

## 2 Charakterisierung des Zähigkeitsverhaltens von Polyethylen-Werkstoffen und Möglichkeiten zur Bewertung des Rissausbreitungsprozesses

### 2.1 Struktur und mechanische Eigenschaften von Polyethylen-Werkstoffen

Noch im Jahre 1975 wurde in Hinblick auf die Zukunft der Thermoplaste ein großer Marktanteil für die technischen Thermoplaste (wie PC, PMMA, PC/ABS) und die Hochleistungsthermoplaste für das Jahr 1995 vorausgesagt (siehe Bild 2.1) [6]. Die Hochleistungsthermoplaste wie z.B. PEEK, PEI und LCP hatten 1995 dagegen nur etwa 1 % des Marktanteils. Die Polyolefine besitzen heute zusammen mit den anderen Massenthermoplasten wie PP, PS und PVC einen Marktanteil von etwa 87 % der Kunststoffe in der Welt [7]. Durch die Weiterentwicklung der klassischen Katalyse und die Neuentwicklung der Metallocen-Katalyse erschließen die Massenthermoplaste zunehmend die bisherigen Einsatzgebiete der technischen Thermoplaste. Begründet in ihren guten Zähigkeitseigenschaften, sehr guter Spannungsrisssbeständigkeit und guter Verarbeitbarkeit besitzen die Polyolefine ein breites Anwendungsgebiet in der Verpackungs-, Automobil- und Bauindustrie.

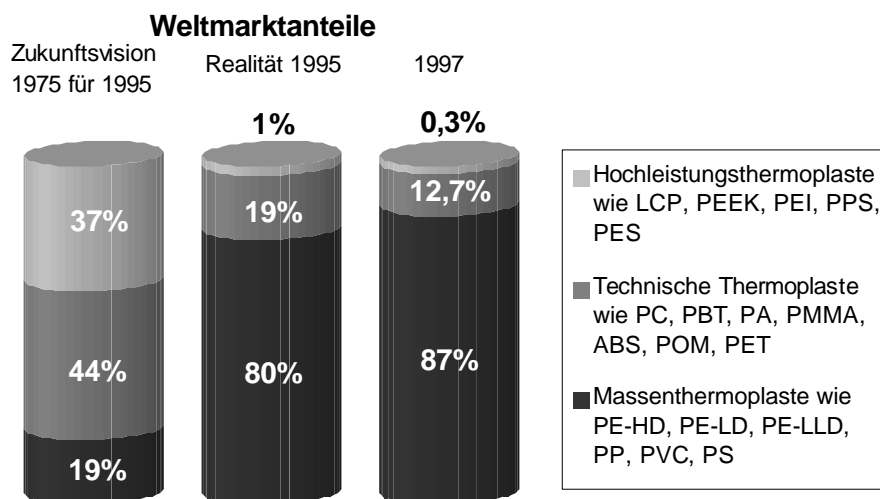


Bild 2.1: Dominanz der Polyolefine im Weltmarktanteil [6,7]

Polyethylen hoher Dichte ist ein lineares Polymer, das nur C- und H-Atome in der Polymerkette enthält und durch eine Kettenwachstumsreaktion von Ethylen ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ )-Monomerbausteinen zu langen, linearen Ketten polymerisiert wird. Die Herstellung von Polyethylen erfolgt in zwei grundlegenden Verfahren: dem Hochdruckverfahren und dem Niederdruckverfahren. Nach dem Hochdruckverfahren wird das Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD) bei Drücken von 1000 bis 3000 bar hergestellt.

Das PE-LD besitzt eine Dichte von 915 bis 935 kg/m<sup>3</sup> und eine Kristallinität von 40 bis 50 %. Dieses Polyethylen enthält Langkettenverzweigungen mit mehr als 5 C-Atomen, wobei eine Hauptkette im Gegensatz zum linearen Polyethylen nicht mehr definierbar ist. Die mittlere Molmasse der PE-LD-Werkstoffe kann je nach Umsatz bis zu ca. 600 kg/mol betragen.

Nach dem Niederdruckverfahren wird lineares Polyethylen hergestellt. Dazu zählen das Polyethylen hoher Dichte (PE-HD), das Polyethylen mittlerer Dichte (PE-MD) und das lineare Polyethylen niederer Dichte (PE-LLD). Das lineare PE-HD ist ein Homopolymer mit sehr geringen Comonomer-Anteilen. Durch die lineare Anordnung ist eine hohe Packungsdichte der Ketten und damit eine hohe Kristallinität möglich. Die strenge Linearität des PE-HD führt zu Dichten von 942 bis 965 kg/m<sup>3</sup> und demgemäß zu Kristallinitäten von 60 bis 80 %.

Durch Copolymerisation des Ethylens mit  $\alpha$ -Olefinen, wie z.B. Buten-1 oder Hexen-1, entstehen Kurzkettenverzweigungen mit 2 bis 5 C-Atomen. PE-LLD besitzt einen hohen Comonomer-Anteil gegenüber dem streng linearen PE-HD. Durch Steigerung des Comonomer-Anteils wird der Verzweigungsgrad so groß, dass die Dichte unter den Wert von 915 kg/m<sup>3</sup> absinkt. Es entstehen die sehr leichten und ultraleichten Polyethylene mit linearem Kettenaufbau (PE-VLD bzw. PE-ULD). Sie weisen Dichten von 880 bis 910 kg/m<sup>3</sup> auf. Das PE mittlerer Dichte kann durch Mischen von PE-LD und PE-HD oder unmittelbar als ein copolymeres PE-LLD hergestellt werden [8].

Den Anteil an Verzweigungen pro 1000 C-Atome der Hauptkette nennt man Verzweigungsgrad. Der Verzweigungsgrad beeinflusst die Kristallinität, weil er das Volumen an zufällig geordneten Molekülen in den amorphen Regionen bestimmt. Ein hoher Verzweigungsgrad resultiert in einer niedrigen Kristallinität. Die Molekülketten des PE-HD enthalten nur sehr wenige Verzweigungen (bis 5 Verzw./1000 C-Atome), man spricht deswegen auch von Linear-Polyethylen. PE-LD wird wegen seiner stark verzweigten Molekülketten auch verzweigtes Polyethylen genannt.

Im Hinblick auf das Katalysatorsystem wird PE-HD heute nach drei Verfahren hergestellt: dem Ziegler-Verfahren mit Titanhalogeniden, Titanestern und Aluminiumalkylen als Katalysatoren und dem Phillips-Verfahren mit Chromoxidkatalysatoren. Es wird beim Ziegler-Verfahren bei niedrigeren Drücken von 1 bis 50 bar und beim Phillips-Verfahren mit Drücken von 30 bis 40 bar gearbeitet. Ein drittes Verfahren ist die Herstellung mit Metallocen-Katalysatoren bei der Gasphasenpolymerisation. Durch den Strukturaufbau dieser Katalysatorart kann eine gezielte Steuerung der Abfolge und Anordnung der Monomerbausteine erreicht werden.

Verfahrenstechnisch wird PE-HD nach dem Suspensions-, Lösungs-, Gasphasen- oder Masseverfahren polymerisiert.

Unter diesen Bedingungen werden die Ethylenmoleküle in einer anionischen Polymerisation zu weitgehend linearen Makromolekülen (max. 5 Kurzkettenverzweigungen /1000 C-Atome) verbunden [8]. Die bestimmenden Produktparameter, wie die mittlere Molmasse, die Molmassenverteilung und die Art und Anzahl der Verzweigungen, können durch verschiedene Prozessparameter (wie Temperatur, Druck, Konzentration des Initiators usw.), verschiedene Verfahrensvarianten und durch den Einsatz unterschiedlicher Katalysatoren gezielt und in engen Grenzen eingestellt werden [9].

Die Eigenschafts- und Anwendungspalette für die Polyethylen-Werkstoffe lässt sich jedoch nicht nur durch ihre unterschiedliche Dichte variieren, sondern auch durch verschiedene Molmassen, Vernetzung und Copolymerisation erweitern. So gibt es eine Vielzahl von verschiedenen Polyethylen-Werkstoffen, die den unterschiedlichsten Anforderungen genügen.

Durch hohe und sehr hohe mittlere Molmassen zeichnen sich das hoch- und ultrahochmolekulare Polyethylen hoher Dichte (PE-HMW und PE-UHMW) aus. Diese Werkstoffe werden mit speziellen Katalysatoren nach dem Niederdruckverfahren hergestellt. Die mittlere Molmasse von PE-HMW liegt gegenüber der von PE-HD (200 bis 500 kg/mol) bei 500 bis 1000 kg/mol und für PE-UHMW bei 3000 bis 6000 kg/mol.

Eine Vernetzung von Polyethylen kann während der Formgebung oder in einem nachfolgenden Verfahren realisiert werden. Dabei werden vor allem Peroxide oder energiereiche Strahlung zur Abspaltung der Wasserstoffatome genutzt, so dass durch die Verbindung der Radikalstellen an den Ketten untereinander ein Netzwerk entsteht.

Die Copolymerisation von Ethylen z.B. mit Vinylacetat- oder Propylen-Copolymeren führt zu Copolymeren mit breitem Eigenschaftsspektrum.

Die Kristallinität eines teilkristallinen Kunststoffes wie Polyethylen stellt die Ordnungsmöglichkeiten im molekularen Bereich zwischen benachbarten Polymermolekülen und Kettensegmenten dar. Sie kann von hochkristallin d.h. streng parallel, dichte Ordnung zu amorph d.h. völlige Unordnung variieren. Der Kristallisationsgrad wird durch das prozentuale Verhältnis von kristallinen zu amorphen Regionen bestimmt. Die Kristallinität hängt von der Struktur (molekularer Aufbau, Verzweigungsgrad, Molekülkettenlänge) und den thermischen Bedingungen bei der Ver- und Nachbearbeitung (Unterkühlung, Abkühlgeschwindigkeit, Anzahl der Kristallitkeime) ab.

Die mechanischen Eigenschaften von Polyethylen werden von der Kristallinität beeinflusst. Bei Raumtemperatur bestimmen die kristallinen Bereiche die Festigkeits- und Steifigkeitseigen-

schaften von Polyethylen, während die amorphen Bereiche für das zähe, zeitabhängige Verhalten verantwortlich sind.

Ein teilkristallines Polymer kann als Verbund dreier Komponenten der kristallinen Region, der zwischenkristallinen Region und der amorphen Region angesehen und beschrieben werden (Bild 2.2).

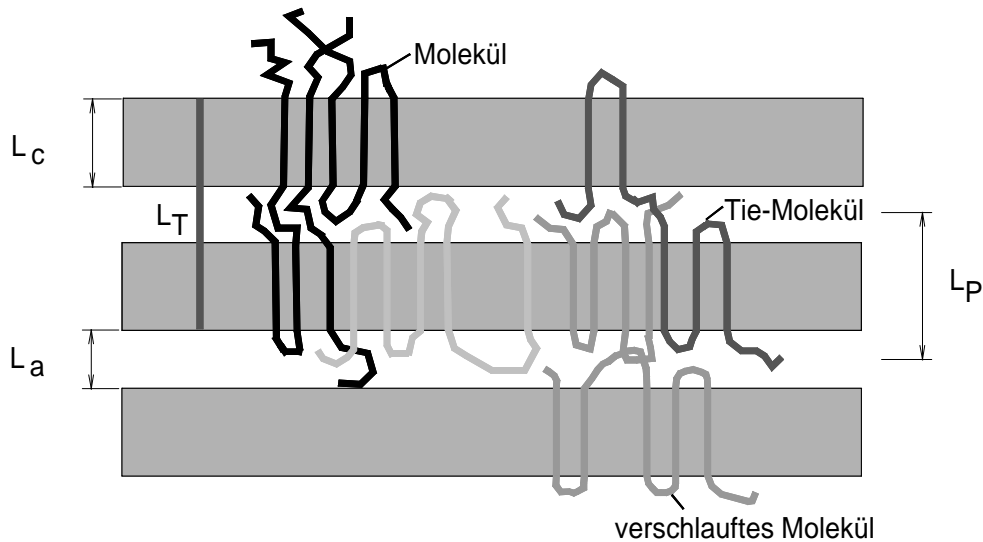


Bild 2.2: Schema der Lamellenstruktur eines teilkristallinen Polymers mit Kristalllamellen und amorphen Bereichen,  $L_P$  - Langperiode,  $L_c$  - Lamellendicke,  $L_a$  - Dicke der amorphen Bereiche,  $L_T$  - Mindestlänge zur Bildung eines Tie-Moleküls

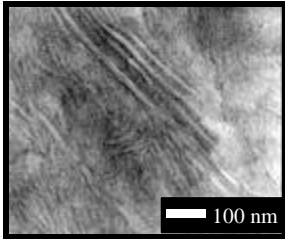
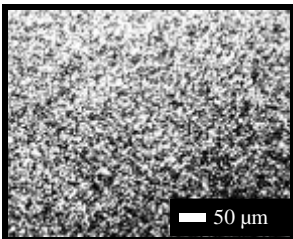
Die kristallinen Regionen bestehen aus parallel geordneten Ketten, die Lamellen bilden. Im Inneren dieser Kristalllamellen sind im Wesentlichen lineare d.h. unverzweigte Kettensegmente aneinander gelagert. Es bildet sich in diesen kristallinen Bereichen ein stabiles, orthorhombisches Gitter aus. Die kristallinen Bereiche sind durch amorphe Regionen unterbrochen. Dort befinden sich die ungeordneten Moleküle und die aus den Kristalllamellen herausragenden Moleküle, sowie im vernetzten Zustand, die Vernetzungsstellen der Molekülketten. Die amorphen Stör-schichten liegen in Größenordnungen von 1 bis 10 nm. Die Lamellen besitzen ungefähr eine Länge von 1  $\mu\text{m}$  und eine Lamellendicke von etwa 10 nm [10]. Die Schicht zwischen kristalliner und amorpher Phase erreicht ungefähr eine Dicke von 3 nm. Sie besitzt keine streng geordnete Struktur wie im Lamellenkerngebiet und in ihr findet man vor allem die Molekülschlaufen und die Verzweigungsstellen.

Ein einzelnes Molekül kann die kristallinen Regionen miteinander über die amorphen Bereiche hinweg verbinden (siehe Bild 2.2). Diese Moleküle werden Verbindungsmoleküle oder Tie-Moleküle genannt und stellen eine interkristalline physikalische Vernetzung dar. Der exakte Mechanismus des Formens von Tie-Molekülen ist noch nicht aufgeklärt. Sie sind ebenfalls sehr

entscheidend für das mechanische Verhalten von Polyethylen. Da sie die Deformation einschränken, ist ihre Festigkeit und Verschlaufung in den Ketten von großer Bedeutung.

Bei der morphologischen Struktur muss man den Ordnungszustand der molekularen Ebene von dem der übermolekularen Ebene größerer Dimension unterscheiden. Eine Zusammenfassung aller Strukturparameter der molekularen und übermolekularen Ebene, die ein teilkristallines Polymer charakterisieren, erfolgt in Tabelle 2.1 nach [11].

Tabelle 2.1: Einteilung der Strukturparameter in molekulare und übermolekulare Ebene für teilkristalline Polymere

<b>molekulare Ebene</b>	
Primärstruktur (chemische Struktur)	Sekundärstruktur (physikalische Struktur)
<ul style="list-style-type: none"> <li>⇒ Konstitution (chemischer Aufbau, Art der Monomere)</li> <li>⇒ mittlere Molmasse und Molmassenverteilung</li> <li>⇒ Konfiguration (unterschiedliche räumliche Anordnung von Substituenten, Taktizität)</li> <li>⇒ Verzweigungsgrad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>⇒ Konformation (räumliche Gestalt des Polymers, in geringem Maße änderbare Bindungswinkel und -längen zwischen den Kettenatomen sowie Verdrehungswinkel zwischen übernächsten Bindungen)</li> </ul>
<b>übermolekulare Ebene</b>	
1. übermolekulare Ebene	
<i>kristalline Phase</i>	<i>amorphe Phase</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>⇒ Kristallstruktur</li> <li>⇒ Gitterparameter</li> <li>⇒ Form und Dimension der Lamellen</li> <li>⇒ Fibrillenabmessungen</li> <li>⇒ Kristallisationsgrad</li> <li>⇒ Dimension der Langperiode</li> <li>⇒ relativer Anteil und Struktur der Grenzschicht</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>⇒ Zahl, Art und Orientierung der Verbindungsmoleküle (Tie-Moleküle)</li> <li>⇒ physikalische Vernetzung (Verschlaufungen, Verhakungen)</li> </ul>
<p><u>Beispiele:</u></p>  <p>Lamellenstruktur in PE-HD D500</p>	
2. übermolekulare Ebene	
<i>nicht orientiert</i>	<i>orientiert</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>⇒ Typ und Größe der Sphärolithe</li> <li>⇒ Ausbildung der Sphärolithgrenzen</li> <li>⇒ Art und Abmessungen von Zusätzen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>⇒ Orientierungsgrad</li> <li>⇒ Orientierung durch Verarbeitung</li> </ul>
 <p>Sphärolithstruktur in PE-HD D90</p>	

Nach der Herstellung eines Polymers sind einige Strukturparameter unveränderlich wie die Art der Monomeren und der Verzweigungsgrad. Die mittlere relative Molmasse und deren Verteilung sind nur durch starke mechanisch-thermische Beanspruchung beeinflussbar, was im Allgemeinen vermieden werden soll. Durch die Verarbeitung und die Kristallisationsbedingungen beeinflussbare und teilweise einstellbare Strukturparameter sind z.B. die Kristallinität und die Dimensionen von Lamellen und Sphärolithen (siehe Tabelle A1 nach Retting [12]).

Mit zunehmender mittlerer Molmasse des Polyethylens (bei gleicher Dichte) nehmen die Schlag- und Kerbschlagzähigkeit sowie die Beständigkeit gegenüber Spannungsrissbildung zu, während die Verarbeitbarkeit durch die geringere Fließfähigkeit (höhere Viskosität) erschwert wird. Copolymere zeigen ebenfalls eine bessere Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion als Homopolymere. Dieses Verhalten wird vor allem auf den höheren Anteil an Tie-Molekülen bei Copolymeren und Homopolymeren mit höherem Molekulargewicht zurückgeführt. Reißfestigkeit und Reißdehnung werden nur geringfügig beeinflusst [8].

Die Polyethylene bestehen aus Makromolekülen unterschiedlicher Länge und damit unterschiedlicher molarer Masse. Daraus ergibt sich eine Verteilung der mittleren Molmasse, die durch den Quotienten aus dem Gewichtsmittel ( $M_w$ ) und dem Zahlenmittel ( $M_n$ ) des Polymeren beschrieben werden kann.

Hinsichtlich der Verteilung der molaren Masse zeigt sich, dass Werkstoffe mit enger Molmassenverteilung und mit geringem niedermolekularem Anteil (bei gleicher Dichte) schlagzäher und beständiger gegen Spannungsrisskorrosion sind als Werkstoffe mit breiter Verteilung der Molmasse [8]. Polyethylene mit einer breiteren Molmassenverteilung sind jedoch besser verarbeitbar und verstretchbar als die mit enger Verteilung der Molmasse.

Die Anzahl an Tie-Molekülen als Strukturparameter der übermolekularen Ebene wird vom Molekulargewicht, dem Strukturparameter der molekularen Ebene, bestimmt. Durch die längeren Molekülketten wird der Kettenendenabstand vergrößert und die Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Tie-Moleküls steigt. Der Einfluss der Verzweigungsdichte wird von dem Effekt bestimmt, dass die Langperiode durch eine Vergrößerung der Verzweigungsdichte kleiner wird [13]. Durch die Verringerung der Langperiode wird die Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Tie-Moleküls größer. Des Weiteren behindern die Verzweigungen die Bewegung der Tie-Moleküle und befestigen diese. Je größer die Anzahl der Tie-Moleküle, desto geringer ist die Entschlaufungskraft auf jedes einzelne Tie-Molekül. Eine stärkere Befestigung und größere Behinderung der Tie-Moleküle tritt auf, wenn der Verzweigungsgrad hoch ist.

Wenn die Lamellendicke sehr klein ist, setzen die Lamellen den Tie-Molekülen nur einen geringen Widerstand bei der Bewegung durch die Kristalle und der Zerteilung der Kristalle entgegen. Anders bei höheren Lamellendicken, wo der Widerstand größer ist, jedoch die Anzahl der Tie-Moleküle reduziert wird. Die Lamellen sind dann nicht an der Bewegung der Tie-Moleküle beteiligt. Optimale Bedingungen für die Bildung von Tie-Molekülen sind gegeben, wenn der Abstand zwischen den Verzweigungen gleich der Lamellendicke ist.

Die Anzahl an Tie-Molekülen beeinflusst das mechanische Verhalten des Polymers. Durch die physikalische Vernetzung wird die Entschlaufung der Molekülketten behindert. Dies spielt vor allem beim Zähigkeitsverhalten des Polymers und der Spannungsrisskorrosion eine große Rolle.

Im Allgemeinen führt eine Erhöhung der Kristallinität zu einem höheren Elastizitätsmodul, zu einer höheren Zugfestigkeit und Härte sowie zu höheren Kristallitschmelztemperaturen [14]. In Bild 2.3 ist der Zusammenhang zwischen dem Elastizitätsmodul bzw. der Streckgrenze und der Kristallinität am Beispiel der untersuchten PE-HD-Werkstoffe dargestellt. Mit steigender Kristallinität nimmt nach Gräfen [14] gleichzeitig die Schlagzähigkeit und die Spannungsrissbeständigkeit ab.

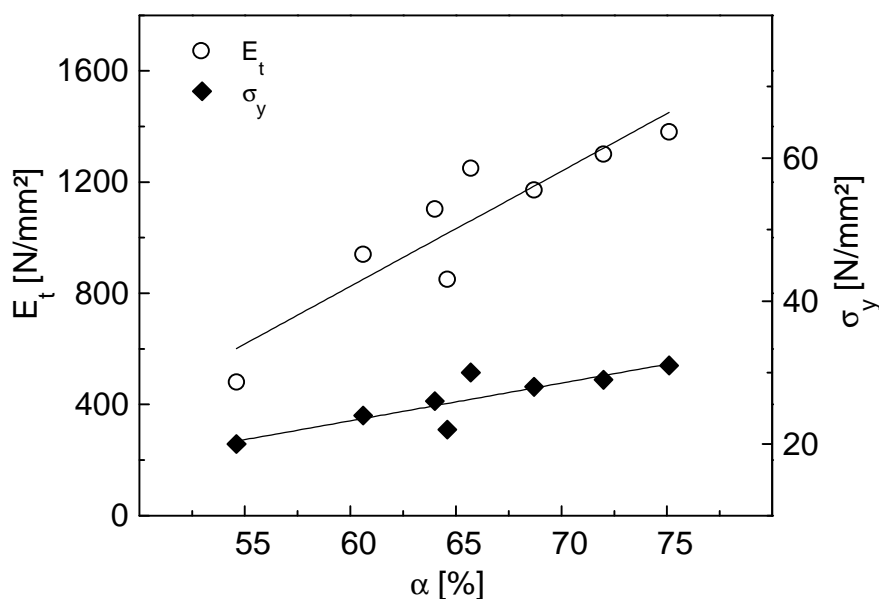


Bild 2.3: Einfluss des Kristallinitätsgrades  $\alpha$ , berechnet aus der gemessenen Schmelzenthalpie, auf Elastizitätsmodul  $E_t$  und Fließspannung  $\sigma_y$  bei statischer Beanspruchung

Die Lamellen in Polyethylen können je nach Kristallisationsbedingungen und Molekulargewicht in Garben, Sphärolithen oder regelloser Anordnung kristallisieren. Die sphärolithische Struktur ist die typische Kristallitanordnung in Polyethylen. Es bilden sich sehr kleine malteserkreuzartige Struktureinheiten von 0,01 bis 0,1 mm Größe mit radialer Anordnung der kristallinen Bereiche

und wenigen amorphen Regionen. Größere amorphe Bereiche befinden sich zwischen den einzelnen Sphärolithen an den Sphärolithgrenzen. Diese Strukturparameter der übermolekularen Ebene bestimmen das mechanische Verhalten vor allem die Beweglichkeit der Ketten in amorphen Bereichen und die Kraftübertragung auf lasttragende Strukturen, wie komplexe kristalline Bereiche und Verbindungsmoleküle.

Das mechanische Verhalten des Polymers ist von seinem Glasübergang und dem mechanischen Relaxationsverhalten bei einer bestimmten Temperatur und Frequenz abhängig. Bei Polyethylen liegt die Glas temperatur bei niedrigem Anteil an Verzweigungen im  $\gamma$ -Relaxationsgebiet bei etwa  $-120^\circ\text{C}$  und bei höherem Verzweigungsgrad liegen zwei Glas temperaturen vor, eine im  $\gamma$ -Relaxationsgebiet und die andere im  $\beta$ -Relaxationsgebiet bei etwa  $-10^\circ\text{C}$  bis  $-30^\circ\text{C}$  [15].

Die untere Glas temperatur ( $\gamma$ -Relaxationsgebiet) charakterisiert die van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Hauptkette, während die obere Glas temperatur ( $\beta$ -Relaxationsgebiet) spezifisch ist für die van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den  $\text{CH}_2$ - und den  $\text{CH}_3$ -Gruppen, die vor allem in den Seitenketten auftreten [15]. Die untere Glas temperatur wird der „freien“ amorphen Phase zugeschrieben, indessen die obere Glas temperatur in den „gebundenen“ amorphen Bereichen auftritt, die durch die kristallinen Regionen beeinflusst werden (zwischenkristalline Schicht).

Unterhalb der Glas temperatur ist die amorphe Phase relativ steif (Glaszustand), während oberhalb der Glas temperatur der E-Modul absinkt und sich die amorphe Phase weicher verhält (Erweichungsbereich). Im Erweichungsbereich wird die Deformation in der amorphen Phase durch Verschlaufungen begrenzt, die als ein physikalisches Netzwerk angesehen werden können. Der  $\alpha$ -Übergang bei etwa  $40 - 60^\circ\text{C}$  wird mit dem Beginn der Kettenbeweglichkeit in den kristallinen Bereichen und Zwischenschichten verbunden. Die kristallinen Bereiche gelten bis zu ihrem Aufschmelzen bei der Schmelztemperatur von etwa  $+120^\circ\text{C}$  ( $\alpha'$ -Übergang) wie ihre Verbindungsmoleküle (Tie-Moleküle) als Deformationsbarrieren.

Es besteht ein direkter Zusammenhang der Abhängigkeit von Temperatur und Prüfgeschwindigkeit durch die Beweglichkeit der Ketten bei bestimmten Temperaturen und Beanspruchungszeiten. Bei höheren Temperaturen nimmt die freie Beweglichkeit der Atome und Ketten zu. Die Entschlaufung von Ketten ist bei geringeren Spannungen möglich. Bei höheren Dehngeschwindigkeiten haben die Ketten weniger Zeit zum Abbau der Spannungen (z.B. durch Entschlaufen) zur Verfügung.



Die Beweglichkeit der Molekülketten selbst ist auch von den Verschlaufungen bestimmt. Man kann sie als Knotenpunkte ansehen, die wie die Vernetzungsstellen in einem Gumminetzwerk agieren.

Am Beispiel von Bild 2.4 soll dies für das mechanische Verhalten von Polyethylen im Zugversuch erläutert werden.

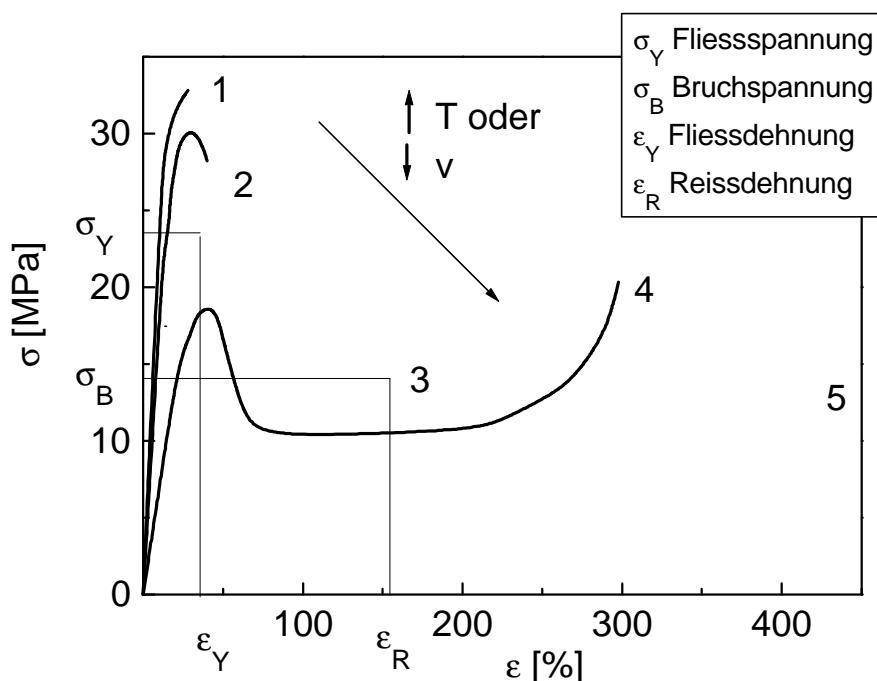


Bild 2.4: Schema zum mechanischen Verhalten von Polyethylen im Zugversuch

1-Sprödbbruch, 2-Einschnürbruch, 3-Einschnürbruch mit Kaltziehen (untersuchte PE-HD-Werkstoffe), 4-Kaltziehen mit Verfestigung (Dehnungs- oder Orientierungshärtung), 5-homogene Deformation (plastisches Fließen)

Mit zunehmender Temperatur und abnehmender Prüfgeschwindigkeit verändert sich das mechanische Verhalten von spröde (Sprödbbruch) über halbzäh (Einschnürbruch und Einschnürbruch mit Kaltziehen) zu zäh (Kaltziehen mit Verfestigung) und stark plastischer Verformbarkeit (plastisches Fließen). Äquivalent dazu wechselt das mechanische Verhalten bei abnehmender Temperatur und zunehmender Prüfgeschwindigkeit von zäh nach spröde.

## 2.2 Deformationsmechanismen in teilkristallinen Kunststoffen

Die Grundformen der Deformation von Kunststoffen bei Kurzzeitbelastungen sind die elastische und die plastische Deformation. Eine elastische Spannungskonzentration an Defekten und Kerben führt zum Sprödbbruch. Bei homogener elastischer Deformation aber heterogener Spannungs-

verteilung und lokaler Spannungskonzentration in großen Volumina kommt es zur plastischen Deformation, die irreversibel ist und Veränderungen in mikroskopischen und makroskopischen Bereichen zur Folge hat. Homogene plastische Deformationen haben Erweichen, Schmelzen oder plastische Zerstörung zur Folge.

Inhomogene plastische Deformationen sind lokale Prozesse der Größenordnungen von Kettenverstreckungen auf mikroskopischer Ebene und von Fließprozessen auf makroskopischer Ebene. Zu den inhomogenen plastischen Deformationen zählen das lokale Fließen, Scherprozesse und das Crazing. Ist die plastische Deformation großer Volumina begrenzt, z.B. durch die Einleitung und Ausbreitung von Rissen, so erfolgt die Überleitung zum Spröbruch. Der Spröbruch wird gefördert durch niedrige Temperaturen ( $T < T_G$ ), hohe Deformationsgeschwindigkeiten und aggressive Medien. Bei Temperaturen über der Glasatemperatur kann es in teilkristallinen Kunststoffen durch festigkeitsreduzierende morphologische Details, wie z.B. schwache Verschlaufungen, Mikrohohlräume in amorphen Bereichen und schwache Sphärolithgrenzen, zum Spröbruch kommen [10].

Den Deformationsmodellen für teilkristalline Kunststoffe liegen verschiedene Strukturmodelle zu Grunde. Diese Modelle sind zum einen das Zweiphasenmodell aus abwechselnd kristalliner und nichtkristalliner Phase, die jeweils eine steife und eine nachgiebige Mikrophase darstellen, und zum anderen das Dreiphasenmodell mit kristalliner und amorpher Region sowie einer Zwischenschicht mit kombinierten Eigenschaften beider Phasen (siehe Bild 2.2). Des Weiteren wird von Balta-Calleja und Kilian [16] ein Blocknetzwerkmodell aus äquivalenten Subeinheiten (Blöcken) der Deformation mit gleichen innewohnenden Eigenschaften vorgestellt. Diese Blöcke sind Zusammenlagerungen von Schichten aus kristallinen Lamellen und Gummischichten (amorphe Bereiche) mit Übergangsgrenzschichten. Die kristallinen Lamellenkernbereiche zeichnen sich durch strenge Kettenfaltung aus, während die Grenzschicht aus Kettenschlaufen, -falten und -verwicklungen besteht und einen Dichtegradienten besitzt.

Die Mechanismen der Polymerdeformation auf mikroskopischer und makroskopischer Ebene lassen sich durch verschiedene Modelle beschreiben. Ein Modell geht von den Mechanismen des Kettengleitens, -kippen und der Lamellenorientierung und -verstreckung (lokale Fließvorgänge) aus, während ein anderes Modell das partielle Schmelzen bei hohen lokalen Spannungen und der Rekristallisation bei Spannungsabbau zur Grundlage hat.

Auf mesoskopischer Ebene, d.h. im Mikrometerbereich, vollziehen sich die Mechanismen der inhomogenen plastischen Deformation wie Scherbänder, Crazing und Rissbildung.

Scherbänder sind inhomogener Scherdeformation zuzuordnen. Zur Scherdeformation gehört auch das diffuse homogene Scherfließen. Die Scherdeformation verläuft unter Volumenkonstanz. Scherbänder sind abhängig von der Beanspruchungsspannung und der lateralen Bewegung parallel zur auftretenden Scherbeanspruchung, die ohne Lochbildung auftritt [4] (siehe Bild 2.5). Bei Temperaturen über der Glastemperatur ist die diffuse Scherdeformation der allgemeingültige Mechanismus in Kunststoffen und es treten keine einzelnen lokalen Scherbänder auf.

Scherdeformation wird mit zähem Verhalten und Crazing mit sprödem Verhalten verbunden. Dies hat sich prinzipiell für die einphasigen jedoch nicht für die mehrphasigen Polymere bestätigt.

Der Übergang von Scherfließen zu Crazing ist abhängig von der Temperatur, der thermischen Vorgeschichte, der Dehngeschwindigkeit und dem Molekulargewicht des Polymers [17]. Crazing wird kontrolliert von den Normalspannungen und dem fibrillierten Material bzw. der Lochstruktur (Bild 2.5).

Crazes sind schmale längliche Zonen plastisch stark verstrecktem fibrillierten Polymermaterials. Crazes wachsen senkrecht zur Hauptdehnungsrichtung und besitzen eine scharfe Abgrenzung zum umgebenden Material. Sie bilden sich nur im Dilatationsfeld an Stellen lokaler Spannungskonzentration und sind am Lasttragen beteiligt. Sie sind mit einer Volumenzunahme verbunden. Makroskopische Erscheinungen des stark fibrillierten lichtstreuenden Materials in den Crazes sind die Weißfärbungszonen, die in Kunststoffen bei mechanischer Belastung auftreten können, wenn die Crazes größer als die Wellenlänge des Lichtes sind. Die Größenordnungen der Crazes liegen in den Bereichen von einer Crazedicke von  $1,5\ \mu\text{m}$  und einer Crazelänge von  $45\ \mu\text{m}$  für PS [10] bis zu einer Crazedicke von  $160\ \mu\text{m}$  und einer Crazelänge von  $630\ \mu\text{m}$  für PE-HD [18].

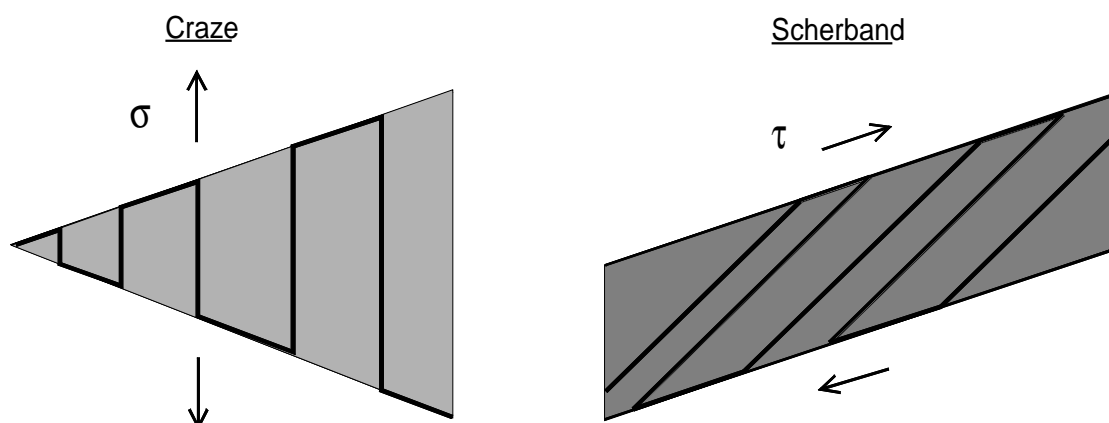


Bild 2.5: Schematische Darstellung des Deformationsprozesses in Crazes und Scherbändern nach [4]

Crazeartige Deformationszonen weisen abweichende Besonderheiten zu Crazes auf und sollten deswegen nicht mit diesen gleichgesetzt werden [10]. Diese crazeartigen Deformationszonen sind homogen verstreckte Crazes ohne erkennbare Fibrillierung. Sie sind oft länger und breiter als die fibrillierten Crazes und weisen Übergangsschichten zu dem nicht plastisch verstreckten Material auf [10]. Sie sind jedoch wie die Crazes orthogonal zur Belastungsrichtung orientiert und werden deshalb diesen zugeordnet. Diese Art von Crazes sind in PC, SAN und PMMA beobachtet worden und werden auch „Crazes II“ genannt [19]. In teilkristallinen Kunststoffen können diese crazeartigen Deformationszonen neben den häufigen Rissspitzencrazes entlang von Sphärolithgrenzen oder zwischen den Lamellen auftreten.

Die Crazeinleitung und Fibrillierung verläuft in amorphen und teilkristallinen Kunststoffen gleich, jedoch Abmessungen, Orientierung und Struktur sind bei teilkristallinen Kunststoffen von deren Morphologie geprägt. Unter gleichen Prüfbedingungen ist also das lokale Spannungsfeld entscheidend für die Ausbildung der verschiedenen Deformationsmechanismen in lokal kleinen Bereichen und nicht die Mikrostruktur des teilkristallinen Polymers [4], wie aus Untersuchungen der Bruchflächen mit Scherdeformation von amorphen und teilkristallinen Kunststoffen geschlussfolgert wird. Nur sekundäre Deformationseffekte werden von der Morphologie des teilkristallinen Polymers beeinflusst.

Ausführliche Untersuchungen zu Crazebildung und Crazewachstum wurden von Friedrich [4], Michler [10], Kramer [20] und Kausch [21] durchgeführt. Zusammenfassend kann der Mechanismus der Crazebildung und des Crazewachstums wie folgt beschrieben werden. Es kommt zu einer lokalen plastischen Deformation in der Nähe eines Defektes. Diese lokale plastische Deformation kann nach unterschiedlichen Vorstellungen durch Scherung, Verstreckung des Verschlaufungsnetzwerkes oder Orientierung und Erweiterung der amorphen Schicht erfolgen. Es kommt zur Nukleierung von Löchern, zu Lochwachstum und zur Dehnungsverfestigung der kristallinen Strukturen durch auftretende Orientierung und Fibrillierung. Die Crazestruktur stabilisiert sich, wenn die Fibrillen dem umgebenden Mikrolochvolumen Halt geben, und der Craze kann sich ausbreiten. Dabei bilden sich nicht nur Längsfibrillen sondern auch Querfibrillen aus. Das Längenwachstum des Craze vollzieht sich über weitere Hohlräum- und Verlagerung der Spannungskonzentration auf benachbarte Bereiche vor dem Craze. Das Dickenwachstum erfolgt durch Ziehen von Material aus der Grenzfläche zu dem unverstreckten Material hin und nur geringfügig durch Fibrillenexpansion. Die Fibrillen können einen Durchmesser von 0,01 bis zu 1  $\mu\text{m}$  erreichen.

Das morphologische Modell zum Mechanismus des lokalen Fließens in teilkristallinen Kunststoffen auf mikroskopischer Ebene vollzieht sich, wie in [22] beschrieben, durch:

1. „Pull out“ von Molekülen (Tie-Moleküle, interkristalline Brücken) aus den kristallinen Blöcken und
2. Zerstückelung der Kristallblöcke durch Abgleiten der Mikrofibrillen aneinander (spannungsinduziertes Schmelzen).

Lustiger und Markham [23] haben am Beispiel von Polyethylen ein Deformationsmodell für teilkristalline Kunststoffe entwickelt, das vom Verstrecken der verbundenen Kristallblöcke und der Entstehung gespannter Tie-Moleküle ausgeht. Dann brechen die Blöcke in kleinere Einheiten und bilden Fasern (Fibrillen) aus. Diese Fasern ziehen sich aus dem Material und es findet Kriechdeformation statt.

Friedrich [4] stellt fest, dass die Fibrillenver Streckung und -dehnung der entscheidende Prozess bei der plastischen Deformation von teilkristallinen Kunststoffen ist, der als größter Energieabsorber angesehen werden kann. Dies vollzieht sich durch Entfalten der Lamellen und Kettengleiten zwischen den Kristallblöcken.

Donald [17] hebt die Bedeutung des Entschlaufens der Moleküle als entscheidenden Mechanismus der plastischen Deformation hervor und unterstreicht damit die Bedeutung des Verschlaufungsnetzwerkes vor allem bei der Crazebildung. Entschlaufung wird begünstigt durch geringe Dehngeschwindigkeit, hohe Temperaturen ( $T > T_G$ ), weniger Verschlaufungen und kurze Ketten, d.h. niedriges Molekulargewicht. Zu den Verschlaufungen muss man dabei sowohl die gewöhnlichen Verschlaufungen als auch die verschlaufte Tie-Moleküle (siehe Bild 2.2) zählen.

Untersuchungen von Egan und Delatycki [24] zum Zeitstandverhalten von Polyethylen ergaben eine Übereinstimmung der Aktivierungsenergien des  $\alpha$ -Relaxationsprozesses in PE und des auftretenden Bruchprozesses und bestätigen die Vorstellungen von Friedrich [4]. Der  $\alpha$ -Relaxationsprozess (bei 40 bis 60° C) wird mit dem Beginn der Kettenbeweglichkeit in den Kristallen korreliert und kann somit mit dem Bruchprozessmodell des Kettenentfaltens und -gleitens in Verbindung gebracht werden.

## 2.3 Korrelation der Struktur und der Zähigkeitseigenschaften von Polyethylen-Werkstoffen

Das Vermögen eines Werkstoffes, bei mechanischer Beanspruchung Energie zu dissipieren, bestimmt seine Zähigkeit. Energie kann bei mechanischer Belastung durch Umwandlung in plastische Energie (Risswachstum, Festigkeitssteigerung, plastische Deformation) sowie in

elastische und thermische Energie aufgenommen werden. Die Umwandlung in thermische Energie wird gegenüber den anderen Energieanteilen bei den meisten Kunststoffen als gering eingestuft und nicht als allgemeingültiges Phänomen angesehen. An PE-HD-Prüfkörpern wurde unter Belastung u.a. in [18,25,26] keine Temperaturerhöhung vor der Rissspitze gemessen.

Eine gut zu quantifizierende Größe bei der mechanischen Beanspruchung von gekerbten Prüfkörpern stellt das auftretende Risswachstum dar. Weitere Größen, die messtechnisch gut erfasst werden können, sind die benötigte Kraft und die erzeugte Verformung. So können Zähigkeitskennwerte aus den elastischen und plastischen Energieanteilen als Fläche unter der Kraft-Verformungs-Kurve ermittelt werden. Die Zähigkeit wird demnach durch das Deformations- und Bruchverhalten bestimmt.

Das Deformations- und Bruchverhalten von teilkristallinen Kunststoffen ist abhängig von den Belastungsbedingungen, externen Einflussparametern (wie Temperatur, Zeit und Medium) und von den Materialeigenschaften (wie Werkstoff- und Mikrostruktur).

*Einflüsse der Umgebungs- und Beanspruchungsparameter auf das Deformations- und Bruchverhalten sind:*

- Beanspruchungszustand (ESZ bzw. EDZ, Kerben, Geometrie)
- Temperatur
- Geschwindigkeit (statisch/quasistatisch, dynamisch, Schlagbeanspruchung)
- Beanspruchungsart (Zug, Druck, Biegung, Torsion)
- Medium

*Einflüsse der Morphologie auf das Deformations- und Bruchverhalten von teilkristallinen Homopolymeren sind:*

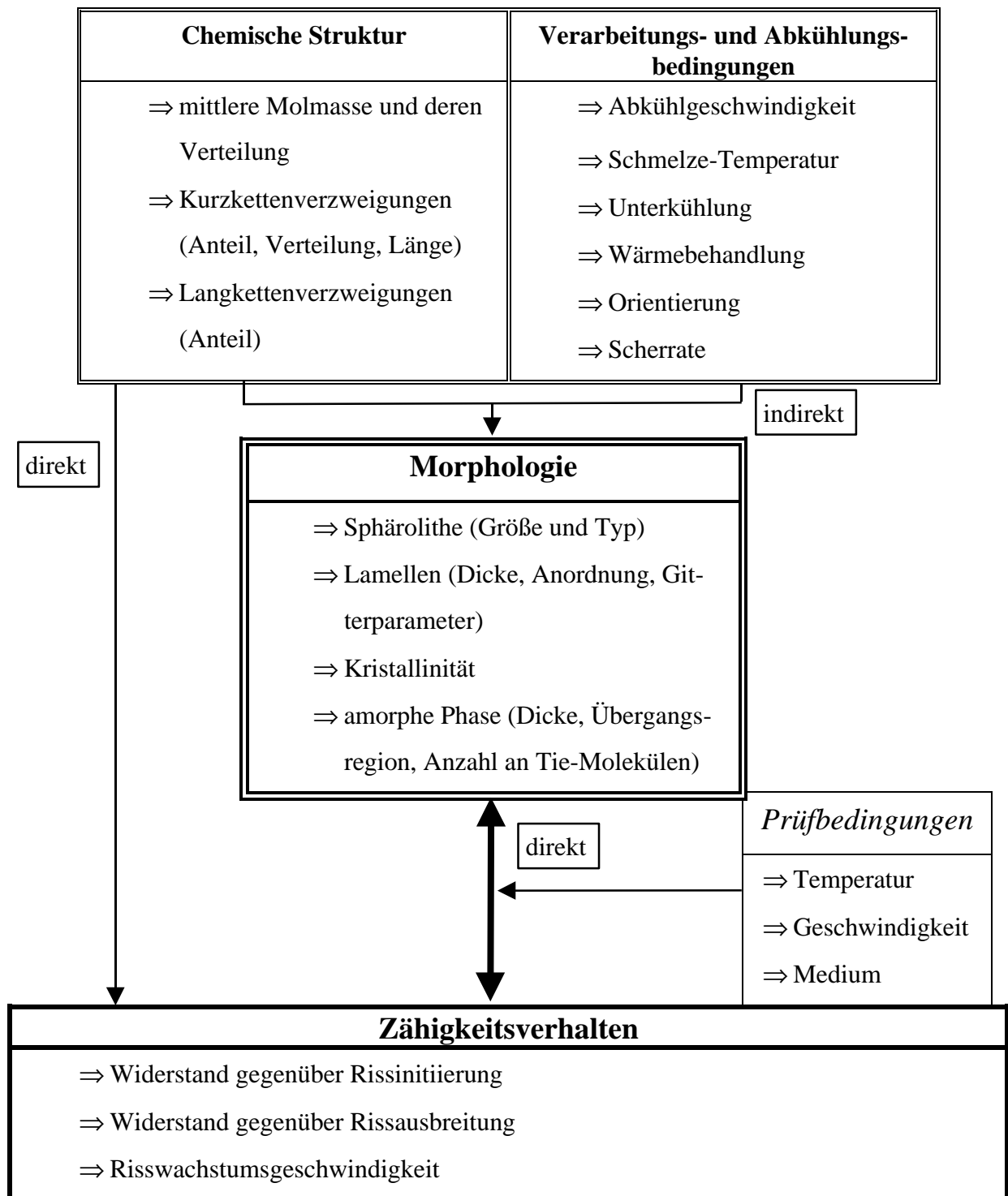
- molekulare Ebene (Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung, Verzweigungsgrad)
- übermolekulare Ebene (Kristallinität, Sphärolithgröße und -anordnung, Lamellendicke und -anordnung, Anordnung und Dicke der amorphen Bereiche, Lamellendickenverteilung, Sphärolithgrößenverteilung, Orientierungen, Eigenspannungen)

Eine besonders enge Korrelation kann mit den morphologischen Strukturen erwartet werden, die in gleichen Größenordnungen wie die auftretenden Deformationsmechanismen liegen [10].

In Tabelle 2.2 soll ein Überblick über die das Zähigkeitsverhalten von teilkristallinen Kunststoffen beeinflussenden Parameter gegeben werden. Die molare Masse und die Verzweigungen

können direkt über interkristalline Verbindungen wie Tie-Moleküle und verschlaufte Moleküle die Zähigkeit beeinflussen. Der indirekte Einfluss der chemischen Struktur vollzieht sich über die Morphologie des Werkstoffes. Die Prüfbedingungen wurden bei den Untersuchungen in dieser Arbeit nicht variiert, d.h. Temperatur, Geschwindigkeit und Medium sind definiert und konstant.

Tabelle 2.2: Einflussfaktoren auf das Zähigkeitsverhalten von PE-HD nach Egan und Delatycki [27]



Es kann vermutet werden, dass für die unterschiedlichen Stadien der Rissausbreitung unterschiedliche Einflussgrößen der Struktur je nach Deformations-, Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsmechanismus entscheidend sind.

Ein Beispiel der Verknüpfung der Rissstadien Rissinitiierung und Risswachstum für PE-HD und der bestimmenden Morphologieparameter geben Barry und Delatycki in [28] an. Die Rissinitiierung in PE-HD ist nach [28] ein Prozess der Lochbildung, -vergrößerung und -vereinigung. Die Löcher bilden sich in den amorphen Bereichen, dabei wird der Widerstand gegenüber Lochwachstum von der Deformierbarkeit der amorphen Region, d.h. von der Dicke der amorphen Bereiche, den Tie-Molekülen und den Verschlaufungen bestimmt. Wenn die Löcher an die Kristalle heranreichen, erfolgt ein Spannungstransfer auf die Lamelle und deren Deformierbarkeit bestimmt die Rissinitiierung. Je dicker und besser geordnet die Lamellen sind, um so größer ist ihr Widerstand gegenüber Lochwachstum. Die Fibrillen zwischen den Löchern beeinflussen das Endstadium der Rissinitiierung. Je größer die Energie und die Deformation, die sie aufnehmen können, sind, desto größer ist der Risswiderstand gegenüber Rissinitiierung. Das Risswachstum vollzieht sich durch Zusammenschluss der Löcher, da die Fibrillen reißen. Dieses Stadium ist von der Festigkeit der orientierten Fibrillen abhängig und stellt eine Ausweitung des Rissinitiierungsprozesses dar. Die morphologischen Parameter, die die Rissinitiierung beeinflussen, bestimmen somit nach [28] auch das langsame Risswachstum in PE.

### 2.3.1 Einfluss der Molmasse, des Verzweigungsgrades und der Tie-Molekül-Dichte

Einen Einfluss auf die Zähigkeit, Bruchfestigkeit und den E-Modul von Polyethylen unabhängig von Beanspruchungsart und -form hat die Molmasse des Polymers. Polyethylen versagt spröde, wenn ein kritisches Molekulargewicht von 18 kg/mol unterschritten wird [13]. Das Werkstoffverhalten ist über diesem kritischen Wert im Zusammenhang mit strukturellen Faktoren stark vom Molekulargewicht abhängig [29]. Dies begründet sich vor allem in den längeren Ketten und dem Ansteigen des Knäueldurchmessers und damit der Tie-Molekül-Dichte mit zunehmendem Molekulargewicht. Die Tie-Moleküle behindern das Entschlaufen der Ketten und erhöhen so die Festigkeit des Werkstoffsystems. Je länger die Ketten sind, um so schwieriger wird es, diese zu entschlaufen. Die Zugfestigkeit steigt stetig an, während die Bruchdehnung mit zunehmendem Molekulargewicht ein Plateau bei etwa 200 kg/mol erreicht [10].

Egan und Delatycki [30] zeigen, dass das Molekulargewicht ein entscheidender Parameter vor allem bei Langzeitverhalten unter statischer Belastung ist. Eine Verminderung der



Risswachstumsgeschwindigkeit wurde auch bei Erhöhung des Anteils an Kurzkettenverzweigungen bei gleichbleibendem Molekulargewicht festgestellt. Die Kurzkettenverzweigungen beeinflussen diese Erniedrigung der Risswachstumsgeschwindigkeit direkt über die Verbindungsmoleküle und indirekt über die Morphologie von Polyethylen. Mit zunehmendem Anteil an Kurzkettenverzweigungen durch Erhöhung des Comonomer-Anteils nimmt die Anzahl der Verbindungsmoleküle zu, deren Mobilität sinkt und die Lamellendicke nimmt ab.

Die Bedeutung des Molekulargewichtes bestätigen auch Barry und Delatycki [31] für ihre Untersuchungen bei statischer Beanspruchung an PE-HD-Homopolymeren. Die  $J_c$ - und  $K_c$ -Werte sinken mit abnehmendem Molekulargewicht bei konstanter Kristallinität stark ab, was auf ein festigkeitsdeterminiertes Zähigkeitsverhalten schließen lässt.

Die statische Bruchzähigkeit ist für Polypropylen nach Newe u.a. [32] proportional der Wurzel aus dem Molekulargewicht. Der Zusammenhang zwischen Bruchzähigkeit  $K_{\max}$  und relativer Molmasse  $M_w$  wurde für eigene Messungen in Kombination mit Literaturwerten von Goldbach [33] und Friedrich [34] ermittelt.

Wichtige molekulare Faktoren für langsames Risswachstum bei Polyethylen-Copolymeren sind nach Huang und Brown [35] die Molmassenverteilung, der Typ der Kurzketten, der Verzweigungsgrad, die Verteilung der Verzweigungsdichte zur Molmassenverteilung und die Verteilung der Verzweigungen im einzelnen Molekül. Eine Zunahme des Crazeöffnungswinkels des Craze vor der Rissspitze eines statisch belasteten Risses von  $5^\circ$  auf  $24^\circ$  wurde bei Ansteigen des Verzweigungsgrades von 0 auf 4,6 Verz./1000 C-Atome registriert. Für niedrige Verzweigungsgrade bis 2,3 Verz./1000 C-Atome bleiben dabei die Crazewachstumsgeschwindigkeit und der Crazeöffnungswinkel konstant.

Die Risswachstumsgeschwindigkeit wird von der Initiierungsrate der Crazes und der Entschlaufungsrate in den Fibrillen bestimmt [5]. Mit höherem Verzweigungsgrad können sich die Moleküle schlechter entschlaufen und die Tie-Moleküle werden in ihrer Mobilität beeinflusst. Es erhöht sich auch die Grobheit der Fibrillen.

Nach Brown u.a. [13] ist der Grundversagensmechanismus in Polyethylen mit Comonomer-Anteilen bei langsamem Risswachstum das Entschlaufen der Tie-Moleküle und nicht das Entschlaufen der Kettenabschnitte, weil die Spannung an der Grenze des Craze sehr gering ist. Demnach ist die Tie-Molekül-Dichte eine entscheidende Strukturgröße für das Zähigkeitsverhalten von PE bei statischer Belastung. In Abhängigkeit vom Molekulargewicht und der morphologischen Struktur können bei gleicher Spannung und Temperatur Unterschiede bis zu einem Faktor von  $10^7$  in der Bruchzeit auftreten [13].

Die Bruchfestigkeit von PE-HD steigt mit zunehmender Anzahl von Tie-Molekülen an, wenn sich gleichzeitig auch der Anteil der lasttragenden Tie-Moleküle erhöht.

Die Tie-Molekül-Dichte wird mit ansteigendem Molekulargewicht und ansteigender Abkühlungsrate erhöht [36]. Da mit zunehmendem Knäueldurchmesser und abnehmender Langperiode die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen größer wird (Kap. 3.1.3), sinkt die Festigkeit der Kristalle bei zu geringer Langperiode trotz vieler interlamellarer Verbindungen ab [10].

Die Basisstruktur, die nach Zhou u.a. [37] das Bruchverhalten von teilkristallinen Kunststoffen kontrolliert, ist das Netzwerk aus Kristalliten und Tie-Molekülen. Die Untersuchungen, die zu diesen Aussagen führten, wurden an Blends aus PE-HD und Ethylen-Buten-Copolymeren unter einachsiger statischer Beanspruchung durchgeführt. Bei höherer Tie-Molekül-Dichte nimmt demnach der Widerstand gegenüber Kettenentschlaufung bei langsamem Risswachstum und Kettenbruch bei schnellem Risswachstum zu. Die Kettenentschlaufungsrate wird ebenfalls mit steigendem Verzweigungsgrad verringert. Diese genannten Effekte können den Einfluss der Kristallinität überlagern und erhöhen den Risswiderstand bei langsamem Risswachstum, ausgedrückt durch die Rissöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit und den J-Integral-Wert, der aus der Versagenszeit berechnet wurde. Den Einfluss der Kristalldicke auf die Festigkeit des Kristall-Tie-Molekül-Netzwerkes können diese Effekte jedoch nicht überlagern. Somit wird deutlich, dass die Strukturausbildung im Nanometerbereich (Lamellendicke und Lamellenanordnung) von wichtiger Bedeutung bei der mehrparametrischen Betrachtungsweise des Bruchverhaltens von teilkristallinen Kunststoffen ist.

Beim Blenden von PE-HD mit PE-LLD (Ethylen-Hexen-Copolymer) in [37] ergibt sich mit zunehmendem Copolymer-Gehalt eine geringere Dichte, eine geringere Kristallinität, eine geringere Lamellendicke und ein Ansteigen der Tie-Molekül-Dichte, was zur Erhöhung der Versagenszeit und des Widerstandes gegenüber langsamem Risswachstum führt.

Die Verzweigungsdichte wirkt sich nach Brown u.a. [13] bei einer Erhöhung des Verzweigungsgrades von 0 auf 4,5 Verzweigungen/1000 C-Atome um den Faktor  $10^4$  im Wert für den Widerstand gegenüber langsamem Risswachstum aus, charakterisiert durch die Rissöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit. Durch eine Variation der Verteilung der Verzweigungen entlang der Kette und der Molekulargewichtsverteilung erhöht sich die Lebensdauer von PE im statischen Langzeitversuch an SENT-Prüfkörpern.

Das sogenannte Langzeitsprödbbruchversagen bei Polyethylen, wobei ein instabiles Risswachstum einer stabilen Rissausbreitung bei niedrigen Spannungen und Temperaturen folgt, ist über die bei längeren Zeiten mögliche Entschlaufung der Tie-Moleküle zu erklären. Nach einer bestimmten Zeit können so weniger Tie-Moleküle Spannungen aufnehmen und es kommt zum Sprödbbruch [23].

Am Beispiel der Unterschiede in den normierten Kerbschlagbiege- und Kerbschlagzugzähigkeiten der verwendeten PE-HD-Werkstoffe (Bild 2.6) wird die Notwendigkeit von Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen deutlich.

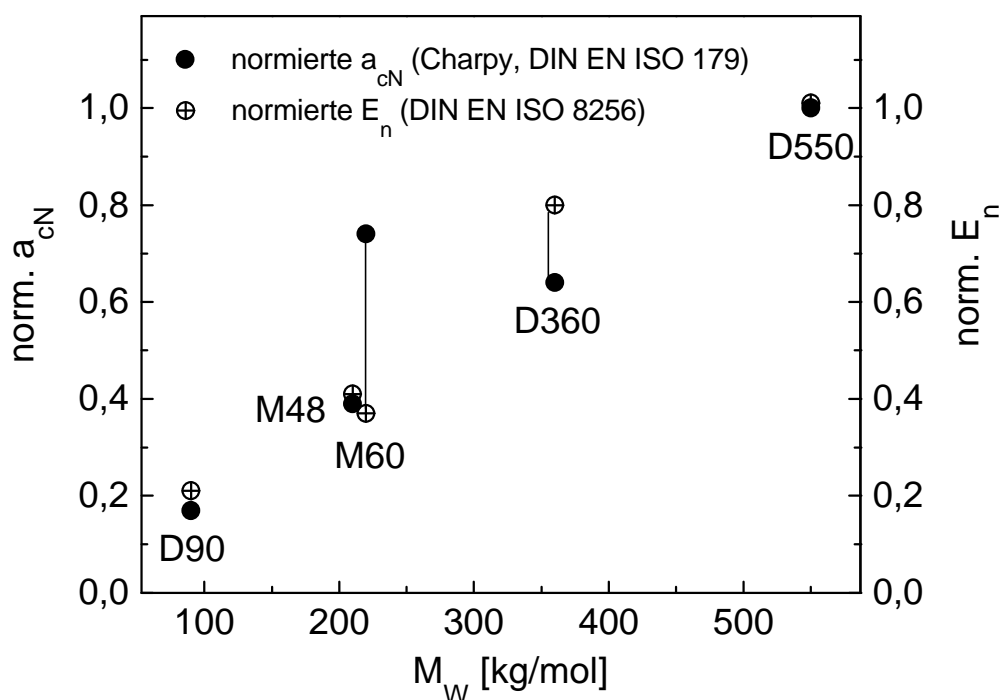


Bild 2.6: Notwendigkeit von Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen am Beispiel der Unterschiede in den normierten Kerbschlagbiege- und Kerbschlagzugzähigkeiten der verwendeten PE-HD-Werkstoffe

PE-HD M60 weist ein geringeres Molekulargewicht und eine höhere Kristallinität als PE-HD D360 auf, dennoch besitzt dieser Werkstoff (M60) entgegen den allgemeingültigen Vorstellungen zum Einfluss von Molekulargewicht und Kristallinität den höheren Kerbschlagzähigkeitskennwert. Die Kerbschlagzugzähigkeit der PE-HD-Werkstoffe nimmt kontinuierlich mit steigendem Molekulargewicht zu. Kerbschlagbiege- und Kerbschlagzugzähigkeitskennwerte sind jedoch integrale Kenngrößen, die keine differenzierte Betrachtung des Einflusses der Struktur auf das Rissausbreitungsverhalten erlauben.

Nach Dominghaus [8] nimmt die Zähigkeit, ermittelt aus dem Schlagbiege- und dem Schlagzugversuch, mit der molaren Masse und mit dem Comonomer-Anteil zu, jedoch mit steigender

Kristallinität und mit sinkender Temperatur ab. Diese Ergebnisse werden von den Herstellungsbedingungen wie Abkühlbedingungen und Orientierung wesentlich beeinflusst.

Hosoda und Uemura [38] stellen jedoch für PE-LLD ab einem Molekulargewicht von etwa 100 kg/mol keine eindeutigen Abhängigkeiten der Schlagzugzähigkeiten vom Molekulargewicht oder dem Verzweigungsgrad fest.

Ein Ansteigen der Schlagzugfestigkeit und der Duktilität mit zunehmender Länge der Kurzketten in PE-LLD registrierten Liu und Baker in [39]. Dies kann auf das Ansteigen der Tie-Moleküldichte zurückgeführt werden.

Die Kerbschlagzähigkeit von PE-LLD-Werkstoffen, charakterisiert durch die Energiefreisetzungsrates, wird nach Channell u.a. [40] erstens von der Zähigkeit in Zusammenhang mit der Energie zur Bildung neuer Oberflächen und zweitens von der Scherlippenenergieabsorption bestimmt. Die Zähigkeit, charakterisiert durch die Energiefreisetzungsrates  $G$ , ist sehr strukturrempfindlich und von der Anzahl der Verzweigungen abhängig. Die separate Phase, die sich in PE-LLD ausbildet, hat einen Einfluss auf die Zähigkeit, da es zu verstärkter Scherlippenausbildung kommt. Die abgesonderte Phase erleichtert die interlamellare Scherung, die ihrerseits das Fließen des Materials an den freien Oberflächen der Prüfkörpereränder ermöglicht [40].

Die Bedeutung des Kristall-Tie-Molekül-Netzwerkes bestätigen die Ergebnisse von Runt und Jacq [41], wonach der Widerstand gegenüber Ermüdungsrissausbreitung, charakterisiert durch den kritischen Schwellwert der Bruchzähigkeit  $\Delta K_{SC}$  der  $da/dt$ -Kurven, mit steigender Tie-Moleküldichte und Kristallinität erhöht wird, wenn eine kritische Anzahl von Tie-Molekülen überschritten ist. Diese Effekte wirken gegenläufig, da mit steigender Kristallinität ab etwa 65 % die Tie-Moleküldichte wieder abnimmt [38].

Yeh und Runt [42] führen weiterhin aus, dass das Ermüdungsrissverhalten stark von der Tie-Moleküldichte und somit vom Molekulargewicht und weniger von der Lamellendicke bestimmt wird. Mit ansteigender Tie-Moleküldichte tritt verstärkt Rissverzweigung und Schädigung vor der Rissspitze auf, wodurch mehr Energie dissipiert und somit der Widerstand gegenüber Ermüdungsrissausbreitung, charakterisiert durch den kritischen Schwellwert der Bruchzähigkeit  $\Delta K_{SC}$  der  $da/dt$ -Kurven, erhöht wird.

Untersuchungen von Tsui u.a. [43] zeigen, dass eine bimodale Molmassenverteilung positive Auswirkungen auf die Bruchzähigkeit hat.

Bei teilkristallinen Polymeren sollten nach [44] infolge der spezifischen Morphologie neben den Mittelwerten für Molekülmasse und dem Verzweigungsgrad weitere Freiheitsgrade bei der

Eigenschaftsbeeinflussung bei vorgegebener Molekularstruktur berücksichtigt werden. Aufgrund der Bedeutung der Konformation der Moleküle werden in [44] abgeleitete Kenngrößen wie Knäuelradius und -volumen für geeigneter erachtet, um den Einfluss der molekularen Parameter auf die Ausbildung der Morphologie und die mechanischen Eigenschaften zu verdeutlichen. Dem Einfluss der geometrischen Anordnung der Polymermoleküle bei der Kristallisation und deren Einfluss auf die Strukturausbildung der teilkristallinen Polymere wird somit Rechnung getragen.

Zusammenfassend kann zum Einfluss der Molmasse, des Verzweigungsgrades und der Tie-Molekül-Dichte auf das Zähigkeitsverhalten von PE-HD-Werkstoffen gesagt werden, dass:

- ab einem kritischen Molekulargewicht von 18 kg/mol eine starke Abhängigkeit vom Molekulargewicht auf Grund der längeren Ketten und der Erhöhung der Tie-Molekül-Dichte besteht,
- unterhalb dieses kritischen Molekulargewichtes sprödes Werkstoffverhalten auftritt,
- mit zunehmendem Verzweigungsgrad die Entschlaufung behindert wird,
- mit zunehmender Tie-Molekül-Dichte die Bruchfestigkeit ansteigt, wenn der Anteil der lasttragenden Tie-Moleküle sich ebenfalls erhöht, weil die Kettenentschlaufungsrate erniedrigt wird,
- der Einfluss der Kristalldicke auf die Festigkeit des Kristall-Tie-Molekül-Netzwerkes nicht vom Einfluss der Molmasse überlagert werden kann, während der Einfluss der Kristallinität überlagert werden kann,
- der Einfluss von Tie-Molekül-Dichte und Kristallinität auf das Ermüdungsrisserverhalten eine gegenläufige Tendenz zeigt, da mit steigender Kristallinität ab etwa 65 % die Tie-Molekül-Dichte abnimmt.

### 2.3.2 Einfluss der Kristallinität, der Sphärolith- und der Lamellenstruktur

Der Einfluss der Kristallinität bei linearem PE auf die Bruchspannung hängt nach Chan und Williams [45] von der Temperatur ab, so wird die Bruchspannung im Temperaturbereich des Fließens mit zunehmender Kristallinität erhöht, jedoch bei niedrigen Temperaturen im reinen Sprödbereich steigt die Bruchspannung bei abnehmender Kristallinität an. Diesen Effekt bestätigen auch Braga u.a. [46] für den J-Integral-Wert  $J_{Ic}$ . Bei tieferen Temperaturen nimmt demnach der  $J_{Ic}$ -Wert für Polyethylene mit steigender Kristallinität (bei gleichem Molekularge-

wicht) ab. Bei Raumtemperatur stellt die Kristallinität nicht den einzigen entscheidenden Parameter dar, der das Bruchverhalten kontrolliert. Der Anstieg der Risswiderstandskurve  $dJ/d(Da)$  zeigt nach [46] bei beiden Temperaturbereichen keine Abhängigkeit von der Kristallinität.

Der Einfluss der Morphologie auf den Fließpunkt kommt vor allem in dem Temperaturbereich zum Tragen, wo die amorphe Phase weich und die kristalline Phase fest ist. Im Temperaturbereich zwischen  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Relaxation bestimmt die Kristallinität des Werkstoffes die Festigkeit der Kristalle und damit den Fließpunkt des teilkristallinen Polyethylens [29,36].

Die Rissabstumpfung an der Riss Spitze ist bei gegebener Spannung mit abnehmender Kristallinität größer, weil die Nachgiebigkeit des Werkstoffes zunimmt. Eine größere Rissabstumpfung erhöht nach den Versuchen von Brown und Zhou [47] an Polyethylen-Copolymeren die Standzeiten bei statischer Beanspruchung.

Mit ansteigender Kristallinität und Lamellendicke nehmen die  $K_{Ic}$ -Werte bei Untersuchungen von Egan und Delatycki [27] ab, während die Risswachstumsgeschwindigkeiten zunehmen. Dies wird in [27] durch ein statistisches Modell bestätigt, bei dem die Regressionskoeffizienten mittels schrittweiser Regression und die Korrelationsmatrix zu einem Regressionsmodell (siehe Gl. 1) bestimmt wurden.

$$y = \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_1 \cdot M_w + \mathbf{b}_2 \cdot M_n + \mathbf{b}_3 \cdot SCB + \mathbf{b}_4 \cdot L_c + \mathbf{b}_5 \cdot L_a \quad (1)$$

$y$  - Zähigkeitskenngröße,  $\mathbf{b}_{0...5}$  - Regressionskoeffizienten,  $SCB$  - Anzahl der Kurzkettenverzweigungen pro 1000 C-Atome,  $M_w$  - Gewichtsmittel der Molmasse,  $M_n$  - Zahlenmittel der Molmasse,  $L_c$  - Lamellendicke,  $L_a$  - Dicke der amorphen Bereiche

Es konnte eine Korrelation mit der Dicke der amorphen Bereiche (im Bereich von 11,0 bis 11,6 nm) bestimmt werden, wonach mit zunehmender Dicke der amorphen Bereiche die Bruchzähigkeit zunimmt und die Risswachstumsgeschwindigkeit abnimmt. Dieses Modell soll vor allem dazu dienen, den qualitativen Einfluss der einzelnen Strukturparameter und Faktoren auf die jeweilige Zähigkeitskenngröße  $y$  abzuschätzen. Die Ergebnisse wurden an PE-HD-Copolymeren mit einem Molekulargewicht von 123 bis 139 kg/mol, einem Kristallinitätsbereich von 71 bis 76 % und einer Lamellendicke von 18 bis 22 nm ermittelt. Eine Übertragbarkeit auf andere PE-HD-Werkstoffe ist auf Grund der begrenzten Anzahl an Freiheitsgraden bei der schrittweisen Regression nicht gegeben und eine Extrapolation auf andere Größenbereiche der Strukturparameter ist nach [27] ebenfalls nicht gesichert.

Bei ihren statischen Untersuchungen stellten Barry und Delatycki [28] fest, dass mit zunehmender Kristallinität und ansteigendem Verzweigungsgrad bei konstantem Molekulargewicht der

Reißmodul  $T_j$  zunimmt, was auf den positiven Einfluss von kurzen steifen Seitenketten zurückgeführt wird. Für den kritischen J-Integral-Wert bei stabiler Rissinitiierung  $J_{ic}$  ergab sich keine eindeutige Abhängigkeit von der Kristallinität. Dies deutet darauf hin, dass die Rissinitiierung hinsichtlich der Struktur vom Molekulargewicht und nicht von der Kristallinität sowie vom herrschenden Spannungszustand vor der Risspitze beeinflusst wird.

Brown u.a. stellen für PE-Homopolymere [48] im Gegensatz zu Polyethylen-Copolymeren [36,37] fest, dass die Festigkeit der Kristalle eine wichtigere Rolle als die Anzahl der Tie-Moleküle in Bezug auf das langsame Risswachstum spielt. Dies wurde aus der Feststellung abgeleitet, dass bei Homopolymeren die langsam abgekühlten Proben einen höheren Widerstand gegenüber langsamem Risswachstum besitzen, charakterisiert durch die Versagenszeit und COD- $t$ -Kurven bei Langzeitbeanspruchung, obwohl sie eine geringere Anzahl an Tie-Molekülen als die abgeschreckten Proben aufweisen. Sie zeigen jedoch größere Lamellendicken und große Perfektion der Lamellen auf. Die Festigkeit der Kristalle erhöht sich mit steigender Lamellendicke und mit dem Ansteigen der innewohnenden Festigkeit, die durch die Perfektion der Lamellen bestimmt wird [48]. Die Kristallite sind die Anker der Tie-Moleküle und unter Belastung ziehen die Tie-Moleküle an den Kristalliten.

Die Details des Entschlaufungsprozesses sind noch nicht bekannt, möglich ist das Modell der Zerstückelung der Kristallite. Allgemein kann gesagt werden, dass mit abnehmender Lamellendicke und ansteigender Dicke der amorphen Bereiche die plastische Deformierbarkeit von teilkristallinen Kunststoffen zunimmt [49].

Die Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  steigt nach Tsui u.a. [50], wenn das teilkristalline Material gerade, breite, lange Lamellen, die gut gepackt sind, aufweist. In [50] wird im Gegensatz zu den Ergebnissen von Brown u.a. [48] festgestellt, dass je dünner die Lamellen sind, desto fester ist das Netzwerk aus Kristallen und Tie-Molekülen, da die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen und die Anzahl der Kristalle pro Volumeneinheit der Kristallbereiche größer wird.

Für eine gegebene Lamellendicke und Tie-Molekül-Dichte steigt nach [37] der Risswiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung, charakterisiert durch die Rissöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit und den J-Integral-Wert mit zunehmender Kristallinität an, weil die nachgiebige amorphe Phase keinen Widerstand gegenüber stabilem Risswachstum aufweisen kann. Der J-Integral-Wert wurde aus der Versagenszeit bei statischer Beanspruchung berechnet.

Die Strukturparameter der teilkristallinen Kunststoffe wie Langperiode und Lamellendicke liegen im Nanometerbereich. Es lassen sich auch Strukturparameter im Mikrometerbereich wie die

Sphärolithgröße klassifizieren, wobei vor allem die Sphärolithgrenzen eine entscheidende Rolle spielen. Wenn eine starke Konzentration von amorphen Bereichen an den Sphärolithgrenzen vorliegt, kann der Riss bevorzugt an diesen verlaufen. Wenn jedoch keine sphärolithische Struktur, d.h. eine radiale Anordnung der Lamellen vorhanden ist, sondern z.B. Garben oder eine ungeordnete Struktur vorliegen, ist die Lamellenorientierung zur Belastungsrichtung von Bedeutung [23].

Die Abhängigkeit bruchmechanischer Kenngrößen von der Sphärolithgröße und der Kristallinität bei isotaktischem Polypropylen untersuchten Ouederni und Phillips [51]. Mit zunehmender Kristallinität (bei gleicher Sphärolithgröße) und mit zunehmender Sphärolithgröße (bei gleicher Kristallinität) wird der Risswiderstand gegenüber stabiler Rissinitiierung, charakterisiert durch den J-Integral-Wert, geringer (siehe Bild 2.7). Die unterschiedlichen Kristallinitäten wurden mit Hilfe einer Wärmebehandlung und die unterschiedlichen Sphärolithgrößen durch Nukleierung eingestellt. Die Rissinitiierungswerte wurden aus  $J$ - $Da$ -Kurven an CT-Prüfkörpern bestimmt. Die Erniedrigung der Zähigkeit bei konstanter Kristallinität wird in erster Linie nicht durch die Sphärolithgröße sondern andere Effekte wie die Nukleierung und die damit verbundene Erhöhung der Kristallisationstemperatur bzw. Veränderung der Tie-Molekül-Dichte begründet.

Dies bestätigt die Aussage von Remaly und Schultz [52], wonach die Sphärolithgröße an untergeordneter Stelle im Vergleich zur Kristallinität und Lamellendicke die mechanischen Eigenschaften beeinflusst.

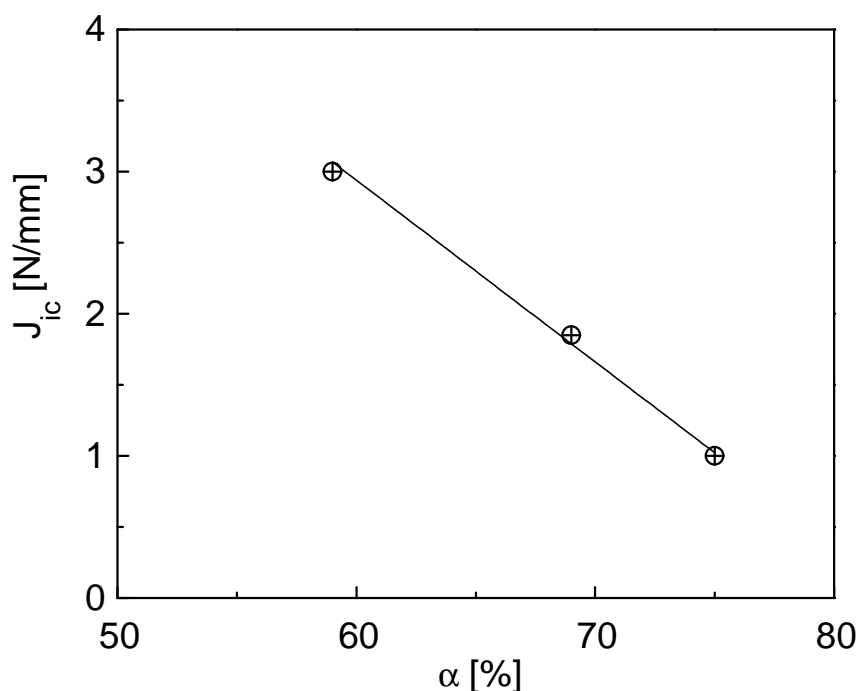


Bild 2.7: Einfluss der Kristallinität auf die Rissinitiierungswerte  $J_{ic}$  bei nukleiertem PP (Sphärolithdurchmesser  $2 \mu\text{m}$ ) [51]



Narisawa [53] stellt keinen Einfluss des Sphärolithdurchmessers von Polypropylen auf die Ausbildung der Richtung der Deformationsbänder senkrecht zur aufgebrachten Spannung fest.

Der Einfluss des mittleren Sphärolithdurchmessers ist kombiniert mit anderen Größen zu betrachten, da sich gleichzeitig mit der Sphärolithgrößenänderung die Kompaktheit, Textur und Struktur der Sphärolithe sowie die Tie-Molekül-Dichte des teilkristallinen Polymers stark verändern.

Zhang u.a. [54] fanden mit zunehmender Sphärolithgröße und Kristallinität bei nukleierten PE-HD-Werkstoffen bessere Zähigkeitseigenschaften (höhere  $J_{Ic}$ -Werte) durch Erhöhung der lokalen plastischen Deformation und der Energiedissipation bei längeren und perfekteren Fibrillenbündeln in den Sphärolithen.

Fleißner stellt in [55] den mehrparametrischen Einfluss von Dichte und Molekulargewicht auf das Zähigkeitsverhalten anhand von Untersuchungen im Kerbschlagbiegeversuch fest. Im Bereich mittlerer und hoher Dichten überwiegt der Einfluss des Molekulargewichtes bei scharfer Kerbung und hohen Deformationsgeschwindigkeiten. Die leichtere plastische Verformbarkeit kommt erst im Bereich niedriger Dichten zum Tragen. Der Einfluss der Kolloidstruktur ist nach [55] bei der Beurteilung der Einflüsse zu berücksichtigen.

Der Zusammenhang zwischen Schlagzähigkeiten und strukturellen Parametern ist für Polyethylen noch weitestgehend ungeklärt. Liu und Baker [39] verzeichnen ein Ansteigen des dynamischen E-Moduls für PE-LLD und ein Erhöhen der absorbierten Schlagenergie bei breiterer Lamellendickenverteilung. Im Gegensatz dazu wird in [38] eine enge Lamellendickenverteilung als vorteilhaft für die Schlagzugzähigkeit von PE-LLD angesehen.

Mit zunehmender Kristallinität registriert Seidler [3] ein Absinken des Widerstandes gegenüber stabiler Rissausbreitung von Ethylen-Propylen-Copolymerisaten bei Messungen der Risswiderstandskurve im Kerbschlagbiegeversuch. Welche Strukturgrößen neben dem Kristallisationsgrad die Rissinitiierungskenngrößen von teilkristallinen Kunststoffen bestimmen, ist zur Zeit nicht bekannt [3].

Die sphärolithische Überstruktur von EP-Copolymeren hat keinen Einfluss auf das stabile Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsverhalten dieser Werkstoffe sondern nur der Comonomergehalt und damit verbunden die Kristallinität, wie in [56] anhand von Kerbschlagbiegeversuchen im IKBV festgestellt wurde.

Yeh und Runt [42] stellen sogar bei konstanter Kristallinität und konstantem Molekulargewicht keine Abhängigkeit der Ermüdungsrissausbreitung von der Sphärolithgröße bei

PE-HD-Homopolymeren fest. Da der eigentlichen Rissfront eine plastische Deformationszone mit großer Schädigung (Löcher und Fibrillen) vorausgeht, stößt diese nicht direkt auf die Sphärolithe. Das Risswachstum verläuft transsphärolithisch, nicht an den Sphärolithgrenzen.

Dagegen fanden Bubeck und Baker [57] bei konstantem Molekulargewicht mit Verringerung der Sphärolithgröße zu mehr innerer Sphärolithoberfläche eine Verminderung des Widerstandes gegenüber Spannungsrisswachstum. Dieser Effekt wird vom Molekulargewichtseinfluss überlagert. Die Nukleierung der Crazebildung findet nach [57] vorwiegend an den Sphärolithgrenzen statt.

Zum Einfluss der Kristallinität, der Sphärolith- und der Lamellenstruktur auf das Werkstoff- und Zähigkeitsverhalten von PE-HD-Werkstoffen kann zusammenfassend festgestellt werden, dass:

- im Temperaturbereich des Fließens mit steigender Kristallinität die Bruchspannung zunimmt, während sie bei niedrigen Temperaturen mit steigender Kristallinität abnimmt,
- bei geringer Kristallinität, d.h. bei niedrigen Lamellendicken und größeren Dicken der amorphen Bereiche, die plastische Deformierbarkeit und die Nachgiebigkeit des Polyethylens zunimmt, d.h. auch die Rissabstumpfung vergrößert sich,
- bei Ansteigen der Kristallinität und der Lamellendicke die Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  und der Rissinitiierungswert  $J_{Ic}$  bei statischer Beanspruchung verringert werden, während die Risswachstumsgeschwindigkeit ansteigt,
- bei sphärolithischer Strukturausbildung die Konzentration der amorphen Bereiche an den Sphärolithgrenzen eine Rolle spielt, bei Garben oder ungeordneter Struktur die Lamellenorientierung zur Belastungsrichtung entscheidend ist,
- der Einfluss der Sphärolithgröße immer kombiniert mit anderen Größen, die sich gleichzeitig stark verändern wie die Sphärolithgrenzenstruktur, Kompaktheit der Sphärolithe und Tie-Molekül-Dichte, zu betrachten ist.

### 2.3.3 Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit

Die Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst die Strukturausbildung während der Kristallisation der teilkristallinen Kunststoffe. Die langsam abgekühlten Proben der PE-Homopolymere weisen größere Lamellendicken, eine höhere Kristallinität und schärfere Grenzen auf, während die abgeschreckten Proben zwar eine höhere Tie-Molekül-Dichte aber inhomogene Kristallite besitzen.

Mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit aus der Schmelze bei der Verarbeitung des teilkristallinen Polymers (z.B. beim Pressen) steigt für PE-Homopolymere die Rissöffnungsverschie-

bungsgeschwindigkeit in Versuchen bei statischer Beanspruchung nach [58] an. Entscheidend ist dabei die Homogenität der Strukturausbildung, die Lamellendicke und die ablaufenden Rissspitzen deformationsprozesse. Der Widerstand gegenüber stabilem Risswachstum, charakterisiert durch die Versagenszeit und die COD- $t$ -Kurve, ist für langsam abgekühlte Proben aus PE-Homopolymer-Werkstoffen größer [48].

Mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit erhöht sich nach [36] für Homo- und Copolymere die Zugfestigkeit der Werkstoffe.

Strebel und Moet [59] stellen an PE-MD-Werkstoffen fest, dass wärmebehandelte Proben einen geringeren Widerstand gegenüber Ermüdungsrissausbreitung als Proben mit großer Abkühlgeschwindigkeit aufweisen. Der löchrige und fibrillierte Rissspitzen craze in den wärmebehandelten Proben ist weniger zäher als der nicht so stark fibrillierte in den abgeschreckten Proben.

Bei den PE-HD-Copolymeren gibt es unterschiedliche Ergebnisse je nach Copolymerisat und Morphologieausbildung. Die wärmebehandelten Proben der PE-Copolymere besitzen weniger Tie-Moleküle und dickere Lamellen, während die abgeschreckten Proben über eine homogenere Morphologie bei kleinen Lamellendicken verfügen.

Zhou u.a. [60] stellen für PE-HD/PE-LLD-Blends fest, dass der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Versagenszeit und den Widerstand gegenüber stabilem Risswachstum, charakterisiert durch die COD- $t$ -Kurve, gering ist gegenüber dem Einfluss des Anteils an PE-LLD auf diese Kenngrößen. Die abgeschreckten Werkstoffe besitzen bei ihren Untersuchungen einen höheren Widerstand gegenüber stabilem Risswachstum als die wärmebehandelten Werkstoffe, ausgenommen für den Fall des PE-HD-Homopolymers (siehe Bild 2.8).

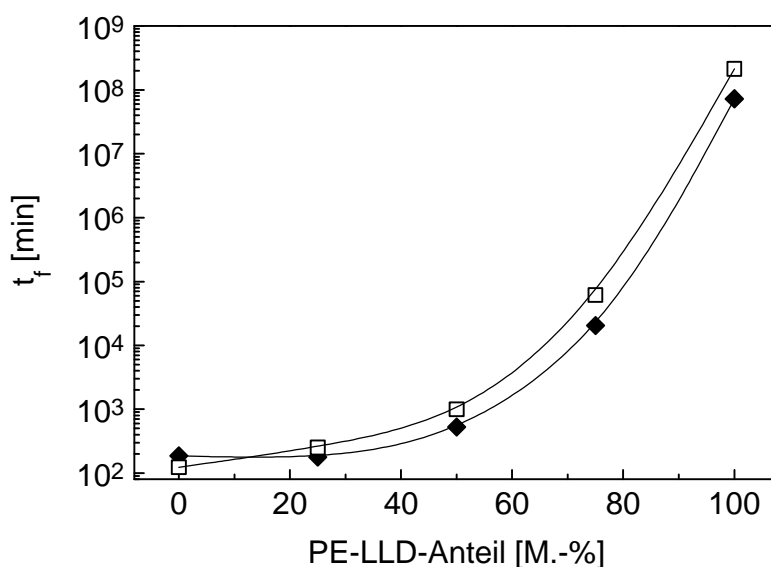


Bild 2.8: Einfluss der Blendkomponente PE-LLD in PE-HD/PE-LLD-Blends auf die Versagenszeit  $t_f$  für abgeschreckte (□) und wärmebehandelte (◆) Werkstoffe

Durch statische Langzeitversuche an linearen PE-Copolymeren mit Verzweigungsgraden von 0-20 Verzw./1000 C-Atome werden diese Aussagen von Lu u.a. [61] bestätigt. Die abgeschreckten Proben (große Abkühlgeschwindigkeit) weisen eine geringere Kristallinität und Lamellendicke auf, während die Verzweigungsdichte ansteigt. Trotz der geringen Kristallinität ist die Bruchspannung für die abgeschreckten Proben größer, da sich der Anteil an Tie-Molekülen erhöht. Das Abschrecken ändert die Kinetik der Kristallisation, so dass ein Molekül weniger Zeit hat, sich in einem Kristall zu falten, sondern es bleibt über mehrere Kristalle verstreut. Da das Abschrecken einen Einfluss auf das Volumen an Verschlaufungen nicht jedoch auf das Volumen der Verzweigungen ausübt, wird die Dichte verringert, während die Verzweigungsdichte erhöht wird.

Für den Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf das Zähigkeitsverhalten von PE-Homopolymeren kann zusammenfassend ausgeführt werden, dass:

- mit steigender Abkühlgeschwindigkeit die Zugfestigkeit und die Rissöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit zunimmt,
- bei Ansteigen der Abkühlgeschwindigkeit der Widerstand gegenüber stabiler Rissausbreitung abnimmt, auf Grund der Inhomogenität der Strukturausbildung und der geringeren Lamellendicke.

### 2.3.4 Beurteilung des Einflusses der Strukturparameter auf die Zähigkeitseigenschaften

Das Bruchverhalten von Polyethylen-Werkstoffen unter statischer [13,18,27,28,30-37,43,45-48,50,52,54,58,60,62,63,64,65] und dynamischer [18,41,42,59,66,67] Beanspruchung ist in der Literatur zahlreich untersucht worden. Nur wenige Arbeiten beschäftigen sich mit dem Risswachstumsverhalten unter stoß- und schlagartiger Beanspruchung [38-40,55,68]. Dies liegt in der schwierigen Signalerfassung und -interpretation sowie in den bei höheren Prüfgeschwindigkeiten schlecht zu erfassenden Messwerten (wie COD und CTOD) und den ungünstig zu dokumentierenden Rissabläufen begründet. Jedoch spielen gerade dynamische und schlagartige Belastungen die entscheidende Rolle bei der Anwendung von Kunststoffen als „Engineering Plastics“ und auch als Massenkunststoff für Gebrauchswaren.

Viele Arbeiten beschäftigen sich mit dem Einfluss der Morphologie und Struktur auf das mechanische Verhalten und mechanische Kenngrößen von Polyethylen-Werkstoffen [13,24,30,35-37,38-43,47,52,59-63], während nur wenige Autoren [31,45,46,54,65,66] direkte Korrelationen zu geometrieunabhängigen bruchmechanischen Kenngrößen der Fließbruchmechanik herstellen.

Untersuchungen an PE-HD in [18] zeigen, dass die Behauptung „der Risswiderstand steigt mit zunehmender Duktilität“, ausgedrückt durch die Bruchdehnung  $e_B$ , nicht bestätigt werden kann. Die Bestimmung von geometrieunabhängigen bruchmechanischen Kenngrößen liefert die Möglichkeit der differenzierten Beurteilung des Risswiderstandsverhaltens in allen Stadien des Rissprozesses. Damit ist eine umfangreiche und ausreichende Charakterisierung von Einflussfaktoren auf das Zähigkeitsverhalten gegeben.

Zusammenfassend kann zum Einfluss der Strukturparameter auf das Zähigkeitsverhalten von PE-HD-Werkstoffen gesagt werden (siehe Tabelle A2), dass mit zunehmender Molmasse und zunehmendem Verzweigungsgrad die Tie-Molekül-Dichte und damit die Kenngrößen wie Bruchzeit bei langsamen Risswachstum und Ermüdungsrissausbreitung, Bruchspannung, Bruchzähigkeit, Bruchenergie und die Zähigkeitskenngrößen wie J-Integral-Wert und Reißmodul ansteigen.

Von vielen Autoren [13,23,37,42] wird der Anteil an Verbindungsmolekülen (Tie-Molekülen) als grundlegender zähigkeitsbestimmender Parameter angesehen. Die Anzahl der Tie-Moleküle ist, wie schon erwähnt (Kap. 2.1), entscheidend vom Verhältnis des Knäueldurchmessers, der sich aus dem Molekulargewicht errechnet, zur Langperiode, die durch die Kristallisation bestimmt wird, abhängig. Wenn jedoch die Proportion der Tie-Moleküle zu den Kristallmolekülen zu hoch ist, besitzt das Material zwar eine hohe Duktilität aber einen geringen E-Modul [23]. Grundsätzlich nehmen mit ansteigender Lamellendicke und Kristallinität die Kenngrößen wie Bruchspannung, Bruchzähigkeit, Bruchenergie und die Zähigkeitskenngröße J-Integral-Wert ab, jedoch sind gerade die Einflüsse der Kristallinität und der Strukturausbildung noch nicht vollständig geklärt. So erhöht sich mit zunehmender Kristallinität die Fließspannung und in Verbindung mit großer Perfektion der Lamellen auch die innewohnende Festigkeit der Kristalllamellen. Zum Einfluss der Lamellendicke gibt es ebenfalls unterschiedliche Aussagen, weil dieser Einfluss immer in Kombination zu Lamellenanordnung und Kristallinität zu betrachten ist.

Es muss für den zu untersuchenden Werkstoff bestimmt werden, ob der Einfluss der Molmasse und deren Verteilung überwiegt oder ob bei dem auftretenden Spannungszustand und Temperatur- oder Geschwindigkeitsbereich andere Parameter eine Schlüsselrolle für das Zähigkeitsverhalten einnehmen. Strukturparameter wie Kristallinität, Struktur und Dicke der amorphen Regionen, Lamellendicke und -verteilung, relativer Anteil und Struktur der Grenzschicht kommen dabei in Frage.

Dabei muss beachtet werden, dass die Molmasse, ihre Verteilung und die Anzahl und Länge der Verzweigungen die kristalline Strukturausbildung während der Kristallisation bestimmen. Aufgrund der Mehrphasigkeit und der Vielzahl von möglichen Strukturausbildungen sollte bei den teilkristallinen Kunststoffen stets eine mehrparametrische Betrachtungsweise des Zähigkeitsverhaltens vorgenommen werden. Eine kombinierte Betrachtung der Einflussparameter wird notwendig, wenn man sich die gegenläufigen Einflüsse von Kristallinität, Lamellendicke, Dicke der amorphen Bereiche und Tie-Molekül-Dichte auf Festigkeit und Zähigkeit in Tabelle A2 verdeutlicht.

## 2.4 Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsverhalten von amorphen und teilkristallinen Kunststoffen

Die Rissausbreitung in zähen Werkstoffen verläuft über die Prozesse Rissabstumpfung, stabile Rissinitiierung, stabile Rissausbreitung, instabile Rissinitiierung und -ausbreitung.

So kann ein Riss in Polyethylen auch nach erfolgter stabiler Rissausbreitung stoppen, wenn keine weitere Erhöhung der äußeren Belastung vorliegt oder der Werkstoff genügend Energie dissipieren kann, so dass die Energiebilanz für instabiles Risswachstum nicht gegeben ist.

Ein Riss breitet sich nach der Energiehypothese von Griffith dann instabil aus, wenn die durch die Rissausbreitung freigesetzte Verzerrungsenergie größer ist als die für die Bildung der Rissflächen benötigte Oberflächenenergie. Sobald also die Energiefreisetzungsrates größer als der Materialwiderstand wird, breitet sich ein Riss ohne zusätzliche äußere treibende Kraft bei konstanter Durchbiegung aus. Es wird genügend Energie zur Materialtrennung aus dem inneren elastischen Energievorrat aufgrund der zunehmenden Nachgiebigkeit freigesetzt [55]. Das Ergebnis dieses Rissausbreitungsprozesses ist makroskopischer Spröbruch.

Langsames Risswachstum ist die Folge stabilen Risswachstums, bei dem nach Michel und Will [69] die in der plastischen Zone materialspezifisch dissipierte Energie den Überschuss an verfügbarer Energie, hervorgerufen durch den Risszuwachs, kompensiert.

Die ablaufenden Rissprozesse können durch verschiedene Zähigkeitskenngrößen charakterisiert werden (Tabelle 2.3). Dies sind mechanische sowie bruchmechanische Kenngrößen und auch Kenngrößen, die das Ausmaß der Stretchzone oder der plastischen Verformung auf der Bruchfläche bezeichnen.

Tabelle 2.3: Beschreibung der Stadien der Rissausbreitung mit Zähigkeitskenngrößen bei schlagartiger Beanspruchung

Stadien der Rissausbreitung	Beschreibung mit Zähigkeitskenngrößen	
	physikalische	technische
Rissabstumpfung	$SZW, SZH, m$	$d_{45}$
stabile Rissinitiierung	$J_{iphs}, d_{iphs}$	$J_{0,2}; d_{0,2}$
stabile Rissausbreitung	$JT_J, dT_{\delta}$	$T_J^{0,2}, T_J, T_{\dot{a}}^{0,2}, T_{\delta}, a_S$
instabile Rissinitiierung und Rissausbreitung	$J_{Id}, d_{Id}, K_{Id}, A_{diss}, A_G, a_{cN}$	

Die bruchmechanischen Kenngrößen aus Tabelle 2.3 sind geometrieunabhängige Werkstoffkenngrößen, wenn sie die Bedingungen zur Geometrieunabhängigkeit erfüllen, und können zur direkten quantitativen Beschreibung der Rissprozesse dienen.

Im Allgemeinen geht man davon aus, dass sich ein Riss unter Belastung zunächst abstumpft, d.h. es erfolgt eine Translation der Risspitze in Rissausbreitungsrichtung bei gleichzeitiger Vergrößerung des Rissspitzenradius. Bei der Vorwölbung oder Aufweitung der Risspitze besitzen die Kunststoffe unterschiedliches Vermögen, eine Zone mit hoher elastischer und auch plastischer Energieaufnahme mit der Folge der Abstumpfung des Risses zu bilden.

Die analytische Beschreibung des Rissabstumpfungsverhaltens erfolgt in der Risswiderstandskurve durch einen linearen Zusammenhang zwischen Belastungsparameter und stabiler Rissverlängerung, der Rissabstumpfungsggeraden (Blunting-line). Der Anstieg dieser Geraden wird durch die Fließgrenze des Werkstoffes und sein Verfestigungsverhalten bestimmt. Für die  $J$ - $D$  $a$ -Kurven wird die Blunting-line gemäß ASTM 813-89 [70] nach Gl. 2 mit  $m = 1$  für ESZ,

$$J = 2 \cdot m \cdot s_y \cdot \Delta a \quad (2)$$

bzw. laut ESIS P2-91-Prozedur [71] und DVM-Merkblatt [72] nach Gl. 3

$$J = \frac{E}{0,4d_n^* \cdot \Delta a} \quad (3)$$

berechnet, wobei  $s_y$  die Fließspannung des Werkstoffes und  $d_n^*$  eine Funktion des Verfestigungsverhaltens darstellt. Im ESIS TC4-Testprotokoll [73] ist die Berücksichtigung des Blunting

aufgrund der Unklarheit der Rissabstumpfungsprozesse nicht vorgesehen.

Es lässt sich ein allgemeingültiger Zusammenhang zwischen dem Anstieg der Rissabstumpfungsggeraden und den auftretenden Rissspitzendeformationsprozessen herstellen, wie in Bild 2.9 beschrieben. Demnach zeigt sich beim ausgeprägtem Fließen ein Blunting entsprechend Typ A und ein größerer Anstieg der Rissabstumpfungsggeraden ( $m > 2\sigma_y$ ). Beim reinen Crazing tritt ein Blunting nach Typ C und ein geringerer Anstieg ( $m < 2\sigma_y$ ) der Rissabstumpfungsggeraden auf.

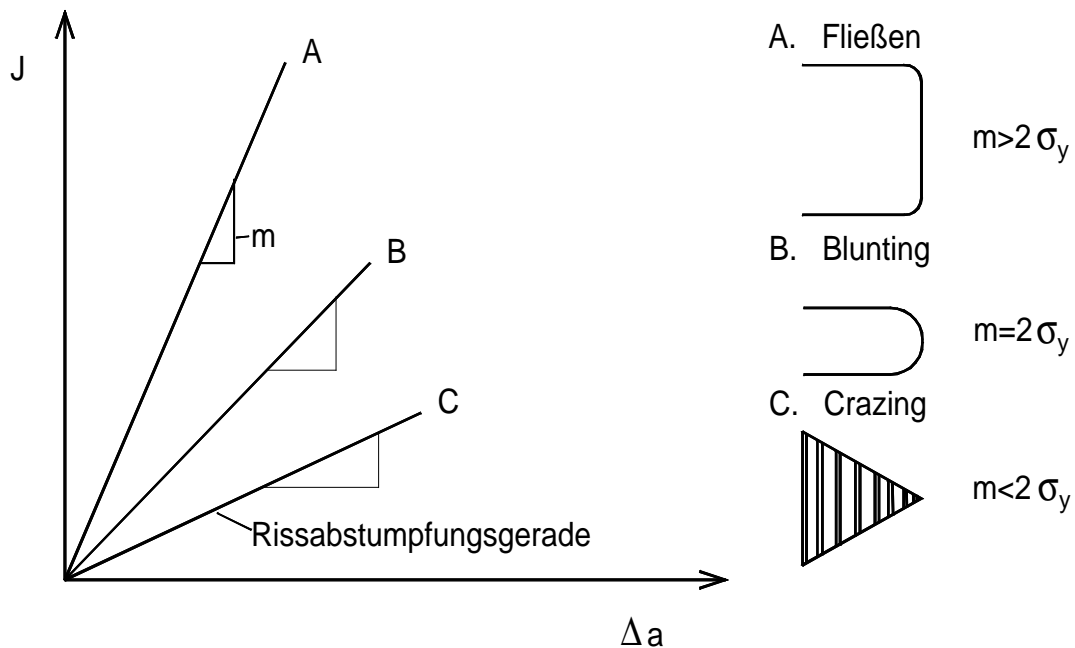


Bild 2.9: Rissabstumpfvverhalten für verschiedene Rissspitzendeformationsprozesse und Blunting-Typen nach [74]

Der Rissabstumpfungprozess ist ein plastischer Verformungsprozess, der in Rissausbreitungsrichtung als Stretchzonenweite (SZW) und senkrecht dazu als Stretchzonenhöhe (SZH) nachweisbar ist. Die Rissinitiierung erfolgt nach Überschreiten einer kritischen Verformung an der Risspitze. Mit der Kenntnis der kritischen Abmessung der Stretchzone sowie der Kenntnis der zu ihrer Erzeugung notwendigen Energie ergeben sich für die Bewertung des Risswiderstandsverhaltens folgende zusätzliche Möglichkeiten:

1. Bestimmung eines physikalischen Rissinitiierungswertes aus dem Schnittpunkt zwischen Risswiderstandskurve und SZW und
2. Experimentelle Ermittlung der Rissabstumpfungsggeraden.

Der Rissabstumpfung- und Risseinleitungsprozess bei Kunststoffen ist noch nicht vollständig geklärt. Der Rissabstumpfungprozess ist abhängig vom Spannungszustand an der Risspitze, der Mikrostruktur und den Beanspruchungsbedingungen wie Prüfgeschwindigkeit und Prüftemperatur [3]. Diese Abhängigkeit führt dazu, dass bei Polymeren auf Grund ihrer strukturellen Vielfalt



und ihres werkstoffspezifisch kritischen Verhaltens in Abhängigkeit von Temperatur und Geschwindigkeit kein einheitliches Rissabstumpfungs- und Rissinitiierungsverhalten auftritt. Rissspitzendeformationsprozesse in Kunststoffen sind eine Kombination aus lokalem Scherfließen, Crazeing und Lochbildung, wobei die jeweiligen Anteile sehr stark von der Struktur des einzelnen Polymeren und vom konkreten Werkstoffzustand abhängig sind [3]. Diese komplexe Art der Rissspitzendeformationsprozesse stimmt nicht notwendigerweise mit dem Stretchzonenkonzept der Rissabstumpfung überein. Über das tatsächliche Rissabstumpfungsverhalten von Kunststoffen gibt es eine Vielzahl von Vorstellungen, die zu zwei unterschiedlichen Rissinitiierungsmodellen führen. Die unterschiedlichen Kunststoffe zeigen verschiedenes Blunting-Verhalten, so weist PE-LLD eine große Rissabstumpfung auf, die sich mit steigendem Molekulargewicht vergrößert, aber PMMA zeigt wenig bis keine Rissabstumpfung, während bei einem gefüllten Elastomer eine Kombination von abgestumpfter und scharfer Rissspitze beobachtet wird. Bei geringem Molekulargewicht tritt bei PE-LLD eine geringe Abstumpfung und Fibrillierung durch inhomogene Deformationsvorgänge auf [64].

Die Rissabstumpfung in Metallen und amorphen Kunststoffen erfolgt durch ein Vorwölben der Rissfront bei fortschreitender Abstumpfung der Rissspitze. Der Rissfortschritt  $\Delta a_{bl}$  resultiert aus dem Kontraktionsfeld vor der Rissspitze, wobei wegen der plastischen Inkompressibilität die Rissspitze bestrebt ist, diese Region zu durchdringen und somit eine Stretchzone erzeugt. Auf Grund eines intensiven elastischen Kontraktionsfeldes wie beim amorphen PC kann es zu einem bestimmten Umfang an elastischer Kompressibilität kommen, infolgedessen die CTOD-Werte ohne analoge Zunahme von  $\Delta a_{bl}$  ansteigen.

In der Literatur gibt es verschiedene Modelle, wobei die Rissabstumpfung in teilkristallinen Kunststoffen mit Translation der Rissfront  $\Delta a_{bl}$  [66,75] oder ohne eine Translation der Rissfront ( $\Delta a_{bl} = 0$ ) [56,76,77] stattfindet.

Die Rissinitiierung stellt das letzte Stadium des Blunting-Prozesses nach der Aufweitung der Rissspitze bis zu einem kritischen Wert dar. Der Rissinitiierungsprozess bei amorphen Kunststoffen wird durch die Translation der gesamten Rissfront eingeleitet, was durch verschiedene Untersuchungen bestätigt wird [1,66,78]. Die Rissinitiierung in teilkristallinen Kunststoffen erfolgt analog wie bei den Metallen durch Öffnen der Rissflanken.

Damit wird die Stretchzone als das Ergebnis plastischer Rissspitzendeformationsprozesse bei amorphen Kunststoffen am Ende der stabilen Rissverlängerung  $\Delta a$  und bei teilkristallinen Kunststoffen am Ende des Ausgangsrisses (EP-Copolymere in [53], PE-HD in [45]) vermutet. Untersuchungen an teilkristallinem Polypropylen zeigen, dass die Stretchzone sich entweder vor dem

Rissverlängerungsgebiet  $\Delta a$  [79] oder am Ende des Rissverlängerungsgebiet  $\Delta a$  [11,78,79] befinden kann. Nach Aussagen von Seidler [3,77,80] und Narisawa [76] zum Rissinitiierungsmechanismus in teilkristallinen Kunststoffen sollte sich die Stretchzone vor dem Rissverlängerungsgebiet  $\Delta a$  befinden. Wie Untersuchungen zeigen, ist jedoch der Ort der Stretchzone bei den teilkristallinen (PE, PP in [66], PP in [78]) und auch amorphen Kunststoffen (PVC in [2], PC/ABS in [76]) nicht immer quantifizierbar und nicht notwendigerweise bestimmend für eine der verschiedenen Rissinitiierungsmechanismen.

Ein weiteres grundsätzliches Problem besteht darin, dass bisher auch noch nicht geklärt ist, ob das Blunting auf entlasteten Prüfkörpern überhaupt erkenntlich ist und ob eine Verwechslung von Schädigungszone und stabilem Rissfortschritt möglich ist [81]. In-situ-Untersuchungen können zur Aufklärung beitragen, besitzen aber den Nachteil, dass die Experimente unter den Bedingungen des ESZ durchgeführt werden. Bei amorphen Kunststoffen ist auch im In-situ-Versuch eine deutliche Abgrenzung zwischen Blunting und Rissfortschritt wegen der Translation der gesamten Rissfront nur schwer möglich [79].

Systematische Untersuchungen zum Einfluss des Kristallisationsgrades auf den Rissinitiierungsprozess von PP [56] zeigten, wobei eine Variation des Kristallisationsgrades durch statistische Copolymerisation mit Ethylen erfolgte, dass eine Rissinitiierung durch Öffnen der Rissflanken nur im In-situ-Versuch am PP-Homopolymer mit einem Kristallisationsgrad von 70 % auftrat. Mit abnehmendem Kristallisationsgrad (bis auf 50 %) erfolgt die Rissinitiierung in zunehmendem Maße durch die Translation der gesamten Rissfront unter starker Wechselwirkung mit Hohlräumen. Welche Strukturgrößen neben dem Kristallisationsgrad den Rissinitiierungsprozess in teilkristallinen Polymeren bestimmen, ist zur Zeit nicht bekannt [3].

Das Rissspitzendeformationsfeld vor der Rissspitze kann sehr gut mit dem kritischen physikalischen Rissinitiierungswert für die stabile Rissinitiierung  $J_{\text{iphs}}$  bzw.  $d_{\text{iphs}}$  beschrieben werden. Die physikalischen Rissinitiierungswerte stellen den Belastungswert bei einer Rissverlängerung dar, die der Stretchzonenweite SZW entspricht. Liegt für verschiedene Werkstoffe eine gleiche Rissspitzenschädigungszone mit gleicher Größe und Form vor, so sind auch die physikalischen Rissinitiierungswerte gleich groß [66]. Die Beobachtung der Morphologie an der Rissspitze zeigt, dass die Abstumpfung in teilkristallinen Kunststoffen wie PE und PP als ein komplizierter Prozess mit inhomogener Crazeformation und homogener Scherfelddeformation betrachtet werden kann [53].

Da die kritische Rissöffnungsverschiebung  $d_c$  das Ausmaß der Rissabstumpfung an der Rissspitze beschreibt, wird sie von Barry und Delatycki [28] gegenüber dem kritischen J-Integral-

Wert  $J_{ic}$  als ein besser geeignetes Rissinitiierungskriterium für PE angesehen.

Eine Verbesserung der Zähigkeit kann bei der Rissausbreitung durch den Rissstoppmechanismus oder den Rissverlängerungsmechanismus erreicht werden. Bei teilkristallinen Polymeren ist ein Rissstopp durch Hineinlaufen des Risses in Gebiete lokal erhöhter Festigkeit oder durch Spannungsreduzierung vor der Riss Spitze durch Hineinlaufen des Risses in das Entlastungsgebiet zwischen zwei Crazes möglich. Der Rissverlängerungsmechanismus beinhaltet das Abweichen der Rissausbreitungsrichtung aus der Ebene senkrecht zur äußeren maximalen Hauptspannung z.B. an morphologisch vorgegebenen Grenzen wie Kristallitgrenzen oder Sphärolithgrenzen.

## 2.5 Deformations- und Rissmodelle für Polyethylen-Werkstoffe

Bei hohen Spannungen und Dehnraten sowie niedrigen Temperaturen ( $T < -40^\circ \text{C}$ ) tritt bei PE spröder Bruch mit hoher Risswachstumsgeschwindigkeit auf, während es bei niedriger Spannung und Temperaturen über  $-40^\circ \text{C}$  zu langsamem Risswachstum mit nachfolgendem instabilem Bruch (Langzeitsprödbbruchversagen) kommen kann. Bei Temperaturen  $T > -40^\circ \text{C}$  zeigt PE-HD zähes Werkstoffverhalten mit mehr oder minder großer Rissverzögerung oder Rissstopp. Unterhalb einer kritischen Spannungsintensität versagt PE bei Raumtemperatur durch langsames Risswachstum.

Der Versagensmechanismus in PE ist durch die Ausbildung von Crazes bei einer bestimmten Spannungskonzentration und deren Wachstum und den Fibrillenbruch gekennzeichnet. Wenn die lokale Spannung kleiner als die Fließspannung ist, wird kein Craze ausgebildet. Das andere Extrem dazu ist, wenn die Spannungsintensität zu groß ist, wird die Schädigungszone an der Riss Spitze sehr groß. Der Riss stumpft dann vollständig ab und Zähbruch tritt auf [13].

Es gibt zwei grundlegende Modelle zur plastischen Deformation in teilkristallinen Kunststoffen, die beide gleichermaßen zur Interpretation der Deformationsvorgänge genutzt werden. Nach dem Deformationsmodell von Peterlin [82] finden bei der Deformation von teilkristallinen Kunststoffen die Prozesse Fließen und Kaltverstrecken statt. Das Kaltverstrecken vollzieht sich zunächst durch plastische Deformation der Sphärolithe, dann erfolgt eine Umwandlung der Sphärolithe in eine Faserstruktur und danach die plastische Deformation der Faserstruktur durch Gleitbewegungen.

Ein anderes Deformationsmodell für teilkristalline Kunststoffe von Juska und Harrison [83], das SAPT-Modell (Stress Activated Phase Transition), geht im Gegensatz zum Modell nach

Peterlin [82] davon aus, dass die lokale Dehnungsenergie ausreicht, um die kristallinen Bereiche aufzuschmelzen und eine Rekristallisation in der gedehnten Schmelze zu verursachen. Dieses Modell wurde durch Messungen von Liu und Harrison [84] zur theoretischen Fließspannung bestätigt. Es eignet sich vor allem zur Beschreibung eines verstreckten teilkristallinen Polymers.

Im Folgenden sollen die bestehenden Rissmodelle für teilkristalline Kunststoffe, speziell für PE-HD-Werkstoffe, vorgestellt werden.

Ein Rissmodell, welches an das ursprüngliche Modell von Peterlin [82] anknüpft, ist das Modell der plastischen Deformation von teilkristallinen Kunststoffen von Friedrich [4]. In diesem Modell werden die folgenden 3 Stadien der Deformation unterschieden.

*Stadien des Deformationsmodells für teilkristalline Kunststoffe nach Friedrich:*

Stadium 1:

Bei geringer Spannung an der Risspitze wird die Spannung zunächst von den amorphen Bereichen aufgenommen. Es erfolgt eine Rotation von Lamellenstapeln parallel zur Hauptspannungsrichtung und die Moleküle, die in interkristallinen Verbindungen gebunden sind wie Tie-Moleküle und verfangene Schlaufenmoleküle beginnen, sich zu entschlafen, wenn sie die äußeren Spannungen aufnehmen.

Stadium 2:

Wenn auf Verbindungsmoleküle eine kritische Spannung wirkt, erzeugen sie lokale Spannungen an ihrem Eintrittspunkt in die Kristalllamelle. Lokales Fließen verursacht Mikrolöcher, die kleiner als Crazes sind und eine elliptische Form besitzen. Zwischen den Mikrolöchern bildet sich verstrecktes Material, Mikrofibrillen genannt, die aus abwechselnd kristallinen und amorphen Bereichen bestehen.

Stadium 3:

Während dieses Stadiums wird die meiste Energie absorbiert. Es findet ein Verstrecken der Mikrofibrillen durch Kettengleiten, Strecken von teilweise relaxierten Verbindungsmolekülen und Entfalten von Kettensegmenten statt. Diese Prozesse sind die Ursache dafür, dass sich die Mikrofibrillen berühren und hoch orientieren. Dies wird Verfestigung genannt und diese Erhöhung der Festigkeit erlaubt es den Fibrillen, ein größeres Volumen an Löchern zu stabilisieren. Es findet ein Zusammenschluss von Löchern, Versagen von schwachen Fibrillen und eine Vergrößerung der Kavitäten statt. Die erzeugte Fibrillierung ist als Craze bekannt (Weißfärbungszone). Die Verlängerung dieser verfestigten Fibrillen kann zum Fibrillenbruch führen. Der dominierende Mechanismus dabei ist das Abgleiten der Ketten aneinander. Die Rissinitiierung findet durch Fibrillenbruch statt.

Das Risswachstum vollzieht sich demnach durch Fibrillenbruch. Die Verbindungsmoleküle, die diese Fibrillen darstellen, entschlaufen sich und gleiten aneinander ab. Ein hoher Anteil an Verbindungsmolekülen bringt eine bessere Spannungsverteilung und eine stärkere Verschlaufung mit Strukturelementen. Die Beschränkung der Kettenentschlaufung und Behinderung der Fibrillenverlängerung führt zu höherem Energieverbrauch und damit zu höherer Zähigkeit.

Ein Schema zum Rissprozess bei langsamem Risswachstum wurde von Brown u.a. [13] anhand von mikroskopischen Untersuchungen an Dünnschnitten aus beanspruchten Prüfkörpern entwickelt (Bild 2.10).

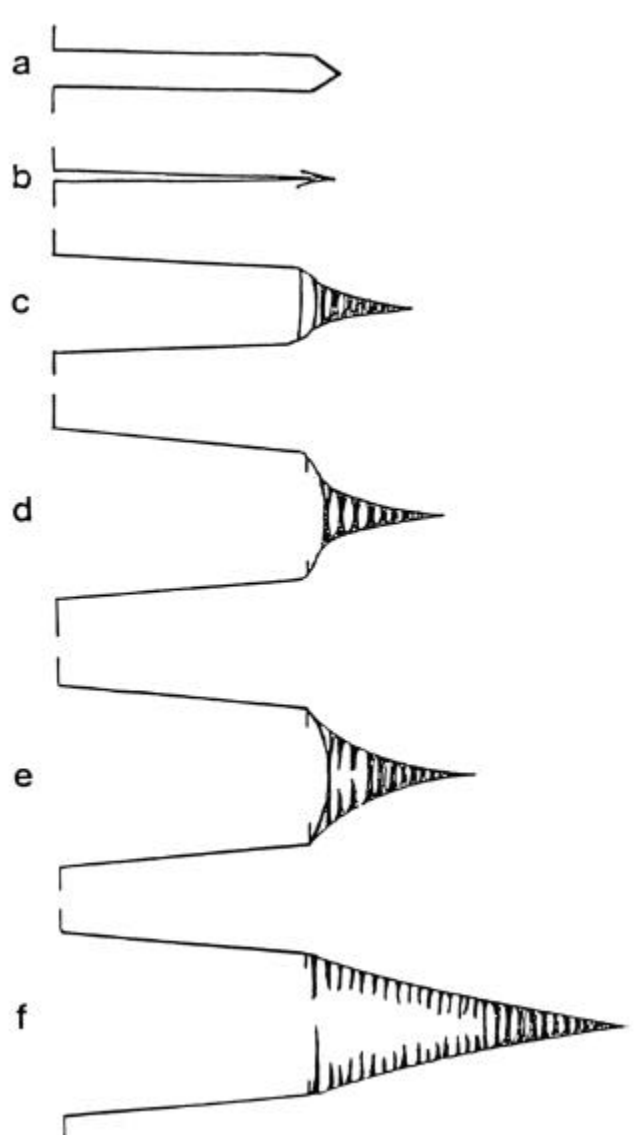


Bild 2.10: Schema der Entwicklung der Schädigungszone in PE [13]

- a) Schädigung beim Eindringen der Rasierklinge, b) nach dem Entfernen der Rasierklinge, c) nach teilweiser Belastung, d) nach vollständiger Belastung, e) Rissinitiierung, f) Risswachstumsstadium

*Stadien der Rissausbreitung in PE-HD nach Brown:*

## 1. Rissabstumpfung:

Nach teilweiser Belastung erfolgt eine Abstumpfung der Rissspitze und Ausbildung einer Crazezone vor der Rissspitze (Bild 2.10c). Bei maximaler Kraft haben sich im Durchmesser große Fibrillen (etwa 0,1 bis 1  $\mu\text{m}$ ) ausgebildet und es ist eine maximale Rissspitzenaufweitung erreicht (Bild 2.10d).

## 2. Fibrillenbruch:

Die Rissinitiierung vollzieht sich durch Fibrillenbruch im Craze hinter den Frontfibrillen (Bild 2.10e). Diese Frontfibrillen sind die vordersten Fibrillen im Craze an der Kerbspitze, die erst nach dem Versagen von Fibrillen im Crazeinneren reißen.

## 3. Ausbreitung des Crazegebietes:

Das langsame Risswachstum erfolgt durch weiteren Fibrillenbruch und Ausbreitung des Crazegebietes vor der aktuellen Rissspitze. Auch die Frontfibrillen reißen dann durch (Bild 2.10f).

Die Frontfibrillen beeinflussen nicht die Versagenszeit von PE-HD und werden nicht durch das Kerben hervorgerufen, wie Lu und Brown in [61] bestätigt haben.

Die Schädigungszone vor der Rissspitze bildet sich beim Rissprozess noch vor der Rissabstumpfung aus, wenn der Riss noch scharf ist [85].

Strebel und Moet [59] haben die Rissinitiierung im Crazewurzelgebiet bei ihren Ermüdungsuntersuchungen an PE-MD bestätigt und mit der auftretenden Spannungsintensität in einiger Entfernung von der Rissspitze und der Festigkeit der Crazes erklärt. Durch den ESZ an den Rändern der Probe fließt das Material und bildet zähe Membranen entlang der Rissfront. Bei runder Rissspitze ist dann das Gebiet höchster triaxialer Spannung in einiger Entfernung von der Rissspitze [59].

Nach Lu und Brown [85] indizieren die mikroskopischen Veränderungen an der Rissspitze das unterschiedliche Zähigkeitsverhalten (zäh oder spröd) der PE-HD-Werkstoffe je nach den Beziehungen von Rissaufweitung durch Blunting und Crazing der Rissspitze (siehe Bild 2.11). Beim Spröbruch findet man einen großen Craze mit nur wenig Blunting (Bild 2.11a), während beim zähen Bruch der Craze nur klein gegenüber dem Anteil des Bluntings an der Rissöffnung ist (Bild 2.11b). Die Dicke des Craze zu Beginn der Beanspruchung ist demnach vor allem bei Langzeitbelastung der entscheidende Faktor für das Auftreten eines der Risswachstumsmechanismen.

Die Crazedicke wird von der Morphologie im Kerbgrund bestimmt. Riemslog [18] bestätigt diese Aussagen zum Einfluss der Rissabstumpfung auf den Risswachstumsmechanismus. Bei hohem Widerstand gegenüber stabilem Risswachstum wird ein großer Anteil an Material-Blunting  $CTOD_{\text{bulk}}$  beobachtet. Die Rissspitze stellt ein 2-Phasen-System dar, das aus dem hochorientierten Material im Craze und dem Polymermaterial in den Crazegrenzen und um den Craze besteht. Die Risswachstumsrate und das Blunting besitzen eine gegenseitige Abhängigkeitsbeziehung, die Risswachstumsrate wird vom Blunting beeinflusst und die Rissabstumpfung wird durch die Spannungsintensität und die Risswachstumsrate bestimmt. Die Crazedicke ist nach [18] für verschiedene PE-HD-Werkstoffe bei konstanter Belastung gleich groß und hat einen Wert von etwa  $160 \mu\text{m}$ . Die Blunting-Abmessungen des Polymermaterials an den Crazegrenzen reicht von 0 bis etwa  $200 \mu\text{m}$ . Die Crazelänge erreicht einen konstanten Wert von etwa  $630 \mu\text{m}$  für alle untersuchten PE-HD-Werkstoffe.

In [67] wurde festgestellt, dass bei dünneren Prüfkörpern (2 mm dick) verstärkt Crazing auftritt, während die dickeren Prüfkörper (28 mm dick) glattere Bruchflächen aufwiesen. Es wurde ebenfalls beobachtet, dass die Fibrillen im Craze die Enden von fibrillierten Membranen sind, die sich parallel oder senkrecht zur Risswachstumsrichtung ausbilden können.

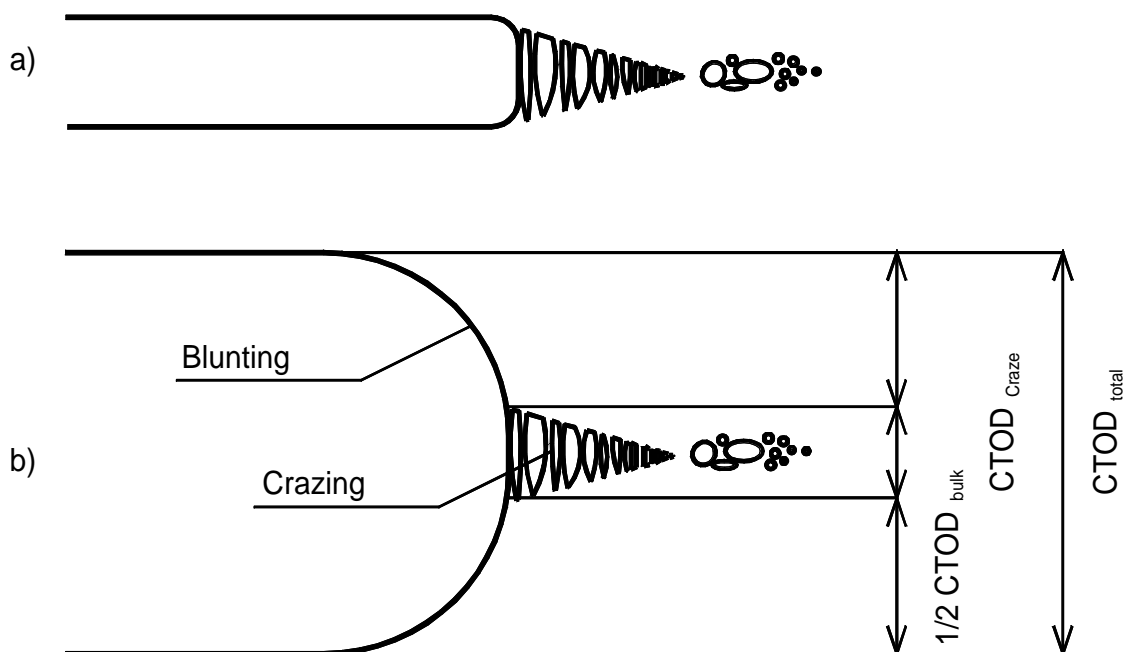


Bild 2.11: Rissspitzendeformationsprozesse beim Polyethylen hoher Dichte

Anhand von Bruchflächenuntersuchungen an PE-HD-Prüfkörpern, die mit dem Fallwerk bei Prüfgeschwindigkeiten von 1 bis 3 m/s gebrochen wurden, stellen Dekker und Bakker [68] ein

Rissmodell vor (Bild 2.12), das die Ausbildung der sogenannten Patchwork-Struktur auf der Bruchfläche erklärt. Man kann dabei die Bruchfläche in 3 Zonen aufteilen:

*Zonen der Bruchfläche von PE-HD nach Dekker und Bakker:*

Zone 1 – Gleitzzone:

Eine Gleitzzone von etwa 0,2 mm erscheint im makroskopischen und auch mikroskopischen Bereich spröd.

Zone 2 – Patchworkzone:

Die Patchworkzone wird verbunden mit der Ausbildung eines Craze vor der Risspitze. Der Riss wächst durch die Craze/Material-Grenzfläche, indem er zwischen beiden Grenzschichten hin und her springt und so die Patchwork-Struktur erzeugt. Wenn die Rissöffnung sich vergrößert wird das Material zwischen den entstandenen Löchern zäh verstreckt und auseinander gerissen (Bild 2.12).

Zone 3 – Sprödbbruch:

Das instabile Risswachstum erzeugt eine schuppige Struktur ausgehend von der Crazezone bei maximaler Belastung. Diese Struktur wechselt in eine Grübchenstruktur, gekoppelt mit einer Verringerung der Risswachstumsgeschwindigkeit.

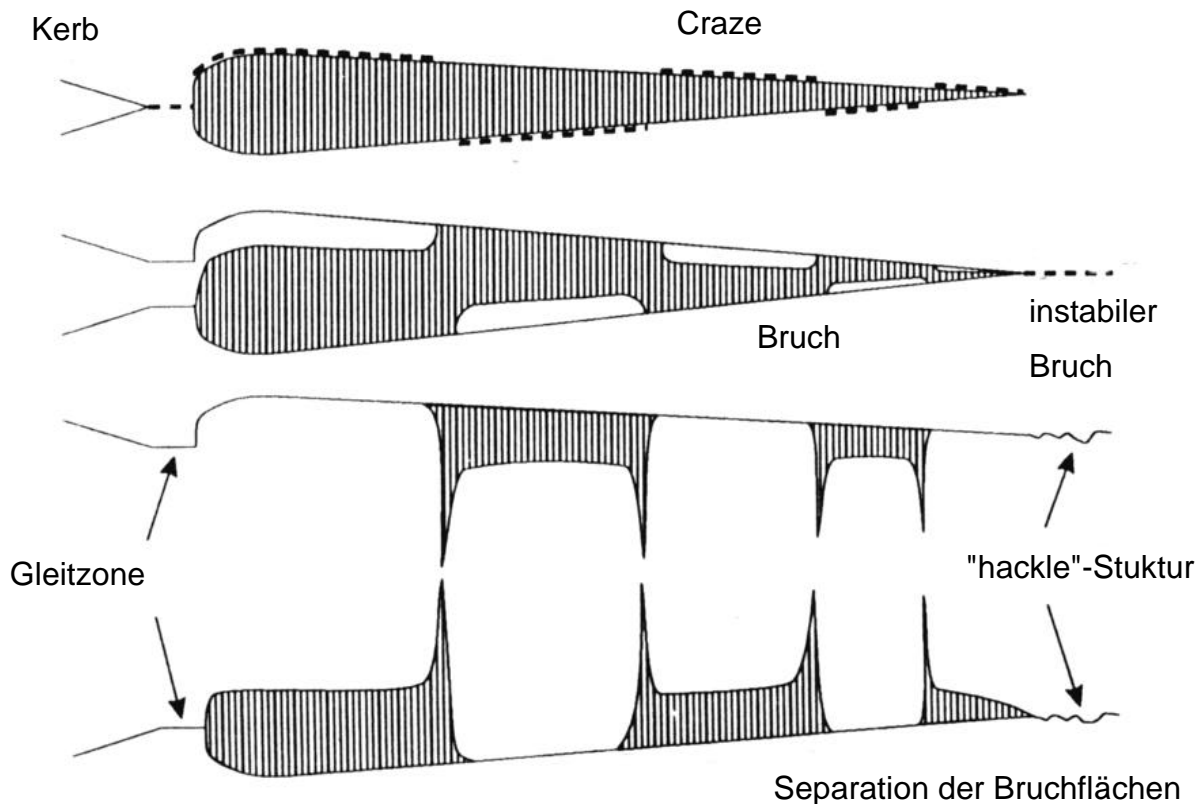


Bild 2.12: Schema zum Mechanismus des Ausbildens der Patchwork-Struktur auf PE-Bruchflächen [68] (----- = Risswachstumsebene)



Die im Modell von Dekker und Bakker beschriebene Gleitzone finden auch Zhang u.a. [54] und Kitagawa [86] als Übergangszone („Sprung“), bevor die Rissinitiierung einsetzt.

Die Vorstellungen zur Rissinitiierung und zum Risswachstum von Barry und Delatycki [28] sollen im Folgenden dargelegt werden. Danach beginnt die Lochbildung in den amorphen Bereichen. Wenn die Löcher an die Kristalle heranreichen, erfolgt ein Spannungstransfer auf die Lamelle. Die Fibrillen zwischen den Löchern beeinflussen das Endstadium der Rissinitiierung. Das Risswachstum vollzieht sich durch Zusammenschluss der Löcher, da die Fibrillen reißen, und stellt eine Ausweitung des Rissinitiierungsprozesses dar. Die Rissinitiierung in PE-HD ist demnach ein Prozess der Lochbildung, -vergrößerung und -vereinigung.

Ein Craze, der während stabilem Risswachstum gebildet wird, enthält die potentielle Initiierung für instabiles Risswachstum in sich, da die Stabilität des Craze bei stabilem Risswachstum von der Spannung auf den Craze fibrillen, dem Blunting an der Rissspitze und der Fibrillenstruktur bestimmt wird. Die instabile Rissausbreitung hängt somit von der stabilen Rissausbreitung des Materials ab. Die Behinderung des Rissabstumpfungprozesses durch Crazeing und die damit verbundene geringere Zähigkeit bestätigt auch Tung in [87] für amorphe Kunststoffe. Bei geringen Temperaturen weit unterhalb der Glasstemperatur, d.h. bei sprödem Werkstoffverhalten, ist die Rissaufweitung durch den Craze  $CTOD_{\text{Craze}}$  fast gleich groß der totalen Rissaufweitung  $CTOD_{\text{total}}$ . Bei Temperaturen um die Glasstemperatur, d.h. bei zähem Werkstoffverhalten, tritt Rissaufweitung durch Crazeing und auch verstärkt durch Fließen des umliegenden Materials  $CTOD_{\text{bulk}}$  auf.

Diskontinuierliches Risswachstum stellt häufig den Mechanismus für langsames Risswachstum in Polyethylen dar. Auf der Bruchfläche entstehen Arrestlinien, die mit dem Auftreten von mehreren Blunting-Prozessen korreliert werden. Dieser Mechanismus wird auch „stick-slip“-Mechanismus genannt. Dieses allgemeingültige Phänomen wird nicht bei hohen Entschleunigungsraten beobachtet [88]. Bei hoher Tie-Molekül-Anzahl ist diskontinuierliches Risswachstum vor allem als Rissmechanismus bei hohem Widerstand gegenüber Ermüdungsrissausbreitung [4] zu beobachten.

Ein Riss-schichtmodell zur kinetischen Beschreibung des diskontinuierlichen Risswachstums in Polyethylen entwickelten Chudnovsky u.a. [89]. Dabei besteht die Riss-schicht aus dem Riss und der Prozesszone vor der Rissspitze. Bei diesem Modell findet eine Kopplung der treibenden Kraft für das Wachstum der Risszone  $X_{\text{CR}}$  und der Prozesszone  $X_{\text{PZ}}$  statt (siehe Gl. 4 und 5).

$$X_{\text{CR}} = \frac{\partial G}{\partial l_{\text{CR}}} \text{ und } X_{\text{PZ}} = \frac{\partial G}{\partial L_{\text{PZ}}} \quad (4)$$

$$\text{wobei gilt } X_{\text{CR}} = J_{\text{I}} - 2g \quad (5)$$

$G$  – Gibbs-Potential,  $l_{\text{CR}}$  - Risslänge,  $L_{\text{PZ}}$  - Länge der Prozesszone,  $J_{\text{I}}$  - J-Integral unter Mode I,  $g$  - Oberflächenenergie

Mehrfachcrazing bei PE mit einem Hauptcraze und mehreren Nebencrazes an oder in der Nähe der Rissspitze beobachteten Strebel und Moet [67], Riemslog [18] sowie Ramsteiner [90]. Das Mehrfachcrazing erhöht die Ausdehnung der plastischen Deformation, die Ausmaße des Bluntings und somit den Risswiderstand gegenüber stabilem Risswachstum [18].

Für PE-LLD fand Clutton [91] im Gegensatz dazu einen Einzelcraze, ähnlich wie bei PS und PMMA nur dicker, der sich als Einheit verformt und ab einer kritischen Größe durch instabile Rissausbreitung versagt.

Die vorgestellten Rissmodelle klären nicht die Rissspitzen deformationsprozesse vor allem in Bezug auf die Translation der abgestumpften Rissfront und die Rissprozesse nach dem Stretchzonenkonzept. Die konkrete Bestimmung des Rissinitiierungsmechanismus und der Stretchzone wird durch die Fibrillierung in PE-HD erschwert.