der synthetischen Polymeren“, Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden.
- [15] *Kämpf, G.* (1996). „Industrielle Methoden der Kunststoff-Charakterisierung“, Carl Hanser-Verlag München Wien.
- [16] *Schwarz, O., Ebeling, F.-W., Furth, B.* (1997). „Kunststoffverarbeitung“, Vogel-Verlag und Druck GmbH & Co. KG, Würzburg.
- [17] *Greif, H., Limper, A., Fattmann, G., Seibel, S.* (2004). „Technologie der Extrusion“, Carl Hanser-Verlag München Wien.
- [18] *Woebcken, W.* (1981). „Natürliche und künstliche Alterung von Kunststoffen“, Carl Hanser-Verlag München Wien.
- [19] *Niebergall, U.* (1998). „Morphologie und Bruchverhalten von Polyethylen/Polypropylen - Mischungen“, Dissertation, Fachbereich 6 - Verfahrenstechnik Umwelttechnik, Werkstoffwissenschaften, Technische Universität Berlin.
- [20] *Ehrenstein, G. W., Riedel, G., Trawiel, P.* (2003). „Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen“, Carl Hanser-Verlag München.
- [21] *Michler, G. H.* (1992). „Kunststoff-Mikromechanik“, Carl Hanser-Verlag München, Wien.
- [22] *Sawyer, L. C., Grubb, D. T.* (1996). „Polymer Microscopy“, Chapman & Hall London.
- [23] *Kaisersberger, E., Möhler, H.* (1991). „DSC an Polymerwerkstoffen – NETZSCH - Jahrbücher für Wissenschaft und Praxis Band 1“, NETZSCH - Gerätebau GmbH Selb.



- [24] *Ehrenstein, G. W.* (1999). „Polymer Werkstoffe – Struktur, Eigenschaften, Anwendung“, Carl Hanser-Verlag München Wien.
- [25] *Unger, R.* (1989). „Kristallisations- und Phasenverhalten in Blockcopolymeren des Ethylenoxids mit tert.-Butylmethacrylat und Methylmethacrylat“, Dissertation, Fakultät für Naturwissenschaften, Technische Hochschule Leuna-Merseburg.
- [26] *Grellmann, W., Seidler, S.* (1998). „Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [27] *Bergmann, A.* (2003). „Polarisations-Lichtmikroskopie“, Seminararbeit, Fakultät für Physik, Universität Regensburg.
- [28] *Tiemann, U.* (1990). „Plastographie von teilkristallinen Thermoplasten am Beispiel von Polypropylen-Recyclaten“, Schriftenreihe Kunststoff-Forschung 26, Technische Universität Berlin.
- [29] *Bergmann, A.* (2005). „Alterungsmechanismen des biosynthetischen Polymers Poly-(R)-3-Hydroxybutyrat (PHB)“, Dissertation, Fakultät für Physik, Universität Regensburg.
- [30] *Fischer, T.* (1997). „Study of Different Parameters Influencing the Additive-Polymer Compatibility“, Diplomarbeit, Institut f. Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben.
- [31] *Wegenberger, A.* (2004). „Untersuchungen zum Einfluss der Schneckenengeometrie auf die Eigenschaften von extrudierten Polypropylen-Flachfolien“, Dissertation, Institut f. Kunststoffverarbeitung, Montanuniversität Leoben.
- [32] *Huber, G.* (1999). „Grundlegende Untersuchungen zur Nukleierung von Polypropylen zur Verbesserung der Transparenz, Trübung und Bildschärfe“, Diplomarbeit, Institut f. Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben.

- [33] *Beerbaum, H.* (1999). „Ermittlung strukturbezogener bruchmechanischer Werkstoffkenngrößen an Polyethylen-Werkstoffen“, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche-Technische Fakultät, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- [34] *Rettenberger, S.* (2002). „Uni- und biaxiales Verstrecken von isotaktischem Polypropylen im teilaufgeschmolzenen Zustand“, Dissertation, Technische Fakultät, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
- [35] *Menke, T. J.* (2001). „Maßschneidern der Eigenschaften von Polypropen Mischungen und Olefincopolymeren“, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche-Technische Fakultät, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- [36] *Craver, C. D.* (1990). „Polymer characterization“, American Chemical Society Washington DC.
- [37] *Mills, N. J.* (2005). „Plastics – microstructure and engineering applications“, Butterworth-Heinemann Oxford.
- [38] *Kaiser, W.* (2006). „Kunststoffchemie für Ingenieure“, Carl Hanser-Verlag München Wien.
- [39] *Naranjo, A.* (2008). „Plastics testing and characterization - industrial applications“, Carl Hanser-Verlag München.
- [40] *Gahleitner, M.* (2004). „Technologie der Polyolefine“, Skriptum zur Vorlesung 233133 an der Montanuniversität Leoben.
- [41] *Swallowe, G.M.* (1999). „Mechanical properties and testing of polymers: an A-Z reference“, Polymer Science and Technology Series (3), Kluwer Academic Publ. Dordrecht.
- [42] *Hay, I.L. und Keller, A.* (1965). „Polymer Deformation in Terms of Spherulites“, Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, Band 204.

[43] DIN 53 479. „Bestimmung der Dichte von Kunststoffen und Elastomeren“, Institut für Normung e.V.

[44] Skriptum zur Vorlesung „Physik und Werkstoffkunde der Kunststoffe“, Montanuniversität Leoben, „Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, 2009.

## 7 ANHANG

### 7.1 Tabellen mit den ermittelten Kennwerten

Tabelle 7.1: Ergebnisse der DSC-Messungen ( $\chi$ ...Kristallinitätsgrad).

Probe	$\chi$ [%]	Probe	$\chi$ [%]
V1 17.10.	65,98	V2 27.11.	70,09
V1 18.10.	69,67	V2 28.11.	70,35
V1 19.10.	67,09	V2 30.11.	70,09
V1 20.10.	67,73	V2 01.12.	71,72
V1 24.10.	69,77	V2 05.12.	72,82
V1 31.10.	73,70	V2 07.12.	73,82
V1 03.11.	74,80	V2 12.12.	74,04
V1 09.11.	77,03	V2 14.12.	61,13
V1 21.11.	77,97	V2 19.12.	71,66
V6 17.10.	66,44	V2 21.12.	73,20
V6 18.10.	66,35	V2 05.01.	73,38
V6 20.10.	67,89	V4 27.11.	49,51
V6 24.10.	68,49	V4 28.11.	50,07
V6 31.10.	70,83	V4 30.11.	52,09
V6 03.11.	73,02	V4 01.12.	51,17
V6 09.11.	75,69	V4 05.12.	50,57
V6 21.11.	75,88	V4 07.12.	50,71
V8 17.10.	70,60	V4 12.12.	51,30
V8 18.10.	72,84	V4 14.12.	46,81
V8 20.10.	74,10	V4 19.12.	51,80
V8 24.10.	76,15	V4 21.12.	52,29
V8 31.10.	74,98	V4 05.01.	52,78
V8 03.11.	79,73	V5 27.11.	78,26
V8 09.11.	81,80	V5 28.11.	78,68
V8 21.11.	82,76	V5 30.11.	80,94
V9 17.10.	65,95	V5 01.12.	80,35
V9 18.10.	68,39	V5 05.12.	80,66
V9 20.10.	69,35	V5 07.12.	79,58
V9 24.10.	69,41	V5 12.12.	81,32
V9 31.10.	72,74	V5 14.12.	73,35
V9 03.11.	73,81	V5 19.12.	79,95
V9 09.11.	76,94	V5 21.12.	81,64
V9 21.11.	76,42	V5 05.01.	82,05

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Dichtebestimmungen ( $\rho$ ...Dichte)

Probe	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Probe	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]
V1 17.10.	0,9536±5,6325·10 <sup>-4</sup>	V2 27.11.	0,9512±1,1565·10 <sup>-3</sup>
V1 18.10.	0,9542±1,1726·10 <sup>-3</sup>	V2 28.11.	0,9514±2,2521·10 <sup>-3</sup>
V1 20.10.	0,9546±1,3590·10 <sup>-3</sup>	V2 29.11.	0,9495±7,6932·10 <sup>-4</sup>
V1 24.10.	0,9549±4,1978·10 <sup>-4</sup>	V2 30.11.	0,9503±5,1587·10 <sup>-4</sup>
V1 31.10.	0,9550±3,8033·10 <sup>-4</sup>	V2 01.12.	0,9509±5,7213·10 <sup>-4</sup>
V1 03.11.	0,9550±1,8628·10 <sup>-4</sup>	V2 05.12.	0,9508±9,5805·10 <sup>-4</sup>
V1 06.11.	0,9550±3,0955·10 <sup>-4</sup>	V2 07.12.	0,9507±4,8675·10 <sup>-4</sup>
V1 09.11.	0,9546±7,1597·10 <sup>-4</sup>	V2 12.12.	0,9512±5,1834·10 <sup>-4</sup>
V1 21.11.	0,9549±4,2505·10 <sup>-4</sup>	V2 14.12.	0,9503±6,6056·10 <sup>-4</sup>
V6 17.10.	0,9523±9,0331·10 <sup>-4</sup>	V2 19.12.	0,9516±4,1145·10 <sup>-4</sup>
V6 18.10.	0,9538±3,2372·10 <sup>-4</sup>	V2 21.12.	0,9511±2,7304·10 <sup>-4</sup>
V6 20.10.	0,9541±1,4178·10 <sup>-3</sup>	V2 05.01.	0,9507±1,7722·10 <sup>-3</sup>
V6 24.10.	0,9553±3,9719·10 <sup>-4</sup>	V4 27.11.	0,9017±7,0188·10 <sup>-4</sup>
V6 31.10.	0,9550±8,3673·10 <sup>-4</sup>	V4 28.11.	0,8997±5,3519·10 <sup>-3</sup>
V6 03.11.	0,9555±3,6766·10 <sup>-4</sup>	V4 29.11.	0,9001±6,3176·10 <sup>-4</sup>
V6 06.11.	0,9552±1,9366·10 <sup>-4</sup>	V4 30.11.	0,9017±4,1067·10 <sup>-4</sup>
V6 09.11.	0,9553±2,5844·10 <sup>-4</sup>	V4 01.12.	0,9021±1,0128·10 <sup>-3</sup>
V6 21.11.	0,9554±2,1568·10 <sup>-4</sup>	V4 05.12.	0,9019±5,2535·10 <sup>-4</sup>
V8 17.10.	0,9586±2,1237·10 <sup>-3</sup>	V4 07.12.	0,9020±6,2297·10 <sup>-4</sup>
V8 18.10.	0,9569±6,4418·10 <sup>-4</sup>	V4 12.12.	0,9028±4,7340·10 <sup>-4</sup>
V8 20.10.	0,9594±9,6744·10 <sup>-4</sup>	V4 14.12.	0,9013±3,4576·10 <sup>-4</sup>
V8 24.10.	0,9600±2,7345·10 <sup>-4</sup>	V4 19.12.	0,9027±3,2383·10 <sup>-4</sup>
V8 31.10.	0,9594±1,1751·10 <sup>-3</sup>	V4 21.12.	0,9025±1,1792·10 <sup>-3</sup>
V8 03.11.	0,9599±7,0599·10 <sup>-4</sup>	V4 05.01.	0,9043±5,0002·10 <sup>-4</sup>
V8 06.11.	0,9600±1,2291·10 <sup>-3</sup>	V5 27.11.	0,9562±4,3900·10 <sup>-4</sup>
V8 09.11.	0,9599±4,3516·10 <sup>-4</sup>	V5 28.11.	0,9552±4,6304·10 <sup>-4</sup>
V8 21.11.	0,9603±7,4516·10 <sup>-4</sup>	V5 29.11.	0,9562±2,2039·10 <sup>-4</sup>
V9 17.10.	0,9562±3,5701·10 <sup>-4</sup>	V5 30.11.	0,9557±4,8593·10 <sup>-4</sup>
V9 18.10.	0,9548±1,2503·10 <sup>-3</sup>	V5 01.12.	0,9567±1,0623·10 <sup>-3</sup>
V9 20.10.	0,9557±4,5484·10 <sup>-4</sup>	V5 05.12.	0,9572±4,4932·10 <sup>-4</sup>
V9 24.10.	0,9567±1,3156·10 <sup>-4</sup>	V5 07.12.	0,9570±1,1793·10 <sup>-3</sup>
V9 31.10.	0,9566±5,0969·10 <sup>-4</sup>	V5 12.12.	0,9579±6,5451·10 <sup>-4</sup>
V9 03.11.	0,9563±1,0660·10 <sup>-3</sup>	V5 14.12.	0,9560±2,1107·10 <sup>-4</sup>
V9 06.11.	0,9565±5,1820·10 <sup>-4</sup>	V5 19.12.	0,9575±1,2932·10 <sup>-3</sup>
V9 09.11.	0,9562±2,0054·10 <sup>-4</sup>	V5 21.12.	0,9562±1,0928·10 <sup>-3</sup>
V9 21.11.	0,9563±1,8977·10 <sup>-4</sup>	V5 05.01.	0,9575±6,8678·10 <sup>-4</sup>

Tabelle 7.3: Ergebnisse der Zugversuche (E...E-Modul,  $\sigma_F$ ...Fließspannung,  $\epsilon_F$ ...Fließdehnung,  $\sigma_B$ ...Bruchspannung,  $\epsilon_B$ ...Bruchdehnung).

Probe	E [MPa]	$\sigma_F$ [MPa]	$\epsilon_F$ [%]	$\sigma_B$ [MPa]	$\epsilon_B$ [%]
V1 17.10.	1007±12	26,7±0,2	9,3±1,1	17,0±0,4	463,8±12,6
V1 18.10.	1029±13	26,9±0,1	8,8±1,2	17,0±0,6	442,0±13,8
V1 19.10.	1062±12	27,4±0,1	9,6±0,1	14,6±4,4	398,7±72,3
V1 20.10.	1045±20	27,0±0,1	8,9±1,1	16,9±1,0	377,6±82,1
V1 23.10.	1098±10	27,6±0,1	9,6±0,1	13,5±5,8	170,3±124,4
V1 25.10.	1041±9	26,8±0,1	9,8±0,0	15,7±0,8	291,2±127,1
V1 27.10.	1079±23	27,2±0,2	9,4±0,1	16,9±1,3	366,2±26,6
V1 30.10.	1087±11	27,3±0,3	9,5±0,1	17,0±1,7	384,8±41,5
V1 02.11.	1090±20	27,5±0,2	9,6±0,2	16,7±0,2	319,9±56,3
V1 08.11.	1126±19	27,8±0,1	9,4±0,1	14,3±2,2	307,2±114,0
V5 27.11.	956±8	27,9±0,0	7,8±0,2	11,3±3,4	274,9±35,3
V5 28.11.	1024±16	28,5±0,2	7,4±0,1	12,8±2,6	171,4±42,9
V5 29.11.	1016±12	28,4±0,4	7,5±0,2	10,7±3,4	171,8±42,9
V5 30.11.	1058±6	29,0±0,2	7,5±0,1	10,6±3,6	222,4±40,6
V5 01.12.	1019±8	28,2±0,2	7,5±0,3	10,3±4,8	214,6±32,0
V5 04.12.	1077±8	29,0±0,2	7,3±0,1	11,4±5,1	242,7±64,3
V5 06.12.	1043±9	28,6±0,1	7,4±0,1	14,1±1,9	174,5±48,0
V5 11.12.	1088±6	29,1±0,1	7,2±0,2	10,4±2,8	184,1±38,7
V5 13.12.	1071±4	29,0±0,1	7,3±0,1	11,9±5,2	226,7±116,6
V5 15.12.	1077±12	29,0±0,2	7,3±0,2	9,1±5,0	264,4±62,5
V5 18.12.	1110±18	29,2±0,3	7,2±0,2	10,5±4,3	215,1±146,6
V5 20.12.	1107±4	29,3±0,1	7,2±0,2	11,8±4,4	228,8±116,6
V5 22.12.	1134±9	29,6±0,2	7,2±0,2	14,6±1,5	232,8±42,8
V8 17.10.	1211±15	29,4±0,1	9,5±0,0	10,8±3,0	204,5±82,0
V8 18.10.	1217±8	29,4±0,1	9,0±0,1	11,0±0,8	100,9±21,0
V8 19.10.	1253±31	29,9±0,2	8,9±0,1	9,1±4,0	98,5±25,5
V8 20.10.	1242±15	29,6±0,1	9,0±0,1	11,6±0,7	89,6±7,1
V8 23.10.	1294±16	30,0±0,0	8,8±0,1	10,7±0,3	94,1±24,1
V8 25.10.	1285±44	30,1±0,2	9,0±0,4	9,6±4,4	228,7±95,4
V8 27.10.	1261±29	29,7±0,1	8,9±0,1	9,5±4,1	159,6±107,8
V8 30.10.	1297±10	30,1±0,0	8,9±0,0	9,3±4,9	180,8±103,4
V8 02.11.	1287±10	29,9±0,1	8,9±0,0	11,3±1,5	77,5±29,6
V8 08.11.	1340±29	30,3±0,1	8,6±0,1	7,9±4,8	97,1±34,6

Tabelle 7.4: Ergebnisse der Zugversuche (E...E-Modul,  $\sigma_F$ ...Fließspannung,  $\epsilon_F$ ...Fließdehnung,  $\sigma_B$ ...Bruchspannung,  $\epsilon_B$ ...Bruchdehnung).

Probe	E [MPa]	$\sigma_F$ [MPa]	$\epsilon_F$ [%]	$\sigma_B$ [MPa]	$\epsilon_B$ [%]
V4 27.11.	1275±15	25,1±0,2	5,4±0,1	21,0±1,0	161,4±76,7
V4 28.11.	1471±12	25,8±0,2	5,0±0,2	22,3±1,1	227,8±86,9
V4 29.11.	1456±20	25,4±0,2	4,8±0,3	21,9±0,5	240,8±75,1
V4 30.11.	1508±14	26,1±0,2	4,8±0,2	21,5±2,2	195,6±55,6
V4 01.12.	1517±14	25,8±0,2	4,5±0,1	21,9±0,6	187,2±77,4
V4 04.12.	1574±19	26,0±0,2	4,4±0,1	21,6±0,7	153,5±78,6
V4 06.12.	1541±12	25,8±0,1	4,5±0,2	21,5±0,8	171,3±107,4
V4 11.12.	1594±22	26,1±0,3	4,6±0,1	20,8±1,1	138,2±56,1
V4 13.12.	1572±14	26,0±0,1	4,4±0,1	22,0±1,1	188,4±89,5
V4 15.12.	1610±19	26,2±0,2	4,3±0,2	21,3±0,9	161,3±59,6
V4 18.12.	1639±18	26,5±0,2	4,3±0,1	21,1±1,0	103,0±23,3
V4 20.12.	1634±13	26,7±0,3	4,3±0,1	21,9±0,8	126,8±31,9
V4 22.12.	1662±10	26,9±0,1	4,4±0,2	22,1±1,2	187,2±65,3
V2 27.11.	885±7	26,6±0,2	7,9±0,2	11,0±4,1	165,3±94,5
V2 28.11.	964±7	27,1±0,2	7,7±0,1	10,0±4,1	178,3±46,3
V2 29.11.	938±25	26,9±0,5	7,7±0,1	13,2±4,5	178,9±84,1
V2 30.11.	963±16	27,1±0,2	7,6±0,1	9,2±4,1	165,8±46,1
V2 01.12.	956±11	26,9±0,3	7,6±0,1	12,4±2,8	197,7±61,5
V2 04.12.	984±8	27,0±0,2	7,5±0,2	11,8±2,9	184,2±15,5
V2 06.12.	975±9	27,2±0,2	7,7±0,1	11,2±4,1	270,9±57,0
V2 11.12.	994±9	27,2±0,2	7,6±0,2	12,9±2,3	220,9±71,2
V2 13.12.	979±7	27,2±0,1	7,6±0,1	13,2±2,1	228,3±44,3
V2 15.12.	998±8	27,2±0,2	7,5±0,1	11,2±3,6	213,6±67,3
V2 18.12.	1040±12	27,8±0,2	7,4±0,1	7,6±2,7	163,4±45,8
V2 20.12.	1015±15	27,5±0,2	7,4±0,1	11,8±2,8	174,5±60,2
V2 22.12.	1059±6	28,2±0,2	7,6±0,1	13,2±4,5	234,1±46,0
V6 17.10.	1085±19	28,1±0,1	9,4±0,1	6,1±2,4	194,4±75,2
V6 18.10.	1122±26	28,3±0,1	9,4±0,1	7,0±3,7	136,4±55,2
V6 19.10.	1175±20	28,9±0,1	9,2±0,2	8,1±3,7	149,3±58,2
V6 20.10.	1169±15	28,7±0,1	9,3±0,1	8,6±3,0	165,4±85,5
V6 23.10.	1192±35	29,0±0,1	9,1±0,2	6,3±2,1	101,4±14,7
V6 25.10.	1160±12	28,4±0,1	8,9±0,2	8,1±3,4	131,0±24,0
V6 27.10.	1212±10	29,1±0,1	8,8±0,1	7,2±4,5	132,1±25,4
V6 30.10.	1193±31	28,9±0,2	8,9±0,1	7,0±3,6	115,4±39,6
V6 02.11.	1216±20	29,0±0,2	8,9±0,1	5,5±2,9	124,3±91,4
V6 08.11.	1237±37	29,3±0,1	8,6±0,2	9,3±4,8	74,1±41,4

Tabelle 7.5: Ergebnisse der Zugversuche (E...E-Modul,  $\sigma_F$ ...Fließspannung,  $\epsilon_F$ ...Fließdehnung,  $\sigma_B$ ...Bruchspannung,  $\epsilon_B$ ...Bruchdehnung).

Probe	E [MPa]	$\sigma_F$ [MPa]	$\epsilon_F$ [%]	$\sigma_B$ [MPa]	$\epsilon_B$ [%]
V9 17.10.	1198±14	29,1±0,1	9,5±0,0	10,9±1,1	133,3±36,1
V9 18.10.	1214±27	28,9±0,1	9,2±0,1	10,1±2,6	110,9±40,2
V9 19.10.	1251±10	29,4±0,1	9,1±0,1	6,9±4,5	86,4±13,9
V9 20.10.	1260±13	29,4±0,1	9,0±0,2	10,5±3,4	97,7±20,0
V9 23.10.	1294±9	29,7±0,1	8,8±0,1	10,0±2,4	76,2±9,3
V9 25.10.	1287±19	29,4±0,1	8,8±0,1	10,1±3,5	104,1±38,0
V9 27.10.	1294±11	29,8±0,2	8,8±0,1	7,1±3,2	98,0±29,6
V9 30.10.	1290±27	29,5±0,1	8,8±0,1	7,9±3,6	122,5±21,3
V9 02.11.	1298±20	29,7±0,1	8,9±0,1	10,1±2,6	122,8±70,4
V9 08.11.	1329±28	30,0±0,1	8,6±0,1	9,9±2,3	106,9±14,5



Tabelle 7.6: Ergebnisse der Biegeversuche ( $E_f$ ...Biegemodul,  $\sigma_{fM}$ ...Biegefestigkeit,  $\epsilon_{fM}$ ...Dehnung bei Biegefestigkeit).

Probe	$E_f$ [MPa]	$\sigma_{fM}$ [MPa]	$\epsilon_{fM}$ [%]
V1 17.10.	1106±27	24,9±0,3	7,7±0,1
V1 18.10.	1223±39	26,6±0,4	7,8±0,2
V1 19.10.	927±154	27,0±0,4	8,0±0,2
V1 20.10.	1265±52	26,7±0,7	7,5±0,1
V1 24.10.	1266±40	26,4±0,5	7,5±0,2
V1 31.10.	1245±39	27,8±0,7	7,4±0,1
V1 02.11.	1227±23	26,1±0,4	7,3±0,1
V1 08.11.	1283±15	28,3±0,2	7,4±0,2
V1 21.11.	1312±13	28,4±0,8	7,3±0,3
V5 27.11.	1198±80	28,4±0,5	7,4±0,3
V5 28.11.	1250±32	26,9±0,2	7,4±0,2
V5 29.11.	1358±24	28,0±0,1	7,3±0,1
V5 30.11.	1369±18	26,9±0,2	7,2±0,2
V5 01.12.	1308±11	26,3±0,2	7,2±0,1
V5 04.12.	1380±27	27,6±0,2	7,3±0,2
V5 07.12.	1282±30	27,0±0,1	7,3±0,1
V5 13.12.	1483±38	30,7±0,2	7,3±0,2
V5 15.12.	1443±37	31,4±0,2	7,1±0,1
V5 18.12.	1342±43	29,6±0,1	7,7±0,2
V5 20.12.	1235±8	26,2±0,1	7,4±0,1
V5 22.12.	1347±29	28,1±0,3	7,3±0,1
V8 17.10.	1334±48	29,2±0,1	7,6±0,1
V8 18.10.	1339±38	27,9±0,1	7,5±0,2
V8 19.10.	1444±49	29,7±0,2	7,4±0,1
V8 20.10.	1491±37	28,7±0,1	7,2±0,1
V8 24.10.	1531±52	30,0±0,1	7,1±0,1
V8 31.10.	1449±27	29,2±0,1	7,2±0,2
V8 02.11.	1450±12	28,8±0,2	7,1±0,2
V8 08.11.	1549±20	31,1±0,1	7,2±0,2
V8 21.11.	1492±35	29,6±0,2	7,1±0,3

Tabelle 7.7: Ergebnisse der Biegeversuche ( $E_f$ ...Biegemodul,  $\sigma_{fM}$ ...Biegefestigkeit,  $\epsilon_{fM}$ ...Dehnung bei Biegefestigkeit).

Probe	$E_f$ [MPa]	$\sigma_{fM}$ [MPa]	$\epsilon_{fM}$ [%]
V4 27.11.	1353±15	38,7±0,2	6,6±0,1
V4 28.11.	1474±7	37,6±0,2	6,1±0,2
V4 29.11.	1568±24	39,2±0,2	6,0±0,1
V4 30.11.	1541±26	39,0±0,1	5,8±0,2
V4 01.12.	1533±20	38,7±0,2	5,9±0,1
V4 04.12.	1600±8	39,7±0,1	5,8±0,2
V4 07.12.	1582±13	38,8±0,3	5,7±0,1
V4 13.12.	1664±20	40,5±0,4	5,6±0,2
V4 15.12.	1769±17	43,4±0,3	5,6±0,1
V4 18.12.	1652±15	42,4±0,4	5,8±0,1
V4 20.12.	1511±9	39,0±0,1	5,9±0,1
V4 22.12.	1646±13	40,7±0,1	5,8±0,1
V2 27.11.	1104±32	26,6±0,6	7,7±0,2
V2 28.11.	1213±20	26,6±0,7	7,5±0,3
V2 29.11.	1235±39	26,0±0,1	7,3±0,3
V2 30.11.	1256±28	25,9±0,5	7,4±0,2
V2 01.12.	1274±24	26,6±0,6	7,3±0,2
V2 04.12.	1268±8	26,8±0,5	7,2±0,1
V2 07.12.	1243±24	25,7±0,2	7,4±0,1
V2 13.12.	1364±21	29,2±1,0	7,3±0,1
V2 15.12.	1319±26	30,3±0,6	7,4±0,1
V2 18.12.	1299±23	29,1±0,3	7,5±0,0
V2 20.12.	1155±8	24,6±0,3	7,5±0,2
V2 22.12.	1200±38	26,7±0,2	7,5±0,2
V6 17.10.	1083±22	26,1±0,2	7,5±0,2
V6 18.10.	1296±85	27,6±0,2	7,4±0,2
V6 19.10.	1201±72	29,1±0,4	7,6±0,2
V6 20.10.	1370±95	28,5±0,3	7,4±0,1
V6 24.10.	1426±51	28,3±0,2	7,3±0,1
V6 31.10.	1412±45	29,1±0,4	7,3±0,2
V6 02.11.	1407±18	28,5±0,1	7,2±0,1
V6 08.11.	1476±18	30,8±0,3	7,2±0,2
V6 21.11.	1483±20	29,7±0,2	7,2±0,2

Tabelle 7.8: Ergebnisse der Biegeversuche ( $E_f$ ...Biegemodul,  $\sigma_{fM}$ ...Biegefestigkeit,  $\epsilon_{fM}$ ...Dehnung bei Biegefestigkeit).

Probe	$E_f$ [MPa]	$\sigma_{fM}$ [MPa]	$\epsilon_{fM}$ [%]
V9 17.10.	1359 $\pm$ 54	28,5 $\pm$ 0,1	7,4 $\pm$ 0,2
V9 18.10.	1227 $\pm$ 101	27,8 $\pm$ 0,1	7,4 $\pm$ 0,1
V9 19.10.	1475 $\pm$ 55	29,9 $\pm$ 0,2	7,4 $\pm$ 0,0
V9 20.10.	1425 $\pm$ 41	29,2 $\pm$ 0,1	7,4 $\pm$ 0,1
V9 24.10.	1497 $\pm$ 83	30,8 $\pm$ 0,1	7,4 $\pm$ 0,1
V9 31.10.	1436 $\pm$ 31	29,1 $\pm$ 0,2	7,3 $\pm$ 0,2
V9 02.11.	1436 $\pm$ 4	28,9 $\pm$ 0,1	7,2 $\pm$ 0,1
V9 08.11.	1517 $\pm$ 23	31,4 $\pm$ 0,1	7,3 $\pm$ 0,1
V9 21.11.	1510 $\pm$ 36	30,0 $\pm$ 0,1	7,1 $\pm$ 0,1

## 7.2 Diagramme aus dem Zug- und Biegeversuch

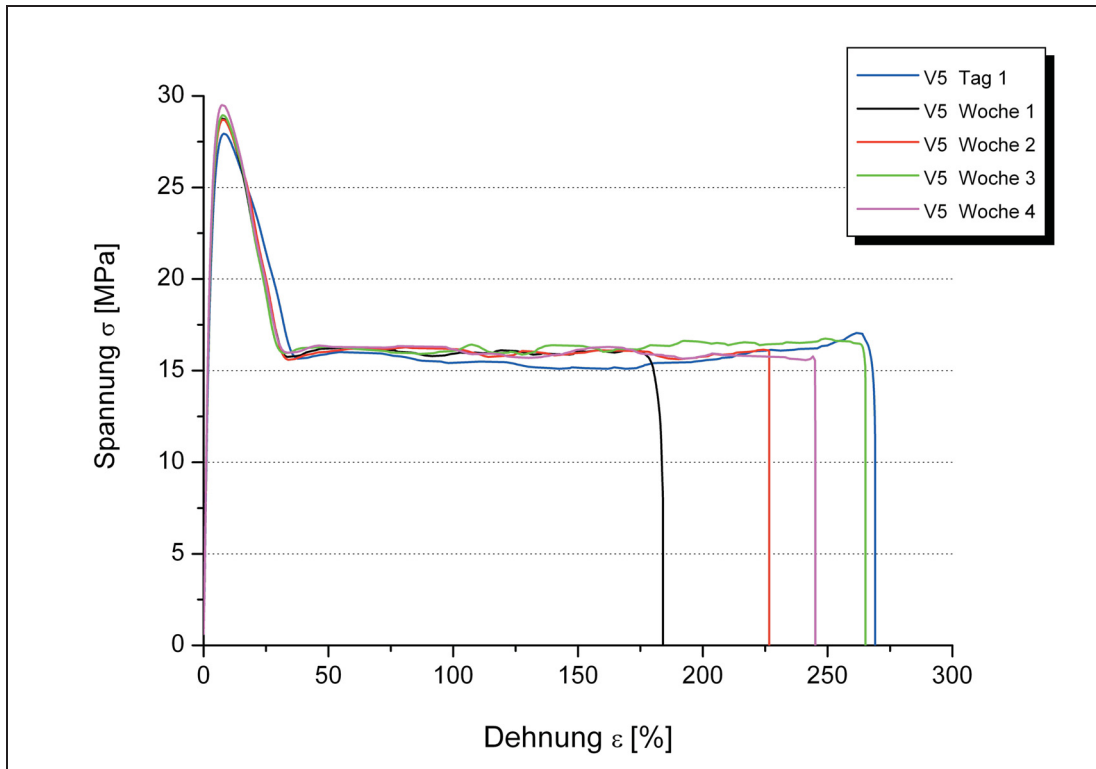


Abb. 7.1: Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Probe V5.

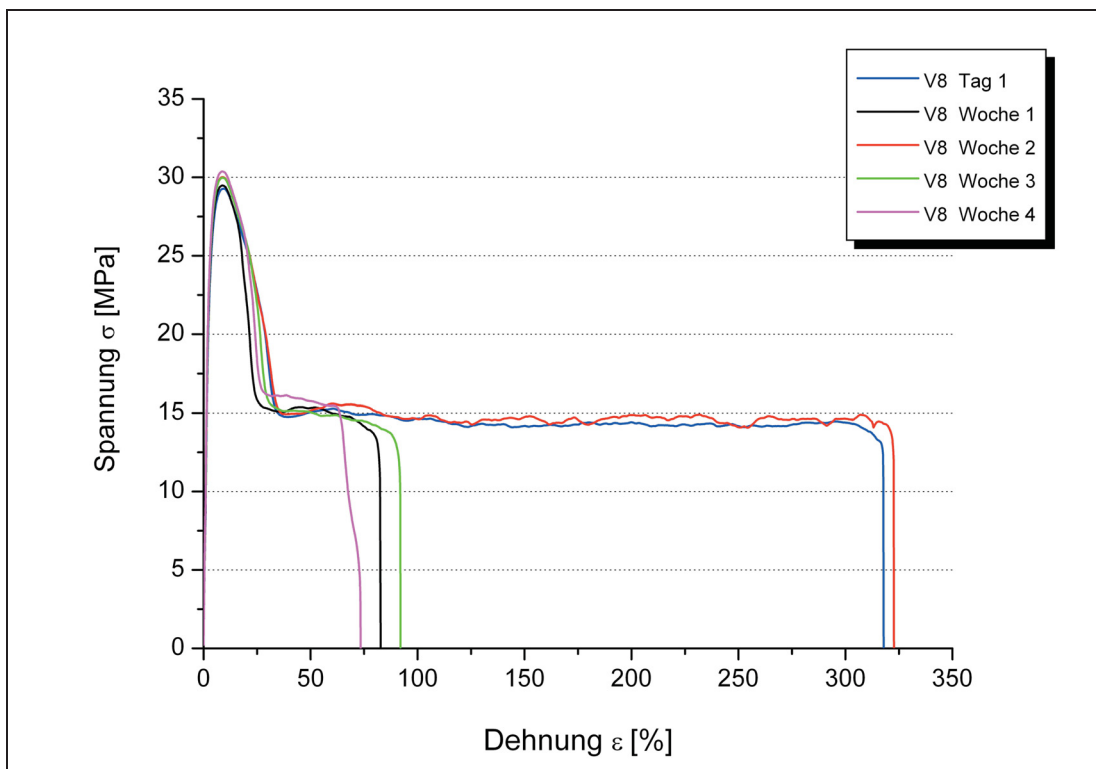


Abb. 7.2: Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Probe V8.

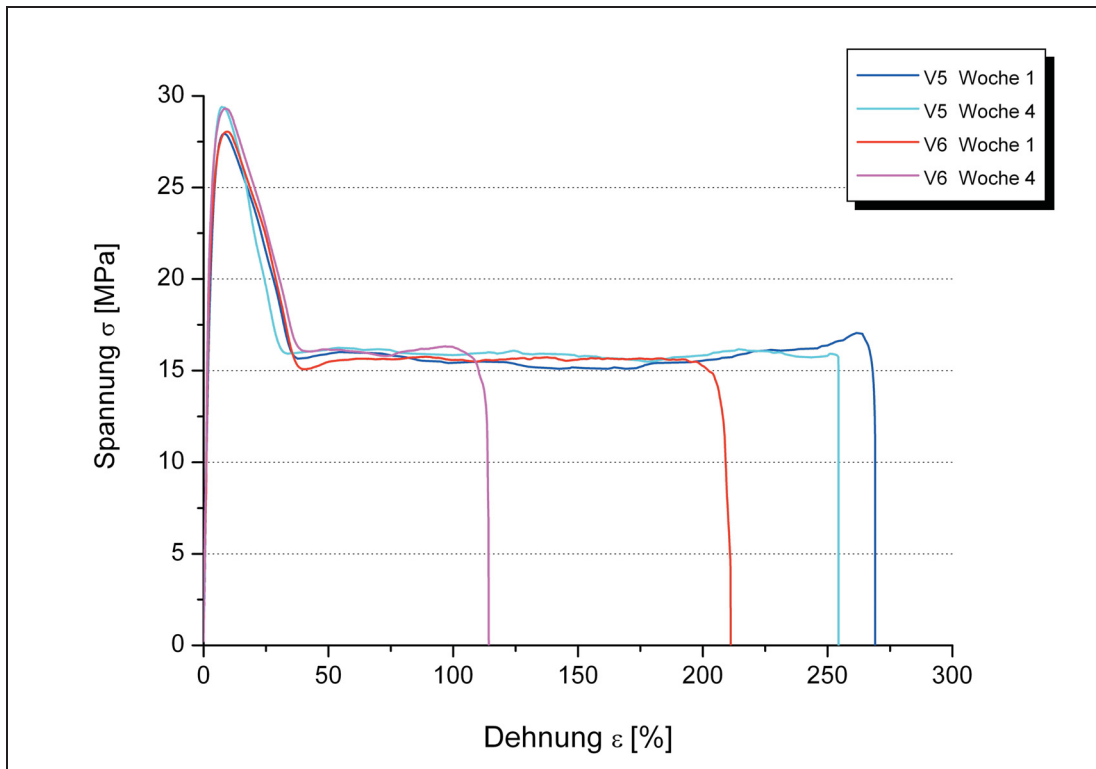


Abb. 7.3: Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben V5 und V6.

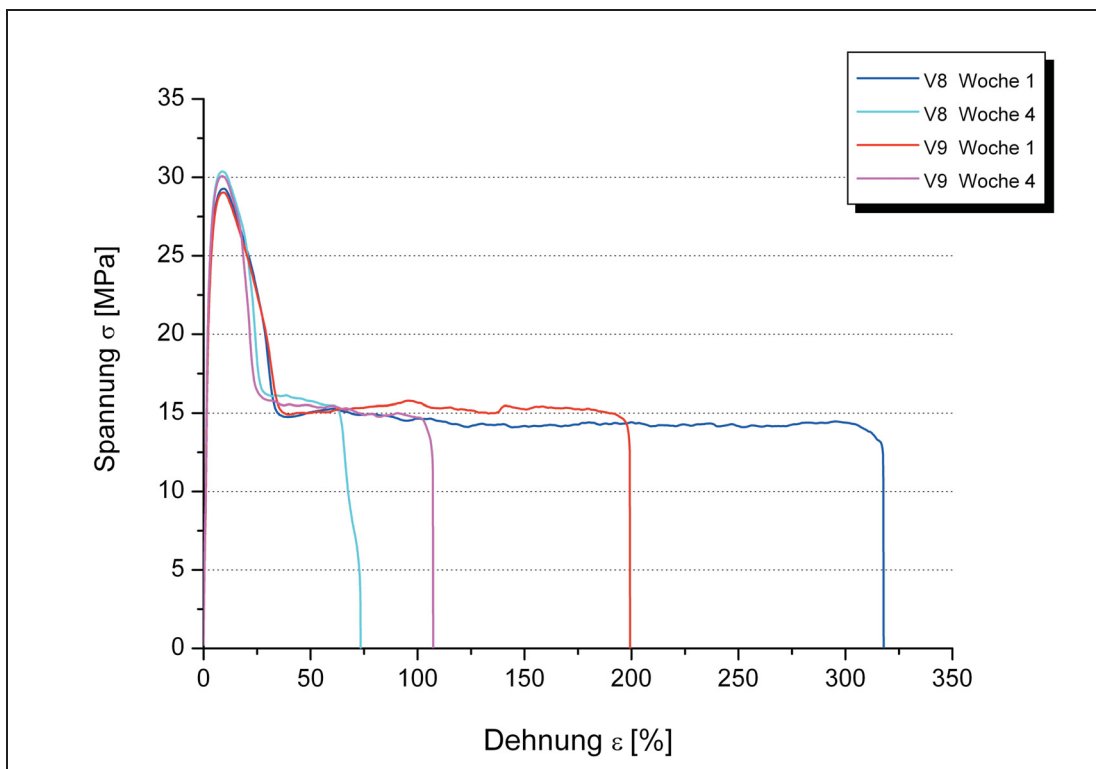


Abb. 7.4: Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben V8 und V9.

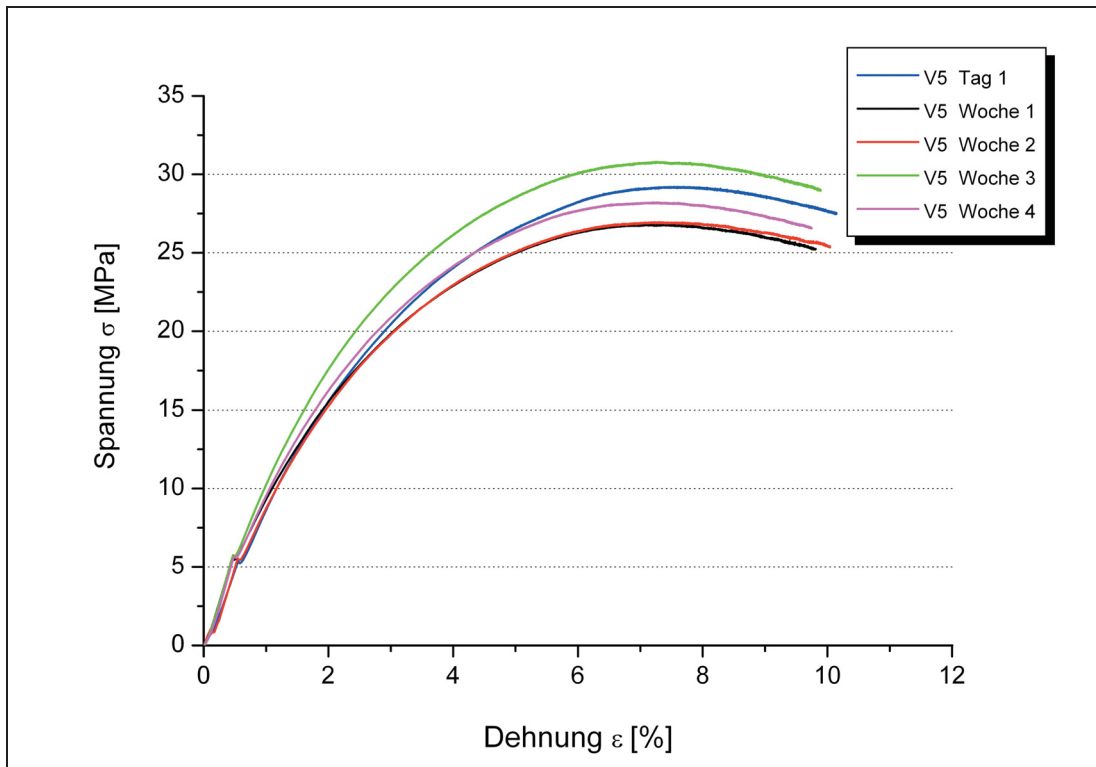


Abb. 7.5: Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Probe V5.

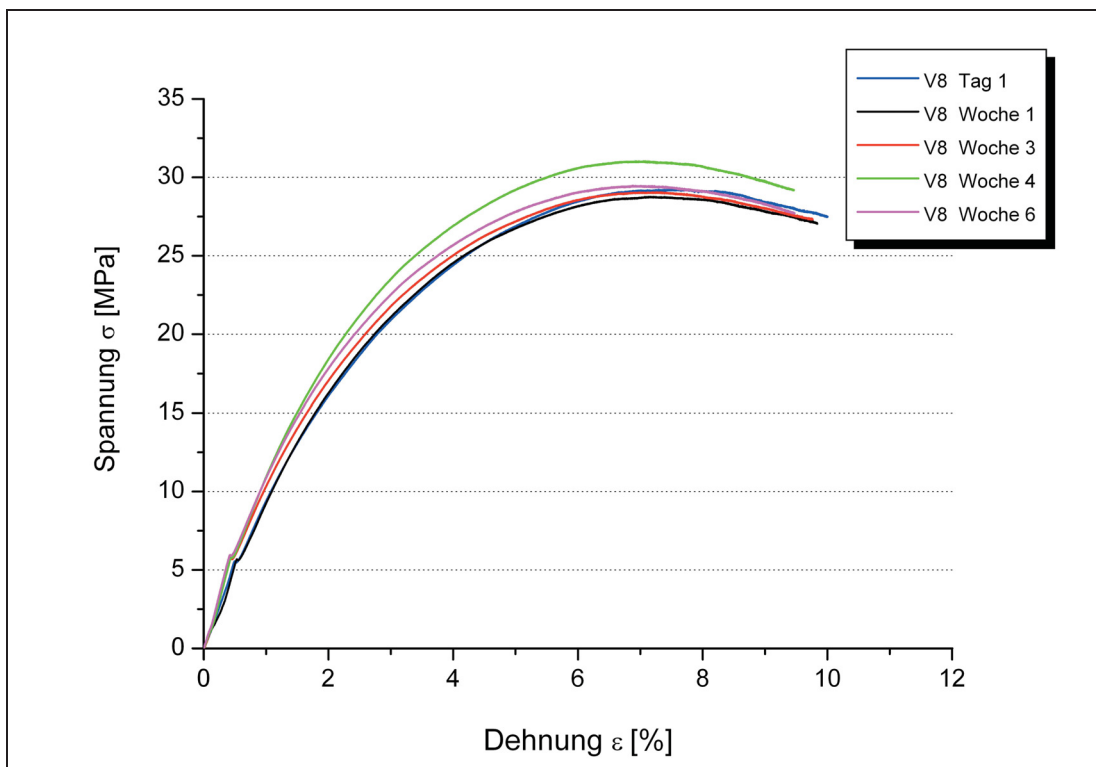


Abb. 7.6: Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Probe V8.

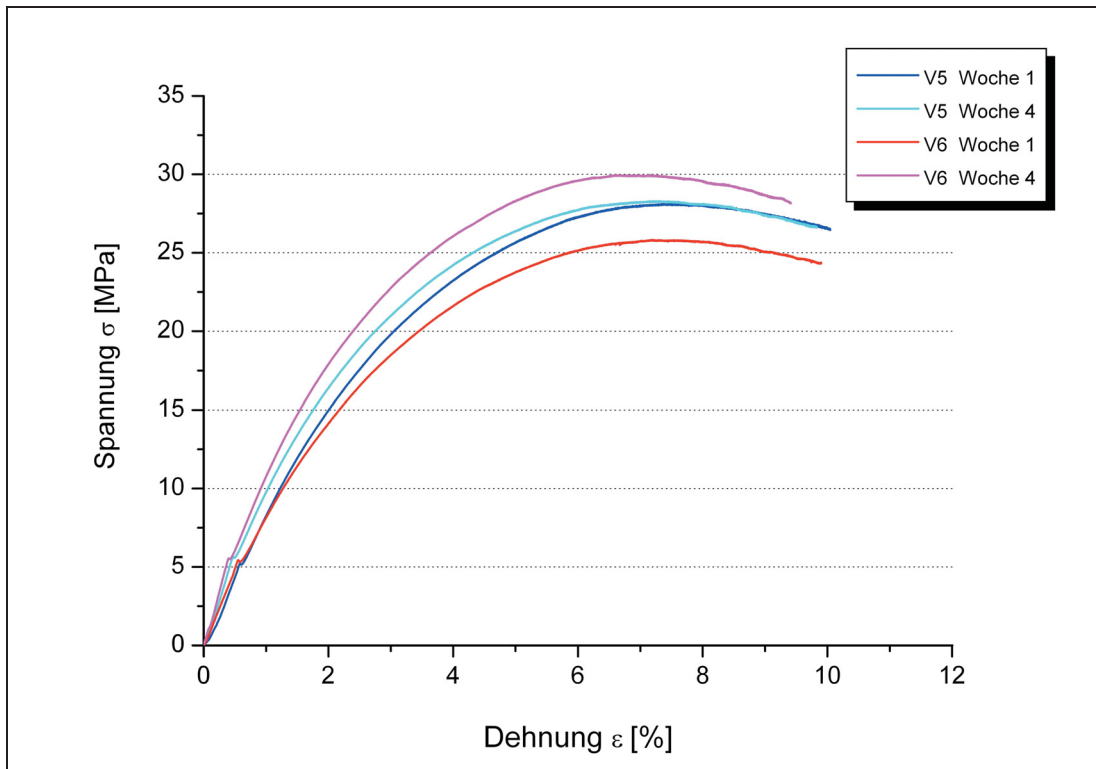


Abb. 7.7: Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben V5 und V6.

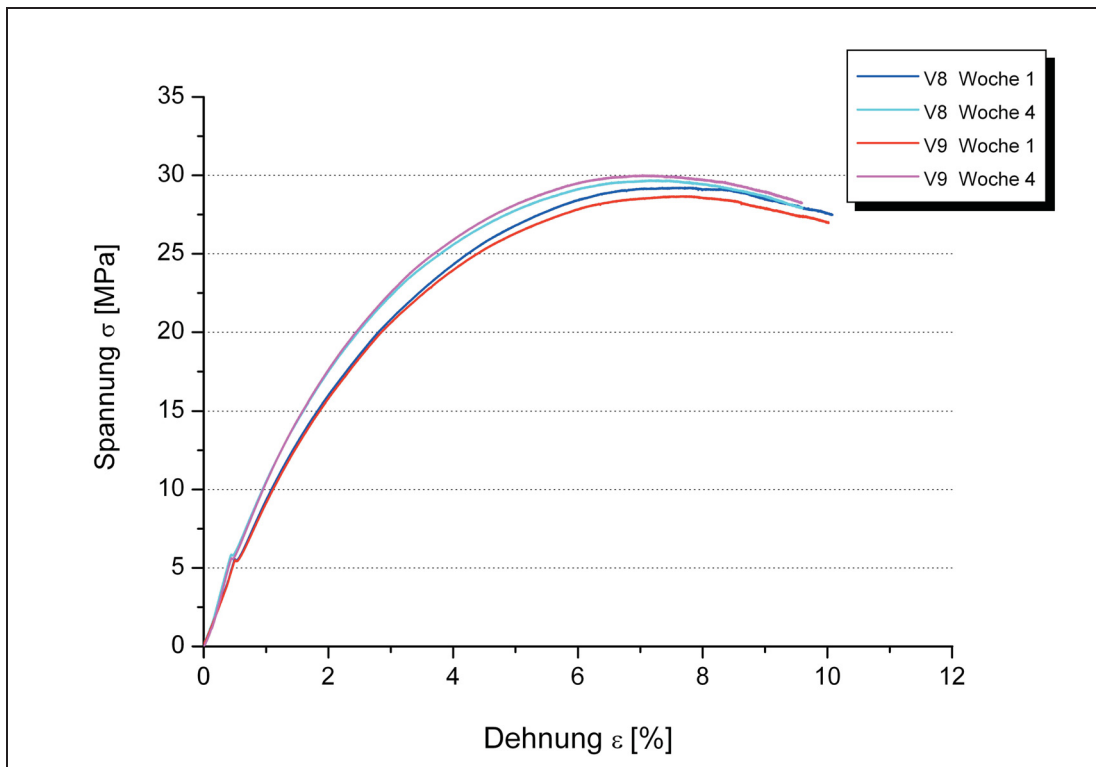


Abb. 7.8: Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben V8 und V9.

### 7.3 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1:	Kettenaufbau von Homopolymeren [Quelle: Michler [21], S. 58].....	5
Abb. 2.2:	Anordnungen unterschiedlicher Monomereinheiten in den Copolymeren [Quelle: Michler [21], S. 58].....	6
Abb. 2.3:	Darstellung der Kristallisation aus der Schmelze anhand des Erstarrungsmodells [Quelle: Cowie [14], S. 271].....	7
Abb. 2.4:	Darstellung des morphologischen Aufbaus von Polyethylen [Quelle: IKP Uni Stuttgart].....	8
Abb. 2.5:	Aufnahme eines Sphärolithen unter polarisiertem Licht [Quelle: Grellmann [12], S. 317].....	9
Abb. 2.6:	Arten von Kristallkeimen [Quelle: Menges [2], S. 146].	12
Abb. 2.7:	Lamellenwachstum innerhalb zweier Kristallite. Bei der Temperatur $T_0$ stoppt zunächst das Wachstum. Erst beim Abkühlen auf $T_1$ und $T_2$ wächst die Lamelle unter gleichzeitiger Dickenabnahme des Kristalliten weiter [Quelle: Strobl [9], S. 184].	15
Abb. 2.8:	Schematische Darstellung des Oberflächenkristallisationsprozess [Quelle: Strobl [9], S. 185].....	15
Abb. 2.9:	Schematische Darstellung der sphärolithischen Struktur mit Anreicherungsstellen von nicht-kristallisationsfähigem Material an den Lamellen und Sphärolithen (oben) und den bevorzugten Risswegen (unten) [Quelle: Michler [21], S. 194].....	19
Abb. 2.10:	Schema der Deformation von Sphärolithen bei Dehnungsbeanspruchung [Quelle: Michler [21], S. 196].....	20
Abb. 2.11:	SA-ECP-Aufnahme eines TiAl-Polykristall. Das Kreuz in der Mitte des Bildes kennzeichnet näherungsweise die Mikroskopachsen [Quelle: <a href="http://www.chems.msu.edu/resources/safety/mse-sops/ECCI">http://www.chems.msu.edu/resources/safety/mse-sops/ECCI</a> ].....	23
Abb. 2.12:	Farbtafel nach Michel-Lévy [Quelle: Bergmann [27], S. 20].	25
Abb. 2.13:	Aufnahme des Sphärolith-Wachstums [Quelle: Bergmann [27], S. 24].	26
Abb. 2.14:	Schematische Darstellung einer DSC-Kurve mit den möglichen endothermen und exothermen Effekten [Quelle: Ehrenstein [20].	27
Abb. 2.15:	Schmelzkurve eines teilkristallinen Polymeren mit schematischer Darstellung der Lamellendickenverteilung und den wichtigsten Kennwerten – $T_{im}$ ...Anfangstemperatur, $T_{eim}$ ...extrapolierte Anfangstemperatur, $T_{pm}$ ...Peaktemperatur, $T_{efm}$ ...extrapolierte Endtemperatur,	



	$T_{fm}$ ...Endtemperatur, $\Delta H_m$ ...Schmelzenthalpie [Quelle: Ehrenstein [20], S. 14].....	28
Abb. 2.16:	Schematische Darstellung der Dehnung in Abhängigkeit der Sphärolithgröße [44].....	31
Abb. 4.1:	REM-Aufnahme der Probe V1 mit 1.000-facher Vergrößerung.....	44
Abb. 4.2:	REM-Aufnahme der Probe V1 mit 3.000-facher Vergrößerung.....	45
Abb. 4.3:	REM-Aufnahme der Probe V1 mit 10.000-facher Vergrößerung.....	45
Abb. 4.4:	Aufnahme mittels Polarisationsmikroskop der Probe V6 mit 200-facher Vergrößerung.....	46
Abb. 4.5:	Wärmestrom/Temperatur-Diagramme der Probe V1.....	48
Abb. 4.6:	Wärmestrom/Temperatur-Diagramme der Probe V5.....	49
Abb. 4.7:	Wärmestrom/Temperatur-Diagramme der Probe V8.....	50
Abb. 4.8:	Wärmestrom/Temperatur-Diagramme der Probe V4.....	50
Abb. 4.9:	Wärmestrom/Temperatur-Diagramme der Proben V1 und V2....	51
Abb. 4.10:	Wärmestrom/Temperatur-Diagramme der Proben V5 und V6....	52
Abb. 4.11:	Wärmestrom/Temperatur-Diagramme der Proben V8 und V9....	53
Abb. 4.12:	Auftragung des Kristallisationsgrades über der Zeit der Probe V1.....	55
Abb. 4.13:	Auftragung des Kristallisationsgrades über der Zeit der Probe V5.....	55
Abb. 4.14:	Auftragung des Kristallisationsgrades über der Zeit der Probe V8.....	56
Abb. 4.15:	Auftragung des Kristallisationsgrades über der Zeit der Probe V4.....	57
Abb. 4.16:	Auftragung des Kristallisationsgrades über der Zeit der Probe V2.....	58
Abb. 4.17:	Auftragung des Kristallisationsgrades über der Zeit der Probe V6.....	59
Abb. 4.18:	Auftragung des Kristallisationsgrades über der Zeit der Probe V9.....	59
Abb. 4.19:	Auftragung der Dichte über der Zeit der Probe V1.....	62
Abb. 4.20:	Auftragung der Dichte über der Zeit der Probe V5.....	62
Abb. 4.21:	Auftragung der Dichte über der Zeit der Probe V8.....	63
Abb. 4.22:	Auftragung der Dichte über der Zeit der Probe V4.....	64
Abb. 4.23:	Auftragung der Dichte über der Zeit der Probe V2.....	65
Abb. 4.24:	Auftragung der Dichte über der Zeit der Probe V6.....	66

---

Abb. 4.25:	Auftragung der Dichte über der Zeit der Probe V9.....	66
Abb. 4.26:	Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Probe V1.....	68
Abb. 4.27:	Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Probe V4.....	69
Abb. 4.28:	Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben V1 und V2.....	70
Abb. 4.29:	Auftragung des E-Moduls über der Zeit der Probe V1. ....	73
Abb. 4.30:	Auftragung des E-Moduls über der Zeit der Probe V5. ....	73
Abb. 4.31:	Auftragung des E-Moduls über der Zeit der Probe V8. ....	74
Abb. 4.32:	Auftragung des E-Moduls über der Zeit der Probe V4. ....	75
Abb. 4.33:	Auftragung des E-Moduls über der Zeit der Probe V2. ....	76
Abb. 4.34:	Auftragung des E-Moduls über der Zeit der Probe V6. ....	77
Abb. 4.35:	Auftragung des E-Moduls über der Zeit der Probe V9. ....	78
Abb. 4.36:	Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Probe V1.....	80
Abb. 4.37:	Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Probe V4.....	81
Abb. 4.38:	Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben V1 und V2.....	82
Abb. 4.39:	Auftragung des Biegemoduls über der Zeit der Probe V1.....	85
Abb. 4.40:	Auftragung des Biegemoduls über der Zeit der Probe V5.....	86
Abb. 4.41:	Auftragung des Biegemoduls über der Zeit der Probe V8.....	87
Abb. 4.42:	Auftragung des Biegemoduls über der Zeit der Probe V4.....	88
Abb. 4.43:	Auftragung des Biegemoduls über der Zeit der Probe V2.....	89
Abb. 4.44:	Auftragung des Biegemoduls über der Zeit der Probe V6.....	90
Abb. 4.45:	Auftragung des Biegemoduls über der Zeit der Probe V9.....	91
Abb. 7.1:	Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Probe V5.....	110
Abb. 7.2:	Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Probe V8.....	110
Abb. 7.3:	Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben V5 und V6.....	111
Abb. 7.4:	Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben V8 und V9.....	111
Abb. 7.5:	Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Probe V5.....	112
Abb. 7.6:	Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Probe V8.....	112
Abb. 7.7:	Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben V5 und V6.....	113
Abb. 7.8:	Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben V8 und V9.....	113

## 7.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Verwendete Materialformulierungen mit Angaben zur Probenbezeichnung, Zusammensetzung und Extrusionszeiten.....	34
Tabelle 3.2: Zusammenstellung der untersuchten Materialien mit Angaben zur Probenbezeichnung und deren strukturellen Eigenschaften (Q...Polydispersität; MG...Molekulargewicht; VG...Anzahl der Verzweigungen / 1000 C-Atome). ....	34
Tabelle 4.1: Ergebnisse der DSC-Messungen.....	54
Tabelle 4.2: Ergebnisse der Dichtemessungen. ....	61
Tabelle 4.3: Ergebnisse der Zugversuche ( $E$ ...E-Modul, $\sigma_F$ ...Fließspannung, $\varepsilon_F$ ...Fließdehnung, $\sigma_B$ ...Bruchspannung, $\varepsilon_B$ ...Bruchdehnung). ....	71
Tabelle 4.4: Ergebnisse der Biegeversuche ( $E_f$ ...Biegemodul, $\sigma_{fM}$ ...Biegefestigkeit, $\varepsilon_{fM}$ ...Dehnung bei Biegefestigkeit). ....	84
Tabelle 7.1: Ergebnisse der DSC-Messungen ( $\chi$ ...Kristallinitätsgrad).....	102
Tabelle 7.2: Ergebnisse der Dichtebestimmungen ( $\rho$ ...Dichte) .....	103
Tabelle 7.3: Ergebnisse der Zugversuche ( $E$ ...E-Modul, $\sigma_F$ ...Fließspannung, $\varepsilon_F$ ...Fließdehnung, $\sigma_B$ ...Bruchspannung, $\varepsilon_B$ ...Bruchdehnung). ....	104
Tabelle 7.4: Ergebnisse der Zugversuche ( $E$ ...E-Modul, $\sigma_F$ ...Fließspannung, $\varepsilon_F$ ...Fließdehnung, $\sigma_B$ ...Bruchspannung, $\varepsilon_B$ ...Bruchdehnung). ....	105
Tabelle 7.5: Ergebnisse der Zugversuche ( $E$ ...E-Modul, $\sigma_F$ ...Fließspannung, $\varepsilon_F$ ...Fließdehnung, $\sigma_B$ ...Bruchspannung, $\varepsilon_B$ ...Bruchdehnung). ....	106
Tabelle 7.6: Ergebnisse der Biegeversuche ( $E_f$ ...Biegemodul, $\sigma_{fM}$ ...Biegefestigkeit, $\varepsilon_{fM}$ ...Dehnung bei Biegefestigkeit). ....	107
Tabelle 7.7: Ergebnisse der Biegeversuche ( $E_f$ ...Biegemodul, $\sigma_{fM}$ ...Biegefestigkeit, $\varepsilon_{fM}$ ...Dehnung bei Biegefestigkeit). ....	108
Tabelle 7.8: Ergebnisse der Biegeversuche ( $E_f$ ...Biegemodul, $\sigma_{fM}$ ...Biegefestigkeit, $\varepsilon_{fM}$ ...Dehnung bei Biegefestigkeit). ....	109