

2 Morphologie und Zähigkeit am Beispiel von schlagzäh modifizierten Polypropylenwerkstoffen

2.1 Schlagzähmodifikation von Polypropylenwerkstoffen

Polypropylen (PP) ist ein Olefin-Polymer, das durch eine geringe Dichte ($\approx 0,9 \text{ g/cm}^3$), einen relativ hohen Kristallitschmelzpunkt ($\approx 165 \text{ °C}$), gute chemische Resistenz, Härte, Oberflächenglanz und Orientierbarkeit gekennzeichnet ist. Es wurde 1954 erstmals von Natta mit Hilfe modifizierter Ziegler-Katalysatoren in den Laboratorien von Montecatini in Ferrara (Italien) synthetisiert [1,2]. Neben den herkömmlichen Anwendungsgebieten für Polypropylen in den Bereichen Verpackungs- und Lebensmittelindustrie (40 %) kommt PP zunehmend auch als Konstruktionswerkstoff in der Automobil-, Elektro- und Textilindustrie (jeweils ca. 20 %) zum Einsatz [3,4].

Durch immer weiteres Voranschreiten in der Katalysatorentwicklung und immer bessere Beherrschung der Synthese gelingt es heute, den Standardkunststoff Polypropylen mit sehr hoher Taktizität und einem auf den jeweiligen Anwendungsfall zugeschnittenen Eigenschaftsspektrum herzustellen [5]. Das Eigenschaftsspektrum von Polypropylen kann durch Compoundierung bzw. durch Copolymerisation wesentlich erweitert werden [6]. Durch Zugabe von Kurzglasfasern (30 M.-%) kann der Elastizitätsmodul auf bis zu 7000 MPa erhöht werden, die Zähigkeit kann durch Mischen mit einer Elastomerphase (z.B. Ethylen-Propylen-Copolymer (EPR)) gesteigert werden (Bild 1).

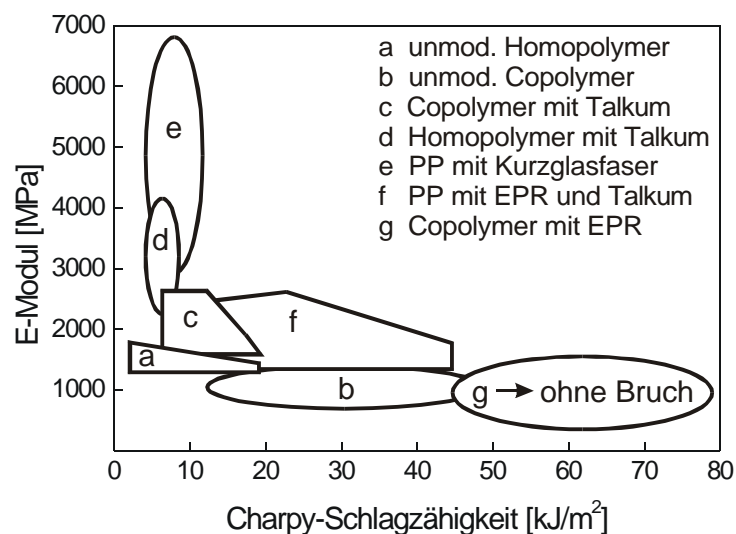


Bild 1: Steifigkeits-Zähigkeits-Bereich von PP-Compounds mit unterschiedlichen Zusatzstoffen [6]

Ein Nachteil des Polypropylens ist die geringe Zähigkeit bei tiefen Temperaturen insbesondere bei hohen Beanspruchungsgeschwindigkeiten. Der Grund hierfür ist die Lage der Glasübergangstemperatur bei $T_g \approx 0 \text{ °C}$. Unterhalb dieser Temperatur ist die Beweglichkeit der Kettensegmente in den amorphen Bereichen des PP eingefroren und der Werkstoff verhält sich spröde. Die Tieftemperaturzähigkeit kann z.B. durch Copolymerisation von Propylen mit geringen Mengen Ethylen (bis zu 8 Mol.-%) etwas erhöht werden. Bei diesem statistischen Copolymerisat, auch als Random-Copolymer bezeichnet, wird das Ethylen direkt in die Polypropylen-Hauptkette eingebaut. Hier wirkt das Ethylen als Defekt in der Kette, es tritt eine Behinderung der Kristallisation auf, was sich in einer Verringerung des Kristallisationsgrades widerspiegelt. Die Dicke der Kristalllamellen verringert sich mit zunehmendem Ethylenanteil,

wodurch die Kristallitschmelztemperatur sinkt. Diese Veränderungen sind mittels thermischer Methoden, z.B. DSC, nachweisbar [7,8]. In [8] konnte aber auch gezeigt werden, dass die Zähigkeit erst ab einem Ethylenanteil von 6 Mol.-% geringfügig gesteigert wird.

Eine deutliche Zähigkeitssteigerung kann durch den Einbau einer Elastomerphase erzielt werden [9]. Dieser Einbau erfolgt entweder durch Schmelzmischen von Polypropylen und Elastomerwerkstoff nachdem beide Fraktionen separat produziert wurden, oder durch Copolymerisation von Propylen mit z.B. Ethylen [10,11]. Die Blends, die durch Schmelzmischen entstehen, werden auch physikalische Blends oder Extruder-Blends genannt, die Copolymerisate sind auch als Reaktor-Blends bekannt [12].

Wenn Polypropylen und Elastomerphase thermodynamisch unverträglich sind, tritt eine Phase-separation auf. Die im Überschuss vorliegende Phase bildet in der Regel die Matrix, in der die andere Phase dispers verteilt ist [13]. Bei nahezu gleichen Anteilen der Blendkomponenten bildet sich in Abhängigkeit vom Viskositätsverhältnis eine netzwerkähnliche Struktur aus, beide Phasen liegen kontinuierlich nebeneinander vor [14].

Als Einflussgrößen auf die Morphologie der zähmodifizierten Polymerwerkstoffe, speziell Polypropylenwerkstoffe [15-20], sind zu nennen:

- Mischungsverhältnis von Ausgangswerkstoff und Modifikator,
- Viskositätsverhältnis der Komponenten,
- Kapillarzahl,
- Oberflächen- und Grenzflächenspannung,
- Schergeschwindigkeit, Verarbeitungsbedingungen,
- Kristallisationsbedingungen,
- Haftvermittler,
- Struktur der Blendkomponenten und die
- molekulare Charakteristik der einzelnen Komponenten, wie
 - Konstitution,
 - Konfiguration,
 - Molekulargewicht,
 - Molekulargewichtsverteilung und
 - Taktizität.

Die Schlagzähigkeitserhöhung erfolgt durch eine Veränderung der Mikrodeformationsmechanismen. Polypropylen versagt bei hohen Beanspruchungsgeschwindigkeiten und niedrigen Temperaturen durch Crazing [21,22], bei schlagzäh modifiziertem PP erfolgt eine Lochbildung in den Modifikatorteilchen oder an der Grenzfläche Modifikator/Matrix verbunden mit Mehrfachcrazing bzw. Scherdeformation, was zu einer wesentlich höheren Energiedissipation vor dem Versagen und damit zu einem Anstieg der Zähigkeit führt [23-25]. Diese Mikrodeformationsmechanismen und die beeinflussenden Größen sind im Abschnitt 2.2.2.2 näher beschrieben.

Als Schlagzähmodifikator finden je nach Anwendungsfall verschiedene Elastomerwerkstoffe Verwendung, zum Beispiel EPR, EPDM, NR, SEBS, PIB, PE-VLD oder thermoplastische Elastomere auf Metallocenbasis, wobei EPR und EPDM am häufigsten eingesetzt werden [1,7]. In den letzten Jahren wurden verstärkt metallocenkatalysierte Copolymere des Ethylens mit höheren α -Olefinen entwickelt und als Schlagzähmodifikator für Polypropylen zur Marktreife gebracht [26-29].

Als EPR (Ethylen-Propylen-Kautschuk) wird in der Regel ein Ethylen-Propylen-Copolymer bezeichnet, bei dem die beiden Monomerkomponenten zu nahezu gleichen Anteilen vorliegen und sich damit gegenseitig an der Kristallisation behindern. Es handelt sich um einen unvernetzten thermoplastischen Kautschuk. EPR wurde 1961 von Holzer (Hercules, Inc.) entwickelt und 1966 patentiert, PP/EPR-Blends wurden 1970 erstmals hergestellt und 1972 patentiert [30]. Die rheologischen und morphologischen Eigenschaften und die Zähigkeitseigen-

schaften wurden u.a. in [31] an iPP/EPR-Blends untersucht, deren Kautschukphasen mit unterschiedlichen Katalysatoren synthetisiert wurde. Das Ergebnis zeigt, dass der Katalysator einen Einfluss auf die Länge der Ethylensequenzen im EPR und damit auf die Kristallisationsfähigkeit hat, was sich wiederum auf die Eigenschaften der Blends auswirkt.

EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Copolymerisat) ist ein Terpolymer, das sowohl unvernetzt als thermoplastisches Elastomer als auch als vernetztes Elastomer eingesetzt wird. Als Vernetzungspunkt dient die zweite Doppelbindung im Dien-Monomer. Ist das EPDM vernetzt, wird es bei höheren Temperaturen nicht mehr fließfähig, d.h. die während der Vernetzung existierende Form wird auch bei Temperaturerhöhung beibehalten. So ist z.B. eine gezielte Einstellung der Partikelgröße möglich, relativ unabhängig von den nachfolgenden Verarbeitungsbedingungen und bei Thermoplast/EPDM-Blends unabhängig vom Mischungsverhältnis [32-34].

Die schlagzäh modifizierten Polypropylenwerkstoffe finden Anwendung im Automobilbau z.B. als Stoßfänger oder als Innenraumverkleidungen, in der Medizintechnik als Hygienevliese oder Schläuche, in der Verpackungs- und Lebensmittelindustrie als flexible Deckel für Tiefkühlbehälter oder im Bauwesen als duktile Trinkwasser- und Fußbodenheizungsrohre, die infolge ihrer Kaltschlagzähigkeit auch im Winter verlegt werden können [6,7,9,11,35-37].

2.2 Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen von Polypropylenblends

2.2.1 Zusammenhang von Struktur, Morphologie, Verarbeitung und Eigenschaften

Die Korrelation von Struktur, Verarbeitungsbedingungen und Morphologie und den daraus resultierenden Eigenschaften ist in Bild 2 allgemein für Kunststoffe dargestellt.

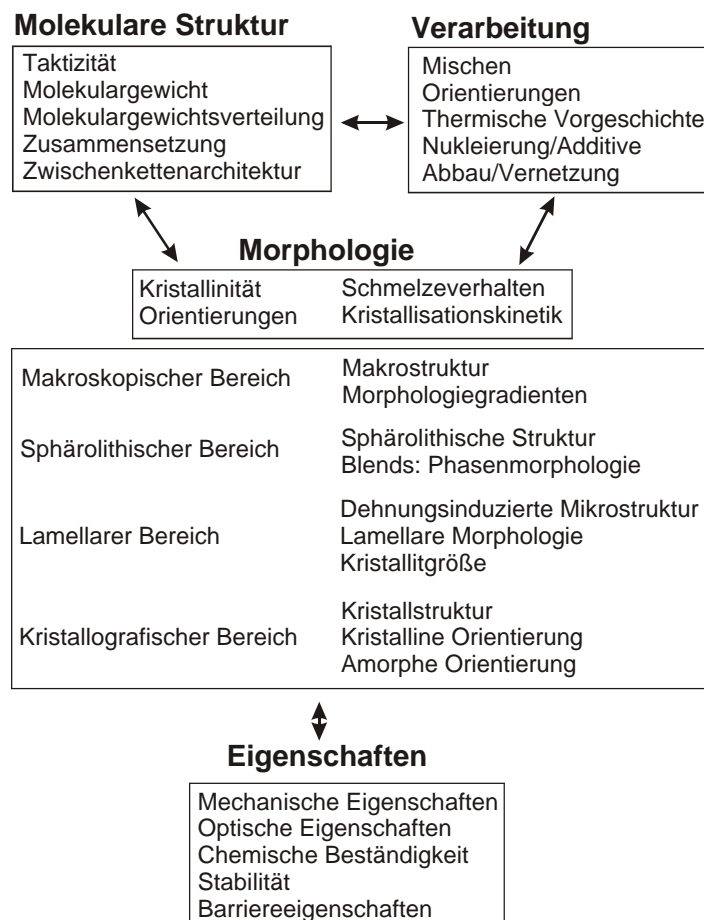


Bild 2: Verhältnis von Struktur, Verarbeitung, Morphologie und Eigenschaften von Polymerwerkstoffen [1]

Das Zusammenspiel von der molekularen Struktur und den Verarbeitungsbedingungen führt bereits bei Homopolymeren zu einer gezielten Beeinflussung der morphologischen Parameter und des daraus resultierenden Eigenschaftsprofils.

Für mehrkomponentige Werkstoffsysteme erweitern sich die Variationsmöglichkeiten in Abhängigkeit von z.B. der Werkstoffauswahl, dem Mengenverhältnis und der Verträglichkeit der Komponenten. Die Kenntnis dieser Zusammenhänge führt dazu, dass für den jeweiligen Anwendungsfall maßgeschneiderte Produkte mit einem optimalen Eigenschaftsprofil hergestellt werden können.

2.2.2 Mikrodeformationsmechanismen

2.2.2.1 Mikrodeformationsmechanismen in Homopolymeren und verträglichen Blends

Die Mikrodeformationsmechanismen in Polymerwerkstoffen lassen sich einteilen in Crazing und Scherdeformation, in Abhängigkeit von der jeweiligen Crazespannung und von der Fließspannung des Werkstoffes unter den gegebenen Prüfbedingungen. Ist die Crazespannung kleiner als die Fließspannung, tritt Crazing auf, ist die Fließspannung kleiner, sind Scherdeformationsprozesse zu beobachten (Scherfließen od. shear yielding) [23,38-40]. Craze- und Fließspannung werden durch die Strukturparameter des Polymerwerkstoffes, wie z.B. Molmasse, Verschlaufungsdichte, Kettensegmentsteifigkeit beeinflusst [41].

Crazes sind schmale längliche Gebiete senkrecht zur Hauptspannungsrichtung in denen die Kraft über sehr stark plastisch deformierte Bereiche, die sogenannten Crazefibrillen, in Hauptspannungsrichtung übertragen wird. Sie grenzen sich scharf zum Umgebungsmaterial ab. Die Crazebildung erfolgt unter Volumenzunahme, was mit Dilatationsmessungen überprüft werden kann. Bei weiterer Laststeigerung kommt es zum Aufreißen der Crazefibrillen, aus den Crazes bilden sich Mikrorisse, die unter weiterer Laststeigerung zu Makrorissen heranwachsen und schließlich zum Versagen des Werkstoffes führen. Durch Crazing versagende Werkstoffe (z.B. PS, SAN, PMMA) zeichnen sich in der Regel durch ein sprödes Materialverhalten aus [42,43].

Bei den **Scherdeformationen** ist zwischen lokal begrenzten Scherbändern (z.B. PA, PET, PC) und diffusem, homogenem Scherfließen zu unterscheiden. Die Scherbänder, die ebenso wie die Crazes zu den inhomogenen Deformationsstrukturen gezählt werden, sind abhängig von der äußeren Belastung und von der Lateralbewegung parallel zur auftretenden Scherbeanspruchung. Werden Kunststoffe oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur T_g beansprucht, tritt in der Regel diffuses Scherfließen auf [44]. Die Scherdeformationen erfolgen unter Volumenkonstanz.

2.2.2.2 Mikrodeformationsmechanismen in mehrphasigen Blends

In mehrphasigen Polymerwerkstoffen und Polymerwerkstoffkombinationen sind als zähigkeitssteigernde Mechanismen nach [38,45,46] bekannt:

- Lochbildung (Voiding, Debonding),
- Brückenmechanismus,
- Mehrfachcrazing (Multiple Crazing),
- Scherdeformation im Matrixmaterial zwischen den Kautschukteilchen,
- kombiniertes Crazing und Scherfließen,
- diffuse Scherdeformation (Scherfließen),
- Kombination aus Lochbildung und großer plastischer Deformation zwischen den Löchern (Croids).

Durch große Volumendehnung kommt es im dreiachsigen Spannungszustand in Abhängigkeit von Teilchendurchmesser, Schubmodul, Oberflächenenergie und Versagensdehnung des Kautschuks zur **Lochbildung**, d.h. zum Aufreißen der Kautschukteilchen [47]. Wenn die

Bruchspannung der dispersen Phase niedrig, die Querkontraktionszahl der Matrix niedrig, aber die der dispersen Phase hoch ist und wenn eine gute Matrix-Teilchen-Haftung vorhanden ist, reißt das Kautschukteilchen auf [48]. Dieser Prozess wird auch als **Voiding** bezeichnet und ist in Bild 3 a skizziert. Bei schlechter Matrix-Teilchen-Haftung tritt die Lochbildung an der Grenzfläche Matrix/Teilchen auf, das Teilchen löst sich von der Matrix ab. Dieser Prozess ist auch als **Debonding** bekannt (siehe Bild 3 b). Die Energiedissipation erfolgt durch Aufreißen und die damit verbundene Schaffung neuer Oberflächen beim Lochbildungsprozess.

Beim **Brückenmechanismus** trifft ein Mikroriss auf ein Kautschukteilchen, dieses wird verstreckt, dabei wird Energie absorbiert, wodurch der Riss verlangsamt oder sogar gestoppt wird. Dieser Brückenmechanismus hat nur eine geringe zähigkeitssteigernde Wirkung, ein Großteil der eingebrachten Energie wird durch plastische Deformation der Matrix dissipiert [38,45].

Beim **Mehrfachcrazing** wird die Energie durch Auftreten vieler kleiner Crazes, die sich von Partikel zu Partikel erstrecken, verbraucht. Diese Crazes werden bevorzugt an den Stellen lokaler Spannungsüberhöhung (z.B. in der Matrix nahe am Äquator der Teilchen) initiiert. Infolge der Partikel wird der Volumenbereich in dem Crazing auftritt erhöht, ohne dass die einzelnen Crazes eine kritische Größe überschreiten. Dieser Prozess tritt bei Werkstoffen auf, deren Matrixmaterialien durch Crazing bleibend deformiert werden [38,46].

Ist der Abstand zwischen den Partikeln genügend klein, ändert sich der lokale Spannungszustand vom ebenen Dehnungszustand (EDZ) zum ebenen Spannungszustand (ESZ), was eine Verringerung der Fließspannung in diesem Gebiet zur Folge hat, so dass hier zähigkeitssteigernde **lokale Scherdeformationsprozesse** zwischen den Kautschukteilchen auftreten.

Die Initiierung von **Vielfach-Scherbändern** dient auch der Zähigkeitssteigerung vor allem dann, wenn an deren Kreuzungspunkten (Spannungsspitzen) noch zusätzlich **Crazes** gebildet werden. Trifft ein Craze auf ein Scherband, wird die weitere Crazeausbreitung durch die hohe Molekülorientierung innerhalb dieser Scherbänder behindert. Die Crazes können an ihren Spitzen selbst Scherbänder erzeugen, die das Crazewachstum behindern [46].

Diffuse Scherdeformationsprozesse treten auf, wenn die Fließspannung kleiner als die Crazespannung ist. Durch die Erhöhung der Kettenbeweglichkeit tritt homogenes und kontinuierliches plastisches Fließen auf (Scherfließen), was zu einer irreversiblen Veränderung der Form des Materials bei Spannungszunahme führt. Dieser Prozess erfolgt unter großer Energiedissipation, das heißt, bei sehr zähen Materialien [39].

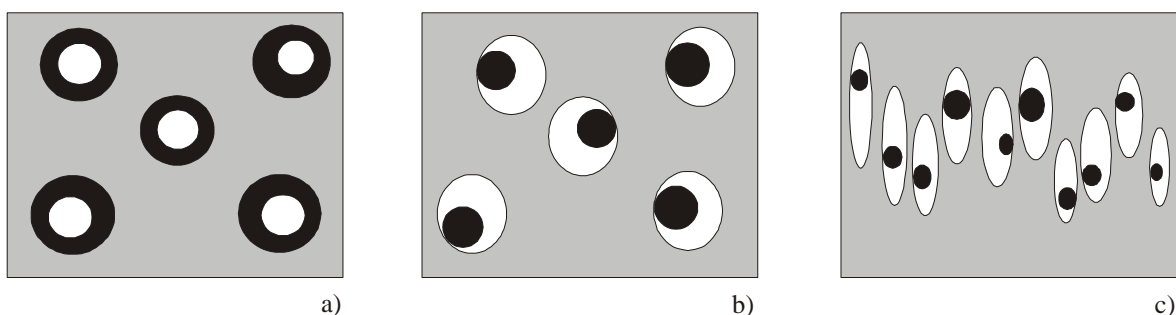


Bild 3: Schematische Darstellung verschiedener Lochbildungsprozesse bei Matrix-Teilchen-Morphologie: a) Voiding, b) Debonding, c) Croiding (weiß: Hohlraum, schwarz: Elastomerphase, grau: Matrixwerkstoff)

Bei der Lochbildung infolge des Aufreißen von Grenzflächen werden neue Oberflächen geschaffen, hier kommt es zur Veränderung des Spannungszustandes. Die Hohlräume können in der Matrix lokales plastisches Fließen initiieren, so dass während der **Lochbildung** ein **Verstrecken des Matrixmaterials** auftritt. Wenn die Matrixstege zwischen den Hohlräumen eine kritische Dicke unterschreiten, kommt es zu Scherprozessen. Diese Fließ- und Verstreckprozesse sind als energiedissipierende Mechanismen besonders effektiv. Die Löcher werden in Hauptspannungsrichtung verstreckt und ordnen sich vorzugsweise in Form von Bändern senk-

recht dazu an. Diese crazeartigen Erscheinungen verbunden mit Debonding, wie in Bild 3 c dargestellt, werden auch häufig als **Croids** [49] oder **Dilatationsbänder** [50] bezeichnet.

2.2.2.2.1 Morphologische Einflussgrößen auf die Mikrodeformationsmechanismen in mehrphasigen Blends

Welche der oben genannten Mikrodeformationsmechanismen zähigkeitssteigernd wirksam werden, hängt von einer Reihe morphologischer Parameter ab [23,25,38,39,51-53], zu nennen wären z.B.:

- Modifikatorvolumenanteil (ϕ),
- Teilchengröße (D) und -form,
- Teilchengrößenverteilung,
- Teilchenabstand (A),
- Verhältnis Teilchenabstand/Teilchengröße (A/D),
- Modifikatorart,
- innere Struktur der Modifikatorteilchen,
- Matrix-Teilchen-Haftung,
- Struktur und Dicke der Grenzschicht zwischen Matrix und Teilchen,
- Vernetzungsgrad der Phasen, sowie
- die unter Punkt 2.1 genannten Einflussgrößen zur Morphologiebildung.

Modifikatorvolumenanteil

Den Einfluss des Volumenanteils ϕ des Modifikators auf Morphologie, mechanische Eigenschaften und Zähigkeitseigenschaften diskutieren Hsu et.al. in [54] am Beispiel von PETG/EPDM-Blends. Während der Elastizitätsmodul der linearen Mischungsregel folgt, konnte mit zunehmenden EPDM-Anteil eine Veränderung in der Morphologie beobachtet werden. Bei geringen EPDM-Konzentrationen bildet sich eine Matrix-Teilchen-Struktur aus, mit Zunahme des Modifikatoranteils kommt es zur Koalition der einzelnen Partikel, es bildet sich eine netzwerkähnliche Struktur aus, so dass die beiden Phasen cokontinuierlich nebeneinander vorliegen, was zu verbesserten Zähigkeitseigenschaften führt. Diese Morphologieänderung mit einem damit verbundenen sprungartigen Zähigkeitsanstieg konnte in [55] auch für PA6/ABS-Blends gefunden werden. Eine nichtlineare Zunahme der Schlagzähigkeit bei gleichzeitiger nahezu linearer Abnahme des Elastizitätsmoduls konnte auch für Polypropylen, das mit EPR [20,24,56-58], EPDM [59-61] bzw. EBR [27,62] in verschiedenen Konzentrationen modifiziert wurde, beobachtet werden. Borggreve et.al. diskutieren in [63,64] den Übergang von sprödem zu zähem Materialverhalten von PA6/EPDM-Blends unter anderem am Modifikatoranteil. An ABS-Werkstoffen wurde in [65] der Einfluss des Kautschukanteils auf das Zähigkeitsverhalten als Widerstand gegenüber stabiler Risseinleitung und -ausbreitung bei konstanter Teilchengröße untersucht. Hier konnte ebenfalls eine Erhöhung der Zähigkeitskennwerte mit zunehmender Kautschukkonzentration ermittelt werden.

Teilchengröße und -verteilung

Der Einfluss der Teilchengröße D auf die Mikrodeformationsmechanismen und damit auf die mechanischen Eigenschaften und die Zähigkeitseigenschaften ist von vielen Autoren umfassend untersucht worden [25,56,66-72]. Es konnte festgestellt werden, dass es matrixspezifische optimale Teilchengrößen gibt, die besonders zähigkeitssteigernd wirken [40,63,64,70,73,74]. Es existieren matrixabhängige kritische kleinste Teilchendurchmesser unterhalb denen die zähigkeitssteigernden Mikrodeformationsmechanismen, wie z.B. Lochbildung, Mehrfachcrazebildung oder Scherdeformation nicht mehr initiiert werden können (PP: $D_{\min} = 0,3 \mu\text{m}$ [75], PA6: $D_{\min} = 0,2 \mu\text{m}$ [64], PS-HI: $D_{\min} = 0,2 \mu\text{m}$ [74]).

Wrotecki et.al. untersuchte in [76] den Einfluss der Teilchengrößenverteilung von zähmodifiziertem PMMA mit bimodaler Teilchengrößenverteilung. Je breiter und inhomogener die Verteilung ist, um so geringer ist nach [77,78] die Erhöhung der Schlagzähigkeit, da keine

homogene Deformation im Prüfkörper auftreten kann, sondern lokale Deformationsspitzen zum Versagen des Prüfkörpers führen können. Pearson und Yee untersuchten in [70] den Einfluss der Teilchengrößenverteilung auf das Zähigkeitsverhalten von kautschukmodifiziertem Epoxidharz. Sie stellten fest, dass eine bimodale Teilchengrößenverteilung nur im Bereich niedriger Dehnungsraten effektiv ist. Von Lach et al. wurde in [79] das Zähigkeitsverhalten von SAN/ABS-Blends mit einer trimodalen Teilchengrößenverteilung mit Hilfe bruchmechanischer Methoden untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass sich eine trimodale Verteilung infolge der großen Uneinheitlichkeit der Modifikatorteilchen ungünstig auf die Zähigkeitseigenschaften auswirkt.

Teilchenabstand

Sowohl die Volumenkonzentration ϕ des Modifikators als auch die Teilchengröße D sind morphologische Kenngrößen, die das Mikrodeformations- und damit auch das Zähigkeitsverhalten bestimmen. Beide Größen bedingen einander, das heißt, die kritische Teilchengröße D_{krit} , bei der ein Übergang von sprödem zu zähem Materialverhalten beobachtet werden kann, nimmt mit zunehmender Modifikatorkonzentration zu. Beide Kenngrößen lassen sich nach Wu für Blends mit sphärischen Teilchen im kritischen Teilchenabstand A_{krit} (Interparticle Distance) zusammenfassen [51,53].

$$D_{\text{krit}} = \frac{A_{\text{krit}}}{k(\pi/6\phi)^{1/3} - 1} \quad \text{Gl. 1}$$

Die Geometrie konstante k ist abhängig von der Anordnung der Teilchen im Raum. Für kubische Gitter gilt $k = 1$, für raumzentrierte $k = \sqrt[3]{2}$ und für flächenzentrierte Gitter $k = \sqrt[3]{4}$. Nach Wu ist der kritische Teilchenabstand für eine gegebene Temperatur und Beanspruchungsgeschwindigkeit eine Materialkonstante der Matrix, die unabhängig von Modifikatorkonzentration und Teilchengröße ist. Diese Beziehung gilt für all die Polymer/Kautschuk-Blends, deren Zähmodifikation durch eine Erhöhung der Scherdeformationsprozesse der Matrix erfolgt.

Ist der Teilchenabstand größer als ein kritischer Wert A_{krit} , können die weniger energiedissipativen Mikrodeformationsprozesse Crazeing und Lochbildung sprödes Materialverhalten hervorrufen, ist $A < A_{\text{krit}}$, tritt Scherfließen auf. Mit abnehmendem Teilchenabstand erfolgt ein Wechsel des lokalen Spannungszustandes vom EDZ zum ESZ in den Matrixstegen zwischen benachbarten Teilchen. Unter ESZ-Bedingungen ist die Fließspannung geringer. Das führt zu einer bevorzugten Initiierung von Fließprozessen. Das Material wird durch große plastische Deformationen bis zur Fibrillenbildung verstreckt. Diese Beobachtungen wurden an mehrphasigen Polymerwerkstoffen sowohl mit teilkristalliner als auch mit amorpher Matrix gemacht. Als Beispiele wären zu nennen mehrphasige Propylen-Ethylen-Blockcopolymer [25,80,81], mehrphasige statistische Propylen-Ethylen-Copolymer [49,82], PP/EPDM-Blends [83,84], PP/PE-HD/SBS-Blends [85], PE-HD/EPDM- bzw. PE-HD/EOC-Blends [86], PA66/Kautschuk-Blends [51,53], PA6/EPDM-Blends [63] und PVC/NBR-Blends [87].

Zheng et al. stellen in [88] den Teilchenabstand als morphologische Kenngröße infolge der starken Einschränkungen hinsichtlich geforderter geometrischer Bedingungen, wie z.B. die Anordnung der Teilchen in der Matrix und die enge Teilchengrößenverteilung, in Frage. Die Autoren stellen ein aus ihrer Sicht besser anwendbares Kriterium zur Zähmodifikation vor, das A-Kriterium, das aus dem Quotienten des Quadrates des kritischen Modifikatorvolumenanteils ϕ_{krit}^2 und dem kritischen Teilchendurchmesser d_{krit} bestimmt wird:

$$A = \phi_{\text{krit}}^2 / d_{\text{krit}} = \text{const.} \quad \text{Gl. 2}$$

Die Gültigkeit dieses Kriteriums wurde von den Autoren an PP/EPDM (an diesem Werkstoff wurde eine Masterkurve für das Zähigkeitverhalten unabhängig vom Teilchendurchmesser

bestimmt), an PA6/EPDM und an PE/CaCO₃ verifiziert, wobei dieses Kriterium auch nur für Werkstoffe mit Matrix-Teilchen-Morphologie Anwendung finden kann.

Verhältnis Teilchenabstand/Teilchengröße

Entgegen den Ausführungen von Wu [51,53], in denen der Teilchenabstand als einzige zähigkeitsbestimmende morphologische Kenngröße diskutiert wird, wurde an verschiedenen zähmodifizierten Polypropylenwerkstoffen mit Matrix-Teilchen-Struktur, deren Teilchendurchmesser zum Teil stark differierten, das Verhältnis Teilchenabstand/Teilchendurchmesser erfolgreich zur Zähigkeitscharakterisierung herangezogen [25,89,90].

Modifikatorart und innere Struktur der Modifikatorteilchen

Der Einfluss der Modifikatorart auf die Mikrodeformationsmechanismen und die Zähigkeit von Polypropylenblends wurde von Yokoyama et al. in [91] untersucht. Als Modifikatoren dienten hier EPR und EBR, wobei durch die Zugabe von EBR eine höhere Zähigkeitssteigerung erzielt werden konnte. EBR reduziert im Vergleich zu EPR die Cavitations- und Craze-Neigung, so dass als energiedissipative Prozesse Scherdeformationen in der Matrix auftreten. Mit Zunahme des Molekulargewichtes der Elastomerphase nahm die Teilchengröße zu und es konnte ebenfalls eine Erhöhung der Zähigkeit erreicht werden.

Wird isotaktisches Polypropylen mit kautschukartigen Copolymeren bestehend aus Ethylen und höheren α -Olefinen zähmodifiziert, äußert sich eine Änderung des α -Olefin-Anteils im Copolymeren in einer Änderung der Morphologie und damit der Eigenschaften des Blends. Ethylenreiche Copolymere sind mit Polypropylen nicht mischbar, es tritt eine Phasenseparation auf. Die α -Olefin-reichen Copolymere dagegen sind mit den amorphen Bereichen des iPP mischbar, was sich in einer homogenen Morphologie widerspiegelt [26,28,29,62]. Der Einfluss der Modifikatorart auf das Zähigkeitsverhalten von PE-HD modifiziert mit EPDM bzw. EOC ist im Vergleich zum Teilchenabstand nach [86] von nur untergeordneter Bedeutung. Ähnliche Beobachtungen wurden auch für PA6-Terpolymere gemacht [92], hier wurden EPR bzw. SEBS als Zähmodifikatoren und ein Acrylpolymer zur Verminderung des Steifigkeitsverlustes eingesetzt.

Jiang et al. [93] ermittelten, dass das Verhältnis der E-Moduli von Matrixwerkstoff und Elastomerphase einen Einfluss auf die Zähigkeitssteigerung hat. Erst ab einem Verhältnis von 1:10 (Elastomer/Matrix) kann eine deutliche Zähigkeitssteigerung mit einer Verschiebung der Spröd-Zäh-Übergangstemperatur zu niedrigeren Temperaturen erreicht werden.

Die innere Struktur der Modifikatorteilchen lässt sich gezielt durch die Wahl der Synthesebedingungen beeinflussen. EPR z.B. kann als amorpher Kautschuk hergestellt werden. Wenn Ethylen im Überschuss auftritt, werden kristallisationsfähige PE-Domänen gebildet. Wird dieser EPR mit Polypropylen zu einem Blend verarbeitet, bildet sich eine Matrix-Teilchen-Morphologie aus, wobei die Teilchen eine Kern-Schale-Struktur aufweisen. Der amorphe Kautschuk bildet die Schale, darin sind ein oder mehrere PE-Domänen als Kern enthalten. Diese kristallinen Sequenzen erhöhen die Steifigkeit und Festigkeit des Blends auf Kosten der Schlagzähigkeit [45,56,94]. Ähnliche Beobachtungen konnten auch in [72] an ABS-Werkstoffen gemacht werden.

Matrix-Teilchen-Haftung und Struktur der Grenzschicht

In einem Übersichtsartikel zur Zähmodifizierung von Polypropylenwerkstoffen wird von Liang und Li in [23] neben der Modifikatorkonzentration, -größe und -form auch der Grenzflächenhaftung, der Verträglichkeit zwischen Matrix und Teilchen und der Struktur der Grenzfläche eine große Bedeutung für die Ausbildung von Mikrodeformationsmechanismen und damit für das Zähigkeitsverhalten beigemessen. Bei fehlender Matrix-Teilchen-Haftung versagt das Blend so spröde wie die Matrix. Ist die Verbindung zu stark, tritt multiples Crazing auf. Bei optimaler Haftung kommt es zu Scherdeformationsprozessen, wobei wesentlich mehr Energie dissipiert werden kann. Das heißt, es muss ein Optimum der Phasenhaftung gefunden werden. Für PP/EPR-Blends konnte in [20,57] nachgewiesen werden, dass die Anwendung

eines Haftvermittlers zu einer verbesserten Phasendispersion und zu kleineren Teilchen führt, was sich in einer Zähigkeitserhöhung widerspiegelt. Wenn in PP/EPDM-Blends die Kautschukphase vernetzt ist, führt eine verbesserte Phasenbindung zu einer Zähigkeitssteigerung [34]. Dient das EPDM als Phasengrenzfläche und Verträglichkeitsvermittler zwischen PP-Matrix und PE-HD-Kern, kann das Zähigkeits/Steifigkeits-Verhältnis im Vergleich zu reinen Kautschukpartikeln verbessert werden [61]. Eine andere Möglichkeit zur Verbesserung des Zähigkeits/Steifigkeits-Verhältnisses ist die Herstellung ternärer Polypropylenblends. In [73] wurde BaSO₄ als steifigkeitserhöhende Komponente in PP/Elastomer-Blends eingebracht, die Zugabe eines Haftvermittlers führte dazu, dass die Elastomerphase als Hülle um die BaSO₄-Teilchen in der PP-Matrix angeordnet war, was zu optimalen Zähigkeitseigenschaften führte. Dienen Glaskugeln als steifigkeitserhöhende Komponente in ternären Polypropylenblends, ist der Einfluss des Haftvermittlers von der Wahl der Elastomerkomponente abhängig. Für EPR konnte in [95] eine wesentliche Zähigkeitssteigerung durch die Zugabe eines Haftvermittlers erzielt werden. Bei SEBS bildet sich nach [96] durch den Haftvermittler der Kautschuk als Schale um die Glaskugeln heraus. Die Phasenbindung ist so stark, dass die Zähigkeitskennwerte im Vergleich zu den Blends ohne Haftvermittler, bei denen der Kautschuk als separate Partikel im Blend erscheinen, wesentlich niedriger sind.

Untersuchungen an PA66/Kautschuk-Blends [51] zeigen, dass die Verwendung eines Kautschuks mit reaktiven Gruppen im Vergleich zu einem Kautschuk ohne reaktive Gruppen zu wesentlich kleineren Teilchen und zu einer verbesserten Matrix-Teilchen-Haftung führt, was sich in einer deutlichen Zähigkeitssteigerung widerspiegelt. Bei ternären PA66/PP/SEBS-Blends (Kern-Schale-Teilchen mit PA66-Matrix, SEBS-Schale und PP-Kern) hat der Haftvermittler einen sehr großen Einfluss auf die Zähigkeitseigenschaften. Ohne Haftvermittler wurde sprödes Grenzflächenversagen beobachtet, durch die Zugabe eines Haftvermittlers verhielt sich der Werkstoff wesentlich zäher, wobei ein Optimum an Haftvermittler-Anteil bestimmt werden konnte [97,98].

In ABS-Werkstoffen dient ein SAN-PB-Copolymeres als Haftvermittler in der Grenzfläche zwischen SAN-Matrix und PB-Teilchen, was zu vergleichsweise höheren Zähigkeitskennwerten führt [72].

Vernetzungsgrad der Phasen

Ein weiterer morphologischer Parameter, der sich auf die zähigkeitsbestimmenden Mikrodeformationsmechanismen auswirkt, ist der Vernetzungsgrad. Ist die Elastomerphase vernetzt, ist zum Beispiel eine Weiterverarbeitung bei nahezu unveränderlicher Morphologie, unabhängig von den Verarbeitungsbedingungen möglich. An dynamisch vulkanisierten PP/EPDM-Blends konnte in [99] gezeigt werden, dass bei gleichem Elastomeranteil unterschiedliche Morphologien zu finden sind. Wird die Elastomerphase unvernetzt in das Polypropylen eingemischt, bildet sich bei entsprechend hohem Elastomeranteil eine instabile kokontinuierliche Phasenmorphologie aus. Erfolgt eine reaktive Vernetzung während des Compoundierprozesses, bildet sich in Abhängigkeit von der Vernetzungskinetik aus der ursprünglich kokontinuierlichen Morphologie eine stabile Matrix-Teilchen-Morphologie aus. Weiterhin konnte durch eine Vernetzung der Elastomerphase eine Verbesserung der Phasenbindung und damit der Zähigkeitseigenschaften für PP/EPDM-Blends [32,34,100] und auch für SAN/PBA/PMMA-Blends [71] erzielt werden.

2.2.2.2 Einfluss von Beanspruchungs- und Umgebungsbedingungen auf die Mikrodeformationsmechanismen in mehrphasigen Blends

Die Beanspruchungs- und Umgebungsbedingungen, denen der Werkstoff ausgesetzt ist, haben als äußere Faktoren einen Einfluss auf die Art und Größe des Auftretens der Mikrodeformationsmechanismen [39] und sind deshalb bei der Charakterisierung mit zu berücksichtigen. Zu nennen wären:

- Syntheseart,
- Verarbeitungsbedingungen,
- thermische Vorgeschichte,
- Umgebungsbedingungen,
- Beanspruchungsart,
- Prüfkörpergeometrie (speziell Prüfkörperdicke),
- Temperatur und
- Deformationsrate.

Syntheseart und Verarbeitungsbedingungen

Die Syntheseart und -bedingungen haben einen Einfluss auf die Morphologie, die Mikrodeformationsmechanismen und auf die Eigenschaften des Materials. D'Orazio et al. [31] zeigten an iPP/EPR-Blends den Einfluss des Katalysators, an dem der EPR synthetisiert wurde. Dazu wurde jeweils ein Katalysator auf Titan- und auf Vanadium-Basis verwendet, wobei der auf Titan basierende Katalysator längere und damit kristallisationsfähige Ethylensequenzen in den Kautschuk eingebaut hat, was zu geringeren Zähigkeitskennwerten und zu höherer Festigkeit führte. Die Schmelzeviskosität des mit Ti-Katalysator hergestellten EPR ist geringer, damit sind die Teilchen kleiner und feiner dispergierbar.

An PE/iPP-Blends, die teilweise mit Ethylen-Propylen-Copolymeren als Haftvermittler gemischt wurden, ist in [101] der Einfluss des PE auf die Mikrodeformationsmechanismen untersucht worden. Die Herstellung des PE erfolgte zum einen an Ziegler-Natta-Katalysatoren und zum anderen an Katalysatoren auf Metallocenbasis. Das PE, das an Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt wurde, hat infolge der breiteren Molekulargewichtsverteilung einen höheren Anteil niedermolekularer Bestandteile. Das führt zu einer schlechteren Phasenanbindung, da sich diese niedermolekularen Anteile als amorphe Phasen bevorzugt an der Grenzfläche anordnen und hier bei Beanspruchung zu Lochbildung führen.

Die Verarbeitungsbedingungen, wie Verarbeitungsart, Schergeschwindigkeit und Abkühlgeschwindigkeit haben ebenfalls einen großen Einfluss auf die Morphologiebildung und damit auch auf die Mikrodeformationsprozesse. Für PE-Werkstoffe konnte in [102] beobachtet werden, dass mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit die Lamellendicke abnimmt und die tie-Moleküldichte zunimmt. Das führt zu einer höheren Zugfestigkeit und zu einer Abnahme der Risszähigkeit.

Wird z.B. die Elastomerphase von PP/EPDM-Blends während des Mischprozesses vernetzt, ist nach [99] auch für hohe Elastomeranteile eine Matrix-Teilchen-Struktur mit einer in Abhängigkeit von den Verarbeitungs- und Vernetzungsbedingungen definierten Teilchengröße zu erreichen. Wenn Prüfkörper oder Bauteile aus PP/EPR-Blends oder aus Blends, die aus anderen nicht mischbaren Komponenten bestehen, im Spritzgussverfahren hergestellt werden, dann ist die Morphologie über den Querschnitt betrachtet nicht homogen. Infolge der hohen Einspritzgeschwindigkeit werden die Teilchen stark deformiert. Direkt an der Oberfläche sind keine Teilchen zu finden, in Oberflächennähe erstarrt der Körper durch die niedrige Werkzeugwandtemperatur sofort, die Deformation der Partikel bleibt erhalten. Im Inneren des Spritzlings sind runde Partikel zu finden, hier kann die Schmelze vorm Erstarren noch relaxieren [18]. Dieser Schichtaufbau tritt bei geringeren Modifikatoranteilen stärker auf [103].

Auf die Stabilität der Morphologie insbesondere bei Blends mit cokontinuierlicher Phasenmorphologie gehen Verhoogt in [14] und Willemse et al. in [17] ein. Beide Autoren weisen darauf hin, dass die Verarbeitungstemperatur, die Schergeschwindigkeit und -spannung im Blend- und Verarbeitungsprozess einen großen Einfluss auf die Morphologie, die Mikrodeformationsmechanismen und damit auf das Zähigkeitsverhalten hat. Die Morphologie befindet sich infolge der Verarbeitungsbedingungen im Ungleichgewicht, so dass ein Folgeverarbeitungsprozess oder eine Temperung zur Veränderung der Morphologie und damit zur Eigenschaftsänderung führen kann.

Thermische Vorgeschichte und Umgebungsbedingungen

Die thermische Beanspruchung von Kunststoffen allgemein und Polypropylenwerkstoffen insbesondere zieht eine Verringerung des mittleren Molekulargewichtes nach sich, was zu einer Erhöhung der Crazeneigung und damit zu einer Versprödung des Werkstoffes führt [22]. Man spricht hier vom thermooxidativen Abbau, wobei PP/EPR-Blends wesentlich empfindlicher auf die Beanspruchung reagieren als reines Polypropylen, da EPR weniger oxidationsbeständig ist als PP. Wird Polypropylen getempert, kann eine Nachkristallisation zur Dichteerhöhung und zur Verminderung des amorphen Anteils führen, wodurch die Steifigkeit erhöht und die Zähigkeit verringert wird [104].

Sind Kunststoffe einem aggressiven Medium ausgesetzt, führt eine Verringerung der Kettenbeweglichkeit oder ein Kettenabbau zur Erhöhung der Crazeneigung und damit zur Versprödung. Anders verhält es sich bei hygroskopischen Kunststoffen, wie z.B. Polyamid, die hoher Feuchtigkeit ausgesetzt sind. Hier lagert sich Wasser in den amorphen Bereichen an, vergrößert die Kettenabstände und verringert damit die zwischenmolekularen Bindungskräfte, so dass die Kettenbeweglichkeit erhöht wird, was zum Zähigkeitsanstieg führt [105].

Beanspruchungsart und Prüfkörpergeometrie

Weitere Einflussgrößen auf das Mikrodeformationsverhalten und damit auf die Zähigkeitseigenschaften sind die Beanspruchungsart (Zug-, Druck-, Biege- oder Schubbeanspruchung) [106] und die Prüfkörpergeometrie, hier speziell die Prüfkörperdicke [107]. Mit zunehmender Prüfkörperdicke nimmt der Bereich im Prüfkörper zu, in dem der ebene Dehnungszustand ein spröderes Werkstoffverhalten aufgrund der Dehnungsbehinderung und der damit erhöhten Crazeneigung hervorruft. Die minimale Prüfkörperdicke B_{\min} zur Ermittlung geometrieunabhängiger bruchmechanischer Werkstoffkennwerte wird von der Beanspruchungsgeschwindigkeit und -temperatur beeinflusst. Für Polypropylen wurde in [108] die Bruchzähigkeit als geometrieunabhängiger Zähigkeitskennwert ab $B_{\min} = 10$ mm unter quasistatischer Beanspruchung ($v_T = 50$ mm/min) ermittelt. Unter schlagartiger Beanspruchung ($v_H = 1$ m/s) verringert sich B_{\min} auf 1,5 mm [109].

Untersuchungen zur Dickenabhängigkeit der Zähigkeitskennwerte als Widerstand gegenüber stabiler Risseinleitung und -ausbreitung bei quasistatischer Beanspruchung wurden in [110] an Polypropylen und PVC mit dem Ergebnis gemacht, dass für PP im untersuchten Dickenbereich unter den gewählten Prüfbedingungen der Rissinitiiierungskennwert nicht von der Prüfkörperdicke beeinflusst wird. Der Widerstand gegenüber stabiler Rissausbreitung nimmt mit zunehmender Prüfkörperdicke ab. Für PVC hingegen wurden ab einer bestimmten Prüfkörperdicke alle Zähigkeitskennwerte dickenunabhängig.

Temperatur

Mit abnehmender Temperatur wird die Kettenbeweglichkeit eingeschränkt, Relaxations- und Fließprozesse werden behindert und der Werkstoff verhält sich spröd. Bei Polypropylen / Elastomer-Blends kann mit abnehmender Temperatur eine Veränderung des Mikrodeformationsverhaltens von Scherdeformationen im Matrixmaterial zu Mikrohohlraumbildung mit Mehrfachcrazing beobachtet werden [40,60]. Die Hohlräume und Fibrillen erhöhen die Lichtstreuung, was zu einer Weißfärbung führt [21,69]. Die Veränderung des Mikrodeformationsverhaltens tritt bei einer kritischen Temperatur auf, unterhalb dieser Temperatur verhält sich der Werkstoff spröd, oberhalb zäh. Diese kritische Temperatur wird als Spröd-Zäh-Übergangstemperatur bezeichnet [20,40,49,83]. Für PA66/EPDM-Blends konnte diese Temperaturabhängigkeit ebenfalls beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen traten Lochbildung verbunden mit großen plastischen Deformationen in der Matrix auf [111].

Deformationsrate

Mit zunehmender Beanspruchungsgeschwindigkeit tritt eine Veränderung der Mikrodeformationsmechanismen auf, die der Veränderung bei abnehmender Temperatur identisch ist. An unmodifiziertem isotaktischem Polypropylen z.B. kann nach [112] für geringe Beanspru-

chungsgeschwindigkeiten Scherfließen mit intensiver Weißfärbung beobachtet werden, mit Erhöhung der Geschwindigkeit tritt Mehrfachcrazing auf, die Weißfärbung ist nicht mehr so intensiv, bei sehr hohen Beanspruchungsgeschwindigkeiten wird nur noch ein Einzelcraze ohne Weißfärbung beobachtet. Wird das Polypropylen mit EPR zähmodifiziert, treten die Deformationsprozesse in einem größeren Volumenbereich auf, mit zunehmender Geschwindigkeit ist ein Übergang von Scherdeformationen in der Matrix zu crazeartigen Deformationsprozessen, die an den Teilchenäquatoren initiiert werden, zu beobachten. Der Bereich der Weißfärbung nimmt mit zunehmender Geschwindigkeit zu während die Intensität abnimmt. Ist die Beanspruchungsgeschwindigkeit bei PP/Kautschuk-Blends geringer als eine kritische Geschwindigkeit v_{krit} , tritt Scherfließen auf [40,84], bei höheren Geschwindigkeiten kommt es zur Fibrillenbildung, es entstehen Mikrolöcher, die Anzahl der Fibrillen steigt mit zunehmender Geschwindigkeit, makroskopisch kann Weißfärbung beobachtet werden [21]. Infolge der hohen Geschwindigkeit kommt es zur Versprödung des Werkstoffes [67], es tritt aber gleichzeitig eine lokale Erwärmung vor der Risspitze auf. Diese Wärme kann nicht abgeführt werden, was zu verstärkten Relaxationsprozessen direkt an der Bruchfläche führt. Das spiegelt sich im Schnittbild durch einen völlig undeformierten und ungeschädigten Bereich in Bruchflächennähe wider, an den sich ein Bereich mit stark deformierten Löchern anschließt, dem ein Bereich kleinerer undeformierter Löcher folgt. Diese Beobachtungen wurden für PP/EPR-Blends [113], aber auch für PA/PB-Blends [114] und für SAN/ABS-Blends [115] gemacht. Bei geringeren Beanspruchungsgeschwindigkeiten trat dieser undeformierte Bereich in unmittelbarer Bruchflächennähe nicht auf.

2.2.3 Spröd-Zäh-Übergänge

Die oben genannten Mikrodeformationsmechanismen wirken sich direkt auf das Zähigkeitsverhalten aus. Crazes rufen beispielsweise sprödes Materialverhalten hervor, Scherdeformationen im Matrixmaterial bei gleichzeitiger Lochbildung sind gekennzeichnet durch ein hohes Energiedissipationsvermögen und damit durch zähes Materialverhalten. Wie in den Abschnitten 2.2.2.2.1 und 2.2.2.2.2 bereits erläutert, wird das Zähigkeitsverhalten der Werkstoffe variiert durch die Veränderung morphologischer Parameter, wie z.B. Modifikatorvolumenkonzentration, Teilchengröße oder -abstand aber auch durch die Veränderung äußerer Parameter wie Temperatur oder Beanspruchungsgeschwindigkeit.

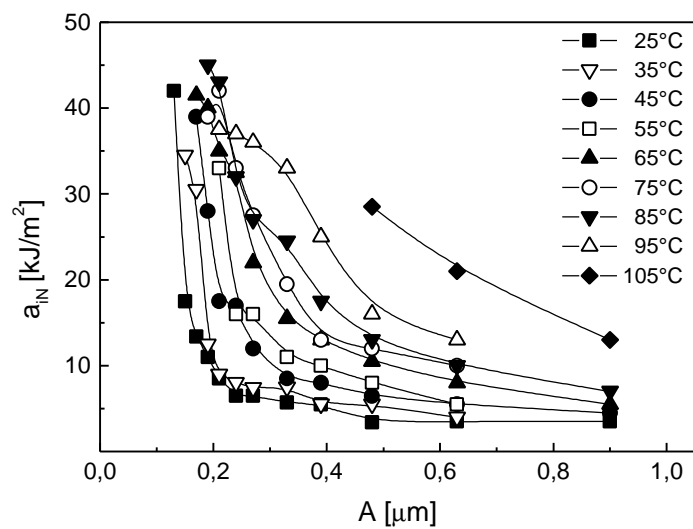
Jiang et al. untersuchten in [83] den Einfluss der Izod-Kerbschlagzähigkeit von Teilchenabstand und Temperatur bei konstanter Teilchengröße von PP/EPDM-Blends (siehe Bild 4 a). Mit abnehmendem Teilchenabstand nehmen die Zähigkeitskennwerte für die einzelnen Prüftemperaturen zu. Diese Zähigkeitserhöhung erfolgt nicht linear, ab einem bestimmten Teilchenabstand (kritischer Teilchenabstand A_{krit}) tritt eine signifikante Steigerung auf, man spricht vom Spröd-Zäh-Übergang. Dieser Spröd-Zäh-Übergang verschiebt sich mit zunehmender Prüftemperatur zu größeren Teilchenabständen. Es wurde eine asymptotische Annäherung an die Spröd-Zäh-Übergangstemperatur des Matrixwerkstoffes gefunden. In [84] wurde ebenfalls von dieser Arbeitsgruppe am gleichen Werkstoff die Bruchenergie an SENT-Prüfkörpern in Abhängigkeit von Teilchenabstand und Beanspruchungsgeschwindigkeit getestet (Bild 4 b). Mit abnehmender Geschwindigkeit verschiebt sich A_{krit} zu höheren Werten.

Den Autoren ist es in [83] weiterhin gelungen, eine Masterkurve des kritischen Teilchenabstandes für die EPDM-modifizierten teilkristallinen Thermoplastwerkstoffe Polypropylen und Polyamid6 zu bestimmen, indem A_{krit} über der Differenz ($T_{SZÜ(Matrix)} - T$) aufgetragen wurde. Die Zähigkeitskennwerte sind in beiden Fällen nach dem gleichen Verfahren (Izod-Kerbschlagzähigkeit) bestimmt worden.

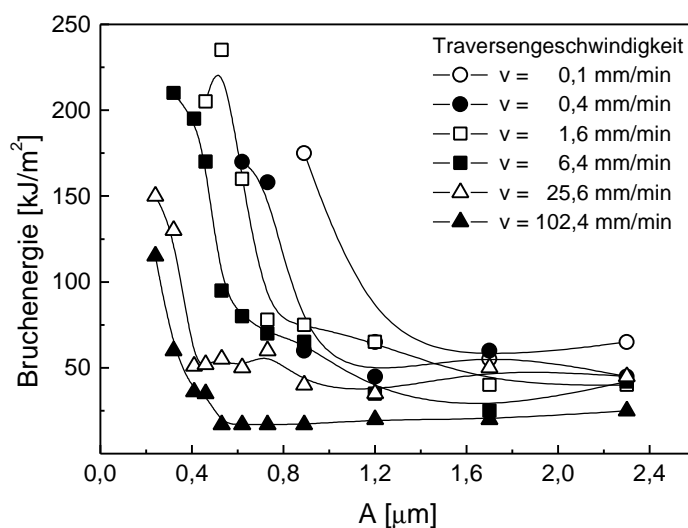
In [63] wurden die Izod-Kerbschlagzähigkeit von PA6/EPDMgMAN-Blends für verschiedene Modifikatorvolumenkonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt (siehe Anhang Bild A 1 a). Mit zunehmender Temperatur nehmen die Zähigkeitskennwerte der einzelnen Konzentrationen nichtlinear zu. Der Einfluss der Teilchengröße bei konstanter Modifi-

katorkonzentration wurde in [64] ebenfalls an diesem Werkstoff für verschiedene Temperaturen ermittelt (Bild A 1 b). Der Spröd-Zäh-Übergang verschiebt sich mit zunehmender Modifikatorkonzentration bzw. mit abnehmender Teilchengröße zu niedrigeren Temperaturen, so dass ein funktioneller Zusammenhang zwischen morphologischer Größe und Spröd-Zäh-Übergangstemperatur $T_{SZÜ}$ besteht.

In den meisten Veröffentlichungen wurden zur Bestimmung der Zähigkeitskennwerte und für die Ermittlung des Spröd-Zäh-Überganges konventionelle Prüfverfahren genutzt. Sehr häufig wird die Kerbschlagzähigkeit nach Izod (DIN EN ISO 180 [116]) zur Bestimmung des Spröd-Zäh-Überganges von z.B. PP/EPDM-Blends [83,88,117] oder PP/PE-HD/SBS-Blends [85] sowie von PA6/EPDM-Blends [52,63,64,88] und PVC/NBR-Blends [118] verwendet, oder es wird die Kerbschlagzähigkeit in Charpy-Anordnung nach ISO 179-1 [119] bestimmt. Bei beiden Verfahren handelt es sich um die Bestimmung integraler Größen, die keine Aussage zum Kraft- und Verformungsverhalten des zu untersuchenden Werkstoffes zulassen.



a)



b)

Bild 4: Kennwerte zur Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens und zur Ermittlung von Spröd-Zäh-Übergängen

- Kerbschlagzähigkeit als Funktion des Teilchenabstandes für PP/EPDM-Blends für verschiedene Temperaturen [83]
- Bruchenergie als Funktion des Teilchenabstandes für PP/EPDM-Blends für verschiedene Beanspruchungsgeschwindigkeiten (Traversengeschwindigkeit) [84]

Häufig wird auch die Bruchenergie als Zähigkeitskennwert im Zugversuch an gekerbten Prüfkörpern ermittelt [84,120,121]. Bei Rohrwerkstoffen werden vorwiegend anwendungsorientierte Verfahren, wie z.B. der S4-Test, der HSDT-Test (high speed double torsion), oder der invertierte Charpy-Test [122] angewendet.

Relativ selten findet man die Anwendung bruchmechanischer Konzepte zur Bestimmung der Zähigkeitskennwerte zur Ableitung von Spröd-Zäh-Übergängen [49,90,112,123,124].

2.3 Die Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens von Kunststoffen mit Hilfe bruchmechanischer Methoden

2.3.1 Bruchmechanische Konzepte zur Zähigkeitsbeschreibung

Der Bruch ist ein Versagensmodus, der durch Risse hervorgerufen wird. Diese Risse können konstruktionsbedingt sein, oder sie entstehen durch ungünstige Ver- oder Bearbeitungsbedingungen bzw. durch falsche Behandlung. Es wird zwischen inneren Rissen, wie Löchern, Agglomerationen einer 2. Phase, Verunreinigungen und äußeren Rissen, wie scharfe Ecken, Kerben, Kratzer, Oberflächenversprödungen, Schweißnähten unterschieden.

Wird ein Werkstoff bzw. ein Bauteil beansprucht, erhöht sich die potenzielle Energie im System. Eine Rissinitiierung tritt dann ein, wenn die Energie, die zur Bildung neuer Oberflächen benötigt wird, gleich der potenziellen Energie des Systems ist [125,126]. Die Energie, die zum langsamen, stabilen Risswachstum benötigt wird, bevor ein instabiles katastrophales Versagen auftritt, kann mit Hilfe von Risswiderstandskurven beschrieben werden. Die Bruchmechanik unterscheidet die Initiierungs- und Ausbreitungsphase des Rissprozesses. Durch Instrumentierung der Versuche können detaillierte Aussagen zum Kraft- und Verformungsverhalten während des Belastungsprozesses getroffen werden, was sich durch den höheren Aussagegehalt als Vorteil gegenüber herkömmlichen Methoden zur Zähigkeitscharakterisierung, wie z.B. Izod-Tests, Bruchdehnung oder Durchstoßversuch erweist [127].

Soll die Bruchmechanik zur Abschätzung der Versagenssicherheit bzw. als Bewertungsmethode in der Qualitätssicherung und Werkstoffoptimierung Anwendung finden, ist es notwendig, struktursensitive geometrieunabhängige Kenngrößen zu verwenden, die in Kombination mit Morphologieanalysen strukturbezogene quantitative Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen ermöglichen [128].

Nach den möglichen Relativbewegungen der Rissoberflächen sind drei verschiedene Rissöffnungsmoden (vgl. Bild 5) zu unterscheiden, wobei in der Praxis Mode I die vorrangige Bedeutung hat. Dieser Modus ist unter anderem wirksam bei Bauteilen mit Innen- bzw. Oberflächenrissen, die auf Zug oder Biegung beansprucht werden, aber auch bei Rissen in unter Innendruck stehenden Bauteilen. Beanspruchungsmoden II und III treten bei Scher- oder Torsionsbeanspruchung auf. Bei Überlagerung zweier Beanspruchungsmoden spricht man von mixed-Mode-Beanspruchung [125].

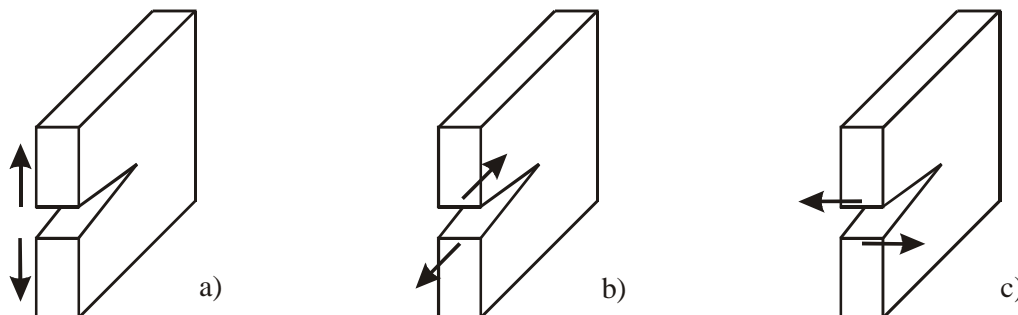


Bild 5: Rissöffnungsmoden: a) Mode I (einfache Rissöffnung), b) Mode II (ebener Schub), c) Mode III (nicht ebener Schub) [125]

Zur Ableitung von Versagenskriterien für Bauteile bzw. Proben mit Rissen wurden verschiedene Konzepte der Bruchmechanik entwickelt [125]. Die Grundlage zur Ermittlung bruchmechanischer Werkstoffkenngrößen ist die Registrierung von Kraft-Verformungs-Kurven an Normprüfkörpern, die mit einem scharfen Anriss (z.B. Ermüdungsriss, Rasierklingenkerb) versehen wurden.

Ist der Zusammenhang zwischen Kraft- und Verformungskomponente linear bzw. der plastische Bereich vor der Riss Spitze sehr gering bevor instabiles Versagen auftritt, dann werden die Konzepte der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM) bzw. der LEBM mit Kleinbereichsfließen zur Kennwertermittlung herangezogen. Als Kenngröße wird der Spannungsintensitätsfaktor K , der das linear-elastische Spannungsfeld vor der Riss Spitze beschreibt und als Bruch- oder Risszähigkeit bezeichnet wird, bestimmt.

Bei Kunststoffen erfüllen nur spröde Materialien bzw. Kunststoffe unterhalb der Glasübergangstemperatur die Kriterien der LEBM. Dennoch verwenden viele Autoren den Spannungsintensitätsfaktor K zur bruchmechanischen Bewertung auch von Kunststoffen, die einen nicht zu vernachlässigenden plastischen Anteil im Kraft-Verformungs-Diagramm aufweisen [57,58,60,73,112,129,130].

Ist der plastische Anteil im Werkstoffverhalten nicht mehr vernachlässigbar gering und die plastische Zone vor der Riss Spitze vergleichsweise groß, dienen zur Zähigkeitsbewertung die Konzepte der Fließbruchmechanik. Zu nennen wäre hier das Crack-(Tip)-Opening-Displacement- (C(T)OD-) Konzept und das J-Integral-Konzept [125,131].

Bei elastisch-plastischem Werkstoffverhalten gehen dem katastrophalen Versagen Rissabstumpfung, Rissinitiierung und stabiles Risswachstum voraus. Diese Stadien können mit Hilfe des Risswiderstandskurven-Konzeptes beschrieben werden. Bei diesem Konzept wird der Zusammenhang von einem Belastungsparameter (J-Integral-Wert bzw. Rissöffnung δ) und der stabilen Rissverlängerung Δa in Form der Risswiderstandskurve dargestellt. Aus der Risswiderstandskurve werden die Kennwerte für die Rissinitiierung und die Rissausbreitung separat ermittelt. In [94] konnte durch die Anwendung des Risswiderstandskurven-Konzeptes auf z.B. zähmodifizierte Polypropylenwerkstoffe die Aussage getroffen werden, dass der Modifikator einen wesentlich größeren Einfluss auf das Rissausbreitungsverhalten als auf die Rissinitiierung hat. Dieses Ergebnis wurde in [132] auch für andere zähmodifizierte Kunststoffe gefunden. Zur Charakterisierung des Widerstandes gegenüber stabiler Rissinitiierung und -ausbreitung werden Risswiderstandskurven häufig unter quasistatischer Beanspruchung [72,75,95,133-137] und seltener unter schlagartiger Beanspruchung [94,102,138] aufgenommen. Das ist in der Kompliziertheit der Signalerfassung und -interpretation und in der Schwierigkeit der Messwerterfassung z. B. der Rissöffnung δ begründet.

Die oben beschriebenen Konzepte sind auf relativ kleine Dehnungen in der Riss Spitzenumgebung beschränkt. Auf Grund der Tatsache, dass eine Vielzahl von Werkstoffen, zu denen auch sehr viele Polymere und deren Modifikationen zählen, in der Lage sind, Kräfte auch bei großen Deformationen übertragen zu können, wurde 1968 von Broberg [139-141] erstmals ein Konzept erwähnt und weiterentwickelt, das das Zähigkeitsverhalten in diesem Bereich beschreibt, das Essential Work of Fracture (EWF)-Konzept. Ein Konzept der Post Yield Fracture Mechanics (PYFM), das vorrangig unter ESZ-Bedingungen angewendet wird. Es geht davon aus, dass der inelastische Bereich an der Riss Spitze in einen inneren Bereich, wo der eigentliche Bruchprozess (Prozesszone) stattfindet und in einen äußeren Bereich, in dem die Energiedissipation durch plastische Deformationen erfolgt (plastische Zone), unterteilt werden kann. Das Konzept wurde ursprünglich für duktile Metalle entwickelt [142,143] aber auch bald auf Kunststoffe [144] angewendet.

Die Gesamtarbeit W_f , die notwendig ist, um einen gekerbten Prüfkörper zum Bruch zu führen, setzt sich entsprechend der beiden Zonen vor der Riss Spitze aus W_e (Risswachstum und Schaffung neuer Oberflächen) und W_p (Energiedissipation infolge plastischer Deformationsmechanismen) zusammen (Gl. 3).

$$W_f = W_e + W_p \quad \text{Gl. 3}$$

Bezogen auf den Ausgangsquerschnitt (das Produkt aus Ligamentlänge l und Prüfkörperdicke B) erhält man folgende Gleichung:

$$W_f = w_f l B = w_e l B + \beta w_p l^2 B \quad \text{Gl. 4}$$

wobei β der Formfaktor der plastischen Zone ist. Wird die Gleichung durch den Prüfkörperquerschnitt dividiert, führt das zur spezifischen Brucharbeit:

$$w_f = w_e + \beta w_p l. \quad \text{Gl. 5}$$

Der Term w_e ist die Specific Essential Work of Fracture, eine Materialkonstante für eine definierte Prüfkörperdicke, die von der Probengeometrie unabhängig ist. Für die messtechnische Erfassung werden Prüfkörper gleicher Geometrie aber mit unterschiedlichen Ligamentlängen belastet und die spezifische Gesamtarbeit w_f in Abhängigkeit der Ligamentlänge l aufgetragen. Im Falle des ebenen Spannungszustandes ($l > 3B$) existiert ein linearer Zusammenhang zwischen w_f und l . Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der y-Achse ($l=0$) ist die Specific Essential Work of Fracture w_e . Dieses Konzept ist gültig für solche Werkstoffe, die duktil sind, vor dem Bruch eine vollständige Plastifizierung im Ligament aufweisen und deren Kraft-Verformungs-Kurven für die unterschiedlichen Ligamentlängen selbstähnlich sind.

Mouzakis hat in einer umfassenden Arbeit [145] die Anwendbarkeit des EWF-Konzeptes auf duktile Polymersysteme und die Aussagefähigkeit der Kennwerte unter bestimmten Randbedingungen unter anderem an zähmodifizierten Polypropylenwerkstoffen untersucht. Der Autor stellte Korrelationen zwischen morphologischen Kenngrößen und den ermittelten Zähigkeitskennwerten auf. Er wies aber gleichzeitig auf die Grenzen dieses Konzeptes hin z.B. bei der Beurteilung des Zähigkeitsverhaltens von stark anisotropen Werkstoffen bzw. Prüfkörpern oder bei Werkstoffen, die eine sehr starke Rissabstumpfung mit anschließendem Verstrecken des Ligamentes ohne Rissausbreitung zeigen. In [146] zeigt Karger-Kocsis mit Hilfe des EWF-Konzeptes die Unterschiede im Zähigkeitsverhalten von α - und von β -nukleiertem isotaktischem Polypropylen (siehe Bild 6).

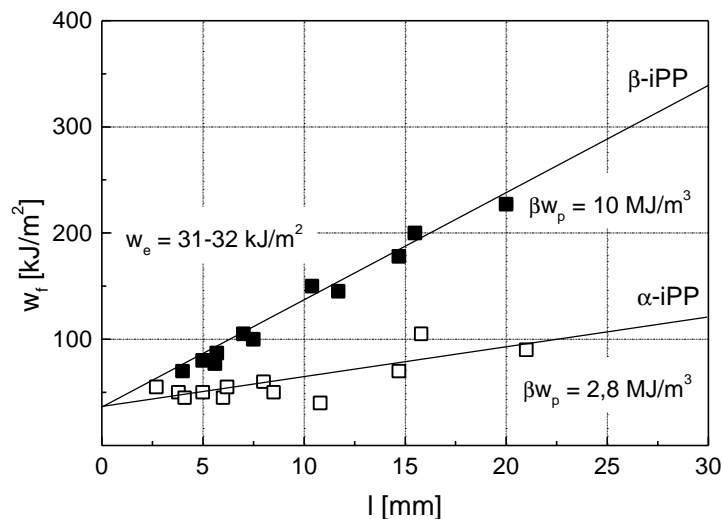


Bild 6: Spezifische Brucharbeit in Abhängigkeit von der Ligamentlänge für α - und β -nukleiertes isotaktisches Polypropylen [146]

In zahlreichen Veröffentlichungen wird an verschiedenen Kunststoffen die erfolgreiche Anwendung des EWF-Konzeptes zur Zähigkeitsbewertung von Prüfkörpern mit geringer Dicke oder an Folien (unter ESZ-Bedingungen) [62,91,96,146-150], auch unter Mixed Mode-

Bedingungen [151] vorgestellt. In [152] wurde das EWF-Konzept zur Zähigkeitscharakterisierung eines im Tiefziehprozess hergestellten PP-Bauteils verwendet.

Einige Autoren wiesen aber auch nach, dass das EWF-Konzept teilweise ungeeignet oder nur bedingt geeignet ist, z.B. für thermoplastische Elastomere auf PP-Basis, da eine Trennung von Prozesszone und plastischer Zone nicht realisiert werden kann [153] oder für durch Verarbeitungsverfahren auftretende Schichtstrukturen bzw. Anisotropien [103].

Von einigen Autoren wurde die Anwendbarkeit des EWF-Konzeptes für duktile Kunststoffe und deren Modifikationen auch unter EDZ-Bedingungen bei quasistatischer [154,155] und schlagartiger [61,106,154,156-158] Beanspruchungsgeschwindigkeit in 3-Punkt-Biegeanordnung (SENB) [61,106,154,156-158] und Zuganordnung (SENT, DENT, DDENT) [106,155,156] untersucht. Die Autoren kamen einheitlich zu dem Schluss, dass das EWF-Konzept unter EDZ-Bedingungen nur dann sinnvolle Zähigkeitskennwerte liefert, wenn eine Plastifizierung der Risspitze gewährleistet werden kann, so dass der Riss in ein plastifiziertes Ligament hineinwachsen kann. Tritt aber nach stabilem Risswachstum ein instabiler Restbruch auf, so hat die Ausdehnung dieses Sprödbereiches keinen Einfluss auf die Brucharbeit. Mouzakis et al. haben in [159] für diesen Fall eine Korrektur der Ligamentlänge eingeführt indem der Sprödbereich von der Gesamtlänge subtrahiert wurde. Sie ermittelten einen Zusammenhang zwischen korrigierter normierter Brucharbeit w_f^{kor} und korrigierter Ligamentlänge l^{kor} am Beispiel von PBT und deren Modifikationen. Mit zunehmendem l^{kor} tritt eine Abnahme der Brucharbeit auf, wobei sich dieser Wert asymptotisch an eine Konstante C annähert. Die Autoren ermittelten weiterhin J_R -Kurven für diese Werkstoffe und fanden eine gute Übereinstimmung zwischen dem Rissinitiierungskennwert (hier in Abhängigkeit von der Auswertemethode als J_{Ic} bzw. als $J_{0,2}$ bezeichnet) und der Konstante C, wobei die Konstante C dem Kennwert w_e entsprechen soll.

Die Korrelation von EWF- und J-Integral- bzw. J-Risswiderstands-Konzept ist mehrfach von verschiedenen Autoren untersucht worden. Da für duktile Polymerwerkstoffe das Geometrie-kriterium des J-Integral-Konzeptes zur Ermittlung geometrieunabhängiger bruchmechanischer Kennwerte infolge der niedrigen Streckgrenze nur sehr schwer zu erfüllen ist, hat sich die Anwendung des EWF-Konzeptes unter EDZ-Bedingungen mit $w_e \approx J_c$ [107,138,160] als geeignete Alternative erwiesen. Mai et al. versuchten in [144] zunächst eine Korrelation von w_e (ESZ) und J_c (EDZ) zu finden. Der Kennwert J_c ist in diesem Falle als Widerstand gegenüber stabiler Rissinitiierung, bestimmt aus der Risswiderstandskurve, zu verstehen. Der Autor ermittelte aber in späteren Arbeiten mit verschiedenen Coautoren auch den direkten Zusammenhang zwischen w_e und J_c unter EDZ-Bedingungen [161-163] für Werkstoffe, die die Gültigkeitskriterien zur Anwendbarkeit des EWF-Konzeptes erfüllen.

Eine Modifizierung des EWF-Konzeptes zur Charakterisierung des Schlagzähigkeitsverhaltens duktiler Polymerwerkstoffe nimmt Vu-Khanh in [164] vor. Der Autor geht davon aus, dass sich die Bruchenergie G_r während des Risswachstumsprozesses ändert. Als Kennwerte ermittelt er die Rissinitiierungsenergie G_i und den Rissausbreitungswiderstand T_a , definiert als Anstieg der Bruchenergie mit zunehmender Rissausbreitung (Gl. 6).

$$G_r = G_i + T_a A \quad \text{Gl. 6}$$

G_r lässt sich bestimmen aus der Energie U, die während des Bruchprozesses vom Prüfkörper absorbiert wird, bezogen auf die Bruchfläche A:

$$U = \int_A G_i dA = G_i A + 1/2 T_a A^2. \quad \text{Gl. 7}$$

Wird die Energie vorrangig im Bruchprozess dissipiert, lassen sich aus der folgenden Gleichung die Kennwerte G_i und T_a bestimmen, wenn U/A über A für verschiedene Rissverlängerungen aufgetragen wird:

$$\frac{U}{A} = G_i + \frac{1}{2} T_a A. \quad \text{Gl. 8}$$

Vu-Khanh verifiziert die Anwendbarkeit am Beispiel von PA6/ABS-Blends mit duktilem Werkstoffverhalten [55], zähmodifiziertem PA66, PA/PE-Blends und PS-HI [165].

Aussagen zur Anwendbarkeit auf Polypropylenwerkstoffe sind in der Literatur bisher nicht vorhanden.

2.3.2 Anwendung approximativer Methoden zur Bestimmung des Werkstoffwiderstandes gegenüber instabiler Rissausbreitung

Bei Werkstoffen, die aufgrund ihrer hohen Zähigkeit und aufgrund der begrenzten Prüfkörpergeometrie unter definierten Beanspruchungsbedingungen kein instabiles Versagen zeigen, werden Risswiderstandskurven der Fließbruchmechanik zur Zähigkeitscharakterisierung und zur Beschreibung der einzelnen Stadien der Rissausbreitung herangezogen. Für Dimensionierungszwecke und zur einheitlichen Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens als Kriterium für die Sicherheit gegen instabiles Versagen ist aber auch für diese Werkstoffe die Ermittlung von Instabilitätskennwerten von grundlegender Bedeutung.

Die approximative Ermittlung von Instabilitätskennwerten aus Risswiderstandskurven erfolgt unter Anwendung von J-T_J-Stabilitätsdiagrammen [125]. Ausgehend vom Tearing-Modul nach Paris [166]

$$T_J = \frac{dJ}{d(\Delta a)} \cdot \frac{E_d}{\sigma_d^2} \quad \text{Gl. 9}$$

lässt sich ein Kriterium zur Vermeidung einer Instabilität bei fortschreitender Rissausbreitung angeben:

$$T_J^{\text{Bauteil}} \leq T_J^{\text{Werkstoff}}. \quad \text{Gl. 10}$$

Instabiles Risswachstum tritt dann auf, wenn der Tearing-Modul des Bauteiles größer ist als der des Werkstoffs. Wird kein instabiles Risswachstum beobachtet, lassen sich aus dem oben genannten Instabilitätskriterium approximierte J-Integralwerte J_d^{app} bestimmen.

Zur Bauteilbewertung werden die J_R-Kurven in die J-T_J-Stabilitätsdiagramme transformiert. Paris und Johnson führen in [167] einen empirischen Parameter β_J ein. Der Wert β_J ist dabei ein Festwert, der den Anstieg der Ursprungsgerade im J-T_J-Stabilitätsdiagramm darstellt. Der Schnittpunkt der J-T_J-Kurve mit der Ursprungsgeraden liefert den approximierten Instabilitätskennwert J_d^{app} .

$$J_d^{\text{app}} = \beta_J \times T_{Jd} \quad \text{Gl. 11}$$

Der Anstieg wurde von den Autoren mit 8,8 N/mm festgelegt. Wird dieser Wert auf Kunststoffe angewendet, dann führt das zu einer deutlichen Überbewertung des Risszähigkeitsverhaltens [168,169]. Grellmann und Lach ermittelten in [169] den approximierten J-Integralwert in Abhängigkeit vom Werkstoffgesetz, dem die Risswiderstandskurve folgt, nach:

$$J_d^{\text{app}} = \frac{1}{\sigma_d} \sqrt{c_5 \beta_J \frac{E_d}{2}} \quad \text{Gl. 12}$$

für die Anpassung mit einer Wurzelfunktion

$$J = \sqrt{c_4 + c_5 \Delta a} \quad \text{Gl. 13}$$

bzw.

$$J_d^{\text{app}} = c_1 \left[c_2 \beta_J \frac{E_d}{\sigma_d^2} \right]^{c_2} \quad \text{Gl. 14}$$

für die Anpassung nach einem Potenzgesetz

$$J = c_1 \Delta a^{c_2} \quad \text{Gl. 15}$$

und

$$J_d^{\text{app}} = c_6 \beta_J \frac{E_d}{\sigma_d^2} \quad \text{Gl. 16}$$

für einen linearen Zusammenhang zwischen J-Integral und stabiler Rissverlängerung

$$J = c_6 \Delta a + c_7. \quad \text{Gl. 17}$$

In [170] wurde für zähmodifizierte Polypropylenwerkstoffe (mehrphasige Propylen-Copolymerisate der RAHECO-Gruppe, siehe auch Abschnitt 3.1) der Parameter β_J empirisch mit Hilfe experimentell ermittelter Instabilitätskennwerte bestimmt. In Abhängigkeit von der Temperatur und Werkstoffzusammensetzung liegt β_J zwischen 1,6 und 2,6 N/mm.

2.3.3 Zeitabhängigkeit bruchmechanischer Kennwerte

Kunststoffe weisen eine starke Zeitabhängigkeit im mechanischen Verhalten auf. Es treten in Abhängigkeit des chemischen Aufbaus und der physikalischen Struktur Spannungsrelaxationen (Spannungsabbau bei konstanter Dehnung) und Retardationsprozesse (Kriechen unter konstanter Last) auf. Die oben beschriebenen Konzepte der Bruchmechanik liefern keinen Ansatzpunkt zur Einbeziehung der Zeit in die bruchmechanische Bewertung [171]. In [89,94,128,172] wurde die Ermittlung der Rissspitzenverschiebungsgeschwindigkeit $\dot{\delta}_{\text{dk}}$ zur werkstoffbezogenen Zähigkeitsbewertung im Bereich des stabilen Risswachstums herangezogen. Die Rissspitzenverschiebungsgeschwindigkeit wird unter Berücksichtigung der Bruchzeit t_B berechnet nach:

$$\dot{\delta}_{\text{dk}} = \frac{\delta_{\text{dk}}}{t_B} \quad \text{Gl. 18}$$

mit

$$t_B = \frac{f_{\text{max}}}{v_H - \frac{1}{3} \Delta v}, \quad \text{Gl. 19}$$

v_H ist die Prüfgeschwindigkeit und Δv , die Änderung der Pendelhammergeschwindigkeit, wird berechnet aus:

$$\Delta v = v_H - \left(v_H^2 - \frac{2}{m_H} A_G \right)^{1/2}, \quad \text{Gl. 20}$$

wobei m_H die Hammermasse ist und A_G ist die gesamte Verformungsenergie des Prüfkörpers bis zur Maximalkraft F_{max} . Δv wird folglich um so größer je größer A_G wird und je kleiner die Pendelhammergeschwindigkeit vor dem Auftreffen des Hammers auf den Prüfkörper ist. Unter Voraussetzung gleicher experimenteller Bedingungen bestimmt also das Werkstoffverhalten die Änderung der Pendelhammergeschwindigkeit. Je zäher der Werkstoff ist, desto größer

ist das Energieaufnahmevermögen und damit die Änderung der Pendelhammergeschwindigkeit, womit die Rissspitzenverschiebungsgeschwindigkeit reduziert wird.

In [128] konnte für mehrphasige Propylencopolymerisate eine Rissspitzenöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit von ca. 0,08 m/s bestimmt werden, die unabhängig vom Teilchenabstand ist.

2.3.4 Rissinitiierungsverhalten

Der Rissinitiierung geht bei duktilen Polymerwerkstoffen die Rissabstumpfung (blunting) voraus. Dieser Prozess ist abhängig vom Spannungszustand, der Mikrostruktur, der Beanspruchungsgeschwindigkeit und der Temperatur.

Zur Bestimmung der Rissinitiierung als Zähigkeitskennwert existieren verschiedene Möglichkeiten. Eine Methode ist die Ermittlung des technischen Rissinitiierungskennwertes aus der Risswiderstandskurve, die in Abschnitt 4.3.2 zur Ermittlung der Zähigkeitskennwerte unter schlagartiger Beanspruchung angewandt wird. Dabei wird der Belastungsparameter bei 0,2 mm stabiler Rissverlängerung als Rissinitiierungskennwert angegeben. Es handelt sich hierbei um einen empirischen Kennwert, der relativ schnell ermittelt werden kann und zur Abschätzung des Werkstoffverhaltens bezüglich der Rissinitiierung am häufigsten verwendet wird. Diese Vorgehensweise wurde aus Standards zur Ermittlung von bruchmechanischen Kennwerten metallischer Werkstoffe übernommen.

Die eigentliche Rissinitiierung, auch als physikalische Rissinitiierung bezeichnet, setzt bereits eher ein. Dieser Wert kann z.B. durch Stretchzonenausmessung im Rasterelektronenmikroskop mit hohem experimentellem Aufwand ermittelt werden. Die Stretchzonenausmessung zur Bestimmung der physikalischen Rissinitiierung geht von der Annahme aus, dass bevor der Riss initiiert wird, zunächst eine Abstumpfung der Rissspitze (blunting) auftritt. In der Mitte der abgestumpften Rissspitze wird dann bei weiterer Belastung der Riss, der sich stabil in den Prüfkörper hinein bewegt, initiiert. Der plastische Deformationsanteil an der ursprünglichen Rissspitze bleibt als Stretchzone erhalten.

In-situ-Untersuchungen in [94] an amorphen und teilkristallinen Kunststoffen führten zu dem Ergebnis, dass die Stretchzone nicht immer zwangsläufig als Ausgangspunkt für die stabile Rissausbreitung erhalten bleibt. An diversen Kunststoffen tritt nach der Rissabstumpfung die Rissinitiierung auf, indem sich die gesamte Rissfront in den Prüfkörper hinein bewegt. Für diese Werkstoffe ist die Bestimmung der Stretchzone als Maß für die kritische Rissöffnung zum Beginn der stabilen Rissausbreitung praktisch nicht realisierbar, da die Stretchzone am Ende der stabilen Rissverlängerung, d.h. am Übergang von der stabilen in die instabile Rissausbreitung, zu finden ist. In [94] erfolgt eine Klassifizierung der Werkstoffe in teilkristallin und amorph hinsichtlich der Lokalisation der Stretchzone. Bei teilkristallinen Kunststoffen befindet sich die Stretchzone am Beginn des Bereiches der stabilen Rissausbreitung, bei amorphen hingegen bewegt sich die Stretchzone an der jeweils aktuellen Rissspitze zum Ende dieses Bereiches hin. Diese allgemeine Vorstellung wurde in weiteren Untersuchungen im Rahmen eines Forschungsprojektes [173] dahingehend weiterentwickelt, dass als Kriterium für die Lokalisation der Stretchzone Deformationsprozesse, die vor der Rissspitze auftreten, in Betracht zu ziehen sind. Bei Crazebildung, insbesondere bei der Ausbildung eines Einzelcrazes, stumpft die Rissspitze ab, nach Erreichen einer werkstoffabhängigen Crazespannung wird im Zentrum der abgestumpften Rissspitze der Einzelcraze initiiert, der nach weiterer Zunahme der Deformation durch Aufreißen der Crazefibrillen zum Mikroriss heranwächst, von dem später das katastrophale Versagen des gesamten Prüfkörpers ausgeht. Die Stretchzone bleibt an der ursprünglichen Rissspitze erhalten. Für Werkstoffe, bei denen jeweils unter den gegebenen Prüfbedingungen Scherdeformationsprozesse als Versagensmechanismen auftreten, wurde in [173] eine Translation der Stretchzone zum Ende der stabilen Rissverlängerung beobachtet. Diese Erkenntnis korreliert mit den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen.

Zur Quantifizierung der Deformationsprozesse, die unter Belastung an der Risspitze und deren näheren Umgebung ablaufen, und deren Einfluss auf das Zähigkeitsverhalten, speziell das Rissinitiierungsverhalten, wurden verschiedene Techniken entwickelt. Die einfachste Methode ist die direkte Beobachtung und Aufzeichnung der Risspitzenumgebung in situ während des Belastungsprozesses [174-177]. Dabei kann nur die Oberfläche des Prüfkörpers registriert werden. Infolge des ESZ an der Oberfläche ist das plastische Deformationsvermögen hier wesentlich größer als im Prüfkörperinneren, wo EDZ vorherrscht. Es kann davon ausgegangen werden, dass infolge der unterschiedlichen Spannungszustände auch unterschiedliche Deformationsstrukturen an der Oberfläche und im Inneren auftreten. In [174,177] wurden die Prüfkörper mit Seitenkerben versehen, um eine ebene Rissfront zu erhalten. Um die Deformationsmechanismen, die im Prüfkörperinneren stattfinden, quantifizieren zu können, ist es notwendig, den aktuellen Beanspruchungszustand einzufrieren. Hierzu wird der gekerbte Prüfkörper beispielsweise im Kriechversuch unter konstanter Last [174,175,178,179] bzw. im Ermüdungsversuch [179-181] beansprucht. Anschließend wird die Kerbaufweitung durch Einbettung z.B. in Epoxidharz fixiert und dann wird der Prüfkörper längs, das heißt senkrecht zur Rissausbreitungsrichtung, halbiert [98,181-183]. Eine andere Variante ist die, dass der Prüfkörper nach der Beanspruchung entlastet wird, das Innere freigelegt wird, und anschließend wird der Prüfkörper mit Hilfe einer Spezialvorrichtung so weit deformiert, bis der ursprüngliche Deformationszustand wieder erreicht ist [178-181]. Einige Autoren betrachten auch die Deformationsprozesse im Prüfkörperinneren nachdem der Prüfkörper entlastet wurde [174,180,182], ein Nachteil dieser einfachsten Vorgehensweise ist allerdings, dass die Deformationsprozesse, die direkt an der Risspitze auftreten nicht mit in Betracht gezogen werden können. Infolge der elastischen Rückstellkräfte wird der Kerbgrund, an dem die Rissabstumpfung stattgefunden hat, scheinbar wieder geschlossen.

Die vor der Risspitze auftretenden Deformationsprozesse sind werkstoffabhängig, werden aber auch von der Beanspruchungsart und der Vorgeschichte beeinflusst.

Bei Polypropylen- [75,183,184] und auch bei Polyethylenwerkstoffen [174,178-181] konnte eine Crazebildung an der Risspitze beobachtet werden. Neben einem Hauptcraze, der direkt an der Risspitze initiiert wurde und genau senkrecht zur Hauptspannungsrichtung verläuft, treten in einem geringen Winkel Sekundärcrazes [75,178], auch als Mikro- [183], Scher- [179,181] oder Seitencrazes [180,184] bezeichnet, auf. An zähmodifiziertem Polypropylen [75] und Polyamid [98] ist die Croidbildung der Deformationsmechanismus vor der Risspitze. Für strahlenvernetztes PE konnte in [175] mit zunehmender Strahlendosis ein Übergang von Crazing zu Scherdeformation an der Risspitze beobachtet werden.

An metallischen d.h. kristallinen Werkstoffen wurde in [185] in in-situ-Untersuchungen die Rissabstumpfung mit anschließender Rissausbreitung im Zentrum des abgestumpften Risses beobachtet, wobei die Stretchzone am Beginn des stabilen Risswachstums erhalten blieb. Bei ABS/PC-Blends [182], die mit einem relativ stumpfen Kerb (Kerbradius 0,5 mm) versehen wurden, bildeten sich unter Belastung zunächst Scherbänder am Kerbgrund, an deren Spitze schließlich ein Einzelcraze gebildet wurde. Bei Polyethylenwerkstoffen tritt sehr starkes Blunting an der Risspitze auf, dabei werden die Seitencrazes gebildet. Nach der Rissinitiierung (beginnendes Aufreißen des Hauptcrazes) tritt in Abhängigkeit von den Beanspruchungsbedingungen ein Rissstopp auf, wonach an der aktuellen Risspitze wieder Blunting mit erneuter Seitencrazebildung beobachtet werden kann. Die Bruchfläche ist durch eine Streifenstruktur senkrecht zur Rissausbreitungsrichtung (Arrestlinien) gekennzeichnet [174,178-181]. Dieses schrittweise Risswachstum mit sich wiederholender Rissabstumpfung und -ausbreitung konnte von Blumenauer et al. in [185] auch an duktilen Stählen beobachtet werden.

In [135] wurden an Polypropylenwerkstoffen in-situ-Risswiderstandskurven in Einproben-technik aufgenommen. Dazu wurden auf CT-Prüfkörper ein Kupferraster aufgebracht und unter Belastung neben Zeit, Kraft und Weg auch der Rissfortschritt Δa aufgezeichnet. Die

Bestimmung der J-Integralwerte erfolgt aus der Kraft-Verformungs-Kurve, diese Werte wurden der Rissverlängerung zugeordnet und daraus wurden J- Δa -Kurven konstruiert. Eine direkte Messung der Rissöffnung δ erfolgte nicht, so dass auch keine δ - Δa -Risswiderstandskurven bestimmt wurden. Die Autoren trafen keine Aussagen zum Einschnürungsverhalten an der Risspitze und zum Verlauf der Rissfront.

Die Mikrodeformationsmechanismen, die während Rissabstumpfung und -initiierung auftreten, sind in Abhängigkeit vom Werkstoff und den äußeren Einflussgrößen zu unterscheiden in Crazing, lokale Scherdeformationen oder Lochbildung, bzw. eine Kombination mehrerer dieser Mechanismen. Bei Polypropylen führt ein Einzelcraze vor der Risspitze zum Versagen. Wird Polypropylen durch eine Elastomerphase zähmodifiziert, wurden als energiedissipative Prozesse Lochbildung verbunden mit großer plastischer Deformation des Matrixwerkstoffes zwischen den Elastomerpartikeln beobachtet.