

Dr.-Ing. Ute Niebergall

**Morphologie und
Bruchverhalten
von Polyethylen/
Polypropylen-Mischungen**

238

Forschungsbericht



Die Aufgaben
der Bundesanstalt
stehen unter der Leitlinie:

Sicherheit und Zuverlässigkeit in Chemie- und Materialtechnik

Die Aufgaben

Die BAM ist im Aufgabenverbund „Material – Chemie – Umwelt – Sicherheit“ zuständig für:

- ▶ Hoheitliche Funktionen zur öffentlichen technischen Sicherheit, insbesondere im Gefahrstoff- und Gefahrgutrechtsbereich;
- ▶ Mitarbeit bei der Entwicklung entsprechender gesetzlicher Regelungen, z. B. bei der Festlegung von Sicherheitsstandards und Grenzwerten;
- ▶ Beratung der Bundesregierung, der Wirtschaft sowie der nationalen und internationalen Organisationen im Bereich der Materialtechnik und Chemie;
- ▶ Entwicklung und Bereitstellung von Referenzmaterialien und -verfahren, insbesondere der analytischen Chemie und der Prüftechnik;
- ▶ Unterstützung der Normung und anderer technischer Regeln für die Beurteilung von Stoffen, Materialien, Konstruktionen und Verfahren im Hinblick auf die Schadensfrüherkennung bzw. -vermeidung, den Umweltschutz und den Erhalt volkswirtschaftlicher Werte.

Die Tätigkeitsbereiche

Das Tätigkeitsspektrum der BAM umfasst die sich ergänzenden und aufeinander bezogenen Tätigkeiten:

- ▶ Forschung und Entwicklung
- ▶ Prüfung, Analyse und Zulassung
- ▶ Beratung und Information.

Die nationale und internationale Zusammenarbeit

Die Aufgaben der BAM für Technik, Wissenschaft, Wirtschaft und Gesellschaft erfordern eine interdisziplinäre Zusammenarbeit. Insofern arbeitet die Bundesanstalt mit Technologieinstitutionen des In- und Auslandes, insbesondere den nationalen Schwesterinstitutionen eng zusammen. Sie berät Bundesministerien, Wirtschaftsverbände, Industrieunternehmen sowie Verbraucherorganisationen und unterstützt mit Fachgutachten Verwaltungsbehörden sowie Gerichte. Daneben ist sie in die internationale technische Zusammenarbeit eingebunden und im Bereich „Messwesen – Normung – Prüftechnik – Qualitätssicherung“ (MNPQ) als nationale Institution für die Prüftechnik zuständig. Die Mitarbeiter der Bundesanstalt wirken in zahlreichen Fachgremien, gesetzlichen Körperschaften und normensetzenden Institutionen an der Aufstellung von technischen Regeln und Sicherheitsbestimmungen mit und vertreten die Bundesrepublik in nationalen und supranationalen Einrichtungen.

Der Status

Die BAM ist als technisch-wissenschaftliche Bundesoberbehörde im Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie Nachfolgeinstitution des 1871 gegründeten Staatlichen Materialprüfungsamtes sowie der 1920 gebildeten Chemisch-Technischen Reichsanstalt (CTR). Sie hat dementsprechend die Funktion einer materialtechnischen und chemisch-technischen Bundesanstalt. In ihr sind etwa 1600 Mitarbeiter, darunter mehr als 700 Wissenschaftler und Ingenieure, auf dem Stammgelände in Berlin-Lichterfelde sowie auf den Zweiggeländen in Berlin-Steglitz und Berlin-Adlershof tätig.

Dr.-Ing. Ute Niebergall

**Morphologie und Bruchverhalten von
Polyethylen/Polypropylen-Mischungen**

Forschungsbericht 238

Berlin, 2001

Impressum

Forschungsbericht 238

Februar 2000

Herausgeber
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
D-12205 Berlin
Postanschrift: D-12200 Berlin
Telefon (030) 81 04-0
Telefax (030) 8 11 20 29
E-mail: info@bam.de
Internet: <http://www.ba.de>

Copyright © 2001 by Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung

Herstellung und Verlag:
Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH
Bürgermeister-Smidt-Str. 74-76
D-27511 Bremerhaven
Postfach 10 11 10, 27611
D-27511 Bremerhaven
Telefon (0471) 9 46 44-0
Telefax (0471) 9 45 44 77/88
Umschlag: Lutz Mittenzwei
Layout: Referat G.3

ISSN 0938-5533

ISBN 3-89701-521-8

Zusammenfassung

Durch Mischen unverträglicher Polymerkomponenten entstehen Werkstoffe mit Eigenschaftsprofilen, die sich nicht immer aus den Merkmalen der Einzelkomponenten durch lineare Mischungsregel vorhersagen lassen. Von großem Interesse sind Kombinationen mit hoher Zähigkeit bei ausgewogenem Steifigkeits- und Festigkeitsniveau.

Die Zähigkeit der Polymere, d. h. ihre Fähigkeit zu irreversiblen Verformungen und hoher Energieaufnahme vor dem makroskopischen Bruch, hängt stark von ihrer Morphologie, von der Temperatur, der Beanspruchungsgeschwindigkeit sowie dem äußeren und inneren Spannungszustand ab.

Im Ergebnis der vorliegenden Arbeit werden durch Auswahl einer geeigneten Rezeptur hochzähe Polyethylen/Polypropylen-Mischungen mit Haftvermittlerzusatz entwickelt, deren Morphologie analysiert sowie die für die hohe Kerbschlagzähigkeit verantwortlichen Deformations- und Bruchmechanismen erläutert. Im Vordergrund der Betrachtungen stehen dabei werkstoffseitige Einflussfaktoren auf das Zähigkeitsverhalten der PE/PP-Mischungen, wobei die Abhängigkeit vom Volumenanteil der einzelnen Komponenten, der Einfluss der Phasenmorphologie und der Beitrag der Phasenhaftung untersucht werden. Zum Einsatz kommen u. a. die Elektronenmikroskopie, mechanische und bruchmechanische Prüfmethoden sowie die Schallemission.

Durch Zugabe eines Haftvermittlers werden feindisperse Morphologien und bessere Phasenhaftung in der Grenzschicht erzielt. Damit werden Zähigkeitsverbesserungen gegenüber den Homopolymeren um den Faktor 5 bis 8 erreicht.

Die wichtigsten energiedissipativen Prozesse sind die Orientierung und Fibrillierung durch plastische Deformation in Matrix und Einlagerungen, das Aufspalten der Fibrillen durch Ablösung der Phasen in der Grenzschicht sowie der Fibrillenbruch.

Anhand dieser Ergebnisse wird ein Modell zur Beschreibung der Kerbschlagzähigkeit erstellt.

Abstract

Polymer blend materials made of incompatible polymers show properties, which can not necessarily be predicted by the linear mixing rule using the characteristics of each component.

Blend materials with high toughness and also equilibrated stiffness and strength level are of high interest. Toughness of polymers, e. g. their ability to perform irreversible deformations and to receive a lot of energy before the material macroscopically cracks, strongly depends on morphology, temperature, stressing rate and interior and exterior state of stress.

This work develops extremely tough polyethylene/polypropylene blends combined with a compatibilizer. Their morphology is analysed as well as an explanation of the mechanisms of deformation and cracking responsible for high impact strength is given. Inherent properties driving the toughness of the PE/PP blends are focussed on, the dependence of the volume of each component, the influence of the phase morphology and the contribution of the phase adhesion are examined. The methods used here are electron microscopy, mechanical and fracture mechanical testing methods as well as acoustic emission.

By addition of a compatibilizer disperse morphologies and improved phase adhesion in the boundary region is achieved. The improvement in toughness in comparison to the homopolymeric material is about factor 5 to 8.

Concerning energy dissipation the responsible processes are orientation and fibrillation caused by plastic deformation in the matrix, fibrillation by detachment of the phases in the boundary region as well as cracking of fibrils.

Based on these results a model describing the impact strength is presented.

Inhalt

Seite

Zusammenfassung, deutsch	3
Zusammenfassung, englisch	4
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole	7
1 Einleitung und Zielstellung	9
2 Verträglichkeit, Morphologie und Eigenschaften von Polymermischungen	10
2.1 Mehrphasige Polymermischungen	10
2.2 Probleme der Verträglichkeit und Mischbarkeit	11
2.3 Morphologie von Polyolefinmischungen und ihre Charakterisierung	12
2.3.1 Morphologie als Ergebnis des Verarbeitungsprozesses	12
2.3.2 Ausbildung von Phasengrenzschichten	12
2.3.3 Temperaturabhängiges Relaxationsverhalten	13
2.3.4 Morphologieparameter	14
2.4 Einfluss ausgewählter Morphologieparameter auf das Zähigkeitsverhalten von PE/PP-Mischungen	14
3 Experimentelles	15
3.1 Charakterisierung der Mischungskomponenten, Verarbeitung und Prüfkörperherstellung	15
3.2 Auswahl und Beschreibung der Messmethoden und -bedingungen	16
4 Ergebnisse und Diskussion	20
4.1 Verarbeitungsverhalten und morphologische Charakterisierung der Ausgangspolymere und der PE/PP-Mischungen im festen Zustand	20
4.1.1 Einfluss der Konzentration auf das rheologische Verhalten der Mischungen	20
4.1.2 Beschreibung der Morphologie ausgewählter Mischungen	20
4.1.2.1 Relaxationsverhalten	20
4.1.2.2 Morphologieanalyse	21
4.1.3 Bestimmung des Kristallinitätsgrades mittels DDK-Messungen	23
4.2 Das makroskopische Verformungsverhalten der Ausgangspolymere und der PE/PP-Mischungen	24
4.2.1 Spannungs-Dehnungs-Verhalten bei statischer Beanspruchung	25
4.2.2 Bruchverhalten bei schlagartiger Beanspruchung	26
4.2.2.1 Konventionelle Zähigkeitscharakterisierung	26
4.2.2.2 Zähigkeitscharakterisierung mit Hilfe bruchmechanischer Konzepte	26
4.3 Schallemissionsanalyse und Mechanismen bei statischer Beanspruchung	32
4.4 Versagensmechanismen bei schlagartiger Beanspruchung	34
4.5 Modell zur Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens bei schlagartiger Beanspruchung	35
5 Zusammenfassung und Ausblick	37
6 Literaturverzeichnis	39

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

a	[mm]	Ausgangsriszlänge; physikalische Riszlänge, die vor Versuchsbeginn eingestellt wird	F	[N]	Kraft, Last
a_{cN}	[kJ/m ²]	Charpy-Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179	F_{gy}	[N]	Schlagkraft beim Übergang vom elastischen zum elastisch-plastischen Werkstoffverhalten
a_{eff}	[mm]	effektive Riszlänge beim Einsetzen des instabilen Risswachstums	F_{max}	[N]	maximale Schlagkraft; die Kraft, bei der ein erheblicher Kraftabfall, verursacht durch einsetzendes instabiles Risswachstum, ohne Zunahme der Durchbiegung auftritt
a_s	[mm]	stabil gewachsene Riszlänge	G	[J/mol]	freie Enthalpie
a/W		Verhältnis von Ausgangsriszlänge zu Prüfkörperbreite	$G_{Ic}^{(i)}$	[N/mm]	spezifische Rissausbreitungsenergie des i-ten Mechanismus
A_{el}	[Nmm]	elastischer Anteil der Verformungsenergie A_G des Prüfkörpers	$G_{Ic_{Int}}$	[N/mm]	spezifische Rissausbreitungsenergie in der Phasengrenzfläche
A_G	[Nmm]	Verformungsenergie; ergibt sich aus der Fläche unter dem Kraft-Durchbiegungs-Diagramm bis F_{max}	H	[J/mol]	Enthalpie
A_{pl}	[Nmm]	plastischer Anteil der Verformungsenergie A_G des Prüfkörpers	HDPE		Polyethylen hoher Dichte
A_R	[Nmm]	Rissverzögerungsenergie	HV		Haftvermittler
$A_{spezInt}$	[mm/mm ²]	spezifische Phasengrenzfläche	J	[N/mm]	J-Integral; mathematische Beschreibung des lokalen Spannungs-Dehnungs-Feldes vor der Rissspitze; der bruchmechanische Werkstoffkennwert J-Integral wird mit Hilfe von Näherungslösungen berechnet
AFM		Rasterkraftmikroskopie	$J_{0,2}$	[N/mm]	technischer Rissinitiiierungswert; kritischer J-Wert bei 0,2 mm stabiler Rissverlängerung
b	[nm]	effektive Bindungslänge des statistischen Segments	J_{Id}	[N/mm]	kritischer J-Wert beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung, dynamische Beanspruchung, geometrieunabhängig
B	[mm]	Prüfkörperdicke	J_{Id}^{ST}	[N/mm]	kritischer J-Wert beim Einsetzen der instabilen Rissausbreitung, dynamische Beanspruchung, geometrieunabhängig, Näherungsverfahren nach Sumpter und Turner
c	[%]	Kristallinitätsgrad	JT _J	[N/mm]	Werkstoffkennwert zur Quantifizierung der Energieaufnahmefähigkeit des Werkstoffs während des stabilen Risswachstums
CTOD		Crack Tip Opening Displacement (Rissöffnungsverschiebung)	M	[kg]	Masse
d	[mm]	Düsendurchmesser	M_w	[kg/mol]	gewichtsmittleres Molekulargewicht
d_{∞}	[nm]	Grenzschichtdicke	MFR	[g/10min]	Melt Flow Rate (Schmelzindex) nach DIN ISO 1133
D	[μ m]	mittlerer Teilchendurchmesser	MR		Mischungsregel
D_{PE}	[μ m]	mittlerer Teilchendurchmesser der PE-Teilchen	N		Zahl der statistischen Segmente der Kette
D_{Eint}	[μ m]	mittlerer Teilchendurchmesser der Einlagerungen	n		Rotationsfaktor
DCB		Double Cantilever Beam (Doppelbiegebalken-Prüfkörper)	n	[U/min]	Schneckenendrehzahl
DDK		Dynamische Differenz-Kalorimetrie	P		Eigenschaft
E	[MPa]	Elastizitätsmodul			
E_d	[MPa]	Elastizitätsmodul; ermittelt bei der im Experiment gewählten Prüfgeschwindigkeit am ungekerbten Prüfkörper			
EPM		Ethylen-Propylen-Elastomer			
f	[mm]	Durchbiegung			
f_{gy}	[mm]	die bei der Kraft F_{gy} auftretende Durchbiegung			
f_{max}	[mm]	die bei der Kraft F_{max} auftretende Durchbiegung			

P_A		Eigenschaft der Komponente 1 in der Mischung	δ_{cBlend}	[mm]	experimentell ermittelte kritische Rissöffnungsverschiebung beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung
P_B		Eigenschaft der Komponente 2 in der Mischung	δ_{id}	[mm]	kritische Rissöffnungsverschiebung beim Einsetzen des instabilen Risswachstums
PE		Polyethylen	$\dot{\gamma}$	[1/s]	Schergeschwindigkeit
PP		Polypropylen	Δa	[mm]	stabile Rissverlängerung; Abstand zwischen Kerbende und Rissfront nach definierter Belastung
iPP		isotaktisches Polypropylen	ΔG_m	[J/mol]	freie Mischungsenthalpie
r_p	[mm]	Radius der Bruchprozesszone	ΔH_c	[J/g]	spezifische Schmelzwärme für eine 100%ige kristalline Probe
R	[J/mol K]	allgemeine Gaskonstante	ΔH_{sc}	[J/g]	spezifische Schmelzwärme für eine Polymerprobe
REM		Rasterelektronenmikroskopie	ΔH_m	[J/mol]	Mischungsenthalpie
s	[mm]	Stützweite	ΔS_m	[J/mol K]	Mischungsentropie
S	[J/mol K]	Entropie	$\epsilon_{cBlend}^{Ablösung}$		experimentell ermittelte Dehnung bei Enthftung bzw. Fibrillenbruch
SE		Schallemission	ϵ_{zM}	[%]	Streckdehnung nach DIN 53 455
SEA		Schallemissionsanalyse	η	[Pa s]	Viskosität
t	[s]	Zeit	$\eta_{el;pl}$		Geometriefunktion zur Bewertung des elastischen (el) bzw. plastischen (pl) Anteils an der Gesamtverformungsarbeit; verwendet in der J-Integral-Auswertemethode nach Sumpter und Turner
$\tan \delta$		mechanischer Verlustfaktor	ν		Querkontraktionszahl
T	[° C]	Prüftemperatur	π		Konstante
T_g	[° C]	Glasübergangstemperatur	σ	[MPa]	Spannung
T_A	[° C]	Temperatur in der Ausstoßzone des Extruders	$\sigma_{b1,5}$	[MPa]	Grenzbiegespannung
T_E	[° C]	Temperatur in der Einzugszone des Extruders	σ_d	[MPa]	Streckgrenze; ermittelt im Schlagversuch bei der im Experiment gewählten Prüfgeschwindigkeit
T_J		Tearing-Modul	σ_{zS}		Streckspannung (Streckgrenze) nach DIN 53 455
T_U	[° C]	Temperatur in der Umwandlungszone des Extruders	$\chi_{1/2}$		Huggins-Wechselwirkungsparameter
TEM		Transmissionselektronenmikroskopie	Φ		Volumen
TMAFM		Dynamische Rasterkraftmikroskopie „Tapping Mode“	Φ_{Einkl}		Volumen der Einlagerung
V	[cm ³ /mol]	Referenzvolumen	Φ_{Einkl}		Volumen der Einlagerung, die in der Matrix zusätzliche plastische Deformationsprozesse auslöst
W	[mm]	Prüfkörperbreite	Φ_M		Volumen der Matrix
x_1		Zusammensetzung einer Mischung			
β		material- und mechanismusspezifischer Faktor			
δ	[J/cm ³]	Löslichkeitsparameter			
δ	[mm]	Rissöffnungsverschiebung; beschreibt das lokale Verformungsfeld vor der Risspitze und wird im Dreipunktbiegeversuch mit Hilfe des Türangelmodells berechnet			

1 Einleitung und Zielstellung

Durch Mischen unverträglicher Polymerkomponenten entstehen Werkstoffe mit Eigenschaftsprofilen, die sich nicht immer aus den Merkmalen der Einzelkomponenten vorhergesagen lassen. Neben den Eigenschaften der Einzelkomponenten beeinflussen das Fließverhalten, die räumliche Anordnung der Komponenten und die Grenzflächenwechselwirkungen maßgeblich die Materialeigenschaften von Polymermischungen.

Preiswerte thermoplastische Polymerblends haben gute Zukunftschancen für eine breite Marktanwendung. Von großem Interesse sind Kombinationen mit hoher Zähigkeit bei ausgewogenem Steifigkeits- und Festigkeitsniveau sowie günstigen Verarbeitungs- und Fertigungseigenschaften. Dieses Ziel wird von den Werkstoffherstellern bzw. -verarbeitern bei dieser Werkstoffgruppe bisher durch Copolymerisation oder Modifizierung mit Elastomeren angestrebt /1/.

Als weitere Möglichkeit wird die Mischung von Thermoplasten ohne bzw. mit Haftvermittlern diskutiert /2,3/. Die mechanischen und rheologischen Eigenschaften bisher dargestellter Polyolefinmischungen bleiben jedoch auf dem Niveau, das von der Mischungsregel vorhergesagt wird. Die Mischungen weisen grobdisperse Morphologien auf.

Erst durch die Herstellung von Mischungen mit Zähigkeits- und Fließigenschaften, die über das bekannte Niveau hinausgehen, können neue Anwendungsgebiete erschlossen werden.

Die Zähigkeit der Polymere, d. h. ihre Fähigkeit zu irreversiblen Verformungen und hoher Energieaufnahme vor dem makroskopischen Bruch, hängt stark von ihrer Morphologie, von der Temperatur, der Beanspruchungsgeschwindigkeit sowie dem äußeren und inneren Spannungszustand ab /4/.

Merkmale des Zähigkeitsverhaltens können sich auf makroskopische Dimensionen erstrecken oder nur in mikroskopischer Ausdehnung nachgewiesen werden.

Die Morphologie der thermoplastischen Blends, d. h. die Gesamtheit der übermolekularen Strukturen, wird u. a. durch die Art, Gestalt und Größe der einzelnen Kristallite, deren Zusammenlagerung zu größeren Gebilden sowie die Dispersität der Mischungspartner und die Phasengrenzschichten beschrieben /5/.

Polyethylen und Polypropylen sind kostengünstige Werkstoffe mit anwendungstechnisch interessanten Eigenschaftsprofilen. Mischungen aus diesen Polyolefinen sind bekannt, ihre Gebrauchseigenschaften jedoch aufgrund der Inkompatibilität beider teilkristalliner Polymere nicht optimal.

Für die Optimierung der Eigenschaften, insbesondere der Zähigkeit, ist die Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Bruchverhalten und Morphologie der Blends erforderlich.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es deshalb, durch die Auswahl geeigneter Mischungskomponenten und Konzentrationsverhältnisse sowie unter Einsatz eines speziellen Haftvermittlers hochzähe PE/PP-Mischungen herzustellen und die Grundlagen des Zähigkeitsverhaltens dieser Mischungen zu untersuchen. Schwerpunkte dabei sind die Morphologieanalyse sowie die Aufklärung der für die hohe Kerbschlagzähigkeit verantwortlichen Deformations- und Bruchmechanismen.

Anhand dieser Ergebnisse wird abschließend ein Modell zur Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens bei schlagartiger Beanspruchung erstellt.

2 Verträglichkeit, Morphologie und Eigenschaften von Polymermischungen

2.1 Mehrphasige Polymermischungen

Viele der heute auf dem Markt angebotenen Kunststoffe sind Mehrphasensysteme auf Grundlage physikalischer Polymermischungen /6, 7/. Sie erlauben auf relativ einfache Weise bei derartigen Mischungen

- die Eigenschaften der Mischungspartner in vorteilhafter Weise zu kombinieren
- völlig neue Eigenschaftsbilder zu erstellen, die sich aus den Merkmalen der Einzelkomponenten nicht vorher-sagen lassen
- bekannte Eigenschaftsbilder feiner zu differenzieren, kostengünstiger und verarbeitungstechnisch einfacher zu realisieren sowie
- vorgegebene Eigenschaftsbilder optimal einzustellen /8/.

Es erweist sich als nicht so einfach, die verschiedenen Gruppen polymerer Mehrphasensysteme voneinander abzugrenzen und so zu einer zufriedenstellenden Definition zu gelangen.

Die Abb. 2.1 zeigt eine Zusammenstellung der Werkstoffgruppen, die unter dem Begriff „Polymere Mehrphasensysteme“ zusammengefasst werden können. Den Schwerpunkt der nachfolgenden Ausführungen bilden unverträgliche Polymermischungen, da Gegenstand dieser Arbeit ein Mehrphasensystem aus den Polymeren PE und PP ist, die aus unterschiedlichen Monomereinheiten aufgebaut sind. Die Moleküle beider Polymere sind chemisch nicht miteinander verknüpft.

Bei PE/PP-Kombinationen, die auf physikalischem Wege in der Schmelze gemischt werden, handelt es sich um thermodynamisch unverträgliche Polymermischungen.

Das kennzeichnende Merkmal aller unverträglichen Polymermischungen ist ihr mehrphasiger Aufbau, der dadurch charakterisiert wird, dass sich Bereiche, die sich in ihren typischen Kenngrößen (wie z. B. chemische Zusammensetzung, Dichte, Relaxationsverhalten, mechanische Eigenschaften)

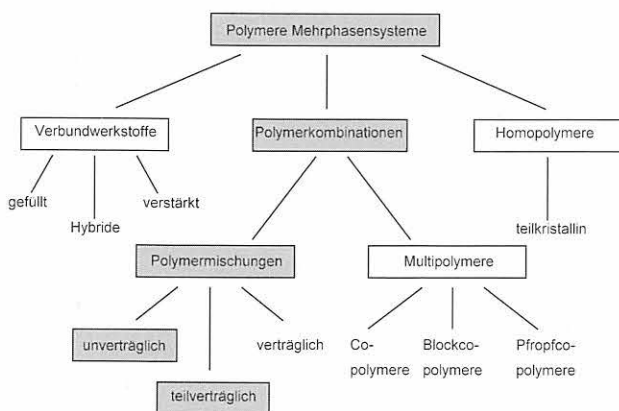


Abb. 2.1 Einteilung polymerer Mehrphasensysteme /9/

unterscheiden, abwechseln und durch Phasengrenzen voneinander getrennt sind /10/.

Entscheidend dabei ist, dass die Eigenschaften unverträglicher Polymermischungen keine festen Größen mehr sind. Sie hängen in starkem Maße von den Verarbeitungsbedingungen ab. Das Fließ- und Erstarrungsverhalten sowie die Wechselwirkungen der Polymerkomponenten an der Phasengrenze beeinflussen wesentlich die bei der Herstellung entstehende Morphologie. Anzahl, Größe und Form der vorliegenden Phasen sowie ihre gegenseitigen Wechselwirkungen steuern maßgeblich die makroskopischen Eigenschaften /11/.

Den Phasenwechselwirkungen in der Grenzschicht kommt dabei eine außerordentliche Bedeutung zu.

Die Abb. 2.2 zeigt schematisch die möglichen Beziehungen zwischen der Zusammensetzung einer Mischung bzw. einem charakteristischen Parameter und der Eigenschaft P. Welcher dieser Relationen eine bestimmte Eigenschaft folgt, hängt somit nicht allein von den entsprechenden Eigenschaften der Ausgangskomponenten ab /8/.

Verträgliche Mischungen weisen im allgemeinen eine additive Überlagerung ihrer Eigenschaften auf. Charakteristisch dafür sind die Abhängigkeiten a) bis c).

Bei unverträglichen Mischungen können alle skizzierten Abhängigkeiten auftreten. Bei Eigenschaften, die Funktion eines Parameters z. B. der Temperatur sind, wird in der Regel

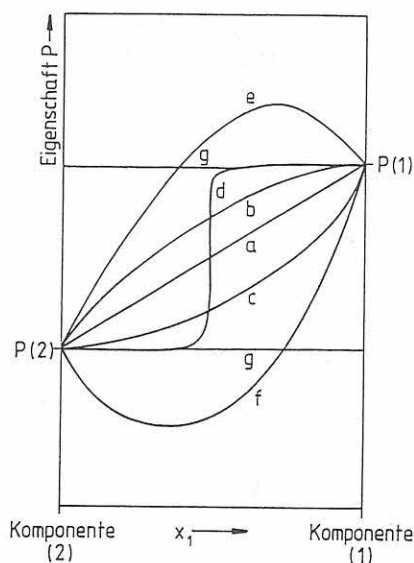


Abb. 2.2 Abhängigkeiten einer Eigenschaft P von der Zusammensetzung x_1 einer Mischung /11/

- konzentrationsabhängige Überlagerung mit $P(x_1) = x_1 P(1) + (1-x_1)P(2)$ (lineare Mischungsregel)
- positive Abweichung von der Mischungsregel
- negative Abweichung von der Mischungsregel
- Eigenschaftsdominanz des Matrixmaterials
- Synergie
- Antisynergie
- simultanes Auftreten der Beiträge beider Mischungspartner

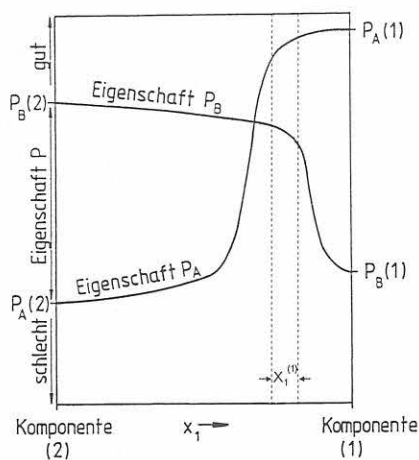


Abb. 2.3

Optimale Kopplung der positiven Eigenschaften P_A der Komponente 1 und P_B der Komponente 2 bei der Zusammensetzung x_1 einer Mischung /11/

Fall g) festgestellt. So erstarren z. B. beide Mischungskomponenten bei ihren Kristallisationstemperaturen nacheinander und gehen jede für sich bei ihren jeweiligen Glas-temperaturen in den Glaszustand über (z. B. System PE/PP).

Von besonderer werkstofftechnischer Bedeutung sind die Fälle d) und e). Die positive Eigenschaft der Komponente 1 wird in einem weiten Konzentrationsbereich beibehalten. Dies bietet die Möglichkeit, durch Zusatz eines preiswerteren Kunststoffes bei gleichen Leistungsparametern kostengünstiger zu produzieren (Fall d)). Im Fall e) liegt eine Materialkombination mit einer qualitativ neuen, hochwertigeren Eigenschaft (z. B. hoher Zähigkeit) vor.

Normalerweise hängen alle Eigenschaften mehr oder weniger von der Konzentration der Mischung ab. Es ist deshalb nach einem Konzentrationsbereich $x_1^{(1)}$ zu suchen, in dem die Eigenschaften der Komponenten entsprechend den anwendungstechnischen Erfordernissen optimal in einem Werkstoff vereint sind (Abb. 2.3) /8/.

Am untersuchten System PE/PP wurden die Abhängigkeiten der Eigenschaften von der Konzentration der Mischung ermittelt. Die Zugabe eines Haftvermittlers beeinflusst dabei den Eigenschaftsverlauf beträchtlich.

2.2 Probleme der Verträglichkeit und Mischbarkeit

Verträglichkeit und Mischbarkeit der Komponenten besitzen einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der Polymermischungen.

Obwohl bekanntermaßen die Mehrzahl der Polymermischungen heterogenen Charakter trägt, sind Untersuchungen zur Verträglichkeit und Mischbarkeit unumgänglich. In der Literatur wird oft der Begriff „Mischbarkeit“ im Sinne von „Verträglichkeit“, d. h. der molekularen Löslichkeit gebraucht /8/. Da mit entsprechenden Mischbedingungen auch thermodynamisch unverträgliche Komponenten in eine Zwangsmischung gebracht werden können, sollte sinnvoller Weise zwischen makroskopischer Mischbarkeit im Sinne von Dispergierbarkeit und Mischbarkeit im Sinne der thermodynamischen Verträglichkeit unterschieden werden /12/.

Thermodynamisch lässt sich Polymerverträglichkeit bzw. -unverträglichkeit durch die Gibb'sche Gleichung, d. h. durch den Zusammenhang der Zustandsgrößen Entropie S , Enthalpie H , freie Enthalpie G und Temperatur T eindeutig definieren. Die Entropie ist dabei ein Maß für die Ordnung eines Systems; sie wächst mit abnehmendem Ordnungsgrad. Bei Polymermischungen erreicht die Mischungsentropie ΔS_m niedrige Werte, da die Verknüpfung der Polymersegmente zu Ketten und die größere Kettensteifigkeit /13/ zu einer Verminderung der Anordnungsmöglichkeiten im Volumen führt. Die Enthalpie als Maß für den chemischen und thermischen Energiegehalt eines Stoffes ist bei Polymermischungen in der Regel positiv /13,14/. Bedingt durch Gl. (1):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

ist die freie Mischungsenthalpie ΔG_m für diese Polymermischungen positiv, d. h. die Anziehungskräfte zwischen gleichartigen Molekülen sind größer als zwischen ungleichartigen /15/. Somit neigen Polymermischungen nicht zur Bildung homogener, stabiler bzw. metastabiler Mischphasen ($\Delta G_m < 0$).

Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen von Polymeren können durch die Bestimmung des Hildebrand'schen Löslichkeitsparameters δ gewonnen werden /16/. Dieser ist ein Maß der zur Überwindung aller intermolekularen Kontakte in einer Flüssigkeit notwendigen inneren Verdampfungswärme und kann durch Lösungs- und Quellungsmessungen ermittelt werden.

Die Mischbarkeit zweier Polymere lässt sich mit Hilfe des Huggins'schen Wechselwirkungsparameter χ berechnen /17-20/. Dabei muss die Bedingung für die Mischbarkeit eines Zweiphasensystems

$$\chi_{1/2} < \chi_{crit} \quad (2)$$

erfüllt sein. Mit Gl. (3) berechnet sich χ_{crit} für die PE/PP-Mischung zu:

$$\chi_{crit} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_{PE}}} + \frac{1}{\sqrt{N_{PP}}} \right)^2 \quad (3)$$

mit: N Zahl der statistischen Segmente der Kette
 N_{PE} 3570 bei einer Monomerenmasse von 28 g/mol
 N_{PP} 2380 bei einer Monomerenmasse von 42 g/mol

Der Wechselwirkungsparameter $\chi_{PE/PP}$ kann aus den Löslichkeitsparametern der einzelnen Komponenten abgeschätzt werden (Gl. (4)):

$$\chi_{PE/PP} = \frac{V}{RT} (\delta_{PE} - \delta_{PP})^2 = 0,011 \quad (4)$$

mit: V Referenzvolumen von $V = 32,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$
 R allgemeine Gaskonstante $R = 8,317 \text{ J/mol K}$
 T Temperatur $T = 413 \text{ K}$
 δ_{PP} Löslichkeitsparameter PP = $16 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
 δ_{PE} Löslichkeitsparameter PE = $17 \text{ (J/cm}^3)^{1/2} / 19/$

Da $\chi_{PE/PP} \gg \chi_{crit}$ ist, kann für die Komponenten der Mischung abgeschätzt werden, dass sie bereits in der Schmelze unverträglich sind /19-22/.

Die errechneten Werte sind in *Tabelle 2.1* dargestellt.

Tabelle 2.1
Parameter zur Beurteilung der Verträglichkeit von PE/PP-Mischungen /19/

Werkstoff	δ [J/cm ³] ^{1/2}	$\delta_{PE} - \delta_{PP}$ [J/cm ³] ^{1/2}	$\chi_{PE/PP}$ Schmelze	χ_{crit}
PP	16,0			
PE	17,0			
PE/PP		1	0,011	0,00069

Die sich ausbildende Grenzschicht zwischen den entmischten Phasen sowohl in der Schmelze als auch im Festkörper ist von wesentlichem Einfluss auf Strukturbildung und Eigenschaftsbild. Von ihrer Ausdehnung sowohl in longitudinaler (innere Oberfläche) als auch in transversaler Richtung (Grenzschichtdicke) hängen die Haftung zwischen den Phasen und damit entscheidend die makroskopischen Eigenschaften der Polymermischung ab /8/.

Durch Zugabe des Haftvermittlers zu einem binären System entsteht ein ternäres System. Die thermodynamischen Bedingungen für die Verträglichkeit und Mischbarkeit und das Phasenverhalten eines ternären Systems ändern sich im Vergleich zum binären. Die Morphologie der Mischungen, insbesondere die Dispersität, wird stark beeinflusst und damit der Eigenschaftsverlauf der Polymermischungen und Haftvermittler.

Der Haftvermittler ist in dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten System PE/EPM/PP als separate Phase nicht nachweisbar.

2.3 Morphologie von Polyolefinmischungen und ihre Charakterisierung

2.3.1 Morphologie als Ergebnis des Verarbeitungsprozesses

Polyethylen und Polypropylen werden durch physikalisches Mischen, d. h. mechanisches Mischen der reinen Polymeren im schmelzflüssigen Zustand, zu Blends verarbeitet. Je nach den Volumenanteilen der Phasen, den Herstellungsbedingungen und der Zugabe von Additiven entstehen Kombinationen mit sehr unterschiedlichen Morphologien.

Als Morphologie der Polymere bzw. Polymerkombinationen soll nach /23/ ein Begriff zur Bezeichnung einer übermolekularen Heterogenität (in Dimensionen von Nanometern und höher) verstanden werden, die im Elektronen- und Lichtmikroskop auflösbar ist.

PE und PP bauen in der Mischung zwei Phasen auf. In Abhängigkeit von den Volumenanteilen der Phasen bildet PP die Matrix und PE die disperse Phase (bis ca. 60 Prozent PE). Bei ca. 60 Prozent PE in der Mischung erfolgt die Phaseninversion, PE wird zur Matrix und PP zur dispersen Phase. Bei Volumenanteilen von ca. 40 bis 60 Prozent PE kommt es zur Ausbildung von grobdispersen PE-Phasenbereichen und einer wesentlich feiner verteilten PE-Komponente, die mit dem PP ein kokontinuierliches Netzwerk bildet /24,25/. Es entsteht eine lamellare Primärstruktur und

eine sphärolithische Sekundärstruktur. Die PE-Phase wird charakterisiert durch kurze dicke Lamellen, während die PP-Phase lange dünne Lamellen zeigt /24/.

Die Größe der dispergierten Partikel liegt zwischen 0,1 und 20 μm /26-28/. Durch Zugabe des Haftvermittlers verkleinert sich die Teilchengröße beider Mischungspartner /29/ (vgl. Kap. 4.1.2.2.).

Das technisch interessante Einsatzverhältnis dieser Mischungen liegt im Bereich von ca. 40 bis 60 Prozent PE bei Zugabe von 5 Prozent Haftvermittler. Unter diesen Bedingungen kommt dem Verarbeitungsprozess bei der Ausbildung der Morphologie mit erwünschten technologischen Eigenschaften eine besondere Bedeutung zu.

Die wichtigsten Einflussparameter auf die aus dem Verarbeitungsprozess resultierende Morphologie sind die:

- Masstemperatur
- Verarbeitungsdauer
- Scherung
- Verarbeitungsrezeptur (Stabilisatoren, Haftvermittler).

Das Verarbeitungsgebiet zur Erzielung einer eigenschaftsoptimierten Morphologie (hohe Zähigkeit bei gleichzeitig ausgewogenen Steifigkeits- und Festigkeitseigenschaften) ist bei diesem System begrenzt (vgl. Kap. 3.1.).

2.3.2 Ausbildung von Phasengrenzschichten

Obwohl die meisten Polymerkombinationen aus morphologischer Sicht Mehrphasensysteme sind (vgl. Kap. 2.1. und 4.1.2.), treten an den Phasengrenzflächen bestimmte Wechselwirkungen physikalisch-chemischer Natur auf.

Dieser Bereich der Ankopplung der einzelnen Phasen wird als Phasengrenzschicht bezeichnet und ist durch die Wechselwirkungen zwischen den molekularen und/oder übermolekularen Strukturen unterschiedlicher Polymere in einer Mischung charakterisiert.

Aus der Literatur /30-32/ ergeben sich folgende Aussagen zur Phasengrenzschicht zwischen unverträglichen Polymeren:

- Auch bei nichtmischbaren Polymeren existiert eine gegenseitige Durchdringung von Kettensegmenten der einzelnen Komponenten in einer sehr dünnen Schicht (Ausdehnung in der Größenordnung 5 nm).
- Die Grenzschicht ist eine Mischung mit inhomogener Zusammensetzung; die Konzentration der Komponenten ist tiefenabhängig.
- Die Dicke der Phasengrenzschicht ist abhängig von der Temperatur.

Das von Lipatov /33, 34/ vorgestellte Strukturmodell für die Kontaktregionen zwischen thermodynamisch unverträglichen Polymeren lässt sich auf die PE/PP-Mischungen übertragen. Danach werden zwei Grenzschichten durch die Grenzfläche getrennt. Die Grenzschichten sind durch strukturelle Unterschiede (z. B. in der Kettenkonformation) zum Ausgangspolymeren und durch eine konstante chemische Zusammensetzung charakterisiert. In der Kontaktzone zwischen zwei unverträglichen Polymeren kommt es oberhalb der Schmelztemperatur zur Interdiffusion der Polymermole-

küle /35-37/. Das Ergebnis ist keine exakte Grenzfläche, sondern eine Grenzschicht, deren Dicke von der Natur der Polymere bestimmt wird, aber auch durch die Anwesenheit eines Haftvermittlers, der mit beiden Polymeren verträglich ist, beeinflusst wird.

Helfand und Tagami /38/ entwickelten eine Theorie zur Beschreibung der Grenzschichtdicke nichtmischbarer Systeme. Danach lässt sich die Grenzschichtdicke für die PE/PP-Mischungen nach Gl. (5) ermitteln:

$$d_{\infty} = \frac{2b}{\sqrt{6\chi_{PE/PP}}} \quad (5)$$

mit: b effektive Bindungslänge des statistischen Segments = 0,5 bis 0,7 nm /19/
 $\chi_{PE/PP}$ 0,011 in der Schmelze

Die errechnete Grenzschichtdicke für die PE/PP-Mischungen ohne Haftvermittler in der Schmelze beträgt ca. 5,4 nm und stimmt mit den Ergebnissen aus der Literatur /19, 30-32/ überein.

Die Abb. 2.4 zeigt eine schematische Darstellung der Molekularstruktur der Grenzschicht in der Schmelze.

In /39/ wurde mit Hilfe der Methode der Molekulardynamik die energetisch günstigste Grenzschicht-Konformation auf molekularer Ebene im Festkörper berechnet. Bezogen auf die Grenzschicht im PE/PP-System wurden dazu drei verschiedene Kombinationen modelliert: amorph-amorph, amorph-kristallin, kristallin-kristallin. Für die kristallin-kristallin Kombination als energetisch günstigste Grenzschicht-Konformation wurde eine Grenzschichtdicke von 3 nm berechnet. Der Haupteffekt besteht darin, dass in der Grenzschicht die orthorhombische Kristallstruktur des PE in die monokline umgewandelt wird.

Eine wesentliche Rolle für die Dicke der Grenzschicht spielen intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Polymeren im Phasengrenzbereich, bedingt durch die chemische Verwandtschaft bzw. die Polarität der Komponenten /40/.

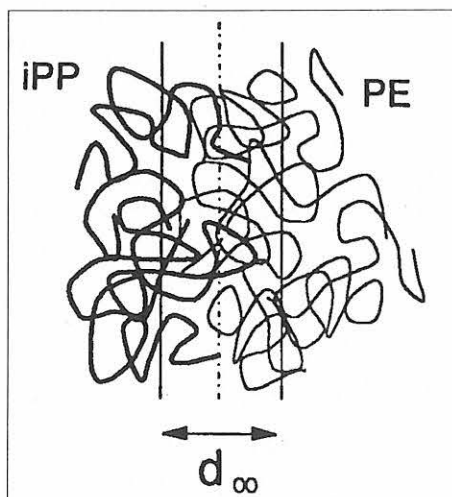


Abb. 2.4
 Schematische Darstellung der Molekularstruktur der PE-PP Grenzschicht in der Schmelze;
 ---- Grenzfläche zwischen PE und PP
 — Begrenzungsflächen für die gegenseitige Durchdringung von Kettensegmenten der einzelnen Komponente (Grenzschicht)

Bei den PE/PP-Mischungen mit Haftvermittler (EPM-Copolymer) wird eine breitere Grenzschicht zu erwarten sein. Der Haftvermittler lagert sich in der Phasengrenzfläche PE/PP an. Aufgrund der chemischen Verwandtschaft koppeln die CH_2 -Gruppen an das PE und die CH_3 -Gruppen an das PP. Die durch die Anwesenheit des Haftvermittlers zu erwartende breitere Phasengrenzschicht hat einen wesentlichen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften der Mischungen (vgl. Kap. 4.2.2.1. und 4.2.2.2.).

Für die weitere Diskussion soll unter Phasengrenzschicht der Bereich der Mischung verstanden werden, in dem Wechselwirkungen physikalisch-chemischer Art zwischen PE- und PP-Phase auftreten. Es wird davon ausgegangen, dass aufgrund des chemischen Aufbaus des Haftvermittlers (Copolymer) sich dieser bevorzugt an die PE/PP-Phasengrenzbereiche anlagert und diese vergrößert. Ausgeschlossen werden kann nicht, dass aufgrund des Kristallisationsprozesses der Haftvermittler innerhalb einer Phase eingeschlossen wird.

2.3.3 Temperaturabhängiges Relaxationsverhalten

Die Untersuchung des Relaxationsverhaltens von Polyolefinmischungen erlaubt es, neben der Aufklärung der molekularen Relaxationsprozesse, Rückschlüsse auf die Verträglichkeit (vgl. Kap. 2.2) der Ausgangskomponenten zu ziehen. Ferner beeinflussen molekulare Bewegungsmechanismen die mechanischen Eigenschaften als Funktion der Temperatur. Die molekularen Relaxationsspektren, charakterisiert durch den mechanischen Verlustfaktor $\tan \delta$, weisen in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene Maxima auf /41/.

Das γ -Maximum des Verlustfaktors wird beim PE als Glasübergang bezeichnet und liegt unterhalb -100°C . Bei diesem Temperaturbereich setzen kooperative Bewegungen von Molekülsegmenten in den amorphen Bereichen ein. In und oberhalb des Glasübergangs sinken Festigkeit und Modul, während die Kerbschlagzähigkeit ansteigt.

Das β -Maximum des Verlustfaktors charakterisiert den Erweichungsbereich der durch Verzweigungen stark gestörten amorphen Bereiche. Bei teilkristallinen Polymeren, wie PE und PP, ist dieser Bereich nicht immer sehr deutlich ausgeprägt und ist für PE kurz unterhalb 0°C zu erwarten /42/.

Das α -Maximum des Verlustfaktors beschreibt die Bewegungsvorgänge der Moleküle in den Kristalliten. Für PE liegt der Schwerpunkt des α -Maximums bei ca. 100°C /43/.

Die aus thermodynamischer Sicht vorgenommene Einteilung der Polymerkombinationen /9, 44, 45/ in:

- verträgliche
- teilverträgliche
- unverträgliche Systeme

lässt sich aus Relaxationsspektren ablesen.

Bei verträglichen Systemen stellt sich in der Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors eine einheitliche Glas-temperatur ein, die zwischen den Glas-temperaturen der Ausgangskomponenten liegt. Es kann angenommen werden, dass die Vermischung im molekularen Bereich erfolgt, so dass ein einphasiges System vorliegt. Die mechanischen Eigenschaften solcher Systeme ordnen sich zwischen denen der Ausgangskomponenten ein (Mischungsregel, vgl. Kap. 2.1.).

Bei unverträglichen Systemen (wie den PE/PP-Mischungen) treten unabhängig voneinander zwei Temperaturbereiche mit starker Änderung der Segmentbeweglichkeit auf – die Hauptrelaxationsgebiete, die dem Glasübergang der einzelnen Komponenten zuzuordnen sind. Diese Systeme sind mehrphasig. Festigkeit, Dehnung, Modul, Kerbschlagzähigkeit sowie die bruchmechanischen Werkstoffkenngrößen lassen sich nicht mehr mit der Mischungsregel (vgl. Kap. 2.1.) beschreiben.

Teilverträgliche Systeme liegen dann vor, wenn im Relaxationsspektrum zwei Glastemperaturen zu erkennen sind, die im Gegensatz zu den unverträglichen Systemen zueinander verschoben sind. Sie zeigen eine mehrphasige Struktur, wobei sich Mikrobereiche ausbilden, in denen nur jeweils eine Komponente enthalten ist. Die Eigenschaften der einzelnen Komponenten verändern sich in der Mischung.

Untersuchungen zum mechanischen Relaxationsverhalten von PE/PP-Mischungen beschreiben somit molekulare Umwandlungsprozesse mit relativ hoher Empfindlichkeit und charakterisieren die Mehrphasigkeit dieses Systems.

2.3.4 Morphologieparameter

Zur Beschreibung der Polymorphologie sollen solche Kenngrößen der geometrischen, physikalischen und chemischen Struktur ausgewählt werden, die die Morphologie reproduzierbar charakterisieren und das makroskopische Verhalten des Polymeren eindeutig bestimmen.

Aus Untersuchungen zum Verformungsverhalten von heterogenen Werkstoffen haben sich folgende Parameter als geeignet erwiesen /23, 46-48/:

- Volumenanteil der Phasen
- Gestalt, Größe, Größenverteilung der Phasen
- Verteilung (gegenseitige Anordnung) und Orientierung der Phasen in der Matrix, beschrieben durch:
 - mittlere freie Weglänge der dispers eingelagerten Phase
 - spezifische Oberfläche einer dispers eingelagerten Phase.
- Innere Struktur der Phasen, wie:
 - chemische Struktur der Makromoleküle und daraus resultierende intra- und intermolekulare Wechselwirkungen
 - mittlere Molmasse und Molmassenverteilung
 - Art, Anzahl und Größe von Kettenverzweigungen und -vernetzungen (Vernetzungsgrad)
 - Segment- bzw. Molekülorientierung
 - Pfropfdichte bei Pfropfpolymeren und -copolymeren
 - Ordnungszustand.
- Wechselwirkungen zwischen den Phasen
 - Aufbau von Phasengrenzschichten (während des Erstarrungsprozesses)
 - Wechselwirkungen während der Verformung (während des Deformations- und Bruchprozesses).

Einerseits verfügt man durch die gezielte Variation der Morphologie über eine entscheidende Möglichkeit zur Beeinflussung der makroskopischen Eigenschaften polymerer

Festkörper bei vorgegebener chemischer Struktur der Makromoleküle. Andererseits ist mit der Veränderung eines Morphologieparameters oft auch die Veränderung zahlreicher Eigenschaften verbunden, so dass es außerordentlich schwierig ist, den Einfluss eines bestimmten Morphologieparameters auf die entsprechende Eigenschaft abzutrennen.

Für die Analyse allgemeiner Morphologie-Eigenschafts-Beziehungen und zur Aufklärung der Zähigkeitsbestimmenden Deformations- und Bruchmechanismen der PE/PP-Mischungen wurden folgende ausgewählte Morphologieparameter genutzt, die bei vorgegebener chemischer Struktur der Mischungskomponenten die Morphologie der Mischungen und damit auch ihr makroskopisches Verhalten beeinflussen:

- Volumenanteile der Phasen
- Teilchendurchmesser der eingelagerten Phase
- spezifische Phasengrenzfläche.

Der Einfluss dieser Morphologieparameter auf das Zähigkeitsverhalten von PE/PP-Mischungen wird in Kapitel 2.4. vorgestellt.

2.4 Einfluss ausgewählter Morphologieparameter auf das Zähigkeitsverhalten von PE/PP-Mischungen

Der Typ des gewählten Polypropylens bzw. Polyethylens, charakterisiert durch die Taktizität bei PP und die mittlere Molmasse bzw. Molmassenverteilung, sowie die Zugabe eines speziellen Haftvermittler-Typs (z. B. EPM-Copolymer) beeinflussen das Zähigkeitsverhalten von PE/PP-Mischungen in entscheidender Weise /49/.

Ferner beeinflussen die physikalisch-chemischen Wechselwirkungen an den Phasengrenzflächen, verstärkt durch die Zugabe eines Haftvermittlers, die Ausbildung einer Phasengrenzschicht und damit die Zähigkeitseigenschaften dieser Mischungen.

Durch Mischen von preisgünstigen Thermoplasten mit Haftvermittlern werden Produkte mit hohen Zähigkeiten erreicht, die durchaus mit Copolymerisaten oder mit elastomer-modifizierten Thermoplasten vergleichbar sind /49/. Nachteilig für die Rohstoffhersteller ist, dass die Copolymerisation oder Elastomermodifizierung zu den unterschiedlichsten Spezifikationen führt, was mit der Herstellungstechnologie durch Mischen vermieden werden könnte /50/.

Die mechanischen Eigenschaften der PE/PP-Mischungen ohne Haftvermittlerzusatz folgen im wesentlichen der Mischungsregel /26, 51-57/. Ausgenommen sind die Verläufe der Bruchdehnung und der Kerbschlagzähigkeit, die eine positive Abweichung von der Mischungsregel aufweisen /51, 58, 59/. Der Einfluss der Morphologie auf die mechanischen Eigenschaften ist im System PE/PP ohne Haftvermittler nicht sehr ausgeprägt /26/.

Zum Einfluss der Morphologie auf das Zähigkeitsverhalten von PE/PP-Mischungen bei Zugabe eines Haftvermittlers wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt /54, 58-65/. Die Kombination von Komponenten mit unterschiedlichen Molmassen und die Volumenanteile der einzelnen Phasen steuern die Morphologie des PE/PP-Systems dahingehend, dass bei einer hohen Zähigkeit die Festigkeit und Steifigkeit auf hohem Niveau gehalten werden können

/66,67/. Die in der Literatur beschriebene Beobachtung einer Verkleinerung der Phasenbereiche bei Zugabe von HDPE und EPM-Copolymer kann mit dem daraus resultierenden veränderten viskoelastischen Verhalten des PP in der Schmelze erklärt werden /63,68/. Damit erhöht sich der Anteil der Phasengrenzflächen. In /68/ wird bestätigt, dass die Kristallinität von PE in der Mischung reduziert wird, während die von PP relativ konstant bleibt.

In /49, 63/ werden Mischungen vorgestellt, die morphologisch durch eine breite Teilchengrößenverteilung bzw. bimodale Verteilungen der Teilchengröße charakterisiert sind. Der Haftvermittler verbessert dabei einerseits den Dispersionsgrad und ermöglicht andererseits die bessere Verteilung der dispersen Phase. Der mittlere Teilchendurchmesser und der mittlere Teilchenabstand sowie die Dicke der Phasengrenzschicht spielen dabei eine wesentliche Rolle. Die sich ausbildende Morphologie wirkt zähigkeitsfördernd.

Untersuchungen der Bruchflächenmorphologien von PE/EPM/PP-Mischungen ergeben, dass die Zugabe von EPM zu einer Homogenisierung des Werkstoffes führt. Das Bruchverhalten wechselt von spröde zu zäh. EPM tritt als Emulgator auf, der die Adhäsion zwischen der dispersen PE-Phase und PP verbessert /64/.

3 Experimentelles

3.1 Charakterisierung der Mischungskomponenten, Verarbeitung und Prüfkörperherstellung

Als Ausgangskomponenten der Mischungen wurden handelsübliche Produkte der Fa. Hoechst verwendet. HDPE (Hostalen GM 5050) und PP (PPH 4150) lagen in Form von

Eigenschaft	Dimension	HDPE GM 5050	PP PPH 4150	Prüfmethode
Dichte bei 23 °C	g/cm ³	0,943	0,902	ISO 1183 DIN 53479 Verfahren A
Molmasse	g/mol		215 000	480 000
Kristallit- schmelztem- peratur	°C	128-133	165	DIN 53736 Polarisations- mikroskop
Schmelzindex MFR 190/5	g/10min	0,40	0,60	ISO 527 DIN 53735
Zug-E-Modul	N/mm ²	750	1200	ISO 527 DIN 53457
Spannung an der Streck- grenze	N/mm ²	21	31	ISO 527 DIN 53455 50 mm/min

Tabelle 3.1
Charakterisierung der Ausgangskomponenten

Die Affinität von PE ist höher als die von PP zum EPM, was mit dem Vorhandensein von sphärischen PP-Domänen bei der EPM/PP-Mischung erklärt wird. In EPM/PE-Mischungen existiert keine disperse Phase /64/.

In /26/ wird das Zähigkeitsverhalten von PE/PP-Mischungen mit und ohne Haftvermittler (EPM-Copolymer) beschrieben. Es wird festgestellt, dass durch die Zugabe geringer EPM-Gehalte die Morphologie und die Bruchmechanismen bereits wesentlich modifiziert werden. Daraus wird gefolgert, dass die Morphologie und die Bruchmechanismen der Mischung abhängen von:

- der Beschaffenheit der Matrix (PE oder PP)
- der volumenmäßigen Zusammensetzung der Mischung
- der chemischen Struktur und der Molmasse des EPM-Copolymers.

Das EPM-Copolymer kann in diesem System als Verträglichkeitsvermittler angesehen werden, der die Adhäsion zwischen disperser PE-Phase und PP-Matrix erhöht. Aufgrund dieser Beobachtungen wird davon ausgegangen, dass ein bestimmter Anteil an EPM-Molekülen in die amorphe Phase des PE und des PP „eindringt“.

Granulat vor. Es sind Werkstoffe für mechanisch stark beanspruchte Teile. Die Verarbeitung beider Grundkomponenten kann durch Extrusion und Spritzguss bei Verarbeitungstemperaturen von 140 bis 300 °C erfolgen. Angaben zur Charakterisierung der Produkte sind *Tabelle 3.1* zu entnehmen.

Als Haftvermittler wurde ein EPM-Kautschuk der Fa. Exxon eingesetzt. Exxelor PE 808 ist ein spezielles Copolymer für PE/PP-Mischungen und liegt ebenfalls als Granulat vor. Die maximale Verarbeitungstemperatur des Haftvermittlers beträgt 300 °C. Allen Mischungen wurde ein Thermostabilisator der Fa. Constab Polymerchemie GmbH&Co zugegeben. Der Stabilisator ST. 3003 1d dient zur Stabilisierung von Standard-Polyolefinen und Recyclaten und kann bei Verarbeitungstemperaturen bis maximal 300 °C eingesetzt werden. PE und PP wurden unter Zugabe eines Stabilisators (Versuchsreihe 1) und des zusätzlichen Haftvermittlers HV (Versuchsreihe 2) im Einschneckenextruder KME 30–35D der Fa. KRAUSS MAFFEI in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen gemischt /50/. Die Rezeptur der einzelnen Mischungen ist *Tabelle 3.2* zu entnehmen.

Das von Hand vorgemischte Material wurde unter folgenden Bedingungen extrudiert:

Einzugszone: $T_E = 190 \text{ °C}$

Umwandlungszone: $T_U = 200 \text{ °C}$

Ausstoßzone: $T_A = 210 \text{ °C}$

Düsendurchmesser: $d = 5,5 \text{ mm}$

Schneckendrehzahl: $n = 40 \text{ U/min}$

Die sich daran anschließende Kühlstrecke diente zur gleichmäßig schnellen Abkühlung der Stränge mit einem Durchmesser von ca. 5 mm, die im Granulator wieder zerkleinert wurden.

Tabelle 3.2
Rezeptur der Polymermischungen

Versuchsreihe 1			Versuchsreihe 2		
PE/PP [%/%]	Stabilisator [%]		PE/PP [%/%]	HV [%]	Stabilisator [%]
95/ 5	0,5	(= 99,5% der Mischung)	95/ 5	5	0,5
			(= 94,5% der Mischung)		
90/10	0,5		90/10	5	0,5
85/15	0,5		85/15	5	0,5
80/20	0,5		80/20	5	0
70/30	0,5		70/30	5	0,5
60/40	0,5		60/40	5	0,5
50/50	0,5		50/50	5	0,5
40/60	0,5		40/60	5	0,5
30/70	0,5		30/70	5	0,5
20/80	0,5		20/80	5	0,5
15/85	0,5		15/85	5	0,5
10/90	0,5		10/90	5	0,5
5/95	0,5		5/95	5	0,5

Die so hergestellten Granulate wurden im Spritzgussverfahren mit der Spritzgießmaschine ES 200/50HL der Fa. Engel bei einer Zylindertemperatur von 250 °C und einer Kühlrate von 60 K/min zu Normprüfstäben ISO/DIS 3167 Typ A verarbeitet.

3.2 Auswahl und Beschreibung der Messmethoden und -bedingungen

Neben der Analyse allgemeiner Morphologie-Eigenschafts-Beziehungen ist, entsprechend der Zielstellung, die Aufklärung der zähigkeitsbestimmenden Deformations- und Bruchmechanismen der PE/PP-Mischungen Zentralpunkt der vorliegenden Arbeit. Folgende Untersuchungsmethoden kamen zur Anwendung:

Zur Ermittlung geeigneter Verarbeitungsbedingungen von PE/PP-Mischungen und zur Beurteilung des Fließverhaltens dieser Mischungen kamen **rheologische Messmethoden** zur Anwendung.

Der **Schmelzindex** wurde nach ISO 1 133 am Schmelzindex-Prüfgerät der Fa. Karl Frank GmbH bei einer Gewichtsbelastung von 5 kg und einer Prüftemperatur von 190 °C ermittelt.

Das **Fließverhalten** der PE/PP-Mischungen, charakterisiert durch die Scherviskosität, wurde am Hochdruckkapillar-rheometer der Fa. Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH nach DIN 54 811 bestimmt. Die Messtemperatur betrug 190 °C und die Aufschmelzzeit 4 min analog zur Schmelzindexprüfung. Der Stopfdruck hatte bei allen Messungen den Wert von 2×10^6 Pa.

Mittels **Dynamischer Differenz-Kalorimetrie (DDK)** wurden die substanzspezifischen Kristallisations- bzw. Schmelz-

temperaturen und Schmelzwärmen für PE/PP-Mischungen bestimmt. Sie liefern Angaben zum Kristallinitätsgrad und Aussagen zur **Verträglichkeit** der Mischungen.

Die Messungen erfolgten am DSC 220C der Fa. Seiko, Japan, nach DIN 53 765 im Wärmeflussprinzip. Diese Methode gewährleistet durch Messung der Temperaturdifferenz an einer definierten Wärmeleitstrecke zwischen Probe und Referenzsubstanz die quantitative Erfassung der Wärmestromdifferenz.

Zu den Methoden, die in ihrem Auflösungsvermögen morphologische Veränderungen im molekularen und übermolekularen Bereich erfassen können, zählen die **Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (REM und TEM)** sowie die **Rasterkraftmikroskopie (AFM)**.

REM-, TEM- und AFM-Aufnahmen dienen der direkten Abbildung der Morphologie der Ausgangsmaterialien der Mischungen sowie von Deformations- und Bruchstrukturen.

REM-Untersuchungen erfolgten an Oberflächen und Bruchflächen der Prüfkörper mit einem SEM 515 der Fa. Philips im Topographiekontrast. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit wurden die Flächen mit Gold besputtert. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV.

Für die **TEM-Untersuchungen** wurden ca. 100 nm dicke Ultradünnschnitte von mit Rutheniumtetroxid kontrastierten Proben aus der Kernzone von Spritzgussstäben bei Raumtemperatur hergestellt /69/. Die Aufnahmen wurden mit dem Elektronenmikroskop EM 902A der Fa. Zeiss bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV angefertigt.

AFM-Messungen wurden an einem Nanoscope III der Fa. Digital Instruments, Inc., Santa Barbara, im Tapping Mode durchgeführt. Die verwendeten Si-Cantilever (Spitzen in V-Form) zum Abtasten der Probe hatten eine Federkonstante von 17 bis 64 N/m und eine Resonanzfrequenz von 240 bis 400 Hz. Die vertikale Vibrationsamplitude betrug 20 bis 30 µm.

Die dynamische Kraftmikroskopie (Tapping-Mode, TMAFM) ist besonders für weiche Polymeroberflächen geeignet. Dabei wird die Spitze über der Probe in Schwingungen versetzt und die Änderung der Amplitude bei periodischem Abtasten der Polymeroberfläche gemessen. Vorteil dieser Technik ist die Minimierung der Schubkräfte durch den nur periodischen Kontakt zur Probe (Abb. 3.1).

Die Regelelektronik versucht, die Vibrationsamplitude, die vom mittleren Abstand Spitze/Probe abhängt, konstant zu halten. Daraus ergibt sich eine Steuerspannung für das piezoelektrische Stillelement senkrecht zur Probenoberfläche (z-Piezo), die in der Bildverarbeitung als vertikales Höhensignal (Topographie) geschrieben wird. Die immer vorhandene Fehlregelung der Amplitude lässt sich als Bild schreiben, das kontrastreich die Oberflächenstrukturen kantenerstärkt wiedergibt. Die Wiederholfrequenz der horizontalen Abtastung betrug 0,5 bis 2 Hz, die Messungen wurden unter Normalbedingungen durchgeführt.

AFM-Untersuchungen erfolgten an PE/PP-Filmen und an kryogen angeschnittenen und geätzten PE/PP-Klötzchen aus Spritzgussstäben.

Die Herstellung der Filme erfolgte durch Lösen der Polymere in Xylol (0,1%ige Lösung) bei einer Temperatur von 135 °C.

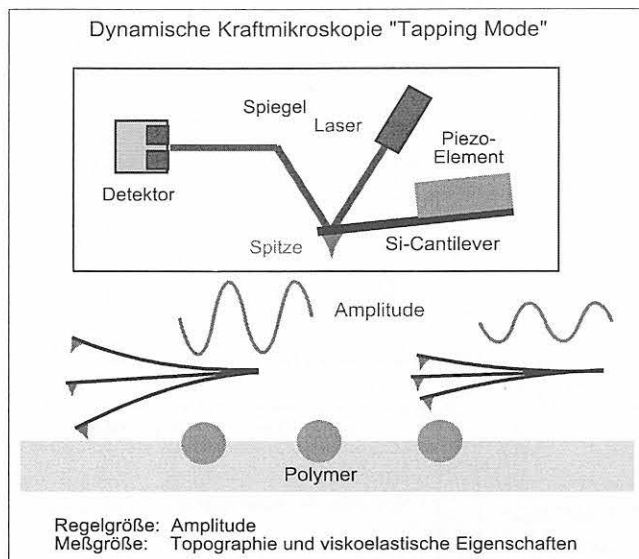


Abb. 3.1
AFM-Untersuchungen: Tapping-Mode-Technik /39/

Anschließend wurde die Lösung auf einen Objektträger getropft und bei Raumtemperatur abgedampft /70/. Es entstand ein glatter dünner Film. Vor den AFM-Messungen wurden die Filme zunächst lichtmikroskopisch analysiert. Proben mit glatten Oberflächen wurden ausgewählt und mit der Glasplatte im AFM installiert /39/.

Die PE/PP-Klötzchen-Proben wurden aus Spritzgussstäben entnommen, bei $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Diamantmesser angeschnitten und in einer Lösung aus 1,3 Gew.-% Kaliumpermanganat, 32,9 Gew.-% konzentrierter Phosphorsäure und 65,8 Gew.-% konzentrierter Schwefelsäure 18 Stunden gelagert. Anschließend wurden die Proben mehrmals nacheinander mit destilliertem Wasser, Wasserstoffperoxid und Aceton gespült /71/. Mit dieser Probenpräparation wurde eine Methode angewandt, die eine sehr glatte Oberfläche (Voraussetzung für Untersuchungen im AFM) erzeugte und die Feinstruktur der PE/PP-Stäbe im AFM sichtbar machen konnte.

Die REM- und TEM-Aufnahmen dienen der Morphologieanalyse sowie der Aufklärung grundlegender Zähigkeitsmechanismen. Die Teilchengröße und der Teilchenabstand der eingelagerten Phase sowie die spezifische Phasengrenzfläche wurden mit einem Bildanalyseprogramm „Global Lab Image“ bestimmt /72/.

Die Bestimmung des Relaxationsverhaltens im Torsionschwingversuch ist eine Untersuchungsmethode, deren Messeffekte mit Veränderungen im molekularen Bereich interpretiert werden können.

Die Messungen zum temperaturabhängigen Relaxationsverhalten wurden an einem automatischen Torsionspendelsystem ATM 3 der Fa. Myrenne GmbH im Temperaturbereich von -180 bis $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Die Messfrequenz betrug 1 Hz . Da die Probendicke maximal 1 mm aufweisen darf, mussten entsprechend dünne Prüfkörper aus den Spritzgussstäben hergestellt werden.

Der Elastizitätsmodul (E-Modul) ist eine über die Morphologie der Probe integrierende Kenngröße. Bei Polymerkombinationen wird der E-Modul in starkem Maße von übermolekularen Morphologieparametern beeinflusst. Er liefert

Aussagen über das linear viskoelastische Verformungsverhalten. Die Bestimmung des statischen E-Moduls im Zugversuch nach DIN 53 457 erfolgte bei Raumtemperatur und einer Traversengeschwindigkeit von $1,15\text{ mm/min}$ an der Festigkeitsprüfanlage *Zwick 1464*. Die Dehnungsmessung wurde mit einem induktiven Wegaufnehmer Typ 7854 der Fa. Zwick realisiert. Der E-Modul wurde am Vielzweckprobekörper ISO/DIS 3167 ermittelt.

Zur Ermittlung des nichtlinearen Spannungs-Dehnungsverhaltens von PE/PP-Mischungen wurden Zugversuche nach DIN 53 455 an der Festigkeitsprüfanlage *Zwick 1464* bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Traversengeschwindigkeit betrug 50 mm/min . Prüfkörper nach ISO/DIS 3167 kamen zur Anwendung. Alle charakteristischen Eigenschaftskennwerte wurden bestimmt.

Der Biegeversuch nach DIN 53 452 diente der Bestimmung von Festigkeitskennwerten bei Biegebeanspruchung an Dreipunkt-Biegeproben. Im Prüfkörper treten somit Zug-, Druck- und Schubspannungen auf, wobei der Schubspannungseinfluss durch die Wahl eines genügend großen Verhältnisses von Stützweite zur Dicke der Probe klein gehalten wurde. Die Traversengeschwindigkeit betrug beim Biegeversuch an der *Zwick 1464* 5 mm/min . Ermittelt wurde die Biegespannung bei 3,5 Prozent Randfaserdehnung. Die Kennwerte aus dem Zugversuch sind durch mindestens fünf Proben und aus dem Biegeversuch durch mindestens zehn Proben statistisch abgesichert.

Zur Charakterisierung des Zähigkeitsverhaltens der PE/PP-Mischungen bei schlagartiger Beanspruchung wurde die Charpy-Schlagzähigkeit ungekerbter Probekörper nach ISO 179/1eU und die Charpy-Kerb-Schlagzähigkeit gekerbter Probekörper (V-Kerb) nach ISO 179/1eA am Pendelschlagwerk PSW 4 ermittelt. Die Auftreffgeschwindigkeit des Pendelhammers betrug ca. $2,9\text{ m/s}$.

Zum Einsatz kamen Probekörper mit den Abmessungen $80\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ bei einer Stützweite von 62 mm . Die Kennwerte sind durch mindestens fünf Proben statistisch abgesichert.

Die so ermittelten Kennwerte setzen sich aus Kraft- und Verformungsanteil zusammen. Eine Trennung der elastischen und plastischen Anteile an der Verformung sowie eine Aufspaltung in die Teilprozesse Risseinleitung und Rissausbreitung kann mit konventionellen Messverfahren nicht vorgenommen werden /73/. Eine umfassende Zähigkeitscharakterisierung wird daher nur mit Hilfe bruchmechanischer Methoden gewährleistet.

In Abhängigkeit von der Probengeometrie, der Beanspruchungsgeschwindigkeit und der Prüftemperatur wurden deshalb bruchmechanische Kenngrößen ermittelt, die in ihrer Gesamtheit das Zähigkeitsverhalten des Werkstoffs beschreiben.

Zur Ermittlung bruchmechanischer Kennwerte von PE/PP-Mischungen unter dynamischer Beanspruchung wurde ein instrumentiertes Pendelschlagwerk PSW 4 nach DIN 51 222 mit 4 J Arbeitsinhalt bei maximaler Fallhöhe verwendet (Abb. 3.2). Dabei kamen Drei-Punkt-Biege-Proben in Anlehnung an ISO 179 zur Anwendung. Die Kerbeinbringung erfolgte mit einer pneumatischen Kerbeinbringvorrichtung an der Schmalseite der Probe bis zu einer Ausgangsrislänge von 2 mm . Die Stützweite betrug 40 mm , die Pendelhammergeschwindigkeit $1,5\text{ m/s}$ /74, 75/.

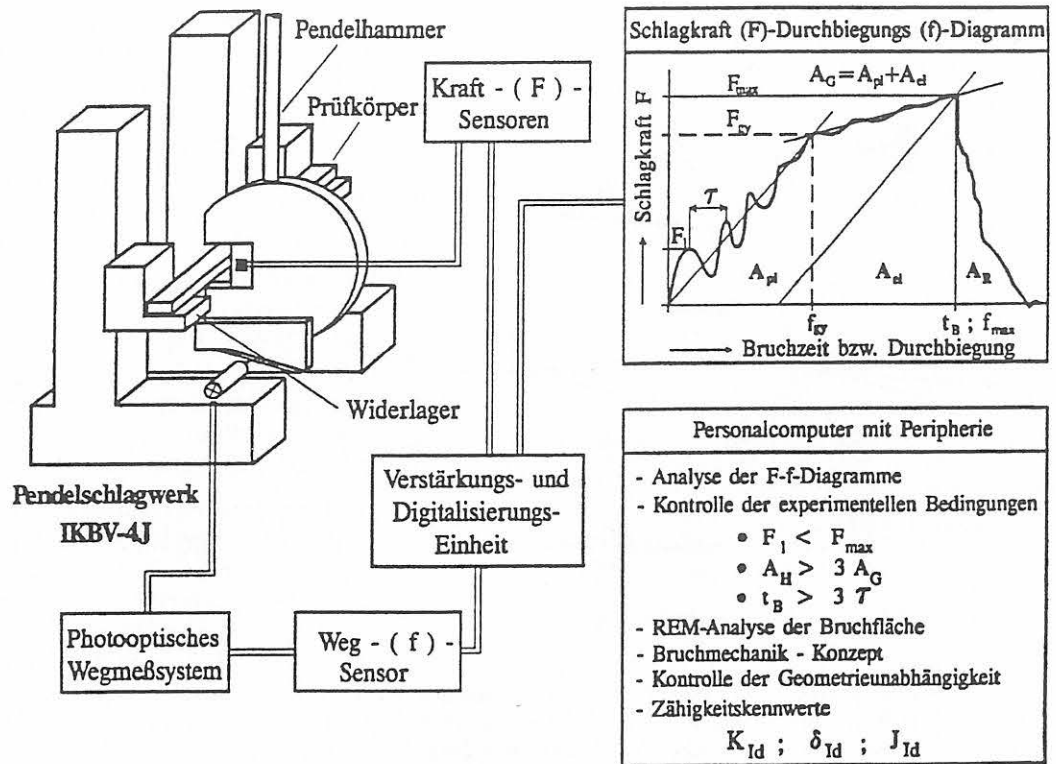


Abb. 3.2
Bruchmechanikmessplatz
zur instrumentierten
Kerbschlagbiegeprüfung

Die Abb. 3.2 zeigt die schematische Darstellung des Bruchmechanikmessplatzes zur Instrumentierten Kerbschlagbiegeprüfung.

Während des Versuchsablaufes wurden die Messgrößen Kraft, Durchbiegung und Zeit einzeln aufgezeichnet und das Kraft-Durchbiegungs-Verhalten der Proben registriert. Daraus ergibt sich die Möglichkeit der graphischen Darstellung folgender Zusammenhänge:

Direkte Messung und digitale Speicherung der Kraft
- Kraft-Zeit-Diagramme

Direkte Messung der Kraft und der Prüfkörperdurchbiegung
- Kraft-Durchbiegungs-Diagramme

Direkte Registrierung der Kraft und Berechnung der Durchbiegung
- Kraft-Durchbiegungs-Diagramme

Integration der Kraft - Durchbiegungs - Diagramme
- Verformungsenergie-Zeit bzw. Durchbiegungs-Diagramme

Diese Zusammenhänge sind Voraussetzung zur Auswertung und Bestimmung der Werkstoffkenngrößen zur Zähigkeitsbewertung unter Berücksichtigung bruchmechanischer Konzepte (J-Integral, kritische Rissöffnungsverschiebung).

Zur Ermittlung der Zähigkeit als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung wird die maximal mögliche Energieaufnahme eines Prüfkörpers zur Initiierung einer instabilen Rissausbreitung, d. h. zur Erzeugung eines vollständigen Bruchs des Prüfkörpers, erfasst /76/. Polyolefinmischungen zeichnen sich unter den gewählten Prüfbedingungen durch elastisch-plastisches Bruchverhalten aus. Eine Bewertung des Zähigkeitsverhaltens mit Konzepten der Fließbruchmechanik ist demnach erforderlich /73, 77/.

Die wichtigsten Konzepte der Fließbruchmechanik, das CTOD- (Crack Tip Opening Displacement) und das J-Inte-

gral-Konzept, ermöglichen die Ermittlung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte, wenn vor der Risspitze ausgedehnte Fließbereiche auftreten und somit der Radius der plastischen Zone nicht mehr klein ist im Verhältnis zur Risslänge und zu den Probenabmessungen /4/. Diese Konzepte gewährleisten eine Bewertung des Zähigkeitsverhaltens für Werkstoffe mit elastisch-plastischem Verformungsverhalten vor dem Eintreten des Bruches unter Einbeziehung der stabilen Rissausbreitung /78/.

Aus dem CTOD-Konzept resultiert die kritische Rissöffnungsverschiebung δ_{Id} bei instabiler Rissausbreitung (Gl. (6)) /79, 80/:

$$\delta_{Id} = \frac{1}{n} (W - a) \frac{4 f_{max}}{s} \quad (6)$$

Der Rotationsfaktor beträgt $n = 4$ /77, 79/. Die energetische Bewertung der Zähigkeit ist mit dem J-Integral-Konzept möglich.

Nach der Auswertemethode von Sumpter und Turner /81/ wird ein J-Integral als Gesamtbruchenergie der Probe ermittelt zu (Gl.(7)):

$$J_{Id} = \frac{1}{B(W - a)} \left[\eta_{el} \cdot A_{el} + \eta_{pl} \cdot A_{pl} \frac{(W - a_{eff})}{(W - a)} \right] \quad (7)$$

mit $\eta_{pl} = 2$ für $a/W > 0,2$.

Die Bestimmung von η_{el} aus dem linearen Teil des Kraft-Verformungs-Diagramms erfolgt nach Gl. (8):

$$\eta_{el} = 0,5 + 5,5 a / W - 5 (a / W)^2. \quad (8)$$

Die bisher beschriebenen Zähigkeitskennwerte charakterisieren den Beginn der instabilen Rissausbreitung.

Für Werkstoffe mit zähem Bruchverhalten werden Kennwerte als Widerstand gegen stabile Rissausbreitung ermittelt. Da

die mit Haftvermittler versehenen Polyolefinmischungen besonders ausgeprägte Rissverzögerungsenergien aufweisen, ist eine Analyse des stabilen Risswachstums mittels R-Kurven notwendig. Dabei wird der Zähigkeitsparameter (J-Integral oder Rissöffnungsverschiebung) als Funktion der Rissverlängerung aufgetragen. Aus einer solchen Darstellung lassen sich kritische Energien bzw. Rissöffnungskenngrößen ermitteln, die den Beginn der stabilen Risseinleitung charakterisieren, als auch Aussagen über die Energiedissipation bei stabiler Rissausbreitung zulassen /82/.

Bei den hochzähen PE/PP-Mischungen mit Haftvermittler reichte der Arbeitsinhalt des instrumentierten Pendelschlagwerkes nicht mehr aus, um Probenbruch zu erzeugen. Die Versuche wurden deshalb an einem instrumentierten Fallwerk der Fa. CEAST durchgeführt. Da die Probengeometrie beibehalten wurde, ist die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gegeben.

Ausgangspunkt für Zähigkeitskennwerte als Widerstand gegenüber stabiler Rissausbreitung ist ein begrenzter Energieeintrag in die Prüfkörper, der einen stabilen Riss initiiert /73, 83-85/.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Aufnahme dynamischer Risswiderstandskurven mit der Stopp-Block-Methode gearbeitet (Abb. 3.3) /86/. Dabei wird mit einer Durchbiegungsbegrenzung, wahlweise mittels Stahlbarrieren definierter Breitenabstufung oder einer Auffangvorrichtung für den Pendelhammer mit definiert einstellbarer Durchbiegung, der Energieeintrag in den Prüfkörper stufenweise variiert.

Da die Ermittlung dynamischer Risswiderstandskurven mit einem hohen experimentellen Aufwand verbunden ist, konnten nur ausgewählte Polyolefinmischungen untersucht werden. Die experimentellen Bedingungen wurden entsprechend der Prozedur zur Prüfung von Kunststoffen /88/ gewählt. Zur Aufnahme dynamischer Risswiderstandskurven unter Verwendung der Mehrprobentechnik wurden 20 identische Prüfkörper untersucht.

Weiterhin wurde das Bruchverhalten der Mischungen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Ermittlung bruchmechanischer Zähigkeitskennwerte als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung in Abhängigkeit von der Temperatur ermöglicht zu erkennen, wie die einzelnen Phasen der Mischung am Prozess der Energiedissipation beteiligt sind.

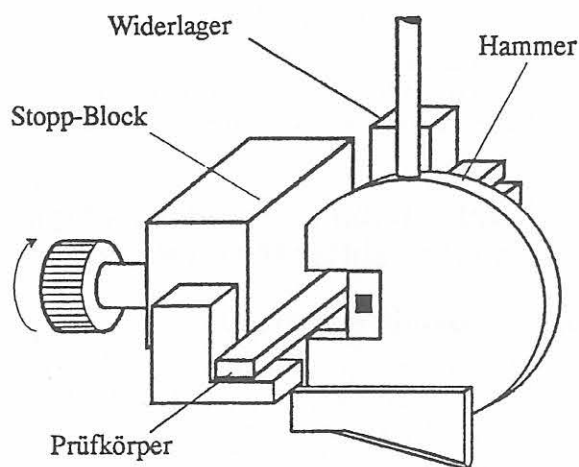


Abb. 3.3
Stopp-Block-Vorrichtung bei der instrumentierten Kerbschlagbiegeprüfung /87/

Eine weitere Methode, die in ihrer Empfindlichkeit Bruchprozesse im übermolekularen Bereich erfasst, ist die Schallemissionsanalyse (SEA). Sie erwies sich als ein wertvolles Prüfverfahren bei der Untersuchung des Deformationsverhaltens der Mischungen und lieferte wichtige Informationen über den Schädigungsverlauf und im Vergleich mit REM-Aufnahmen über die Zähigkeitsmechanismen.

Zur Schallemissionsanalyse wurde die Schallemissionskarte SEK 3243 des Fraunhofer-Instituts für Zerstörungsfreie Prüfung, Einrichtung für Akustische Diagnose und Qualitätssicherung (EADQ), Dresden, eingesetzt. Sie ist eine PC-Einsteckkarte zur einkanaligen Analyse kontinuierlicher und transientscher Schallemissionssignale im Frequenzbereich von 20 kHz bis 1 MHz.

Die Grundfunktion besteht in der Erfassung und Archivierung von Kenngrößen transienter SE-Signale. Kriterium für das Auftreten solcher Signale ist die Überschreitung eines einstellbaren Schwellwertes durch das Eingangssignal.

Das Ende des Signals wird durch Ausbleiben von Schwellwertüberschreitungen innerhalb einer wählbaren Zeitdauer bestimmt. Die Messbedingungen der SE-Prüfung sind in Tabelle 3.3 dargestellt.

Für die Untersuchungen wurden Prüfkörper nach ISO/DIS 3167 verwendet, die beidseitig im Mittenbereich mit einem Halbrundkerb ($r = 3$ mm) versehen waren.

Die SE-Messungen wurden während des Zugversuches bei einer vorher optimierten Traversengeschwindigkeit von 100 mm/min durchgeführt. Die Prüftemperatur betrug 23 °C.

Die gewählten Bedingungen ermöglichten einerseits die Wahl eines niedrigen Schwellwertes und gewährleisteten andererseits ein genügend hohes Prozessvolumen, in dem die Mechanismen ablaufen. Zur Auswertung bzw. Darstellung kamen als Merkmale der Schallemission die Schallemissionsrate und die kumulative Summe der Schallemissionsenergie sowie die mechanische Spannung in Abhängigkeit von der Versuchszeit. Aus der über die Zeit integrierten Schallemissionsrate resultiert die Summe der SE-Signale als Ausdruck für die Gesamtzahl der SE-Quellen. Die Summe der SE-Energie korreliert mit der Schallenergiefreisetzung aller registrierten SE-Quellen.

Tabelle 3.3
Messbedingungen der Schallemissionsanalyse

Messkomponenten/-parameter	Art/Einstellungen
SE-Aufnehmer	PAC-WD
Aufnehmerposition	nahe Kerb
Kopplung Aufnehmer – Probe	Vaseline und Federklemme
Verstärkung: (Vorverstärker)	60 dB
Frequenzfilter (im Vorverstärker)	HP 20 kHz
Schwellwerteinstellung	20 mV (26 dB re 1 μ V Vorverstärkereingang)
Nachtriggerzeit	100 μ s

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Verarbeitungsverhalten und morphologische Charakterisierung der PE/PP-Mischungen im festen Zustand

4.1.1 Einfluss der Konzentration auf das rheologische Verhalten der Mischungen

Das rheologische Verhalten der Polymermischungen in der Schmelze kann aus *Abb. 4.1* abgelesen werden. Die Abbildung zeigt die Viskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit für ausgewählte Mischungen mit und ohne Haftvermittler sowie die Ausgangsmaterialien.

Die Viskositätswerte der verschiedenen Mischungen liegen im Bereich der Werte der Ausgangsmaterialien. Mit den dazugehörigen Schergeschwindigkeiten beschreiben sie eine Geradenschar, durch die eine Ausgleichsgerade mit guter Näherung gelegt werden kann. Im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien ist der Einfluss des Mischungsverhältnisses und des Haftvermittlers auf die Viskosität gering.

Die Mischungen mit und ohne Haftvermittler können, unabhängig vom Mischungsverhältnis, unter gleichen Bedingungen verarbeitet werden wie die Ausgangsmaterialien. Bei bestimmten Mischungsverhältnissen kommt es während des Mischvorgangs zur Ausbildung einer feindispersen Morphologie /44/.

Die Schmelzviskosität bei einer Schergeschwindigkeit von $8,64 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ und der Schmelzindex der Mischungen in Abhängigkeit von der PE-Konzentration sind in *Abb. 4.2* und *Abb. 4.3* dargestellt.

Die Schmelzviskosität der PE/PP-Mischungen liegt bis ca. 20 Prozent PE zum Teil oberhalb der Schmelzviskosität des reinen PP. Bei ca. 20 Prozent PE in der Mischung ist ein Abfall der Schmelzviskositätswerte zu erkennen. Der Wert der 50PE/50PP-Mischung ohne Haftvermittler entspricht etwa dem Schmelzviskositätswert des reinen PE. Bei PE-

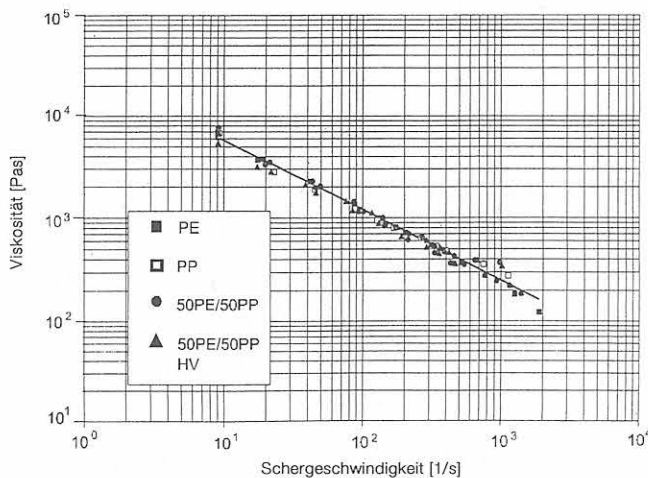


Abb. 4.1 Abhängigkeit der Viskosität der Ausgangsmaterialien und ausgewählter Mischungen von der Schergeschwindigkeit

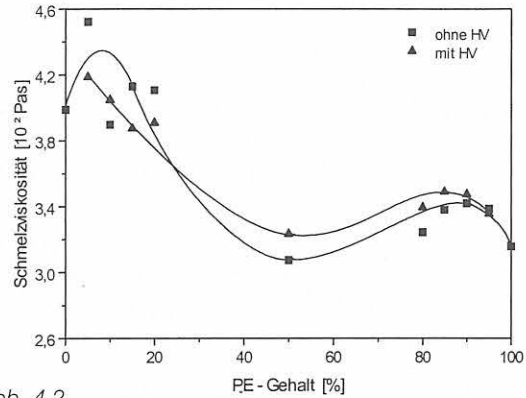


Abb. 4.2 Abhängigkeit der Schmelzviskosität von der PE-Konzentration der Mischung; Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} = 8,64 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$

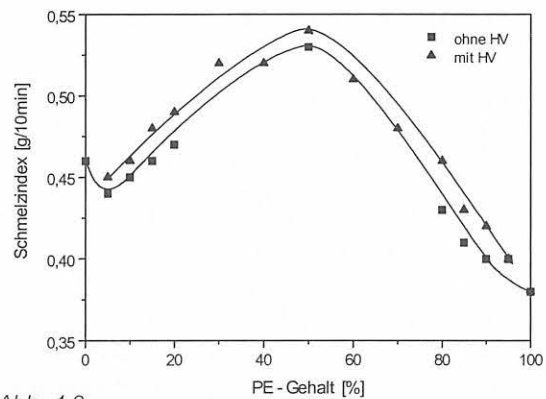


Abb. 4.3 Abhängigkeit des Schmelzindex von der PE-Konzentration der Mischung

Gehalten oberhalb 50 Prozent erfolgt ein geringfügiger Anstieg der Werte. Daraus lässt sich eine Verringerung der Schmelzviskosität des PP in der Mischung schlussfolgern. Der Einfluss des Haftvermittlers auf die Schmelzviskosität ist im gesamten Konzentrationsbereich geringfügig vorhanden.

Die gemessenen Werte des Schmelzindex zeigen ein Maximum im Bereich der Mischung 50PE/50PP. Durch Zugabe des Haftvermittlers zu den PE/PP-Mischungen werden die Schmelzindexwerte im gesamten Konzentrationsbereich zu etwas höheren Werten verschoben.

Schmelzviskosität und Schmelzindex verdeutlichen ein verbessertes Fließverhalten der Mischungen mit und ohne Haftvermittler gegenüber dem PP und damit eine sehr gute Verarbeitbarkeit.

4.1.2 Beschreibung der Morphologie ausgewählter Mischungen

4.1.2.1 Relaxationsverhalten

Dargestellt ist in *Abb. 4.4* der mechanische Verlustfaktor $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur ausgewählter PE/PP-Mischungen mit und ohne Haftvermittler.

Die Glastemperaturen der Einzelkomponenten zeigen sich auch in den Kurvenverläufen der Mischungen. Sie liegen für PE bei ca. $-110 \text{ }^\circ\text{C}$ und für PP bei ca. $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Zusätzliche

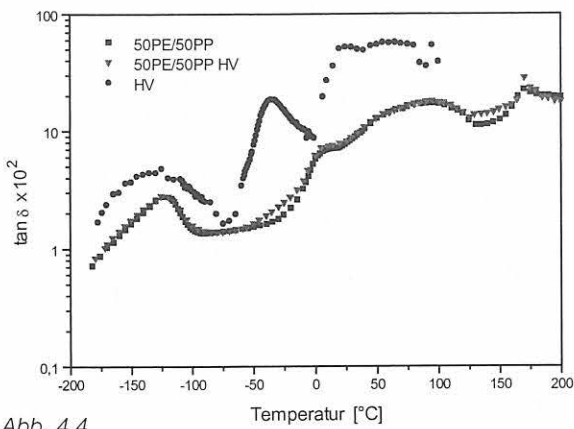


Abb. 4.4
Verlustfaktor-Temperatur-Verlauf der PE/PP-Mischungen mit und ohne Haftvermittler

Glasübergänge sind in Abb. 4.4 nicht zu erkennen. Die Einzelkomponenten beeinflussen sich nicht, d. h. über den gesamten Bereich der untersuchten Mischungen liegen PE und PP als getrennte Phasen vor. Die Glasübergangstemperatur des Haftvermittlers liegt bei ca. -35 °C. In der Mischung mit Haftvermittler wird die Relaxationsfähigkeit beider Phasen im Temperaturbereich von -50 bis 0 °C verbessert. Die Ergebnisse bestätigen die Unverträglichkeit des PE/PP-Systems. Sie deuten jedoch auf das Vorliegen einer schmalen Zwischenphase (Phasengrenzschicht) hin.

4.1.2.2 Morphologieanalyse

Die aus der Kernzone des Stabes entnommenen Plättchen wurden für die REM-Untersuchungen bei 190 °C aufgeschmolzen und im Anschluss daran abgekühlt. Während der Kristallisation der PP-Komponente bei Temperaturen unterhalb 165 °C wachsen die PP-Sphärolithe in der Mischung mit PE. Die wachsenden PP-Sphärolithe schließen Bereiche der PE-Schmelze ein oder schieben diese an die PP-Sphärolithgrenzen. PE kristallisiert bei Temperaturen unterhalb 130 °C aus. Die sich ausbildende Morphologie der Mischungen hängt dabei entscheidend vom Mischungsverhältnis PE/PP und von der Zugabe eines Haftvermittlers ab /89/. Schematisch ist dieser Vorgang in Abb. 4.5 dargestellt.

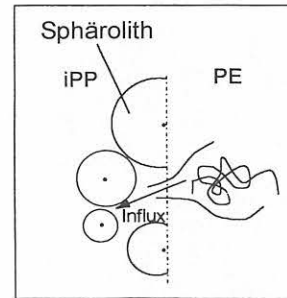
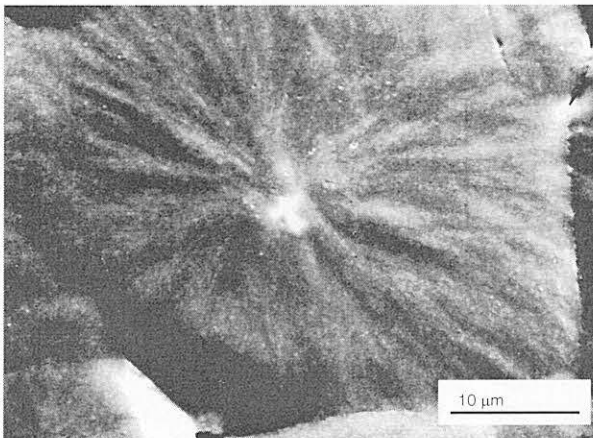
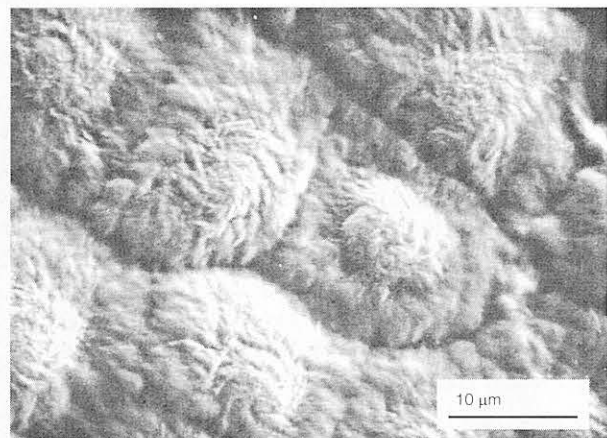


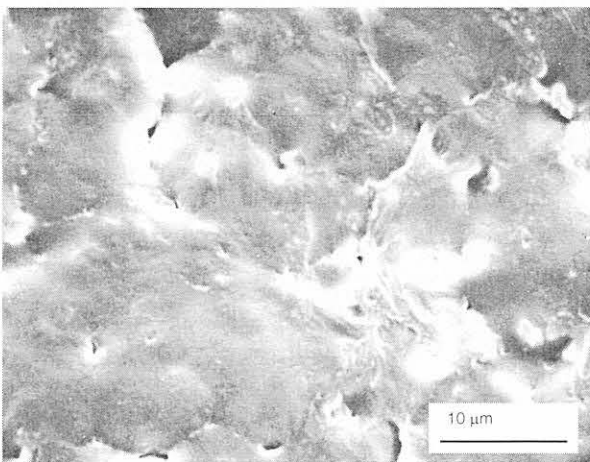
Abb. 4.5
Schematische Darstellung der Kristallisation von PE und PP in der Mischung



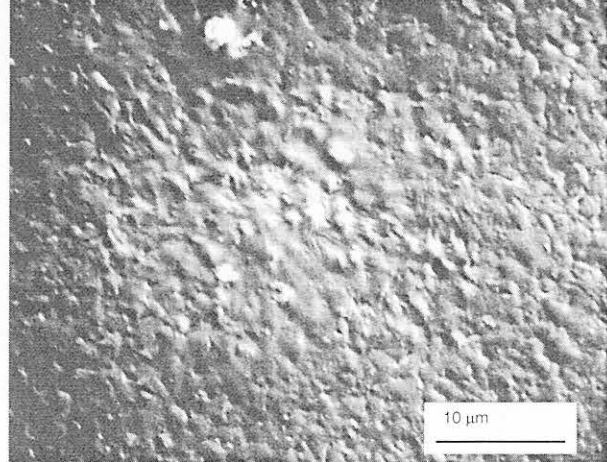
PP



PE

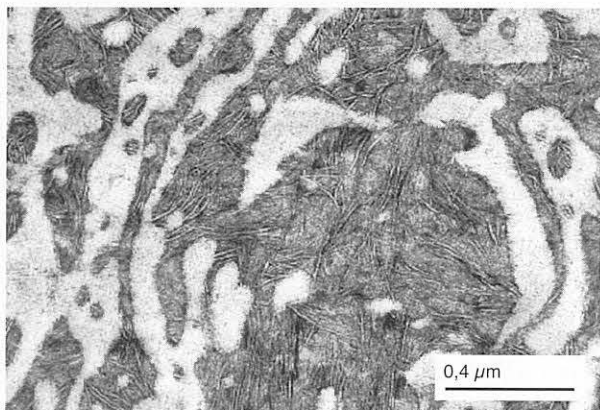
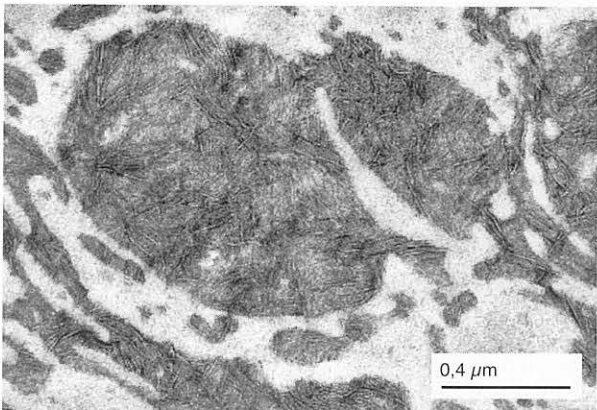
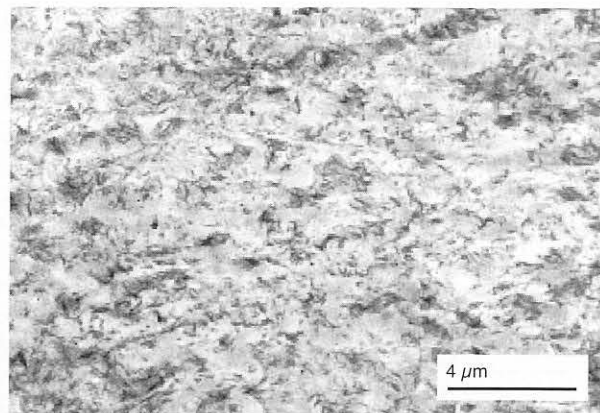
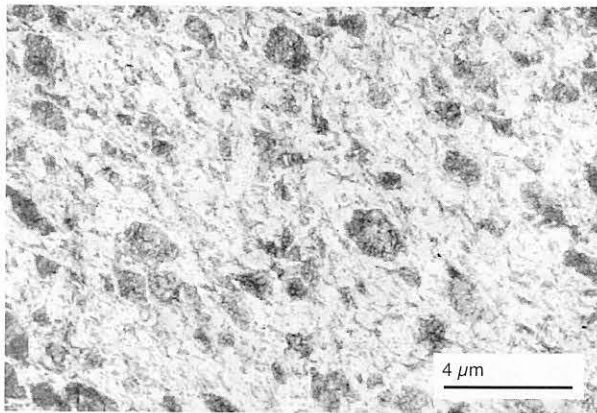


60PE/40PP



60PE/40PP +HV

Abb. 4.6
REM-Aufnahmen an Oberflächen der Ausgangsmaterialien und ausgewählter Mischungen



50PE/50PP

50PE/50PP + HV

Abb. 4.7

TEM-Aufnahmen an kontrastierten Ultradünnschnitten der PE/PP-Mischungen

Aus den REM-Aufnahmen der Oberflächen der Proben in Abb. 4.6 ist ersichtlich, dass die mittleren Sphärolithdurchmesser im reinen PP ca. 70 μm betragen. Die mittleren Durchmesser der PP-Sphärolithe in der 60PE/40PP-Mischung ohne Haftvermittler werden um den Faktor 2 und die der mit Haftvermittler versetzten 60PE/40PP-Mischung um den Faktor 9 im Vergleich zu den Sphärolithdurchmessern im reinen PP verkleinert. Es besteht jedoch eine Schwierigkeit, die Sphärolithgrenzen auf den REM-Aufnahmen der Proben aus den Mischungen mit und ohne Haftvermittler zu erkennen.

TEM-Aufnahmen der Mischungen sind in Abb. 4.7 dargestellt. Die PP-Bereiche erscheinen im Bild hell, die kontrastierten PE-Phasen dunkel. In den dunklen PE-Bereichen sind hell-dunkle Lamellarstrukturen zu erkennen.

Die TEM-Aufnahmen mit einer höheren Vergrößerung bestätigen die mit Hilfe des REM ermittelten Ergebnisse. Die Aufnahmen beweisen die Heterogenität der Mischungen: PP bildet die Matrix und PE die disperse Phase.

Es liegt eine Morphologie vor, die aus grobdispersen PE-Phasenbereichen und einer wesentlich feiner verteilten PE-Komponente, die mit dem PP ein kokontinuierliches Netzwerk bildet, aufgebaut ist. PP Bereiche befinden sich als Inklusionen in PE-Gebieten und umgekehrt, was bereits in /24/ diskutiert wurde.

Bei höheren Vergrößerungen lassen die abgebildeten Feinstrukturen lamellare Kristallite erkennen. Die PE-Phase enthält dicke kurze Lamellen /24, 90/.

Die quantitative Analyse von TEM-Aufnahmen der Morphologie ausgewählter Mischungen brachte die in Tabelle 4.1 zusammengefassten Ergebnisse.

Der Teilchendurchmesser D_{PE} wurde manuell am TEM-Bild ausgemessen. Bei kugelförmigen Teilchen wird der Durchmesser, bei nicht kugelförmigen Teilchen der Mittelwert aus größter und kleinster Teilchenabmessung berechnet. Der Auswertung lagen ca. 50 PE-Teilchen zugrunde.

Tabelle 4.1

Morphologieparameter der 50PE/50PP-Mischungen mit und ohne Haftvermittler

	D_{PE} [mm]	$A_{spez Int}$ [mm/mm ²]	
	(manuelle Bildanalyse)	(manuelle Bildanalyse)	(automatische Bildanalyse)
		$A_{spez Int} = \frac{\sum \pi \cdot D_{PE}}{A_{ges}}$	
50PE/50PP	$3,0 \times 10^{-3}$	165	2466
50PE/50PP+HV	$1,8 \times 10^{-3}$	227	3682

Die spezifische Phasengrenzfläche $A_{spez\ Int}$ aus der manuellen Bildanalyse wurde aus der Summe aller äußeren Perimeter der grobdispersen PE-Teilchen, bezogen auf die gesamte Bildfläche, berechnet.

$A_{spez\ Int}$ aus der automatischen Bildanalyse ist die Summe über alle äußeren Perimeter aller schwarzen Teilchen dividiert durch die gesamte Bildfläche.

Die erhebliche Differenz der Werte der manuellen und der automatischen Bildanalyse ist darauf zurückzuführen, dass

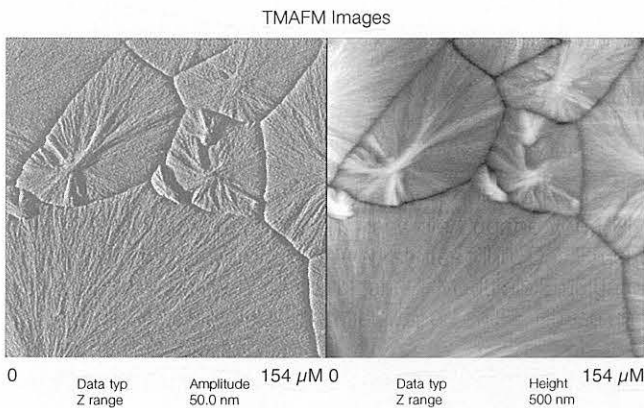


Abb. 4.8
AFM-Aufnahmen der Sphärolithausbildung (Film) in PP

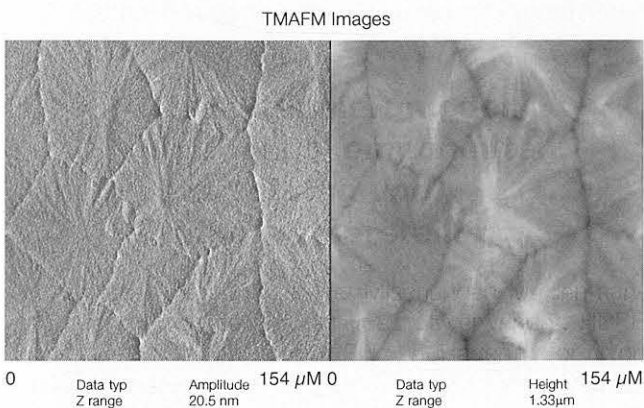


Abb. 4.9
AFM-Aufnahmen der Sphärolithausbildung (Film) in der 60PE/40PP-Mischung

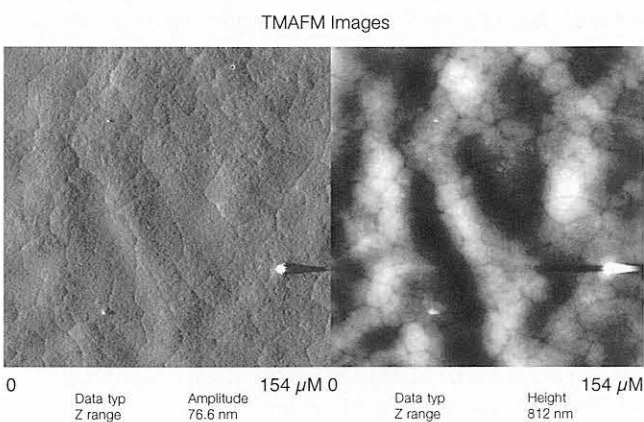


Abb. 4.10
AFM-Aufnahmen der Sphärolithausbildung (Film) in der 60PE/40PP-Mischung mit HV

im letztgenannten Kennwert auch alle Grenzflächen im kokontinuierlichen Netzwerk berücksichtigt werden.

Für die Modellierung der Kerbschlagzähigkeit (Kap. 4.5) wurden die Werte der spezifischen Grenzfläche aus der automatischen Bildanalyse angesetzt. Mit dieser Auswertemethode wurde das gesamte Teilchengrößenspektrum berücksichtigt.

Durch den Zusatz des Haftvermittlers wird der mittlere Teilchendurchmesser der dispersen Phase um den Faktor 1,7 verringert. Das Verhältnis der spezifischen Grenzflächen der Mischungen mit und ohne Haftvermittler beträgt für die beiden Auswerteverfahren ca. 1,4.

Da mit REM- und TEM-Untersuchungen die Sphärolithe in den Mischungen schwer nachweisbar waren, wurden Filme aus Lösung kristallisiert und mit Hilfe des AFM untersucht.

Die AFM-Aufnahmen in den Abb. 4.8 bis 4.10 ergeben unterschiedliche Sphärolithgrößen in den 60PE/40PP-Mischungen mit und ohne Haftvermittler. Dargestellt sind die direkte Abbildung der Topographie, die vom mittleren Abstand der Spitze/Probe abhängt (Height), und das Fehlersignal der Amplitude, das die Oberflächenstrukturen kantenverstärkt wiedergibt (Amplitude).

Die mit dem AFM ermittelten Sphärolithgrößen wurden mit den Sphärolithgrößen aus den REM-Aufnahmen an freien Oberflächen der 50PE/50PP-Mischungen mit und ohne Haftvermittler verglichen.

Die mittleren Sphärolithdurchmesser im reinen PP-Film betragen 70 bis 150 μm . Für die Mischung ohne Haftvermittler werden Durchmesser von 20 bis 55 μm ermittelt und für die Mischung mit Haftvermittler von 5 bis 20 μm /91/.

Das Verhältnis der Sphärolithdurchmesser im reinen PP-Film zu den Durchmessern in der Mischung ohne Haftvermittler beträgt 2,5 und zu denen in der Mischung mit Haftvermittler 8,5. Diese Zahlenverhältnisse korrelieren mit den am REM ermittelten Sphärolithdurchmessern an den freien Oberflächen ausgewählter Mischungen, auch wenn die absoluten Werte der Durchmesser aufgrund der Probenpräparation aus Lösung höher liegen.

4.1.3 Bestimmung des Kristallinitätsgrades mittels Dynamischer Differenz-Kalorimetrie

Die thermische Charakterisierung der PE/PP-Mischungen erfolgte mittels Dynamischer Differenz-Kalorimetrie (DDK). Es wurden Informationen über die thermischen Kennwerte der PE/PP-Mischungen gewonnen, die Aussagen zur Verträglichkeit der Mischungen und zum Kristallinitätsgrad zulassen.

Die Abb. 4.11 gibt die DDK-Kurven ausgewählter Mischungen und der Ausgangsmaterialien beim Aufheizvorgang wieder. Die Heizrate betrug 10 K/min. Um die Verarbeitungseinflüsse bei der Herstellung der Proben ausschließen zu können, erfolgten die Messungen während des 2. Aufheizvorgangs. Damit ist die Reproduzierbarkeit und die Interpretation der Ergebnisse gewährleistet.

Aus dem endothermen Peak des PE kann eine Schmelztemperatur von 128,9 $^{\circ}\text{C}$ und aus dem des PP eine Schmelz-

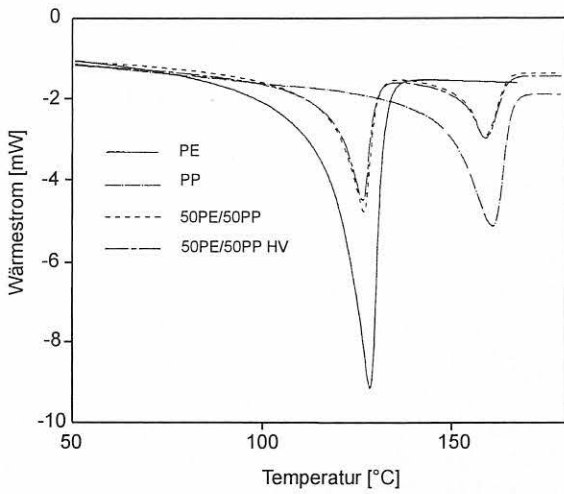


Abb. 4.11 Wärmestrom als Funktion der Temperatur beim Aufheizen von reinem PE und PP sowie PE/PP-Mischungen

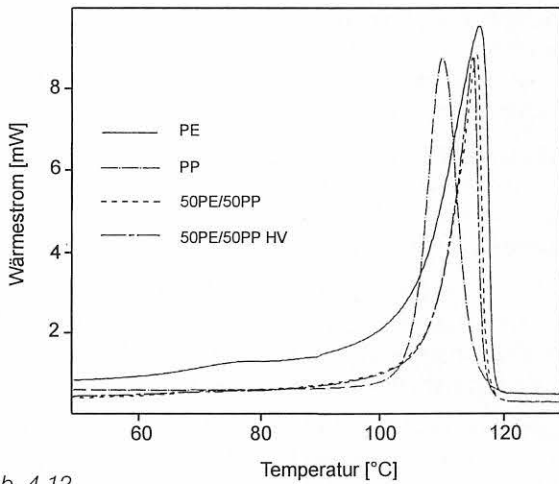


Abb. 4.12 Wärmestrom als Funktion der Temperatur beim Abkühlen von reinem PE und PP sowie PE/PP-Mischungen

temperatur von 165,4 °C bestimmt werden. In der 50PE/50PP-Mischung mit und ohne Haftvermittler bleiben beide Peaks erhalten, d. h. eine Zuordnung der endothermen Peaks der Mischung zu PE und PP ist aufgrund der ermittelten Schmelztemperaturen möglich. Aus den Messkurven ist kein Hinweis auf eine Mischkristallbildung gegeben. Die Schmelztemperaturen der Mischungen werden geringfügig zu niedrigeren Werten im Vergleich zu den reinen Substanzen verschoben. Die Abb. 4.12 zeigt die DDK-Kurve ausgewählter Mischungen und der Ausgangsmaterialien beim Abkühlvorgang. Die Kühlrate betrug ebenfalls 10 K/min. Aus dem exothermen Peak des PE kann eine Kristallisationstemperatur von 117,5 °C und aus dem des PP eine Kristallisationstemperatur von 110 °C bestimmt werden. Bei den untersuchten Mischungen ist nur ein einziger exothermer Peak messbar, der bei einer Kristallisationstemperatur von 115,5 °C liegt. In /57/ wird dieses Phänomen für die PE/PP-Mischungen ohne Haftvermittler bestätigt.

Aus den ermittelten Werten der Schmelzwärme wurde der Kristallinitätsgrad der Mischungen bestimmt. Der Kristallinitätsgrad c ist das Verhältnis der Schmelzwärme der Polymerprobe ΔH_{SC} und der Schmelzwärme für eine 100%ige kristalline Probe ΔH_C (Gl. (9)) /92/

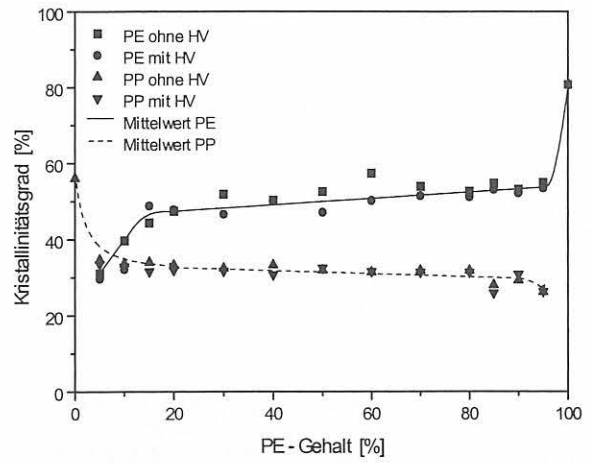


Abb. 4.13 Kristallinitätsgrad der Ausgangsmaterialien und der PE- bzw. PP-Phase der Mischung in Abhängigkeit von der PE-Konzentration

$$c = \frac{\Delta H_{SC}}{\Delta H_C} \cdot 100 \% \quad (9)$$

Die Schmelzwärme für 100 Prozent kristallines PE beträgt 290 J/g und für 100 Prozent kristallines PP 198 J/g /93/.

Die Abb. 4.13 zeigt die errechneten Kristallinitätsgrade der PE- und PP-Phase in der Mischung. Die Massenanteile der Mischungskomponenten wurden entsprechend den Gleichungen (10) und (11) in die Berechnung mit einbezogen

$$c_{PE Blend} = \frac{\Delta H_{SC PE} \cdot m_{Blend}}{\Delta H_{C PE} \cdot m_{PE}} \cdot 100 \% \quad (10)$$

$$c_{PP Blend} = \frac{\Delta H_{SC PP} \cdot m_{Blend}}{\Delta H_{C PP} \cdot m_{PP}} \cdot 100 \% \quad (11)$$

Der Kristallinitätsgrad der PP-Phase bleibt über den gesamten Konzentrationsbereich nahezu konstant, der der PE-Phase verläuft bis etwa 20 Prozent in der Mischung konstant. Unterhalb 20 Prozent PE ist ein deutlicher Abfall des Kristallinitätsgrades der PE-Phase in der Mischung zu erkennen.

Die Kristallinitätsgrade der Ausgangsmaterialien liegen weit oberhalb der der PE- bzw. PP-Phase in der Mischung, was auf eine behinderte Kristallisation beider Komponenten in der Mischung hinweist. Nach /39/ betrifft das vorrangig die Grenzschichten zwischen den Phasen.

4.2 Das makroskopische Verformungsverhalten der Ausgangspolymere und der PE/PP-Mischungen

Die Auswirkungen der ermittelten Morphologien in der Mischung auf die mechanischen Eigenschaften werden im folgenden vorgestellt. Diskutiert werden der E-Modul als Werkstoffkennwert im elastischen Deformationsbereich, die Spannung an der Streckgrenze, die Dehnung an der Streckgrenze, die Reißdehnung und die Grenzbiegespannung un-

ter statischer Beanspruchung sowie die Kerbschlagzähigkeit und ausgewählte bruchmechanische Werkstoffkennwerte bei schlagartiger Beanspruchung .

4.2.1 Spannungs-Dehnungs-Verhalten bei statischer Beanspruchung

Der E-Modul in Abhängigkeit von der PE-Konzentration in der Mischung ohne Haftvermittler (Abb. 4.14) liegt bis ca. 70 Prozent PE oberhalb der Werte entsprechend der Mischungsregel. Bei den Mischungen mit hoher PP-Konzentration tritt eine besonders versteifende Wirkung auf. Dieser Effekt weist auf erhebliche Wechselwirkungen zwischen den PE- und PP-Ketten in diesem Konzentrationsbereich hin. Durch Zugabe des Haftvermittlers werden die E-Modulwerte verkleinert und liegen unterhalb der Werte entsprechend der Mischungsregel.

Die Spannung an der Streckgrenze (Abb. 4.15) in Abhängigkeit von der PE-Konzentration in der Mischung liegt bis ca. 20 Prozent PE oberhalb der Werte entsprechend der Mischungsregel. Ab 30 Prozent PE in der Mischung liegen die Kennwerte unterhalb der Mischungsregel. Der zusätzliche festigkeitsverringende Einfluss des Haftvermittlers ist erkennbar.

Die Dehnung an der Streckgrenze (Abb. 4.16) weist in Abhängigkeit vom PE-Gehalt der Mischungen ein Maximum

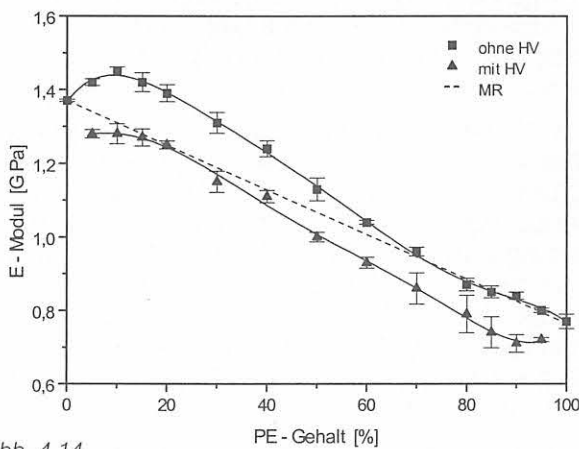


Abb. 4.14 Abhängigkeit des E-Moduls von der PE-Konzentration der Mischung

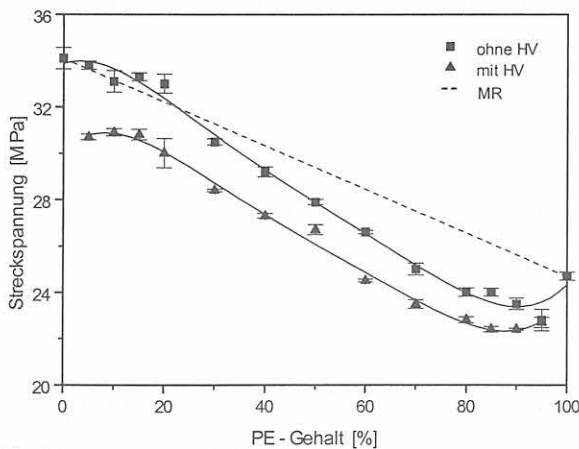


Abb. 4.15 Abhängigkeit der Streckspannung von der PE-Konzentration der Mischung

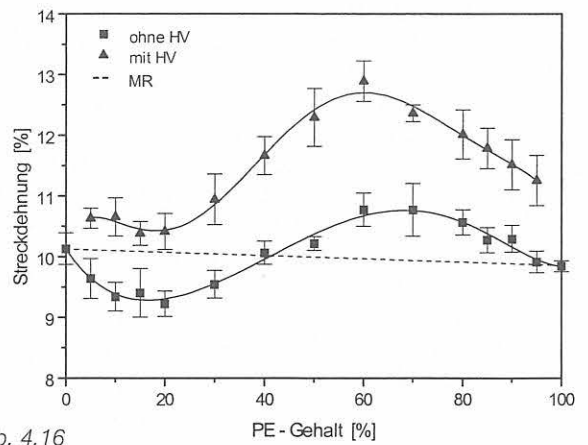


Abb. 4.16 Abhängigkeit der Streckdehnung von der PE-Konzentration der Mischung

auf. Die Werte der Streckdehnung werden durch Zugabe des Haftvermittlers zu höheren Werten verschoben. Der weichmachende Einfluss des Haftvermittlers wird deutlich.

Beide Kenngrößenverläufe in Abb. 4.16 spiegeln zusammen mit den Ergebnissen aus den elektronenmikroskopischen Untersuchungen und aus den DDK-Messungen die morphologischen Gegebenheiten einer höheren PE-Dispersität durch Haftvermittlerzusatz, die Erhöhung des amorphen Anteils in den Mischungen sowie die Wechselwirkungen zwischen PE- und PP-Ketten, die bei geringen PE-Konzentrationen bis ca. 20 Prozent zu einer Versteifung führen, wider. Die Verkleinerung der Phasenbereiche durch Zugabe von HDPE und EPM zum PP und damit die Erhöhung des Anteils der Phasengrenzflächen bzw. des Anteils der amorphen Bereiche in der PE/EPM/PP-Mischung wird in der Literatur /63, 68/ bestätigt. Die Zugabe des EPM führt zu einer verbesserten Adhäsion zwischen der dispersen PE-Phase und PP. Das EPM-Copolymer wirkt in diesen Mischungen als Verträglichkeitsvermittler. Ein bestimmter Anteil an EPM-Molekülen dringt in die amorphe Phase des PE und des PP ein. Im Konzentrationsbereich 40PE/60PP bis 60PE/40PP bildet sich ein kokontinuierliches Netzwerk aus (vgl. Kap. 4.1.2.2). Diese Morphologie trägt mit dazu bei, dass die Verformungskomponente bereits unter statischer Beanspruchung ein Verhalten aufweist, das oberhalb 20 Prozent PE in der Mischung nicht dem Verhalten der linearen Mischungsregel entspricht.

Die im Biegeversuch ermittelte Grenzbiegespannung ist in Abb. 4.17 dargestellt.

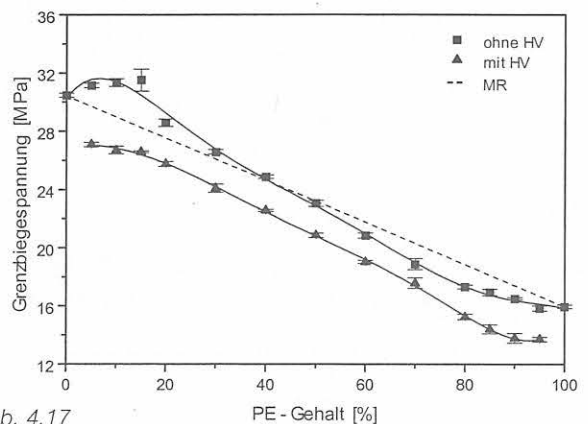


Abb. 4.17 Abhängigkeit der Grenzbiegespannung von der PE-Konzentration der Mischung

Die Grenzbiegespannung liegt bis zu einem Anteil von ca. 50 Prozent PE oberhalb der nach der Mischungsregel berechneten Werte. Oberhalb einer Konzentration von 50 Prozent PE in der Mischung liegen die Werte der Grenzbiegespannung unterhalb der Werte entsprechend der Mischungsregel. Das bereits beim E-Modul gefundene Maximum bei hohen PP-Konzentrationen lässt sich auch im Verlauf der Grenzbiegespannung nachweisen. Durch Zugabe des Haftvermittlers werden die Werte der Grenzbiegespannung unterhalb der nach der Mischungsregel berechneten Werte verschoben. Ein Maximum im Konzentrationsbereich unterhalb 20 Prozent PE in der Mischung bildet sich im System mit Haftvermittler nicht aus.

Die in den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2 dargestellten Veränderungen im Konzentrationsbereich bis ca. 20 Prozent PE in der Mischung im Vergleich zur Mischungsregel sind noch nicht eindeutig geklärt. Sie bedürfen weiterer struktureller Untersuchungen, auf die im Rahmen dieser Arbeit jedoch verzichtet wurde.

4.2.2 Bruchverhalten bei schlagartiger Beanspruchung

4.2.2.1 Konventionelle Zähigkeitscharakterisierung

Das von der linearen Mischungsregel abweichende Verhalten der Dehnung an der Streckgrenze bei statischer Beanspruchung (Abb. 4.16) spiegelt sich tendenziell bei schlagartiger Beanspruchung in den Kerbschlagzähigkeitswerten (Abb. 4.18) wider. Das ist auch zu erwarten, da bei den sehr unterschiedlichen Dehngeschwindigkeiten in beiden Versuchen hauptsächlich die Verformungskomponente beeinflusst wird und der Bruch bei schlagartiger Beanspruchung kurz nach Überschreiten der Streckgrenze erfolgt.

Bei den Mischungen ohne und mit Haftvermittler existiert ein Konzentrationsbereich, in dem ein Maximum der Kerbschlagzähigkeit auftritt. Für die mit dem Haftvermittler versehenen PE/PP-Mischungen liegt das Maximum bei einem Mischungsverhältnis von 50PE/50PP und erreicht den 5fachen Wert für das reine PE und den 8fachen Wert für das reine PP. Bei den Mischungen ohne Haftvermittler liegt das erheblich geringer ausgeprägte Maximum bei einem Mischungsverhältnis von ca. 60PE/40PP.

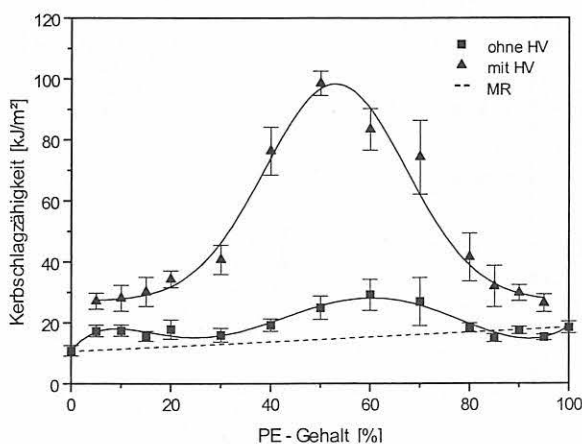


Abb. 4.18
Abhängigkeit der Kerbschlagzähigkeit von der PE-Konzentration der Mischung

Die Kerbschlagzähigkeit als Energiewert ist nicht hinreichend geeignet, um das Zähigkeitsverhalten viskoelastischer Materialien zu charakterisieren, da in der gemessenen Bruchenergie sowohl eine Kraft- als auch eine Verformungskomponente enthalten ist und das Volumen der plastischen Zone eine Rolle spielt. Dies bedeutet, dass eine gleiche Bruchenergie des Prüfkörpers und, daraus abgeleitet, eine gleiche Kerbschlagzähigkeit aus sehr unterschiedlichem Werkstoffverhalten (niedrige Bruchkraft und große Durchbiegung oder große Bruchkraft und kleine Durchbiegung) resultieren kann. Nach Einsetzen des instabilen Risswachstums tritt bei hochzähen PE/PP-Mischungen eine ausgeprägte Rissverzögerung auf. Diese Rissverzögerungsenergie ist im Kerbschlagzähigkeitswert mit enthalten. Weitergehende Untersuchungen zum Zähigkeitsverhalten der Mischungen erfolgten deshalb mit Hilfe bruchmechanischer Methoden.

4.2.2.2 Zähigkeitscharakterisierung mit Hilfe bruchmechanischer Konzepte

4.2.2.2.1 Instabile Rissausbreitung

Am Beispiel der in den folgenden Abbildungen wiedergegebenen Kraft-Durchbiegungs-Diagramme aus dem instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch soll der Unterschied zwischen dem Kerbschlagzähigkeitswert und den bruchmechanisch ermittelten Kennwerten aufgezeigt werden.

Der Kerbschlagzähigkeitswert als Energiewert beschreibt den Energieverbrauch bis zum totalen Bruchversagen. Er schließt das stabile Risswachstum sowie die instabile Rissausbreitung mit Rissverzögerungsenergie ein.

Tritt im Kraft-Durchbiegungs-Diagramm instabiles Risswachstum auf, erfolgt die bruchmechanische Bewertung auf der Grundlage von Kennwerten, die den Werkstoffwiderstand gegenüber instabiler Rissausbreitung quantifizieren. In die Bewertung wird dazu der Teil des Kraft-Durchbiegungs-Diagramms bis zum Einsetzen des instabilen Risswachstums einbezogen (Abb. 4.19). Die Zähigkeitsreserve in Form von Rissverzögerungseffekten bleibt dabei unberücksichtigt. Die ermittelten bruchmechanischen Werkstoffkennwerte sind geometrieunabhängig.

Kommt es nach Erreichen der maximalen Schlagkraft bzw. nach Einsetzen des instabilen Risswachstums zu einer Verringerung der Rissausbreitungsgeschwindigkeit, bildet sich die sogenannte Rissverzögerungsenergie A_R heraus. Die Rissverzögerungsenergie, die, im Gegensatz zu den bruch-

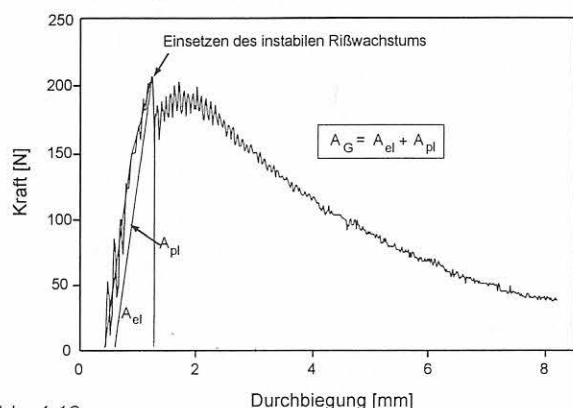


Abb. 4.19
Kraft-Durchbiegungs-Diagramm aus dem instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch

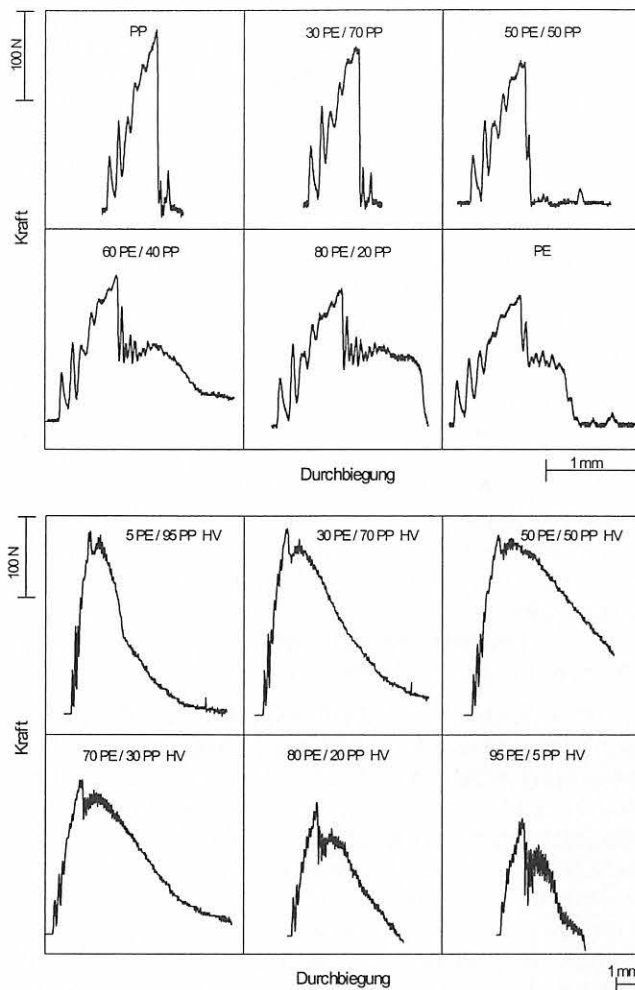


Abb. 4.20
Schlagkraft-Durchbiegungs-Verhalten der reinen Komponenten und ausgewählten Mischungen

mechanischen Werkstoffkenngrößen, eine geometrieabhängige Kenngröße ist, charakterisiert eine Zähigkeitsreserve im Werkstoff.

Das prinzipielle Schlagkraft-Durchbiegungs-Verhalten der reinen Komponenten PE und PP sowie ausgewählter Mischungen ohne und mit Haftvermittler sind in Abb. 4.20 wiedergegeben.

PP zeichnet sich durch nahezu linear-elastisches Werkstoffverhalten mit instabiler Rissausbreitung aus, während PE ein elastisch-plastisches Kraft-Verformungs-Verhalten mit hohem Anteil an stabilem Risswachstum (nichtlinearer Kraftanstieg bis zum Kraftmaximum) aufweist. Oberhalb einer Konzentration von 40 Prozent PE in der Mischung lässt sich aus den Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen auf elastisch-plastisches Werkstoffverhalten schließen, bei einem Anteil von 60 Prozent PE wechselt das Rissausbreitungsverhalten von instabil zu vorherrschend stabil.

Die Zugabe des Haftvermittlers bewirkt bei allen untersuchten Mischungen ein elastisch-plastisches Kraft-Verformungs-Verhalten mit einem hohem Anteil an stabilem Risswachstum und einem großen Anteil an Rissverzögerung nach Auffangen des instabilen Risswachstums.

Im folgenden soll die Abhängigkeit der maximalen Schlagkraft und der maximalen Durchbiegung vom PE-Gehalt diskutiert werden.

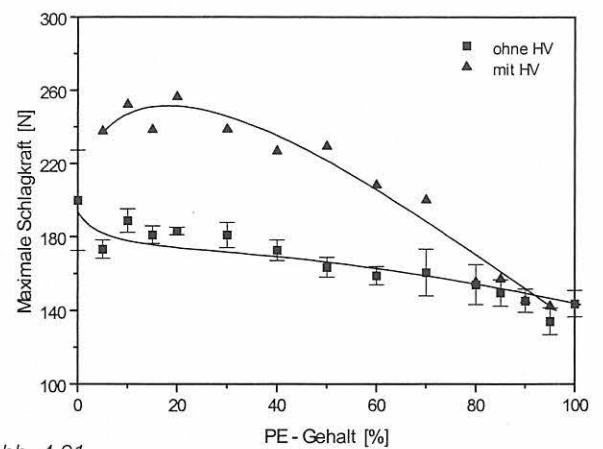


Abb. 4.21
Abhängigkeit der maximalen Schlagkraft von der PE-Konzentration der Mischung

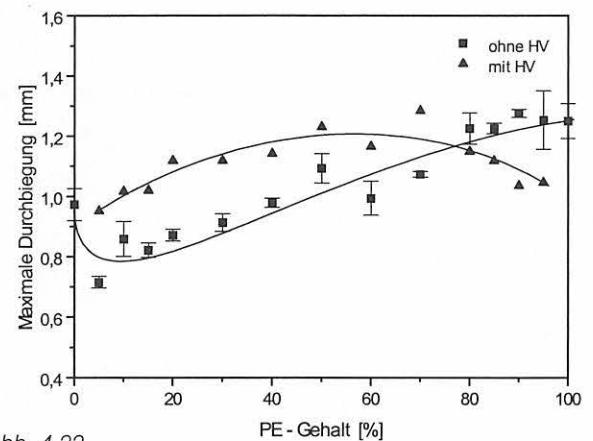


Abb. 4.22
Abhängigkeit der maximalen Durchbiegung von der PE-Konzentration der Mischung

In der Mischung ohne Haftvermittler entsprechen die Werte der maximalen Schlagkraft (Abb. 4.21) näherungsweise den Werten der Mischungsregel. Durch Zugabe des Haftvermittlers ist ein deutlicher Anstieg in den entsprechenden Werten der maximalen Schlagkraft zu verzeichnen. Bei ca. 20 Prozent PE bildet sich ein Maximum heraus. Oberhalb einer Konzentration von 80 Prozent PE in der Mischung, d. h. bei Vorliegen einer PE-Matrix, ist der Haftvermittler-Einfluss nicht mehr erkennbar.

Die gemessene maximale Durchbiegung (Abb. 4.22) wächst mit steigendem PE-Gehalt an. Der Einfluss des Haftvermittlers ist auch hier bis zu einem PE-Gehalt von 70 Prozent erkennbar. Bei PE-Anteilen unterhalb 20 Prozent ist ein lokales Minimum der maximalen Durchbiegung bei den Mischungen ohne Haftvermittler zu erkennen. PE-Gehalte oberhalb 80 Prozent führen zu Werten der maximalen Durchbiegung der Mischungen mit Haftvermittler, die unterhalb der Werte der Mischungen ohne Haftvermittler liegen.

Das Zähigkeitsverhalten der Mischungen lässt sich mit Hilfe der Kenngrößen J_{Id} (Abb. 4.23) und δ_{Id} (Abb. 4.24) beschreiben. In die Berechnung des J-Integral-Kennwertes fließen sowohl die Kraft- als auch die Verformungskomponente ein (Gl. (7)). Der δ_{Id} -Wert berücksichtigt nur das Verformungsverhalten (Gl. (6)).

Das Zähigkeitsverhalten der Mischungen ohne Haftvermittler ist weitestgehend verformungsbestimmt, J_{Id} und δ_{Id} zeigen

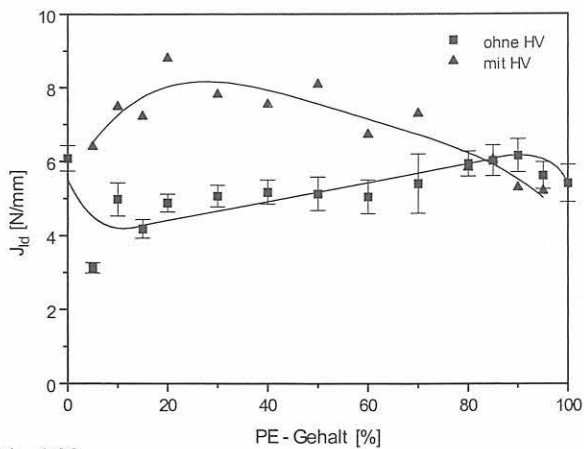


Abb. 4.23
Abhängigkeit der J_{1d} -Integral-Werte von der PE-Konzentration der Mischung

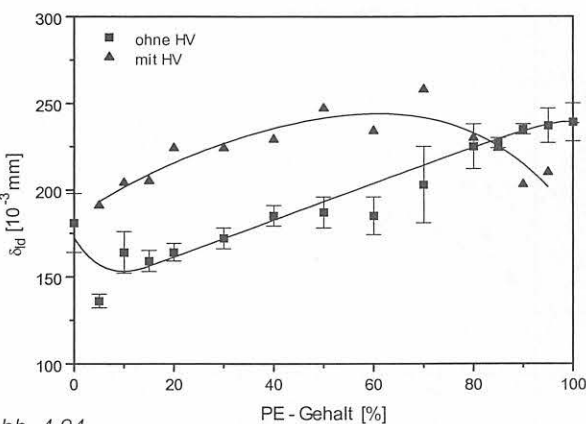


Abb. 4.24
Abhängigkeit der kritischen Rissöffnungsverschiebung d_{1d} von der PE-Konzentration der Mischung

einen qualitativ ähnlichen Verlauf. Die Zugabe des Haftvermittlers führt in der Abhängigkeit der J_{1d} -Werte vom PE-Gehalt zur Ausbildung eines Maximums bei ca. 20 Prozent PE. Tendenziell entspricht diese Abhängigkeit der der maximalen Schlagkraft vom PE-Gehalt, d. h. der Bruchvorgang ist spannungsdeterminiert. Das unterschiedliche Verhalten der Mischungsreihen ohne und mit Haftvermittler lässt auf unterschiedliche Einflussgrößen und Wechselwirkungen schließen. Für die Diskussion der Ergebnisse ist dabei zu berücksichtigen:

1. Die Zunahme des Kristallinitätsgrades der PE-Phase in der Mischung bis ca. 20 Prozent PE bei nahezu konstantem Kristallinitätsgrad der PP-Phase in den Mischungen (vgl. Abb. 4.13). Dieser Effekt ist durch den Haftvermittler kaum beeinflusst.
2. Die Änderung der Phasenverteilung in den Mischungen durch die Änderung der Konzentration. Hier ist zumindest von einer Änderung des Teilchenabstandes auszugehen. Innerhalb der Konzentrationsabhängigkeit kommt es zusätzlich zu einem Phasenumschlag. Bis ca. 50 Prozent PE in der Mischung bildet das Polypropylen die kontinuierliche Phase oberhalb ca. 80 Prozent PE das Polyethylen. Im Bereich zwischen 50 Prozent und 80 Prozent PE findet der eigentliche Phasenübergang statt, der sich bereits in der 50PE/50PP-Mischung mit der beginnenden Bildung eines kokontinuierlichen Netzwerkes äußert (vgl. Abb. 4.7).

3. Die Erhöhung des Anteils der spezifischen Grenzfläche durch den Haftvermittler, die bei der 50PE/50PP-Mischung ca. 40 Prozent beträgt. Auf der Grundlage dieses Ergebnisses kann davon ausgegangen werden, dass zumindest in dem Konzentrationsbereich, in dem PP die Matrix bildet, der Haftvermittler u. a. eine Verringerung der mittleren Teilchengröße bewirkt. Da die Viskosität des PP höher ist als die des PE sowie aufgrund der in Abb. 4.2 dargestellten Abhängigkeiten der Viskosität von der PE-Konzentration, wird die Verringerung der mittleren Teilchengröße zusätzlich durch eine Verringerung der Viskosität des PP verursacht.

Als weiterer Einflussfaktor wäre die Änderung der kristallinen Überstruktur zu berücksichtigen. Da zu diesem Sachverhalt jedoch nur Ergebnisse der 50PE/50PP- bzw. 60PE/40PP-Mischung vorliegen und auch aus weiteren elektronenmikroskopischen Untersuchungen (vgl. Kap. 4.1.2.2) keine Rückschlüsse auf PE/PP-Mischungen anderer Konzentrationsbereiche gezogen werden können, ist dies nur sehr eingeschränkt möglich. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass der Haftvermittler eine Verringerung des Sphärolithdurchmessers des PP bewirkt.

Die Abhängigkeit der J_{1d} -Werte vom PE-Gehalt der Mischungen ohne Haftvermittler wird durch die Teilchen-Matrix-Wechselwirkungen bestimmt. Geht man davon aus, dass innerhalb dieser Mischungsreihe bei PE-Gehalten < 50 Prozent die Teilchengröße nahezu konstant bleibt, bedeutet eine Erhöhung des PE-Gehaltes eine Verringerung des Teilchenabstandes. Die Wirkung von 5 Prozent PE ist mit der Wirkung eines „harten“ Füllstoffes in einer „weichen“ Matrix vergleichbar, die Verformungsfähigkeit nimmt ab. Die PE-Teilchen sind weitgehend isoliert voneinander und können aufgrund des großen Teilchenabstandes keine energiedissipativen Mechanismen einleiten. Sie wirken wie Fehlstellen bzw. innere Risse. Mit zunehmendem PE-Gehalt verringert sich der Teilchenabstand und es werden Wechselwirkungsprozesse möglich, die die Verformungsfähigkeit der Mischungen verbessern. Der Übergang von der dispersen zur kokontinuierlichen Phasenstruktur ist anhand der J_{1d} -Werte nicht nachweisbar. Oberhalb 80 Prozent PE bleiben die J_{1d} -Werte nahezu konstant. Die PP-Teilchen werden in der PE-Matrix nicht wirksam. Auch hier erhöht sich, unter der Annahme eines konstanten Teilchendurchmessers, mit abnehmendem PP-Gehalt der Teilchenabstand. In der Literatur /90/ geht man davon aus, dass der sogenannte „kritische“ Teilchenabstand eine matrixspezifische Größe ist. Wird der „kritische“ Teilchenabstand unterschritten, kommt es zu einer Zunahme energiedissipativer Mechanismen. Bei 80 Prozent PE ist der Teilchenabstand offensichtlich so gross, dass keine zusätzlichen zähigkeitssteigernden Mechanismen eingeleitet werden, die J_{1d} -Werte bleiben nahezu konstant.

Die Konzentrationsabhängigkeit des J_{1d} -Integrals der mit Haftvermittler versehenen Mischungen wird nicht mehr in so starkem Maße durch die Teilchen-Matrix-Wechselwirkungen allein beeinflusst. Die Abhängigkeit der J_{1d} -Werte vom PE-Gehalt ergibt einen Verlauf wie die Abhängigkeit des Kristallinitätsgrades der PE-Phase in der Mischung vom PE-Gehalt. Die Änderungen in der kristallinen Überstruktur wirken sich bei den Mischungen mit Haftvermittler wesentlich stärker auf das Zähigkeitsverhalten aus als bei den Mischungen ohne Haftvermittler. Der Phasenübergang ist ebenfalls nicht nachweisbar.

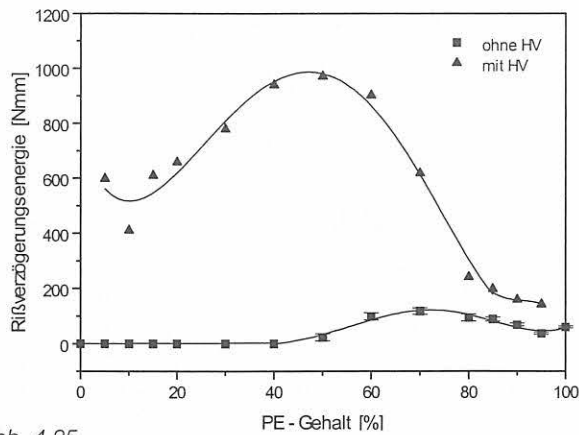


Abb. 4.25
Abhängigkeit der Rissverzögerungsenergie von der PE-Konzentration der Mischung

Das Zähigkeitsniveau der Mischungen mit Haftvermittler ist nur dann höher als das der Mischungen ohne Haftvermittler, wenn das PP die kontinuierliche Phase bildet bzw. im Bereich des Phasenübergangs. Insgesamt ist der Einfluss des Haftvermittlers wesentlich geringer, als anhand der Abhängigkeit der Kerbschlagzähigkeitswerte vom PE-Gehalt (vgl. Abb. 4.18) zu vermuten gewesen wäre.

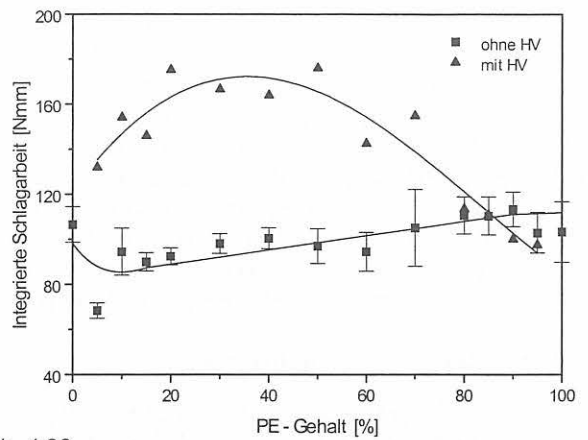


Abb. 4.26
Abhängigkeit der Integrierten Schlagarbeit von der PE-Konzentration der Mischung

Dies begründet sich im wesentlichen darauf, dass es in den Werkstoffen nach erfolgter instabiler Risseinleitung zur Ausbildung von Rissverzögerungsenergien kommt (vgl. Abb. 4.25). Diese kennzeichnen eine Verringerung der Rissausbreitungsgeschwindigkeit im Werkstoff und sind auf energiedissipative Wechselwirkungen in der plastischen Zone vor der Risssspitze zurückzuführen.

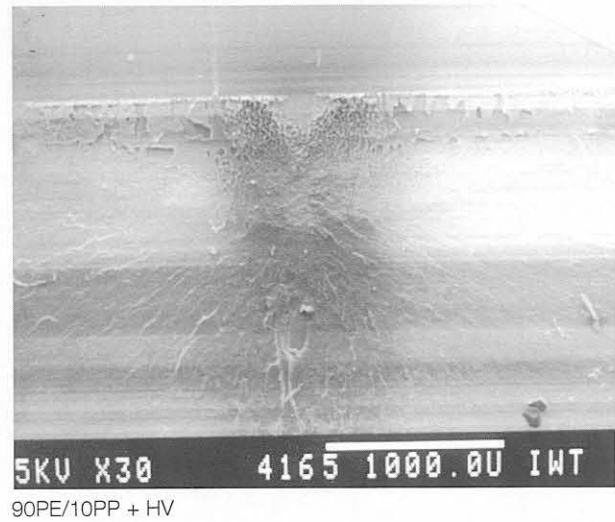
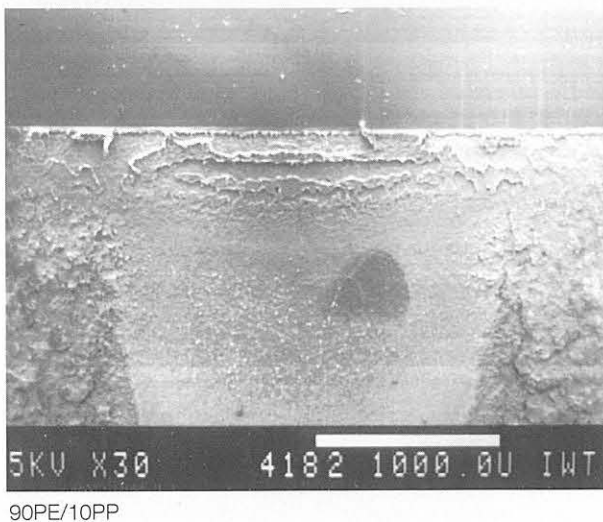
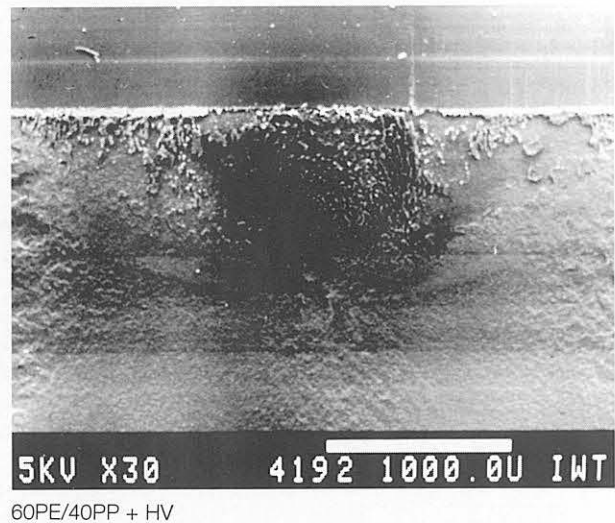
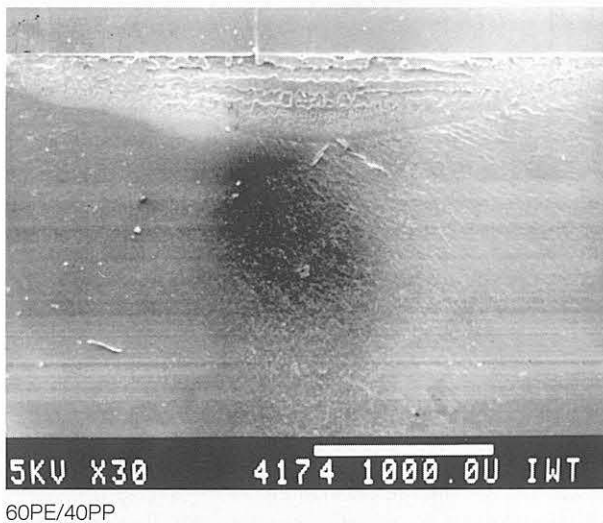


Abb. 4.27
REM-Aufnahmen an Bruchflächen ausgewählter Mischungen

In den mit Haftvermittler versetzten Mischungen treten im gesamten Konzentrationsbereich Rissverzögerungsenergien auf, die wesentlich größer sind, als die bis zur maximalen Schlagkraft verbrauchten Energien (Abb. 4.25 und 4.26). Diese Rissverzögerungsenergien stellen eine Zähigkeitsreserve der Werkstoffe dar, sind aber im Gegensatz zu den bruchmechanischen Werkstoffkenngrößen geometrieabhängig und reagieren außerordentlich empfindlich auf strukturelle Veränderungen /94/. Das wiederum hat zur Folge, dass sie nicht auf ein beliebiges Bauteil übertragbar sind.

4.2.2.2 Stabile Rissausbreitung

Anhand der Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramme (Abb. 4.20) wurde bereits gezeigt, dass sowohl bei den Mischungen ohne Haftvermittler bei PE-Gehalten >50 Prozent als auch bei den mit Haftvermittler versehenen Mischungen das stabile Risswachstum dominierender Rissausbreitungsmechanismus ist. Um das stabile Risswachstum und insbesondere die dabei ablaufenden energiedissipativen Mechanismen in die bruchmechanische Bewertung einzubeziehen, wurden für die 60PE/40PP- und die 90PE/10PP-Mischungen ohne und mit Haftvermittler im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch Risswiderstandskurven aufgenommen. Die experimentelle Grundlage dafür bildete die in /74/ dargestellte Prüfprozedur.

Aufgrund der Heterogenität der Bruchflächen (Abb. 4.27) wird davon ausgegangen, dass nur im Bereich kleiner stabiler Rissverlängerungen ein kontinuierliches stabiles Risswachstum über die gesamte Probendicke stattfindet. Die experimentell ermittelten stabilen Rissverlängerungen betragen maximal $\Delta a \approx 0,3$ mm. Damit ist eine Auswertung der Risswiderstandskurven auf der Grundlage von Standardprozeduren /74, 83-85/ nicht mehr gegeben.

Aus der Risswiderstandskurve werden drei Werkstoffkenngrößen abgeleitet, der Werkstoffwiderstand gegenüber stabiler Risseinleitung, zumeist ermittelt als technischer Rissinitiiierungswert $J_{0,2}$ an der Stelle $\Delta a = 0,2$, der Werkstoffwiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung, quantifiziert mit Hilfe des Tearing-Moduls T_J (Gl. (12))

$$T_J = \frac{dJ}{d(\Delta a)} \cdot \frac{E}{\sigma_d^2} \quad (12)$$

und das Produkt JT_J , das auf der Annahme basiert, dass unter bestimmten Voraussetzungen stabiles Risswachstum JT_J -gesteuertes Risswachstum ist /95, 96/.

Tabelle 4.2
Bruchmechanische Werkstoffkenngrößen ausgewählter Mischungen mit und ohne Haftvermittler

Werkstoff	Regressionsansatz	E/σ_d^2 [1/(N/mm ²)]	T_J	Regressionsansatz	JT_J [N/mm]
60PE/40PP	$J = 0,02 + 19,5 \Delta a$	0,54	10,5	$J = (-1 + 48,4 \Delta a)^{1/2}$	13,1
60PE/40PP HV	$J = -0,75 + 20,2 \Delta a$	1,18	23,8	$J = (-4,8 + 71,3 \Delta a)^{1/2}$	42,1
90PE/10PP	$J = 0,04 + 15,1 \Delta a$	0,94	14,2	$J = (-0,9 + 43,2 \Delta a)^{1/2}$	20,3
90PE/10PP HV	$J = -0,16 + 19,7 \Delta a$	0,62	12,2	$J = (-1,8 + 54,7 \Delta a)^{1/2}$	17,0

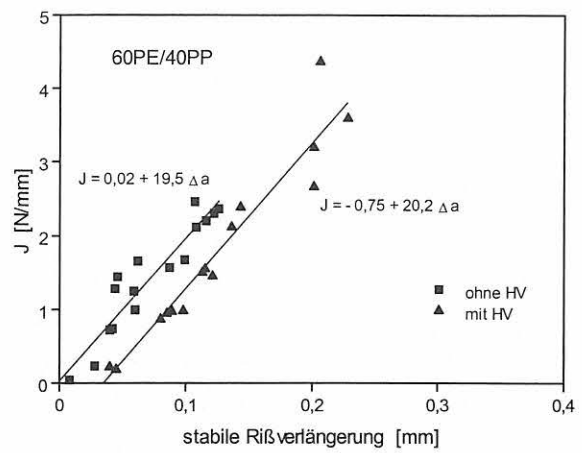


Abb. 4.28
J- Δa -Kurve der 60PE/40PP-Mischungen mit und ohne Haftvermittler

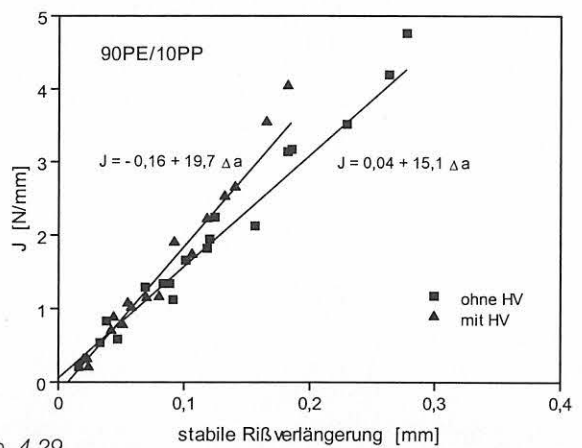


Abb. 4.29
J- Δa -Kurve der 90PE/10PP-Mischungen mit und ohne Haftvermittler

Diese Ausführungen beziehen sich auf Kenngrößen, die aus J- Δa -Kurven ermittelt werden können. Eine analoge Betrachtungsweise gilt für δ - Δa -Kurven. Aufgrund der Tatsache, dass bei den hier untersuchten Werkstoffen sowohl stabile als auch instabile Rissausbreitung auftritt (vgl. Abb. 4.20 und Abb. 4.27), steht nachfolgend nicht der Rissinitiiierungswert im Mittelpunkt des Interesses, sondern der Tearing-Modul T_J und das Produkt JT_J . Damit wird eine Quantifizierung der im Werkstoff ablaufenden energiedissipativen Mechanismen möglich /82/. Weiterhin ist die Ermittlung technischer Rissinitiiierungswerte bei $\Delta a = 0,2$ mm und experimentell

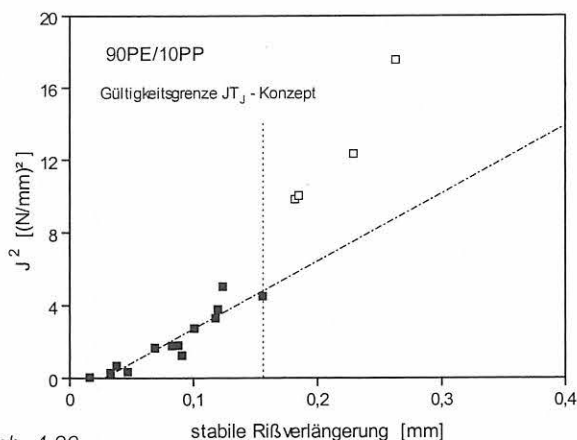


Abb. 4.30 J^2 - Δa -Kurve der 90PE/10PP-Mischung ohne Haftvermittler

ermittelten maximalen Rissverlängerungen von 0,126 mm $\leq \Delta a_{max} \leq 0,277$ mm nicht sinnvoll.

In den Abb. 4.28 und 4.29 sind die J - Δa -Kurven der untersuchten PE/PP-Mischungen dargestellt. Die Anpassung der J - Δa -Wertepaare erfolgte über einen linearen Ansatz, da nur unter dieser Voraussetzung ein von der stabilen Rissverlängerung unabhängiger T_J -Wert ermittelt werden kann (vgl. Gl. (12)). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Für die 60PE/40PP-Mischung mit Haftvermittler wurde der größte T_J -Wert ermittelt, d. h. dieser Werkstoff setzt der stabilen Rissausbreitung den größten Widerstand entgegen, was sich u. a. in der hohen Rissverzögerungsenergie äußert (vgl. Abb. 4.20). Ein hoher Rißwiderstand steht in engem Zusammenhang mit den während des stabilen Risswachstums ablaufenden energiedissipativen Prozessen. Aus diesem Grund ist die Quantifizierung dieser Prozesse, d. h. die Ermittlung von JT_J , für die hier untersuchten Werkstoffe von besonderem Interesse. JT_J -gesteuertes Risswachstum heißt, stabiles Risswachstum tritt dann auf, wenn die in der plastischen Zone materialspezifisch dissipierte Energie den Überschuss an verfügbarer Energie, hervorgerufen durch den Risszuwachs, kompensiert. Der Gültigkeitsbereich des JT_J -gesteuerten Risswachstums kann mit Hilfe einer J^2 - Δa -Darstellung überprüft werden, wie in Abb. 4.30 am Beispiel der 90PE/10PP-Mischung ohne Haftvermittler dargestellt. Die Ergebnisse für die untersuchten Mischungen sind ebenfalls in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Für die 60PE/40PP-Mischung mit Haftvermittler wurde der größte JT_J -Wert ermittelt. Da sich Änderungen in der Morphologie wesentlich stärker auf das Rissausbreitungsverhalten als auf das Rissinitiationsverhalten auswirken [74, 82], begründet dieser hohe JT_J -Wert den Übergang von der dispersen zur kokontinuierlichen Phasenverteilung. In diesem Zusammenhang ist ferner der bereits diskutierte Wirkungsmechanismus des Haftvermittlers zu berücksichtigen.

4.2.2.2.3 Einfluss der Prüftemperatur

Die Ermittlung bruchmechanischer Kennwerte in Abhängigkeit von der Temperatur ist zur Bestimmung des Spröd-Zäh-Übergangs und somit zur Festlegung der Einsatztemperaturen der Mischungen von anwendungstechnischem Interesse. Außerdem gibt diese Abhängigkeit einen Hinweis

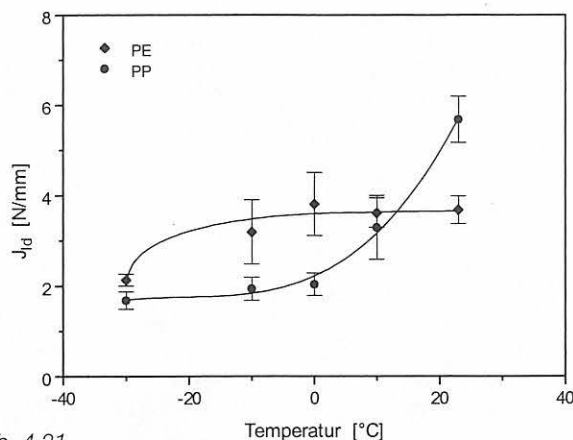


Abb. 4.31 Abhängigkeit der J_{id} -Werte der Ausgangsmaterialien von der Temperatur

auf die zähigkeitsbestimmenden Strukturelemente. In den untersuchten PE/PP-Mischungen liegen die Glastemperaturen der Ausgangsmaterialien so weit auseinander, dass anhand der ermittelten Temperaturabhängigkeiten deutlich wird, in welchem Umfang die Phasen in der Mischung am Prozess der Energiedissipation teilnehmen (vgl. Abschnitt 4.1.2.1). Am Beispiel der J_{id} -Integral-Werte für die Ausgangsmaterialien und ausgewählte Mischungen wird das Zähigkeitsverhalten bei verschiedenen Temperaturen in Abb. 4.31 beschrieben.

Beim PP ist kurz oberhalb der Glastemperatur von ca. 0 °C eine starke Zunahme der J_{id} -Integral-Werte zu erkennen. Unterhalb der Glastemperatur weist J_{id} kleine Werte auf, der Werkstoff verhält sich spröde. PE dagegen zeigt erst bei tieferen Temperaturen von ca. -10 °C einen Zähigkeitsabfall, der aber wesentlich geringer ausfällt als beim PP.

Die J_{id} -Werte beider Mischungen zeigen in Abhängigkeit von der Prüftemperatur tendenziell ein ähnliches Verhalten wie die J_{id} -Werte von PP. In der Mischung ohne Haftvermittler erreichen die J_{id} -Werte jedoch schon bei $T = 10$ °C ein unteres Niveau (Abb. 4.32), eine weitere Temperaturenniedrigung hat kaum Auswirkungen auf die Zähigkeit. Das Zähigkeitsverhalten dieser Mischung wird offensichtlich durch das Zähigkeitsverhalten der PP-Phase in Abhängigkeit von der Prüftemperatur bestimmt. In der Mischung mit Haftvermittler wird das untere Zähigkeitsniveau erst bei $T = -10$ °C erreicht. Die unteren Zähigkeitsniveaus („Tieflagenzähigkeit“) sind für beide Werkstoffe gleich.

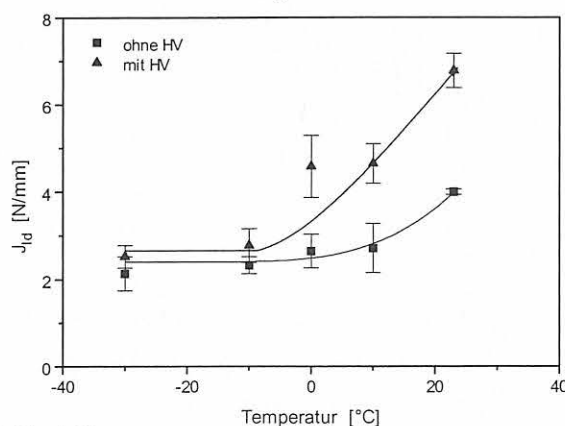
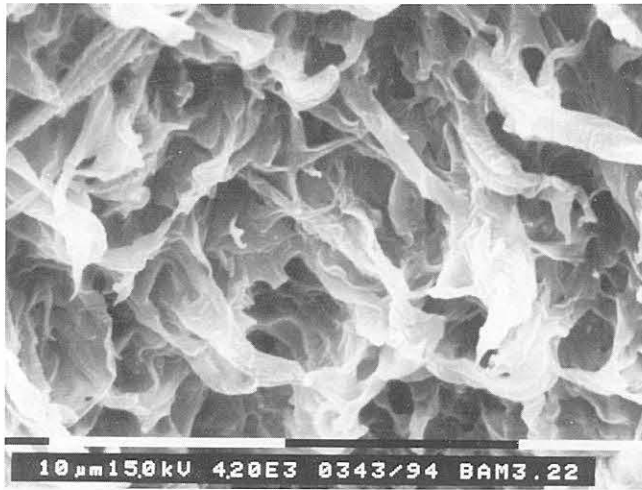
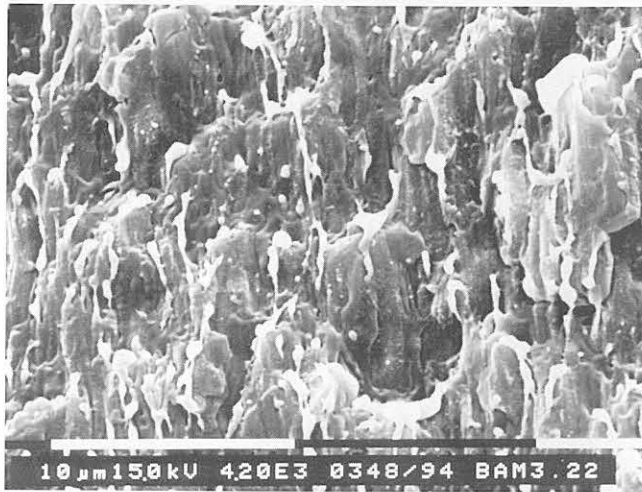


Abb. 4.32 Abhängigkeit der J_{id} -Werte der 60PE/40PP-Mischung mit und ohne Haftvermittler von der Temperatur



60PE/40PP + HV



60PE/40PP

Abb. 4.33
REM-Bruchflächen ausgewählter PE/PP-Mischungen

Ursache für das veränderte Verhalten der mit Haftvermittler versehenen Mischung ist, wie sich auch im Relaxationsspektrum (vgl. Abb. 4.4) andeutet, eine bessere Relaxationsfähigkeit bestimmter PE- aber insbesondere der PP-Bereiche, die im Kontakt mit dem Haftvermittler stehen.

REM-Aufnahmen von bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebrochenen ungekehrten Proben zeigen die bessere plastische Deformation der Mischungen mit Haftvermittler auch bei tieferen Temperaturen (Abb. 4.33).

Aufgrund der dargestellten J_{ld} -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur (vgl. Abb. 4.32) und der diskutierten REM-Bruchflächen (Abb. 4.33) hat die mit PE bzw. Haftvermittler modifizierte PP-Phase in den Mischungen einen wesentlichen Anteil an der Gesamtzähigkeit der Mischungen im Konzentrationsbereich unterhalb ca. 60 Prozent PE. Dies entspricht morphologisch der Zusammensetzung, bis zu der die PP-Phase Matrixcharakter trägt.

4.3 Schallemissionsanalyse und Mechanismen bei statischer Beanspruchung

Die bisherigen Ergebnisse verdeutlichen, dass die Zähigkeit des Systems diejenige Eigenschaft ist, die anwendungs-

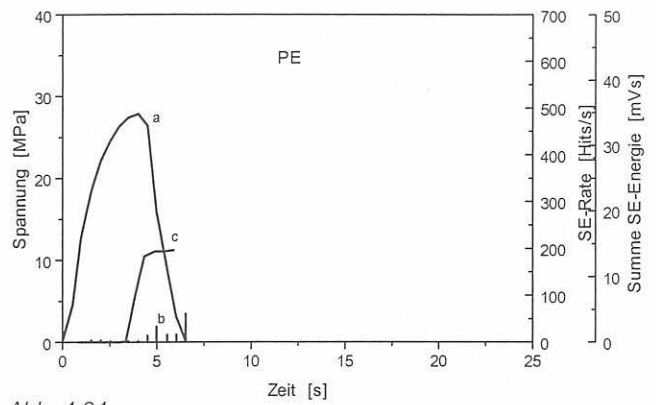


Abb. 4.34
Schallemissionssignale des PE: Spannung (a), Schallemissionsrate (b) und Summe der Schallemissionsenergie (c) in Abhängigkeit von der Zeit

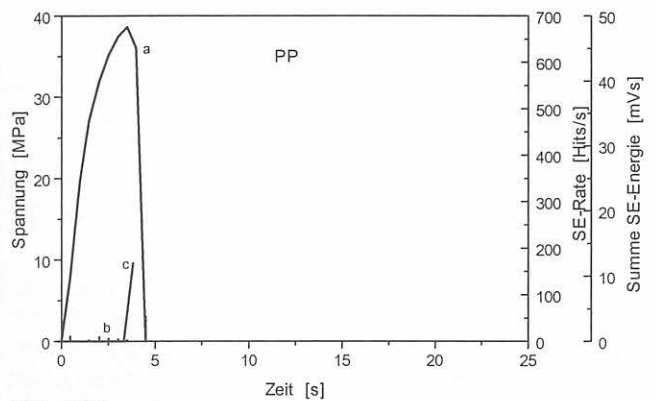


Abb. 4.35
Schallemissionssignale des PP: Spannung (a), Schallemissionsrate (b) und Summe der Schallemissionsenergie (c) in Abhängigkeit von der Zeit

technisch besonders interessant erscheint. Von Bedeutung ist deshalb, in welchem Deformationsstadium die Mikroschädigung eintritt, welcher Phase der Polymermischung dieses Ereignis zuzuordnen ist und um welchen Mechanismus es sich dabei handelt. Mit der Schallemissionsanalyse wird der Mikrobruchverlauf verfolgt /5, 97-99/.

Unter den im Abschnitt 3.2. beschriebenen Prüfbedingungen zeigen PE (Abb. 4.34) und PP (Abb. 4.35) relativ wenig Schallemissionssignale.

Beim PE sind einige wenige Signale im Bereich oberhalb der Streckgrenze, d. h. im Fließbereich, zu erkennen. Aus Untersuchungen zum Deformationsverhalten teilkristalliner Werkstoffe ist bekannt, dass im Bereich oberhalb der Streckgrenze Prozesse wie Orientierung und Fibrillierung, Aufpleissen der Fibrillen und Fibrillenbruch auftreten können /5/. Da die Schallemissionssignale auch ein Ergebnis der Spannungswellenemission bei der elastischen Rückfederung als Folge von Bruchprozessen sind, werden die gemessenen Signale am Werkstoff durch das Aufpleissen von Fibrillen und durch Fibrillenbrüche verursacht /100/.

Die Ergebnisse der Schallemission an den Mischungen mit und ohne Haftvermittler (Abb. 4.36 und Abb. 4.37) lassen eine deutliche Erhöhung der Schallemissionsrate und -energie erkennen, die auf ausgeprägtere Fibrillierungsprozesse hindeutet.

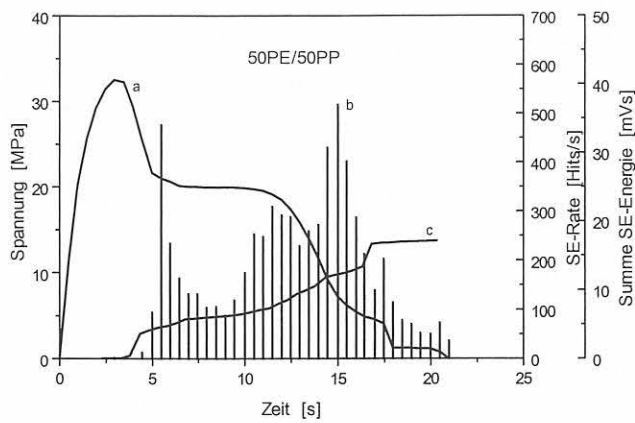


Abb. 4.36
Schallemissionssignale der 50PE/50PP-Mischung ohne HV: Spannung (a), Schallemissionsrate (b) und Summe der Schallemissionsenergie (c) in Abhängigkeit von der Zeit

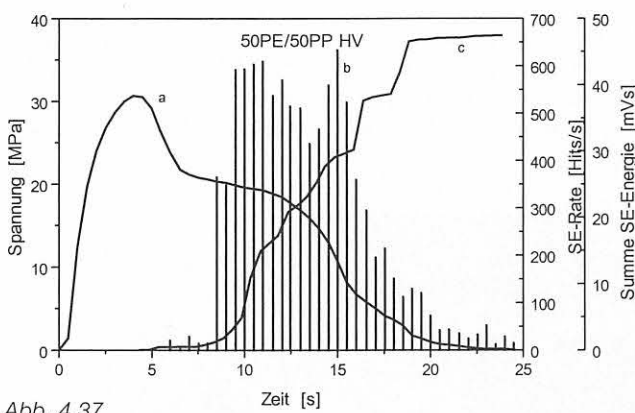


Abb. 4.37
Schallemissionssignale der 50PE/50PP-Mischung mit HV: Spannung (a), Schallemissionsrate (b) und Summe der Schallemissionsenergie (c) in Abhängigkeit von der Zeit

Die mit Hilfe des REM ermittelten Ergebnisse von Oberflächen verstreckter Zugprüfkörper (Abb. 4.38) bestätigen die gemessenen Schallemissionsergebnisse. Die am Werkstoff gemessenen Signale, verursacht durch Aufspleißen von Fibrillen und Fibrillenbrüchen, sind auf den Oberflächen der Proben zu erkennen.

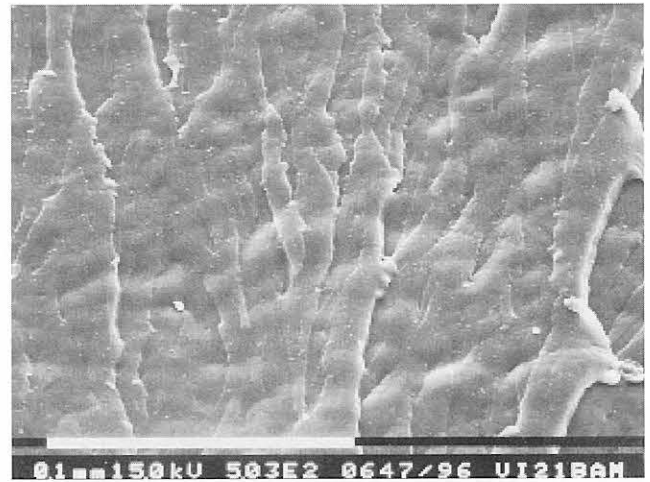
Beim PP ist eine Fibrillierung als Folge plastischer Verformung unter den gewählten Verstreckbedingungen nur im Ansatz nachweisbar. Eine geringe Fibrillenorientierung und wenige Spleißrisse sind in der Aufnahme zu erkennen.

Beim PE treten stärkere Fibrillierung sowie einzelne Spleißrisse und Fibrillenbrüche auf.

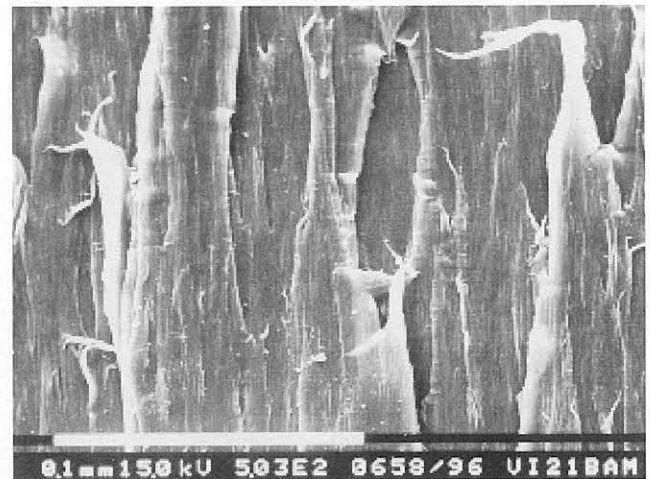
Die Aufnahme der Oberfläche der 50PE/50PP-Mischung mit Haftvermittler zeigt eine starke Fibrillierung, hohe Fibrillenorientierung und ein nochmaliges Ansteigen der Anzahl der Fibrillenbrüche.

Aufgrund dieser Betrachtungen und der Ergebnisse der Schallemissionsanalyse lassen sich drei Mechanismen nachweisen, die die Zähigkeit in diesem System erhöhen:

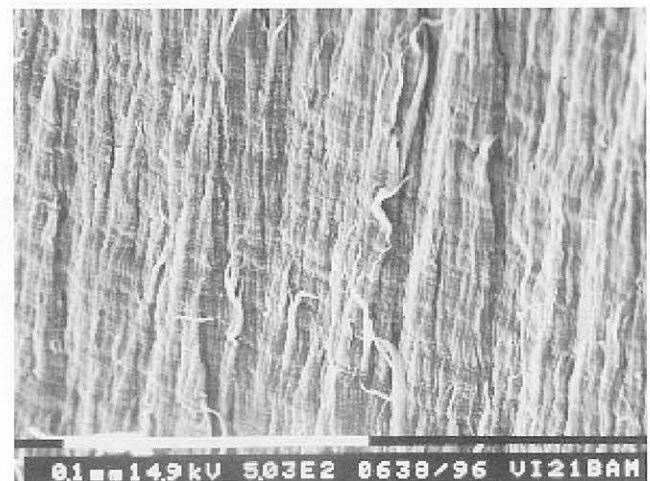
- Orientierung und Fibrillierung von PE- und PP-Phase durch plastische Verformung
- Aufspleißen der Fibrillen, vorrangig in den Phasengrenzschichtbereichen
- Fibrillenbruch.



PP



PE



50PE/50PP + HV

Abb. 4.38
REM-Aufnahmen an Oberflächen verstreckter Zugprüfkörper

Die Schallemissionsanalyse ist nicht in der Lage, die Fibrillierung durch plastische Verformung zu registrieren. Sichtbar wird dieser Mechanismus nur aufgrund der REM-Aufnahmen. Die zwei weiteren Mechanismen sind mit der Schallemissionsanalyse und REM-Aufnahmen nachweisbar.

Die mit den Schallemissionsmessungen verbundenen Zugversuche wurden bei relativ niedrigen Beanspruchungsgeschwindigkeiten (Traversengeschwindigkeit: 100 mm/min) durchgeführt. Diese Untersuchungen sollen dazu beitragen,

die Mechanismen zu studieren, die bei statischer Beanspruchung während des Bruchprozesses ablaufen.

Inwieweit die diskutierten Mechanismen auch bei schlagartiger Beanspruchung wirken, wird im Kap. 4.4 diskutiert.

Die Schallemission korreliert mit der spezifischen Grenzfläche in der Mischung (Gln.(13) und (14)):

$$\sum SE - \text{Signale} \sim A_{spez Int} = \frac{6\Phi_{Einl}}{D_{Einl}} \quad (13)$$

$$\sum SE - \text{Energie} \sim A_{spez Int} \cdot \sum_{(i)} G_{Ic}^{(i)} \quad (14)$$

Unter der Voraussetzung, dass der Durchmesser der Einlagerungen und die spezifischen Rissausbreitungsenergien einzelner Bruchmechanismen unabhängig von der Mischungszusammensetzung sind, sollte sich die SE-Signalsumme bzw. SE-Energiesumme proportional zum Volumen der Einlagerung verhalten. Das bedeutet, dass bei einer 50PE/50PP-Mischung im Vergleich zu einer 10PE/90PP-Mischung die Summe der Signale sich um den Faktor 5 erhöhen müsste.

Aus den SE-Experimenten wird bei den Mischungen mit und ohne Haftvermittler (50/50 zu 10/90) jedoch ein Signalanzahlverhältnis von 12,5 ermittelt.

Werden diese Verhältniswerte auf die Änderung von 10 auf 50 Volumenanteile PE (Verhältnis 5) bezogen, ergibt sich für die Mischungen mit und ohne Haftvermittler ein Faktor von 2,5. Das kann mit einer PE-Teilchengrößenvergrößerung um diesen Faktor in den Mischungen mit Einlagerungsanteilen $\leq 0,3$ interpretiert werden. Die so berechneten Morphologiefaktoren wurden bei der Modellierung der Bruchzähigkeit (Kap. 4.5) berücksichtigt.

Aus dem Zugversuch wurden weiterhin lokale Dehnungen für das Einsetzen des Grenzschichtversagens (Maximum der SE-Rate bei ca. 11 s) ermittelt und ebenfalls dem Modell zugrunde gelegt.

4.4 Versagensmechanismen bei schlagartiger Beanspruchung

REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Proben aus dem instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch lassen die im Kap. 4.3 diskutierten, bei statischer Beanspruchung ablaufenden Prozesse ebenfalls erkennen (Abb. 4.39). Sie wirken im Gegensatz zu der Situation bei statischer Beanspruchung auf eng begrenztem Volumen, d. h. nur im Bereich der Risspitze.

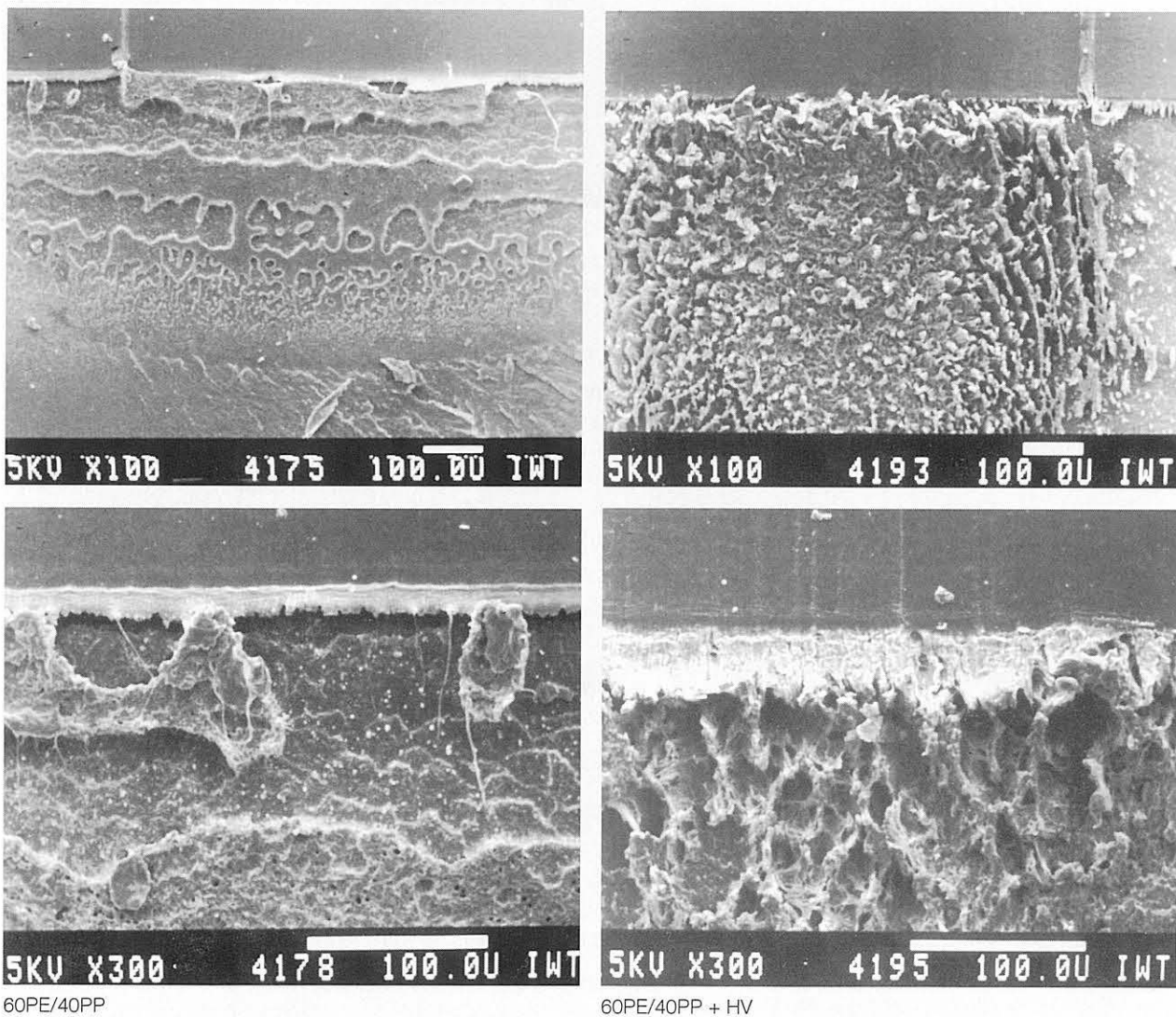


Abb. 4.39 REM-Aufnahmen an Bruchflächen ausgewählter Mischungen; von oben nach unten: steigende Vergrößerung

Die REM-Aufnahmen an den Mischungen ohne Haftvermittler lassen ein geringes Fließen der PE-Teilchen erkennen. Die Teilchen liegen, von einem Hohlraum umgeben, herausgelöst in der PP-Matrix. Ursache für die geringe plastische Deformation bei den Mischungen ohne Haftvermittler sind u. a. die hohe Kerbschärfe (Rasierklingskerb), die hohe Bruchgeschwindigkeit während der Schlagbeanspruchung sowie die geringe Haftung zwischen den Phasen.

Zähigkeitsverhalten und Relaxationsverhalten stehen in engem Zusammenhang. Das zeigt sich besonders deutlich bei den Mischungen mit Haftvermittler. Der Anteil an plastisch verformten Bereichen dominiert auf den Bruchflächen dieser Mischungen. Durch Zugabe des Haftvermittlers sind beide Phasen in der Mischung besser plastisch verformbar. Die Wechselwirkungen in der Phasengrenzschicht beeinflussen dabei das Zähigkeitsverhalten der modifizierten Mischungspartner, d. h. PP als modifizierte Matrix wird durch die Wirkung des Haftvermittlers relaxationsfähiger (Kap. 4.1.2.1). Das modifizierte PE wird im kokontinuierlichen Netzwerk durch die Haftung zum PP bei Verformung von PP ebenfalls orientiert.

Das veränderte mechanische Verhalten der modifizierten Mischungspartner ist bei der Modellierung der Zähigkeit der PE/PP-Mischungen zu berücksichtigen.

Große Fibrillen, wie sie durch den Zugversuch hervorgerufen wurden, sind aufgrund der veränderten Beanspruchungsgeschwindigkeit nicht erzeugt worden (vgl. Abb. 4.38).

4.5 Modell zur Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens bei schlagartiger Beanspruchung

Zur werkstoffwissenschaftlichen Interpretation der Zähigkeit der untersuchten Mischungen wurde das Zähigkeitsverhalten in Anlehnung an die Überlegungen in /101/ modelliert.

Die Bruchenergie bei elastisch-plastischem Bruchverhalten wird durch die Prozesse in der plastischen Zone sowie in der Bruchprozesszone unmittelbar vor der Risspitze bestimmt /102/. Die Bildung der plastischen Zone wird mit dem Beginn des Fließens kurz vor dem Erreichen der Streckgrenze eingeleitet. Erst nach Überschreiten der Fließgrenze tritt in der Bruchprozesszone das Aufreißen der Grenzschichtbereiche ein. Die Größe der plastischen Zone und die verformungspezifische Bruchenergie sind im Kerbschlagzähigkeitswert enthalten.

Die Kerbschlagzähigkeit als häufig bestimmte Werkstoffkenngröße liefert im System PE/PP in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ein Zähigkeitsmaximum, dessen Höhe aus bruchmechanischen Untersuchungen (J-Integral) nicht in der gemessenen Größe hervorgeht. Mit dem J-Integral wird das Zähigkeitsverhalten der Mischungen bis zur instabilen Risseinleitung charakterisiert und Ursachen für das Zähigkeitsmaximum nachgewiesen. Mit dieser Kenngröße werden die Effekte der Rissverzögerung nach zunächst instabiler Risseinleitung nicht erfasst.

Der Haftvermittler wirkt sich jedoch gerade auf die Rissverzögerungsenergie aus.

In den vorangegangenen Kapiteln wurden für die untersuchten PE/PP-Mischungen folgende energiedissipative Prozesse nachgewiesen:

1. Ablösung der Phasen in der Grenzschicht nach elastisch-plastischer Deformation (Grenzschichteffekt)
2. Elastisch-plastische Deformation von Matrix und Einlagerung in Form von molekularen Orientierungsprozessen, Fibrillierung und Fibrillenbruch (Matrix- und Einlagerungseffekt)
3. Zusätzliche elastisch-plastische Matrixdeformation, die durch die Spannungskonzentration infolge der Einlagerungsteilchen in der umgebenden Matrix ausgelöst werden (zusätzlicher Einlagerungseffekt).

Die Kerbschlagzähigkeit $a_{cN_{Blend}}$ eines PE/PP-Systems lässt sich wie folgt formulieren (Gl. (15)):

$$a_{cN_{Blend}} = A_{spez_{Int}} \cdot 2r_p \cdot G_{Ic_{Int}} + \Phi_M \cdot a_{cN_{M^*}} + \Phi_{Einl} \cdot a_{cN_{Einl}^*} + \Phi'_{Einl} \cdot a_{cN_{M^*}} \quad (15)$$

Grenzschicht Matrix

Einlagerungseffekte

mit * für die modifizierte Phase.

Die Größe der spezifischen Phasengrenzfläche ergibt sich aus der quantitativen Morphologieanalyse (Kap. 4.1.2.2), deren Absolutwert sich in Abhängigkeit von der Konzentration der Partner in der Mischung ändert.

Die spezifische Rissausbreitungsenergie in der Grenzschicht $G_{Ic_{Int}}$ wurde im DCB-Test (Mode I) an großflächig verschmolzenen Modellprüfkörpern, hergestellt aus Mischungen ohne bzw. mit Haftvermittler ermittelt. Dieser Modellversuch lieferte einen Wert für die in den Mischungen zu erwartende spezifische Rissausbreitungsenergie in der Grenzschicht. Durch Zusatz des Haftvermittlers steigt die spezifische Rissausbreitungsenergie um den Faktor 10. Der $G_{Ic_{Int}}$ -Wert wird für alle Mischungen aus der Konzentrationsreihe als konstant angenommen. Der Volumenanteil Φ wird entsprechend den PE- bzw. PP-Anteilen für die Berechnungen der Kerbschlagzähigkeit eingesetzt. Der Matrixumschlag erfolgt zwischen 60 und 70 Prozent PE in der Mischung. PE wird bei höheren Konzentrationen zur Matrix und PP zur Einlagerung. Durch Einsetzen der experimentell ermittelten Kerbschlagzähigkeitswerte für die PE- und PP-Phase in Gleichung (15) werden matrix- bzw. einlagerungsbedingte Zähigkeitsmechanismen als Summeneffekt im Modell berücksichtigt. Die a_{cN} -Werte der modifizierten Phasen werden durch Extrapolation der $a_{cN}(\Phi)$ -Kurve für die Mischungen mit Haftvermittler auf den Grenzwert 100 Prozent PE bzw. 100 Prozent PP ermittelt.

Unterstützt wird die Annahme der Existenz von modifizierten Phasen mit veränderten Volumeneigenschaften, insbesondere einer erhöhten Zähigkeit, durch die beobachteten morphologischen Veränderungen der Phasen in der Mischung (Kap. 4.1.2).

Die Ergebnisse der Schallemissionsmessungen bestätigen, dass das Aufreißen der Grenzschichtbereiche erst oberhalb der Streckgrenze einsetzt. Aus der Literatur /97-101/ ist bekannt, dass die diskutierten Mechanismen mit dem Einschnüren der Probe beginnen. Die Bruchprozesszone unmittelbar vor der Risspitze ist somit der Bereich, in dem Grenzschichtversagen stattfindet.

Tabelle 4.3

Werkstoffkennwerte zur Berechnung der Kerbschlagzähigkeit der 50PE/50PP-Mischung mit und ohne Haftvermittler

Modellparameter	50PE/50PP	50PE/50PP + HV
Φ_{PP}	0,5	0,5
Φ_{PE}	0,5	0,5
Φ'_{PE}	0,5 (Annahme)	0,5
$A_{spezInt}$ [mm/mm ²]	2466	3682
δ_{cBlend} [10 ⁻³ mm]	187	247
ϵ_{cBlend}	4,65	4,65
$2r_p$ [mm]	0,026	0,034
G_{IcInt} [N/mm]	0,047	0,455
$a_{cN_{PP}^*}$ [kJ/m ²]	11	26
$a_{cN_{PE}^*}$ [kJ/m ²]	18	23
$a_{cN_{Blend}^{Modell}}$ [kJ/m ²]	23	94
$a_{cN_{Blend}^{Experiment}}$ [kJ/m ²]	25	98

Der Radius der Bruchprozesszone r_p errechnet sich aus den Kennwerten der Bruchmechanik (δ_c) und der Schallemission (ϵ_c) zu (Gl. (16))

$$2r_p = 2 \cdot \beta \cdot \delta_{cBlend} \cdot \frac{1}{\epsilon_{cBlend}^{Ablösung}} \quad (16)$$

mit $\beta = 1/\pi$.

Die kritische Rissöffnungsverschiebung δ_c charakterisiert als eigenständige Zähigkeitskenngröße den Verformungszustand im Rissspitzenbereich bei instabiler Risseinleitung. Die Dehnung ϵ_c für das Ablösen der Grenzschichtbereiche wird aus der Lage der relativen SE-Aktivitätsmaxima im Verstreckbereich bestimmt /103/.

Bei der Modellierung der Bruchzähigkeit wird ein Morphologiefaktor eingesetzt, der eine Vergrößerung der dispersen Teilchendurchmesser in den Mischungen mit Einlagerungsanteilen $\leq 0,3$ berücksichtigt (Kap. 4.3).

Für derartige Mischungen ist ein verändertes Bruchverhalten zu erwarten. Die Größe der plastischen Zone verringert sich, d. h. ein verkleinerter $2r_p$ -Wert wird im Zähigkeitsmodell berücksichtigt. Dieser ergibt sich aus der experimentell ermittelten kritischen Rissöffnung zur instabilen Risseinleitung und der experimentell ermittelten Dehnung bei Grenzschicht-/Fibrillenbruch für die 10PE/90PP-Mischung mit und ohne Haftvermittler aus den SE-Experimenten.

Im Konzentrationsbereich $0,4 \leq x \leq 0,7$ werden die Werte der 50PE/50PP-Mischung als konstant angenommen.

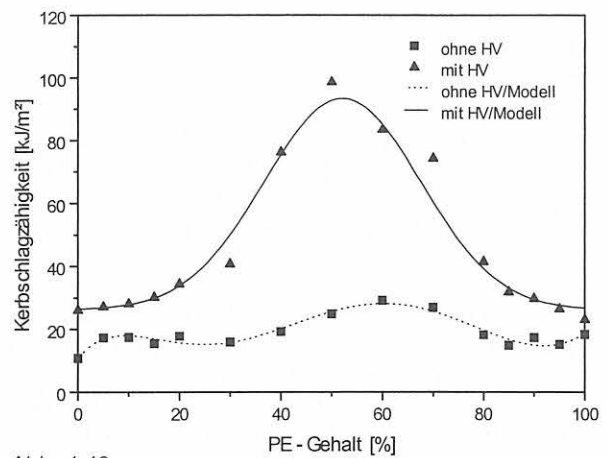


Abb. 4.40

Berechnete und experimentell bestimmte Kerbschlagzähigkeit von PE/PP-Mischungen ohne und mit Haftvermittler in Abhängigkeit vom PE-Gehalt

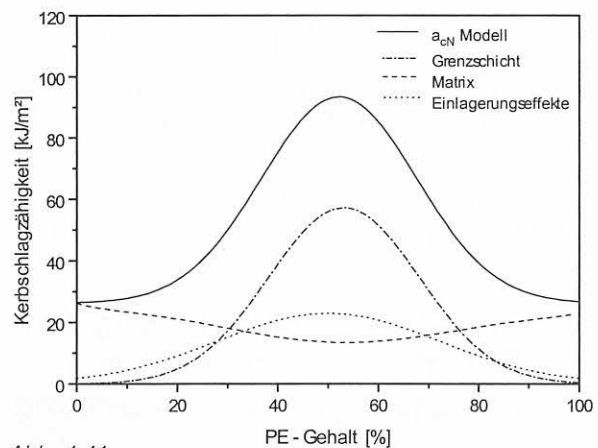


Abb. 4.41

Berechnete Kerbschlagzähigkeitsanteile der PE/PP-Mischungen mit Haftvermittler in Abhängigkeit vom PE-Gehalt

Der material- und mechanismusspezifische Faktor β ist stark vom Charakter des Dissipationsprozesses abhängig und wird hier mit $1/\pi$ angesetzt /104/.

Die Tabelle 4.3 enthält die in das Bruchmodell eingesetzten Werkstoffkennwerte für die Berechnung der Kerbschlagzähigkeit im Maximum (50PE/50PP-Mischung).

Die Abb. 4.40 zeigt die Ergebnisse der Modellrechnungen der Kerbschlagzähigkeit von PE/PP-Mischungen verglichen mit den experimentell bestimmten Werten. Die berechneten und die gemessenen Daten stimmen gut überein.

Zur Charakterisierung der zähigkeitsbestimmenden Prozesse sind die berechneten Zähigkeitsanteile für die verschiedenen Prozesse getrennt dargestellt (Abb. 4.41).

Die Modellrechnungen ergeben, dass das Zähigkeitsmaximum aus einer Überlagerung von Grenzschicht- und Einlagerungseffekten resultiert, wobei der Grenzschichtbruch dominierend ist und etwa doppelt so große Beiträge zur Kerbschlagzähigkeit liefert wie die Einlagerungen. Der Matrixanteil an der Kerbschlagzähigkeit bleibt unabhängig von der Mischungszusammensetzung relativ konstant. Damit wird deutlich, dass der Grenzschichtbruch den zähigkeitsbestimmenden Mechanismus in den PE/PP-Mischungen mit Haftvermittler liefert.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch Auswahl einer geeigneten Rezeptur hochzähe PE/PP-Mischungen herzustellen und die Mechanismen des Zähigkeitsverhaltens dieser Mischungen zu verstehen. Im Vordergrund der Betrachtungen standen dabei werkstoffseitige Einflussfaktoren auf das Zähigkeitsniveau der PE/PP-Mischungen, wobei die Abhängigkeit vom Volumenanteil der einzelnen polymeren Komponenten sowie der Einfluss der Morphologie der beiden Komponenten und der Beitrag der Phasenhaftung untersucht wurden.

Die mechanischen Eigenschaften der zweiphasig aufgebauten PE/PP-Mischungen werden im wesentlichen von folgenden Morphologieparametern bestimmt:

- dem Phasenanteil/Volumenanteil der Komponenten
- der Teilchengröße der einzelnen Phasen
- der Beschaffenheit und dem Volumenanteil der Phasengrenzschicht ohne bzw. bei Zugabe eines Haftvermittlers.

Während die Festigkeit der Mischungen hauptsächlich von den Festigkeiten der Ausgangskomponenten und den Phasenanteilen abhängt, wird ihre Zähigkeit wesentlich stärker durch die Morphologieparameter beeinflusst. Die Teilchengröße und die Beschaffenheit der Phasengrenzschicht können durch die Zugabe eines Haftvermittlers und durch den Volumenanteil der Komponenten beeinflusst werden.

Für den Einsatz von PE/PP-Mischungen bei realen Anwendungen wird eine feindisperse Morphologie mit dem Ziel angestrebt, eine möglichst hohe Kerbschlagzähigkeit zu erreichen, auch wenn gewisse Festigkeits- und Steifigkeitsverluste gegenüber dem reinen PP in Kauf genommen werden müssen.

Bei Verwendung eines Haftvermittlers bei PE-Volumenanteilen in der Mischung von 35 bis 65 Gewichts-% ergeben sich mittlere Teilchengrößen für das PE von 1,8 μm . Die sich ausbildende PE/PP-Phasengrenzschicht besitzt eine Dicke von mindestens 5,4 nm und gewährleistet eine feste Haftung zwischen den Phasen, die die Kraftübertragung bei mechanischer Beanspruchung garantiert.

Entsprechend den Ergebnissen dieser Arbeit lassen sich aus beiden nichtmischbaren Einzelkomponenten HDPE und PP bei geeigneter Zusammensetzung und Fließfähigkeit und unter Verwendung eines Haftvermittlers Mischungen herstellen, die eine feindisperse, interpenetrierende Phasenmorphologie und eine sehr gute Eigenschaftskombination aus Steifigkeit und Kerbschlagzähigkeit aufweisen.

Den Schwerpunkt der Arbeit bilden ferner Untersuchungen zum Zähigkeitsverhalten von PE/PP-Mischungen mit feindisperser Morphologie sowie zur Aufklärung der für die hohe Kerbschlagzähigkeit verantwortlichen Deformations- und Bruchmechanismen.

Als Untersuchungsmethoden wurden herangezogen:

Morphologie:

Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (REM und TEM) sowie Rasterkraftmikroskopie (AFM), Torsionsschwingversuch, Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DDK)

Nichtlineares Spannungs-Dehnungs-Verhaltens sowie Zähigkeitsverhalten:

Zugversuch, Biegeversuch und Kerbschlagbiegeversuch, bruchmechanische Untersuchungsmethoden zur Ermittlung der Zähigkeitskennwerte als Widerstand gegenüber instabiler und stabiler Rissausbreitung, Abhängigkeit der bruchmechanischen Kenngrößen von der Temperatur

Schädigungsverlauf und Bruchmechanismen:

Schallemissionsanalyse (SEA) und Rasterelektronenmikroskopie (REM).

Die Untersuchungsergebnisse führten zu den nachfolgenden Vorstellungen über das Zähigkeitsverhalten sowie die Zähigkeitssteigernden Mechanismen bei PE/PP-Mischungen.

Aufgrund der hohen Kerbschlagzähigkeitswerte bei Mischungsverhältnissen, die eine feindisperse Morphologie ausbilden, kann das PE/PP-System mit Haftvermittler als hochzähe Polyolefinmischung bezeichnet werden. Berücksichtigt werden muss jedoch dabei, dass die Kerbschlagzähigkeit den Energieverbrauch bis zum totalen Bruchversagen beschreibt; sie schließt also das stabile Risswachstum sowie die instabile Rissausbreitung mit Rissverzögerungsenergie ein.

Bei der bruchmechanischen Zähigkeitscharakterisierung wird nur die Energie bis zum Einsetzen des instabilen Risswachstums ausgewertet, d. h. die Zähigkeitsreserve des Werkstoffes in Form von Rissverzögerungseffekten bleibt unberücksichtigt. Die im konventionellen Kerbschlagbiegeversuch festgestellten erheblichen Zähigkeitsänderungen lassen sich in den bruchmechanischen Größen nicht in diesem Maße wiederfinden. Die im Kerbschlagzähigkeitswert enthaltene Rissverzögerungsenergie charakterisiert somit eine Zähigkeitsreserve im Werkstoff.

Die Zähigkeitscharakterisierung mit Hilfe bruchmechanischer Konzepte erfolgte auf der Grundlage von Kennwerten, die sowohl den Werkstoffwiderstand gegenüber instabiler Rissausbreitung (J_{id} , δ_{id}) als auch gegenüber stabiler Rissausbreitung (T_J , JT_J) beschreiben.

Danach wird das Zähigkeitsverhalten der Mischungen ohne Haftvermittler bei instabiler Rissausbreitung als weitestgehend verformungsbestimmt charakterisiert. Die Zugabe des Haftvermittlers bewirkt ein spannungsdeterminiertes Bruchverhalten. Das unterschiedliche Verhalten der Mischungsreihen mit und ohne Haftvermittler lässt auf unterschiedliche Einflussgrößen und Wechselwirkungen schließen:

- die Zunahme des Kristallinitätsgrades der PE-Phase in der Mischung bis ca. 20 Prozent PE bei nahezu gleichbleibendem Kristallinitätsgrad der PP-Phase,
- die Änderung der Phasenverteilung in den Mischungen durch die Änderung der Konzentration,
- die Erhöhung der spezifischen Grenzfläche durch den Haftvermittler, was eine Verringerung der mittleren Teilchengröße in den Mischungen mit PP als Matrix bewirkt,
- die Änderung der kristallinen Überstruktur durch Zugabe des Haftvermittlers.

Die Abhängigkeit der J_{Ic} -Werte vom PE-Gehalt der Mischungen ohne Haftvermittler wird durch die Teilchen-Matrix-Wechselwirkungen bestimmt. Aufgrund des geringen Teilchenabstandes bei den Mischungen mit kokontinuierlicher Phasenstruktur werden Wechselwirkungsprozesse möglich, die die Verformungsfähigkeit der Mischungen verbessern.

Die Konzentrationsabhängigkeit der J_{Ic} -Werte der mit Haftvermittler versehenen Mischungen wird nicht mehr in so starkem Maße durch die Teilchen-Matrix-Wechselwirkungen allein beeinflusst. Die Änderungen in der kristallinen Überstruktur wirken sich bei den Mischungen mit Haftvermittler wesentlich stärker auf das Zähigkeitsverhalten aus als bei den Mischungen ohne Haftvermittler.

Das Zähigkeitsniveau der Mischungen mit Haftvermittler ist höher als das der Mischungen ohne Haftvermittler, wenn PP die Matrix bildet bzw. im Bereich des Phasenübergangs. Der Einfluss des Haftvermittlers ist jedoch wesentlich geringer, als aufgrund der Abhängigkeit der Kerbschlagzähigkeitswerte vom PE-Gehalt zu erwarten gewesen wäre. Ursache dafür ist die Ausbildung von Rissverzögerungsenergien nach erfolgter instabiler Risseinleitung. Für die Mischungen mit Haftvermittler sind diese Rissverzögerungsenergien im gesamten Konzentrationsbereich wesentlich größer als die bis zur maximalen Schlagkraft verbrauchten Energien und stellen eine Zähigkeitsreserve dieser Werkstoffe dar.

Um das stabile Risswachstum und die dabei ablaufenden energiedissipativen Mechanismen in die bruchmechanische Bewertung einzubeziehen, wurden für ausgewählte Mischungen Risswiderstandskurven ermittelt. Aus der Risswiderstandskurve werden drei Werkstoffkenngrößen abgeleitet: der Werkstoffwiderstand gegenüber stabiler Risseinleitung, der Werkstoffwiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung (Tearing-Modul T_j) und das Produkt JT_j . Da bei den hier untersuchten Werkstoffen sowohl stabile als auch instabile Rissausbreitung auftritt, erfolgt eine Quantifizierung der im Werkstoff ablaufenden energiedissipativen Mechanismen mit Hilfe des Tearing-Modul T_j und des Produkts JT_j .

Für die 60PE/40PP-Mischung mit Haftvermittler wurde der größte T_j -Wert ermittelt. Dieser Werkstoff setzt der stabilen Rissausbreitung den größten Widerstand entgegen, was sich u. a. in der hohen Rissverzögerungsenergie äußert. Ein hoher Risswiderstand steht in engem Zusammenhang mit den während des stabilen Risswachstums ablaufenden energiedissipativen Prozessen. Die Ermittlung von JT_j ergab für die mit Haftvermittler versetzte 60PE/40PP-Mischung den größten Wert. Dieser hohe JT_j -Wert begründet ferner den Übergang von der dispersen zur kokontinuierlichen Phasenverteilung.

Die Ermittlung der bruchmechanischen Zähigkeitskenngrößen in Abhängigkeit von der Temperatur führte zur Bestimmung des Spröd-Zäh-Übergangs und somit zur Festlegung der Einsatztemperaturen der Mischungen. In den Mischungen ohne Haftvermittler wird das untere Zähigkeitsniveau im Temperaturbereich von 20 bis 0 °C erreicht. Die mit Haftvermittler hergestellten Proben weisen dieses Zähigkeitsniveau erst bei ca. -10 °C auf. Außerdem wird anhand der ermittelten Temperaturabhängigkeiten für die PE/PP-Mischungen deutlich, dass die modifizierte PP-Phase einen wesentlichen Anteil an der Gesamtzähigkeit der Mischungen im Konzentrationsbereich unterhalb 60 Prozent PE hat.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit verdeutlichen, dass die Zähigkeit der PE/PP-Mischungen die Eigenschaft ist, die anwendungstechnisch besonders interessant erscheint.

Mit der Schallemissionsanalyse und den Untersuchungen von Deformationsmorphologien und Bruchflächen im REM wurden drei Mechanismen ermittelt, die den Zähigkeitssteigernden Effekt bewirken:

- Orientierung und Fibrillierung durch plastische Verformung
- Aufspießen der Fibrillen in den Phasengrenzschichtbereichen
- Fibrillenbruch.

Diese drei Mechanismen laufen sowohl bei statischer als auch bei schlagartiger Beanspruchung in den Mischungsproben ab. Zu berücksichtigen ist dabei, dass sie bei schlagartiger Beanspruchung auf eng begrenztem Volumen im Bereich der Riss Spitze wirken.

Zur werkstoffwissenschaftlichen Interpretation der Zähigkeit der untersuchten Mischungen wurde abschließend ein Modell zur Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens bei schlagartiger Beanspruchung erstellt. Danach setzt sich die Kerbschlagzähigkeit einer 50PE/50PP-Mischung aus folgenden Zähigkeitsanteilen zusammen:

- | | |
|------------|---|
| 60 Prozent | Grenzschichtbruch |
| 14 Prozent | Matrixbruch |
| 26 Prozent | Einlagerungsbruch und einlagerungsbedingte plastische Deformation der Matrix. |

Der Bruch in der Phasengrenzschicht stellt somit den dominierenden Mechanismus dar.

Im Hinblick auf die Eigenschaftsoptimierung mehrphasiger Polymermischungen wird die Bearbeitung folgender Themenkomplexe als notwendig angesehen:

- Prozess der Morphologiebildung (Kristallisationsverhalten, Spärolithbildung, Wirkung von Haftvermittlern, Phasendiagramm)
- Thermodynamik, struktureller Aufbau und mechanische Eigenschaften von Phasengrenzschichten
- Untersuchungen der Deformationsmechanismen auf molekularer Ebene, insbesondere bei Zugabe von Haftvermittlern zu den Mischungen
- Zuordnung der registrierten Schallemission zu Ereignissen in den Einzelphasen der Polymermischungen mittels neuerer Verfahren der Signalanalyse
- Weiterentwicklung des Verständnisses bruchmechanischer Zähigkeitskenngrößen bei hochzähen Polymeren (Berücksichtigung der Rissverzögerungsenergie, stabiler Rissfortschritt, Langzeitverhalten, neue Bruchzähigkeitskenngrößen, Medieneinfluss).

6 Literaturverzeichnis

- /1/ Witt, W.:
Kunststoffe, 73 (1983) 498
- /2/ Utracki, L. A.:
Two-Phase Polymer Systems,
München, Wien, New York, Barcelona,
Carl Hanser Verlag 1991
- /3/ Teh, J. W., Rudin, A., Keung, J. C.:
Adv. Polym. Technol., 13 (1994) 1
- /4/ Blumenauer, H., Pusch, G.:
Technische Bruchmechanik,
Leipzig, Stuttgart, Deutscher Verlag für Grundstoff-
industrie 1993
- /5/ Michler, G. H.:
Kunststoff - Mikromechanik,
München Wien, Carl Hanser Verlag 1992
- /6/ Paul, D. R., Newman, S.:
Polymer Blends,
New York, Academic 1978
- /7/ Solc, K.:
Polymer Compatibility and Incompatibility Principles
and Practices,
New York, Harwood 1982
- /8/ Jungnickel, B. J.:
Physik und Werkstoffkunde von Polymerlegierungen
und -mischungen,
Vortrag
DKI Darmstadt 1992
- /9/ Leps, G.:
Habilitation
TH Leuna-Merseburg 1984
- /10/ Keller, A.:
Macromol. Symp. 98 (1995) 1
- /11/ Wendorff, J. H.:
Kunststoff-Legierungen: Theoretische Grundlagen
Vortrag: DKI Darmstadt 1992
- /12/ Radusch, H.-J.:
Habilitation
TH Leuna-Merseburg 1985
- /13/ Flory, P. J.:
Angew. Chem. 87 (1975) 787
- /14/ Komskaya, N. F., Slowinski, G. L.:
Zh. Fiz. Khim. 30 (1956) 1529, 1746
- /15/ Schierjott, U.:
Dissertation
TH Leuna-Merseburg 1990
- /16/ Hildebrand, I. H., Scott, P. A.:
Regular and Related Solutions,
Princeton N. I., van Nostrand-Reinhold 1970
- /17/ Scott, R. L.:
Chem. Phys. 17 (1949) 279
- /18/ Tompa, H.:
Trans. Faraday Soc. 45 (1949) 1142
- /19/ Wool, R. P.:
Polymer Interfaces,
München, Wien, New York, Carl Hanser Verlag 1995
- /20/ Huggins, M. L.:
Am.Soc. 64 (1942) 1712
- /21/ Vollmert, B.:
Grundriß der Makromolekularen Chemie IV,
Karlsruhe, E. Vollmert-Verlag 1982
- /22/ Brandrup, J., Immergut, E. H.:
Polymer Handbook
New York, John Wiley & Sons, Inc., 1975
- /23/ Pelzbauer, Z.:
Plaste und Kautschuk 20 (1973) 748
- /24/ Lovinger, A. J., Williams, M. L.:
J. Appl. Polym. Sci. 25 (1980) 1703
- /25/ Noel, O. F., Carley, J. F.:
Polym. Eng. Sci. 24 (1984) 488
- /26/ D'Orazio, L., Greco, R., Mancarella, C.,
Martuscelli, E., Ragosta, G., Silvestre, C., in:
Kryszewski, M., Galeski, A., Martuscelli, E.:
Polymer Blends Processing, Morphology and
Properties, Volume 2
New York and London, Plenum Press 1984
- /27/ Plochocki, A. P.:
Polym. Eng. Sci. 22 (1982) 1154
- /28/ Alle, N., Lyngaae-Jorgensen, J.:
Rheol. Acta 19 (1980) 104
- /29/ Kalfogou, N. K.:
Macromol. Sci. Phys. B22 (1983) 363
- /30/ Berger, W., Olbricht, K., Kammer, H.-W.:
Faserforschung und Textiltechnik 27 (1976) 9
- /31/ Berger, W., Kammer, H.-W.:
Textiltechnik 28 (1978) 344
- /32/ Kammer, H.-W.:
Faserforschung und Textiltechnik 29 (1978) 459
- /33/ Lipatov, Yu. S.:
J. Polymer Sci.: Polymer Symp. 61 (1977) 369
- /34/ Lipatov, Yu. S., Nesterov, A. E.:
Polymer Thermodynamics Library – Volume 1:
Thermodynamics of Polymer Blends
Lancaster Basel, Technomic Publishing Co., Inc.,
1997
- /35/ Gould, R. F.:
Vielkomponentige Polymersysteme
Moskau, Verlag Chimija 1974
- /36/ Kamenski, A. N.:
Autorreferat zur Dissertation
Moskau 1969
- /37/ Kuleznev, V. N., Voyutski, S. S.:
Kolloidnyj zurnal 35 (1973) 40

- /38/ Helfand, E., Tagami, Y.:
J. Chem. Phys. 56 (1972) 3592
- /39/ Schürmann, B. L., Niebergall, U., Severin, N.,
Burger, C., Stocker, W., Rabe, J. P.:
Polymer 39 (1998) 5283
- /40/ Bartenew, G. M., Selenew, J. W.:
Plaste und Kautschuk 21 (1974) 90
- /41/ Donth, E.-J.:
Wissenschaftliche Taschenbücher, Mathematik-
Physik: Glasübergang
Berlin, Akademie-Verlag 1981
- /42/ Mc Crum, N. G.:
Polymer, 25 (1984) 299
- /43/ Mc Crum, N. G.:
Midl. Macromol. Monogr. 4 (1978) 167
- /44/ Utracki, L. A.:
Polymer Alloys and Blends, Thermodynamics and
Rheology
München, Wien, New York, Carl Hanser Verlag 1989
- /45/ Olabisi, O., Robeson, L. M., Shaw, M. T.:
Polymer-Polymer Miscibility
New York, Academic Press 1979
- /46/ Michler, G., Gruber, K.:
Plaste und Kautschuk 23 (1976) 346, 496
- /47/ Schatt, W.:
Einführung in die Werkstoffwissenschaft
Leipzig, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
1981
- /48/ Leps, G.:
Plaste und Kautschuk 30 (1983) 458
- /49/ Böhm, L. L., Enderle, H.-F., Fleissner, M., Kloos, F.:
Angew. Makromol. Chem. 244 (1997) 93
- /50/ Niebergall, U., Bohse, J., Grellmann, W.,
Schürmann, B. L.:
Europäisches Patent EP 0807663A2, 1997
- /51/ Pukanszky, B.:
J. Polym. Eng. 12 (1993) 1
- /52/ Teh, J. W., Noordin, R., Low, A. K. Y., Kok, C. M.:
Proc. Int. Plast. Conf.
Kuala Lumpur, Malaysia,
22.-24. October 1985
- /53/ Teh, J. W.:
J. Appl. Polym. Sci. 28 (1983) 605
- /54/ Nolley, E., Barlow, J. W., Paul, D. R.:
Polym. Eng. Sci. 20 (1980) 364
- /55/ Barlett, D. W., Barlow, J. W., Paul, D. R.:
J. Appl. Polym. Sci. 27 (1982) 2351
- /56/ Noel, O. F., Carley, J. F.:
Polym. Eng. Sci. 15 (1975) 117
- /57/ Gupka, A. K., Gupka, V. B., Peters, R. H.,
Harland, W. G., Berry, J. P.:
J. Appl. Polym. Sci. 27 (1982) 4669
- /58/ Chiu, D. S., Zhang, Z., Siu, G. G.:
J. Reinf. Plast. Compos. 15 (1996) 74
- /59/ Zhang, Z., Chiu, D. S., Sui, G. G.:
J. Reinf. Plast. Compos. 15 (1996) 452
- /60/ Stehling, F. C., Huff, T., Speed, C. S., Wissler, G.:
J. Appl. Polym. Sci. 26 (1981) 2693
- /61/ Ha, C. S., Kim, S. C.:
J. Appl. Polym. Sci. 37 (1989) 317
- /62/ Choudhary, V., Varma, H. S., Varma, I. K.:
Polymer 32 (1991) 2541
- /63/ Tang, T., Huang, B.:
Polymer 35 (1994) 281
- /64/ D'Orazio, L., Greco, R., Mancarella, C.,
Martuscelli, E., Ragosta, G., Silvestre, C.:
Polym. Eng. Sci. 22 (1982) 536
- /65/ Yang, D., Zhang, B., Yang, Y. Fang, Z., Sun, G.,
Feng, Z.:
Polym. Eng. Sci. 24 (1984) 612
- /66/ Stehling, R. C., Huff, T., Speed, C. S., Wissler, G.:
J. Appl. Polym. Sci. 55 (1995) 1307
- /67/ Nomura, T., Nishio, T., Iwanami, K., Yokomizo, K.,
Kitano, K., Toki, S.:
J. Appl. Polym. Sci. 55 (1995) 1307
- /68/ Wang, D., Zhang, Ying, S.:
Gaofenzi Xuebao 4 (1991) 390
- /69/ Brown, G. M., Butler, J. H.:
Polymer 38 (1997) 3937
- /70/ Mao, L. J., Zhang, Z. P., Ying, S. K.:
Polymer Commun. 32 (1991) 242
- /71/ Aboulfaraj, M., G'Sell, C., Ulrich, B., Dahoun, A.:
Polymer 36 (1995) 731
- /72/ Heeschen, W. A.:
Polymer 36 (1995) 1835
- /73/ Seidler, S.:
Dissertation TH Leuna-Merseburg 1989
- /74/ Grellmann, W., Seidler, S.:
Deformation und Bruchverhalten von Kunst-
stoffen
Berlin, Heidelberg, Springer Verlag 1998
- /75/ Seidler, S., Grellmann, W.:
Polymer Testing 14 (1995) 453
- /76/ Grellmann, W., Seidler, S.:
Intern. J. Fracture 68 (1994) R19
- /77/ Grellmann, W.:
Habilitation
TH Leuna-Merseburg 1985
- /78/ Seidler, S., Grellmann, W.:
VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 18:
Mechanik/Bruchmechanik Nr. 92,
Düsseldorf, VDI-Verlag GmbH 1991
- /79/ Grellmann, W., Jungbluth, M.:
Fracture Mechanics, Micromechanics,
Coupled Fields (FMC Series) 37 (1987) 189

- /80/ *Srawley, J. E.:*
J. Fracture 12 (1976) 470
- /81/ *Sumpster, J. G. D., Turner, C. E.:*
ASTM STP 601 (1976) 3
- /82/ *Seidler, S.:*
VDI-Fortschritt-Berichte
Reihe 18: Mechanik/Bruchmechanik Nr. 231
Düsseldorf, VDI-Verlag GmbH 1998
- /83/ Standard Draft ESIS TC4:
A Testing Protocol for Conducting J-Crack
Growth Resistance Curve Tests on Plastics
- /84/ European Structural Integrity Society "Procedure
for Determining the Fracture Behaviour of
Materials"
Second Draft, ESIS P2-91D, May 1991
- /85/ ASTM E 1290-89: Standard Test Method for
Crack – Tip Opening Displacement (CTOD) Fracture
Toughness Measurement, 1989
- /86/ *Savadori, A.:*
Polymer Testing 4 (1984) 73
- /87/ *Grellmann, W., Seidler, S., Schierjott, U., Rufke, B.:*
Patentschrift DD 275 113, 1988
- /88/ *Grellmann, W., Seidler, S., Hesse, W.,* in:
Grellmann, W., Seidler, S. (Hrsg.):
Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen,
Berlin Heidelberg, Springer Verlag 1998, S. 75
- /89/ *Bartczak, Z., Galeski, A.:*
Polymer 27 (1986) 544
- /90/ *Rizzo, G., Spadaro, D.:*
Polym. Eng. Sci. 24 (1984) 264
- /91/ *Niebergall, U., Schürmann, B. L.:*
Morphology and Fracture Toughness of PE/PP
Blends
Tagungsband PPS-12, Sorrento, Italy,
(1996) S. 255
- /92/ *Song, J., Ehrenstein, G. W.:*
Ingenieur-Werkstoffe 4 (1992) 72
- /93/ *Kaisersberger, E., Möhler, H.:*
DSC an Polymerwerkstoffen
NETZSCH – Jahrbuch für Wissenschaft und Praxis,
Band 1
Würzburg, Selb 1991
- /94/ *Grellmann, W., Seidler, S., Lauke, B.:*
Polym. Comp. 12 (1991) 320
- /95/ *Wu, S.:*
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 21 (1983) 699
- /96/ *Will, P.:*
J. Mat. Sci. 29 (1994) 2335
- /97/ *Bohse, J., Kroh, G., Wolf, H.:*
Kunststoffe 81 (1991) 543
- /98/ *Bohse, J., Kroh, G.:*
J. Mat. Sci. 27 (1992) 298
- /99/ *Niebergall, U., Bohse, J., Seidler, S., Grellmann, W.,*
in: *Grellmann, W., Seidler, S. (Hrsg.):*
Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen,
Berlin Heidelberg, Springer Verlag (1998) S. 221
- /100/ *Leps, G., Bohse, J., May, M.:*
NDT International 19 (1986) 387
- /101/ *Bohse, J., Grellmann, W., Seidler, S.:*
J. Mat. Sci. 26 (1991) 6715
- /102/ *Kreher, W., Pompe, W.:*
J. Mat. Sci. 16 (1981) 694
- /103/ *Bohse, J.:*
Habilitation
TH Leuna-Merseburg 1989
- /104/ *Wells, A. A.:*
Proc. Symposium "Crack Propagation"
Cranfield, England

