

Dissertation

## Morphologie und Mikrohärtte von Polypropylen-Werkstoffen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der technischen Wissenschaften  
unter der Leitung von

o.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Sabine Seidler  
Institut für Werkstoffkunde und Materialprüfung, E308

eingereicht an der Technischen Universität Wien  
**Fakultät für Maschinenbau**

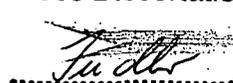
von

**Dipl.-Ing. Thomas Koch**  
Matrikelnummer: 9727250  
Gatterholzgasse 24, 1120 Wien

Wien, im Juli 2003

  
.....  
Thomas Koch

Diese Dissertation haben begutachtet:

  
.....  
  
.....

## Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen angefertigt zu haben.

Wien, im Juli 2003

*Thomas Klau*

### **Danksagung**

An erster Stelle möchte ich Frau Univ. Prof. Sabine Seidler, der Leiterin unserer Arbeitsgruppe, danken. Sie war mir jederzeit Vorbild bei der Herangehensweise an wissenschaftliche Fragestellungen. Vor allem während der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit waren ihre Hinweise und Anregungen sehr wertvoll. Und nicht zuletzt möchte ich mich für ihre Geduld und Nachsicht bei gelegentlichen Terminüberschreitungen bedanken.

Herrn Prof. Wolfgang Grellmann, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Werkstoffwissenschaften, danke ich für die Bereitschaft zur Begutachtung der Arbeit.

Für die Durchführung der Röntgenweitwinkelbeugungsmessungen gilt mein Dank Herrn Dr. Erich Halwax vom Institut für Chemische Technologien und Analytik der TU Wien.

Herrn Manfred Spitzbart habe ich für die Unterstützung bei den Untersuchungen am Synchrotron in Trieste zu danken. Ohne seine Hilfe hätte ich die zur Verfügung gestandene Messzeit nicht so effektiv nutzen können.

## Kurzfassung

Eindringprüfungen sind gut geeignet, das mechanische Verhalten kleiner Werkstoffvolumina zu beschreiben.

In der vorliegenden Arbeit wurden Mikrohärtemessungen an Polypropylenwerkstoffen, die eine große Variationsbreite in der Mikro- und Makromorphologie aufweisen, durchgeführt. Homopolymere, Copolymere und Blends waren Gegenstand der Untersuchungen. Hierbei wurden die Rolle des Molekulargewichts, von Comonomerart und -gehalt und der Blendzusammensetzung untersucht. Die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Modifikation des PP wurden hinsichtlich ihrer Härteeigenschaften verglichen.

Neben dem Einfluss des für die Morphologieausbildung bedeutenden chemischen Aufbaus bzw. der Zusammensetzung der Werkstoffe sind die Auswirkungen unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeiten und von Temperungen auf das Eigenschaftsniveau von anwendungstechnischem Interesse, weshalb diese in die Betrachtungen einbezogen wurden.

Anhand einiger praxisorientierter Problemstellungen wird die Anwendbarkeit der Mikrohärteprüfung zur Bauteil- und Halbzeugbewertung gezeigt.

Die experimentelle Basis dieser Arbeit bilden sowohl konventionelle Mikrohärtemessungen als auch instrumentierte Eindringversuche. Letztere gestatten neben der Ermittlung von Härtewerten, die eine plastische Eigenschaft darstellen, auch die Bestimmung eines Eindringmoduls, welcher eine Information über das elastische Verhalten gibt. Es wurde im unteren Mikrolastbereich geprüft, da es sich beim Großteil der Prüfkörper um mittels Heiztisch erzeugte dünne Folien handelte. Mikroskopische, thermoanalytische und röntgenographische Methoden dienten zur Beschreibung der auftretenden Morphologien bzw. Morphologieänderungen.

## Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen und Abkürzungen

### Formelzeichen

B	[mm]	Dicke
$dQ/dt$	[W/g]	Wärmestrom
E	[MPa]	Elastizitätsmodul
E'	[MPa]	Speichermodul
E''	[MPa]	Verlustmodul
$E_{CSM}$	[MPa]	Eindringmodul, im CSM-Modus ermittelt
$E_{IT}$	[MPa]	Eindringmodul
f	[Hz]	Frequenz
F	[mN]	Kraft
h	[nm]	Eindringtiefe
H	[N/mm <sup>2</sup> ]	Kugeldruckhärte
$H_{CSM}$	[MPa]	Härte, im CSM-Modus ermittelt
$H_{IT}$	[MPa]	Eindringhärte
HK	[MPa]	Knoop-Härte
$HM_S$	[MPa]	Martenshärte, aus dem Anstieg von h über $F^{1/2}$ ermittelt
$J_{Id}^{ST}$	[N/mm]	J-Integral, Näherungsverfahren nach Sumpter und Turner
k		Eindringkriechkonstante
L	[nm]	Langperiode
$L_0$	[mm]	Einspannlänge
$l_{theo, DSC}$	[nm]	Lamellendicke, aus Schmelzkurven berechnet
MHV	[MPa]	Vickers-Mikrohärte
$M_n$	[kg/mol]	Zahlenmittelwert des Molekulargewichts
$M_w$	[kg/mol]	Massenmittelwert des Molekulargewichts
$M_w/M_n$		Einheitlichkeit, charakterisiert die Molekulargewichtsverteilung
q	[Å <sup>-1</sup> ]	Streuvektor
T	[°C]	Temperatur
$t_a$	[s]	Temperzeit
$t_h$	[s]	Haltezeit
$T_a$	[°C]	Tempertemperatur
$\tan \delta$		mechanischer Verlustfaktor
$T_c$	[°C]	Kristallisationstemperatur
$T_g$	[°C]	Glasübergangstemperatur
$T_{ic}$	[°C]	Starttemperatur der Kristallisation
$T_m$	[°C]	Schmelztemperatur
v	[nm/s]	Prüfgeschwindigkeit

$v_k$	[K/min]	Abkühlgeschwindigkeit
$v_T$	[mm/min]	Traversengeschwindigkeit
$X_{cr}$		Kristallinitätsgrad
$v$		Querkontraktionszahl
$\varepsilon$	[%]	Dehnung
$\sigma$	[N/mm <sup>2</sup> ]	Spannung
$\sigma_y$	[MPa]	Streckgrenze
$\sigma_y$	[MPa]	Fließspannung bei Druckbeanspruchung
(1/A)	[1/°]	Ordnungsparameter aus Röntgenbeugung

### Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie
AgBeH	Silberbehenat
b.E.	beliebige Einheiten (= ohne Skalierung)
CSM	Kontinuierliche Steifigkeitsmessung
DDK	Dynamische Differenz - Kalorimetrie
DDENT	Deeply Double-Edge-Notched Tension Specimen
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
E/P	Ethylen-Propylen
endo	endotherm
EPM	Ethylen-Propylen-Copolymerisat
EPR	Ethylen-Propylen-Kautschuk
exo	exotherm
HV	Haftvermittler
iPP	isotaktisches Polypropylen
ISO	International Standard Organization
MR	lineare Mischungsregel
PE	Polyethylen
PE-HD	Polyethylen hoher Dichte
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TREF	Temperature Rising Elution Fractionation
WAXD	Röntgenweitwinkelbeugung

## Inhaltsverzeichnis

	Erklärung	I
	Danksagung	II
	Kurzfassung	III
	Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen und Abkürzungen	IV
	Inhaltsverzeichnis	VI
<b>1.</b>	<b>Einleitung und Zielstellung</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Härteprüfverfahren für Kunststoffe</b>	<b>3</b>
2.1	Konventionelle Härteprüfverfahren	3
2.1.1	Allgemeine Anmerkungen	3
2.1.2	Kugelförmige Eindringkörper	5
2.1.3	Kegelförmige Eindringkörper	7
2.1.4	Pyramidenförmige Eindringkörper	7
2.1.5	Vergleichbarkeit von Härtezahlen	9
2.2	Instrumentierte Eindringprüfung	11
2.2.1	Allgemeines	11
2.2.2	Verfahren zur Auswertung von Kraft-Eindringtiefe-Kurven	13
2.2.3	Kontinuierliche Steifigkeitsmessung (Dynamische Eindringprüfung)	20
2.2.4	Kriechen und Relaxation	22
2.2.5	Einflussgrößen	23
2.3	Korrelationen der Mikrohärtigkeit zu anderen mechanischen Kenngrößen	29
2.4	Eindruckbruchmechanik	32
2.5	Zusammenhang zwischen Morphologie und Mikrohärtigkeit in teilkristallinen Kunststoffen	34
<b>3.</b>	<b>Untersuchte Werkstoffe und experimentelle Methoden</b>	<b>38</b>
3.1	Werkstoffe	38
3.2	Prüfkörper	41
3.3	Prüfmethoden	43
<b>4.</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse zum Einfluss von Struktur, Abkühlgeschwindigkeit und Wärmebehandlung auf Härte und Eindringmodul</b>	<b>46</b>
4.1	Homopolymere	46
4.1.1	Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit	46

4.1.2	Einfluss von Temperungen	50
4.1.3	Abgeschreckter Zustand	53
4.1.4	Einfluss von Temperungen auf abgeschrecktes PP	58
4.2	Copolymere	64
4.2.1	Einfluss des Comonomergehaltes bei langsamer Abkühlung aus der Schmelze	64
4.2.1.1	Copolymere mit Ethylen	64
4.2.1.2	Copolymere mit Buten und Hexen	71
4.2.2	Abgeschreckter Zustand	73
4.3	Vergleich von $\alpha$ - und $\beta$ - Phase des PP	78
4.3.1	Einfluss der Kristallisationstemperatur	79
4.3.2	Einfluss von Temperungen	82
4.3.3	Kriechverhalten	84
4.4	Blends auf Basis von PP	86
4.4.1	Blends mit EPR	86
4.4.2	Blends mit PE-HD	94
4.5	Anwendung der Mikrohärteprüfung zur Bewertung von Bauteilen und Halbzeugen	104
4.5.1	Nachweis von Eigenschaftsgradienten	104
4.5.2	Ermittlung von Oberflächeneigenschaften	111
4.5.3	Nachweis von Orientierungen	116
4.5.4	Eindringprüfungen an Fraktionen eines heterophasischen Copolymeren	119
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>122</b>
<b>6.</b>	<b>Literatur</b>	<b>125</b>
	Anhang	
	Lebenslauf	

## 1. Einleitung und Zielstellung

Der Zusammenhang zwischen der Morphologie und den resultierenden Eigenschaften der Kunststoffe spielt eine zentrale Rolle in der aktuellen Polymerforschung. In Polymeren umfasst der Begriff Morphologie die Gesamtheit der übermolekularen Strukturen eines Kunststoffes und somit zum Beispiel globulare Bereiche, die Kristallinität, den Aufbau der kristallinen und amorphen Phase, Orientierungen und Texturen. In Polymermischungen sind die Anteile, die Größenverteilung und die räumliche Verteilung der Komponenten die wichtigsten Morphologieparameter. Neben der sich während der Polymersynthese herausbildenden chemischen Struktur, d.h. dem molekularen Aufbau der Kunststoffe, sind morphologische Parameter entscheidend für das Eigenschaftsspektrum, besonders für die mechanischen Eigenschaften. Während die chemische Struktur der Kunststoffe durch die jeweiligen Synthesebedingungen bestimmt wird, wird die Morphologie, insbesondere die Morphologie teilkristalliner Kunststoffe, stark von den Verarbeitungsbedingungen wie zum Beispiel Abkühlgeschwindigkeiten und Scherkräften beeinflusst. Als morphologiesensitive, relativ einfache und schnell durchzuführende Methode zum Nachweis von Morphologieänderungen können Mikrohärteprüfungen verwendet werden, die besonders dann geeignet sind, wenn die unmittelbaren Oberflächeneigenschaften von Werkstoffen interessieren. Sie können aber auch einen ersten Anhaltspunkt über das prinzipielle Werkstoff- bzw. Bauteilverhalten hinsichtlich Duktilität, Steifigkeit und Kriechverhalten geben.

Eine erhöhte Aussagefähigkeit verglichen mit der konventionellen Mikrohärtemessung, die auf dem Ausmessen des verbleibenden Eindruckes nach Entlastung beruht, bietet der instrumentierte Eindringversuch, bei welchem Kraft und Eindringtiefe während des gesamten Eindringvorganges, d.h. während der Be- und der Entlastung, gemessen werden. Aus dem Kraft-Eindringtiefe-Signal kann neben der Härte als plastischer Eigenschaft auch der Eindringmodul bestimmt werden, welcher eine Information über das elastische Verhalten gibt. Für Härteprüfungen mit sehr kleinen Lasten ist der instrumentierte Eindringversuch unabdingbar, da ein Vermessen der verbleibenden Eindrücke nur noch mit sehr hohem experimentellen Aufwand, wie zum Beispiel mittels Rasterkraftmikroskopie, möglich wäre. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass auch gummielastische Werkstoffe bewertet werden können.

Voraussetzung für eine breite Anwendung der konventionellen und instrumentierten Mikrohärteprüfung sind grundlegende methodische Arbeiten [1,2], welche sich mit den Einflussgrößen auf die Messung und deren Ergebnis auseinandersetzen [1] bzw. zu Fortschritten bei der Bewertung der Messgrößen [2] führten. Mikrohärteprüfungen werden zunehmend und mit wachsendem Erfolg zum Nachweis des Einflusses vorhandener Morphologien auf das mechanische Verhalten genutzt. Eine umfangreiche Übersicht über die Anwendung der Mikrohärteprüfung zur Charakterisierung von Kunststoffen, welche die wichtigsten Aspekte, im Besonderen den Zusammenhang zu Morphologie-, aber auch zu Strukturparametern, berücksichtigt, ist in [3] gegeben.

Besonders für die Untersuchung kleiner und kleinster Werkstoffmengen, wie sie beispielsweise in der Werkstoffentwicklung im Rahmen von sogenannten Screenings anfallen, für die Bewertung dünner Schichten oder für orts aufgelöste Messungen bieten sich Eindringprüfungen im Mikro- bzw. Nanohärtebereich an.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die konventionelle und die instrumentierte Mikrohärteprüfung zur Charakterisierung polymerer Werkstoffe mit dem Ziel, Morphologie-Härte bzw. Morphologie-Modul Korrelationen zu ermitteln, eingesetzt. Daraus leitet sich die Notwendigkeit ab, einerseits den Einfluss strukturell und thermisch induzierter Morphologievariationen auf das Eigenschaftsniveau zu untersuchen und andererseits die Empfindlichkeit bzw. Einsatzgrenzen von Mikrohärteprüfungen gegenüber morphologischen Änderungen nachzuweisen.

Aufgrund ihrer großen Variationsbreite in der Mikro- und der Makromorphologie und in den daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften wurden Polypropylen-Werkstoffe (Homopolymere, Copolymere und Blends) als Untersuchungsgegenstand ausgewählt.

Durch eine gezielte Variation des Molekulargewichts, der Comonomerart und des Comonomergehalts sowie der Blendzusammensetzung sollen Morphologieänderungen auf verschiedenen Strukturebenen eingestellt und deren Einfluss auf die bei der Mikrohärteprüfung ermittelbaren Kenngrößen untersucht werden.

Neben Untersuchungen zum Einfluss des chemischen Aufbaus bzw. der Zusammensetzung der PP-Werkstoffe sind, insbesondere aus anwendungstechnischer Sicht, Untersuchungen zum Einfluss von Abkühlgeschwindigkeit und Wärmebehandlung auf die Morphologieausbildung bzw. morphologische Veränderungen erforderlich. Aus diesem Grund sind sowohl der Einfluss von Abkühlgeschwindigkeiten als auch Temperungen in die Betrachtungen einzubeziehen. Damit sollen die Möglichkeiten und Grenzen der Anwendung spezieller Temperaturprogramme zur gezielten Morphologie- und damit Eigenschaftsbeeinflussung aufgezeigt werden.

Die Darstellung qualitativer oder quantitativer Zusammenhänge zwischen Morphologie und Eigenschaften bedingt eine umfassende Morphologiecharakterisierung. Diese soll auf der Basis von mikroskopischen, thermoanalytischen und röntgenographischen Verfahren erfolgen. Entsprechend der jeweiligen Werkstoffgruppe bzw. dem nachzuweisenden Effekt werden Polarisationsmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Dynamische Differenz-Kalorimetrie, Dynamisch-mechanische Analyse, Röntgenweitwinkelbeugung oder Röntgenkleinwinkelstreuung zur Morphologiebeschreibung angewandt.

Am Beispiel des Einsatzes der instrumentierten Mikrohärteprüfung zur Bauteil- bzw. Halbzeugbewertung soll die breite Anwendbarkeit und die Aussagefähigkeit dieses Prüfverfahrens auch für die Lösung praxisorientierter Problemstellungen aufgezeigt werden.

## 2. Härteprüfverfahren für Kunststoffe

### 2.1 Konventionelle Härteprüfverfahren

#### 2.1.1 Allgemeine Anmerkungen

Bereits um 1900 definierte Martens die Eigenschaft Härte als *Widerstand, den ein Körper dem Eindringen eines anderen (härteren) Körpers entgegensetzt*. Obwohl dieser einfachen Definition gewisse Unschärfen anhaften, hat sie sich im technischen Bereich durchgesetzt, weshalb oftmals auch von technischer Härte gesprochen wird. Eine erste Quantifizierung der Härte erfolgte jedoch bereits im Jahre 1822 durch Mohs. Diese beruht auf der gegenseitigen Ritzbarkeit verschiedener Mineralien, wobei die jeweiligen Werkstoffe in eine Härteskala eingeordnet werden, deren Prinzip darin besteht, dass das jeweils folgende Mineral das zuvorstehende zu ritzen vermag. Diese Skala reicht von Talk (Härtestufe 1) über Gips (2), Kalkspat (3), Flussspat (4), Apatit (5), Feldspat (6), Quarz (7), Topas (8) und Korund (9) bis zu Diamant (10), hat jedoch für die Lösung wissenschaftlicher Problemstellungen praktisch keine Bedeutung mehr.

Es existiert eine Vielzahl verschiedener genormter und nicht genormter Härteprüfverfahren für Kunststoffe, die sich hinsichtlich der Geometrie und des Werkstoffes der Eindringkörper und hinsichtlich Größe, Einwirkdauer und Aufbringungsart der Prüfkraft unterscheiden. Sie eignen sich jeweils für bestimmte Werkstoffgruppen und Anwendungsbereiche, die ermittelten Härtezahlen sind, von einigen Ausnahmen abgesehen, nicht oder nur bedingt ineinander umrechenbar. Allen Verfahren gemeinsam ist jedoch, dass sie auf der plastischen und/oder elastischen Verformung des zu prüfenden Werkstoffes durch einen Eindringkörper und der Messung des erzeugten Eindruckes beruhen.

Die Reaktion eines Werkstoffes auf das Eindringen eines Eindringkörpers wird durch dessen elastische und plastische und speziell im Fall der Kunststoffe auch viskoelastische und viskoplastische Eigenschaften bestimmt. Im Werkstoffinneren unter dem Eindringkörper bildet sich ein Spannungs- und Verformungsfeld heraus, welches durch die Eindringkörpergeometrie und die Werkstoffeigenschaften bestimmt wird. Die grundlegenden Zusammenhänge werden durch kontaktmechanische Ansätze beschrieben. Neben den klassischen Ansätzen für eine auf einen elastischen Halbraum wirkende Punktlast nach Boussinesq [4] und den Ansatz von Hertz [5] für den elastischen Kontakt einer Kugel mit einem anderen Körper finden sich auch für keilförmige Eindringkörper Lösungen, z.B. in [6]. Von Bedeutung, besonders für die Untersuchung dünner Prüfkörper oder dünner Schichten, ist die Ausdehnung der plastischen Zone unter dem Eindringkörper bei vorliegendem elastisch-plastischem Werkstoffverhalten (Bild 1). Die Ausdehnung der plastischen Zone unter keilförmigen Eindringkörpern, zu denen die in dieser Arbeit verwendeten Berkovich- und Vickersdiamanten gehören, lässt sich entsprechend Gl. 1 berechnen [6]. Das Modell zeigt die Abhängigkeit des Verhältnisses von Eindruckgröße und plastisch deformiertem Bereich vom E-Modul, der Streckgrenze, der Querkontraktionszahl und der Eindringkörpergeometrie. Für einen Vickersdiamanten werden die nach Gl. 1 ermittelten Ergebnisse in Bild 2 gezeigt.

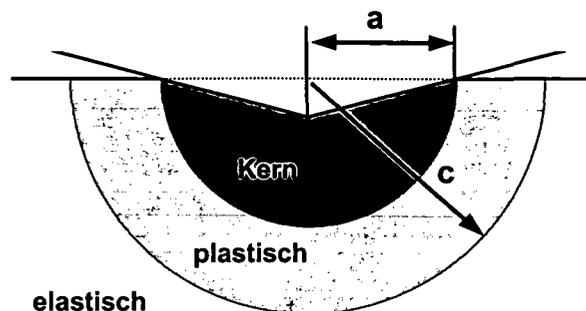


Bild 1: Modell eines elastisch-plastischen Eindruckes mit hydrostatisch deformiertem Kern, plastisch verformter Zone und elastisch deformierter Umgebung

$$\frac{c}{a} = \left\{ \frac{1}{6(1-\nu)} \left[ \frac{E}{\sigma_y} \tan\beta + 4(1-2\nu) \right] \right\}^{1/3} \quad (1)$$

$c$  ...Radius der plastischen Zone;  $a$  ...Kontaktradius;  $\nu$  ...Querkontraktionszahl;  $E$  ...Elastizitätsmodul;  $\sigma_y$  ... (Druck-)Fließspannung;  $\beta$  ...Winkel zwischen Eindringkörperseitenfläche und Oberfläche

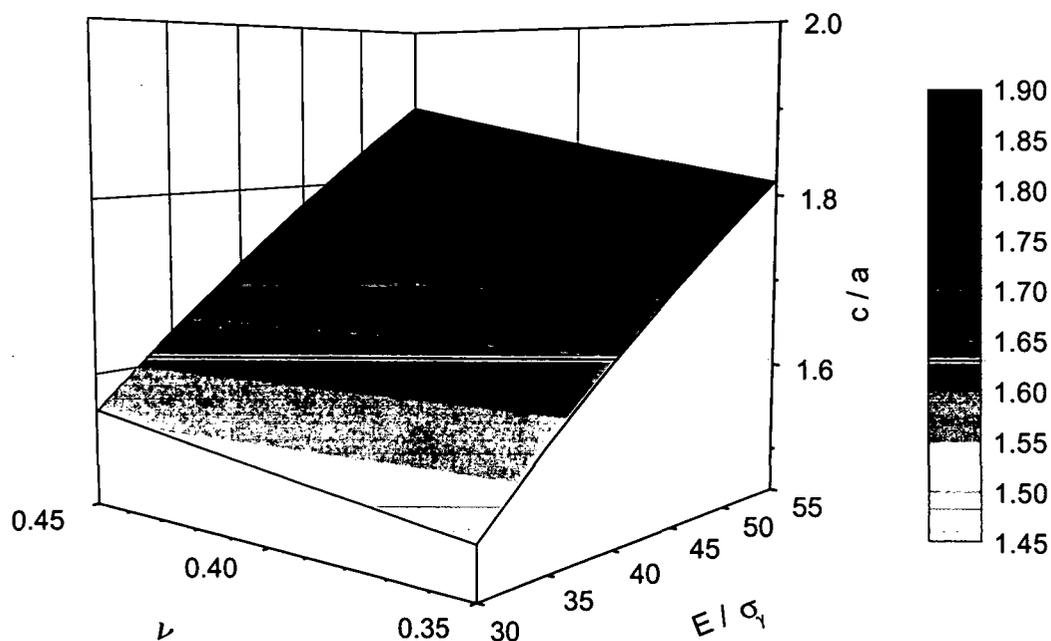


Bild 2: Einfluss des Verhältnisses von E-Modul zu Streckgrenze und der Querkontraktionszahl auf die Ausdehnung der plastischen Zone unter einem Vickers-eindringkörper bei elastisch-plastischem Werkstoffverhalten nach Gl. 1

Unter Verwendung von Gl. 1 lässt sich ein Härtewert berechnen (Gl. 2).

$$H = \sigma_y \frac{2}{3} \left( 1 + 3 \ln \frac{c}{a} \right) \quad (2)$$

H...Härte

Prinzipiell lässt sich die Eindruckgröße nach Entlastung oder unter Last bestimmen, wobei letztere Methodik für Kunststoffe zu bevorzugen, für die Prüfung von Elastomeren aufgrund der gummielastischen Rückverformung jedoch unerlässlich ist. Dementsprechend werden die Härteprüfverfahren für Kunststoffe von den unter Last messenden Verfahren dominiert. Hierzu zählen Kugeldruckhärte, Härte nach Shore, Rockwell- $\alpha$ , IRHD-Härte, Barcolhärte und die Martenshärte. Zu den Verfahren, bei denen die Dimension des Eindruckes nach Entlastung ermittelt wird, zählen die Härte nach Vickers, die Knoop-Härte und die Rockwellverfahren R, L, M, E und K.

Daneben existieren noch eine Vielzahl anderer Verfahren, die jedoch oftmals auf einige spezielle Anwendungsfälle beschränkt oder durch besondere Prüfgeräte definiert sind und folglich keine breite Verwendung finden.

Neben der Einteilung hinsichtlich der Eindruckgrößenbestimmung (unter Last oder nach Entlastung) kann eine Klassifizierung nach der Form der verwendeten Eindringkörper erfolgen. Diese soll im Folgenden vorgenommen werden, wobei eine Beschränkung auf die wichtigsten Verfahren erfolgt.

### 2.1.2 Kugelförmige Eindringkörper

#### Kugeldruckhärte

Das in ISO 2036-1 [7] genormte Verfahren beruht auf dem Eindringen einer Stahlkugel mit 5 mm Durchmesser, wobei diese nach dem Aufbringen einer Vorkraft von 9.8 N mit der Prüfkraft belastet wird. Aus der durch die Prüfkraft verursachten zusätzlichen Eindringtiefe wird nach einer Haltezeit von 30 s ein Härtewert entsprechend Gl. 3 errechnet. Die Prüfkraft muss aus in der Norm vorgegebenen Kraftstufen so gewählt werden, dass die resultierende Eindringtiefe zwischen 0.15 und 0.35 mm liegt. Dies ist erforderlich, da in diesem Bereich der Eindruckdurchmesser nahezu linear mit der Eindringtiefe zunimmt, folglich gleiche Flächenpressung vorliegt.

$$H = 0.0535 \frac{F}{(h - 0.04)} \quad (3)$$

F...Prüfkraft in N, h...Eindringtiefe in mm

Die Kugeldruckhärte erfasst als unter wirkender Prüfkraft messendes Verfahren die elastischen und plastischen Verformungsanteile und ist aufgrund der relativ großen Prüfeindrücke zur Prüfung von inhomogenen und/oder anisotropen Werkstoffen geeignet [8].

## Rockwellhärte (Skalen R, L, M, E, K)

In Anlehnung an die weit verbreitete Rockwellhärteprüfung metallischer Werkstoffe werden Kugeln verschiedener Durchmesser (Skala R: 12.7 mm, Skalen L und M: 6.35, Skalen E und K: 3.175 mm) mit einer Vorkraft  $F_0$  belastet. Die hierbei erzielte Eindringtiefe dient als Bezugsebene. Durch die Vorkraft werden Oberflächeneffekte verringert und definierte Bedingungen für den Kontakt zwischen Eindringkörper und Prüfkörper bzw. Prüfdruck realisiert. Nach einer Einwirkdauer der Vorkraft von 10 s wird die eigentliche Prüfkraft  $F_1$ , meist als Prüfzusatzkraft bezeichnet, aufgebracht und nach einer Haltezeit von 15 s wieder zurückgenommen. Die verbleibende Eindringtiefe  $h$  bei wirkender Vorkraft wird gemessen und die Rockwellhärte HR kann entsprechend der in Gl. 4 angegebenen Definition ermittelt werden.

$$HR = 130 - h/0.002 \text{ mm} \quad (4)$$

h...bleibende Eindringtiefe in mm

Die Rockwellverfahren [9] nach den Skalen R, L, M, E und K decken einen großen Härtebereich ab, wobei sie ausschließlich den bleibenden Verformungsanteil erfassen. Nachteilig ist, dass keine Vergleichbarkeit der nach den verschiedenen Skalen gewonnenen Ergebnisse gegeben ist.

## $\alpha$ - Rockwellhärte

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Rockwellverfahren erfolgt bei diesem Verfahren die Messung der Eindringtiefe unter wirkender Gesamtkraft ( $F_0 + F_1$ ), wodurch elastische und plastische Verformungsanteile erfasst werden. Aus der Definition der  $\alpha$  - Rockwellhärte  $HR_\alpha$  (Gl. 5) und dem zulässigen Eindringtiefebereich bis 0.5 mm [8,9] folgt, dass bei Eindringtiefen  $> 0.3$  mm negative Härtewerte ermittelt werden, die zulässig sind.

$$HR_\alpha = 150 - h/0.002 \text{ mm} \quad (5)$$

h...Eindringtiefe unter wirkender Prüfgesamtkraft in mm

Durch den verwendeten Kugeldurchmesser von 12.7 mm werden große Prüfkörperbereiche erfasst.

## Internationaler Gummihärtegrad IRHD

Wie anhand des Namens des Verfahrens schon ersichtlich, handelt es sich hierbei um ein speziell für Elastomere und thermoplastische Elastomere entwickeltes Verfahren [10]. Im Gegensatz zu den meisten anderen Verfahren, welche den Widerstand gegenüber bleibenden Verformungen bestimmen, wird hiermit die schnelle Messung der Steifigkeit ermöglicht, wobei der IRHD im Makro- und im Mikrobereich gemessen werden kann. Bei einer IRHD-Messung wird nach dem Aufbringen einer geringen Prüfvorkraft (IRHD-Makro: 0.3 N, IRHD-Mikro: 0.0083 N) zur Erzeugung einer Bezugsebene die Prüfzusatzkraft (IRHD-Makro: 5.4 N, IRHD-Mikro: 0.145 N) auf einen kugelförmigen Eindringkörper aufgebracht und nach 30 s unter wirkender Prüfgesamtkraft die zusätzliche Eindringtiefe gemessen. Die

Kugeldurchmesser betragen für IRHD-Makro/"weich" 5 mm, für IRHD-Makro/"normal" 2.5 mm und für IRHD-Mikro 0.4 mm.

Für die jeweils ermittelte Eindringtiefe kann aus Tabellen der zugehörige Gummihärtegrad abgelesen werden, welcher auf folgender Beziehung beruht:

$$\frac{F}{E} = 0.0038 r^{0.65} h^{1.35} \quad (6)$$

F...Kraft in N; r...Radius in mm; E...Young'scher Modul in Nmm<sup>-2</sup>

Die Härteskala ist so gewählt, dass "0" der Härte eines Materials mit dem Young'schen Modul Null und "100" der Härte eines Materials mit einem unendlich großen Modul entspricht [10].

### 2.1.3 Kegelförmige Eindringkörper

#### Härte nach Shore

Die Prüfkraft wird durch eine Feder mit definierter Kennlinie über den Eindringkörper, welcher im Falle der Shore A - Härte als Kegelstumpf und im Falle der Shore D - Härte als Kegelstumpf mit Kugelkappe ausgeführt ist, auf den Prüfkörper aufgebracht. Als Maß für die Härte dient die Eindringtiefe, wobei die Shore - Härte als Differenz zwischen dem Zahlenwert 100 und der durch den Skalenwert 0.025 mm dividierten Eindringtiefe in mm unter Wirkung der Prüfkraft definiert ist [11]. Shore A wird für weiche Elastomere und sehr weiche Thermoplaste angewendet, Shore D für harte Elastomere und normalweiche Thermoplaste. Ein Vorteil der Verfahren nach Shore ist die Möglichkeit des mobilen Einsatzes, da oftmals Handgeräte zur Anwendung kommen.

#### Barcolhärte

Speziell zur Prüfung von faserverstärkten Duroplasten und harten Thermoplasten eignet sich die Barcol-Härte [12]. Das Barcol-Prüfgerät ist als ausschließliches Handgerät sowohl für den Labor- als auch für den mobilen Einsatz konzipiert. Durch eine Feder wird die Prüfkraft auf den Eindringkörper aufgebracht. Dieser ist ein Kegelstumpf aus gehärtetem Stahl. Aus der durch eine Messuhr ermittelten Eindringtiefe unter Last lässt sich die Barcolhärte nach Gl. 7 berechnen.

$$\text{Barcolhärte} = 100 - h / 0.0076 \text{ mm} \quad (7)$$

h ...Eindringtiefe unter Last in mm

### 2.1.4 Pyramidenförmige Eindringkörper

#### Vickershärte

Das aus der Metallprüfung bekannte Vickersverfahren kann auch für Kunststoffe angewandt werden. Als Eindringkörper dient eine Diamantpyramide mit quadratischer Grundfläche und einem Winkel von 136° zwischen den gegenüberliegenden Flächen. Die Prüfkraft muss den jeweiligen geometrischen und morphologischen Gegebenheiten angepasst werden, in der Regel wird mit

Kräften  $\leq 5$  N geprüft. Als Messgröße wird die Länge der Eindruckdiagonalen bestimmt und die mittlere Eindruckdiagonale errechnet, welche für die Berechnung der Vickershärte HV entsprechend Gl. 8 herangezogen wird. Die Diagonalen werden normalerweise lichtmikroskopisch nach Entlastung vermessen, es gibt jedoch auch die Möglichkeit, diese unter Last zu bestimmen [13]. Hierbei werden durch den Diamanteindringkörper hindurch die Prüfkörperoberfläche und damit die Eindruckdiagonalen beobachtet, wodurch beispielsweise auch Aussagen zum Kriechverhalten quasi in Echtzeit getroffen werden können.

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{1.8544 F}{d^2} \quad (8)$$

HV...Vickershärte in N/mm<sup>2</sup>; F...Prüfkraft in N; A...Eindruckoberfläche in mm<sup>2</sup>; d...Mittelwert der Eindruckdiagonalen in mm

Das Vickersverfahren ist für Kunststoffe nicht genormt, hat aber besondere Bedeutung als Mikro- und Kleinlastverfahren erlangt.

### Knoop-Härte

Das Verfahren nach Knoop ähnelt prinzipiell dem Vickers-Verfahren, weist jedoch zwei grundlegende Unterschiede auf. Zum einen wird eine stark anisotrope 4-seitige Pyramide mit einem Diagonalenverhältnis von 7.114 : 1 als Eindringkörper verwendet, zum anderen wird die Knoop-Härte HK mit Hilfe der Projektionsfläche des Eindruckes berechnet, im Gegensatz zur Vickershärte, bei welcher zur Berechnung die Eindruckoberfläche herangezogen wird. Die Berechnung von HK erfolgt unter Verwendung der großen Eindruckdiagonale (Gl. 9).

$$HK = \frac{F}{A} = \frac{14.23 F}{l^2} \quad (9)$$

HK...Knoop-Härte in N/mm<sup>2</sup>; F...Prüfkraft in N; A...projizierte Eindruckoberfläche in mm<sup>2</sup>; l...große Eindruckdiagonale in mm

Da die Eindringtiefe nur etwa 1/30 der langen Diagonalen beträgt, ist das Verfahren besonders zur Prüfung sehr dünner Prüfkörper oder dünner Schichten geeignet. Zu beachten ist, dass die Prüffläche aufgrund der Eindringkörpergeometrie extrem eben sein muss.

Die Knoop-Härte eignet sich besonders zum Nachweis von Werkstoffanisotropien, indem die Richtungsabhängigkeit des ermittelten Härtewertes betrachtet wird. Den Einfluss von Orientierungen auf die Eindruckgeometrie zeigt Bild 3 in schematischer Form, wobei der Unterschied zwischen Knoop- und Vickersverfahren deutlich wird. In orientierten Werkstoffen ist der Vickerseindruck nicht mehr symmetrisch, sondern anisotrop. Die entstehende große Diagonale liegt senkrecht, die kleine parallel zur Orientierungsrichtung. Diese Anisotropie bildet sich erst nach Entlastung heraus, da die Spannungen unter dem Eindringkörper in Orientierungsrichtung größer als senkrecht dazu sind und demzufolge diese Richtung stärker zurückfedert. Somit werden in Orientierungsrichtung höhere Härtewerte als senkrecht dazu ermittelt. Bei der unsymmetrischen Knooppyramide liegen andere Verhältnisse vor, da das Dehnungsfeld unter dem Indenter nicht mehr symmetrisch ist, sondern in Richtung der kleinen Hauptachse größere Dehnungen auftreten [14]. Liegt die große

Hauptachse parallel zur Orientierung, verläuft die maximale Dehnung senkrecht zur Vorzugsrichtung der Molekülketten, was zu einem vergrößerten Eindruck, also niedrigeren Härtewerten führt. Ist die große Hauptachse senkrecht zur Vorzugsrichtung der Molekülketten orientiert, tritt die maximale Dehnung parallel zur Molekülorientierung auf, woraus ein verkleinerter Eindruck folgt. Aufgrund dieser Verhältnisse reagiert die Knoop-Härte empfindlicher auf Werkstoffanisotropien als die Vickershärte.

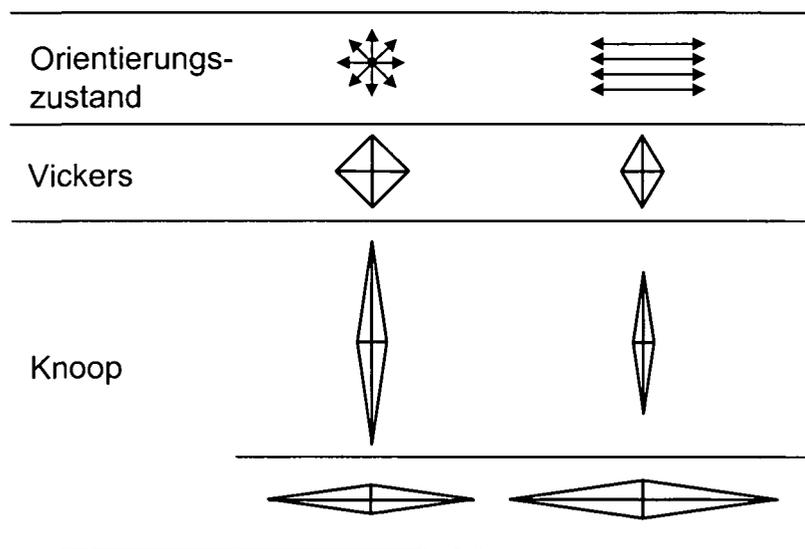


Bild 3: Einfluss von Orientierungen auf die Eindruckgeometrie bei Vickers- und Knoophärteprüfungen

Für den Fall des idealen Verhältnisses von langer zu kurzer Eindruckdiagonale von 7.114 ist die Berechnung des E-Moduls unter Nutzung des Zusammenhangs in Gleichung 10 möglich ist [15,16].

$$\frac{d}{l} = a - \frac{b \cdot HK}{E} \quad (10)$$

l ...lange Eindruckdiagonale; d ...kurze Eindruckdiagonale; E ...Young'scher Modul in GPa; a, b ...Konstanten (für Polymere a = 0.148 und b = 0.473)

### 2.1.5 Vergleichbarkeit von Härtezahlen

Wie anhand der genannten Beispiele gezeigt wurde, unterscheiden sich Härtemessverfahren für Kunststoffe, sowohl hinsichtlich der verwendeten Eindringkörper, Prüflasten, Vorlasten und Prüfzeiten als auch hinsichtlich der Bestimmung der Eindruckgrößen (unter Last oder nach Entlastung). Wie bei metallischen Werkstoffen stellt sich auch bei Kunststoffen die Frage nach einer möglichen Vergleichbarkeit bzw. Umrechenbarkeit der mit unterschiedlichen Prüfverfahren ermittelten Härtewerte.

Aufgrund des viskoelastischen Materialverhaltens der Kunststoffe können zwei durch verschiedene Verfahren ermittelte Härtewerte nach [17] nur dann ineinander umgerechnet werden, wenn gilt:

- Die Härtewerte müssen beide entweder unter Last oder nach Entlastung bestimmt werden.
- Für die Eindringkörper sollten die gleichen Eindringtiefe-Last-Funktionen gelten.
- Die Beanspruchungszeiten müssen etwa gleich sein.

Anstelle gleicher Eindringtiefe-Last-Funktionen können auch ähnliche Eindringtiefen-Flächen-Funktionen für eine Umrechenbarkeit ausreichend sein.

Prinzipiell ist es möglich, Härteprüfverfahren rein phänomenologisch zu vergleichen.

Zwei Beispiele etablierter Umrechnungsmethoden seien im Folgenden aufgeführt. So besteht zwischen der Kugeldruckhärte und der  $\alpha$ -Rockwellhärte eine Beziehung entsprechend Gl. 11 [9,17,18].

$$\alpha HR = 150 - \frac{2917}{H^{0.813}} \quad (11a)$$

oder anders ausgedrückt

$$H = \frac{18279}{(150 - \alpha HR)^{1.23}} \quad (11b)$$

Shore A und Shore D stehen miteinander wie folgt im Zusammenhang [18,19]:

$$\text{Shore A} = 116.1 - \frac{1409}{\text{Shore D} + 12.2} \quad (12a)$$

oder entsprechend

$$\text{Shore D} = \frac{1409}{116.1 + \text{Shore A}} - 12.2 \quad (12b)$$

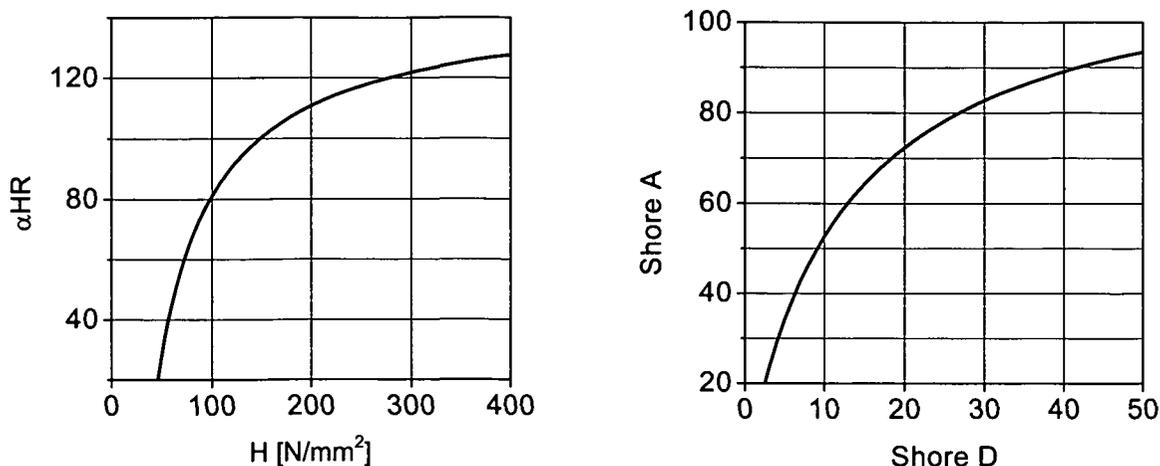


Bild 4: Darstellung der Zusammenhänge zwischen Kugeldruckhärte  $H$  und  $\alpha$ -Rockwell  $\alpha HR$  bzw. Shore A und Shore D entsprechend den Gl. 11 [17] und 12 [19]

Die in den Gleichungen 11 und 12 aufgeführten Zusammenhänge werden in Bild 4 graphisch dargestellt.

## 2.2 Instrumentierte Eindringprüfung

### 2.2.1 Allgemeines

Die in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten konventionellen Härteprüfverfahren haben den Nachteil, dass sie oftmals nur auf bestimmte Werkstoffgruppen oder auch Anwendungsfälle beschränkt sind. Ein werkstoff- und lastbereichsübergreifendes Härteprüfverfahren stellt der sogenannte instrumentierte Eindringversuch dar. Dieser ist für metallische Werkstoffe genormt [20], wird aber auch schon seit vielen Jahren im Bereich der Kunststoffprüfung angewendet [2].

Das Prinzip des instrumentierten Eindringversuches beruht auf der Messung der aufbrachten Kraft und der jeweils resultierenden Eindringtiefe während des gesamten Prüfvorganges, wodurch sogenannte Kraft-Eindringtiefe-Kurven erhalten werden (Bild 5). Die Prüfung kann kraft- oder eindringtiefe gesteuert [20], aber auch mit konstanter Eindringdehnrate  $(dh/dt)/h$  [21,22] erfolgen. Als Eindringkörper werden vierseitige Pyramiden nach Vickers oder Knoop, dreiseitige Pyramiden nach Berkovich oder sogenannte Würfecken, kegelförmige Spitzen oder auch speziell abgerundete Eindringkörper eingesetzt.

Mit dem instrumentierten Eindringversuch können Härtewerte, der E-Modul, Verfestigungsexponenten und viskoelastische Eigenschaften bestimmt werden. Darüber hinaus kann die Bruchzähigkeit spröder Werkstoffe und der Einfluss von Eigenspannungen im Vollmaterial oder dünnen Schichten oder das elastische Verhalten (Federkonstante) von miniaturisierten Bauteilen ermittelt werden. Der Nachweis von Orientierungen ist ebenfalls möglich.

Durch die Fortschritte in der Messtechnik konnte der Bereich des instrumentierten Eindringversuches bis in den Bereich kleinster Prüfkräfte und Eindringtiefen, den sogenannten Nanobereich, ausgedehnt werden (Bild 6). Nach ISO 14577, einer Norm für metallische Werkstoffe, ist dieser Bereich durch eine Eindringtiefe  $h \leq 200$  nm definiert. Bild 6 zeigt die in [20] genormten Lastbereiche und den

Zusammenhang zwischen Martenshärte (siehe Abschnitt 2.2.2), Prüfkraft und Eindringtiefe.

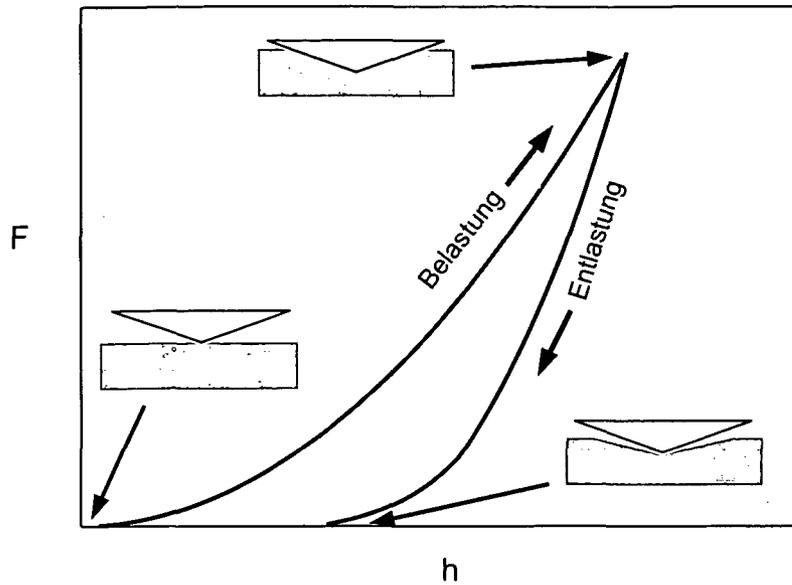


Bild 5: Prinzip der instrumentierten Eindringprüfung

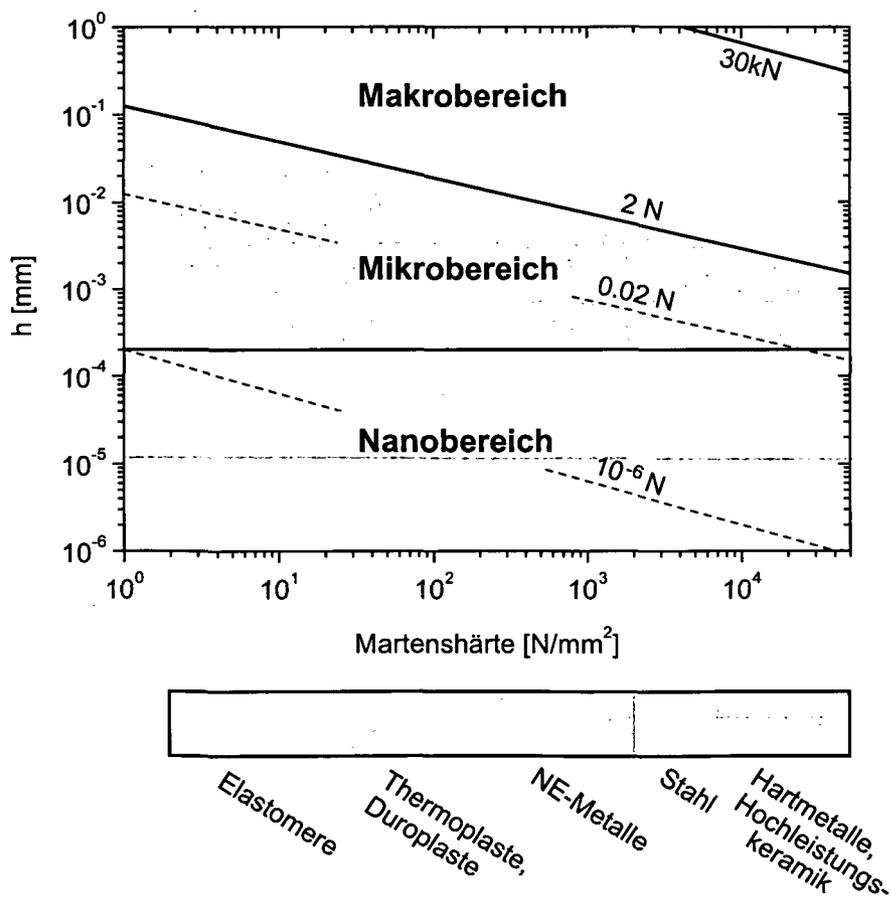


Bild 6: Zusammenhang zwischen Martenshärte (Universalhärte), Eindringtiefe und Prüfkraft [20]

Es existieren verschiedene Ansätze zur Auswertung von Kraft-Eindringtiefe-Kurven, mit dem Ziel, das Werkstoffverhalten exakt zu beschreiben bzw. Kennwerte zu ermitteln. Im Folgenden sollen die am weitesten verbreiteten Methoden der Kurvenauswertung vorgestellt werden.

## 2.2.2 Verfahren zur Auswertung von Kraft-Eindringtiefe-Kurven

### Verfahren nach Oliver und Pharr

Das im Bereich der instrumentierten Eindringprüfung am weitesten verbreitete Verfahren zur Datenanalyse ist der Ansatz nach Oliver und Pharr [23] (Bild 7), welcher sich auch im Standard ISO 14577 [20] wiederfindet. Oliver und Pharr konnten an verschiedenen Werkstoffen zeigen, dass sich die Entlastungskurven selbst im Anfangsstadium nicht wie in [24] beschrieben, linear verhalten, sondern einem Potenzgesetz entsprechen. Dies bedeutet, dass sich während des Entlastens die Kontaktfläche und damit auch die Kontaktsteifigkeit  $dF/dh$  kontinuierlich ändert, somit also die Sneddon'sche Theorie [25] der Entlastung eines flachen Stempels den Vorgang nicht genügend adäquat widerspiegelt [23].

Es lässt sich eine sogenannte Eindringhärte als Quotient aus maximal wirkender Prüfkraft  $F_{\max}$  und der projizierten Kontaktfläche  $A_p$  zwischen dem Eindringkörper und dem Prüfkörper, die ein Maß für den Widerstand gegenüber bleibender Verformung darstellt, ermitteln (Gl. 13) [20,23].

$$H = \frac{F_{\max}}{A_p} \quad (13)$$

Die projizierte Kontaktfläche  $A_p$  ist eine Funktion der Kontakttiefe  $h_c$  (Gl. 14) und setzt die genaue Kenntnis der Indenterflächenfunktion voraus (siehe Abschnitt 2.2.5).

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon(h_{\max} - h_r) \quad (14)$$

$h_r$  ... Schnittpunkt der Tangente an die Kurve der Prüfkraftrücknahme im Punkt  $F_{\max}$  mit der Eindringtiefenachse;  $\varepsilon$ ...Konstante, abhängig von der Geometrie des verwendeten Eindringkörpers

Da der Anstieg der Tangente an die Entlastungskurve im Punkt der Maximallast aufgrund der Nichtlinearität des Entlastungsverhaltens von der Anzahl der verwendeten Messpunkte abhängt, schlagen Oliver und Pharr einen Kurvenfit der Form

$$F = K(h - h_r)^m \quad (15)$$

$h$ ...Eindringtiefe;  $K$ ,  $m$ ... Konstanten  
vor.

Aus Kontaktsteifigkeit und Indenterflächenfunktion lässt sich ein reduzierter Modul  $E_r$  berechnen (Gl. 16), aus dem ein elastischer Eindringmodul  $E_{IT}$  ermittelt werden kann (Gl. 17), der mit dem Elastizitätsmodul des Prüfkörperwerkstoffes vergleichbar ist.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2\sqrt{A_p}} \quad (16)$$

S...Kontaktsteifigkeit dF / dh

$$E_{IT} = \frac{1 - \nu_s^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (17)$$

$\nu_s, \nu_i$ ...Poissonzahl von Probe und Eindringkörper;  $E_i$ ...Elastizitätsmodul des Eindringkörpers

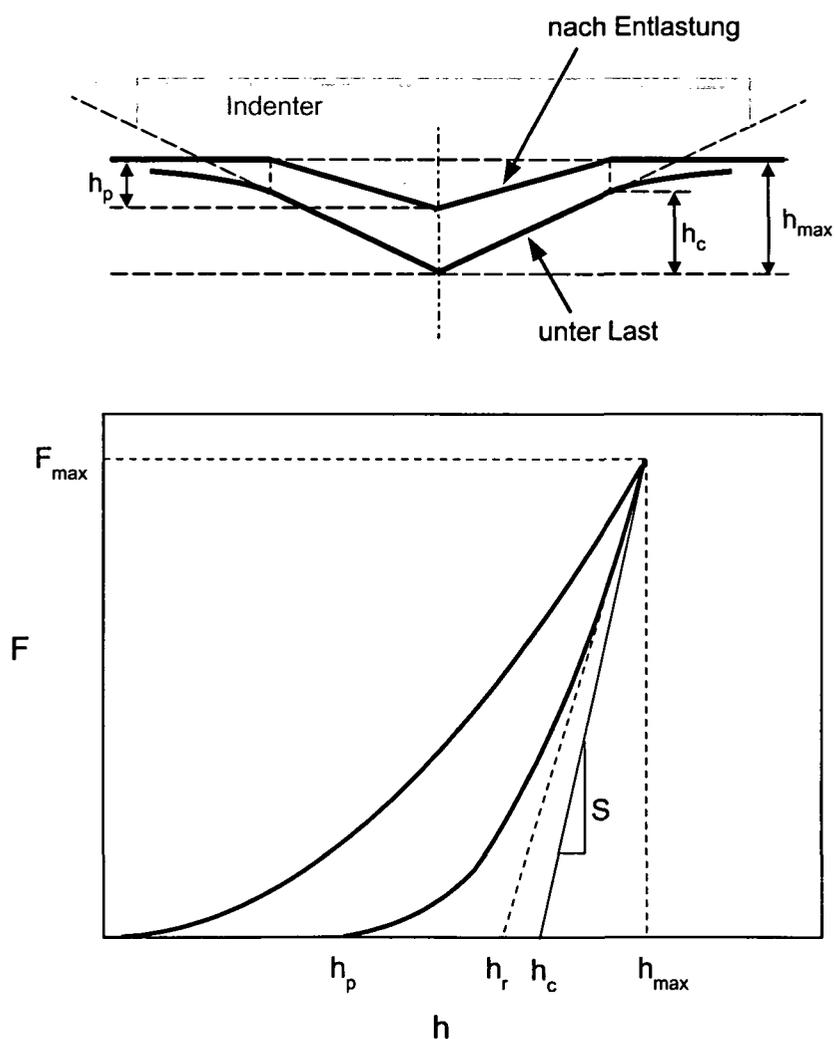


Bild 7: Darstellung der Kenngrößen beim Eindringversuch und deren Ableitung aus dem Kraft-Eindringtiefe-Diagramm nach [23]

Da die Querkontraktionszahl des zu prüfenden Werkstoffes  $\nu_s$  bzw. der zu prüfenden Oberfläche meist nicht genau bekannt ist, muss der durch eine falsch angenommene

Querkontraktionszahl verursachte Fehler für den nach Gleichung 17 ermittelten Eindringmodul  $E_{IT}$  berücksichtigt werden. Der Fehler lässt sich durch partielle Differentiation von Gl. 17 berechnen (Gl. 18). Die Ergebnisse sind in Bezug auf die in dieser Arbeit für die PP-Werkstoffe vorzugsweise eingesetzte Querkontraktionszahl von 0.38 in Bild 8 dargestellt.

$$\frac{\delta E_{IT}}{E_{IT}} = \frac{2\nu}{(1-\nu^2)} \delta\nu \quad (18)$$

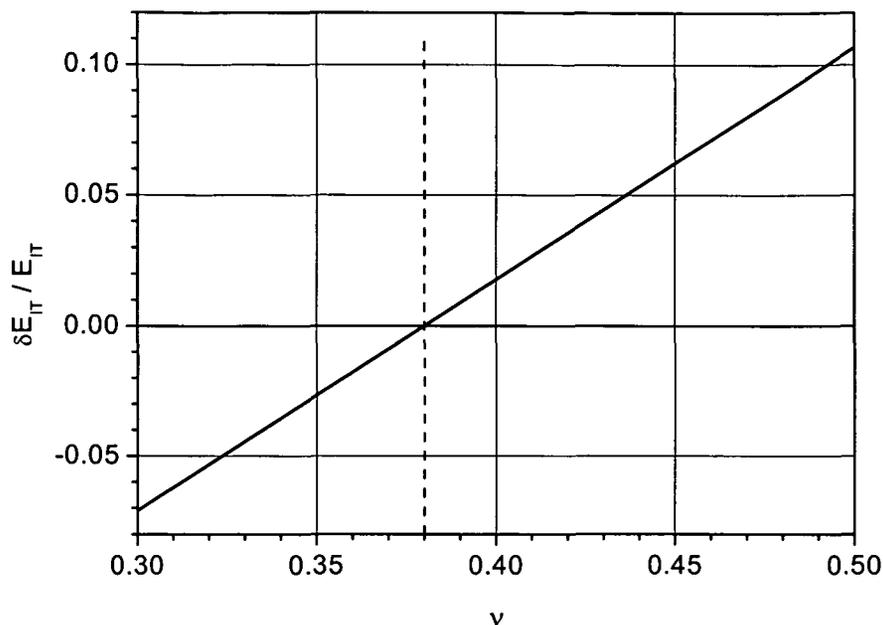


Bild 8: Einfluss einer angenommenen Querkontraktionszahl auf die Berechnung des Eindringmoduls nach Gl. 18; Bezug auf den mit  $\nu = 0.38$  berechneten Eindringmodul.

In [26] wird die Kontaktsteifigkeit (siehe Gl. 16)  $S = 2EA^{1/2} / \pi^{1/2}$  um einen Faktor  $\gamma$  erweitert. Für einen Eindringkörper nach Berkovich ergibt sich bei einem Öffnungswinkel des Eindringkörpers von  $70.32^\circ$ :

$$\gamma = \pi \frac{\pi/4 + 0.15483073 \cot \phi \frac{(1-2\nu)}{4(1-\nu)}}{\left( \pi/2 - 0.83119312 \cot \phi \frac{(1-2\nu)}{4(1-\nu)} \right)^2} \quad (19)$$

Für einen Würfeckenindenter mit  $\phi = 42.28^\circ$  ist

$$\gamma = 1 + \frac{(1-2\nu)}{4(1-\nu) \tan \phi} \quad (20)$$

### Methode der Eindringarbeit

Der Eindringarbeitsansatz geht auf Stillwell und Tabor zurück [27,28], die zeigten, dass die konventionell ermittelte Härte, der Quotient aus aufgebrauchter Kraft und projizierter Fläche des bleibenden Eindrucks, gleich dem Quotienten aus plastischer Arbeit und dem plastisch deformierten Volumen ist.

Durch Integration der Belastungskurve wird die Gesamteindringarbeit  $W_{\text{total}}$  ermittelt, die Fläche unter der Entlastungskurve gibt den elastischen Anteil der Arbeit (auch elastische Rückverformungsarbeit genannt)  $W_{\text{elast}}$  an, die Differenz aus Gesamteindringarbeit und elastischem Anteil entspricht dem plastischen Anteil  $W_p$  [z.B. 20, 28-30] (Bild 9).

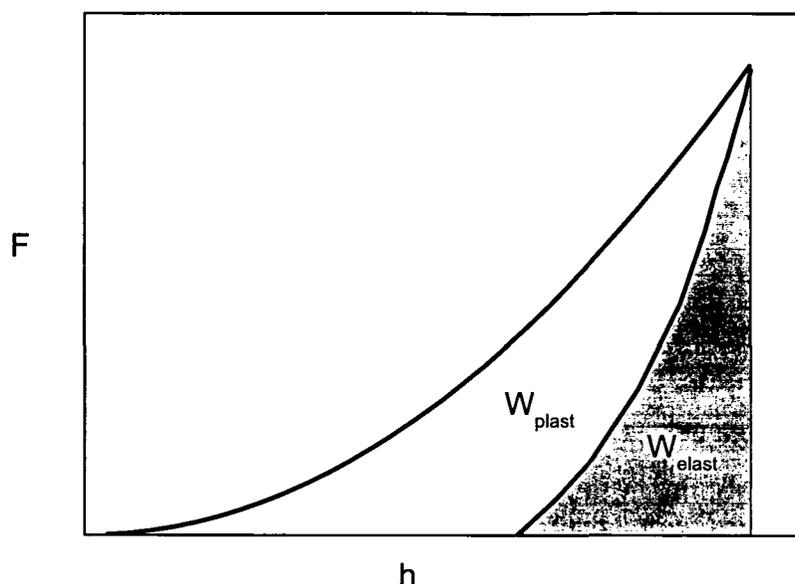


Bild 9: Darstellung von plastischem und elastischem Anteil der Verformungsarbeit

Aus der allgemeinen Definition der Härte  $H = kF / h^2$  folgt mit  $W_{\text{total}} = \int Fdh$  zur Berechnung der Eindringarbeit:

$$W = \frac{Hh_{\text{max}}^3}{3k}, \quad (21)$$

und somit für die Härte

$$H = \frac{kF_{\text{max}}^3}{9W^2}. \quad (22)$$

Aus (21) und (22) folgt, dass die Eindringarbeit durch die maximale Last und die zugehörige Eindringtiefe ausgedrückt werden kann:

$$W = \frac{F_{\text{max}}h_{\text{max}}}{3}. \quad (23)$$

Die Gleichungen 21 bis 23 gelten jedoch nur für Werkstoffe ohne Härtegradienten und für Eindrücke ausreichender Größe.

### Martenshärte

Die Martenshärte (Universalhärte) enthält den plastischen und den elastischen Anteil der Verformung und ist der Quotient aus der Prüfkraft und der aus der Eindringtiefe berechneten Kontaktfläche während der Belastung (Gl. 24). Sie ist in [20] für die Eindringkörper nach Vickers und Berkovich definiert.

$$HM = \frac{F}{A_s(h)} \quad (24)$$

### Darstellung von $h$ über $F^{1/2}$

Liegt ein homogener Werkstoff vor, kann die Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Kraft aufgetragen werden (Bild 10). Dabei zeigen große Bereiche der Kurve eine lineare Abhängigkeit. Unter Verwendung des Anstieges  $m$  dieses linearen Bereiches ergibt sich für die Härte:

$$HM_s = \frac{1}{m^2 A_s(h)/h^2} \quad (25)$$

$A_s(h)/h^2 = 26.44$  für den Berkovich- und  $26.43$  für den Vickers-Eindringkörper [20]

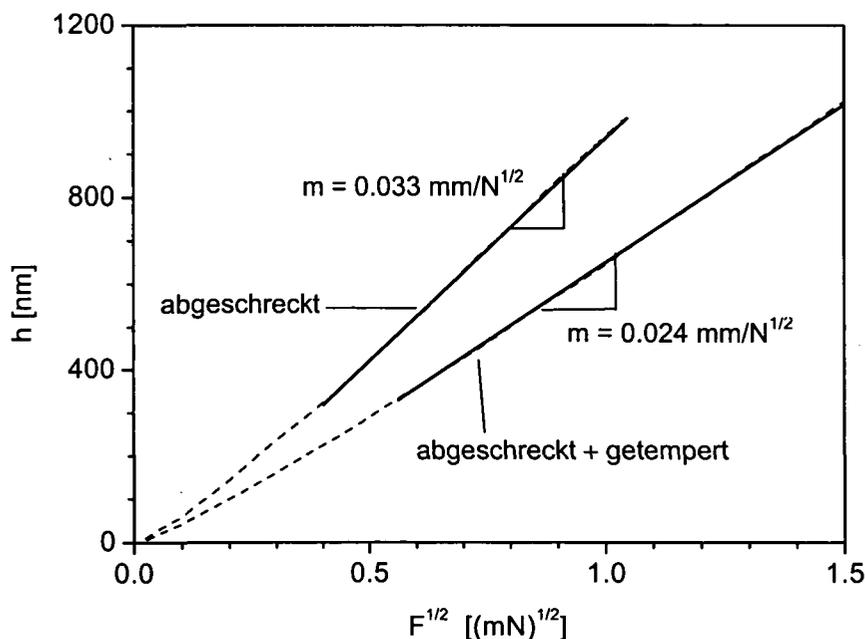


Bild 10: Ermittlung der Martenshärte aus dem Anstieg der linearen Abhängigkeit  $h$  von  $\sqrt{F}$ ; Werkstoff: PP, abgeschreckt und abgeschreckt mit anschließender einstündiger Temperung bei  $140^\circ\text{C}$

In Bild 10 wird die Anwendung des Verfahrens der Darstellung von  $h$  über  $F^{1/2}$  am Beispiel abgeschreckten Polypropylens gezeigt. Der Kurvenverlauf ist in weiten

Bereichen linear. Eine Temperung führt zur Verringerung des Anstieges  $m$ , was einer erhöhten Härte (Gl. 25) entspricht. Für den abgeschreckten Werkstoff wurde eine Härte  $HM_s$  von 34.7 MPa, für den anschließend 60 min bei 140 °C getemperten Zustand eine Härte von 65.7 MPa ermittelt.

### Darstellung von $F$ über $h^2$

Auf dem Gebiet der Nanoeindringprüfung wird anstelle der nicht so weit verbreiteten Darstellung  $h = f(F^{1/2})$  in den letzten Jahren vermehrt die Auftragung von  $F = f(h^2)$  gewählt [31,32], die jedoch adäquat ist. Aus diesen Abhängigkeiten (Gl. 26 und 27) werden meist keine Kennwerte ermittelt, sondern bevorzugt Kurvenverläufe diskutiert.

$$F = k_m h^2 \quad (26)$$

$$k_m = E \left( \phi_m \sqrt{E/H} + \psi_m \sqrt{H/E} \right)^2 \quad (27)$$

Für einen Berkovich-Indenter gilt hierbei zum Beispiel  $\phi_m = 0.194$  und  $\psi_m = 0.93$  [29]. Wenn weder  $E$  noch  $H$  näherungsweise bekannt sind, sind nur die jeweiligen Verhältnisse ermittelbar. Bei sehr kleinen Eindringtiefen ( $h < 20$  nm) kommt es aufgrund von Spitzenfehlern und von Oberflächeneffekten zu gröberen Abweichungen [32].

### Darstellung $F/h$ über $h$ (Härtezahl $L_2VH$ )

Bei doppeltlogarithmischer Auftragung der Kraft über die Eindringtiefe ergibt sich für härte- und modulhomogene Werkstoffe eine Gerade mit einem Anstieg  $n$  von etwa 2. Dieser Anstieg wird als Meyer-Exponent bezeichnet. Wenn  $n = 2$  ist, kann die Kraft  $F$  als quadratische Funktion der Eindringtiefe in Form zweier additiver Teillasten dargestellt werden (Gl. 28) [2].

$$F(h) = L_1 + L_2 = a_1 h + a_2 h^2 \quad (28)$$

Die Teillast  $L_1 = a_1 h$  wird durch die Oberflächenenergie der vergrößerten Eindruckoberfläche und eventuell auftretender Risse bestimmt, die Teillast  $L_2$  wird für die elastische und plastische Verformungsarbeit zur Eindruckerzeugung aufgewendet. Der Materialparameter  $a_1$  kann durch Extrapolation der sich in der Darstellung von  $F(h)/h$  über  $h$  ergebenden Gerade ermittelt werden (Gl. 29, siehe Bild 11) [2].

$$a_1 = \left. \frac{L}{h} \right|_{h \rightarrow \infty} \quad (29)$$

Der Anstieg der Geraden  $F(h)/h = f(h)$  liefert den Parameter  $a_2$ , mit dessen Hilfe sich die Lastunabhängige Vickershärte  $L_2VH$  berechnen lässt (Gl. 30).

$$L_2VH = 0.03784 a_2 \quad (30)$$

Für eine dreiseitige Pyramide nach Berkovich ändert sich die Konstante zu 0.0407. Bei Verwendung eines Berkovich-Diamanten muss sich die Bezeichnung der Härtezahl ändern.

Bild 11 zeigt die Anwendung der Methode anhand von abgeschrecktem und von abgeschrecktem und anschließend getempertem PP. Während eine Temperung im angeführten Beispiel praktisch keine Auswirkungen auf den Parameter  $a_1$  hat, nimmt der Parameter  $a_2$ , und somit die Lastunabhängige Härtezahl, durch das Tempern deutlich zu.

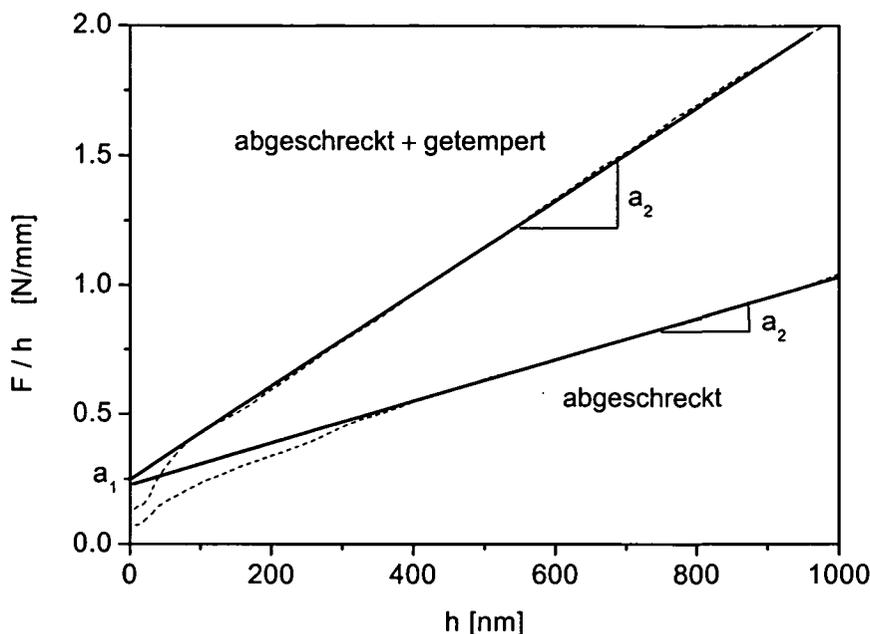


Bild 11: Darstellung von  $F/h$  über  $h$  und Ermittlung der Parameter  $a_1$  und  $a_2$ ;  
Werkstoff: PP, abgeschreckt und abgeschreckt mit anschließender einstündiger Temperung bei  $140^\circ\text{C}$

In [33] wurde festgestellt, dass auch die Entlastungskurven einem linearen Gesetz der Form  $F/h = a_1 + a_2h$  gehorchen. Die Autoren konnten zeigen, dass bei Anwendung dieses funktionellen Zusammenhanges statistisch bessere Ergebnisse für die Kurvenanpassung erzielt werden als bei Verwendung der Gleichungen 13 - 15.

#### Anstiegsmethode nach Oliver

Oliver [34] schlägt eine Härte-Definition anhand der Anstiege der Belastungs- und Entlastungskurve  $S_l$  und  $S_u$  vor (Gl. 31), wobei die Anstiege jeweils nur für die oberen 10 % der Kurvenäste ermittelt werden (siehe Bild 12).  $C_0$  ist in Gl. 31 die Konstante für die ideale Indenterflächenfunktion. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass Spitzenfehler und auch Aufwölbungseffekte weniger Einfluss haben [30].

$$H = \frac{1}{C_0 F} \left( \frac{S_u S_l}{2S_u - \varepsilon S_l} \right)^2 \quad (31)$$

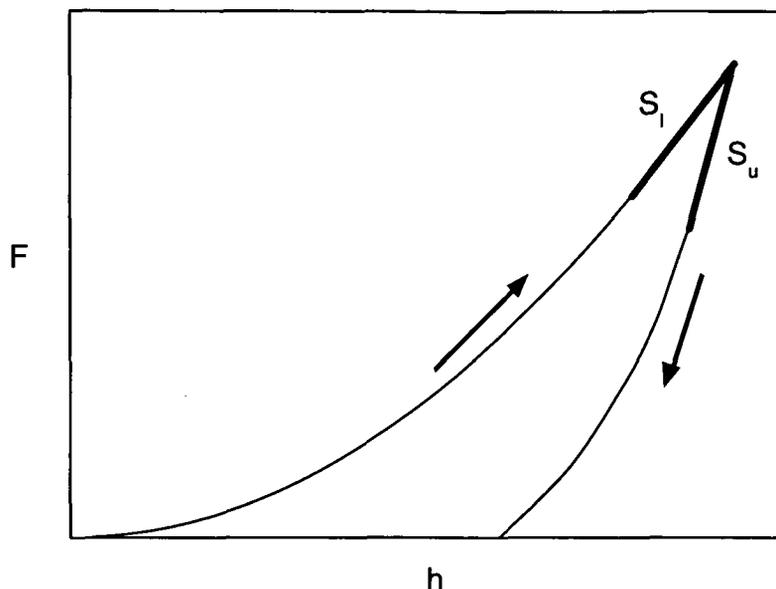


Bild 12: Prinzip der Anstiegsmethode nach Oliver

### 2.2.3 Kontinuierliche Steifigkeitsmessung (Dynamische Eindringprüfung)

Bei der sogenannten kontinuierlichen Steifigkeitsmessung wird dem Eindringvorgang zusätzlich eine geringe Kraft- (oder Weg-)oszillation überlagert (Bild 13) und somit die Kontaktsteifigkeit in jedem Punkt der Eindringkurve bestimmt. Dieses Verfahren ist für sehr kleine Eindringtiefen, für polymere Werkstoffe aufgrund der kleinen Zeitkonstante (i.A. 3 Größenordnungen kleiner als bei der konventionellen Prüfung) und für Gradienten- und Mehrschichtwerkstoffe besonders gut geeignet [35]. Für die Kontaktsteifigkeit  $S$  gilt:

$$S = \left( \frac{1}{\frac{F_{os}}{h(\omega)} \cos \phi - (K_s - m\omega^2)} - K_f^{-1} \right)^{-1}, \quad (32)$$

und für die Dämpfung:

$$\omega C = \frac{F_{os}}{h(\omega)} \sin \phi. \quad (33)$$

$F_{os}$ ...oszillierende Kraft;  $h(\omega)$ ...resultierende Wegoszillation;  $m$ ...Masse des Indenters;  $K_s$ ...Federkonstante der Blattfedern, die den Indenter halten;  $K_f$ ...Steifigkeit des Lastrahmens;  $\phi$ ...Phasenwinkel zwischen Kraft und Weg;  $\omega$ ...Kreisfrequenz der Oszillation

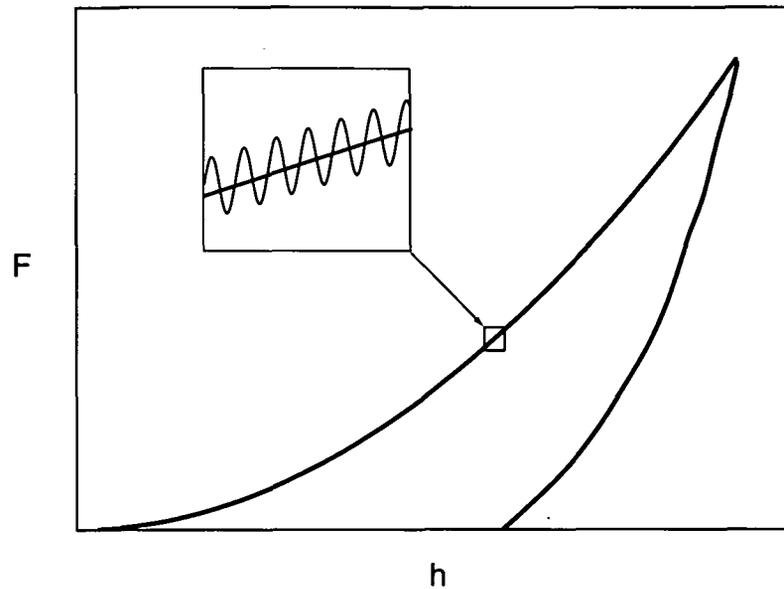


Bild 13: Prinzip der kontinuierlichen Steifigkeitsmessung

Bild 14 zeigt Ergebnisse einer Prüfung mittels der Methode der kontinuierlichen Steifigkeitsmessung (CSM) an gealterten und neuen Videobändern. Die Alterung führt beim Abspielen der Bänder zu starken Zerstörungen der magnetisierbaren Schicht (Bindemittel auf PET/PUR-Basis mit magnetisierbaren Partikeln, Dicke 4 - 5  $\mu\text{m}$ ) an den Magnetköpfen. Wie Bild 14 erkennen lässt, sind Härte und Eindringmodul der gealterten magnetisierbaren Schicht verglichen mit der neuen Schicht deutlich geringer. Die CSM ist geeignet, Härte und Modul der Bänder zu ermitteln, auch wenn relativ große Rauigkeiten vorhanden sind.

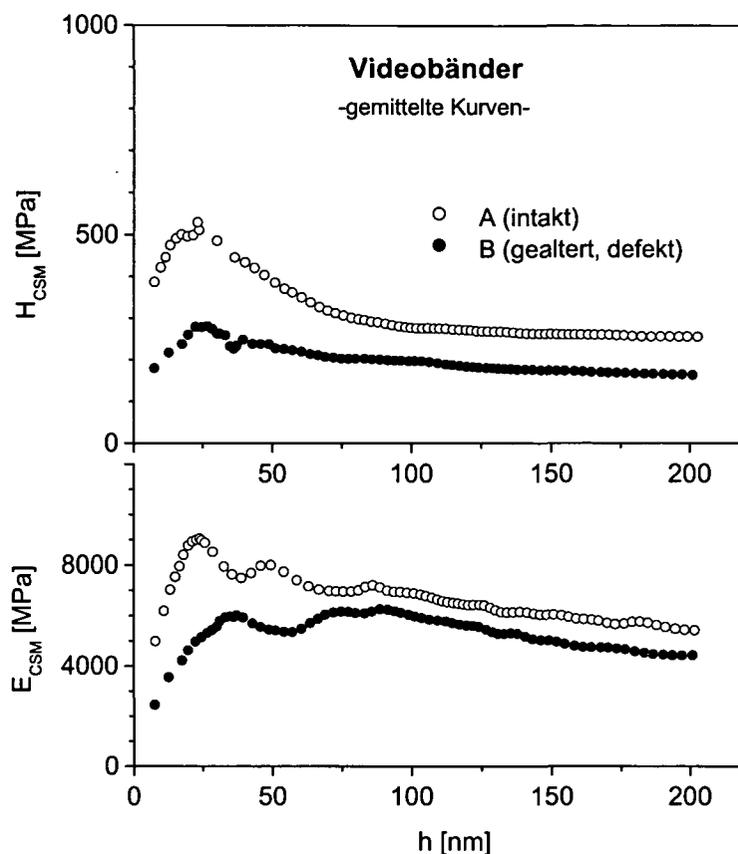


Bild 14: Durch Alterung verursachter Abfall von Härte und Modul der magnetisierbaren Schicht von Videobändern; Kontinuierliche Steifigkeitsmessung,  $f = 40$  Hz

Aus Dämpfung und Steifigkeit kann bei Durchführung der CSM als zusätzliche Kenngröße der mechanische Verlustfaktor  $\tan \delta$  berechnet werden (Gl. 34).

$$\tan \delta = \frac{C\omega}{S} \quad (34)$$

#### 2.2.4 Kriechen und Relaxation

Wird die Prüfkraft konstant gehalten, kann aus der Eindringtiefezunahme eine relative Eindringtiefeänderung  $C_{IT}$  berechnet werden, die ein Maß für das Kriechen darstellt (Bild 15 a) [20].

$$C_{IT} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} 100\% \quad (35)$$

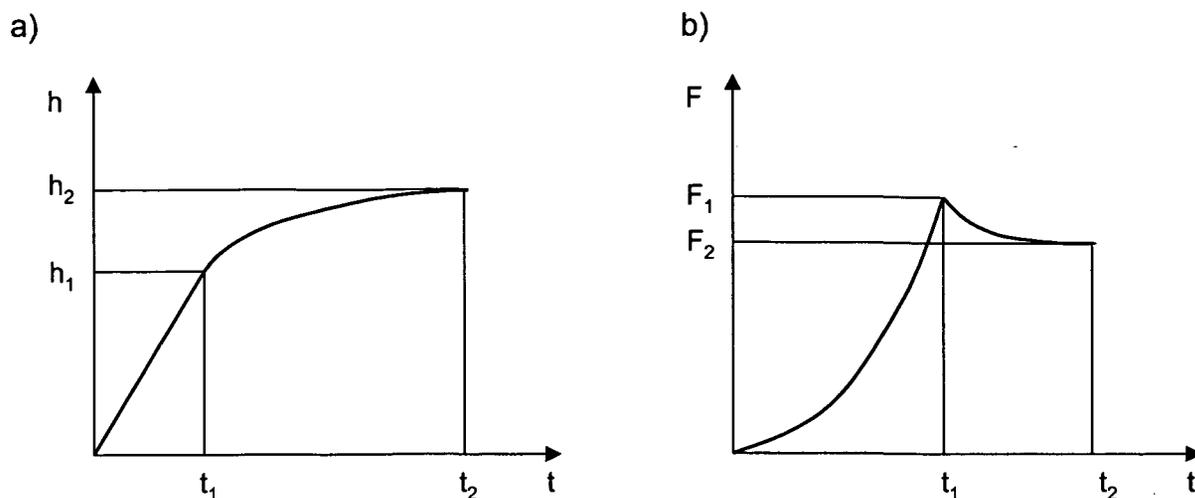


Bild 15: Darstellung des (a) Kriechvorganges und des (b) Relaxationsvorganges beim instrumentierten Eindringversuch [20]

Analog dazu kann bei konstant gehaltener Eindringtiefe als Maß für die Relaxation eine relative Prüfkraftänderung  $R_{IT}$  berechnet werden (Bild 15 b) [20].

$$R_{IT} = \frac{F_1 - F_2}{F_1} 100\% \quad (36)$$

### 2.2.5 Einflussgrößen

Trotz aller Vorteile, die das Verfahren der instrumentierten Eindringprüfung im Vergleich zu den konventionellen Verfahren bietet, ist zu beachten, dass das Ergebnis von einer Vielzahl von Faktoren bestimmt wird, die gerätetechnischer, werkstoffphysikalischer und präparativer Natur sind. Deshalb ist es wichtig, diese Einflussgrößen zu kennen.

#### Gerätenachgiebigkeit

Durch Prüfung von Referenzmaterialien mit bekannter Härte und/oder bekanntem Modul wird auf die Gerätenachgiebigkeit geschlossen. Ein Verfahren ist z.B. in [23] beschrieben. In [36] wird eine einfache iterative Methode unter Verwendung zweier Referenzwerkstoffe vorgestellt, welche die Ermittlung der Gerätenachgiebigkeit und der Indenterflächenfunktion erlaubt. Zur Nachgiebigkeitsbestimmung wird ein Wolframeinkristall W(100), zur Bestimmung der Flächenfunktion Quarzglas empfohlen.

#### Genauigkeit der Kraftmessung

Die Kraftkalibrierung kann durch kalibrierte Gewichtsstücke oder durch elektronische Waagen (Messunsicherheit von 0.1 % der maximalen Prüfkraft oder von 10  $\mu\text{N}$  für den Nanobereich) erfolgen. Die Grenzabweichungen sollten nicht mehr als  $\pm 1\%$  betragen. Eine andere Möglichkeit besteht in der Biegung von (Mikro-)Balken aus Silizium, bei denen aufgrund der bekannten elastischen Konstanten auf die jeweilige Kraft geschlossen werden kann [36].

### Genauigkeit der Wegmessung

Die Auflösung des Wegmesssystems muss für den Makrobereich  $\leq 0.1 \mu\text{m}$ , für den Mikrobereich  $\leq 10 \text{ nm}$  und für den Nanobereich  $\leq 1 \text{ nm}$  betragen. Als Grenzabweichung wird  $\pm 1 \%$  angegeben, für den Nanobereich  $2 \text{ nm}$ , wobei auch hier  $\pm 1 \%$  dringend empfohlen werden [20].

### Nullpunktbestimmung

Die exakte Nullpunktbestimmung kann zum einen über den Anstieg der Kraft bzw. der Kontaktsteifigkeit beim Übergang Luft / Prüfkörperoberfläche (Kraft am Berührungspunkt  $\leq 10^{-4} F_{\text{max}}$ ) und zum anderen eine Extrapolation an die ersten  $10 \%$  der Kraft-Eindringtiefe-Kurve erfolgen [20].

Gerade bei Kunststoffen ist die Bestimmung des Nullpunktes oftmals schwierig. Sollen sehr weiche Oberflächen mit sehr geringer Eindringtiefe geprüft werden, kommt es zu Problemen, da sich der Eindringkörper langsam nähern muss und somit durch das Fließen des Werkstoffes unter dem Indenter praktisch kein Steifigkeitsunterschied zur Bewegung in Luft zu beobachten ist. Dieses Problem kann prinzipiell durch eine hohe Annäherungsgeschwindigkeit gelöst werden, was bei größeren Eindringtiefen auch praktikabel ist, bei sehr geringen jedoch an messtechnische Grenzen stößt, da das verwendete Prüfgerät nach Detektieren der Oberfläche nicht schnell genug auf Prüfgeschwindigkeit umschaltet.

### Reale Spitzengeometrie

Die nicht ideale Spitzengeometrie stellt eines der Hauptprobleme von Eindringprüfungen im Nanobereich dar. Deshalb ist es nötig, die realen Flächenfunktionen der Eindringkörper zu bestimmen. Dies kann direkt oder indirekt geschehen. Die direkte Bestimmung erfolgt mit einem Kraftmikroskop, welches exakt längenkalibriert sein muss, im Idealfall mit Anschluss an entsprechende Längennormale. In [37] wird ein AFM beschrieben, welches in allen drei Koordinatenachsen mit Laserinterferometern gekoppelt ist.

Ein indirektes Verfahren beruht auf Eindringprüfungen mit verschiedenen Eindringtiefen in Referenzmaterialien [20]. Das Ergebnis einer Eindringkörperkalibrierung durch Eindrücke in den Referenzwerkstoff Quarzglas für einen Berkovich-Indenter zeigt Bild 16.

Für einen als Verrundung (Spitzenradius  $\Delta r$ ) idealisierten Spitzenfehler lässt sich der Fehler für die Martenshärte entsprechend Tabelle 1 berechnen. Der nach [38] berechnete Einfluss einer Spitzenverrundung ist in Bild 17 dargestellt. Generell muss jedoch beachtet werden, dass bei einer im Vergleich zur Eindringtiefe großen Spitzenverrundung andere kontaktmechanische Voraussetzungen vorliegen, als für pyramidenförmige Eindringkörper. Es findet ein Übergang von mehr oder weniger starkem kugelförmigen zu pyramidenförmigen Kontakt statt. Dieser Effekt kann sich für verschiedene Werkstoffe unterschiedlich stark auswirken.

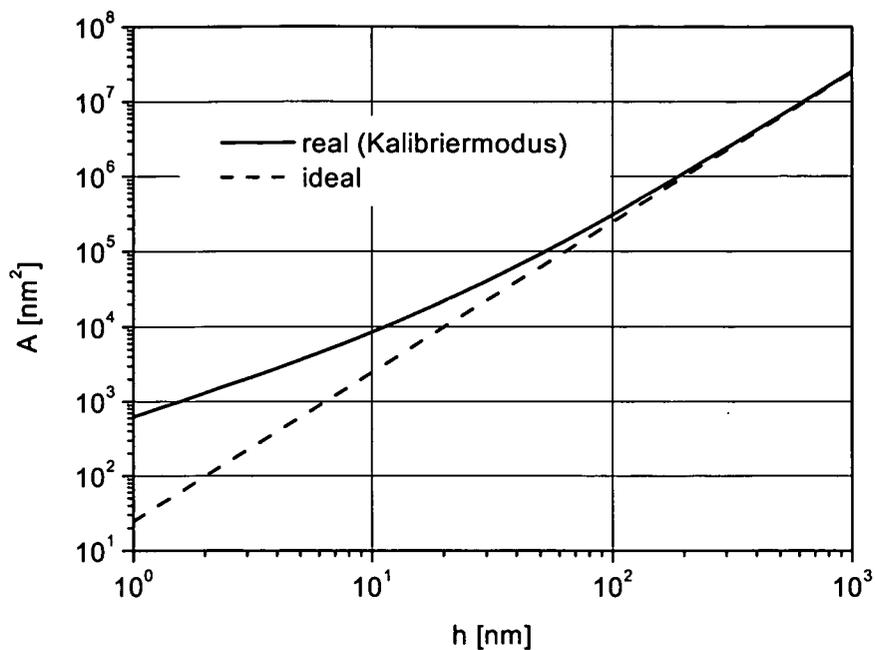


Bild 16: Durch Kalibrierung ermittelte Eindruckoberfläche-Eindringtiefen-Funktion im Vergleich zur idealen Funktion

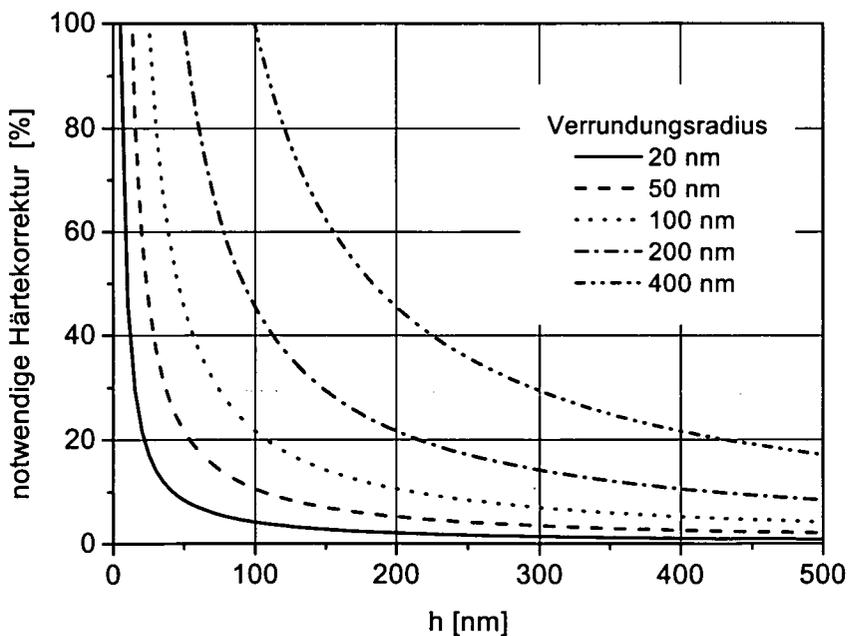


Bild 17: Notwendige Härtekorrekturen in Abhängigkeit von der Eindringtiefe für verschiedene Verrundungsradien von Berkovichpyramiden

Tabelle 1: Auswirkung verschiedener Messabweichungen auf den Fehler der Martenshärte  $\Delta HM / HM$  [38,39]

	Größe	$\Delta HM / HM$
Messabweichung des Kraftmesssystems	$\Delta F$	$\Delta F / F$
Messabweichung des Wegmesssystems	$\Delta h$	$-2\Delta h / h$
Abweichung bei der Nullpunktbestimmung	$\Delta h_0$	$2\Delta h_0 / h$
Spitzenverrundung	$\Delta r$	Vickers: $-(0.1111 \Delta r/h + 0.0256 (\Delta r/h)^2)$ Berkovich: $-(0.2062 \Delta r/h + 0.0106 (\Delta r/h)^2)$
Gerätenachgiebigkeit	$\Delta h_m$	$2\Delta h_m / h$

### Temperatur

Der Einfluss der Temperatur äußert sich auf zweierlei Weise, zum einen tritt immer eine mehr oder weniger starke thermische Drift der Prüfapparatur auf, deren Auswirkungen bei kleinen Eindringtiefen nicht zu vernachlässigen sind, zum anderen sind die Eigenschaften der Kunststoffe oftmals auch im Bereich der Raumtemperatur stark temperaturabhängig.

Die Korrektur der thermischen Drift des Gerätes erfolgt mit Hilfe von Haltesegmenten während des Prüfzyklus. Diese sind zu Beginn des Prüfzyklus oder bei 90 % Entlastung durchzuführen, wobei zu beachten ist, dass die ersten 10 - 20 s des Haltesegmentes nicht zur Analyse verwendet werden sollen, da diese von zeitabhängigen Effekten beeinflusst sein können [36].

Den Einfluss einer um 3.7 K erhöhten Prüftemperatur auf die Ergebnisse des instrumentierten Eindringversuches an einem abgeschreckten Polypropylen zeigt Bild 18. Durch das Ergebnis wird verdeutlicht, dass reproduzierbare Messergebnisse nur bei konstanten Umgebungsbedingungen ermittelt werden können.

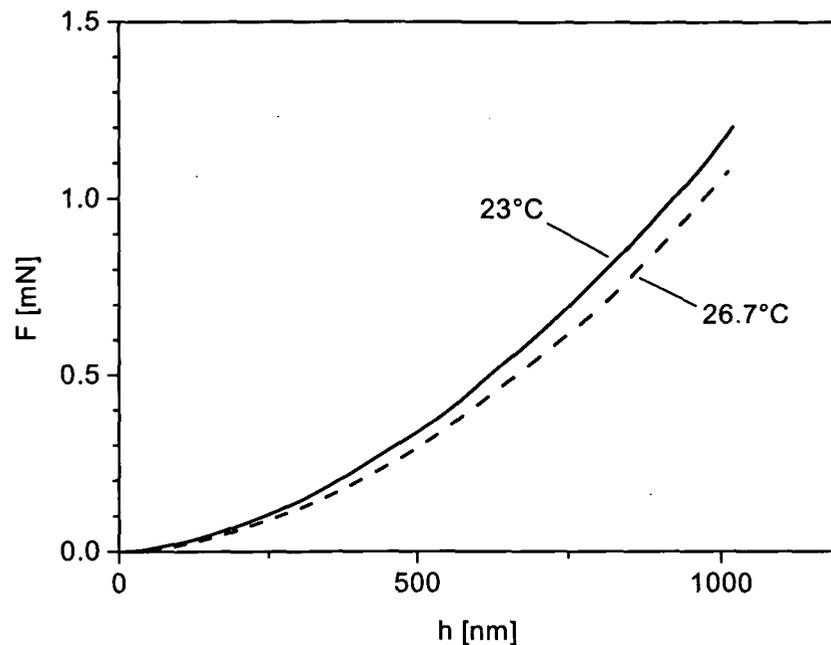


Bild 18: Einfluss der Prüftemperatur auf die Belastungskurve im instrumentierten Eindringversuch; Werkstoff: PP, abgeschreckt

### Geschwindigkeit

Bei stark zeitabhängigem Materialverhalten ist zusätzlich der Einfluss der Prüfgeschwindigkeit zu berücksichtigen. Mit zunehmender Prüfgeschwindigkeit nimmt die ermittelte Härte zu (Bild 19), somit sind nur bei Verwendung gleicher Prüfgeschwindigkeit ermittelte Ergebnisse vergleichbar.

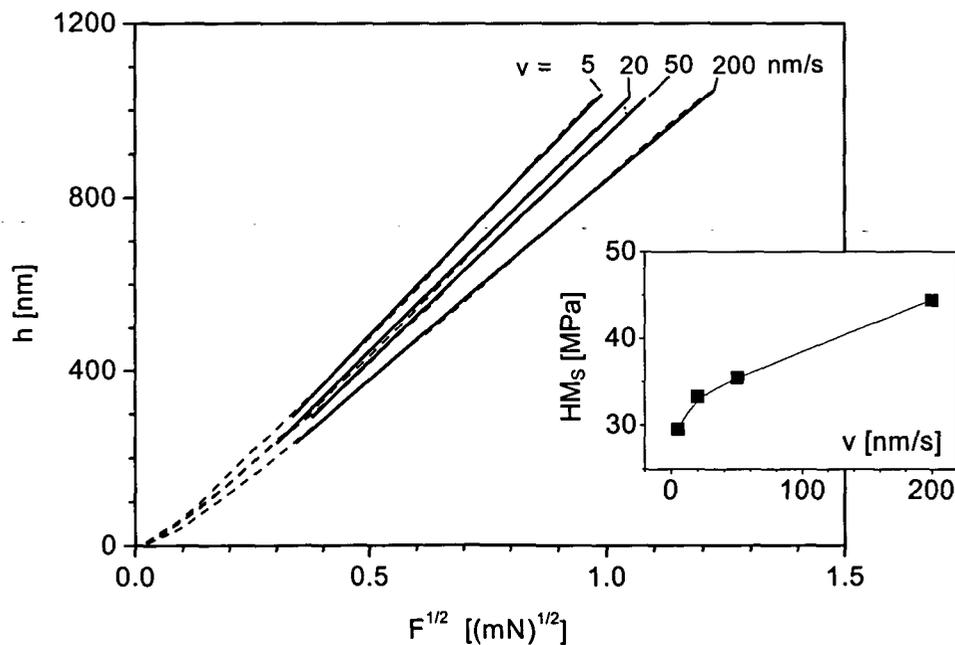


Bild 19: Abhängigkeit der aus dem Anstieg  $dh / dF^{1/2}$  ermittelten Martenshärte von der Prüfgeschwindigkeit; Werkstoff: PP, abgeschreckt

Dass nicht nur die Prüfgeschwindigkeit, sondern aufgrund des viskoelastischen Verhaltens die additive Wirkung von Belastungsgeschwindigkeit und Haltezeit entscheidend ist (Korrespondenzprinzip), zeigt Bild 20. Hier ist die Abhängigkeit des Eindringmoduls von den Prüfbedingungen für einen PMMA-Werkstoff dargestellt. Aus den dargestellten Abhängigkeiten für eine Eindringtiefe von 200 nm lässt sich ableiten, dass bei Haltezeiten  $t_h$  von 20 bis 50 s und Eindringgeschwindigkeiten  $v$  von 2 bis 20 nm/s günstige Bedingungen für eine reproduzierbare Kennwertermittlung vorliegen, da in diesem Bereich der Einfluss von  $v$  und  $t_h$  vergleichsweise gering ist.

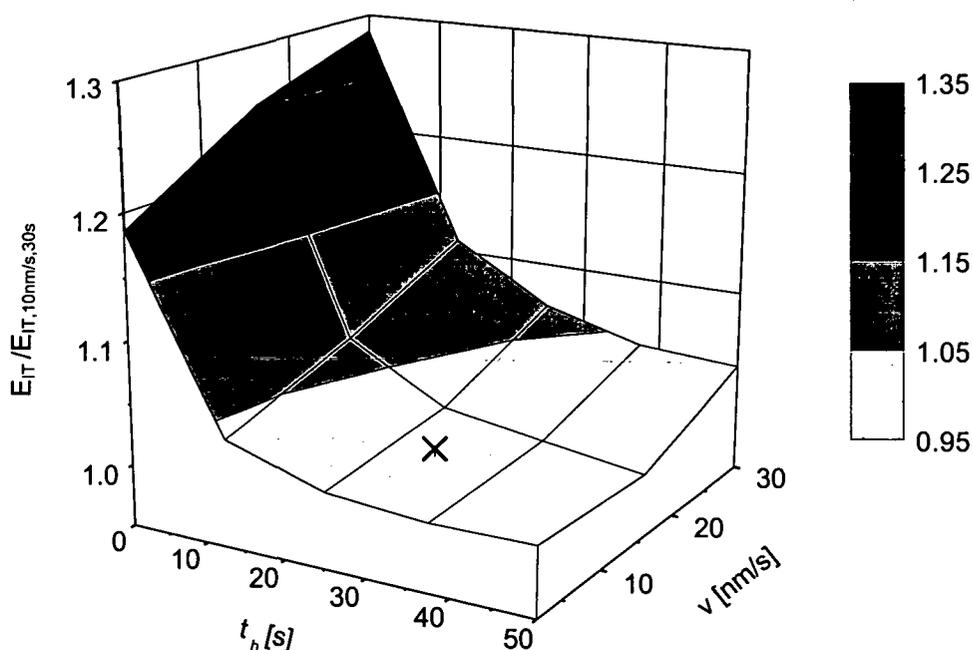


Bild 20: Einfluss der Prüfbedingungen auf den ermittelten Eindringmodul von PMMA; Relativdarstellung, bezogen auf die in dieser Arbeit gewählten Standardprüfbedingungen  $v = 0.05 h_{\max}/s$  und  $t_h = 30 s$ ; Eindringtiefe 200 nm

Bei viskoelastischem Materialverhalten ist der Einfluss der Eindringgeschwindigkeit auf das Kriechverhalten ebenfalls zu berücksichtigen. Dies wird durch Bild 21 verdeutlicht. Je größer die Eindringgeschwindigkeit bis zum Erreichen der Maximallast, desto größer die Eindringtiefezunahme zu Beginn der Haltezeit.

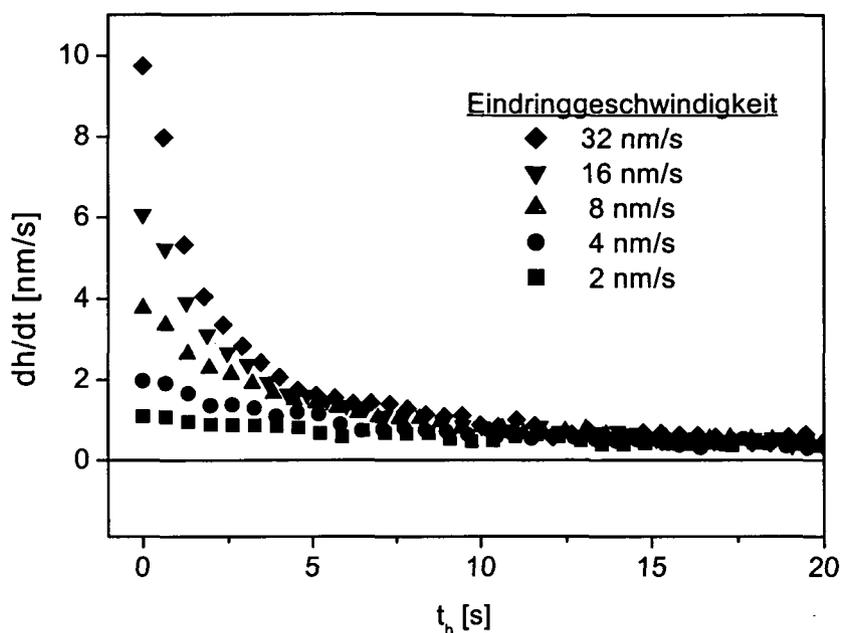


Bild 21: Kriechverhalten während des Haltens bei Maximallast in Abhängigkeit von der vorangegangenen Eindringgeschwindigkeit

### Rauigkeit

In [20] ist als minimale Eindringtiefe  $h \geq 20 R_a$  vorgeschrieben. Meinhard und Grau [40] zeigen, dass die Streuung der gemessenen Eindringtiefenwerte nicht unmittelbar von der absoluten Größe der Rauigkeiten, sondern vielmehr von der Verteilung der Profilhöhen abhängen, weshalb eine Gipfeldichte  $R_{ds}$  angegeben werden sollte. Daraus ist dann die Anzahl der geforderten Eindrücke ableitbar.

Gerberich et. al. [41] untersuchten den Einfluss von Rauigkeit und Spitzenradius und stellten fest, dass mit größer werdendem Spitzenradius oder zunehmender Eindruckanzahl die Spannweite der ermittelten Werte des reduzierten Moduls  $E_r$  zunimmt, weil dadurch die Wahrscheinlichkeit steigt, einzelne große Spitzen zu treffen.

Eine Methode, den Effekt der Rauigkeit auf das Ergebnis zu eliminieren, wird in [42, 43] gezeigt.

### 2.3 Korrelationen der Mikrohärtigkeit zu anderen mechanischen Kenngrößen

Ein klassischer Untersuchungsgegenstand der Härteprüfung ist die Suche nach Korrelationen zu anderen mechanischen Kennwerten, besonders auch der zerstörenden Werkstoffprüfung. Die Zusammenhänge beruhen dabei auf empirischen Untersuchungen. So gibt es zum Beispiel Gegenüberstellungen von Härtewerten und der Zugfestigkeit von Metallen [44]. Die ermittelten Korrelationen gelten jedoch immer nur für eine bestimmte Werkstoffgruppe und sind nicht auf andere Werkstoffe übertragbar. Universeller ist der Zusammenhang zwischen Härte und Streckgrenze von metallischen Werkstoffen. Hier ist die bekannte Beziehung nach Tabor ( $MHV \approx 3\sigma_y$ ) [45] allgemein gültig, was darauf zurückzuführen ist, dass die Härte als elasto-plastische Eigenschaft unter anderem von der Streckgrenze determiniert wird. Für Kunststoffe existieren ebenfalls empirisch ermittelte Gegenüberstellungen von Härte-Werten und der Streckgrenze. In [18] wird für eine Vielzahl von Polymeren  $HV2 = 2.33 \sigma_y$  angegeben, in [46] wurde für verschiedenste PE-

Werkstoffe  $MHV = 3\sigma_y$  ermittelt. Ein Zusammenhang zwischen der Lastunabhängigen Härtezahl  $L_2VH$  und der Streckgrenze findet sich in [2].

Für statistische E/P-Copolymere konnte die Gültigkeit der Tabor-Beziehung für die im instrumentierten Eindringversuch ermittelte Eindringhärte nachgewiesen werden (Bild 22). Dabei muss beachtet werden, dass sich bei Kunststoffen die Streckgrenzen unter Druck- und Zugbelastung deutlich unterscheiden, was durch die Bilder 22 a und b veranschaulicht werden soll. Ursache hierfür ist das Auftreten einer hydrostatischen Komponente bei Druckbelastung [47]. Demzufolge ändert sich auch der funktionelle Zusammenhang von  $H_{IT} = 3.05 \sigma_y$  für Zugbeanspruchung zu  $H_{IT} = 1.75 \sigma_y$  für Druckbeanspruchung (Bild 22 c). Dies ist vergleichbar mit Resultaten in [46], wo für PE-Werkstoffe die Vickersmikrohärte das dreifache der Zugstreckgrenze und das zweifache der Druckfließspannung beträgt.

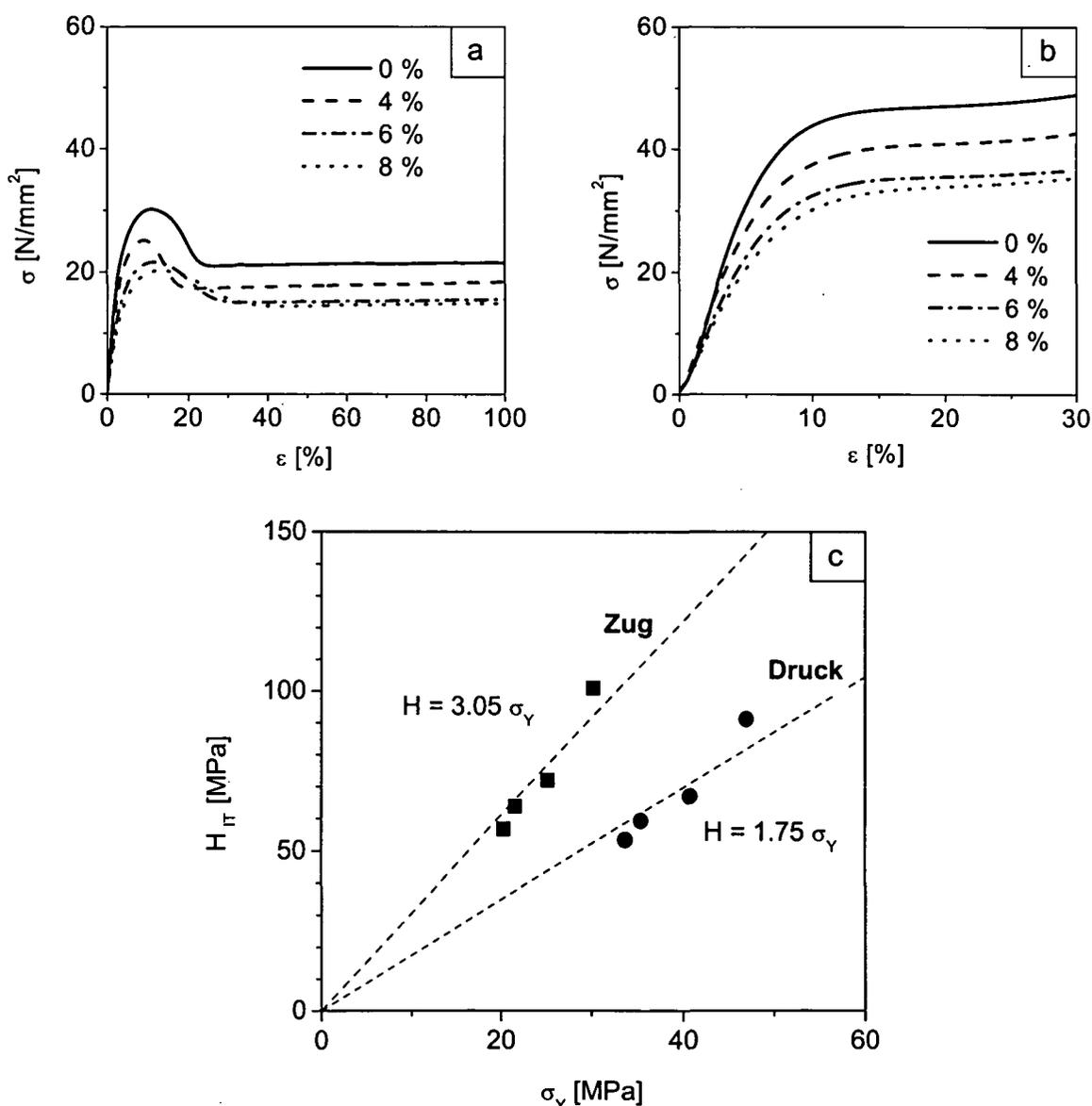


Bild 22: Spannungs-Dehnungs-Diagramme (a) und Spannungs-Stauchungs-Diagramme (b) von E/P-Copolymeren; Zusammenhang zwischen der Eindringhärte und der Streckgrenze bei Zugbeanspruchung bzw. der Druckfließspannung (c)

Neben der für spröde Werkstoffe anwendbaren Eindruckbruchmechanik existiert für duktile Werkstoffe ein qualitativer Zusammenhang, bei welchem der Quotient von Härte und Elastizitätsmodul betrachtet wird. Es wurde für verschiedene anorganische Materialien gezeigt, dass kleinere Werte von  $(H/E)$  eine höhere Plastizität bedeuten, die mit einer höheren Schlagzähigkeit einhergehen [48]. In [49] wird diese Aussage für verschiedene Kunststoffe bestätigt.

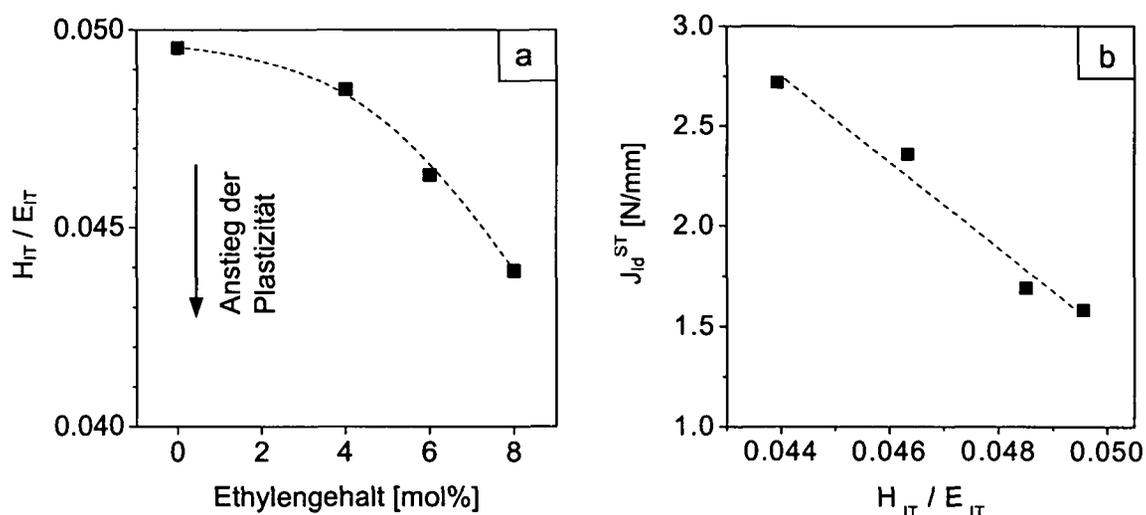


Bild 23: Abhängigkeit des Quotienten ( $H_{IT} / E_{IT}$ ) vom Ethylengehalt (a) und Zusammenhang zwischen dem Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung  $J_d^{ST}$  und dem Quotienten ( $H_{IT} / E_{IT}$ ) (b) für E/P-Copolymere

Bild 23 a zeigt, dass der Quotient ( $H_{IT} / E_{IT}$ ) von statistischen E/P-Copolymeren mit zunehmendem Ethylengehalt kleiner wird, was nach [48] und [49] einer Zähigkeitserhöhung gleichkommt. Da für die E/P-Copolymere die Zähigkeit sowohl bei quasistatischer [50] als auch bei schlagartiger [51] Beanspruchung mit steigendem Ethylengehalt zunimmt, scheint sich die Aussage zu bestätigen, was durch Bild 23 b auch verdeutlicht wird. Je kleiner ( $H_{IT} / E_{IT}$ ), desto größer der Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung. Diese Aussage ist jedoch nicht allgemeingültig. Für die PP/PE-Blendsysteme B4 und B5, die im Zähigkeitsverhalten einen Synergiebereich (besonders stark ausgeprägt bei System B4) bei einem PE-Gehalt von 40 bis 60 % zeigen [52,53] konnte die Gültigkeit nicht nachgewiesen werden. Dies scheint auch das generelle Problem einer Gegenüberstellung des Verhältnisses ( $H/E$ ) zur Zähigkeit hochschlagzäher Werkstoffe zu sein. Das Zähigkeitsverhalten schlagzäher Kunststoffe wird in hohem Maße auch vom sogenannten post-yield-Verhalten beeinflusst, welches wiederum von strukturellen Größen wie der Tie-Moleküldichte oder auch der Phasenwechselwirkung in mehrphasigen Polymeren bestimmt wird. Effekte wie etwa das Wiederauffangen eines schon instabilen Risses sind von Modul und Streckgrenze weitestgehend unabhängig.

## 2.4 Eindruckbruchmechanik

Werden sehr spröde Kunststoffe durch einen Eindringkörper belastet, kann es durch das resultierende Spannungsfeld zur Ausbildung von Crazes oder auch von Rissen kommen. Ist dies der Fall, besteht die Möglichkeit, zähigkeitsrelevante Kenngrößen zu ermitteln.

In [54] wird eine Methode vorgestellt, die es erlaubt, die Craze-Initiierungsspannung in amorphen Kunststoffen zu bestimmen. Hierbei wird mit einem kugelförmigen Eindringkörper (Radius 150 µm) in die Oberfläche gedrückt und die Kraft bestimmt, bei welcher das erste Mal Crazes auftreten. Diese bilden sich während der Belastung und beginnen in der Nähe des Kontaktkreises zwischen Indenter und Oberfläche und verlaufen in radialer Richtung. In Kombination mit FEM-Rechnungen kann nun die zur Craze-Initiierung nötige Spannung ermittelt werden.

Für spröde Werkstoffe ist die Eindruckbruchmechanik aufgrund ihrer einfachen Durchführbarkeit und der Möglichkeit der Charakterisierung kleiner Werkstoffvolumina schon lange etabliert [55,56]. Sie beruht auf dem Ausmessen der durch einen Härteeindruck erzeugten Radialrisse. Risse um Härteeindrücke in Kunststoffen treten bei den geringen Eindringgeschwindigkeiten nur selten auf. Im Falle sehr spröder Harze kann jedoch Rissbildung auftreten, die eine Berechnung der Bruchzähigkeit entsprechend der Gleichungen 37 und 38 zulässt.

$$K_{Ic} = 0.016 \left( \frac{E}{HV} \right)^{1/2} \frac{F}{c^{3/2}} \quad (37)$$

$K_{Ic}$  ... Bruchzähigkeit;  $c$  ... Risslänge, vom Eindruckmittelpunkt aus gemessen

$$K_{Ic} = 0.015 (a/l)^{1/2} \left( \frac{E}{HV} \right)^{2/3} \frac{F}{c^{3/2}} \quad (38)$$

$a$  ... halbe Eindruckdiagonale;  $l$  ... Risslänge, von der Eindruckecke aus gemessen.

Bild 24 zeigt durch Vickersmikrohärteeindrücke hervorgerufene Radialrisse für zwei extrem spröde Kunststoffe. Die zur Berechnung der Bruchzähigkeit nötigen Kenngrößen  $E$  und  $HV$  wurden durch instrumentierte Eindringprüfung bei einer geringeren Eindringtiefe von 200 nm ermittelt, um Modul und Härte unbeeinflusst von Rissen bestimmen zu können. Die kleinere Risslänge des 3 - Methyloxazin (Bild 24a) verdeutlicht dessen etwas höhere Zähigkeit ( $K_{Ic} = 0.058 \text{ MPam}^{1/2}$ ) im Vergleich zum N - Phenyl - 1,3 benzoxazin ( $K_{Ic} = 0.04 \text{ MPam}^{1/2}$ , Bild 24b).

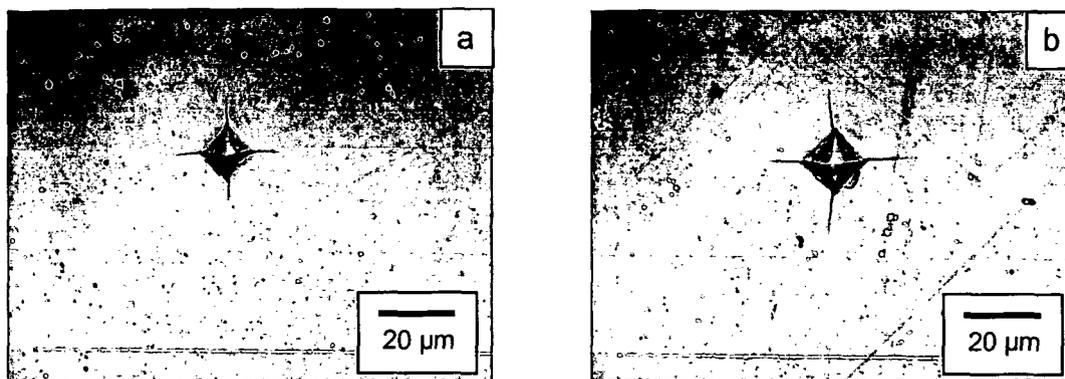


Bild 24: Rissbildung, hervorgerufen durch Vickersindrücke ( $F = 50 \text{ mN}$ )  
 a) 3 - Methyloxazin, b) N - Phenyl - 1,3 benzoxazin

Eine insbesondere für spröde Schichten bedeutsame Anwendung der instrumentierten Eindringprüfung stellt die Bestimmung der Haftfestigkeit auf dem jeweiligen Substrat dar. Zur Ermittlung von Haftfestigkeitskenngrößen von Schicht / Substrat - Systemen durch Eindringversuche gibt es verschiedene Ansätze [57,58]. Liegt aber eine duktile Schicht auf einem spröden Substrat vor, wie dies zum Beispiel im Falle von Lacken oder auch von polymeren Abdeckungen in Packagings der Mikroelektronik auftritt, ist es sehr schwierig bzw. unmöglich, eine Schichtablösung zu erreichen, da nicht genügend elastische Dehnungsenergie im Film entwickelt wird. Die elastische Energie kann jedoch durch Aufbringen eines sogenannten "Superlayers" erhöht werden (Bild 25) [59]. Die Verwendung eines konischen Indenters ( $90^\circ$ ) mit einem Spitzenradius von  $1 \mu\text{m}$  und das Aufbringen eines Superlayers aus PMMA auf die PS-Schicht führt im System PS/Glas zu einer Grenzflächenseparation in der Grenzfläche PS/Glas (Bild 25). Durch Anwendung eines Ansatzes für eine geklemmte Platte entsprechend Gl. 39 oder des Ringplattenansatzes nach Gl. 40 lässt sich die Energiefreisetzungsrate der Grenzschicht ermitteln.

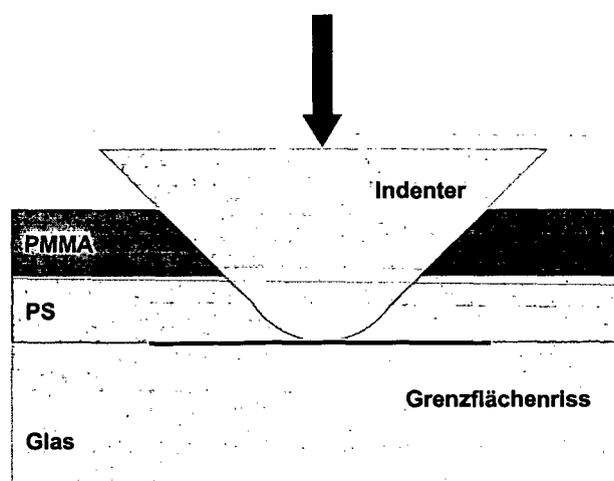


Bild 25: Schematische Darstellung eines aufgetragenen PMMA-Superlayers zur Ermittlung der Phasenhaftung PS / Glas mittels Eindringprüfung [59]

$$G = \frac{t(1 - \nu^2)\sigma_I^2}{2E} + \frac{t(1 - \alpha)(1 - \nu)\sigma_R^2}{E} + \frac{t(1 - \alpha)(1 - \nu)(\sigma_I^2 - \sigma_B^2)}{E} \quad (39)$$

t...Schichtdicke;  $\sigma_I$ ...durch den Eindruck hervorgerufene Spannung;  $\sigma_R$ ...Eigenspannung;  $\sigma_B$ ...kritische Beulspannung;  $\alpha = 1 - 1/[1 + 0.902(1 - \nu)]$

$$G = \frac{2t(1 - \nu^2)(\sigma_{ys} - H)^2}{E} \left[ \frac{1}{1 + \nu + (c/a)^2(1 - \nu)} \right]^2 \quad (40)$$

c...Delaminationsradius; a...Kontaktradius;  $\sigma_{ys}$ ...Fließspannung der Schicht

Eine Bruchprozesszonenanalyse unter Berücksichtigung der Anteile von Crazing und plastischen Verformungen kann ebenfalls zur Ermittlung der Bruchzähigkeit dienen [59].

## 2.5 Zusammenhang zwischen Morphologie und Mikrohärtigkeit in teilkristallinen Kunststoffen

Die Historie der Anwendung von Mikrohärtemessungen im Kunststoffbereich geht bis in die 1950er Jahre zurück, wobei in den ersten Jahren meist anwendungstechnische Probleme im Vordergrund der Betrachtungen standen [60,61]. Zu Beginn der 1970er erfolgten die ersten umfangreichen, systematischen Untersuchungen zu den Einflussgrößen auf die Mikrohärtigkeit [1,62], wobei unter anderem die wichtige Aussage getroffen wurde, dass die Diagonaleckpunkte der Eindrücke erhalten bleiben, die Eindringtiefe und die Seitenflächen relaxieren [1]. Methodische Weiterentwicklungen, in erster Linie die Anwendung der instrumentierten Härteprüfung an Kunststoffen betreffend, finden sich beispielsweise in [2].

In den letzten 25 Jahren wurden eine Vielzahl von Arbeiten zum Zusammenhang zwischen morphologischen Größen und der Mikrohärtigkeit durchgeführt, umfangreiche Zusammenstellungen hierzu finden sich in [3,49,63]. Die Mikrohärtigkeit als elastoplastische Eigenschaft reagiert sensitiv auf Änderungen der Morphologie, da sie direkt mit molekularen und übermolekularen Deformationsmechanismen, die lokal in der Polymeroberfläche auftreten, korreliert [3]. Im Folgenden sollen die wichtigsten Aussagen zum Zusammenhang zwischen Mikrohärtigkeit und Morphologie von teilkristallinen Kunststoffen kurz vorgestellt werden.

Für teilkristalline Werkstoffe existiert ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Kristallinitätsgrad  $X_{kr}$  und der Mikrohärtigkeit  $H$  und zwar meist in linearer Form [3]:

$$H = X_{kr}H_{kr} + (1 - X_{kr})H_a \quad (41)$$

$H_{kr}$  ...Härte der kristallinen Phase;  $H_a$  ...Härte der amorphen Phase

Die Abhängigkeit der sogenannten Kristallhärte  $H_{kr}$  von der Lamellendicke  $l$  wird nach [3] durch Gleichung 42 beschrieben.

$$\frac{1}{H_{kr}} = \frac{1}{H_{kr}^0} \left( 1 + \frac{b}{l} \right) \quad (42)$$

$H_{kr}^0$  ...Härte des idealen, unendlich ausgedehnten Kristalls;  $b$  ... Faktor, abhängig von der spezifischen Oberflächenenergie der longitudinalen Grenzschicht  $\sigma_s$  und der zur plastischen Verformung der Kristalle nötigen Energie

Aus Gleichung 42 und der Thomson-Gibbs-Beziehung [64] über den Zusammenhang zwischen Lamellendicke und Schmelztemperatur folgt auch ein Zusammenhang zwischen Härte und Schmelztemperatur [3].

In Bild 18 wurde gezeigt, dass die Härte sehr empfindlich auf Temperaturänderungen reagiert. Die Temperaturabhängigkeit der Härte lässt sich durch Gl. 43 beschreiben [3], wobei zu beachten ist, dass sich der Faktor  $\beta$  im Bereich von Relaxationsgebieten ändern kann.

$$H(T) = H_0 e^{-\beta T} \quad (43)$$

$H_0$  ...Konstante;  $\beta$  ...die thermische Erweichung beschreibender Koeffizient

Die ermittelten Härtewerte nehmen mit zunehmender Haltezeit aufgrund von Kriechvorgängen (siehe auch Bild 15a) ab. Hierbei folgt die Härteabnahme einem allgemeinen Kriechgesetz der Form entsprechend Gl. 44.

$$H(t) = H_0 t^{-k} \quad (44)$$

$t$  ...Belastungsdauer;  $k$  ...Kriechkonstante

Polypropylen gehört zu den am besten untersuchten Kunststoffen. Dies hat vor allem zwei Ursachen: Zum einen gehören PP-Werkstoffe zu den Kunststoffen mit den mengenmäßig umfangreichsten Anwendungsfeldern, zum anderen eignen sich Polypropylene aufgrund ihrer vielfältigen Erscheinungsformen bei vergleichsweise einfachem strukturellen Aufbau oftmals als teilkristalline Modellwerkstoffe, um polymerphysikalische Effekte zu untersuchen. PP-Moleküle können in isotaktischer, syndiotaktischer und ataktischer Konfiguration auftreten, wobei nur die beiden erstgenannten anwendungstechnisch relevant sind. Die isotaktischen und syndiotaktischen Ketten können sich in Form von Kristallen anordnen, wobei drei verschiedene Kristallmodifikationen bekannt sind: die am häufigsten auftretende monokline  $\alpha$  -, die trikline  $\gamma$  - Modifikation und die  $\beta$  - Modifikation, deren Kristallstruktur noch nicht widerspruchsfrei beschrieben wurde. Es treten zwei verschiedene Phasen der  $\alpha$  - Modifikation auf, die durch die Raumgruppe C2/c beschriebene instabile  $\alpha_1$  - Phase und die stabilere  $\alpha_2$  - Phase, die sich durch P2<sub>1</sub>/c beschreiben lässt [65]. In Bild 26 sind die charakteristischen Röntgenbeugungsdiagramme der Modifikationen dargestellt. Die Ausbildung der jeweiligen Modifikation hängt außer vom Grad der Taktizität ganz entscheidend von den Kristallisationsbedingungen ab.

Die Kristallite können Lamellen bilden, die wiederum die Grundbausteine von Sphärolithen sein können. In diesen für PP typischen übermolekularen Strukturen sind die Lamellen von einem Zentrum ausgehend radial oder radial mit tangentialen "Tochterlamellen" angeordnet.

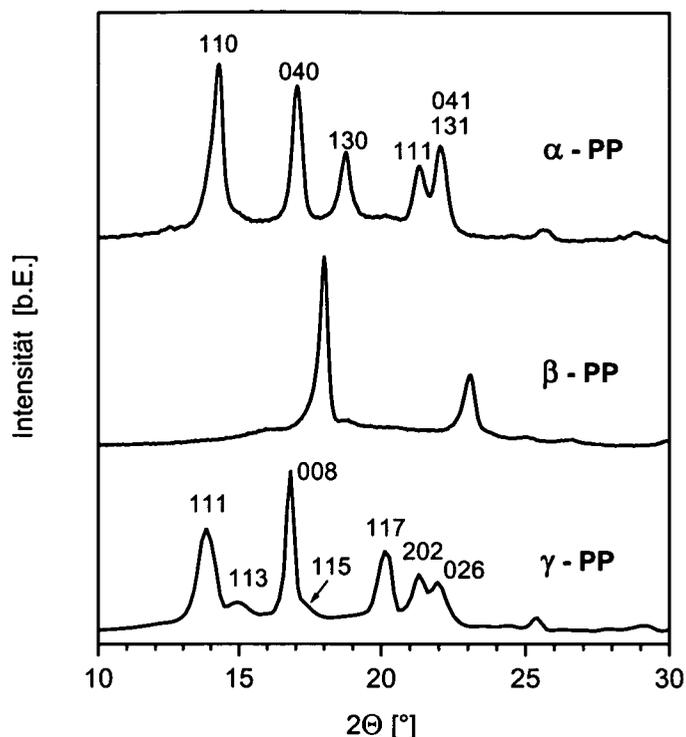


Bild 26: Röntgenweitwinkelbeugungsdiagramme der  $\alpha$ -,  $\beta$ -, und  $\gamma$ -Modifikation des PP; Indizierung nach [66,67], aufgrund widersprüchlicher Aussagen in der Literatur wurde auf die Indizierung der  $\beta$ -Modifikation verzichtet

Ergebnisse von Mikrohärteuntersuchungen an Polypropylenwerkstoffen finden sich in [68 - 77].

Über einen linearen Zusammenhang zwischen der Vickers-Mikrohärte MHV und dem Kristallinitätsgrad wird in [68] berichtet.

Transkristallines PP wurde mittels Knoop- und Vickershärte untersucht [69], wobei gefunden wurde, dass das Verhältnis der Knoop-Härte bei senkrechter zur Knoop-Härte bei paralleler Ausrichtung der großen Eindringkörperdiagonale zur transkristallinen Wachstumsrichtung bis zu 1.3 beträgt. Entsprechend verhält sich auch der nach Gleichung 10 ermittelte E-Modul.

Der Nachweis verarbeitungsbedingter Orientierungen erfolgte in [70] und [71]. Für gewalztes PP wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Anisotropie der Knoop-Härte ( $\Delta HK = HK_{\perp} - HK_{\parallel}$ ) und dem Verformungsgrad gezeigt [71].

Die physikalische Alterung beeinflusst das Kriechverhalten von PP, was durch Eindringkriechexperimente nachgewiesen werden kann. Eine Abnahme der Kriechkonstante  $k$  (siehe Gl. 44) mit zunehmender Auslagerungsdauer wurde beobachtet [72].

Unterschiede zwischen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase wurden in [73] und [74] dargestellt. Die  $\beta$ -Phase weist ca. 15 % niedrigere Härtewerte als die  $\alpha$ -Phase auf. Die Phasenumwandlung der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Phase wurde in [75] mittels Mikrohärtemessungen nachgewiesen.

PP/EPR-Blends waren Gegenstand von Untersuchungen in [76], wobei jedoch nur zwei verschiedene EPR-Gehalte (15 und 20 %) betrachtet wurden. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand der Einfluss des Molekulargewichtes der Matrix. Es konnten negative Abweichungen der Blends von der linearen Mischungsregel festgestellt werden.

Mit der Temperaturabhängigkeit der Härte im Bereich des Glasüberganges beschäftigt sich [77]. Neben der charakteristischen Abnahme der Härte mit steigender Temperatur wurde eine Unstetigkeit im Kurvenverlauf beim Glasübergang detektiert.

### 3. Untersuchte Werkstoffe und experimentelle Methoden

#### 3.1 Werkstoffe

##### Homopolymere

Es wurden verschiedene PP-Homopolymere untersucht, welche in Tabelle 2 kurz charakterisiert werden.

Tabelle 2: Übersicht über die untersuchten Homopolymere

Bezeichnung	$M_w$ [kg / mol]	$M_w / M_n$	$MF_{I_{230/2.16}}$ [g/min]	Besonderheiten / weitere Angaben	Herstellung / Bereitstellung
PP-M1	885	4.7	0.4		Borealis GmbH, Linz
PP-M2	482	4.9	3.2		
PP-M3	330	4.4	8.6		
PP-M4	230	4.7	27.5		
PP-M5	209	5	47.0		
PP-u					PIB, Brno
PP- $\alpha$				nukleiert ( $\alpha$ )	
PP- $\beta$				nukleiert ( $\beta$ )	
CoE-0	317	3.6		Basis für E/P- Copolymere	Borealis GmbH, Linz
CoB-0 (CoH-0)	401	2.3		Basis für CoPo mit Buten und mit Hexen	Prof. Arnold, Inst. f. Techn. Chem. u. Makromol. Chem., MLU Halle- Wittenberg
PP-PE0	480			Basis für das PP/PE - System	Dr. Niebergall, BAM, Berlin

##### Copolymere

Die untersuchten (statistischen) Copolymere werden in Tabelle 3 vorgestellt. Bei den E/P – Copolymeren handelt es sich um Reaktorprodukte der Borealis GmbH, die Copolymere mit Buten und Hexen [78] sind mittels Metallocen-Katalyse hergestellte Laborprodukte.

Tabelle 3: Übersicht über die untersuchten Copolymere

Bezeichnung	Comonomer	Comonomergehalt [mol%]	Herstellung / Bereitstellung
CoE-4	Ethylen	4	Borealis GmbH, Linz
CoE-6	Ethylen	6	
CoE-8	Ethylen	8	
CoB-5	Buten	5	Prof. Arnold, Inst. f. Techn. Chem. und Makromol. Chem., MLU Halle-Wittenberg
CoB-11.2	Buten	11.8	
CoH-3.4	Hexen	3.4	
CoH-6.7	Hexen	6.7	
CoH-14.2	Hexen	11.2	
CoH-22.9	Hexen	22.9	

### Blends

Es wurden sechs verschiedene Blendsysteme untersucht, wobei vier davon PP/EPR - Blends (Bezeichnungen B1 bis B4) und zwei PP/PE - Mischungen (B4 und B5) waren. In den Systemen B1 bis B3 wurde der EPR-Gehalt variiert, wobei sich die Systeme B2 und B3 hinsichtlich ihres Basispolymers unterschieden, welches einmal ein Homopolymer (System B2), einmal ein E/P-Copolymer (System B3) war. In B4 wurde bei konstantem EPR-Gehalt die Matrix variiert. Das Polyethylen in den Systemen B5 und B6 war ein PP-HD, B6 enthielt noch zusätzlich 5 % EPM als Haftvermittler.

Tabelle 4: Übersicht über die untersuchten Blendsysteme

Bezeichnung	2. Komponente	Anteil 2. Komponente [M.-%]	Besonderheiten / weitere Angaben	Herstellung / Bereitstellung
B1-15	EPR	15	EPR: Dutral	Borealis GmbH, Linz
B1-20		20		
B1-30		30		
B1-45		45		
B1-50		50		

B2-15	EPR	15	EPR: Exxelor VM42 (65 % EPR + 35 % PE)	Borealis GmbH, Linz
B2-30		30		
B2-40		40		
B2-50		50		
B2-60		60		
B2-70		70		
B2-85		85		
B3-15	EPR	15	EPR: Exxelor VM42 (65 % EPR + 35 % PE)  PP-Phase: CoPo mit 4 % Ethylen	
B3-30		30		
B3-40		40		
B3-50		50		
B3-60		60		
B3-70		70		
B3-85		85		
B4-0	EPR	15	Matrix: Homopolymer	
B4-4			Matrix: CoPo mit 4 % Ethylen	
B4-6			Matrix: CoPo mit 6 % Ethylen	
B4-8			Matrix: CoPo mit 8 % Ethylen	
B5-10	PE-HD	10	PE-HD mit $M_w = 215 \text{ kg / mol}$	Dr. Niebergall, BAM, Berlin
B5-20		20		
B5-30		30		
B5-40		40		
B5-50		50		
B5-60		60		
B5-70		70		
B5-80		80		
B5-90		90		
B5-100		100		

B6-10	PE-HD	10	PE-HD mit $M_w = 215 \text{ kg / mol}$  EPM Exxelor PE808 als Haftvermittler
B6-20		20	
B6-30		30	
B6-40		40	
B6-50		50	
B6-60		60	
B6-70		70	
B6-80		80	
B6-90		90	
B6-100		100	

### 3.2 Prüfkörper

Im folgenden werden die grundlegenden Präparationsmethoden zur Herstellung der untersuchten Prüfkörper dargestellt.

#### Prüfkörper für Eindringprüfungen

Als Prüfkörper dienen sowohl speziell unter Verwendung eines Heiztisches hergestellte dünne Folien als auch aus Bauteilen entnommene Prüfkörper.

Für den Heiztisch wurden mittels Mikrotom 50 bzw. 100  $\mu\text{m}$  dicke Schnitte, Abmessungen ca. 4 x 3 mm, aus Prüfkörpern entnommen. Zwischen zwei Objektdeckgläsern platziert, erfolgte das Aufheizen dieser Schnitte bis zu einer Temperatur von 200°C, bei welcher dann 7 min gehalten wurde. Anschließend erfolgte das Abkühlen mit den entsprechenden Kühlraten. Standardmäßig wurde eine Kühlrate von 10 K/min verwendet, für die Untersuchung der Kühlratenabhängigkeit dienten 0,5, 2, 10, 20, 50, 100 K/min. Während des gesamten Vorganges wirkte eine durch eine dünne Glasplatte zusätzlich aufgebrachte geringe Last auf die Prüfkörper, um eine bessere Ebenheit der Oberfläche zu erzielen. Trotz dieser dadurch erhöhten thermischen Trägheit des Systems wurden die vorgegebenen Kühlraten erreicht.

Die isotherme Kristallisation erfolgte in einem temperierten Silikonbad.

Das Abschrecken erfolgte mit Wasser einer Temperatur von 23°C. Dabei wurde eine Kühlrate von ca. 1300 K/s erreicht. Die Messung der Kühlrate erfolgte mit Hilfe eines in der Schmelze platzierten Thermoelements (Durchmesser 30  $\mu\text{m}$ ), wie in Bild 27 schematisch dargestellt.

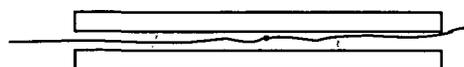


Bild 27: Platzierung des Thermoelements in der Schmelze zur Kühlratenbestimmung beim Abschrecken

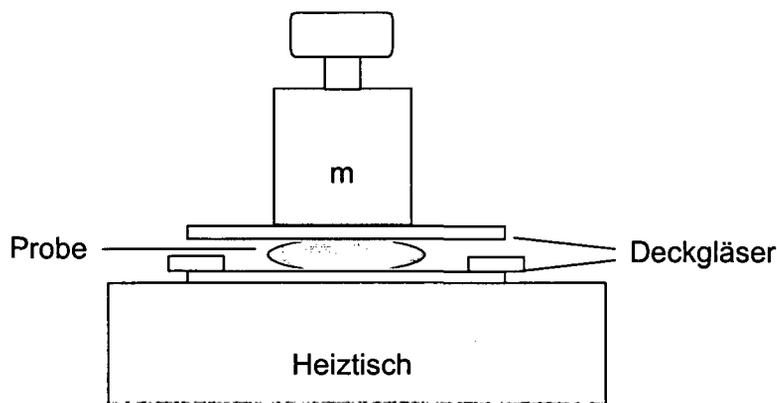
Um die Untersuchung von Eigenschaftsgradienten, wie sie zum Beispiel bei spritzgegossenen oder geschweißten Bauteilen auftreten, zu ermöglichen, wurden die interessierenden Bereiche aus den Prüfkörpern oder Bauteilen herausgearbeitet und nach dem Einbetten in kalt aushärtendes Epoxidharz materialographisch bearbeitet. Dies erfolgte durch Schleifen bis hinunter zur Körnung 4000 und anschließendes Polieren mit Diamantpaste Körngröße  $1\ \mu\text{m}$  bzw. zusätzlich mit Magnesiumoxid der Körngröße  $0.25\ \mu\text{m}$ .

### Prüfkörper für DMA-Messungen

Die Prüfkörper für die DMA -Messungen wurden ebenfalls mittels Heiztisch erzeugt. Als Ausgang dienten wiederum vorliegende spritzgegossene ISO-Normprüfstäbe, aus denen mit einem Mikrotom  $250\ \mu\text{m}$  dicke Schnitte der Länge  $20\ \text{mm}$  entnommen wurden. Diese wurden, wie in Bild 28 a gezeigt, auf dem Heiztisch positioniert und mit einem Gewichtsstück belastet. Als Distanzhalter, welche die spätere Dicke vorgaben, dienten Mikroskopdeckgläser. Zur Gewährleistung vergleichbarer Präparationsbedingungen für die Härtemessungen und DMA-Versuche betrug die Kühlrate  $10\ \text{K/min}$ . Aus den entstehenden Plättchen mit einer Dicke von ca.  $150\ \mu\text{m}$  wurden  $2\ \text{mm}$  breite Streifen herausgetrennt (Bild 28 b).

Mit der gewählten Form der Lastaufbringung besteht nicht die Möglichkeit, mit Stickstoff zu spülen. Durch eine Thermogravimetrische Analyse konnte jedoch nachgewiesen werden, dass die entnommenen Prüfkörper keine thermooxidativen Abbauerscheinungen zeigten.

a)



b)

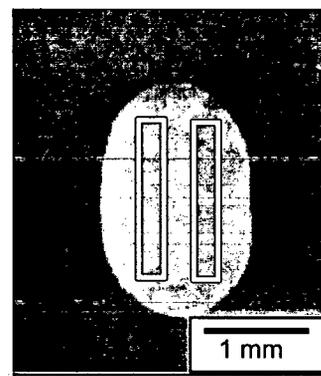


Bild 28: Anordnung zur Präparation der DMA-Prüfkörper und Beispiel für ein erzeugtes Plättchen mit Prüfkörperentnahme

### Prüfkörper für Druckversuche

Die Prüfkörper für die Druckversuche wurden aus ISO-Normstäben ( $80 \times 10 \times 4\ \text{mm}$ ) entnommen. Durch allseitiges Abschleifen wurde die kleine Prüfkörperform 1 ( $6 \times 3 \times 5\ \text{mm}$ ) entsprechend ISO 604, Anhang A [79], herausgearbeitet.

### Prüfkörper für Zugversuche

Zur Prüfung der Zugeigenschaften wurden Prüfkörper aus ISO-Normstäben ( $80 \times 10 \times 4\ \text{mm}$ ) bzw. aus den Schweißnahtbereichen (siehe Abschnitt 4.5.1) entnommen. Nach Schleifen auf eine Dicke von  $1\ \text{mm}$  erfolgte das Herausstanzen von Schulterstäben der Formen 5A oder 5B nach ISO 527-2 [80].

### 3.3 Prüfmethoden

#### Instrumentierte Eindringprüfung

Die instrumentierten Eindringversuche wurden mit einem Nanoindenter XP der Firma Nano Instruments, Oak Ridge, USA, durchgeführt, welcher in Bild 29 schematisch dargestellt ist. Das Gerät arbeitet mit induktiver Kraftaufbringung und kapazitiver Wegmessung. Die Positioniergenauigkeit beträgt ca.  $1.5 \mu\text{m}$ . Um Einflüsse der Umgebung zu minimieren, befindet sich das Prüfgerät auf einem luftgefederten Tisch in einer Box, die die Beeinflussung durch Luftzug, Schall und kurzzeitige Temperaturschwankungen praktisch ausschließt. Durch Temperierung des Aufstellraumes kann in dieser Box eine Temperatur von  $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$  gewährleistet werden, welche der Prüftemperatur entspricht.

Wenn nicht anders angegeben, kam ein Eindringkörper nach Berkovich (Bild 30) zur Anwendung, die Maximallast wurde innerhalb von 20 s (lineare Eindringtiefezunahme) erreicht, die Haltezeit bei Maximallast betrug 30 s. Diese Prüfbedingungen erwiesen sich als günstig für eine reproduzierbare Kennwertermittlung (vgl. Bild 20). Innerhalb einer Prüfserie wurde jeweils die maximale Eindringtiefe für das Belastungssegment vorgegeben, um die Informationen aus einem vergleichbaren Volumen zu erhalten und um sicherzustellen, dass sich Geometrieeffekte aufgrund nichtidealer Spitzengeometrien in vergleichbarer Weise auf das Ergebnis auswirken. Die Entlastung erfolgte innerhalb von 20 s (konstante Lastrate).

Härte und Eindringmodul wurden entsprechend der Methode nach Oliver und Pharr [23] bestimmt (siehe Abschnitt 2.2.2). Jedes angeführte Ergebnis repräsentiert den Mittelwert aus 8 bis 10 Einzelmessungen.

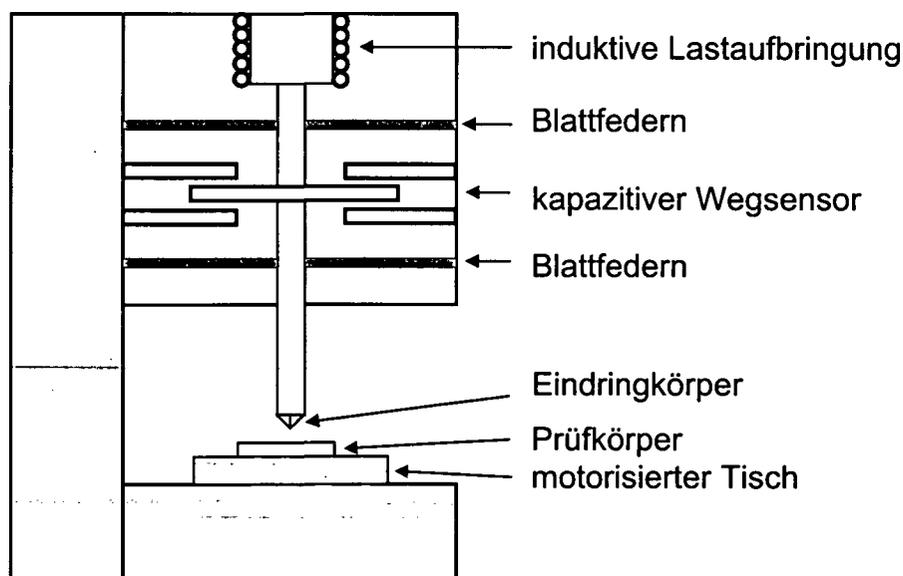


Bild 29: Schematische Darstellung des verwendeten instrumentierten Eindringprüfgerätes Nano Indenter XP

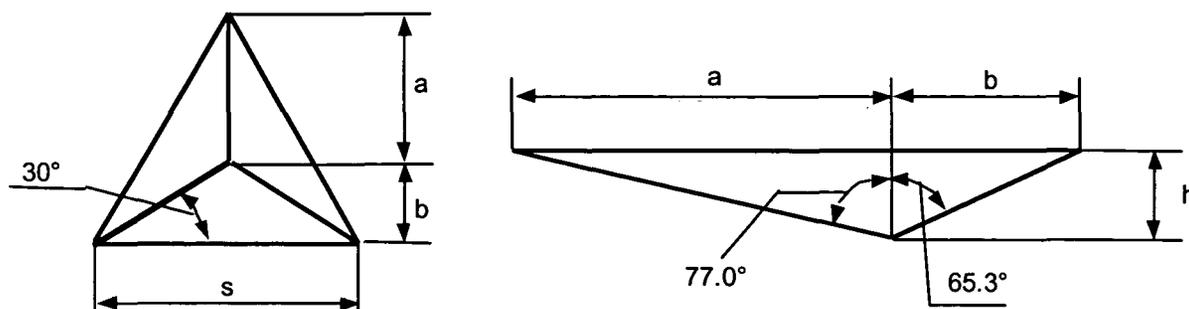


Bild 30: Geometrie des Eindringkörpers nach Berkovich

### Konventionelle Mikrohärteprüfung

Die konventionellen Mikrohärteprüfungen erfolgten mit einem Mikrohärteprüfer MHT4 der Anton Paar AG, Graz, mit einem Vickersdiamanten als Eindringkörper. Die Maximalkraft wurde innerhalb von 10 s aufgebracht und dann 30 s gehalten.

Um die verbleibenden Eindrücke lichtoptisch besser erkennen zu können, wurden die Prüfkörper mit Gold besputtert. Die aufgetragenen dünnen Schichten einer Dicke von ca. 5 - 10 nm beeinträchtigen das Ergebnis nicht. Das Ausmessen erfolgte unter Nutzung des Interferenzkontrastes und des Bildanalyseprogrammes Kontron K400.

Für die Kriechversuche wurde eine Belastungszeit von 1 s bis zum Erreichen der Maximalkraft gewählt, um sehr schnell die Maximalkraft zu erreichen.

### Dynamisch-mechanische Analyse

Das mechanische Relaxationsverhalten der Werkstoffe wurde mittels Dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) im Zugmodus an den unter 3.2 beschriebenen Prüfkörpern untersucht

Bei einer Messfrequenz von 1 Hz und einer Einspannlänge von 10 mm betrug die Amplitude der Zugverformung 15  $\mu\text{m}$ . Durch die geringe Dicke wurde bei einer Heizrate von 2 K/min die homogene Erwärmung der Prüfkörper über den Querschnitt gewährleistet.

### Dynamische Differenz-Kalorimetrie

Zur Untersuchung des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens diente die Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DDK). Hierbei kam ein nach dem Wärmestromprinzip arbeitendes Gerät zur Anwendung (DSC2920, TA Instruments, New Castle, USA) zur Anwendung, welches sowohl für den Aufheiz- als auch für den Abkühlvorgang kalibriert wurde. Um durch die schlechte Wärmeleitung der Kunststoffe verursachte Effekte zu minimieren, wurden geringe Probenmengen von 1 - 2 mg gemessen, wobei die Dicke der Proben 100  $\mu\text{m}$  betrug. Wenn nicht anders angegeben betragen Heiz- und Kühlrate 10 K/min.

Aus den Schmelzkurven gut kristallisierter Kunststoffe lässt sich mit Hilfe von Gleichung 45 eine theoretische Lamellendickenverteilung berechnen [81].

Der Kristallinitätsgrad ergibt sich aus dem Verhältnis der jeweiligen Schmelzenthalpie  $\Delta H_m$  zur theoretischen Schmelzenthalpie  $\Delta H_m^0$ , mit  $\Delta H_m^0 = 207 \text{ J/g}$  [82].

$$\frac{1}{M} \frac{dM}{dl} = \frac{dE}{dT} \frac{(T_m^0 - T_m)^2}{2\sigma_e T_m^0} \quad (45)$$

$dM$ ...Masse der zwischen  $T$  und  $T+dT$  schmelzenden kristallinen Phase mit einer Dicke zwischen  $l$  und  $l + dl$ ;  $M$  ...Gesamtmasse der kristallinen Phase;  $dE/dT$ ...zum Schmelzen von  $dM$  benötigte Energie;  $T_m^0$  ...Gleichgewichtsschmelztemperatur;  $T_m$ ... Schmelztemperatur von Lamellen der Dicke  $l$ ;  $\sigma_e$  ...spezifische Oberflächenenergie der longitudinalen Grenzschicht

### Röntgenographische Analyse

Röntgenographische Verfahren wurden zur Charakterisierung der auftretenden kristallinen Phasen angewandt.

#### *Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)*

Zur Bestimmung von Kennwerten für die quantitative Beschreibung der teilkristallinen Morphologie, wie Langperiode und Lamellendicke, diente die Röntgenkleinwinkelstreuung. Für die Untersuchungen konnte die Small Angle Beamline am Synchrotron Trieste genutzt werden. Der verwendete Strahl besaß eine Wellenlänge  $\lambda$  von 0.154 nm und einen Durchmesser von ca. 700 x 100  $\mu\text{m}$ , der Abstand Probe-Detektor betrug 2.24 m. Als Detektor diente ein Zeilendetektor vom Gabrieltyp. Die Kalibrierung der  $q$ -Achse ( $q = 4\pi \sin\theta / \lambda$ ) erfolgte mit Silberbehenat AgBeH [83,84] und mit einer Rattenschwanzsehne.

Es wurden jeweils drei für die Eindringprüfung entsprechend Abschnitt 3.2 präparierte Prüfkörper übereinandergelegt, sodass sich eine zu durchstrahlende Gesamtdicke von 150  $\mu\text{m}$  ergab.

Nach den Korrekturen für die Untergrundstreuung und die diffuse Streuung kann die von einem isotropen dreidimensionalen Objekt gestreute Intensität in eine eindimensionale Intensitätsfunktion transformiert werden [85]. Dies geschieht durch eine Lorentzkorrektur, d.h. durch Multiplikation der Intensität  $I(q)$  mit  $q^2$ .

Aus der Position des Maximums der Funktion  $Iq^2 = f(q)$  lässt sich nach der Bragg'schen Beziehung die sogenannte Langperiode ermitteln [86].

#### *Weitwinkelröntgenbeugung (WAXD)*

Die Weitwinkelröntgenbeugung, welche eine Identifizierung der auftretenden kristallinen Phasen und die Bestimmung des Kristallinitätsgrades zulässt, wurde mit einem System Philips X'Pert Pro unter Verwendung von  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung bei 40 kV und 40 mA im Reflexionsmodus durchgeführt. Die Schrittweite  $\Delta 2\theta$  betrug  $0.02^\circ$ , die Signalaufzeichnungsdauer pro Schritt 7.5 s. Es wurde mit festem Divergenzspalt von  $0.5^\circ$  gemessen. Sekundärseitig war ein Graphit (002)-Monochromator installiert.

#### *Rasterelektronenmikroskopie*

Für die Beobachtung der Blendmorphologien im Rasterelektronenmikroskop (REM), Typ Philips XL30, wurden die zu untersuchenden Oberflächen mit einer dünnen Goldschicht besputtert.

Zur besseren Sichtbarmachung der Kautschuk-Phase in den PP/EPR-Blends wurde diese mit Heptan bei Raumtemperatur herausgelöst. Anhand der zurückbleibenden Löcher kann auf die EPR-Phase geschlossen werden.

## 4. Experimentelle Ergebnisse zum Einfluss von Struktur, Abkühlgeschwindigkeit und Wärmebehandlung auf Härte und Eindringmodul

### 4.1 Homopolymere

Polypropylenmoleküle können in iso-, syndio- und ataktischer Konfiguration erzeugt werden, wobei nur die beiden erstgenannten Formen eine praktische Bedeutung besitzen. PP-Homopolymere sind prinzipiell teilkristalline Werkstoffe mit charakteristischen Hierarchien in der Morphologieausbildung. Bei Kristallisation aus der Schmelze oder aus der Lösung entstehen Sphärolithe, die aus Lamellen aufgebaut sind, deren Periodizität durch die sogenannte Langperiode beschrieben wird. Diese Langperiode entspricht dem Zentrumsabstand der Lamellen und beträgt für PP 10 bis 30 nm [87]. Die Lamellen bestehen aus kristallographisch geordneten Bereichen, wobei die Elementarzellen unterschiedliche Gittertypen bilden. Es sind drei charakteristische Kristallformen des PP bekannt: die am häufigsten auftretende  $\alpha$ -Form, die  $\beta$ -Modifikation und die  $\gamma$ -Form (siehe 2.5 und 4.3) [65,87].

Im Folgenden werden die Einflüsse verschiedener Abkühlgeschwindigkeiten, von Abschreck- und von Tempervorgängen auf Polypropylen verschiedenen Molekulargewichts vorgestellt.

#### 4.1.1 Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit

Einen der wichtigsten die Morphologieausbildung beeinflussenden Parameter stellt die Abkühlgeschwindigkeit dar. Über sie werden Kenngrößen wie z.B. Keimzahl, Kristallisationsgeschwindigkeit und Kristallinitätsgrad wesentlich mitbestimmt. Ein Beispiel für die Auswirkung von in einem weiten Bereich variierten Abkühlgeschwindigkeiten auf die mechanischen Eigenschaften von PP finden sich in [88], wobei eine Abnahme des Elastizitätsmoduls mit steigender Abkühlgeschwindigkeit festgestellt wird. In dieser Arbeit wurde der Bereich einer moderaten Abkühlung mit Geschwindigkeiten von 0.5 bis 100 K/min aus der Schmelze untersucht. Den Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf das Kristallisationsverhalten von PP unterschiedlichen Molekulargewichts zeigt Bild 31. Die mittels DSC ermittelten Wärmestromkurven in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit sind exemplarisch für die Werkstoffe mit  $M_w = 885$  und  $230$  kg/mol in den Bildern 31 a und b dargestellt. Mit steigender Kühlrate nimmt die Kristallisationstemperatur ab und der Temperaturbereich des Kristallisationsvorganges wird vergrößert. Weiterhin sind die höheren Kristallisationstemperaturen für den Werkstoff mit dem geringeren Molekulargewicht erkennbar. Beide Beobachtungen werden durch Bild 31 c zusammenfassend verdeutlicht. Es zeigt die niedrigeren Werte der Kristallisationspeaktemperaturen der Werkstoffe mit  $885$  und  $482$  kg/mol im Vergleich zu den Werkstoffen mit den geringeren Molekulargewichten über den gesamten Bereich der Abkühlgeschwindigkeiten. Dies ist ein Hinweis auf die höhere Beweglichkeit der kürzeren Ketten in der Schmelze, welche somit etwas leichter dreidimensional geordnete Bereiche bilden können, die als Kristallisationskeime wirken. Die langen Ketten durchdringen sich stärker, was die Fähigkeit zur Keimbildung erschwert und somit eine größere thermodynamische Triebkraft erfordert. Eine Möglichkeit zur Beschreibung des dynamischen Kristallisationsverhaltens stellen sogenannte Kissinger-Plots dar [89,90]. Obwohl zur Charakterisierung des Schmelzverhaltens bei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten eingeführt [89], wird der funktionelle Zusammenhang nach Kissinger in [90] auf die Kristallisation von PP-Blends

übertragen. Wird  $\ln(v_k/T_c^2)$  über  $(1/T_c)$  aufgetragen, ergibt sich in weiten Bereichen eine lineare Abhängigkeit (Bild 31 d). Der Anstieg der Geraden entspricht dem Quotienten aus Aktivierungsenergie und Gaskonstante [89,90]. In Bild 31 d ist zu erkennen, dass der Anstieg der Geraden für die Werkstoffe mit den geringeren Molekulargewichten (PP-M3 bis PP-M5) leicht zunimmt. Dies entspricht nach [89,90] einem Anstieg der Aktivierungsenergie. Somit stellt sich die Frage, ob das Verfahren nach Kissinger zur Beschreibung von Kristallisationsvorgängen von Polymeren geeignet ist. Andererseits wäre es auch denkbar, dass die Kristallisation der höhermolekularen Werkstoffe zwar später beginnt, dann aber leichter abläuft, da auch die Unterkühlung größer ist.

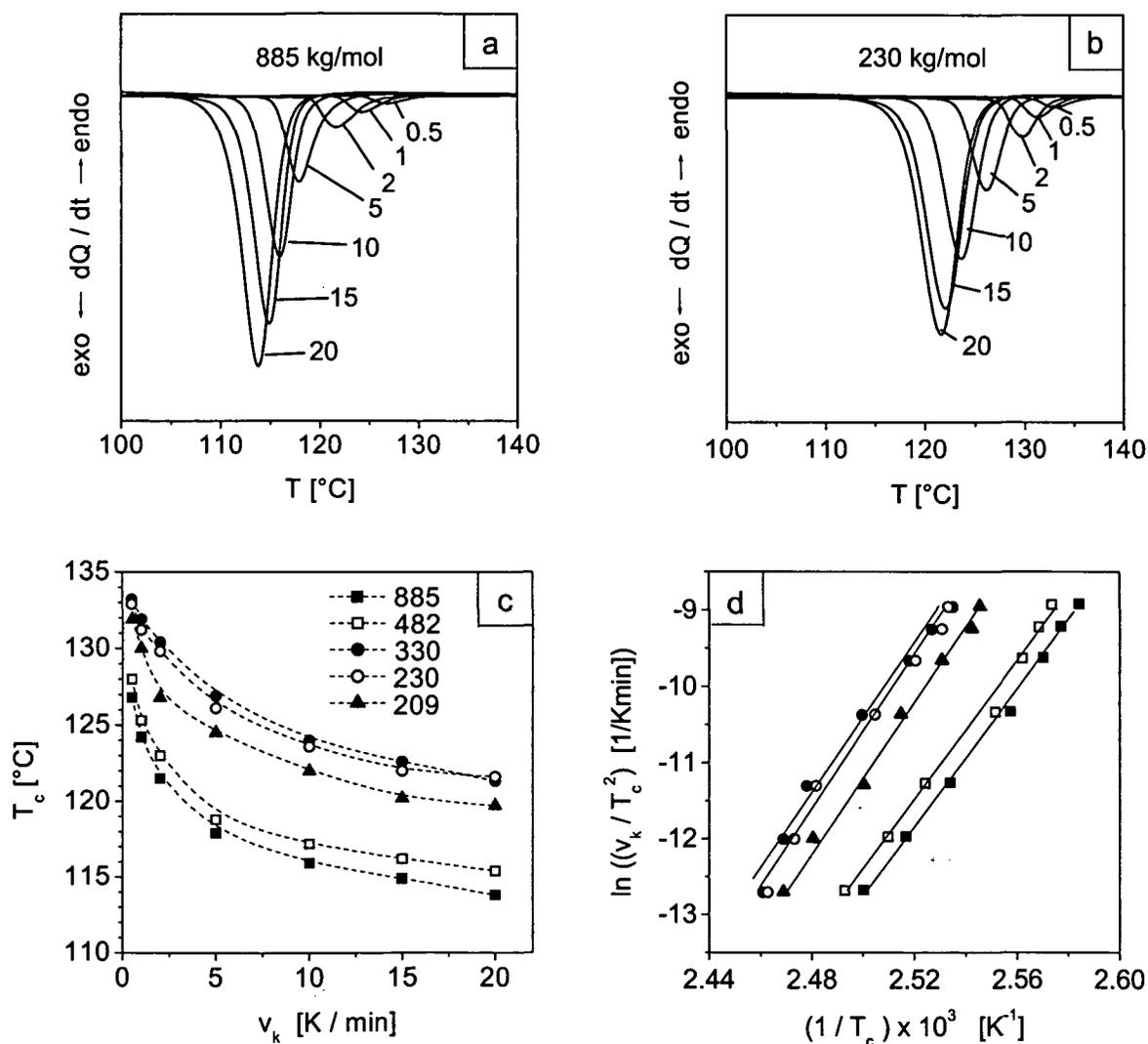


Bild 31: Kristallisationskurven von PP mit einem Molekulargewicht von 885 (a) und 230 kg/mol (b) in Abhängigkeit von der jeweils angegebenen Kristallisationsgeschwindigkeit in K/min; Kristallisationstemperaturen in Abhängigkeit von der Kühlrate für die jeweiligen Molekulargewichte in kg/mol (c) und Kissinger-Plots (d) der untersuchten Werkstoffe (Symbolik wie in Bild c)

Die durch die unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten verursachten Morphologieänderungen werden durch die Schmelzkurven in den Bildern 32 a bis e verdeutlicht. Neben der Änderung der Peakform ist durch eine Verringerung der Abkühlgeschwindigkeit auch eine Verschiebung der Peaktemperatur zu höheren Temperaturen zu beobachten. Dies korreliert mit einer größeren Lamellendicke in den langsamer abgekühlten Werkstoffen, da hier die Moleküle mehr Zeit haben, sich in kristallinen Strukturen anzuordnen. Eine Berechnung der Lamellendickenverteilung nach Gl. 45 ist nicht möglich, da die schneller abgekühlten Zustände relativ stark instabil sind, wodurch es beim Aufheizen zu Umordnungs- und Nachkristallisationsvorgängen kommt. Besonders auffällig ist dies bei den mit 100 K/min abgekühlten Werkstoffen. Hier tritt im Schmelzbereich ein Doppelpeak auf, welcher zwei Ursachen haben kann. Zum einen kann die Ursache in einer bimodalen Lamellendickenverteilung liegen, zum anderen kann es auch ein Indikator für das Vorliegen der beiden Phasen  $\alpha_1$  (Raumgruppe C2/c) und  $\alpha_2$  (P2<sub>1</sub>/c) sein. Letztere ist die stabilere und schmilzt folglich bei höheren Temperaturen, ebenso kann es beim Aufheizen zur Umwandlung von  $\alpha_1$  in  $\alpha_2$  kommen, verbunden mit größeren Konformationsänderungen.

Die Härtewerte steigen mit abnehmender Abkühlgeschwindigkeit, da der Kristallinitätsgrad und die Perfektion der kristallinen Struktur zunehmen. Die Kennwerte der Werkstoffe mit den geringeren Molekulargewichten (PP-M3, PP-M4, PP-M5) liegen im gesamten untersuchten Kühlratenbereich auf einem höheren Niveau als die Werte der hochmolekulargewichtigen Werkstoffe (Bild 33). Dies ist auf den höheren Kristallinitätsgrad und eine größere Lamellendicke zurückzuführen, die im höheren Schmelzpunkt zum Ausdruck kommt.

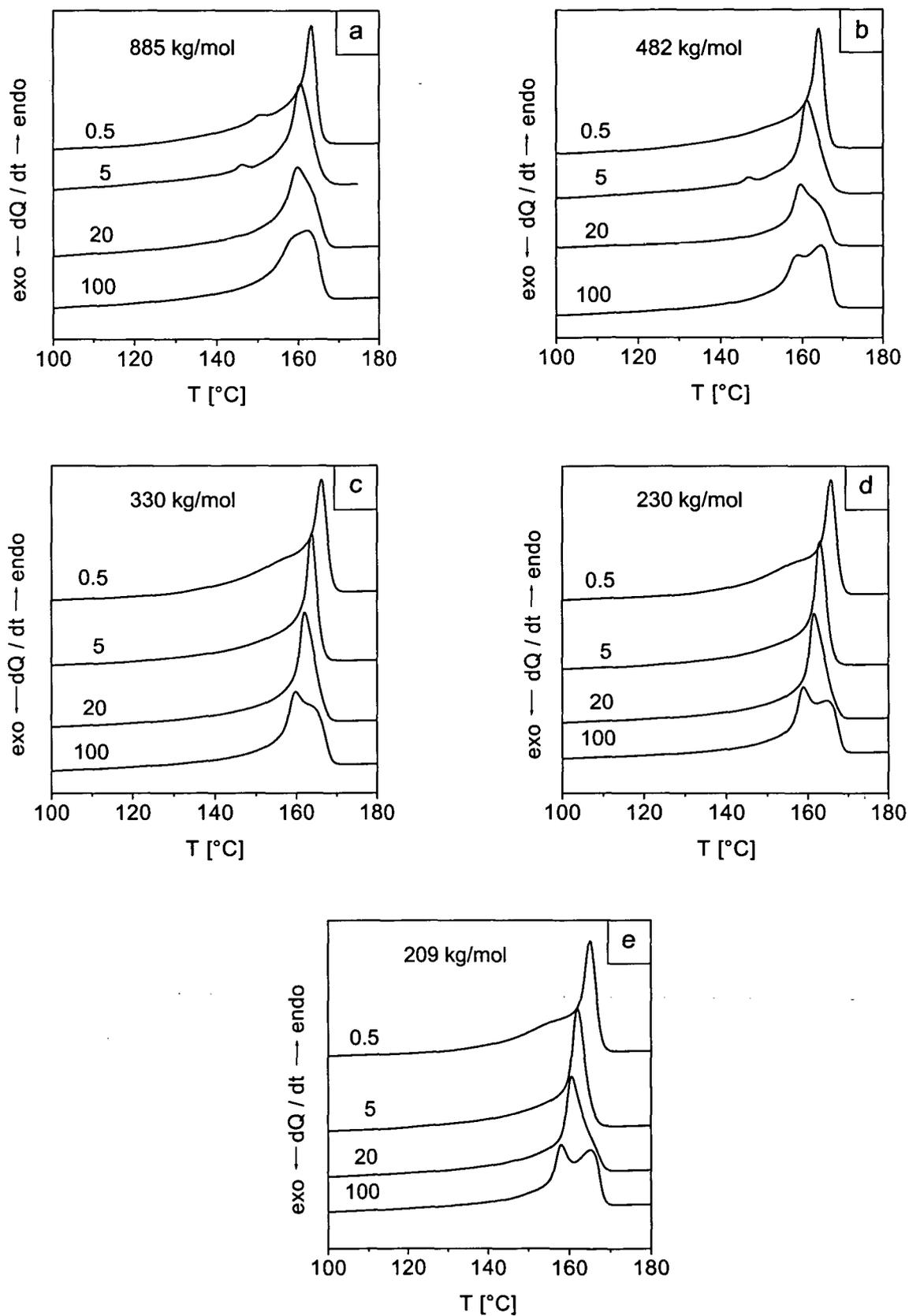


Bild 32: Ausgewählte Schmelzkurven von PP-Homopolymeren nach Abkühlung mit 0,5, 5, 20 und 100 K/min

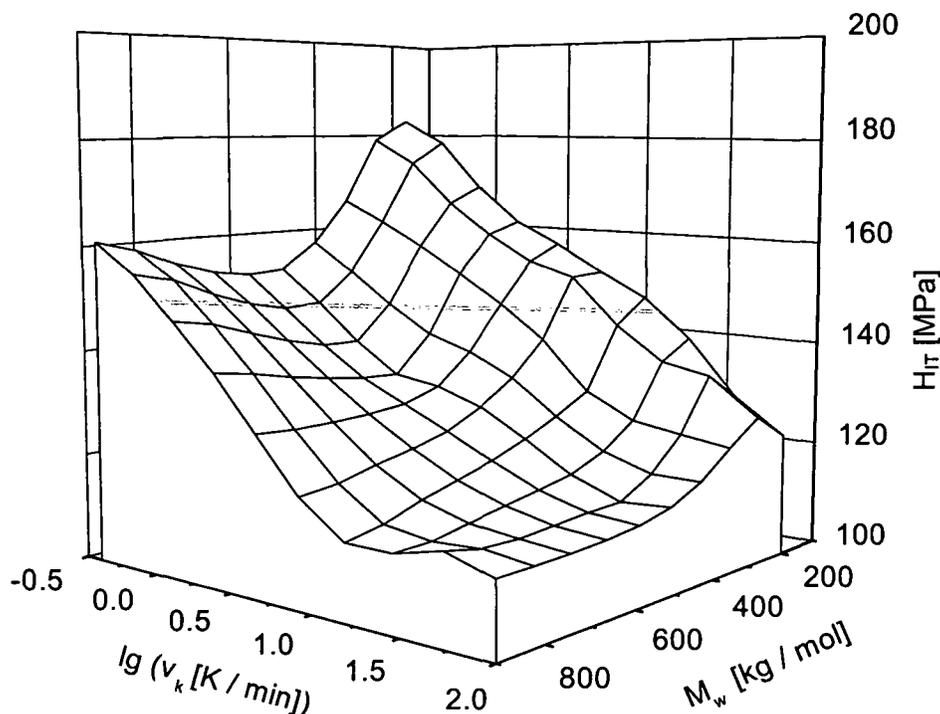


Bild 33: Einfluss von Abkühlgeschwindigkeit und Molekulargewicht auf die Härte von PP-Homopolymeren

#### 4.1.2 Einfluss von Temperungen

Wärmebehandlungen, wie zum Beispiel Temperungen, sind ein geeignetes Mittel, um die Eigenschaften aus der Schmelze abgekühlter Werkstoffe zu verändern. Die Auswirkungen von Temperungen auf bei  $-10 \text{ K/min}$  kristallisiertes PP (PP-u) wurden untersucht, wobei sowohl die Temperatur ( $T_a = 80, 100, 120, 140$  und  $150 \text{ °C}$ ) als auch die Zeitdauer ( $t_a = 30, 60, 300$  und  $1440 \text{ min}$ ) des Temperns variiert wurden.

Tempervorgänge einer Dauer von einer Stunde führen bei Tempertemperaturen  $T_a \geq 100 \text{ °C}$  zum Auftreten einer charakteristischen Schulter in der Schmelzkurve, deren Beginn mit der Tempertemperatur korreliert (Bild 34 a). Für  $T_a = 100 \text{ °C}$  ist diese Schulter sehr schwach, für  $120$  und  $140 \text{ °C}$  jedoch deutlich ausgeprägt. Nach Tempern bei  $150 \text{ °C}$  ist keine Schulter mehr erkennbar, sondern nur noch ein relativ enger Schmelzpeak mit einem scharfen Beginn bei  $153 \text{ °C}$ . Die aus den Schmelzkurven nach Gleichung 45 berechneten Lamellendickenverteilungen (Bild 34 b) sind zur Beschreibung der in der kristallinen Phase auftretenden Änderungen geeignet. Das Maximum der Verteilungen verschiebt sich von ca.  $18$  bis  $19 \text{ nm}$  für den nicht getemperten Werkstoff zu ca.  $21 \text{ nm}$  für die bei  $140$  und  $150 \text{ °C}$  getemperten Werkstoffe. Gleichzeitig nimmt der Anteil kleiner Lamellen deutlich ab, da diese aufschmelzen und sich das aufgeschmolzene Material an die verbleibenden dickeren Lamellen anlagert. Es kann aber durch die erhöhte Beweglichkeit der Ketten in der amorphen Phase zum Anwachsen kleinerer Lamellen kommen. Die Lamellendicken des bei  $140 \text{ °C}$  getemperten Werkstoffes sind bimodal verteilt, für  $T_a = 150 \text{ °C}$  ist die Verteilungskurve relativ eng bei größeren Dicken.

Ein Anstieg von Härte und Eindringmodul ist nach dem Tempern von einer Stunde erst für  $T_a \geq 100 \text{ °C}$  zu beobachten (Bild 34 c).

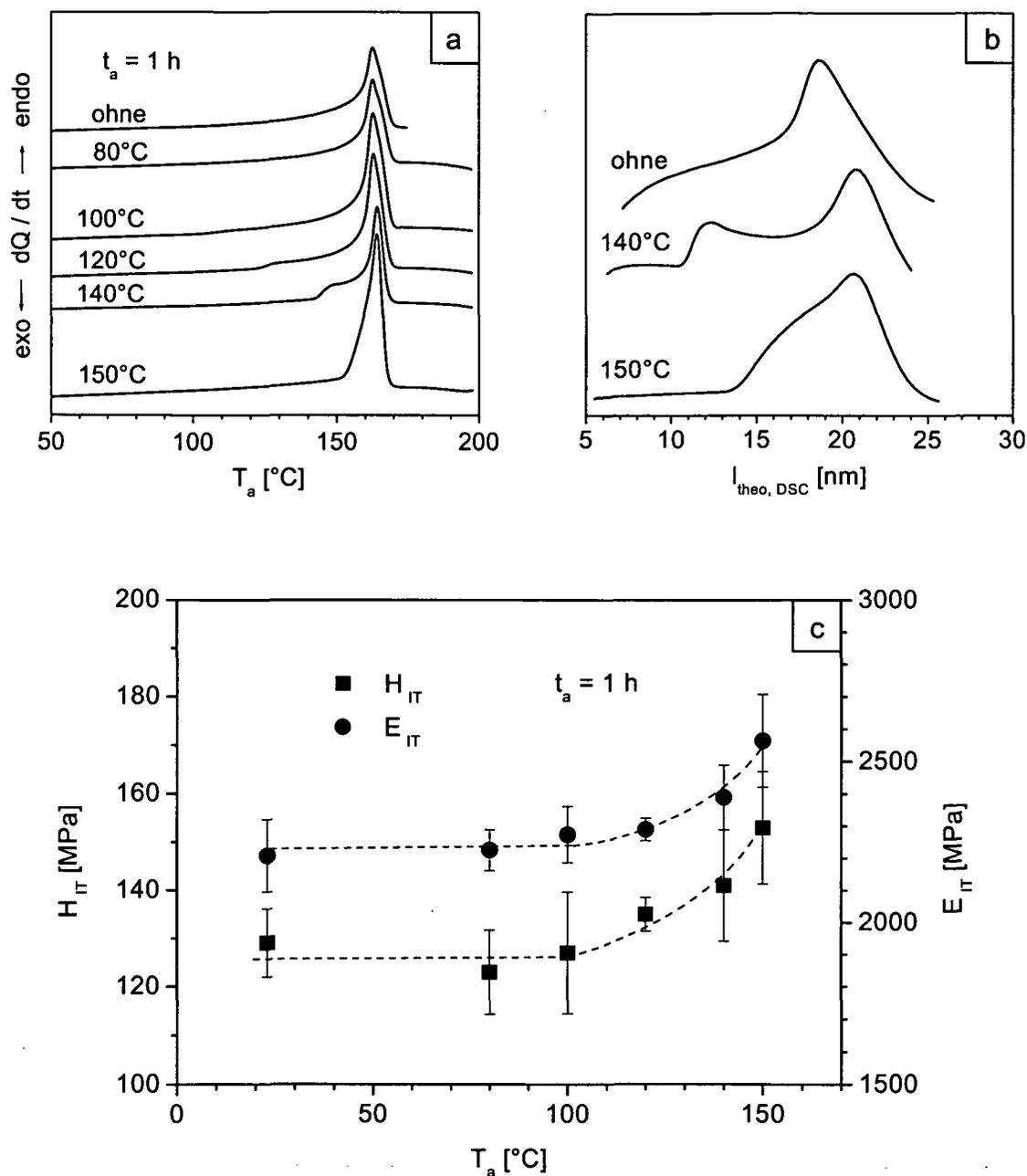


Bild 34: Einfluss der Temperatur bei verschiedenen Temperaturen  $T_a$  auf zuvor bei  $v_k = 10$  K/min kristallisiertes PP; Werkstoff PP-u, Temperzeit  $t_a = 1$  h  
 a) Schmelzkurven; b) berechnete Lamellendickenverteilungen (zur besseren Sichtbarmachung in Ordinateurichtung verschoben); c) Härte und Eindringmodul

Da relevante Anstiege der mechanischen Kennwerte erst bei Temperertemperaturen von  $140^\circ\text{C}$  zu beobachten waren, wurde der Einfluss der Temperzeit für diese Temperatur untersucht. Mit zunehmender Temperzeit ändert sich die Form der in den Schmelzkurven auftretenden Schultern (Bild 35 a). Die Position des Beginns des Steilanstiegs bleibt unverändert. Nach dem Knick bei ca.  $143^\circ\text{C}$  wird der Kurvenverlauf mit zunehmender Temperzeit steiler. Ursache ist eine Zunahme des Anteils der Lamellen mittlerer Dicke (Bild 35 b).

Die Kennwerte aus dem Eindringversuch steigen bis zu einer Temperzeit von 1 h relativ stark an, danach werden die Kurven zunehmend flacher (Bild 35 c). Somit ist der Nachweis erbracht, dass der Hauptanteil der Änderungen in der kristallinen Phase durch das Tempern bei 140°C in den ersten 60 min vor sich geht. Ergebnisse in [49], wonach die Abhängigkeit der Mikrohärtigkeit von der logarithmischen Zeitskala für relativ hohe Temperaturn (Abstand zur Peaktemperatur des Schmelzpeaks nicht zu groß) linear ist, konnten für den in dieser Arbeit untersuchten Zeitbereich und Werkstoff bestätigt werden (Bild 36).

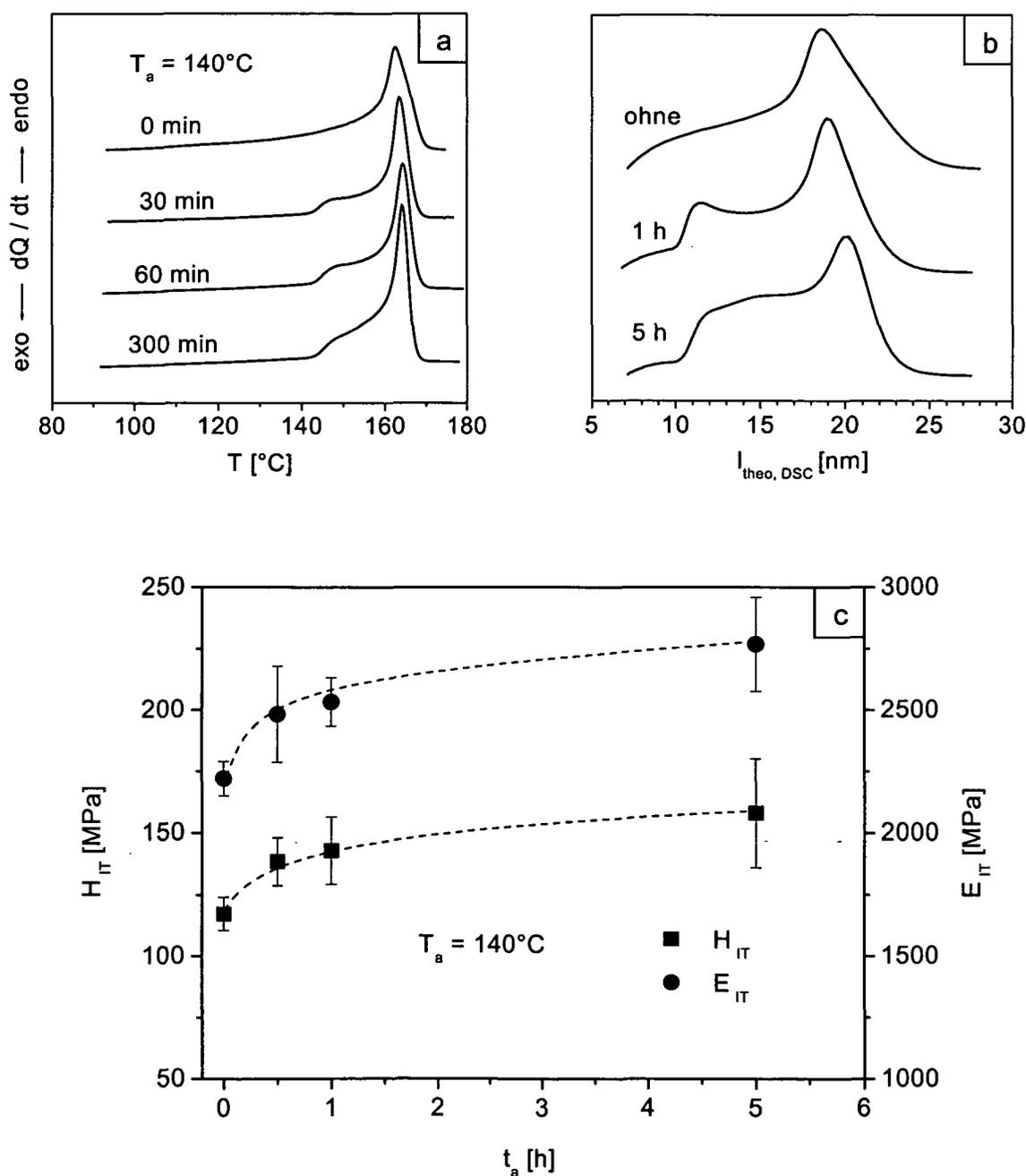


Bild 35: Einfluss der Temperzeit auf zuvor bei  $v_k = 10$  K/min kristallisiertes PP;  $T_a = 140^\circ\text{C}$ , Werkstoff PP-u; a) Schmelzkurven; b) berechnete Lamellendickenverteilungen (zur besseren Sichtbarmachung in Ordinateenrichtung verschoben); c) Härte und Eindringmodul

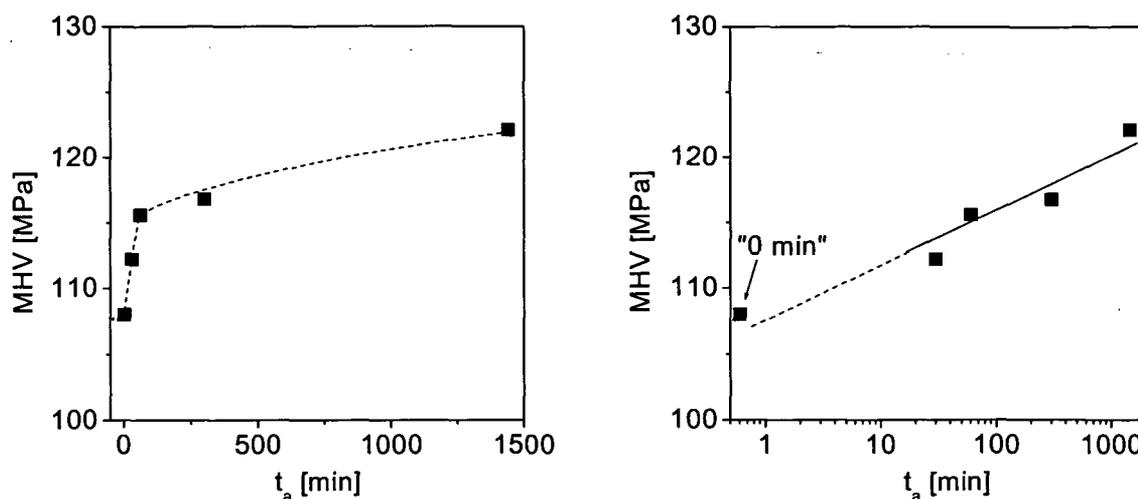


Bild 36: Einfluss der Temperzeit bei  $T_a = 140^\circ\text{C}$  auf die Vickersmikrohärte von zuvor bei  $-10\text{ K/min}$  kristallisiertem PP

#### 4.1.3 Abgeschreckter Zustand

Wird Polypropylen mit hohen Kühlraten abgekühlt, wird die Kristallisation zusehens unterdrückt und es kommt zur Ausbildung einer sogenannten smektischen oder auch mesomorphen Struktur, welche ein Zwischenstadium zwischen amorphem und kristallinem Zustand darstellt. Die Zunahme des Anteils der mesomorphen Form im abgekühlten Werkstoff in Abhängigkeit von der Kühlrate wird beispielsweise in [91] gezeigt. Über die Struktur dieser abgeschreckten Form liegen in der Literatur [92-99] unterschiedliche Aussagen vor. Da, wie in Bild 37 zu sehen, die Röntgenbeugungsdiagramme mit Wasser bei Raumtemperatur abgeschreckter Proben unabhängig vom Molekulargewicht zwei breite Reflexe bei  $2\theta \approx 15^\circ$  und  $21.5^\circ$  aufweisen, wird davon ausgegangen, dass deren Ursache ein zweiphasiges System aus einer amorphen und einer parakristallinen Phase ist [92]. Diese parakristalline Phase ist dreidimensional geordnet mit einer großen Anzahl von Kristalldefekten [93]. Andere Arbeiten beschreiben die abgeschreckte Phase als aus monoklinen [94] oder auch aus hexagonalen [95] Mikrokristallen bestehend. In [96] wird von kubischen oder hexagonalen mikrokristallinen Bereichen mit einer Kristallitgröße von 3 nm ausgegangen. Stäbchen geordneter Molekülhelizes, welche nicht kohärent, also nicht in Form dreidimensionaler Kristallmizellen angeordnet sind, werden in [97] vermutet. TEM-Untersuchungen [98] zeigen clusterartige Strukturen mit Abmessungen von ca. 10 nm. Bereiche unterschiedlicher struktureller Ordnung, vermutlich kleine Partikel in einer Matrix aus amorphem oder mesomorphem Material wurden mittels AFM gefunden [99].

Die Schmelzkurven der abgeschreckten PP-Filme sind in Bild 38 für die fünf untersuchten Molekulargewichte zusammengefasst, welche ein in [97,98,100] beschriebenes, charakteristisches, Verhalten beim Aufheizen widerspiegeln. Typisch ist ein erster endothermer Peak bei ca.  $55^\circ\text{C}$ , gefolgt von einem geringen exothermen Effekt bei ca.  $98^\circ\text{C}$  und dem endothermen Schmelzpeak bei ca.  $160^\circ\text{C}$ . Da die ersten beiden Peaks bei langsam abgekühltem PP nicht auftreten, werden sie spezifischen Phasenumwandlungen in der abgeschreckten Form zugeschrieben. Wie

in [100] bewiesen, ist der endotherme Peak bei 55°C praktisch nicht heizratenabhängig und entspricht somit einem Schmelzpeak, der durch das Schmelzen kleiner und/oder wenig perfekter kristalliner Bereiche verursacht wird. Der folgende exotherme Effekt ist heizratenabhängig [100] und hat seine Ursache in einem Rekristallisationsvorgang, also der Umwandlung der mesomorphen Phase in die monokline Phase. Die Fläche des exothermen Peaks ist jedoch um ein Vielfaches kleiner als die Fläche des darauffolgenden endothermen Peaks bei ca. 160°C. In [100] wird dies durch sich überlagernde Vorgänge erklärt. Da die während des Abschreckens entstandenen Mikrokristalle zu einer physikalischen Vernetzung der amorphen Phase führen, kommt es durch den Beginn des Schmelzens dieser Mikrokristalle bei etwa 40°C zu einer Abnahme des Vernetzungsgrades und somit zu einer deutlichen Erhöhung der Molekülbeweglichkeit in der amorphen Phase. Somit können die verbleibenden Mikrokristallite anwachsen und es wird Energie freigesetzt. Eine weitere Temperaturerhöhung führt zu progressivem Schmelzen der Mikrokristalle bei gleichzeitiger Bildung dickerer oder stabilerer Kristalle, die dann auch wieder schmelzen. Ebenso können auch schon die ersten beiden Peaks die Summe sich überlagernder Umwandlungen sein [100]. Durch in-situ Röntgenkleinwinkelstreuung wurde ein ab 75°C merklicher Anstieg der Langperiode beim Aufheizen beobachtet, welcher mit der exothermen Erscheinung korreliert [98]. Desweiteren konnte in der genannten Arbeit ein starker Anstieg der Langperiode ab 127°C festgestellt werden, verursacht durch das Schmelzen der dicken Lamellen.

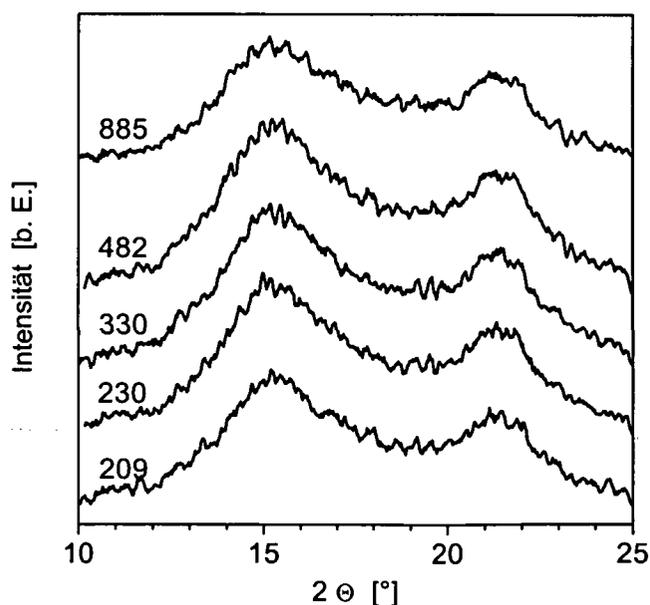


Bild 37: Röntgenbeugungsdiagramme von mit Wasser bei Raumtemperatur abgeschrecktem PP unterschiedlichen Molekulargewichtes; Molekulargewicht in kg/mol

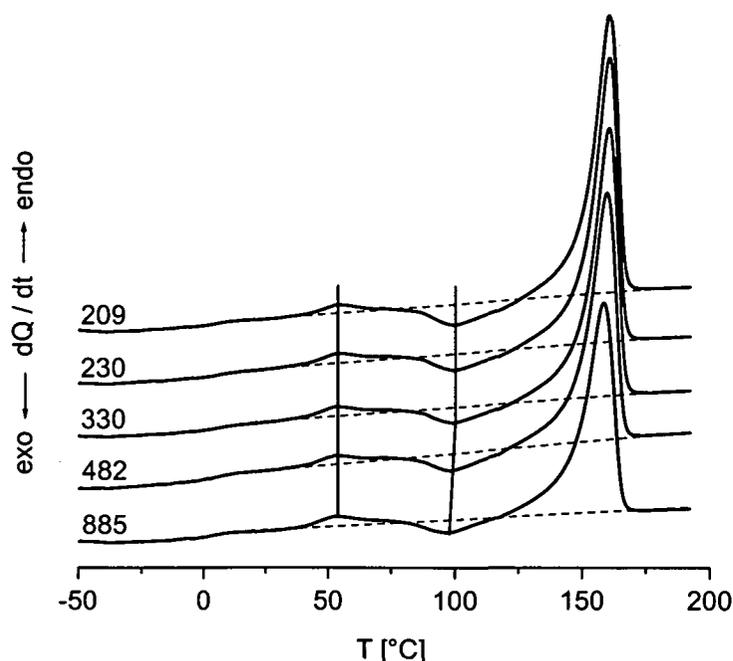


Bild 38: Schmelzverhalten von abgeschrecktem Polypropylen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht ( $M_w$  in kg/mol); Heizrate 20 K/min

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch Abschrecken eingestellten Werkstoffzustände (Bilder 37 und 38) entsprechen bei Raumtemperatur getemperten Zuständen bzw. Morphologien. Dies soll im Folgenden am Beispiel der in Bild 39 gezeigten Schmelzkurven von CoE-0 verdeutlicht werden. Es zeigt die Aufheizkurven einer mit flüssigem Stickstoff abgeschreckten und anschließend aus dem flüssigen Stickstoff direkt in den tiefgekühlten Probenraum des DSC-Gerätes überführten Probe und einer mit flüssigem Stickstoff abgeschreckten Probe, die zwischenzeitlich noch einmal auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Die Kurve des im tiefgekühlten Zustand gehaltenen Werkstoffes zeigt bei  $T = -35\text{ °C}$  eine Stufe, die den Glasübergang repräsentieren könnte. Ein endothermer Peak bei  $T = 55\text{ °C}$  ist nicht nachweisbar. Bei  $-5\text{ °C}$  ist ein sehr kleiner endothermer Effekt angedeutet, welchem ein gut sichtbarer exothermer folgt. Dies kann das Schmelzen kleinster kristalliner Bereiche mit anschließendem, aufgrund erhöhter Molekülbeweglichkeit ermöglichtem, Kristallisieren sein. Die Kurve verläuft bei weiterer Temperaturerhöhung im exothermen Bereich, bei  $70\text{ °C}$  wird dieser Effekt noch einmal verstärkt, der auftretende Peak entspricht dem Rekristallisationspeak in Bild 38, der weitere Kurvenverlauf entspricht den Kurven der mit Wasser bei Raumtemperatur abgeschreckten Probekörper. Das Schmelzverhalten des zwischenzeitlich auf Raumtemperatur erwärmten Werkstoffes ist mit dem in Bild 38 dargestellten vergleichbar, was ein Beweis für die Temperwirkung mit einhergehenden strukturellen Veränderungen bei  $23\text{ °C}$  ist.

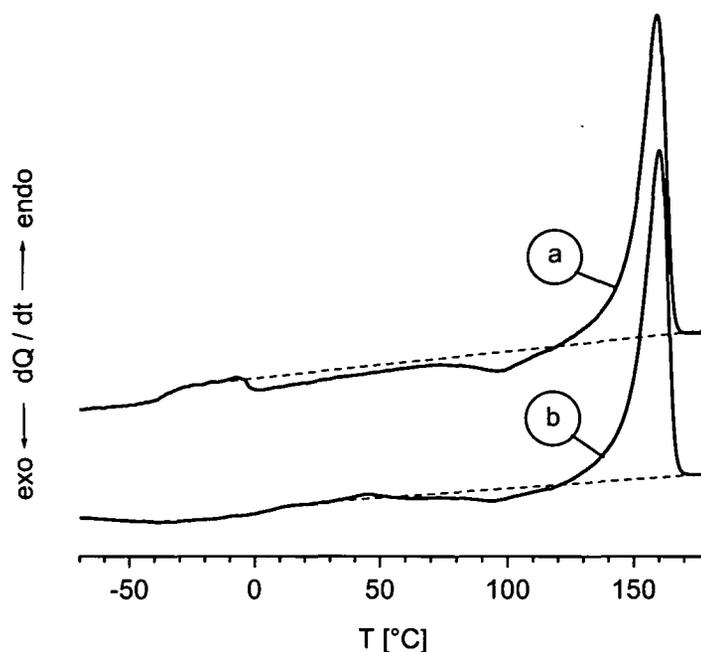


Bild 39: Schmelzverhalten von mit flüssigem Stickstoff abgeschrecktem PP (CoE-0);  
 a) im tiefgekühlten Zustand gehalten und von  $-120^{\circ}\text{C}$  beginnend aufgeheizt;  
 b) nach zwischenzeitlichem Erwärmen auf Raumtemperatur

Obwohl die Röntgenbeugungsdiagramme von abgeschrecktem PP für die untersuchten Molekulargewichte kaum einen Unterschied aufweisen (Bild 37), zeigen die ermittelten Härtewerte eine deutliche Molekulargewichtsabhängigkeit (Bild 40). Die Werkstoffe mit den niedrigen Molekulargewichten (330, 230 und 209 kg/mol) besitzen ca. 20 % höhere Härtewerte als das PP mit 850 kg/mol. Davon ausgehend, dass der bei Raumtemperatur vorliegende Werkstoffzustand einem bei  $23^{\circ}\text{C}$  getemperten Zustand entspricht, deutet dies auf die im Vergleich zu den hohen Molekulargewichten größere Beweglichkeit der kürzeren Ketten und somit eine bessere Möglichkeit zur Reorganisation in den Werkstoffen mit niedrigem Molekulargewicht bei Raumtemperatur hin. Röntgenographisch lässt sich der Unterschied auch nicht mittels SAXS (Bild 41) nachweisen. Die aus dem Maximum der Darstellung von  $lq^2 = f(q)$  ermittelten Werte der Langperiode und der Ordnungsparameter ( $1/A$ ) entsprechend [93,100,101] lassen keine Abhängigkeit erkennen. Hier sind weitere Untersuchungen, zum Beispiel zur Dichte, erforderlich.

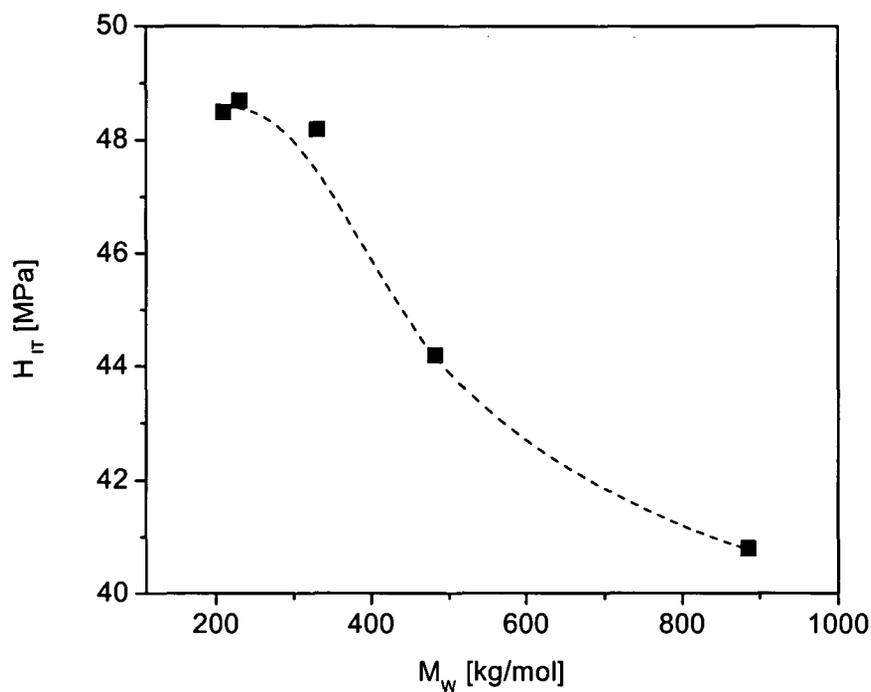


Bild 40: Härte von abgeschrecktem PP in Abhängigkeit vom Molekulargewicht; Eindringtiefe 1  $\mu\text{m}$

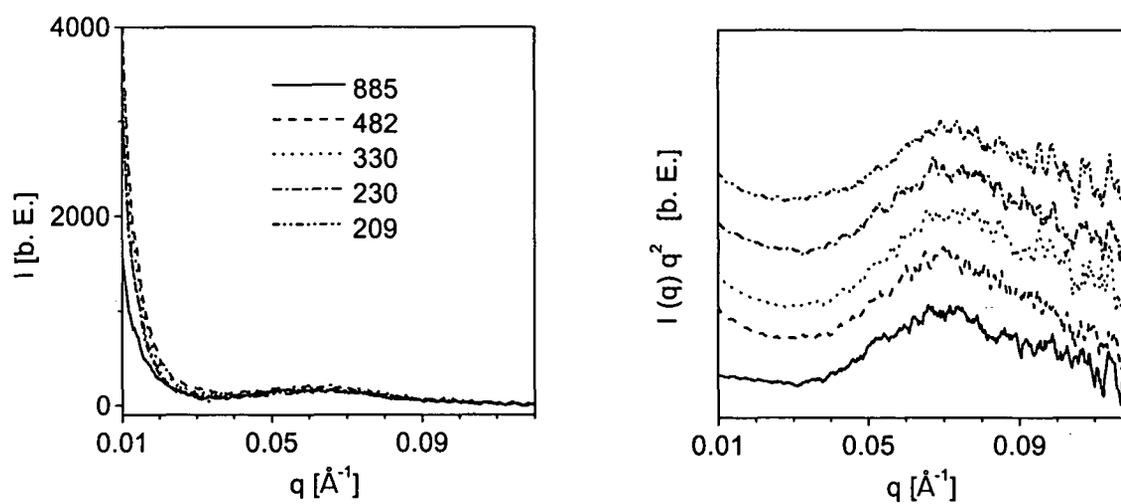


Bild 41: SAXS - Diagramme von mit Wasser bei Raumtemperatur abgeschrecktem PP unterschiedlichen Molekulargewichts ( $M_w$  in kg/mol)

#### 4.1.4 Einfluss von Temperungen auf abgeschrecktes PP

Der Einfluss von Temperungen auf die Morphologie von zuvor abgeschrecktem Polypropylen ist anhand der Schmelzkurven in Bild 42 zu sehen. Als Beispiel dient der Werkstoff CoE-0, welcher nach dem Abschrecken jeweils eine Stunde bei der angegebenen Temperatur gehalten wurde. Es ist zu sehen, dass sich der erste endotherme Peak in Abhängigkeit von der Tempertemperatur deutlich zu höheren Temperaturen verschiebt, während der exotherme Peak bis zu einer Tempertemperatur von 80 °C seine Position kaum ändert. Nach dem Tempern bei Temperaturen oberhalb 80 °C kommt es nicht mehr zum Überschreiten der Basislinie, da der Schmelzpeak in diesem Temperaturbereich das Verhalten dominiert.

Die Röntgenweitwinkelbeugungsdiagramme zeigen die zunehmende Ausbildung der monoklinen Phase des PP (Bild 43), besonders ab einer Tempertemperatur von 80°C. Dies entspricht den Beobachtungen anderer Autoren [101,102] und auch dem durch die Schmelzkurven in Bild 42 beschriebenem Verhalten. Ebenso ist eine Zunahme des sogenannten Ordnungsparameters ( $1/A$ ) entsprechend [93,100,101], der reziproken Halbwertsbreite des Peaks bei ca.  $2\theta = 14^\circ$ , zu beobachten (Bild 44). Der Parameter ( $1/A$ ) weist zwei typische Bereiche auf. Einem sehr geringen Anstieg durch eine Temperung bei 60°C folgt eine deutliche Zunahme ab  $T_a = 80^\circ$ , wobei die Abhängigkeit von  $T_a$  linear ist. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen in der Literatur [93,100].

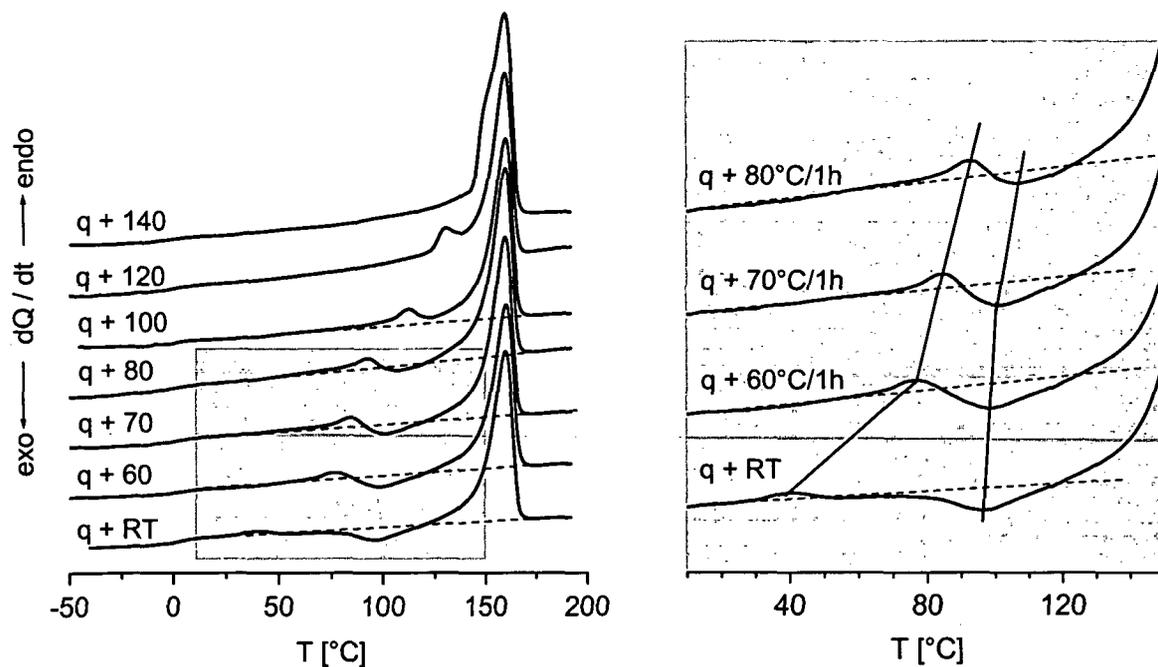


Bild 42: Schmelzkurven von abgeschrecktem und anschließend getempertem Polypropylen; Heizrate 20 K/min

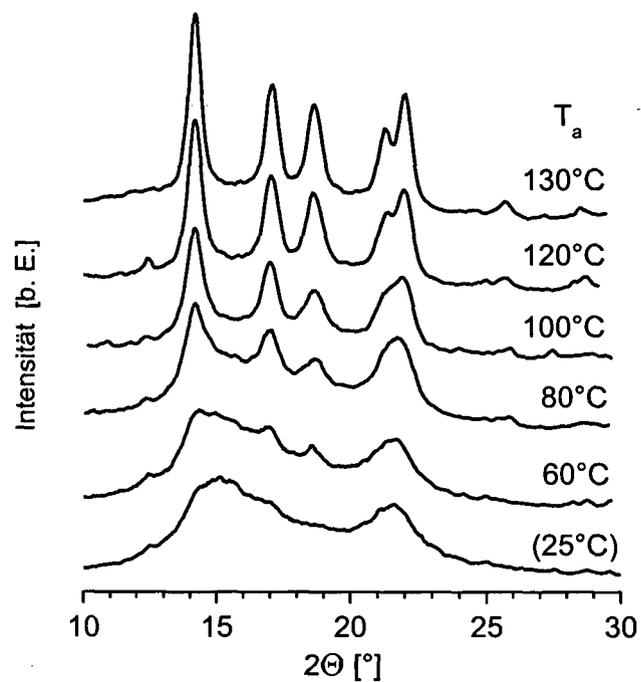


Bild 43: Röntgenbeugungsdiagramme von abgeschrecktem und anschließend bei den angegebenen Temperaturen getempertem PP; Werkstoff PP-PE0

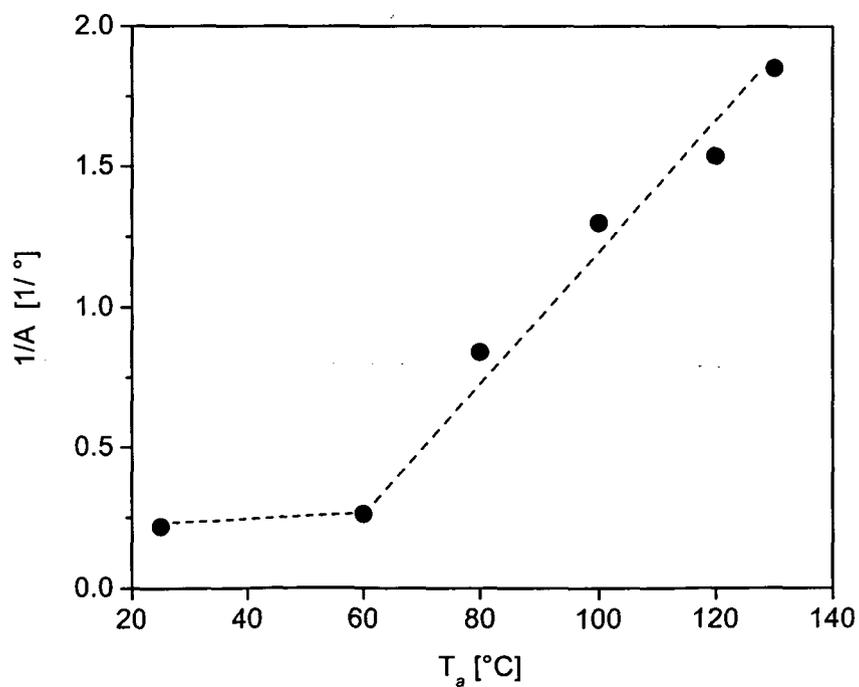


Bild 44: Abhängigkeit des Ordnungsparameters ( $1/A$ ) von der Tempertemperatur; Werkstoff PP-PE0

Da eine Änderung teilkristalliner Morphologieparameter Auswirkungen auf das viskoelastische Verhalten hat, wurde das dynamisch-mechanische Verhalten der getemperten Werkstoffe untersucht. Es kann eine Abnahme der aus dem Maximum des mechanischen Verlustfaktors  $\tan \delta$  ermittelten Glasübergangstemperatur mit steigender Tempertemperatur  $T_a$  beobachtet werden (Bild 45). Dies entspricht tendenziell Aussagen in [100], allerdings wird die Höhe des  $\tan \delta$  - Peaks mit zunehmender  $T_a$  nicht größer, sondern kleiner und eine Verringerung der Aktivierungsenergie kann nicht nachgewiesen werden. Als Ursache für die Verringerung der Glasübergangstemperatur durch das Tempern ist wiederum die Abnahme der physikalischen Vernetzung durch das Aufschmelzen der winzigen kristallinen Bereiche anzusehen [100], wie schon unter 4.1.3 für das Schmelzverhalten beschrieben.

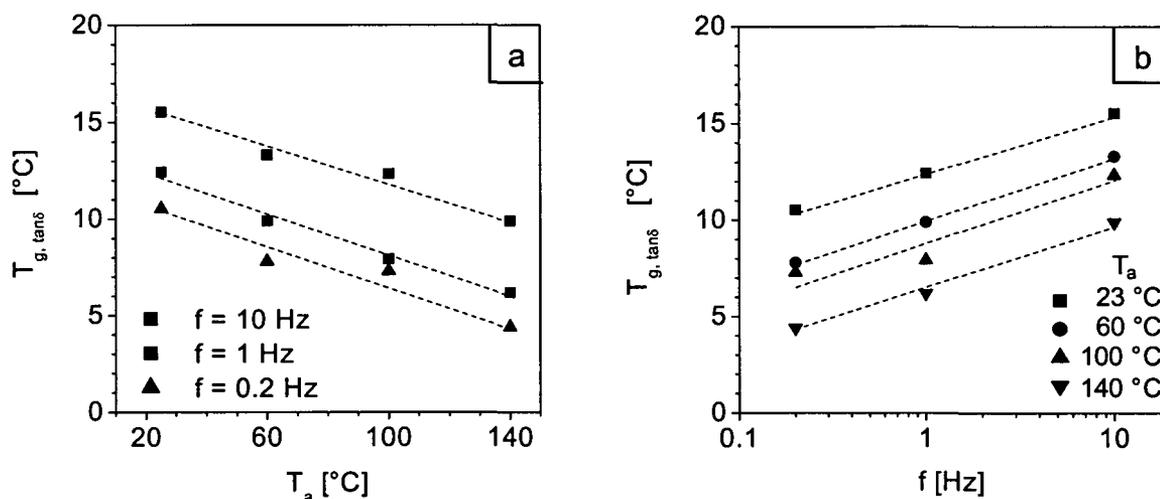


Bild 45: DMA an abgeschrecktem und anschließend getempertem PP; Zugmodus; Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von a) der Tempertemperatur ( $t_a = 1$  h), b) der Frequenz

Mit den strukturellen Änderungen ist ein Anstieg der Härte verbunden, wobei neben der erwarteten Abhängigkeit von der Tempertemperatur  $T_a$  auch eine Abhängigkeit vom Molekulargewicht zu beobachten ist (Bild 46). Bis zu einer  $T_a$  von  $70^{\circ}\text{C}$  steigt die Härte nur wenig an, ab  $80^{\circ}\text{C}$  ist ein deutlich steilerer Anstieg zu beobachten (Bild 47). Dies ist konform zu den strukturellen Änderungen im Werkstoff. Die Werkstoffe mit den niedrigeren Molekulargewichten besitzen über den gesamten Bereich die höheren Härtewerte (Bild 47), ebenso ist deren prozentualer Härteanstieg größer (Bild A1). Wie in Bild 48 zu sehen, ist die Abhängigkeit vom Molekulargewicht für die einzelnen Tempertemperaturen in etwa linear bzw. leicht progressiv ansteigend mit abnehmendem Molekulargewicht.

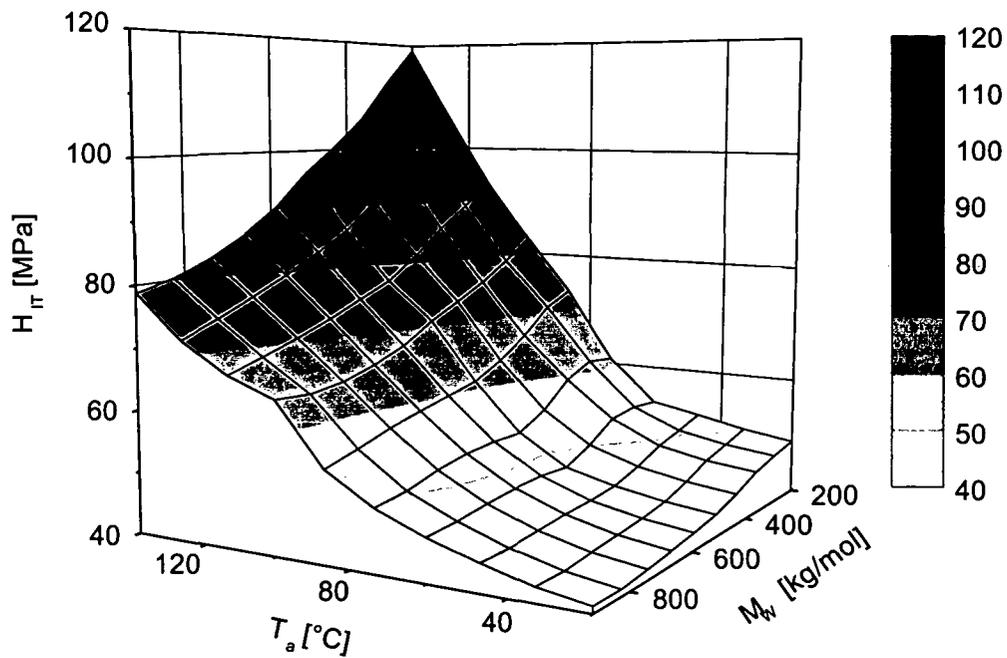


Bild 46: Härte von abgeschrecktem und anschließend getempertem PP

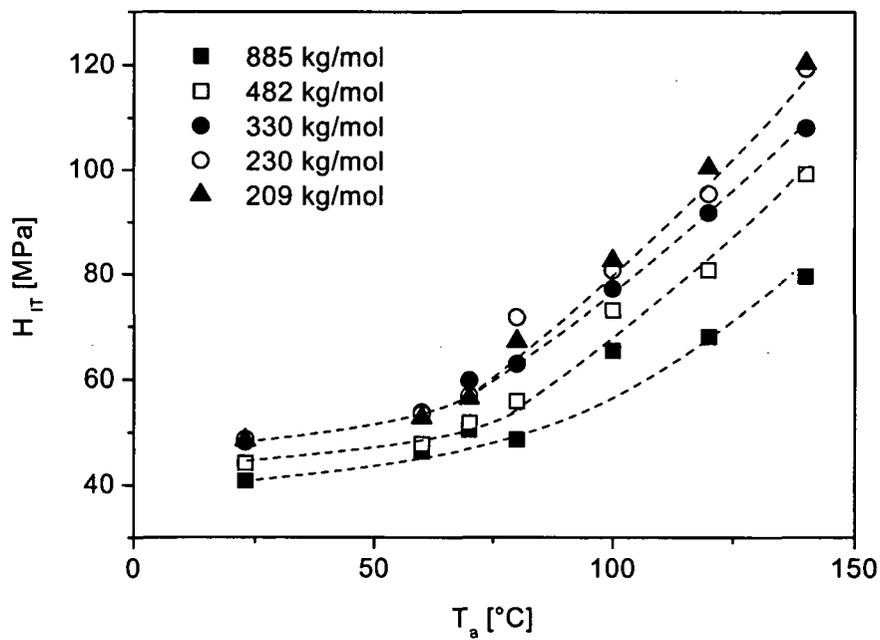


Bild 47: Härte von abgeschrecktem und anschließend getempertem PP unterschiedlichen Molekulargewichts in Abhängigkeit von der Temperatuer  $T_a$

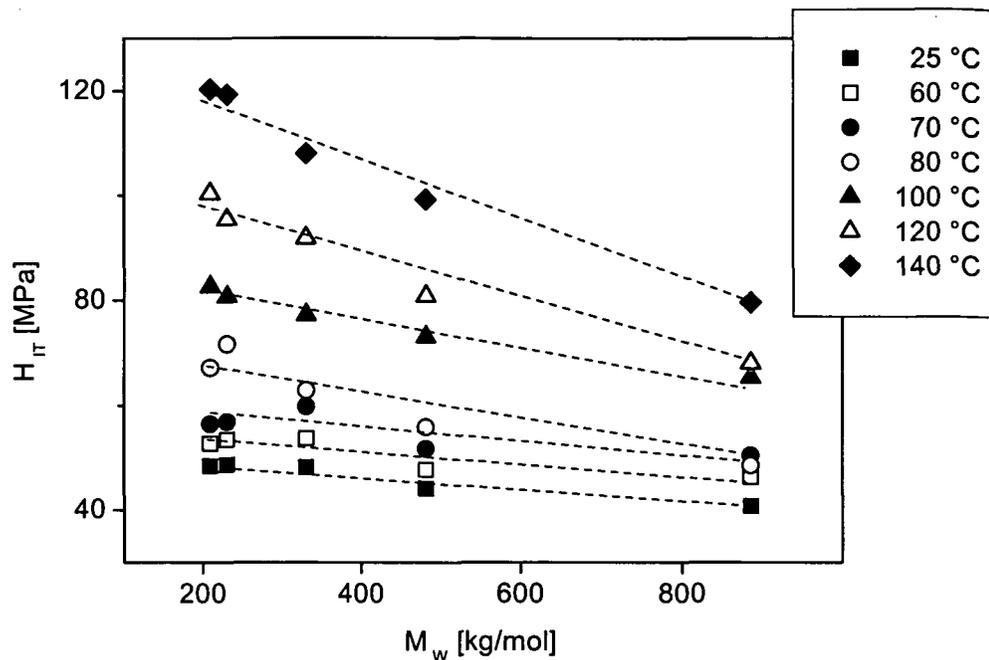


Bild 48: Härte von abgeschrecktem und anschließend bei den angegebenen Temperaturen getempertem PP in Abhängigkeit vom Molekulargewicht

Die Ergebnisse von Röntgenkleinwinkelstreuungsmessungen zeigen eine Zunahme der Intensität und eine Verschiebung des Peaks zu kleineren Werten des Streuvektors (Bild 49 a und b), woraus nach der Bragg'schen Beziehung eine Zunahme der sogenannten Langperiode folgt. Ursache für deren Anwachsen ist sowohl ein deutliches Anwachsen der kristallinen Bereiche als auch eine Zunahme der sogenannten amorphen Länge, da sich durch das Aufschmelzen der Mikrokristallite der Abstand zwischen den großen Kristallbereichen vergrößert.

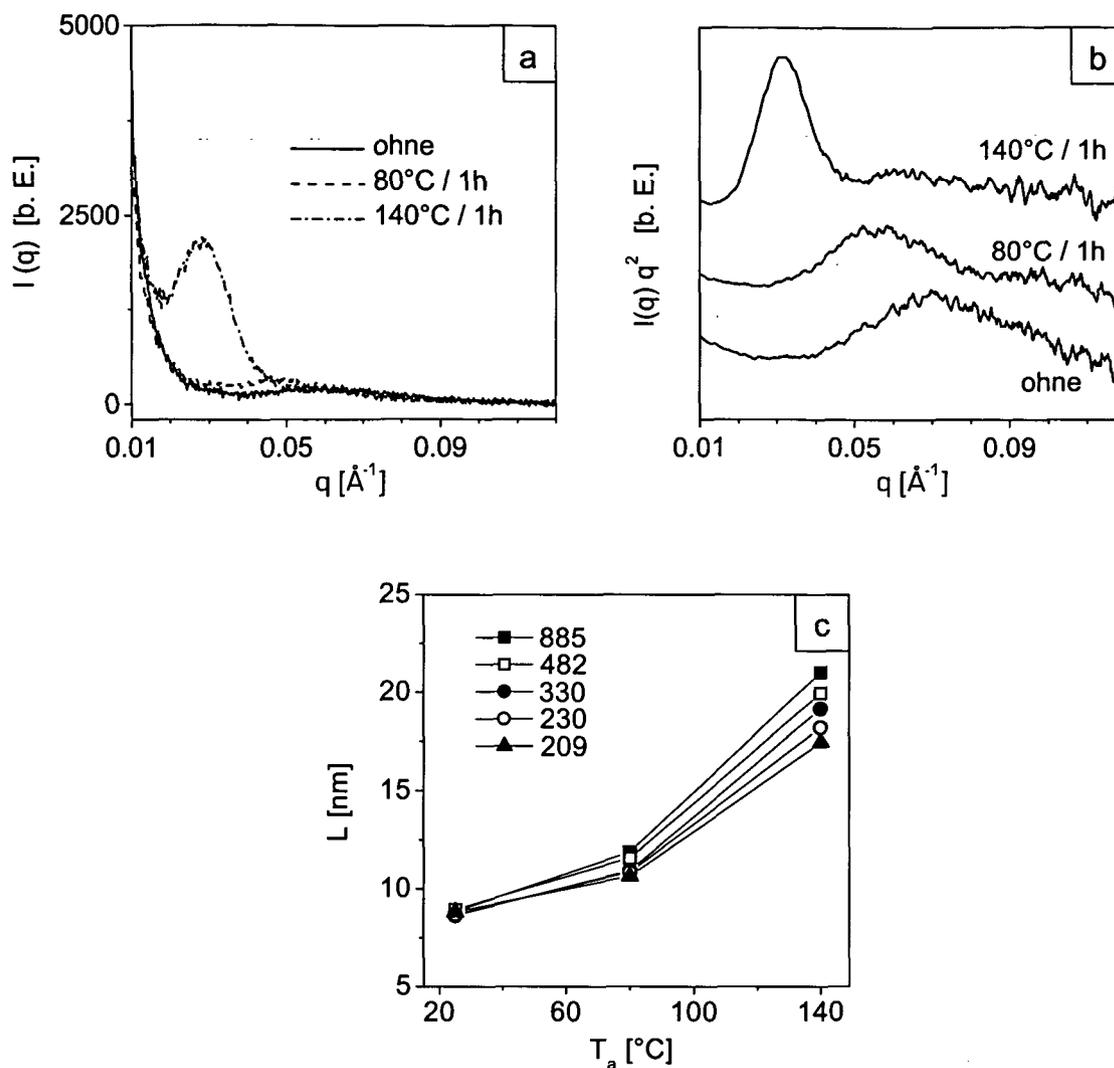


Bild 49: a) SAXS - Diagramme für abgeschrecktes und anschließend getempertes PP (PP-M2)  
 b) Lorentz-korrigierte Darstellung der Kurven aus (a)  
 c) Langperiode von abgeschrecktem und anschließend getempertem PP; Einfluss des Molekulargewichtes

In Bild 49 c ist zu sehen, dass die Langperioden der getemperten Zustände für die hohen Molekulargewichte die größeren Werte zeigen. Da sich die Härte entgegengesetzt verhält, also mit kleiner werdendem Molekulargewicht zunimmt, ist die Vergrößerung der Langperiode mit zunehmendem Molekulargewicht auf eine größere amorphe Länge zurückzuführen.

## 4.2 Copolymere

Eine Möglichkeit, die Eigenschaften des Polypropylens zu beeinflussen, besteht in der Copolymerisation mit anderen Monomeren. Sehr weit verbreitet sind hierbei aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit Olefine, welche vorzugsweise statistisch in die Polypropylenkette eingebaut werden. Der Hauptgrund für die Erzeugung von statistischen Copolymeren besteht in der Erzielung einer höheren Transparenz, wie sie beispielsweise für Folien gewünscht wird. Ursache hierfür ist eine verringerte Kristallisationsneigung aufgrund der durch die eingebauten Comonomere gestörten Molekülketten. Neben der verbesserten Transparenz ändern sich auch andere Eigenschaften, so nehmen zum Beispiel Schmelztemperatur und Steifigkeit ab, die Zähigkeit nimmt zu [87]. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Verteilung der Comonomere, besonders bei höheren Gehalten nicht rein statistisch ist. Es können auch Blocksequenzen auftreten.

Im Folgenden soll anhand von Copolymeren von Propylen mit anderen Olefinen der Einfluss des Comonomeranteils und der Art des Comonomers im Zusammenhang mit den Kristallisationsbedingungen untersucht werden.

### 4.2.1 Einfluss des Comonomergehaltes bei langsamer Abkühlung aus der Schmelze

#### 4.2.1.1 Copolymere mit Ethylen

Härte und Eindringmodul fallen mit steigendem Ethylengehalt linear ab (Bild 50). Anhand der Bilder 51 - 54 kann der Einfluss des Comonomereinbaus auf die Morphologie der E/P-Copolymere gezeigt werden.

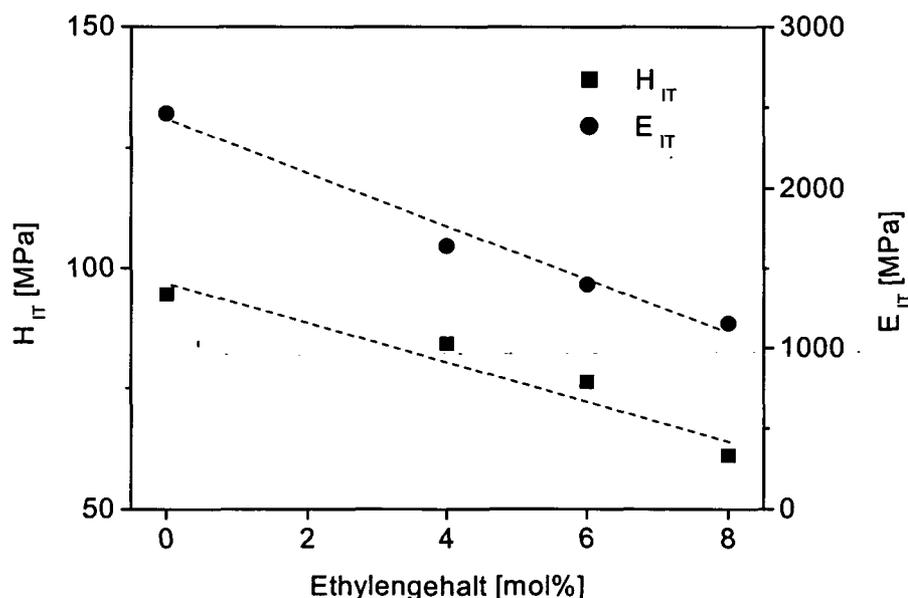


Bild 50: Härte und Eindringmodul in Abhängigkeit vom Ethylengehalt

Mit zunehmendem Ethylengehalt kommt es zu einer linearen Abnahme der Kristallisations- und der Schmelztemperatur und des Kristallinitätsgrades im untersuchten Konzentrationsbereich (Bild 51), ebenso kann eine Größenabnahme der zunehmend unregelmäßigeren Sphärolithe beobachtet werden (Bild 52). Dies bestätigt den Sachverhalt der schlechteren Kristallisation durch den

Comonomereinbau. Die Glasemperatur nimmt linear mit dem Ethylengehalt ab, bei gleichzeitiger Zunahme der Intensität des Relaxationspeaks (Bild 53).

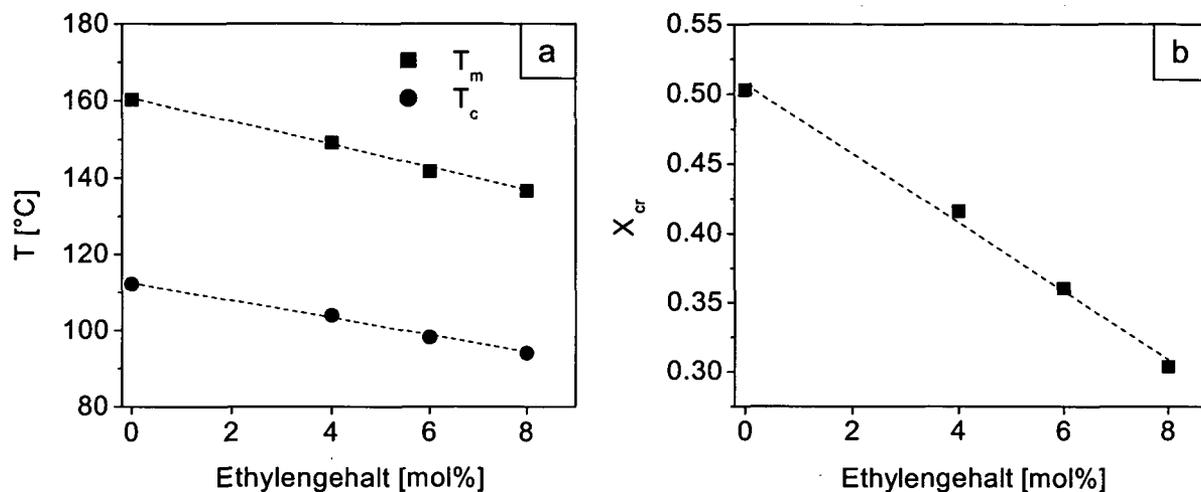


Bild 51: Abhängigkeit der Schmelz- und der Kristallisationstemperatur (a) und des durch DSC ermittelten Kristallinitätsgrades (b) vom Ethylengehalt; Heiz- und Kühlrate 10 K/min

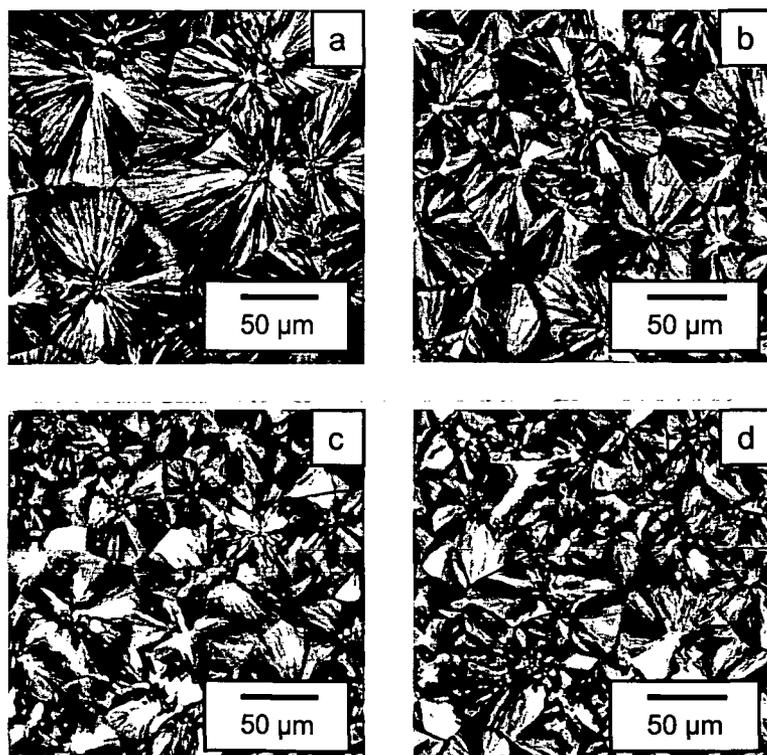


Bild 52: Sphärolithische Überstruktur der E/P-Copolymerisate; a) 0 mol%, b) 4 mol%, c) 6 mol%, d) 8 mol% Ethylen

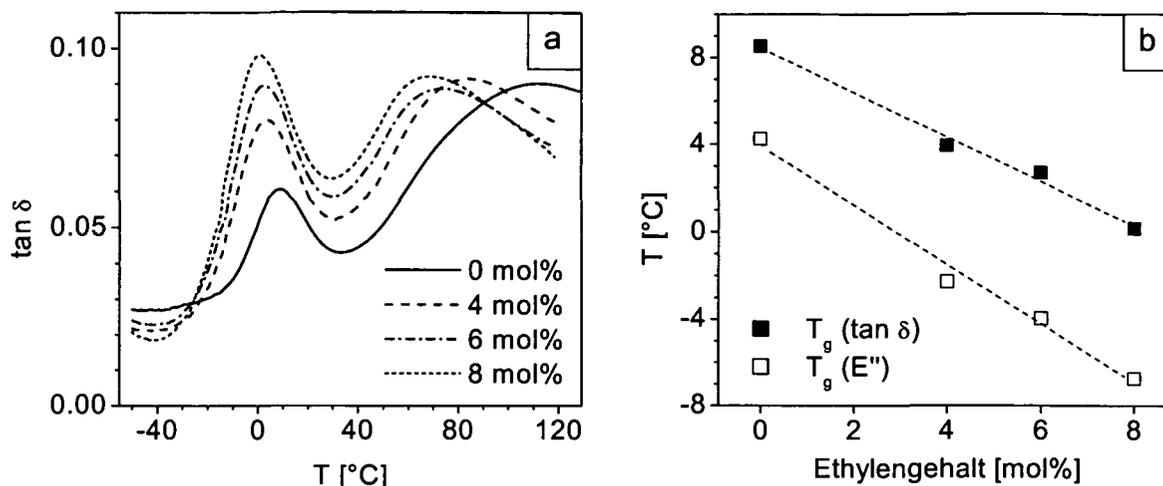


Bild 53: Verlauf des mechanischen Verlustfaktors  $\tan \delta$  (a) und der Glasübergangstemperaturen (b) in Abhängigkeit vom Ethylengehalt

Die Röntgenbeugungsdiagramme lassen ebenfalls eine Zunahme des amorphen Anteils mit steigendem Ethylengehalt erkennen (Bild 54). In allen Werkstoffen dominiert die monokline  $\alpha$ -Phase, das Copolymer mit 4 mol% zeigt geringe Anteile der  $\beta$ -Phase, erkennbar am Reflex bei  $2\theta = 16.2^\circ$ . Ebenso ist die schwache Ausbildung des (117)-Reflexes der  $\gamma$ -Phase in den Werkstoffen mit 6 und 8 mol% zu erkennen. Dies entspricht den in [103,104] gemachten Beobachtungen, dass stärker gestörte Ketten, also auch Copolymerketten, die Kristallisation in der triklinen  $\gamma$ -Phase fördern.

Die Ursache für die Abnahme von Härte und Eindringmodul ist im abnehmenden Kristallinitätsgrad (siehe Bild 51 b) zu sehen. Da dieser im untersuchten Konzentrationsbereich linear vom Ethylengehalt abhängt, ist der Zusammenhang zwischen den mechanischen Kenngrößen und dem Kristallinitätsgrad ebenfalls linear (Bild 55).

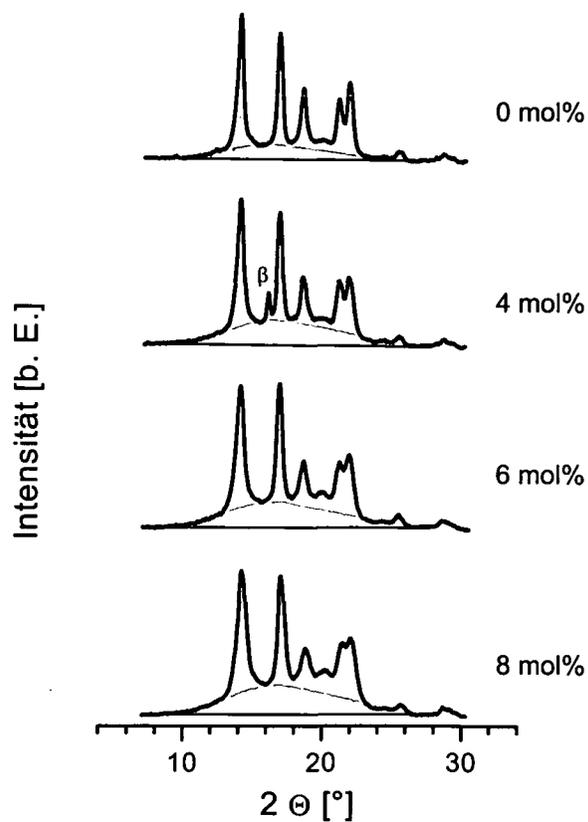


Bild 54: Röntgenbeugungsdiagramme der E/P - Copolymere in Abhängigkeit vom Ethylengehalt; Abkühlgeschwindigkeit 10 K/min

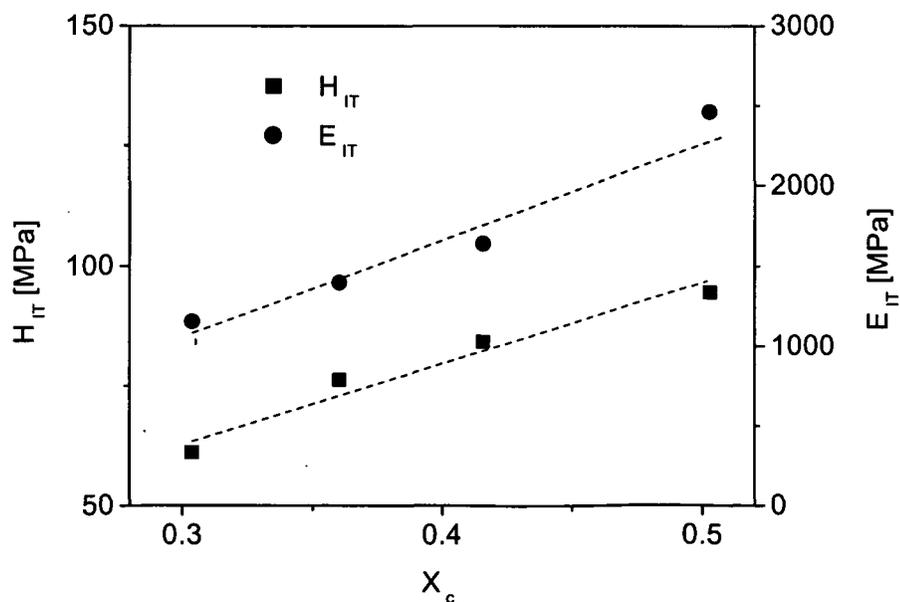


Bild 55: Härte und Eindringmodul in Abhängigkeit vom durch DDK ermittelten Kristallinitätsgrad

Wie für die Homopolymere ist auch für die Copolymere der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die mechanischen Eigenschaften von Interesse. Die Auswirkung unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeiten auf das Kristallisationsverhalten zeigt Bild 56. Die Kristallisationstemperatur verschiebt sich mit steigender Kühlrate zu niedrigeren Werten. Gleichzeitig ist eine Abnahme der Kristallisationsenthalpie und der Kristallisationstemperatur mit steigendem Ethylengehalt zu beobachten, was schon im vorigen Abschnitt bestätigt wurde.

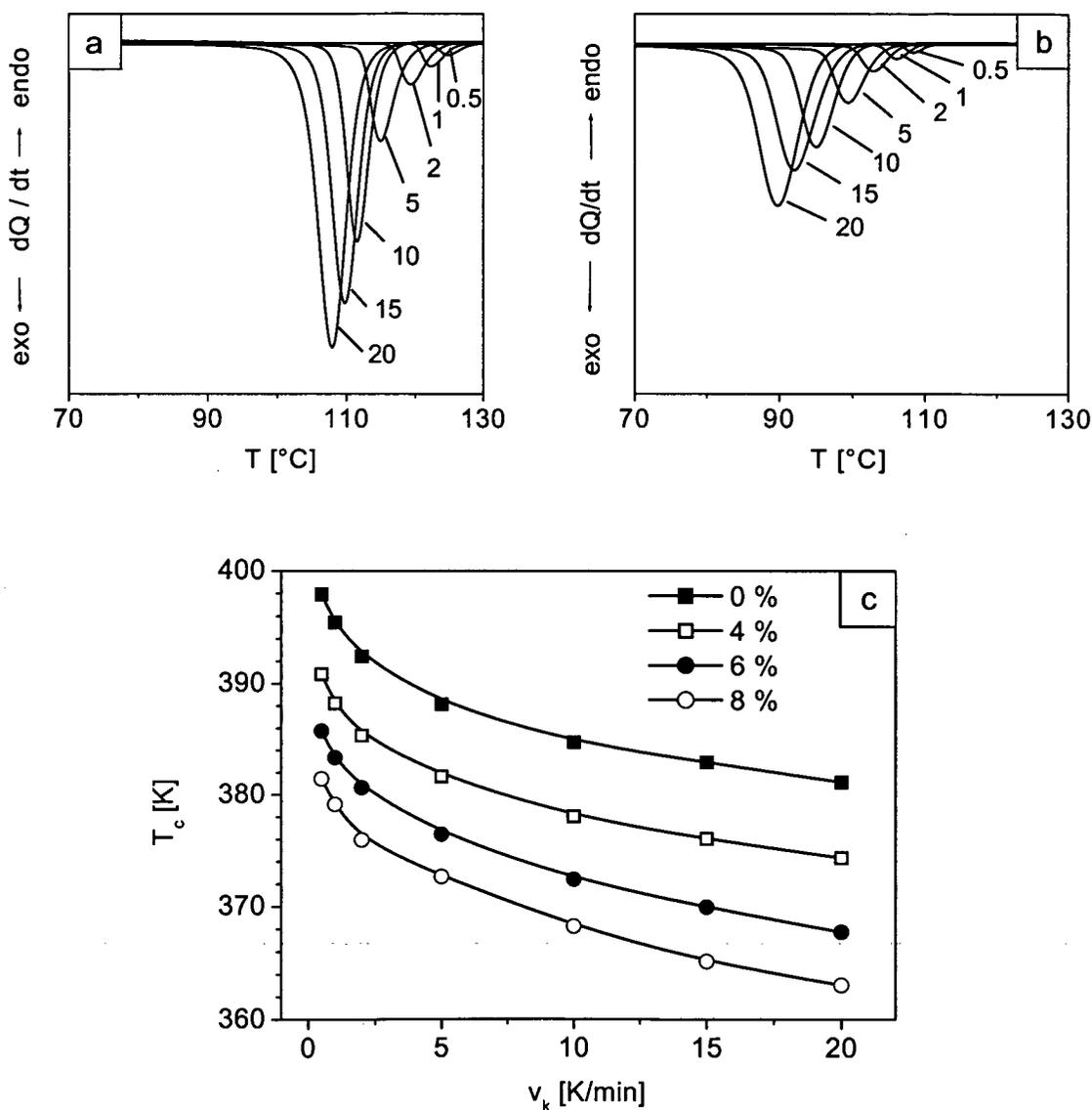


Bild 56: Kristallisationskurven von PP (a) und dem E/P-Copolymer mit 8 mol% Ethylen (b) und Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur von der Abkühlgeschwindigkeit und dem Ethylengehalt (c)

Die in Bild 57 dargestellten Schmelzkurven der mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten abgekühlten Werkstoffe zeigen ein Verhalten, welches prinzipiell mit dem in Bild 32 für die Homopolymere beschriebenen Verhalten vergleichbar ist, jedoch mit dem Unterschied, dass in den Copolymeren durch den Ethyleneinbau die Schmelztemperaturen sinken. Ein charakteristisches Merkmal ist das Auftreten einer sehr

großen Schulter bzw. eines breiten Peaks bei ca. 130°C für die langsam abgekühlten Copolymere mit 6 und 8 mol% Ethylen. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Schmelzbereich der  $\gamma$ -Phase zuzuordnen, deren Anteil sich mit zunehmendem Comonomergehalt und abnehmender Kühlrate erhöht [103,104]. Vergleichbare Schmelzkurven für PP mit hohem  $\gamma$ -Anteil sind in [104,105] aufgeführt.

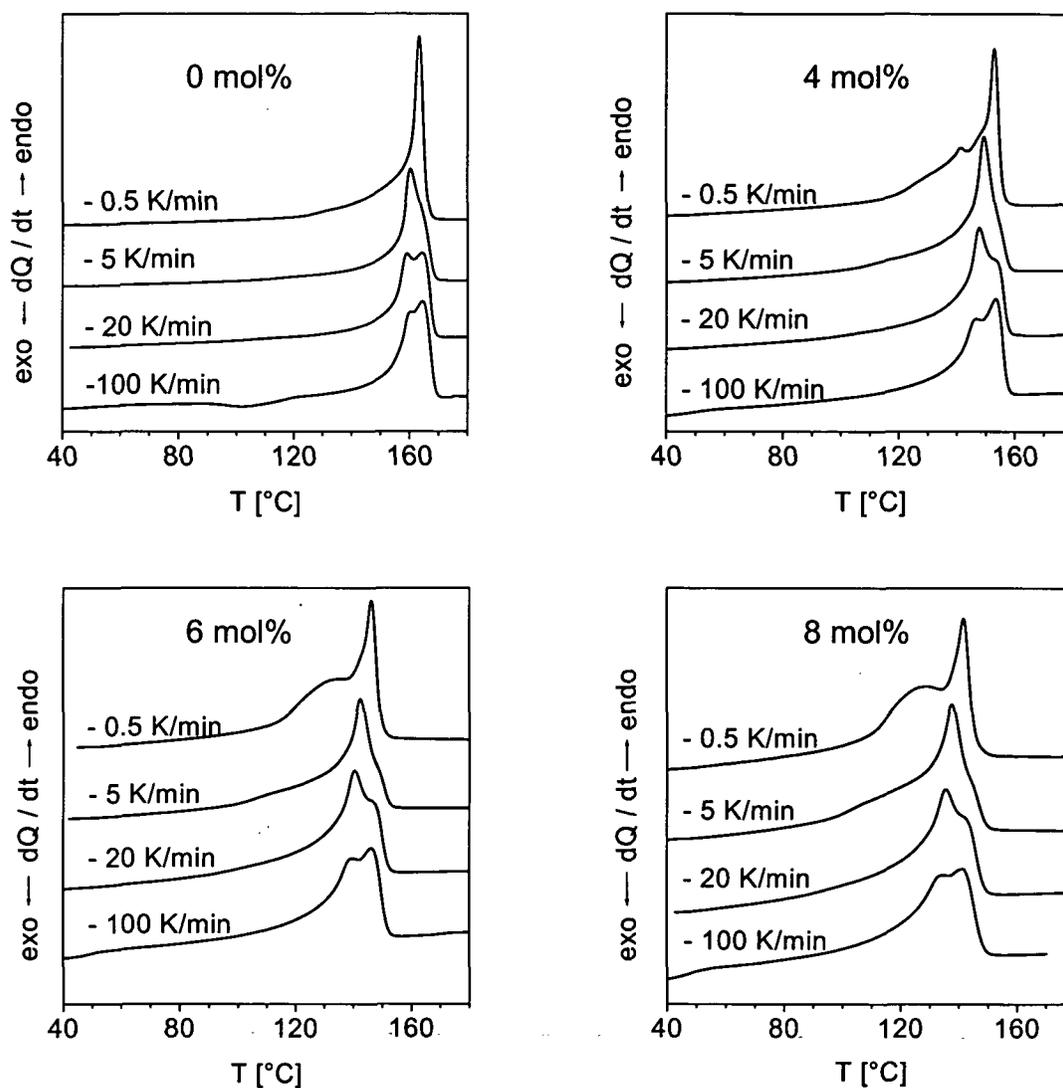


Bild 57: Schmelzkurven der zuvor mit den angegebenen Kühlraten kristallisierten E/P-Copolymere

Die Abhängigkeit von Härte und Eindringmodul von der Abkühlgeschwindigkeit aus der Schmelze zeigen die Bilder 58 a und b. Wie in Abschnitt 4.1.1 für die Homopolymere ist auch für die E/P-Copolymere im untersuchten Konzentrationsbereich ein Anstieg der Kennwerte mit sinkender Kühlrate zu beobachten, da die Perfektion der kristallinen Phase zunimmt. Die jeweiligen Niveaus der  $H_{IT} = f(v_k)$ -Kurven unterscheiden sich deutlich entsprechend dem Ethylengehalt. Der Werkstoff mit 8% Ethylen zeigt nur eine geringe Härtesteigerung mit sich verringernder Kühlrate. Für den Eindringmodul ist ein linearer Zusammenhang in einer einfach-logarithmischen Darstellung festzustellen (Bild 58 b).

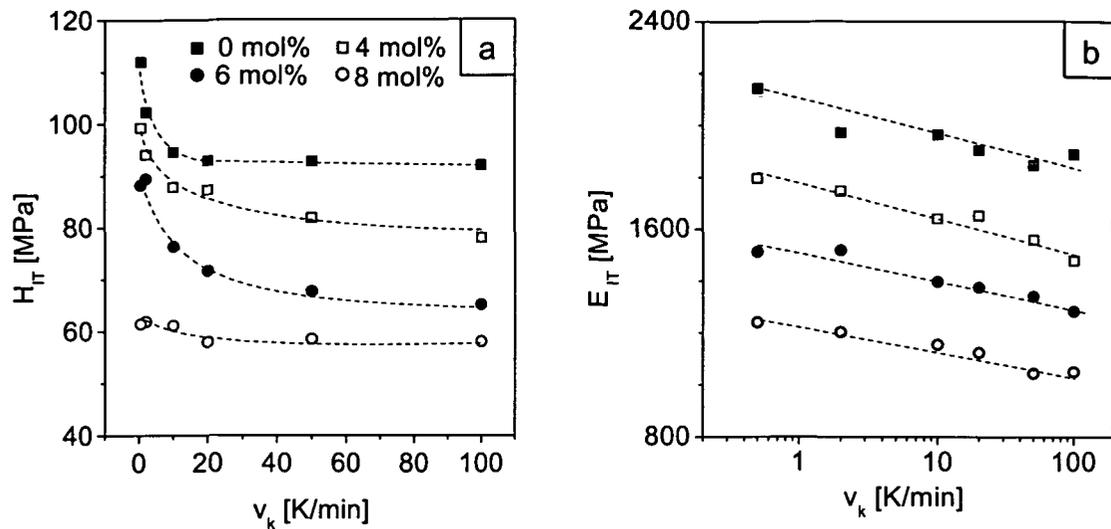


Bild 58: Einfluss von Kühlrate und Ethylengehalt (in mol%) auf Härte (a) und Eindringmodul (b) von E/P-Copolymeren

Wie bereits erwähnt, nimmt die Härte von Kunststoffen mit zunehmender Haltezeit (also Belastungsdauer) ab. Ursache hierfür sind Kriechvorgänge, die zu einer Eindringtiefezunahme führen. Für die E/P - Copolymere wurde das Kriechverhalten untersucht. In der doppelt-logarithmischen Darstellung der Vickers-Mikrohärte über die Haltezeit konnte für die drei geprüften Werkstoffe jeweils ein linearer Zusammenhang ermittelt werden (Bild 59). Dies bestätigt das allgemeine Eindringkriechgesetz für Kunststoffe entsprechend Gl. 44. Die die Steigung der Geraden beschreibende Kriechkonstante  $k$  ist nur sehr wenig vom Ethylengehalt abhängig. Sie beträgt für das Homopolymer 0.075, für den Werkstoff mit 4 mol% Ethylen 0.076 und für den Werkstoff mit 8 mol% Ethylen 0.081; Werte, die in guter Übereinstimmung zu Literaturwerten sind.

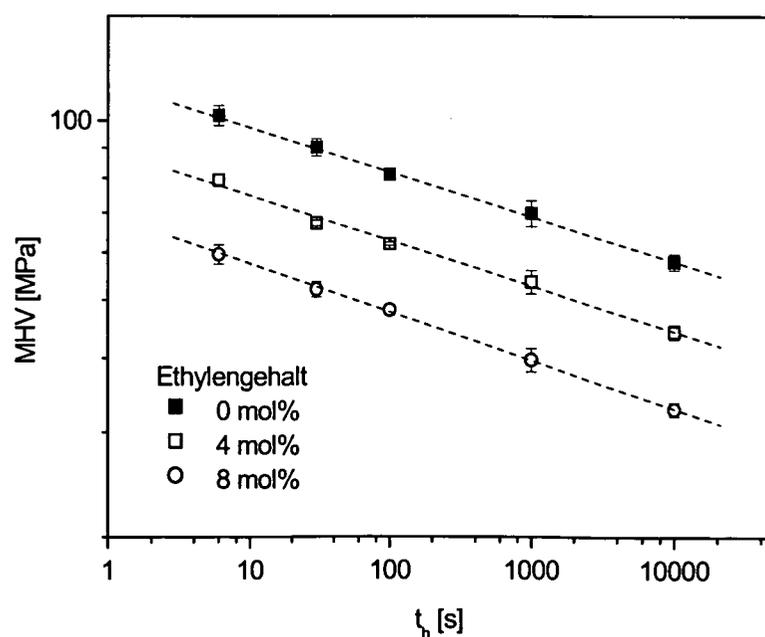


Bild 59: Kriechverhalten der E/P - Copolymere

Ergebnisse aus Eindringkriechversuchen sind mit Ergebnissen aus Zeitstandzugversuchen korrelierbar. In [72] wurde festgestellt, dass die Kriechkonstanten von PP bei einer Zugspannung von 12 MPa mit den Eindringkriechkonstanten vergleichbar sind.

#### 4.2.1.2 Copolymere mit Buten und Hexen

Neben den E/P-Copolymeren wurden auch Copolymere mit Buten und Hexen untersucht. Diese können jedoch nicht direkt miteinander verglichen werden, da das Homopolymer CoB-0 (siehe 3.1, Tabelle 1), wie in Bild 60 ersichtlich, deutlich andere thermische Eigenschaften aufweist. Es schmilzt schon bei einer Temperatur von 137°C, wohingegen CoE-0 eine Schmelztemperatur von 161°C besitzt (Bild 51). Wie zu erwarten war, führt der Einbau von Hexen zu einer stärkeren Absenkung von Schmelztemperatur (Bild 61) und Schmelzenthalpie in Abhängigkeit vom Comonomergehalt als der Einbau von Buten, da die längeren Ketten das Kristallisationsvermögen stärker behindern. Für die höheren Hexengehalte (14.2 und 22.9 %) ist kein Schmelzpeak mehr zu erkennen, die Werkstoffe sind amorph, was durch den deutlich sichtbaren Glasübergang bei -20°C belegt wird (Bild 60 b).

Die im unterschiedlichen Schmelzverhalten resultierenden Morphologien kommen auch in der Abhängigkeit der Härtewerte vom Comonomergehalt zum Ausdruck. Der Hexeneinbau führt zu einer schnelleren Abnahme der Härte im Vergleich zur Copolymerisation mit Buten (Bild 61), da die Hexencopolymere die kleineren Lamellendicken und den geringeren Kristallinitätsgrad bei vergleichbarem Comonomergehalt aufweisen, was durch die Schmelztemperaturen und die Schmelzenthalpien repräsentiert wird.

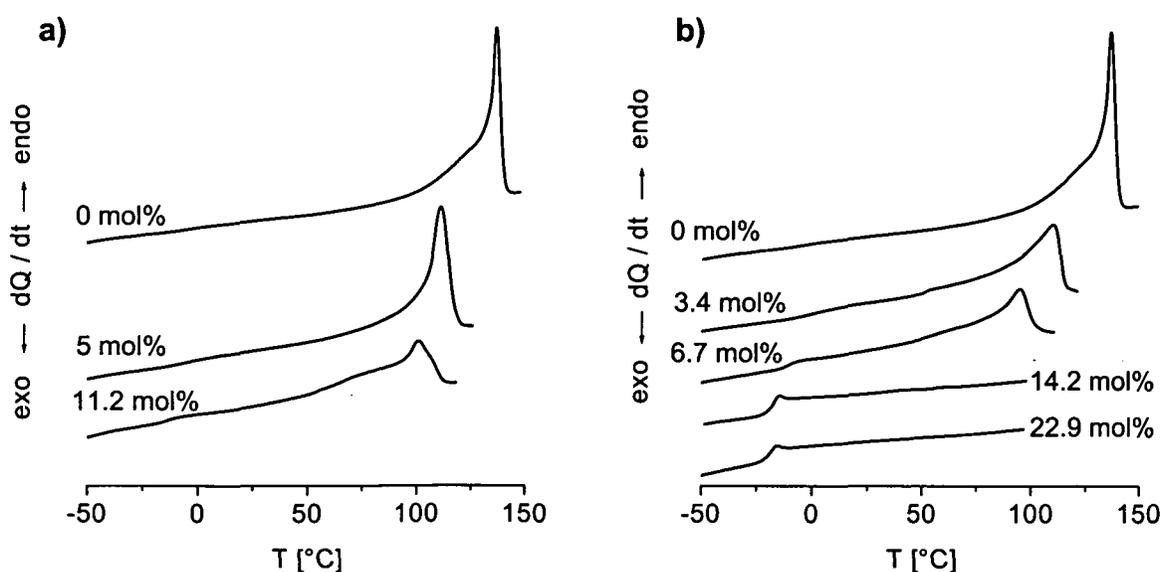


Bild 60: Schmelzkurven für PP-Copolymere mit Buten (a) und mit Hexen (b)

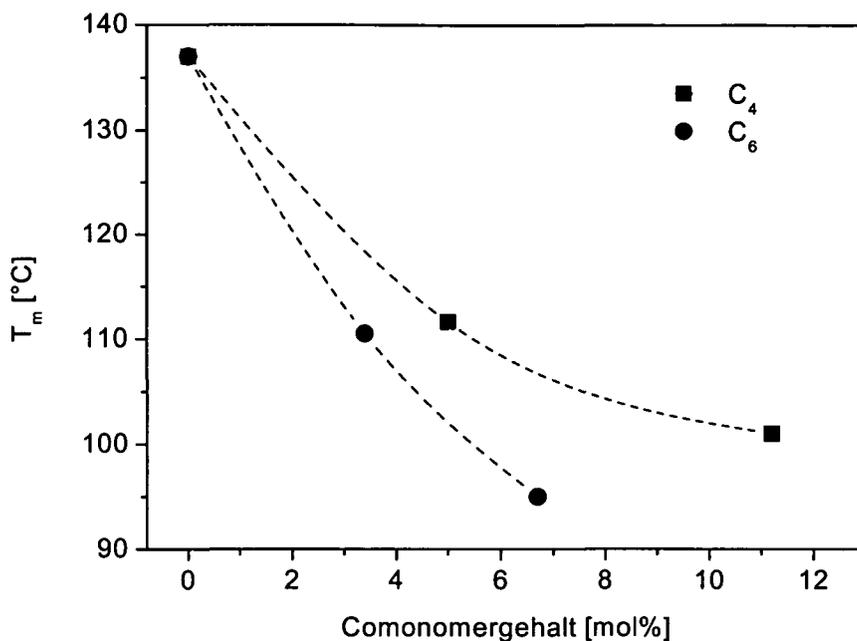


Bild 61: Schmelztemperaturen in Abhängigkeit vom Comonomergehalt für PP-Copolymere mit Buten (C<sub>4</sub>) und mit Hexen (C<sub>6</sub>)

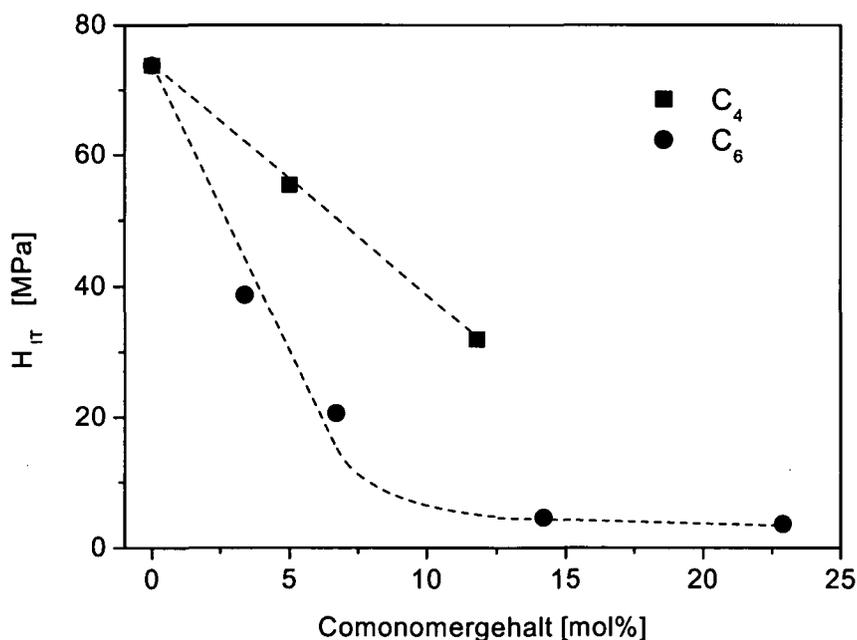


Bild 62: Härte in Abhängigkeit vom Comonomergehalt für PP-Copolymere mit Buten und mit Hexen

Die Abhängigkeit der Härte vom Hexengehalt kann in zwei Bereiche unterteilt werden. Bis 6.7 % Hexen ist eine lineare Abnahme der Härte mit steigendem Anteil zu verzeichnen, dann kommt es zum Knick in der Kurve und die Werte der (elastomerartigen) amorphen Werkstoffe nehmen eine Tieflage ein (Bild 62). Der Knick in der Kurve entspricht somit dem Übergang vom teilkristallinen zum amorphen Zustand. Für Buten deutet sich ein vergleichbares Verhalten bei höheren Konzentrationen an. Im untersuchten Konzentrationsbereich kann jedoch nur der

lineare Zusammenhang zwischen Härte und Comonomergehalt nachgewiesen werden.

#### 4.2.2 Abgeschreckter Zustand

##### Einfluss des Ethylengehaltes

Während des Aufheizens zeigen die statistischen E/P-Copolymere ein dem für die Homopolymere beschriebenen vergleichbares Verhalten (Bild 63). Die Position des ersten endothermen Peaks bei ca. 40°C ändert sich mit zunehmendem Ethylengehalt im untersuchten Konzentrationsbereich nicht. Dies deutet auf eine vergleichbare Größe der beim Abschrecken entstandenen mikrokristallinen Bereiche hin. Der folgende exotherme Peak verschiebt sich mit zunehmendem Ethylengehalt zu niedrigeren Temperaturen, seine Intensität nimmt deutlich ab. Neben der zu erwartenden im Vergleich zum Homopolymer geringeren Rekristallisationsneigung ist zu vermuten, dass dies auf die Überlagerung mit dem großen Schmelzpeak zurückzuführen ist. Da das Schmelzen der Kristallite im Copolymer eher beginnt, überlagern sich exothermer und starker endothermer Effekt schon bei tieferen Temperaturen.

Die Röntgenbeugungsdiagramme weisen die typische Form für die smektische Phase auf (Bild 64 a), der Ordnungsparameter ( $1/A$ ) nimmt mit steigendem Ethylengehalt ab (Bild 64 b).

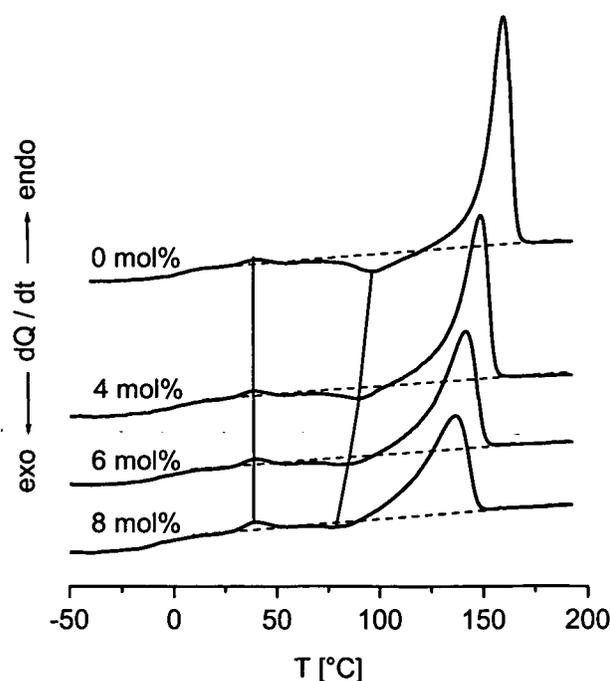


Bild 63: Schmelzkurven von abgeschreckten E/P-Copolymeren; Heizrate 20 K/min

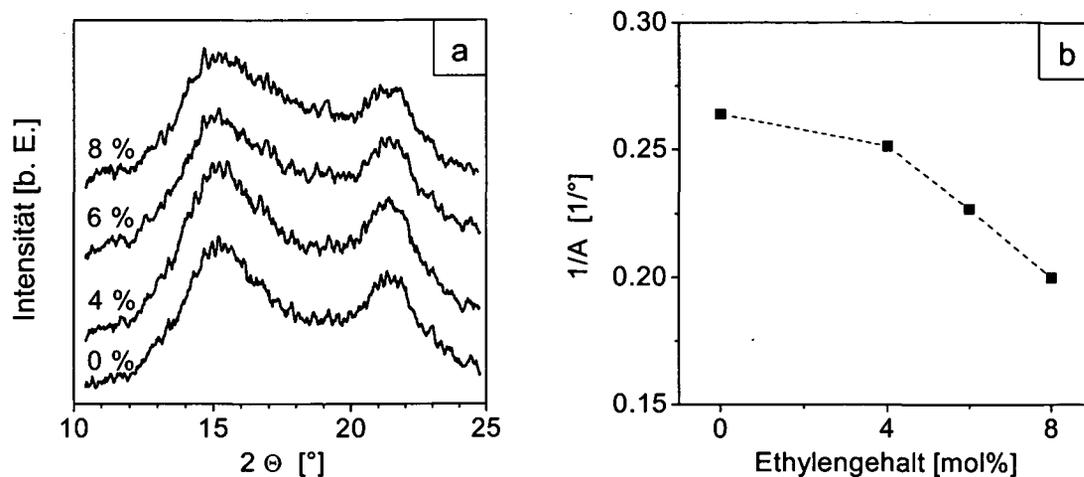


Bild 64: Röntgenbeugungsdiagramme (a) und Ordnungsparameter (b) der abgeschreckten E/P - Copolymere

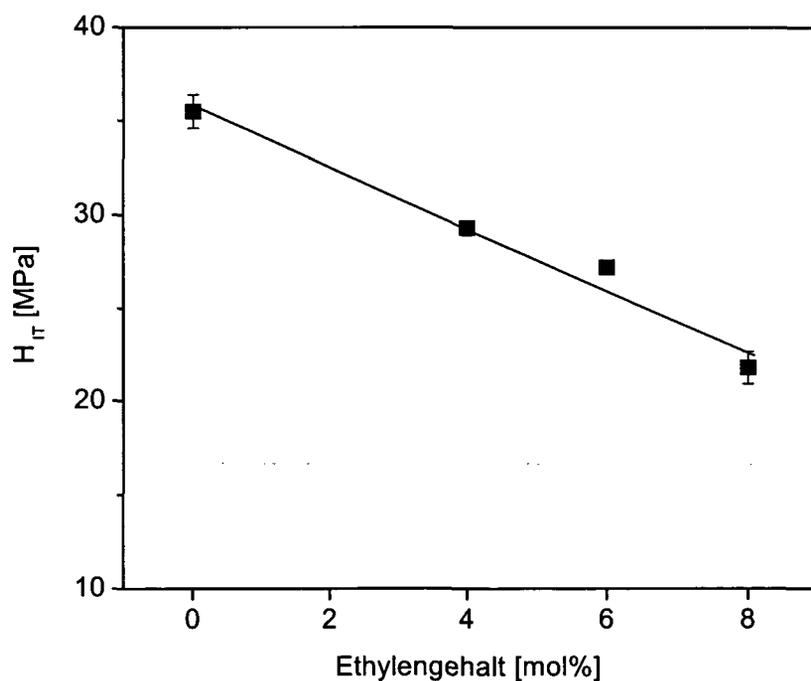


Bild 65: Härte der abgeschreckten statistischen E/P-Copolymere

Die Härte der abgeschreckten Copolymere fällt linear mit dem Ethylengehalt ab (Bild 65), ein Verhalten, welches auch für die mit 10 K/min abgekühlten Werkstoffe beobachtet werden konnte (Bild 50). Als Ursache kann auch für die abgeschreckten Werkstoffe ein größerer Anteil an amorpher Phase mit zunehmendem Ethylengehalt angesehen werden.

### Einfluss von Temperungen

In den Bildern 66-68 ist die Auswirkung von Temperungen bei verschiedenen Temperaturen auf die Härte von zuvor abgeschreckten E/P-Copolymeren zu sehen. Einen Überblick gibt Bild 66, welches die Abhängigkeit von der Temperatempertemperatur und vom Ethylengehalt zeigt. Die Temperzeit betrug jeweils eine Stunde. Die Härte steigt mit zunehmender Tempertemperatur  $T_a$  an, wobei der Anstieg für  $T_a > 60^\circ\text{C}$  etwas steiler wird (Bild 67), da hier die Mikrokristallite aufgeschmolzen sind und die größeren kristallinen Bereiche aufgrund der erhöhten Kettenbeweglichkeit schneller wachsen können. Die Abhängigkeit der Härte vom Ethylengehalt ist für die jeweiligen  $T_a$  in etwa linear, wie in Bild 68 ersichtlich. Die Comonomerketten behindern nicht nur die Kristallisation, sondern auch die Ausbildung bzw. Perfektionierung der kristallinen Phase bei Rekristallisations- bzw. Umkristallisationsvorgängen.

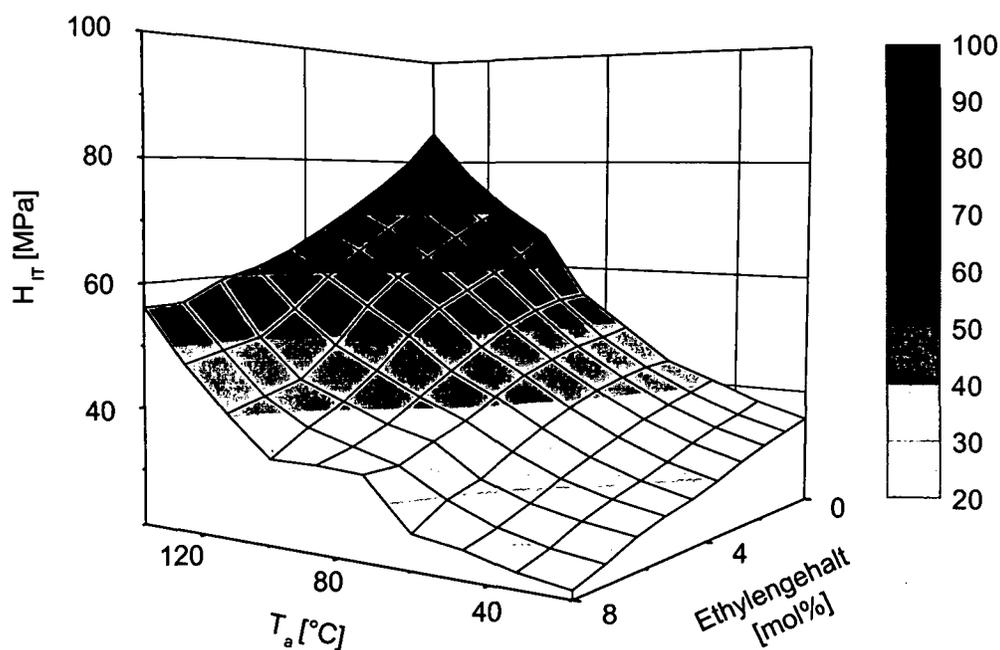


Bild 66: Härte von abgeschreckten und anschließend getemperten E/P-Copolymeren

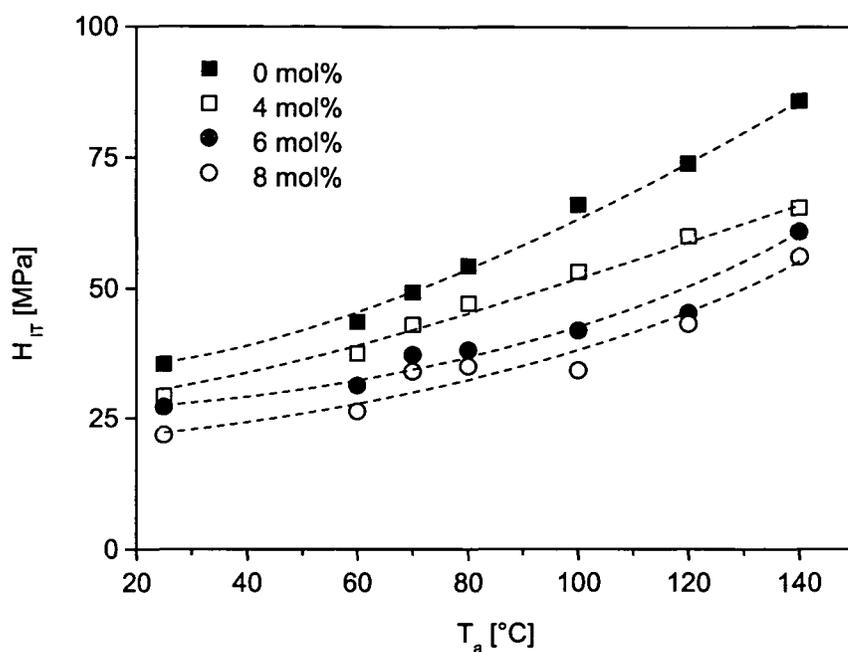


Bild 67: Härte von abgeschreckten und anschließend getemperten E/P-Copolymeren mit den angegebenen Ethylengehalten in Abhängigkeit von der Temperatortemperatur  $T_a$

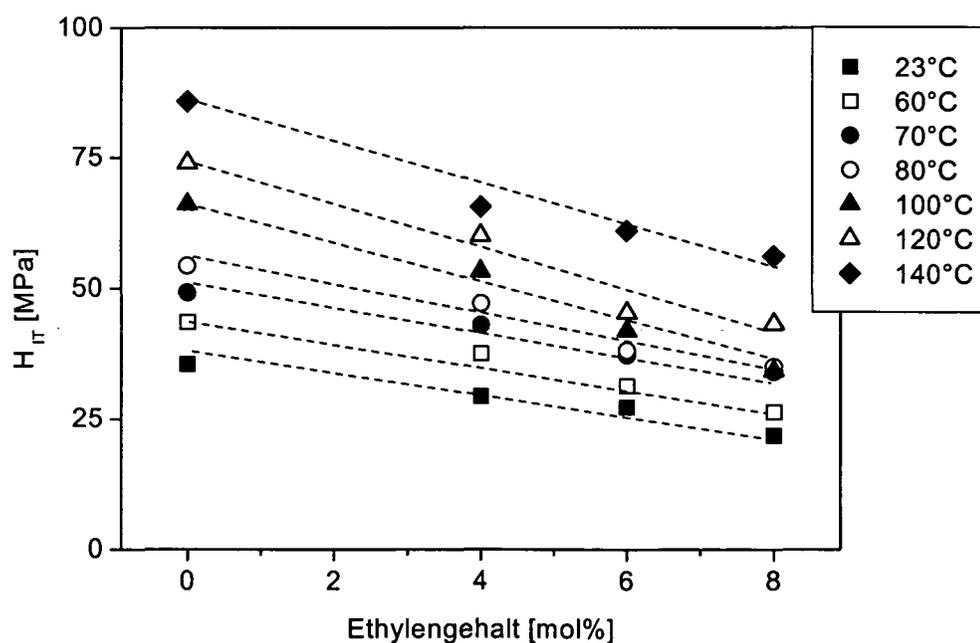


Bild 68: Härte von abgeschreckten und anschließend bei den angegebenen Temperaturen getemperten E/P-Copolymeren in Abhängigkeit vom Ethylengehalt

Ein weiterer zu berücksichtigender Aspekt besteht im zeitlichen Ablauf der Umwandlungs- oder Ordnungsvorgänge. In Bild 69 ist zu sehen, dass sowohl für  $T_a = 80^\circ\text{C}$  als auch für  $T_a = 140^\circ\text{C}$  nach ca. einer Stunde ein Plateau erreicht wird. Daraus lässt sich eine zusätzliche Bestätigung für die Vorgehensweise, die abgeschreckten Werkstoffe nach jeweils 1 h Temperung zu vergleichen, ableiten. Die in Bild 69 dargestellten Ergebnisse entsprechen darüber hinaus den in [106] getroffenen Aussagen.

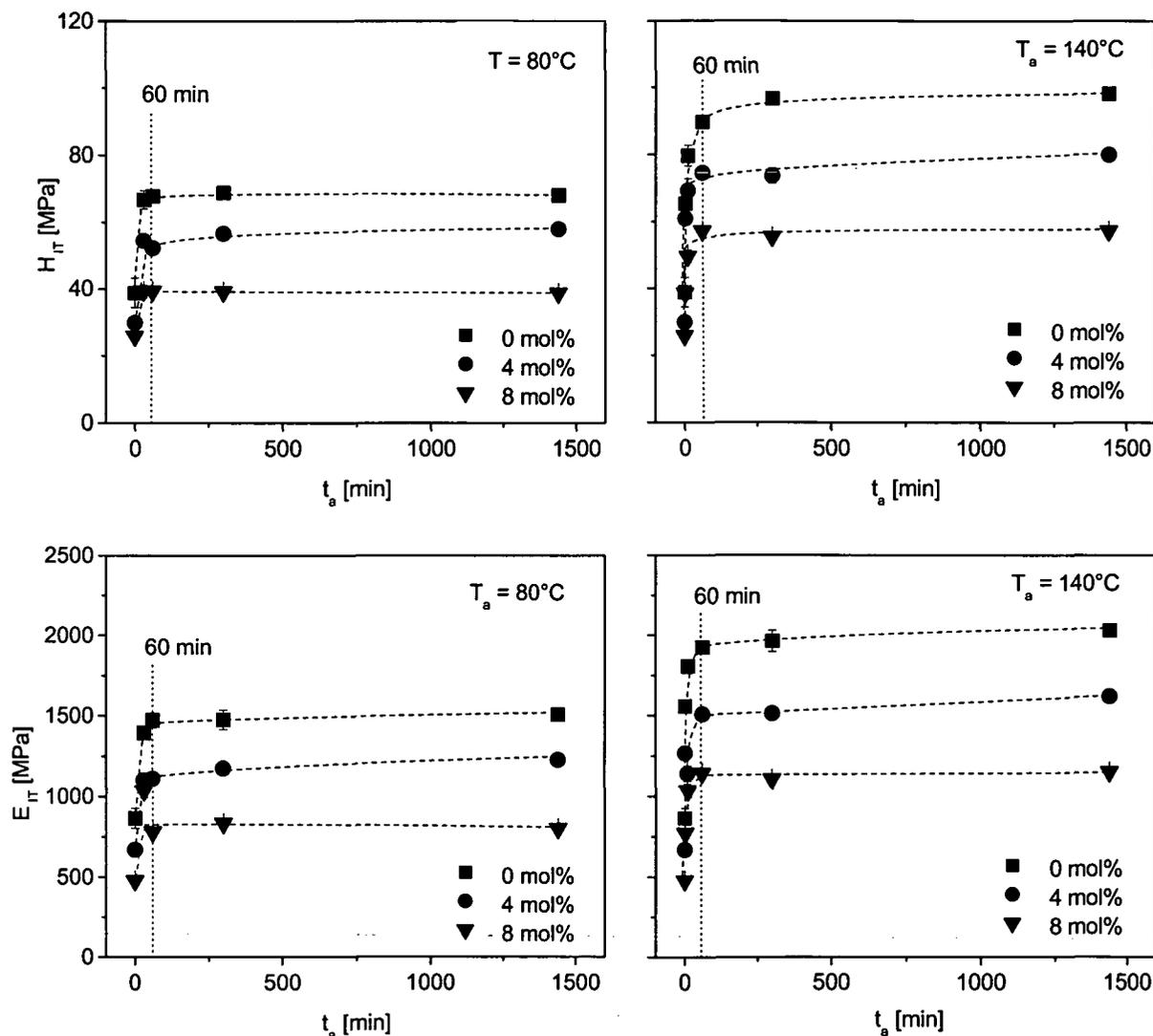


Bild 69: Härte und Eindringmodul für abgeschreckte und anschließend getemperte E/P-Copolymere in Abhängigkeit von der Temperzeit; linke Seite:  $T_a = 80^\circ\text{C}$ , rechte Seite:  $T_a = 140^\circ\text{C}$

Da sich aber bei der Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  schon andeutete, dass der plateauartige Bereich streng genommen schon nach 30 min beginnt, wurden kurze Haltezeiten auch noch für die Temperaturn von 60 und  $70^\circ\text{C}$  untersucht. Desweiteren sollte dadurch die in [107] gemachte Beobachtung einer Abnahme der Streckgrenze und des Elastizitätsmoduls durch eine Temperung bei  $70^\circ\text{C}$  ([107]:  $t_a = 10$  min) überprüft werden, da solch eine Erscheinung nach einer Stunde nicht zu beobachten war. Die Ergebnisse aus [107] konnten nicht bestätigt werden, wie Bild A2 für das die Basis der E/P-Copolymere bildende Homopolymer CoE-0 zeigt.

### 4.3 Vergleich von $\alpha$ - und $\beta$ - Phase des PP

Neben der am weitesten verbreiteten monoklinen  $\alpha$  - Form des PP, bildet sich während der Verarbeitung oftmals ein Anteil der  $\beta$  - Phase. Beschreibungen der Struktur der  $\beta$  - Phase finden sich in [108-112]. Neben der klassischen Einordnung ins hexagonale Kristallsystem favorisieren neuere Arbeiten die trigonalen Raumgruppen  $P3_1$  und  $P3_121$  [109,111]. Vollständig oder zu einem großen Anteil aus  $\beta$  - Kristalliten bestehendes PP kann durch spezielle Nukleierungsmittel, zum Beispiel  $\gamma$  - Quinacridon oder Kalziumpimelat [113], oder auch durch Kristallisation in einem Temperaturgradienten erzeugt werden [114]. Über den Einfluss des Molekulargewichts und der Spritzgießbedingungen auf die Ausbildung der  $\beta$  - Phase wird in [115] berichtet.

Die  $\beta$  - Phase besitzt eine geringere Steifigkeit und Härte und eine höhere Duktilität als die  $\alpha$  - Phase. Die Zähigkeit, sowohl bei quasistatischer (siehe Bild A3) als auch bei schlagartiger Belastung wird erhöht [116,117], was die Anwendung speziell nukleierter Werkstoffe interessant macht. Dabei ist jedoch zu beachten, dass  $\beta$  - PP bei niedrigeren Temperaturen schmilzt und auch die Wärmeformbeständigkeit geringer als die des  $\alpha$  - PP ist. Last-Eindringtiefe-Kurven (Bild 70 a) lassen die Unterschiede im mechanischen Verhalten erkennen. Die größere Eindringtiefe, größere Eindringtiefezunahme bei Maximallast und die geringere Steigung der Entlastungskurve sind Indiz für die geringere Härte, die stärkere Kriechneigung und die geringere Steifigkeit der  $\beta$  - Phase im Vergleich zum  $\alpha$  - PP. Das kann auf eine größere Kettenbeweglichkeit zurückgeführt werden, wie anhand des mechanischen Verlustfaktors  $\tan \delta$  zum Ausdruck kommt (Bild 70 b). Dieser besitzt im Bereich der Raumtemperatur für  $\beta$  - PP ein deutlich höheres Niveau als für die  $\alpha$  - Phase.

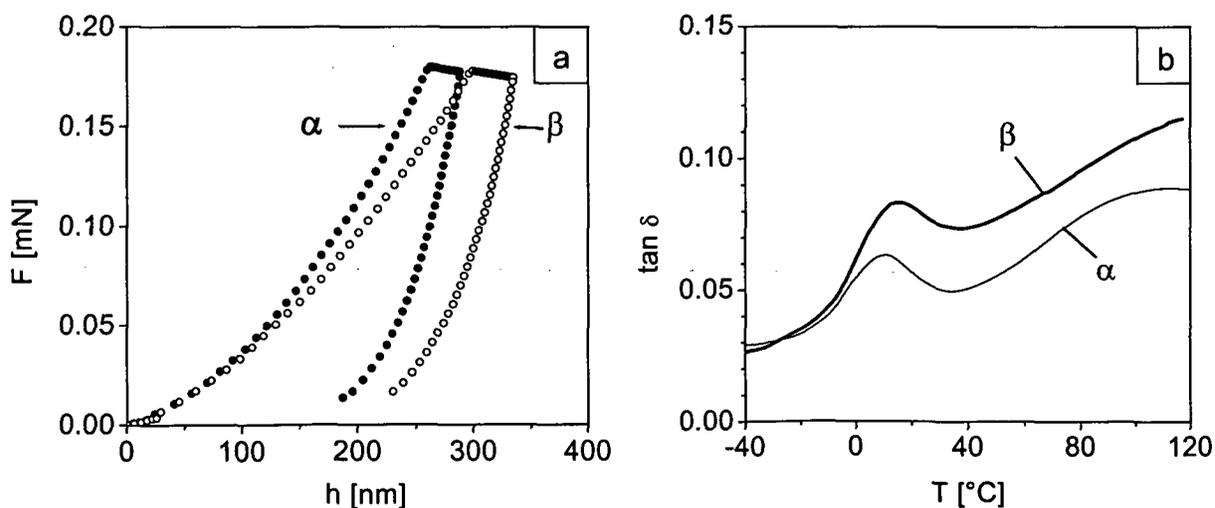


Bild 70: a) Kraft-Eindringtiefe-Kurven eines  $\alpha$ - und eines  $\beta$ -Sphärolithen;  
b) Mechanischer Verlustfaktor von  $\alpha$ - und  $\beta$ -nukleiertem PP

In den meisten Arbeiten der Fachliteratur, in welchen über die mechanischen Eigenschaften der  $\beta$ -Phase berichtet wird, erfolgt ein Vergleich von  $\beta$ -nukleiertem PP mit nicht nukleiertem  $\alpha$ -PP [113,117,118]. Dies hat den Nachteil, dass hierbei unterschiedliche Kristallisationsbedingungen vorliegen. Die eingebrachten hetero-

genen Keime resultieren in einer deutlich größeren Keimzahl und in einer Verschiebung der Kristallisationstemperatur nach oben. Um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden deshalb einerseits nicht nukleierte Werkstoffe mit sporadischer Ausbildung der  $\beta$ -Phase und andererseits ein  $\alpha$ - und ein  $\beta$ -nukleierter Werkstoff untersucht.

#### 4.3.1 Einfluss der Kristallisationstemperatur

Zur Untersuchung des Einflusses der Kristallisationstemperatur auf die Eigenschaften der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation des PP eigneten sich das hochmolekulare Homopolymer PP-M1 und das E/P-Copolymer mit 4 mol% Ethylen, da beide während des Abkühlens neben der  $\alpha$ -Modifikation einen nachweisbaren Anteil an  $\beta$ -Kristallen bilden (siehe z.B. Bild 71) und somit ein zweiphasiges Gefüge vorliegt, welches den direkten Vergleich ermöglicht.

Neben der Größe der Sphärolithe ändert sich in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur auch deren Struktur, nachweisbar mittels Polarisationsmikroskopie (Bild 71). Beschreibungen der im iPP auftretenden Sphärolithtypen finden sich in [119 - 121]. Entsprechend der Nomenklatur in [121] bilden sich bei  $T_c = 140^\circ\text{C}$  Sphärolithe des Typs II (Bild 71 a), bei  $T_c = 135$  und  $125^\circ\text{C}$  Sphärolithe der Typen I und IV (Bild 71 b und c) und bei  $T_c = 100^\circ\text{C}$  die Typen I und III (Bild 71 d). Desweiteren treten bei  $100^\circ\text{C}$  sogenannte Mischtypen auf.

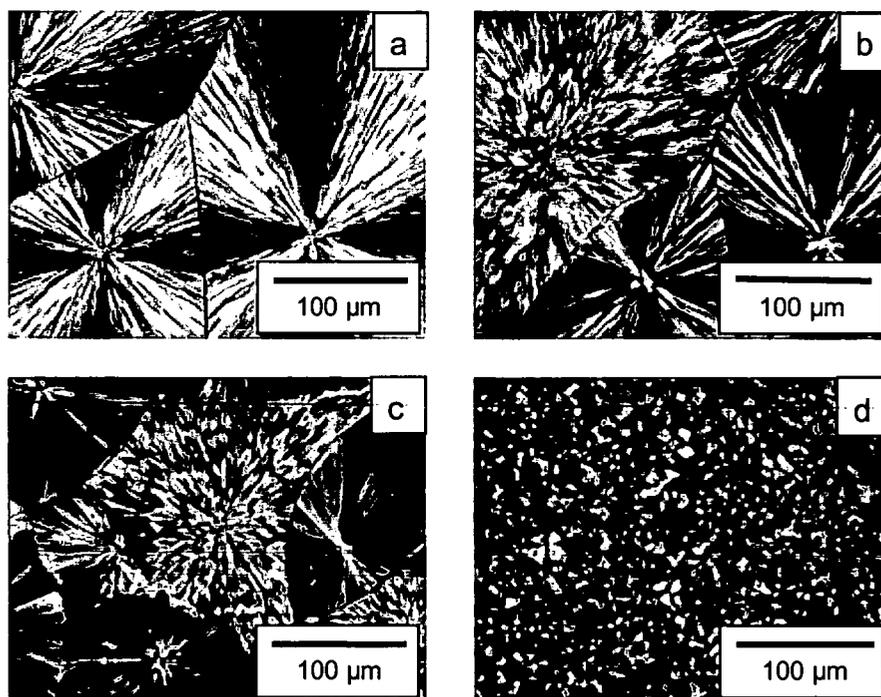


Bild 71: Sphärolithische Überstrukturen von isotherm kristallisiertem iPP; a)  $T_c = 140^\circ\text{C}$ , b)  $T_c = 135^\circ\text{C}$ , c)  $T_c = 125^\circ\text{C}$ , d)  $T_c = 100^\circ\text{C}$

Die DSC-Schmelzkurven (Bild 72 a) spiegeln die Unterschiede in der kristallinen Struktur wider. Der Anstieg der Schmelztemperatur und die Änderung der Peakform werden durch eine veränderte Lamellendickenverteilung und im besonderen durch eine Verschiebung der Verteilung zu höheren Werten verursacht. Eine Berechnung der Lamellendickenverteilung nach Gl. 45 kann jedoch nicht erfolgen, da der Schmelzvorgang durch eine Überlagerung verschiedener Prozesse geprägt ist. Diese Prozesse sind das Schmelzen der  $\beta$  - Phase, die  $\beta \rightarrow \alpha$  - Umkristallisation und das Schmelzen der  $\alpha$  - Phase. Hinzu kommt, dass der Anteil der sich in den nicht nukleierten Werkstoffen bildenden  $\beta$  - Phase sehr gering ist.

In beiden Phasen steigt die Härte mit zunehmender Kristallisationstemperatur an, und zwar in vergleichbarem Maße (Bild 72 b). Die Härtewerte der  $\beta$  - Sphärolithe sind ca. 20 % niedriger als die der  $\alpha$  - Sphärolithe. Dies ist in etwa in Übereinstimmung mit Ergebnissen in [73], wo ein 15%iger Unterschied festgestellt wurde.

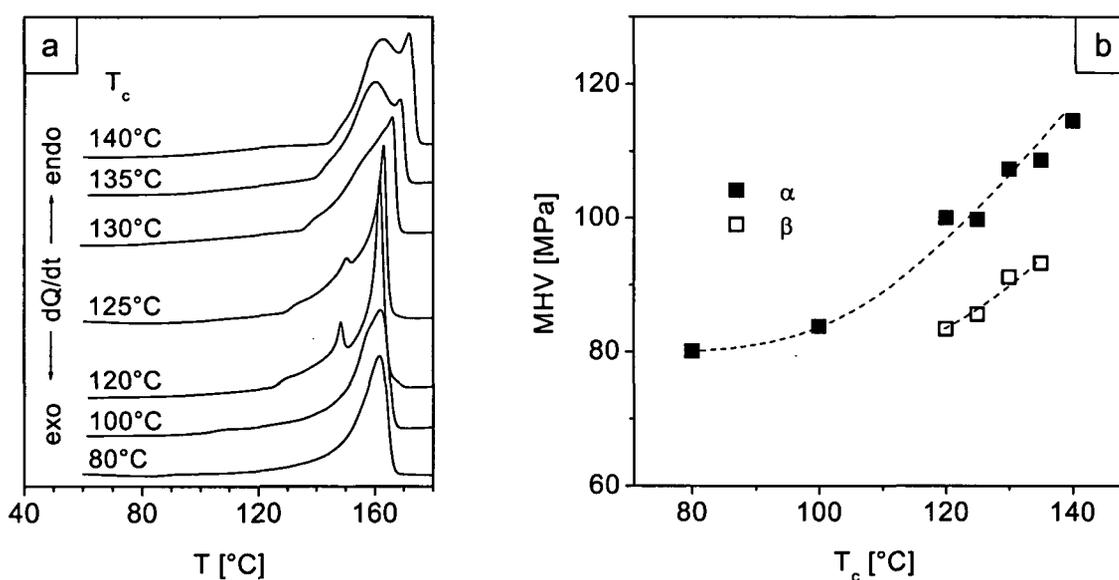


Bild 72: a) Schmelzkurven des isotherm kristallisierten Homopolymeren PP-M1; b) Vickersmikrohärte der  $\alpha$ - und  $\beta$ - Sphärolithe des PP-M1

Im Copolymer mit 4 mol% Ethylen bilden sich bei den untersuchten Temperaturen Mischsphärolithe (Bild 73). Die  $\beta$  - Sphärolithe sind bei  $T_c = 125$  und  $120^\circ\text{C}$  vom Typ IV, bei  $T_c = 100^\circ\text{C}$  vom Typ III. Bild 73 a zeigt die für die Kristallisationstemperatur von  $130^\circ\text{C}$  typische Erscheinung des Auftretens kleiner Bereiche von  $\beta$  - Phase im Zentrum der  $\alpha$  - Sphärolithe.

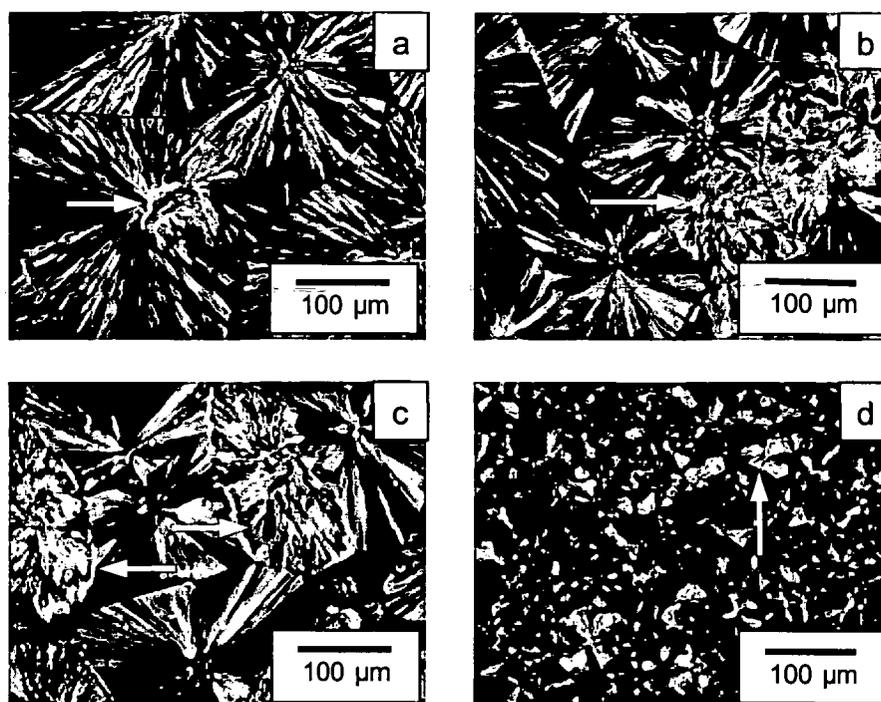


Bild 73: Sphärolithische Überstrukturen von isotherm kristallisiertem E/P - Copolymer CoE-4;  
 a)  $T_c = 130^\circ\text{C}$ , b)  $T_c = 125^\circ\text{C}$ , c)  $T_c = 120^\circ\text{C}$ , d)  $T_c = 100^\circ\text{C}$ ;  
 (Zur besseren Sichtbarmachung zeigen die Pfeile auf die  $\beta$  - Sphärolithe.)

Die Schmelzkurven des E/P-Copolymers (Bild 74) weisen ebenfalls auf stark unterschiedliche kristalline Strukturen hin.

Auch im Copolymer ist die Härte der  $\beta$  - Phase für die entsprechenden Kristallisationstemperaturen niedriger als die der  $\alpha$  - Phase, der Unterschied beträgt jedoch nur 6 bis 10 % (Bild 74 b). Im Unterschied zum Homopolymer (vgl. Bild 72) steigen jedoch die Härtewerte der  $\beta$  - Phase stärker an. Dies ist vermutlich auf den geringeren Unterschied der Kristallisationstemperatur zur Schmelztemperatur der  $\beta$  - Sphärolithe zurückzuführen, was zu perfekter ausgebildeten (teil)kristallinen Morphologien führt.

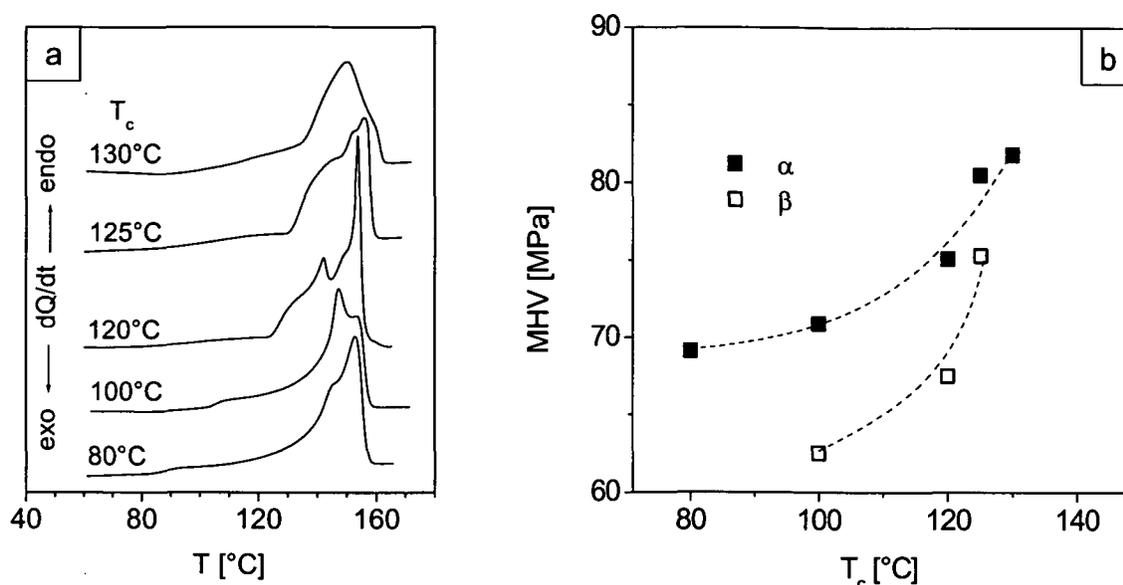


Bild 74: a) Schmelzkurven des isotherm kristallisierten E/P - Copolymeren mit 4 mol% Ethylen;  
 b) Vickersmikrohärte der  $\alpha$ - und  $\beta$ - Sphärolithe des E/P - Copolymeren in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur

Die Ursache für das unterschiedliche mechanische Verhalten ist in der verschiedenen lamellaren Struktur in den Sphärolithen zu sehen. Während die Lamellen in den  $\alpha$ - Sphärolithen eine sogenannte "cross-hatched" Struktur bilden, d.h. die Radiallamellen sind über von ihnen unter einem Winkel von 80° als Tochterlamellen ausgehende Tangentiallamellen verbunden, sind die  $\beta$ - Sphärolithe aus radial angeordneten Lamellen aufgebaut [121].

#### 4.3.2 Einfluss von Temperungen

Der Einfluss von Temperungen auf die Eigenschaften der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sphärolithe in zweiphasigem Gefüge wurde an zuvor mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min kristallisierten Probekörpern untersucht. Sowohl das Homo- als auch das Copolymer bildet bei diesen Bedingungen Mischsphärolithe, wobei auch die  $\beta$ -Sphärolithe als eine Art Mischtyp aus Typ III und IV erscheinen (Bild 75).

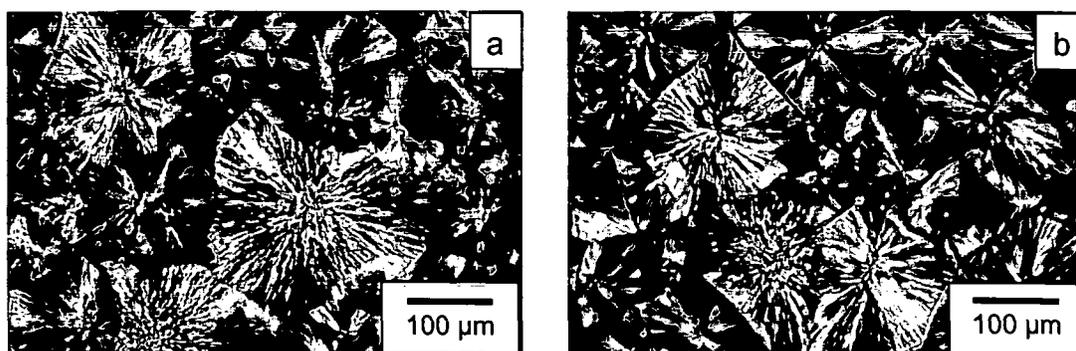


Bild 75:  $\alpha$  - und  $\beta$  - Sphärolithe enthaltendes Gefüge von mit 10 K/min abgekühltem Homopolymer PP-M1 (a) und E/P-Copolymer mit 4 mol% Ethylen (b)

Die Schmelzkurven (Bild 76 a und c) der getemperten Werkstoffe zeigen charakteristische, in etwa bei der jeweiligen Tempertemperatur beginnende Schultern, die hohen Temperaturen ( $T_a = 150^\circ\text{C}$  für das Homopolymer und  $T_a = 140^\circ\text{C}$  für das Copolymer) führen zu einem steilen, schmalen Peak ohne Schulter. Ursache hierfür ist, wie schon in Abschnitt 4.1.2 dargestellt, die Änderung und Verschiebung der Lamellendickenverteilung zu größeren Werten. Der Schmelzpeak der  $\beta$ -Phase ist sehr schwach bzw. nicht nachweisbar, der Anteil ist bei dieser Prüfkörperdicke zu gering.

Die Härte beider Phasen verhält sich nahezu parallel zueinander (Bild 76 b und d). Ein merklicher Anstieg ist erst bei den hohen Tempertemperaturen zu beobachten, da erst hier eine deutliche Änderung der teilkristallinen Überstruktur auftritt. Dies korreliert mit den Ergebnissen in 4.1.2.

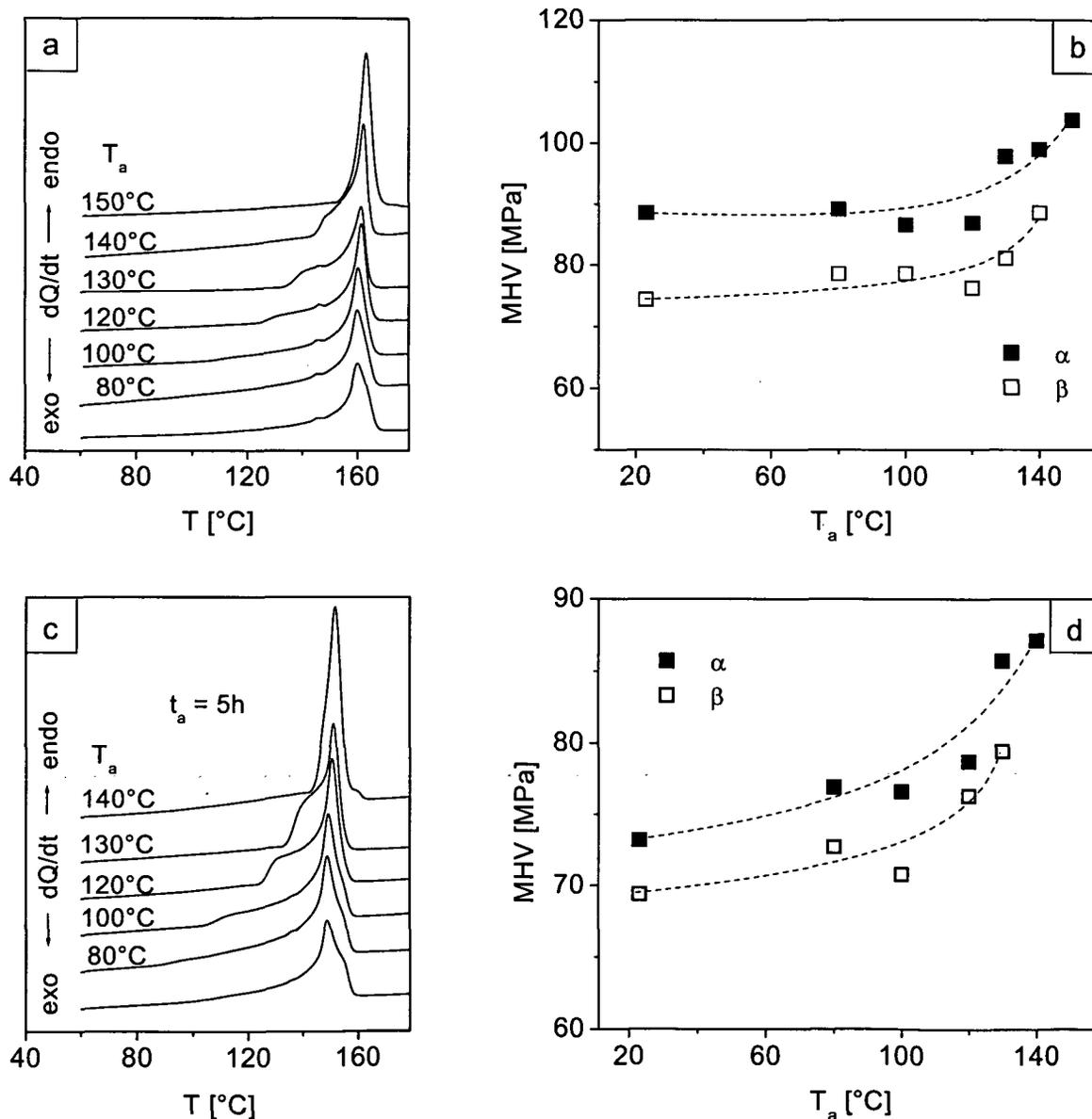


Bild 76: Schmelzkurven (a) und Vickersmikrohärte der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase (b) von bei 10 K/min kristallisiertem und anschließend getempertem Homopolymer und Schmelzkurven (c) und Vickersmikrohärte der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase (d) von bei 10 K/min kristallisiertem und anschließend getempertem E/P-Copolymer

In [74] wird davon ausgegangen, dass in den  $\alpha$  - und  $\beta$  - Sphärolithen gleiche Anteile an kristallinem und amorphem Material vorliegen. Somit kann anhand der vorliegenden Ergebnisse gefolgert werden, dass sich die Kristallinität in beiden Phasen in gleicher Weise ändert. Bei höheren Temperaturen kann eine  $\beta \rightarrow \alpha$  Umwandlung aufgrund von Umkristallisationsvorgängen aufgeschmolzenen  $\beta$  - Materials nicht ausgeschlossen werden, was ebenfalls zu einer Erhöhung der Härte in den  $\beta$  - Sphärolithen führen würde. Hier sind zukünftig weitere Arbeiten zur Aufklärung der internen Sphärolithstruktur nötig. Eine Möglichkeit hierzu stellt die orts aufgelöste Röntgenbeugung und -streuung dar. Erste Voruntersuchungen unter Nutzung von Synchrotronstrahlung lieferten jedoch keine verwertbaren Ergebnisse. Trotz relativ langer Messzeiten war die gestreute Intensität aufgrund der geringen Filmdicke zu klein, um gesicherte Ergebnisse abzuleiten. Desweiteren traten Probleme bei der exakten Positionierung einzelner  $\beta$  - Sphärolithe im Strahl auf. Um das Intensitätsproblem zu lösen, sind zukünftig einzelne  $\beta$  - Sphärolithe mehrerer Prüfkörper exakt übereinander zu positionieren. Um auszuschließen, dass der Strahl, dessen Durchmesser in der Größenordnung der Sphärolithe ist, sich nicht durch beide Phasen hindurch bewegt, sind spezielle Blenden auf den Prüfkörpern zu platzieren.

#### 4.3.3 Kriechverhalten

Da die in Bild 70 dargestellten Kraft-Eindringtiefe-Kurven die stärkere Kriechneigung der  $\beta$  - Phase verdeutlichten, wurde zusätzlich das Kriechverhalten mittels konventioneller Mikrohärte untersucht. Als Werkstoffe dienten  $\alpha$  - und  $\beta$  - nukleiertes PP-u. Der Einfluss des jeweiligen Nukleierungsmittels auf die Morphologie und die kristalline Phasenstruktur ist in Bild 77 zu sehen. Die Kristallisationstemperaturen des  $\alpha$  - und des  $\beta$  - nukleierten Werkstoffes sind nahezu identisch, die resultierenden, deutlich verringerten Sphärolithgrößen sind in der gleichen Größenordnung. Mittels WAXD konnte der sehr hohe Anteil der  $\beta$  - Phase im Werkstoff PP- $\beta$  bei den gewählten Prüfkörperherstellungsbedingungen nachgewiesen werden (Bild 76 e). Für den den  $\beta$  - Gehalt charakterisierenden Parameter  $k_\beta$  nach [108] wurde ein Wert von 0.93 ermittelt ( $k_\beta = 1$  würde einem  $\beta$  - Anteil von 100 % entsprechen).

Die doppeltlogarithmische Auftragung der Härte in Abhängigkeit von der Haltezeit (Bild 78) lässt wie schon in Bild 59 für die E/P-Copolymere Geraden erkennen, was wiederum eine Bestätigung des bekannten Potenzgesetzes entsprechend Gl. 44 ist. Der steilere Abfall der Geraden für den  $\beta$  - nukleierten Werkstoff verdeutlicht die größere Kriechneigung im Vergleich zur  $\alpha$  - Phase. Folglich sind auch die Werte des Kriechparameters  $k$  höher. Eine Temperung bei 140°C erniedrigt den Faktor  $k$  für die  $\beta$  - Phase, für die  $\alpha$  - Phase bleibt er unverändert. Dies deutet auf größere strukturelle Veränderungen im  $\beta$  - nukleierten Material hin.

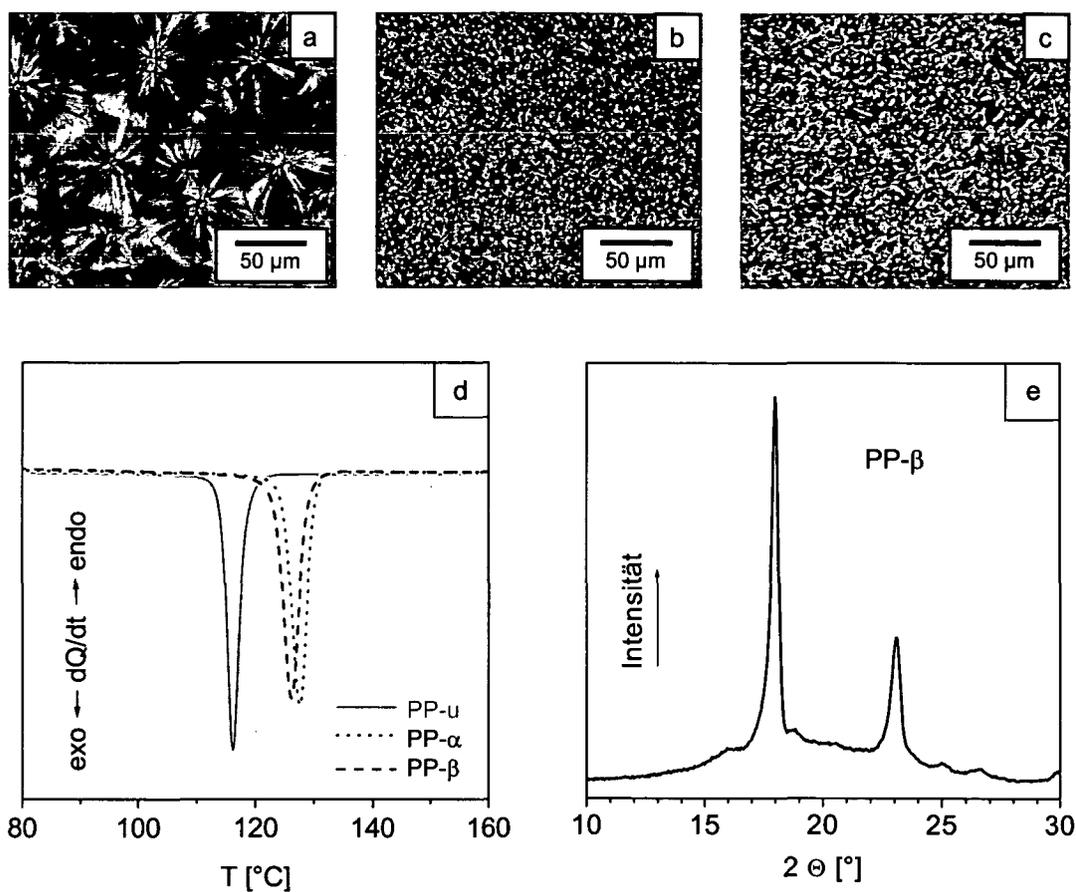


Bild 77: Gefüge von unnukleiertem (a),  $\alpha$ - nukleiertem (b) und  $\beta$ - nukleiertem (c) PP-u; Kristallisationsverhalten der Werkstoffe (d); Röntgenbeugungsdiagramm des  $\beta$ - nukleierten Werkstoffes (e)

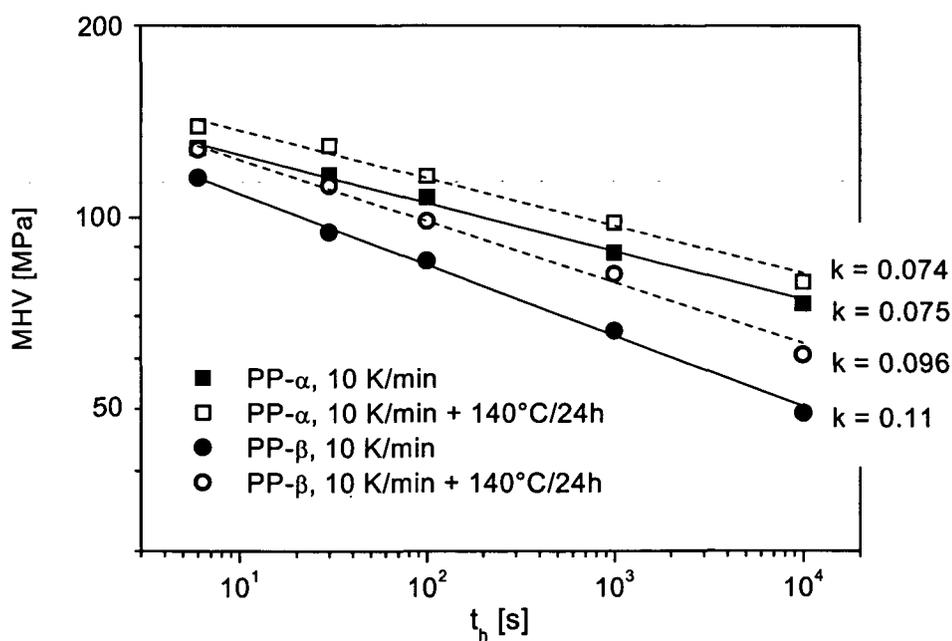


Bild 78: Kriechverhalten des  $\alpha$ - und des  $\beta$ - nukleierten PP

## 4.4 Blends auf Basis von PP

### 4.4.1 Blends mit EPR

Die Zugabe von EPR ist eine klassische Methode zur Zähigkeitssteigerung von Polypropylenwerkstoffen, besonders bei tiefen Temperaturen und/oder hohen Beanspruchungsgeschwindigkeiten [122-126]. Die Zumischung einer elastomeren Phase beeinflusst die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes in umfassendem Maße. Allgemein lässt sich sagen, dass das Verformungsverhalten von Polymermischungen von einer großen Anzahl von Parametern abhängt, so zum Beispiel von Anteil, Größe, Größenverteilung, Orientierung und innerer Struktur der Phasen und den Wechselwirkungen zwischen den Phasen. Neben dem Viskositätsverhältnis der Phasen sind die Verarbeitungsbedingungen von entscheidendem Interesse für die Morphologieausbildung in mehrphasigen Systemen.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Bild 79 lassen am Beispiel des Blends B1-20 mit 20 M.-% EPR erkennen, dass die Elastomerphase in den Blends mit geringen bis mittleren Gehalten kugel- oder ellipsenförmige Teilchen bildet (Bild 79 a), wenn die Schmelze mechanisch nicht beansprucht wird. Bei höheren EPR-Gehalten (> 40 M.-%) beginnt der Phasenübergang. Es bilden sich cocontinuerliche Strukturen heraus, wie anhand des Blends mit 50 M.-% zu sehen ist (Bild 79 b). In hochelastomerhaltigen Mischungen liegt die Kautschukphase als kontinuierliche Phase vor, während die PP-Phase als Teilchen eingelagert ist. Für die Systeme B2 und B3 wurde dies beispielsweise durch TEM-Aufnahmen in [127] gezeigt.

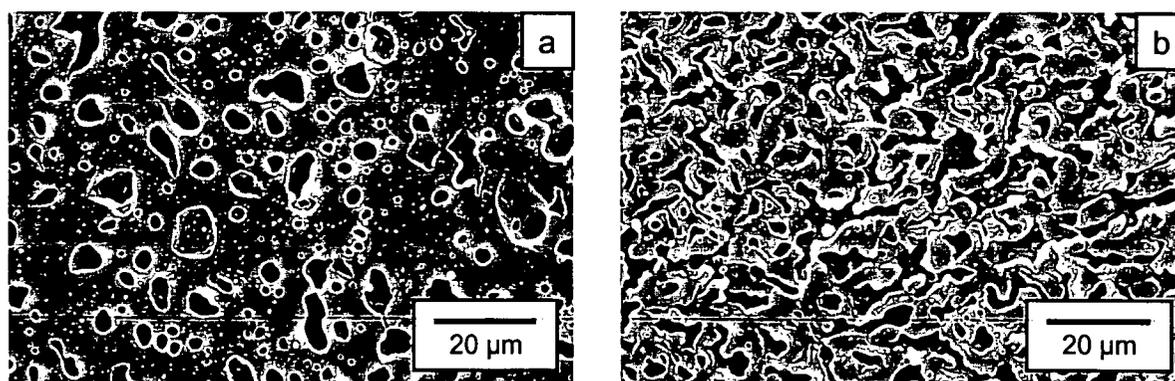


Bild 79: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von PP/EPR-Blends mit 20 (a) und 50 % EPR (b); EPR mit Heptan herausgeätzt

Der Kristallinitätsgrad der Matrix wird durch die Zugabe des EPR im System B1 nicht beeinflusst [128]. Mittels DMA konnten keine Phasenwechselwirkungen detektiert werden [128].

In Bild 80 sind die Ergebnisse der Eindringprüfungen dargestellt, die zeigen, dass Härte und Eindringmodul mit zunehmendem Elastomergehalt abfallen. Biegeversuche an spritzgegossenen Prüfkörpern zeigten eine lineare Abhängigkeit des Moduls und der Steckgrenze vom EPR-Gehalt entsprechend der Mischungsregel. Dieses Verhalten kann weder für H noch für E bestätigt werden, die ermittelte Abhängigkeit liegt deutlich unterhalb der, die sich bei Gültigkeit der linearen Mischungsregel ergeben würde.

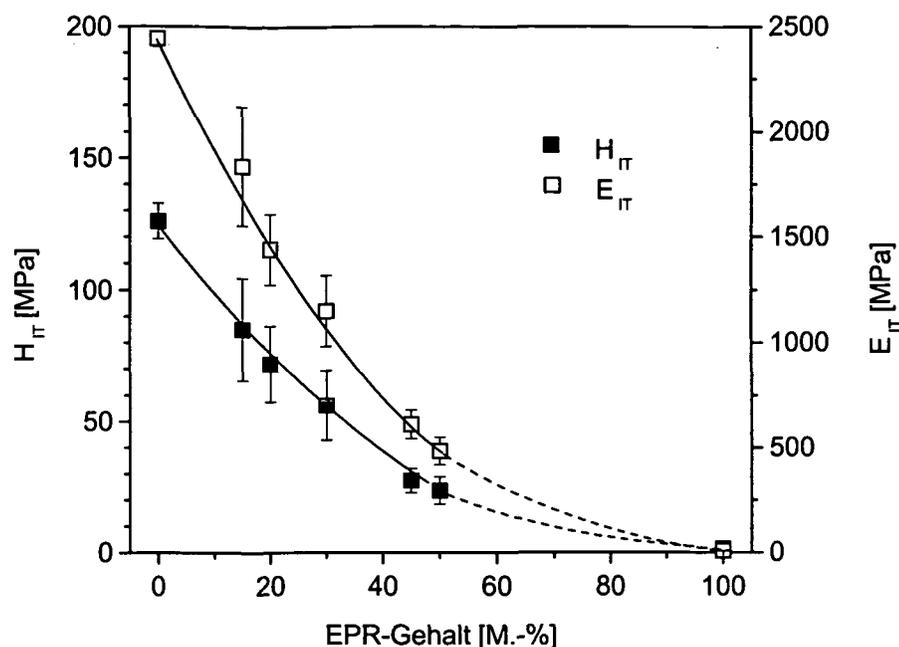


Bild 80: Härte und Eindringmodul von PP/EPR-Blends in Abhängigkeit vom EPR-Gehalt

Um dieses Ergebnis zu überprüfen, wurden noch zwei weitere PP/EPR-Systeme in die Untersuchungen einbezogen, das System B2 mit einer Homopolymerbasis und das System B3 mit einer Copolymerbasis mit 4 mol% Ethylen. Die EPR-Gehalte betragen bis zu 85 %, sodass auch über das Phaseninversionsgebiet hinaus gemessen werden konnte. Das im Kautschuk enthaltene teilkristalline PE kann deutlich mittels DSC nachgewiesen werden (Bild A4), die Schmelztemperaturen bleiben konstant. Aufgrund des positiven Spreitungskoeffizienten  $\lambda_{EPR/PE}$  folgt nach [129], dass das PE vom EPR im Dreiphasensystem eingeschlossen wird. TEM-Aufnahmen zeigen dies deutlich [127]. Beide Systeme sind unverträglich, was durch die Ergebnisse der DMA-Untersuchungen bestätigt wird (Bild 81). Die Glasübergangstemperatur der beiden Matrices unterscheidet sich, da der Ethenanteil in der Matrix zum Einsetzen der erhöhten Molekülbeweglichkeit bei niedrigeren Temperaturen führt, ein Sachverhalt, welcher schon in 4.2.1 diskutiert wurde. Durch den Zusatz des Kautschuks wird die Glasübergangstemperatur der PP-Komponente nicht beeinflusst, sie ist sowohl für das Homopolymer als auch für das Copolymer konstant. Es kann eine deutliche Zunahme der Peakintensität des Verlustfaktors mit steigendem Kautschukgehalt beobachtet werden. Gleichzeitig kommt es zu einer Verschiebung der Glasübergangstemperatur des Kautschuks zu höheren Temperaturen mit steigendem Kautschukgehalt. Dies kann mit Hilfe des unterschiedlichen Verhaltens während des Abkühlens aus der Schmelze interpretiert werden. Nach dem Auskristallisieren ändert sich das Volumen des Polypropylens nur noch relativ schwach, der Kautschuk ist jedoch bestrebt, sich weiterhin stärker zusammenzuziehen. Somit entstehen Zugspannungen in der Kautschukkomponente, die zu einer Erhöhung des freien Volumens und somit zu einer erhöhten Beweglichkeit der Moleküle der Kautschukphase führen, woraus eine erniedrigte Glasübergangstemperatur resultiert. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine

geringe Phasenhaftung zwischen PP und EPR existiert, denn die Zugspannungen im Kautschuk scheinen nicht zur Phasenablösung zu führen.

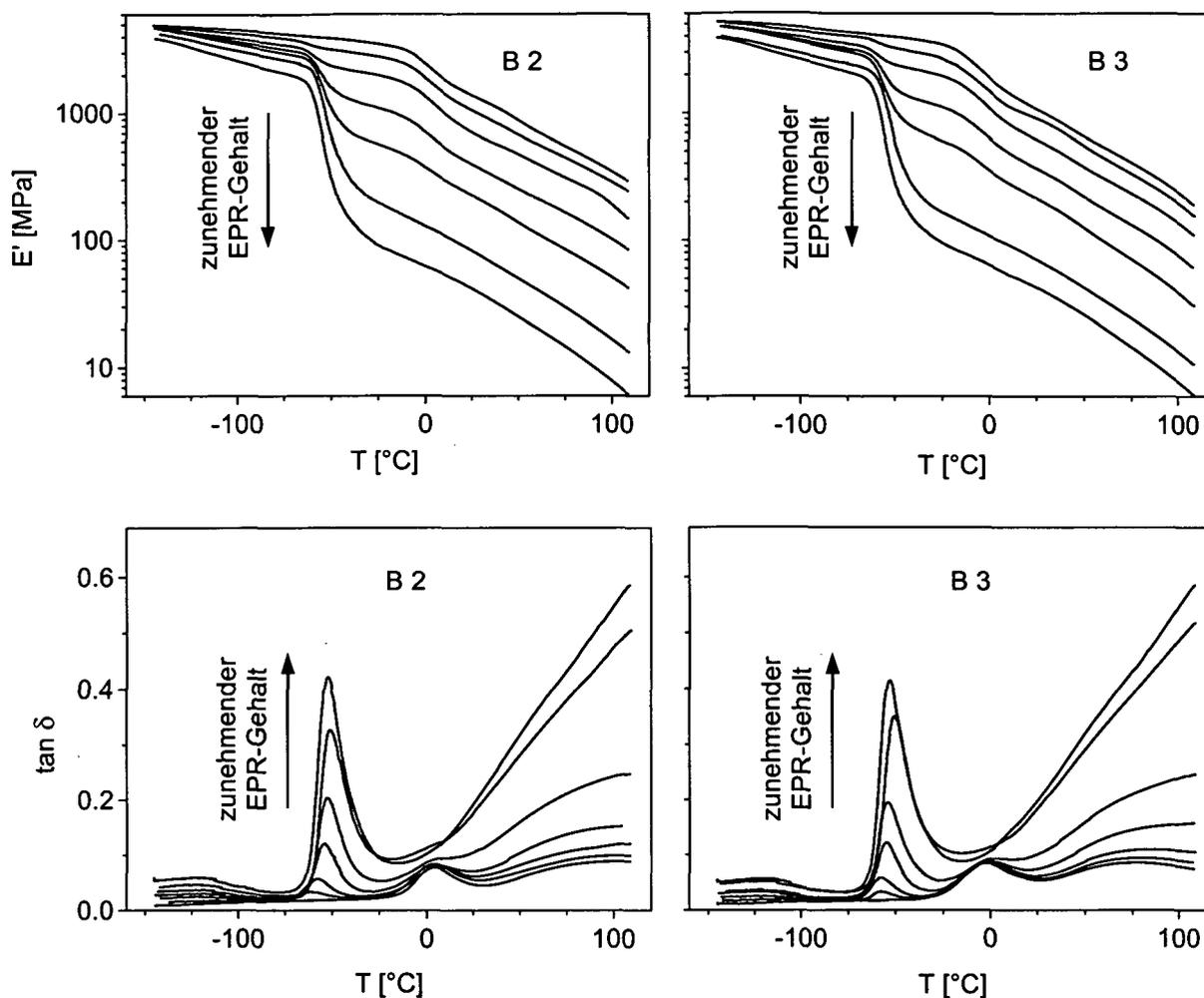


Bild 81: Speichermodul  $E'$  und mechanischer Verlustfaktor  $\tan \delta$  der Blendsysteme B2 und B3 in Abhängigkeit von der Temperatur; Zugmodus, 1 Hz

Die Ergebnisse der Härtemessungen in den Bildern 82 und 83 zeigen ein dem Blendsystem B1 vergleichbares Ergebnis. Mit steigendem Kautschukgehalt nehmen Härte und Eindringmodul ab, sie weichen wiederum deutlich negativ von der linearen Mischungsregel ab. Der Einfluss der PP-Matrix ist zu sehen, die Werkstoffe mit der Copolymermatrix weisen bis zu einem Gehalt von 60% EPR niedrigere Werte als die Werkstoffe mit Homopolymermatrix auf. Mit zunehmendem Kautschukgehalt wird diese Differenz jedoch erwartungsgemäß kleiner, da sich der Anteil des teilkristallinen Polymeren und damit dessen Einfluss verringert, die Eigenschaften des Kautschuks überwiegen.

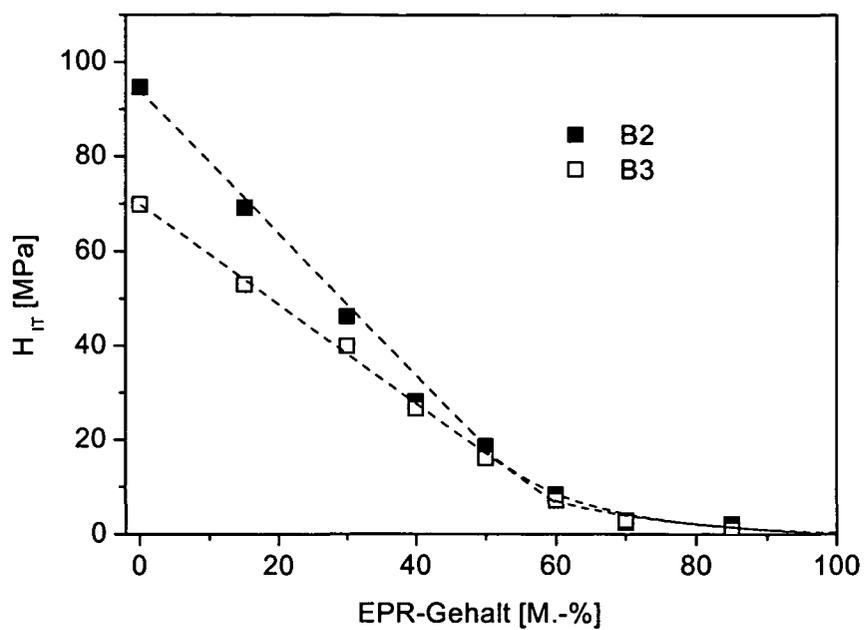


Bild 82: Härte in Abhängigkeit vom EPR-Gehalt für die Blendsysteme auf Homopolymerbasis (B2) und Copolymerbasis (B3)

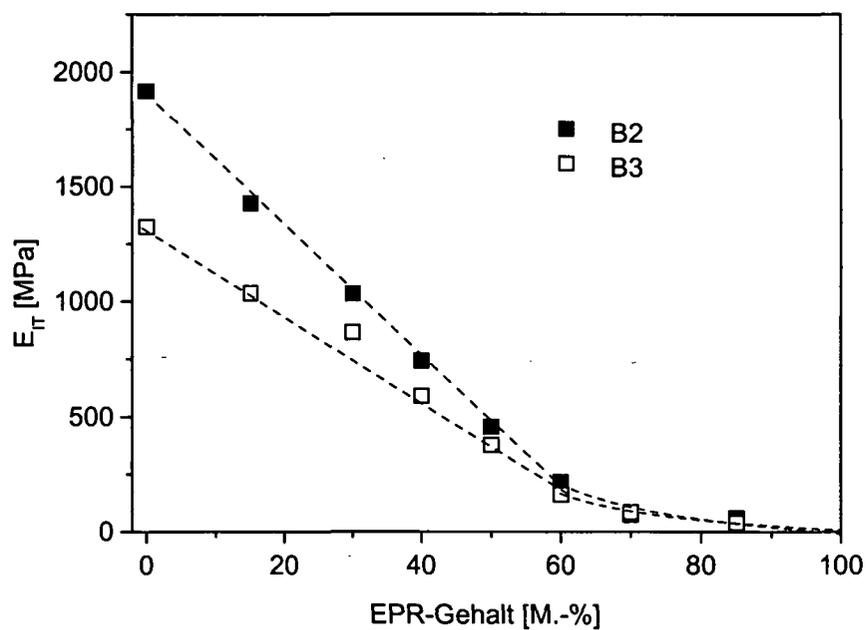


Bild 83: Eindringmodul in Abhängigkeit vom EPR-Gehalt für die Blendsysteme auf Homopolymerbasis (B2) und Copolymerbasis (B3)

In [76] wird die negative Abweichung der Härte von der linearen Mischungsregel in PP/EPR-Blends mit einer Abnahme der sogenannten Kristallhärte des PP, verbunden mit einer Abnahme des Parameters  $b$  in Gl. 42, in Verbindung gebracht. Der Parameter  $b$  steigt in Folge einer Zunahme der Oberflächenenergie der Kristalle, verursacht durch eine größere Defektanzahl an der Grenzfläche der Kristalle zum EPR [76]. Ob dies allein zur Erklärung des beobachteten Effektes ausreicht, muss bezweifelt werden, denn auch für diese Werkstoffe existieren Ergebnisse aus Zugversuchen an spritzgegossenen Prüfkörpern, die eine lineare Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis für den E-Modul und eine geringe negative Abweichung vom linearen Zusammenhang für die Streckgrenze zeigen [127]. Dies deutete zuerst auf ein Problem der Mikrohärtprüfung hin: Bei Verwendung spitzer Eindringkörper, wie in dieser Arbeit, können Probleme bei der exakten Charakterisierung sehr weicher Oberflächen auftreten, da das Spannungsfeld unter dem Eindringkörper zu groß ist, um noch Morphologie- bzw. Strukturunterschiede detektieren zu können. Der durch das Eindringen verursachte Fließeinfluss ist zu groß. Andererseits zeigen die Druckfließspannungen, bestimmt an aus den vorhandenen ISO-Stäben herausgearbeiteten kleinen Druckprüfkörpern nach ISO 604 [79], die hinsichtlich ihrer Beanspruchungsart eher der Härteprüfung entsprechen als Zugversuche, ebenfalls eine negative Abweichung von der linearen Mischungsregel (Bild A5). Betrachtet man den Speichermodul, ermittelt in der dynamisch-mechanischen Analyse bei Raumtemperatur unter Zugbeanspruchung, kann wiederum ein den Härteuntersuchungen vergleichbares Ergebnis festgestellt werden (Bild 84). Der Speichermodul bei Raumtemperatur weist ebenfalls eine starke negative Abweichung von der linearen Mischungsregel auf.

Um durch eine für den Anwendungsfall möglicherweise zu scharfe Eindringkörperspitze verursachte Probleme zu überprüfen, wären Mikrohärtmessungen an den spritzgegossenen Prüfkörpern nötig. Dies ist jedoch aufgrund der prozessbedingt auftretenden Härtegradienten (siehe Abschnitt 4.5) wenig praktikabel. Andererseits kann das beobachtete Werkstoffverhalten seine Ursache auch in den unterschiedlichen Drücken während der Kristallisation haben. Die Prüfkörper für die Härte und die DMA-Messungen wurden praktisch drucklos erzeugt, bei der Spritzgießverarbeitung treten hohe Drücke auf. Eine weitere mögliche Ursache für das unterschiedliche Verhalten von Eindringmodul und Speichermodul im Vergleich zu den Ergebnissen in [127] kann in der Art der Ermittlung bzw. der Definition der Kennwerte bestehen. Während Eindring- und Speichermodul das Hooke'sche bzw. energieelastische Verhalten beschreiben, wurde in [127] der Sekantenmodul betrachtet, der neben dem energieelastischen auch einen viskoelastischen Anteil enthält. Das Verhältnis beider Anteile ändert sich mit zunehmendem EPR-Gehalt, woraus die Unterschiede zu den in dieser Arbeit gefundenen Abhängigkeiten resultieren können.

Künftig sind verschiedene Wege zu verfolgen, um die Widersprüche zwischen den in dieser Arbeit und den in [127] ermittelten Ergebnissen aufzuklären: Es ist ein speziell abgerundeter Eindringkörper anzuwenden, um den Spitzeneinfluss zu überprüfen bzw. zu eliminieren. Die Drücke bei der Prüfkörperherstellung für die Mikrohärtprüfung sind gezielt zu variieren. An mit unterschiedlichen Drücken hergestellten Zug- und Druckprüfkörpern sind die Abhängigkeiten von Streckgrenze und Druckfließspannung vom EPR-Gehalt miteinander zu vergleichen.

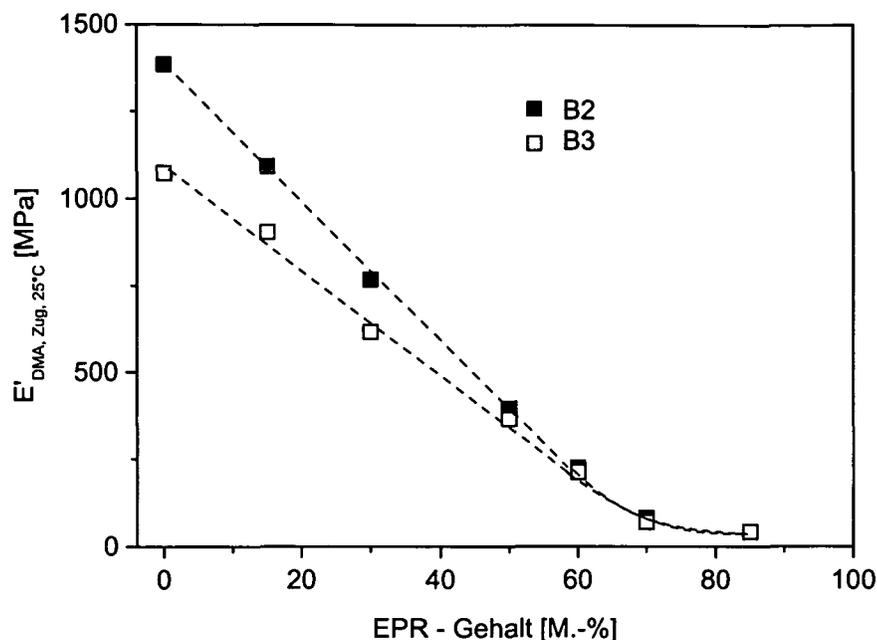


Bild 84: Speichermodul bei Raumtemperatur für die Blendsysteme B2 und B3; Zugmodus, 1 Hz

Wie die in den Bildern 82 und 83 gezeigten Beispiele belegen, lässt sich der Einfluss veränderter Eigenschaften einer Komponente in Polymermischungen nachweisen. Um den Matrixeinfluss bzw. dessen Detektierbarkeit in Blendsystemen zu untersuchen, wurde in System B4 der Kautschukgehalt konstant gehalten und der Ethylengehalt der Matrix variiert. Als Matrixwerkstoffe dienten die in Abschnitt 4.2 diskutierten statistischen E/P-Copolymerisate mit bis zu 8 % Ethylen. Der verwendete Kautschuk enthält wiederum teilkristallines PE, was anhand der Schmelzkurven erkennbar ist (Bild 85). Die Schmelztemperatur des PE ändert sich nicht, die Schmelztemperatur der Matrix nimmt, wie schon in Abschnitt 4.2.1 dargestellt, mit steigendem Ethylengehalt ab. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen lassen eine Teilchenstruktur erkennen, die vergleichbar mit jener der Blendsysteme B2 und B3 ist. Teilkristallines PE liegt von EPR umschlossen vor, wie anhand der Bilder 86 a und b zu sehen ist. Der EPR wurde mittels Heptan entfernt und somit bleiben die kristallinen PE-Anteile in den Partikelmulden zurück (Bild 86).

Für die untersuchten Matrixmaterialien konnte eine lineare Abhängigkeit der Härte und des Eindringmoduls der Blends vom Ethylengehalt festgestellt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass auch Härte und Modul der Matrixmaterialien eine solche lineare Abhängigkeit zeigen und der Kautschukzusatz die Matrixeigenschaften nicht beeinflusst.

Mit zunehmendem Ethylengehalt der Matrix nähern sich die Werte für die Blends und die Matrixmaterialien an (Bild 87 und 88), da die Matrixeigenschaften immer mehr den Kautschukeigenschaften ähneln. Der Blend mit der Matrix mit 8 mol% Ethylen stellt ein gutes Beispiel für eine Modifizierung im Zähigkeitsverhalten bei nahezu gleichbleibender Steifigkeit dar, denn er besitzt die gleiche Steifigkeit wie das Matrixmaterial (Bild 88), durch den Kautschukzusatz jedoch eine verbesserte Schlagzähigkeit [130].

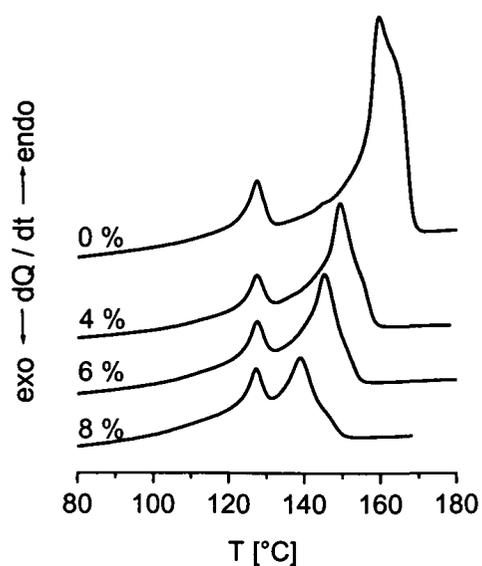


Bild 85: Schmelzkurven der PP/EPR-Blends mit unterschiedlichem Ethylengehalt der Matrix

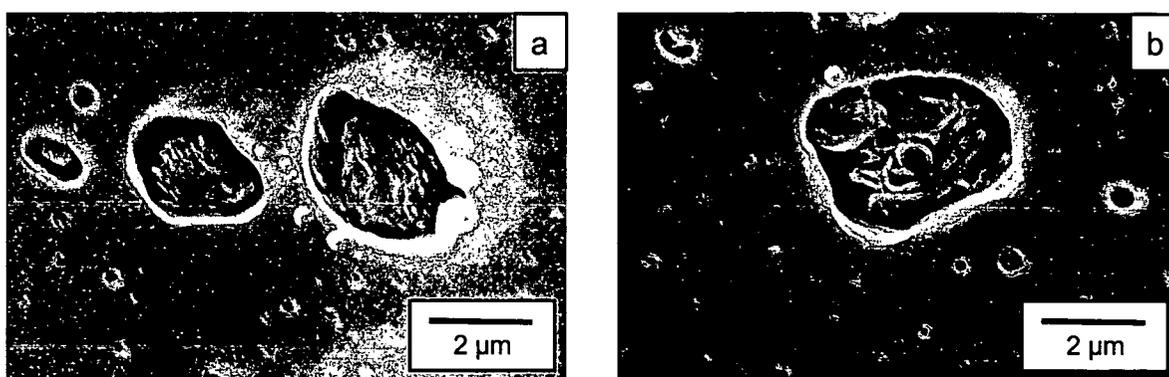


Bild 86: Teilchenmorphologie der Blends mit 15 % Elastomer und einer Matrix aus PP-Homopolymer (a) und einer Matrix aus einem E/P-Copolymer mit 8 mol% Ethylen (b); amorphe EPR-Anteile herausgeätzt

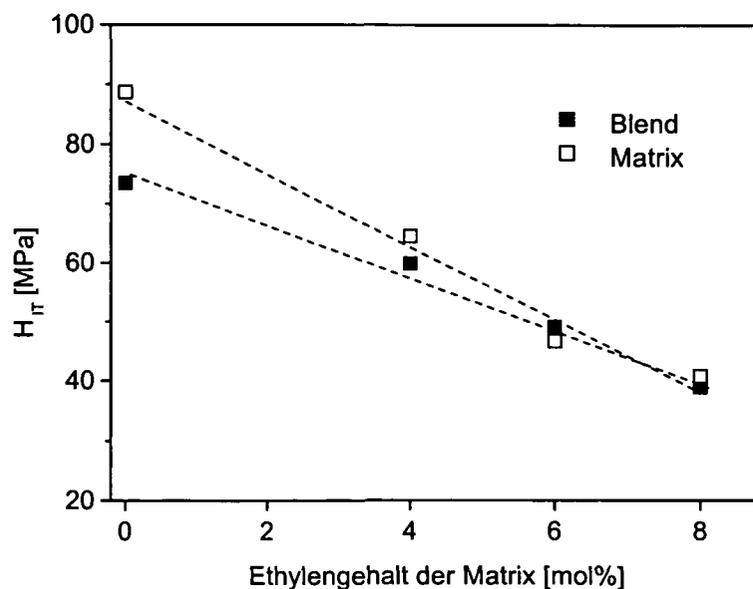


Bild 87: Härte der Blends mit 15 M.-% EPR und der zugehörigen, sich im Ethylengehalt unterscheidenden Matrices; Eindringtiefe 4  $\mu\text{m}$

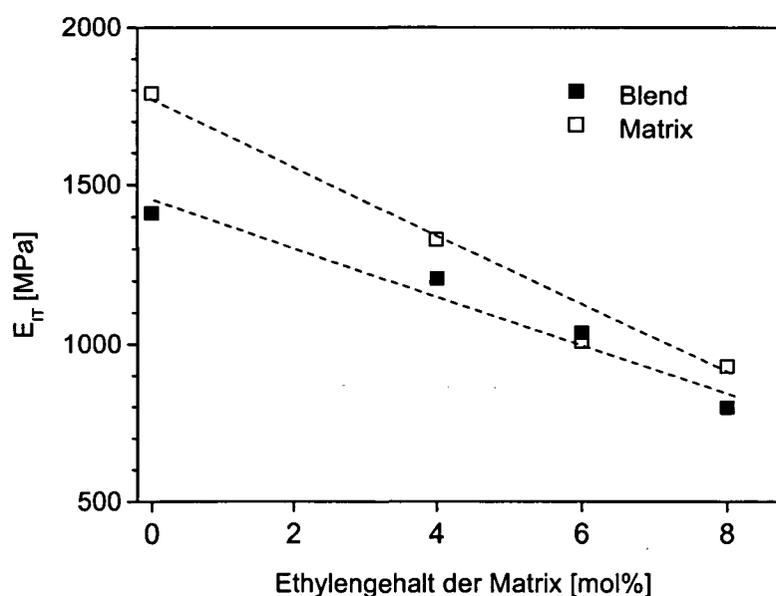


Bild 88: Eindringmodul der Blends mit 15 M.-% EPR und der zugehörigen, sich im Ethylengehalt unterscheidenden Matrices; Eindringtiefe 4  $\mu\text{m}$

Der Verlauf der Abhängigkeiten in den Bildern 87 und 88 lässt die Vermutung zu, dass eine weitere Erhöhung des Ethylengehaltes der Matrix dazu führen kann, dass der Blend höhere Härte- und Modulwerte als die Matrix besitzt, da dann der zugesetzte Kautschuk mit dem enthaltenen teilkristallinen PE härter und steifer als die Matrix wäre.

#### 4.4.2 Blends mit PE-HD

Das untersuchte System PP-PE ist ein unverträgliches Blendsystem, wie in Bild 89 anhand der dynamisch-mechanischen Kenngrößen zu sehen ist. Die Glasübergangstemperaturen von PE ( $T_{g, \tan\delta} = -115\text{ °C}$ ,  $T_{g, E''} = -118\text{ °C}$ ) und PP ( $T_{g, \tan\delta} = 7\text{ °C}$ ,  $T_{g, E''} = 1\text{ °C}$ ) bleiben in den Mischungen unverändert, was für das untersuchte System auch schon in [52] beobachtet wurde. Prinzipiell kann es aber auch in unverträglichen Polymeren oberhalb der Schmelztemperatur zur Interdiffusion der Moleküle und somit zu einer gegenseitigen Durchdringung von Kettensegmenten kommen, woraus eine Grenzschicht resultiert, deren Dicke sich nach [131] aus der effektiven Bindungslänge des statistischen Segments und dem Huggin'schen Wechselwirkungsparameter berechnen lässt. Unter Verwendung einer Bindungslänge von 0.5 bis 0.7 nm und einem Wechselwirkungsparameter von 0.011 kann für die PP/PE-Mischungen eine Grenzschichtdicke von etwa 5.4 nm errechnet werden [131].

Die Ergebnisse der Dynamisch-mechanischen Analyse zeigen auch, dass das als Haftvermittler zugegebene Elastomer die Lage der Glasübergangstemperaturen der Komponenten in den Mischungen nicht beeinflusst. Es muss aber wieder davon ausgegangen werden, dass sich das EPM wie im Falle der ternären Blendsysteme B2, B3 und B4 (Abschnitt 4.4.1) bevorzugt in den PP/PE-Phasengrenzgebieten aufhält.

Bild 90 zeigt die Kristallisationskurven der PP/PE Blends mit und ohne Haftvermittler bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min. Die Kristallisationstemperaturen (Peaktemperaturen)  $T_{pc}$  der Ausgangskomponenten weisen eine Differenz von 5 K auf. Die Abkühlkurven zeigen nur einen Kristallisationspeak, die Peaktemperatur des Kristallisationsvorganges der Mischungen entspricht der des PE. Dies ist ein Hinweis auf die nukleierende Wirkung des PE-HD in PP/PE-Mischungen, wie sie auch in der Literatur schon beschrieben wurde [132-134]. Betrachtet man anstelle der Peaktemperaturen jedoch die durch Extrapolation gewonnenen Starttemperaturen der Kristallisation  $T_{eic}$  der beiden Ausgangskomponenten, fällt auf, dass sich diese nur wenig voneinander unterscheiden ( $T_{PP} = 116.5\text{ °C}$ ,  $T_{PE-HD} = 117.7\text{ °C}$ ). Beide Werkstoffe beginnen bei der gewählten Abkühlrate somit im vergleichbaren Bereich zu kristallisieren, aufgrund der höheren Kristallisationsrate erreicht das PE jedoch schneller das Maximum und daraus folgt schließlich, dass sich die Peaktemperaturen deutlich unterscheiden. Die extrapolierten Starttemperaturen verändern sich in Abhängigkeit vom PE-Gehalt für die höheren PE-Gehalte nur wenig, liegen für die Mischungen mit 10, 20 und 30 M.-% PE aber sogar noch geringfügig über denen der Ausgangskomponenten. Noch geeigneter zum Nachweis dieses Effektes ist die Auswertung der ersten messbaren Abweichungen von der Basislinie  $T_{ic}$  (Bild 91) welche dem physikalischen Kristallisationsbeginn besser entsprechen als die extrapolierten Temperaturen  $T_{eic}$ . Ein Anstieg der Anfangstemperaturen der Kristallisation  $T_{ic}$  in iPP/PE-HD - Blends wurde auch in [134] bei einer Kühlrate von 80 K/min gefunden. Die Erhöhung der Anfangstemperaturen weist auf einen synergistischen Effekt hin.

Die Schmelzkurven (Bild A6) zeigen ebenfalls die Unverträglichkeit des Systems, die Schmelztemperaturen  $T_{pm}$  der PP- und der PE-Phase bleiben in den Mischungen unverändert.

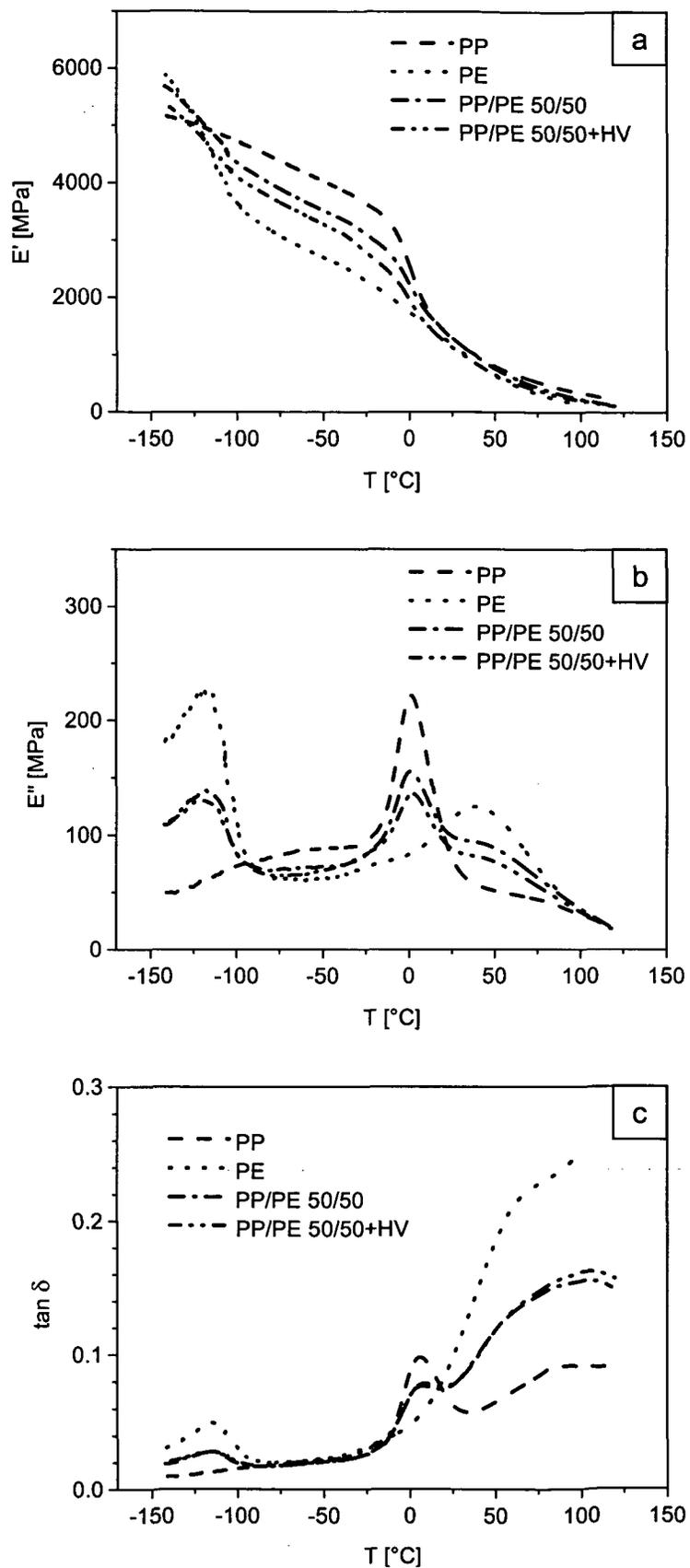


Bild 89: Speichermodul (a), Verlustmodul (b) und Verlustfaktor (c) als Funktion der Temperatur für zwei Mischungen und die Ausgangskomponenten PP und PE; Zugbeanspruchung,  $f = 1$  Hz.

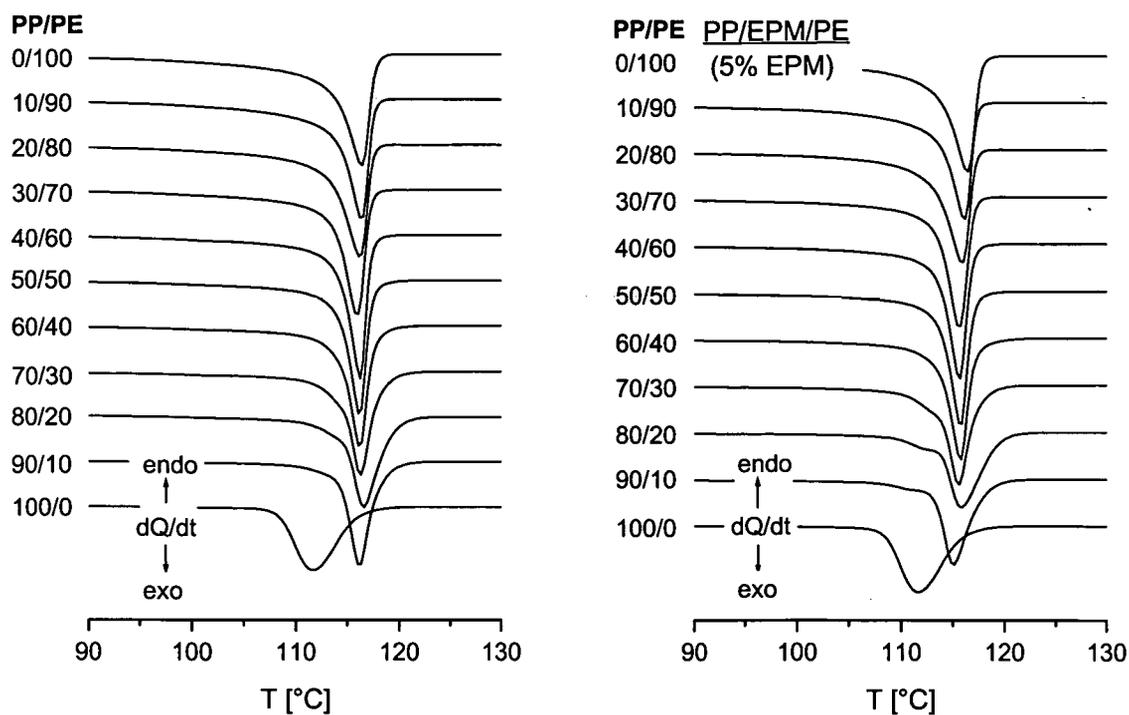


Bild 90: Kristallisationskurven der PP/PE - Blends ohne (a) und mit (b) Haftvermittler; Kühlrate 10 K/min.

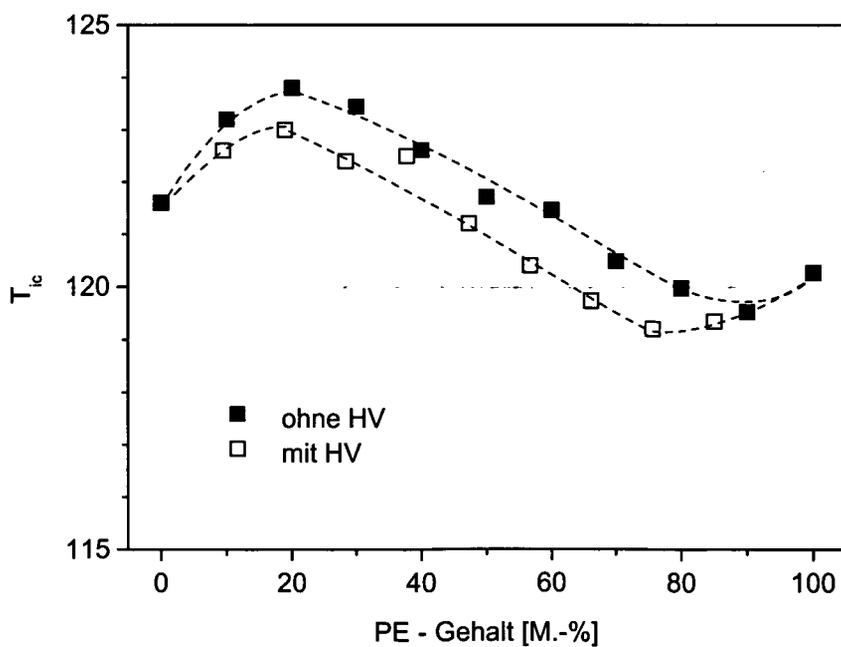


Bild 91: Mittels DSC ermittelte Anfangstemperaturen der Kristallisation für die PP/PE-Blends mit und ohne Haftvermittler (HV)

Der nukleierende Effekt ist auch sehr deutlich anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen erkennbar (Bild 92). Die Sphärolithgrößen im PP betragen ca. 50-60  $\mu\text{m}$ , bei einem Zusatz von 10 M.-% PE nehmen diese bereits deutlich ab, gleichzeitig ist eine stärkere Unregelmäßigkeit der Sphärolithausbildung zu erkennen. In [135] wird für den Fall isothermer Kristallisation gezeigt, dass sich das PE im Inneren der PP-Sphärolithe einlagert. Sehr kleine und unregelmäßige, lichtmikroskopisch nur noch unzureichend erfassbare Sphärolithe sind in der Mischung mit 50 M.-% PE vorhanden. Den Wechsel von einer Matrix-Teilchen-Morphologie im Falle geringer Anteile einer Phase zu einer kokontinuierlichen Morphologie bei vergleichbarem Gehalt beider Phasen verdeutlicht Bild 93.

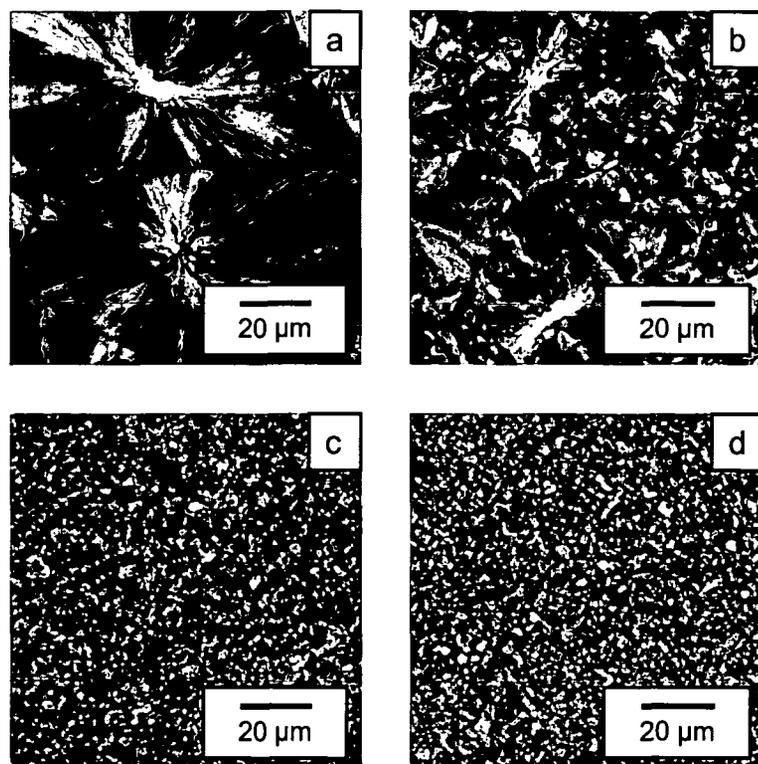


Bild 92: Lichtmikroskopische Aufnahmen der sphärolithischen Überstruktur in den PP/PE-Blends ohne Haftvermittler;  
a) PP; b) PP/PE 90/10, c) PP/PE 50/50, d) PE

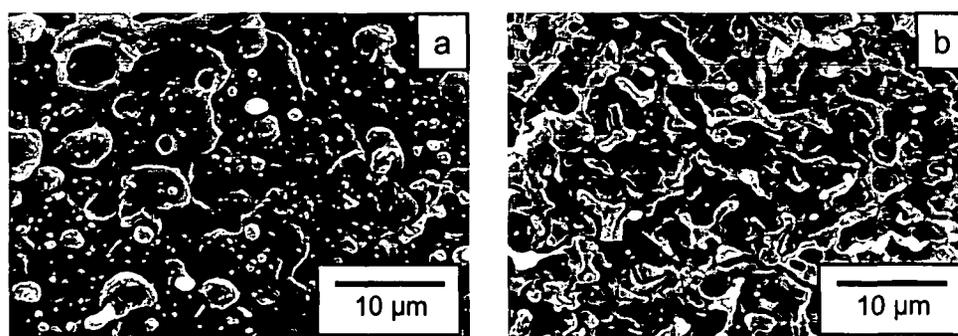


Bild 93: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Phasenmorphologie der Blends PP/PE 80/20 (a) und PP/PE 50/50 (b)

Die Ergebnisse der Härteprüfungen (Bilder 94 und 95) zeigen, dass das System ohne Haftvermittler einen Härteverlauf in Abhängigkeit vom PE-Gehalt aufweist, der geringfügig von der linearen Mischungsregel abweicht, die Mischung mit 10 M.-% PE liegt leicht oberhalb, die Mischungen mit 70, 80 und 90 M.-% liegen leicht unterhalb der Mischungsregel. Der Eindringmodul weist für PE-Gehalte bis zu 50 M.-% deutlich höhere Werte auf, als sich bei Gültigkeit der Mischungsregel ergeben würden, ab 70 M.-% PE folgt er dieser. Beachtenswert ist, dass sich Härte und Eindringmodul nicht parallel verhalten, was in den meisten der untersuchten Werkstoffe innerhalb einer Gruppe der Fall ist. Ein Messfehler kann ausgeschlossen werden, da sich auch der im Zugversuch, allerdings an spritzgegossenen Normprüfstäben, ermittelte E-Modul und die mit der Härte korrelierende Streckgrenze (siehe Abschnitt 2.7) ähnlich verhalten, wie in [52] gezeigt wurde. Die Ergebnisse aus [52] sind im Anhang (Bilder A7 und A8) aufgeführt.

In [134, 136-138] wurde ebenfalls ein synergistischer Effekt der mechanischen Eigenschaften für PP/PE-Blends beobachtet. Da aufgrund des beschriebenen Synergieeffektes bei der Kristallisation der Mischungen die Vermutung nahe liegt, dass die Ursache für das erhöhte Steifigkeitsniveau eine höhere Kristallinität der Komponenten in den Mischungen ist, wurden die Kristallisationsenthalpien der Werkstoffe bestimmt. Der Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Kristallisationsenthalpie ist jedoch linear (Bild 96). Eine Auswertung der Schmelzenthalpien der einzelnen Komponenten wurde nicht vorgenommen, da diese aufgrund der sich überlappenden Peaks nicht reproduzierbar möglich ist. Peakseparationsmethoden stoßen an ihre Grenzen, wenn sich die Form überlappender Kurven ändert. Eine deutliche Formänderung ist beispielsweise für den PP-Schmelzpeak schon bei einem Zusatz von 10 M.-% PE zu erkennen (Bild A6). Dies deutet auf geringe Änderungen in der kristallinen Überstruktur hin. WAXD - Untersuchungen ließen jedoch keine Änderungen in der kristallinen Überstruktur erkennen. Bild A9 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme der PP/PE-Blends ohne Haftvermittler. Die PP-Komponente liegt in der typischen  $\alpha$ -Modifikation vor, vom PE sind die (110) - und (200) - Reflexe zu sehen. Eine Auswertung, insbesondere bei höheren PE-Gehalten ist erschwert, da sich der aus den (111)- und (041)-Reflexen gebildete Doppelpeak des PP und der (110)-Reflex des PE überschneiden. Um eine Aussage über die kristallinen Anteile in den Mischungen treffen zu können wurden die integrierten Intensitäten der (110)-, (130)- und (040)-Peaks des PP und des (200)-Peaks der normierten Beugungsdiagramme für die Mischungen bestimmt. Sowohl die Summe der PP-Peaks als auch der PE-Peak zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Blendzusammensetzung, was auf eine unveränderte Kristallinität der einzelnen Komponenten in den Mischungen hinweist. Ebenso ändert sich die Halbwertsbreite der Reflexionspeaks, die ein Maß für die Kristallgröße darstellt, praktisch nicht. Die Schwankungen betragen maximal ein  $2\theta$  von  $0.07^\circ$ . Die erhöhte Steifigkeit ist demzufolge nicht auf eine erhöhte Kristallinität oder größere Kristallite in einer der Phasen zurückzuführen. In [52,53] wird dieser Synergieeffekt ganz allgemein mit strukturellen Wechselwirkungen erklärt, ohne näher zu erläutern, welche dies sein könnten. Im Gegensatz zu den dargestellten Ergebnissen wurde in [52] von deutlich geringeren Schmelzenthalpien der Komponenten in den Mischungen im Vergleich zu den reinen Komponenten berichtet.

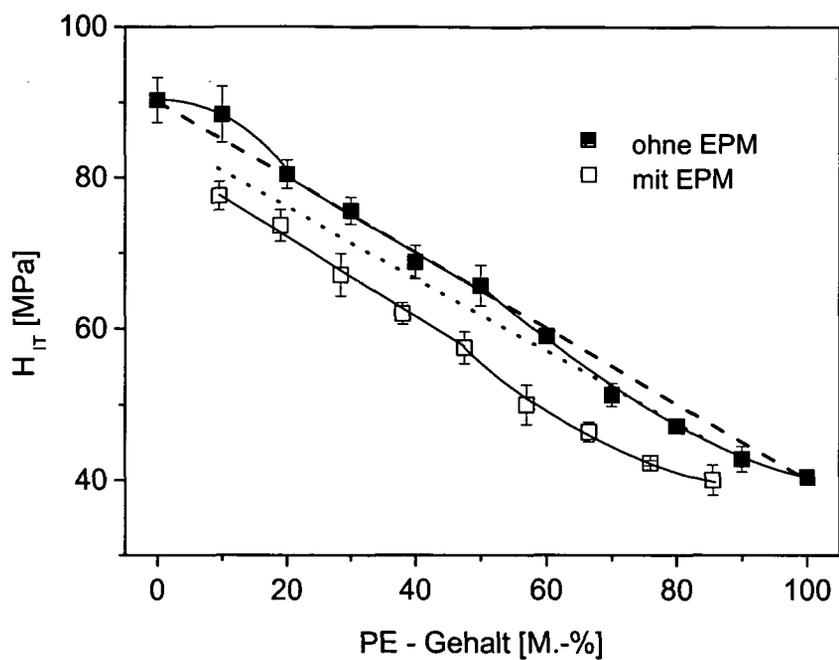


Bild 94: Härte der PP/PE-Blends mit und ohne Haftvermittler;  
Kühlrate 10 K/min

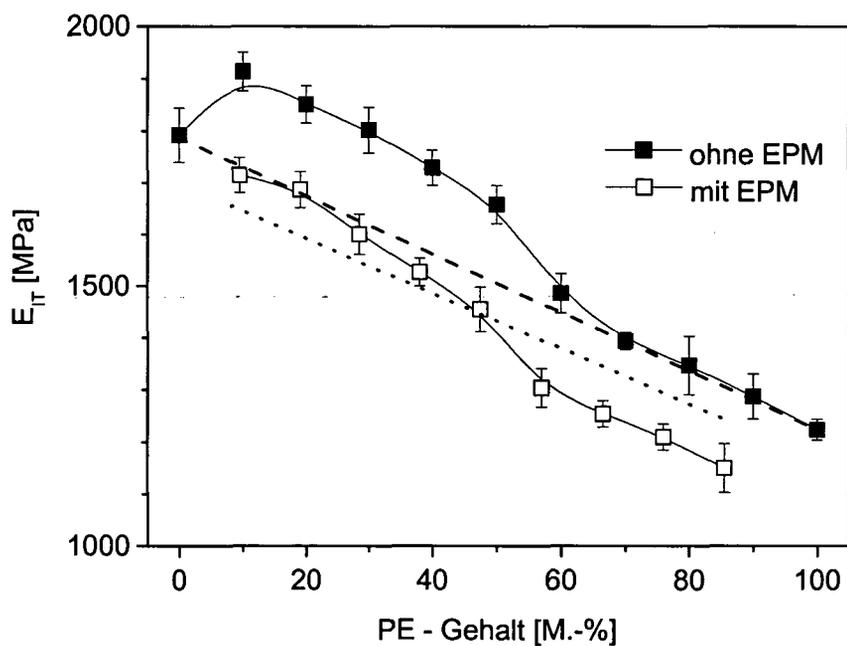


Bild 95: Eindringmodul der PP/PE-Blends mit und ohne Haftvermittler;  
Kühlrate 10 K/min

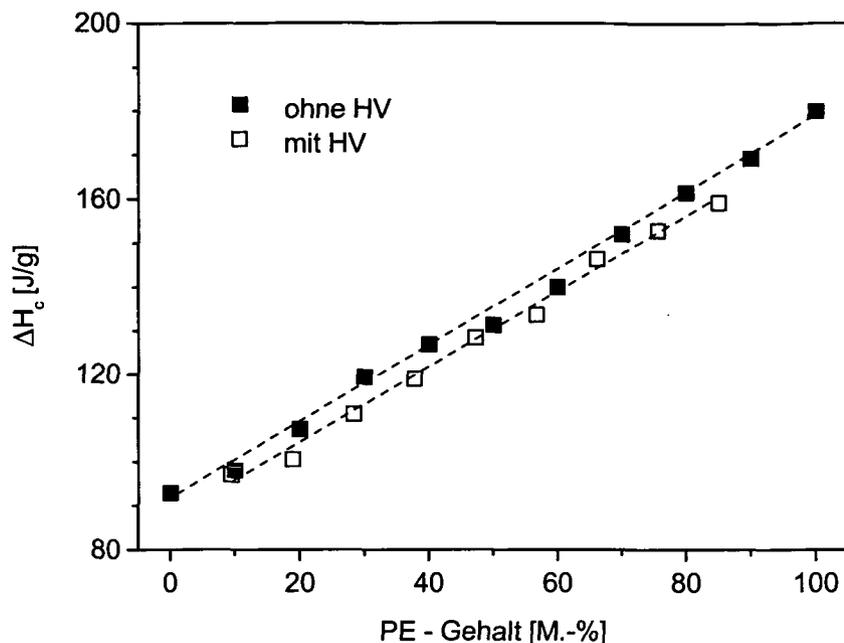


Bild 96: Kristallisationsenthalpien der PP/PE-Blends mit und ohne Haftvermittler

Der Synergieeffekt ist auch für die abgeschreckten Blends nachweisbar, und zwar noch deutlicher und auch für die Härte (Bilder 97 und 98). Durch das Abschrecken ( $v_k > 1000$  K/s) kann die Wirkung von Nukleierungsmitteln unterdrückt werden, wie eigene Untersuchungen zeigten. Dies sollte auch für nukleierende Effekte einer anderen Polymerphase gelten. Durch Röntgenbeugungsmessungen an den abgeschreckten Werkstoffen konnte jedoch festgestellt werden, dass sich das Beugungsdiagramm der 50/50 - Mischung nicht additiv aus den Diagrammen der abgeschreckten Ausgangskomponenten zusammensetzt (Bild 99). Während das abgeschreckte PE-HD deutlich die kristallinen Reflexe der (110) und (200) - Ebene und das abgeschreckte PP die zwei breiten Peaks der smektischen (oder mesomorphen) Form erkennen lassen, zeigt das Diagramm der 50 / 50 - Mischung nicht nur die kristallinen PE - Reflexe sondern auch kristalline Reflexe der monoklinen Form des PP. Somit sind die höheren Kennwerte aus dem Eindringversuch im Vergleich zur Mischungsregel auf die Ausbildung kristalliner Strukturen im PP zurückzuführen. Die nukleierende Wirkung des PE-HD bleibt auch bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten von 1000 K/s erhalten.

Ein vergleichbares synergistisches Verhalten mechanischer Eigenschaften wurde anhand von Zugversuchen an abgeschreckten PP/PE-Blends in [134,138] gezeigt, wobei der Effekt in [134] zusätzlichen Kristallisationseffekten aufgrund der Nukleierungswirkung zugeschrieben wird.

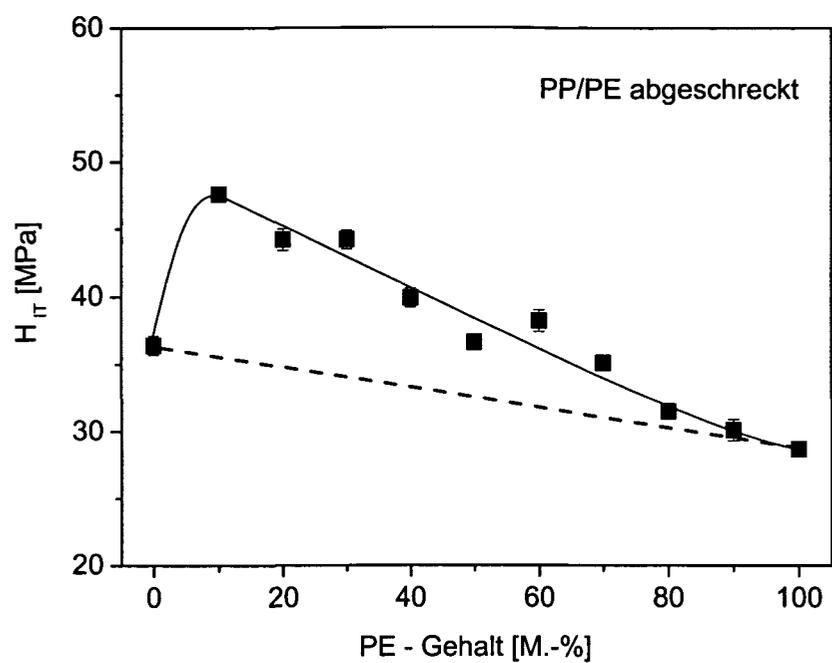


Bild 97: Härte der PP/PE-Blends ohne Haftvermittler; abgeschreckt

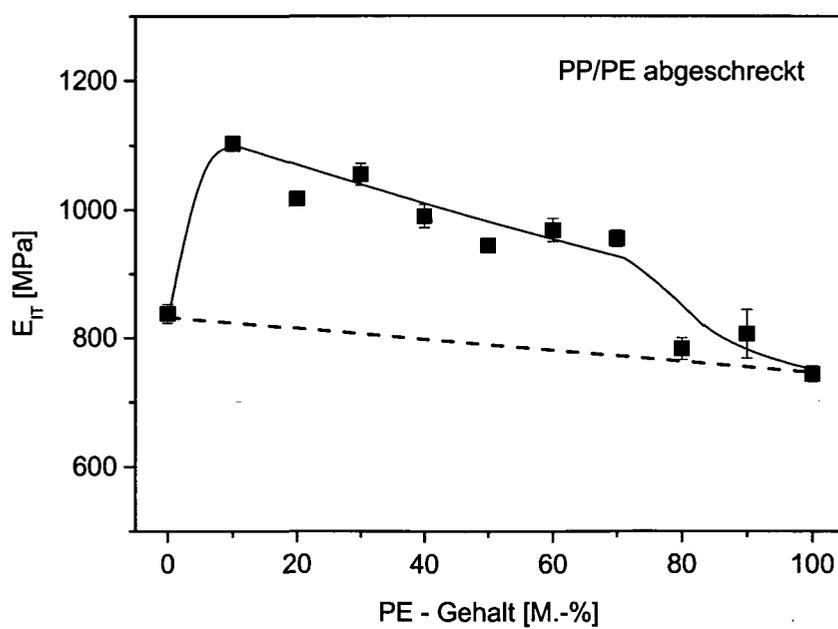


Bild 98: Eindringmodul der PP/PE-Blends ohne Haftvermittler; abgeschreckt

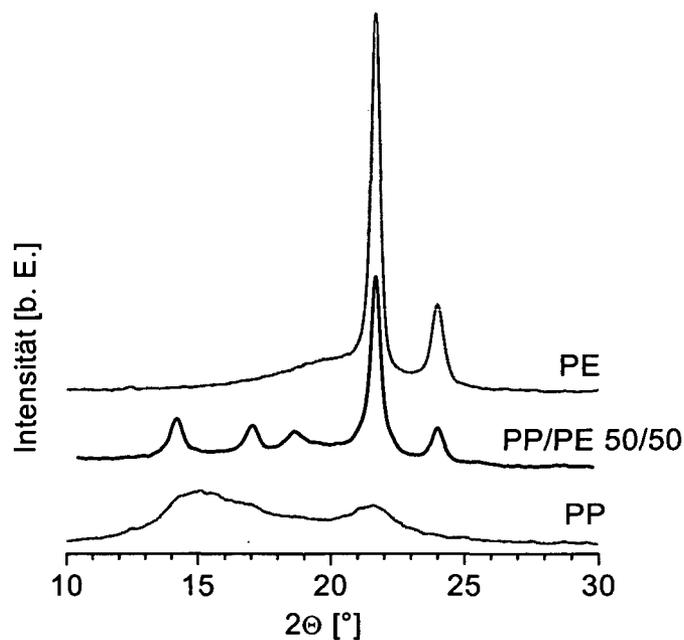


Bild 99: Röntgenbeugungsdiagramme von abgeschrecktem PP und PE-HD und der 50 / 50 - Mischung beider Komponenten

Die nukleierende Wirkung des PE in den abgeschreckten PP/PE-Blends lässt sich indirekt auch durch die durch anschließendes Tempern verursachten Änderungen von Härte und Eindringmodul nachweisen (Bilder 100 bis 102).

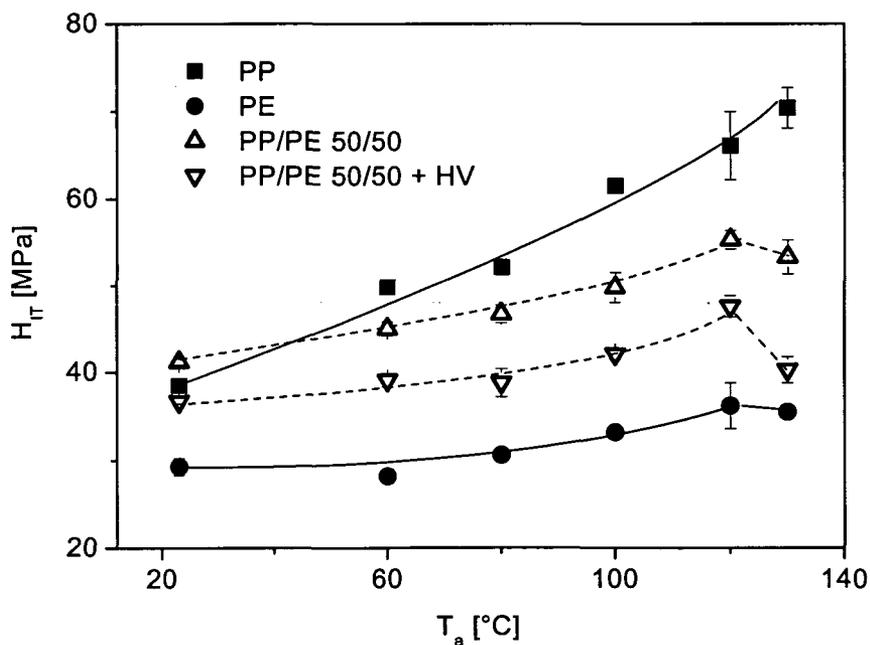


Bild 100: Härte von abgeschreckten und anschließend getemperten PP/PE-Mischungen und den Ausgangskomponenten

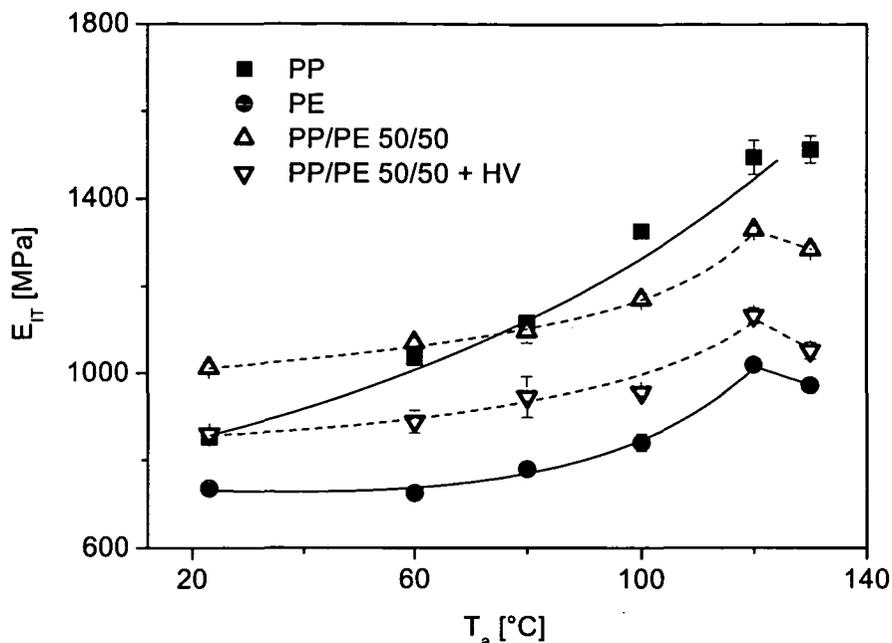


Bild 101: Eindringsmodul von abgeschreckten und anschließend getemperten PP/PE-Mischungen und den Ausgangskomponenten

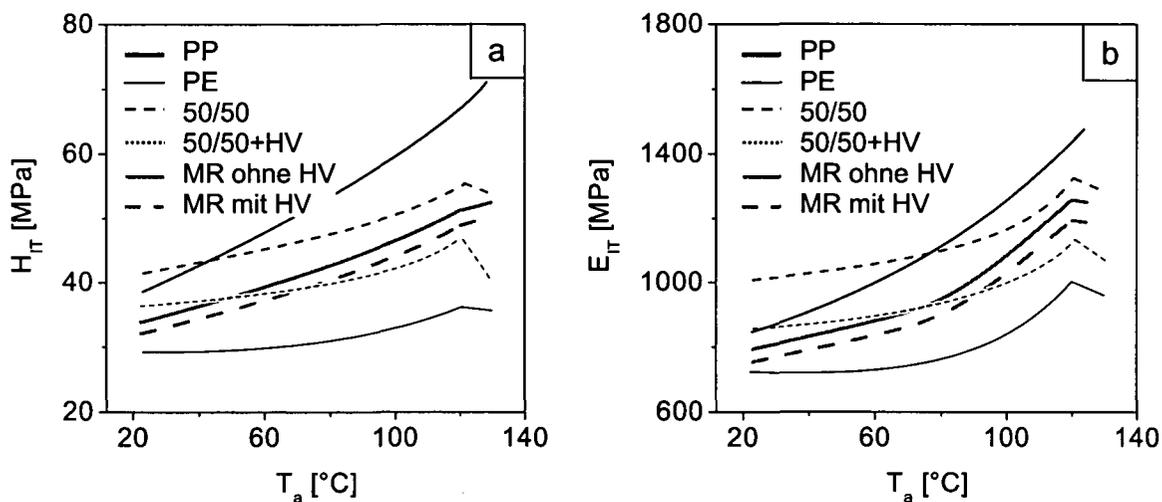


Bild 102: Härte (a) und Eindringsmodul (b) von abgeschreckten und anschließend getemperten PP/PE-Mischungen und den Ausgangskomponenten im Vergleich zur linearen Mischungsregel

Die Kennwerte des abgeschreckten PP steigen kontinuierlich, nahezu linear, mit steigender Temperatortemperatur an, PE erfährt bis  $T_a = 80^\circ\text{C}$  nur eine sehr geringe Veränderung. Wenn Änderungen in der PP-Phase auftreten, ist auch mit anteilmäßig veränderten Eigenschaften der Mischung zu rechnen. Bis  $80^\circ\text{C}$  weichen die Blends jedoch deutlich von der linearen Mischungsregel ab (Bild 102). Dies bedeutet, dass beide Phasen, also auch das PP, schon in einem relativ stabilen Zustand vorliegen.

Nach Tempern bei  $130^\circ\text{C}$ , also oberhalb der Schmelztemperatur des PE, fallen die Kennwerte von PE und den Mischungen mit und ohne Haftvermittler ab.

## 4.5 Anwendung der Mikrohärteprüfung zur Bewertung von Bauteilen und Halbzeugen

### 4.5.1 Nachweis von Eigenschaftsgradienten

Verarbeitungsprozesse wirken sich in hohem Maße auf die Morphologieausbildung teilkristalliner Kunststoffe im Bauteil aus, da die dabei wirkenden Temperaturen, Temperaturgradienten, Drücke und Scherbeanspruchungen das Kristallisationsverhalten beeinflussen. Besonders deutlich wird dies beim Spritzgießen aufgrund der hier auftretenden hohen Abkühlgeschwindigkeiten des Randbereiches und der großen Scherdeformationen der Schmelze. Deshalb sind in der Regel sehr feinkristalline bzw. mesomorphe Randschichten und auch Vorzugsorientierungen zu erwarten. Untersuchungen zum Verarbeitungseinfluss finden sich zum Beispiel in [65,139,140]. Typisch sind sogenannte Rand-Kern-Strukturen spritzgegossener Körper.

Mikrohärteprüfungen mit ihrer hohen Ortsauflösung eignen sich zur Untersuchung der sich infolge der Morphologiegradienten einstellenden Eigenschaftsgradienten [141]. Im Folgenden werden Ergebnisse an spritzgegossenen ISO-Normprüfstäben aus den statistischen E/P-Copolymeren der Serie CoE dargestellt. Das sich in den Prüfstäben herausgebildete Gefüge zeigen die Bilder 103 a bis c. Es handelt sich hierbei um polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Mikrotomschnitten in Querschnittsrichtung. Deutlich erkennbar ist ein sehr feiner Randbereich, in welchem lichtoptisch keine Sphärolithe nachweisbar sind und die Ausbildung einer sphärolithischen Überstruktur mit zunehmendem Abstand vom Rand. Die Sphärolithgröße steigt aufgrund der abnehmenden Unterkühlung zur Mitte des Prüfkörpers hin an. Abgesehen von der etwas kleineren Sphärolithgröße der Copolymere im Vergleich zum Basishomopolymer CoE-0 unterscheidet sich das Erscheinungsbild kaum.

Ortsaufgelöste Röntgenbeugungsmessungen sind ein geeignetes Mittel zur Beschreibung der kristallinen Struktur in spritzgegossenen Teilen. Beispiele von WAXD-Diagrammen der ISO-Stäbe sind in Bild 104 zu sehen. Neben der zunehmenden Intensität der kristallinen Reflexe wird ein vom Beugungsdiagramm des unorientierten PP (siehe Bild 26) abweichendes Intensitätsverhältnis deutlich, ebenso eine Veränderung der Verhältnisse der Intensitäten in Abhängigkeit vom Randabstand. Dies ist ein Zeichen für vorhandene und sich über den Querschnitt ändernde Kristallorientierungen.

Die Bilder 105 und 106 zeigen den Verlauf von Härte und Eindringmodul über den Querschnitt der Prüfkörper. Entsprechend dem Ethylengehalt sind die Kurven in Ordinateenrichtung verschoben, wobei deren Form ähnlich ist. Dem steilen Anstieg der Werte in Randnähe folgt ein plateauartiger Bereich bei einem Randabstand von ca. 500  $\mu\text{m}$ , bevor die Kennwerte zur Mitte hin wieder deutlicher ansteigen. Bezogen auf die jeweiligen Maximalwerte von  $H_{IT}$  und  $E_{IT}$ , kann ein vergleichbares Verhalten der Kennwerte für die E/P-Copolymere beobachtet werden (Bild 107). Als mögliche Ursache ist die Parallelität der Abhängigkeiten der Kristallisationstemperaturen von der Abkühlgeschwindigkeit (Bild 56) anzusehen.

Prinzipiell muss davon ausgegangen werden, dass Härte und Modul mit dem Verlauf des Kristallinitätsgrades über den Querschnitt korrelieren. Der in Bild A10 dargestellte röntgenographische Kristallinitätsgrad zeigt jedoch einen anderen Verlauf. Die niedrigen Werte zum Rand hin und die Ausdehnung dieses Randbereiches entsprechen den Ergebnissen der Eindringversuche, ein deutlicher Anstieg im Kernbereich ist jedoch nicht festzustellen. Der röntgenographische

Kristallinitätsgrad ist aber nur ein stark angenähertes Maß, da der Einfluss der Texturen auf dessen Ermittlung nicht berücksichtigt wird. Desweiteren kann sich durch die auftretenden Texturen die Lage der Kristallgleitsysteme zur Eindruckrichtung ändern, was ebenfalls eine mögliche Einflussgröße auf die Ergebnisse darstellt. In einem nächsten Schritt muss demzufolge eine orts aufgelöste quantitative Bestimmung der Kristallorientierungen erfolgen.

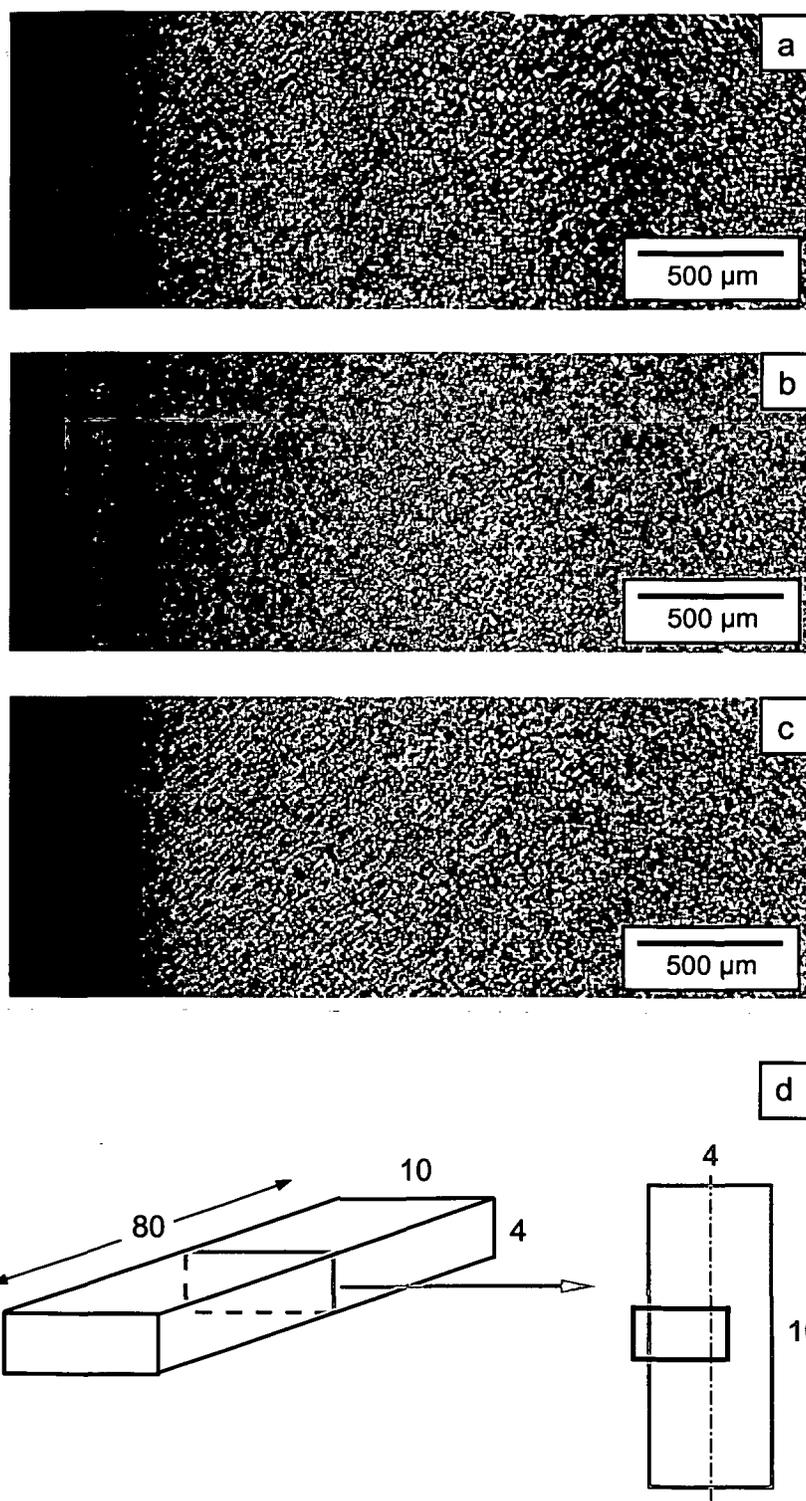


Bild 103: Gefüge spritzgegossener ISO-Normprüfstäbe; Ethylengehalt: a) 0 mol%, b) 4 mol%, c) 8 mol%; d) Definition der Position des Bildausschnittes

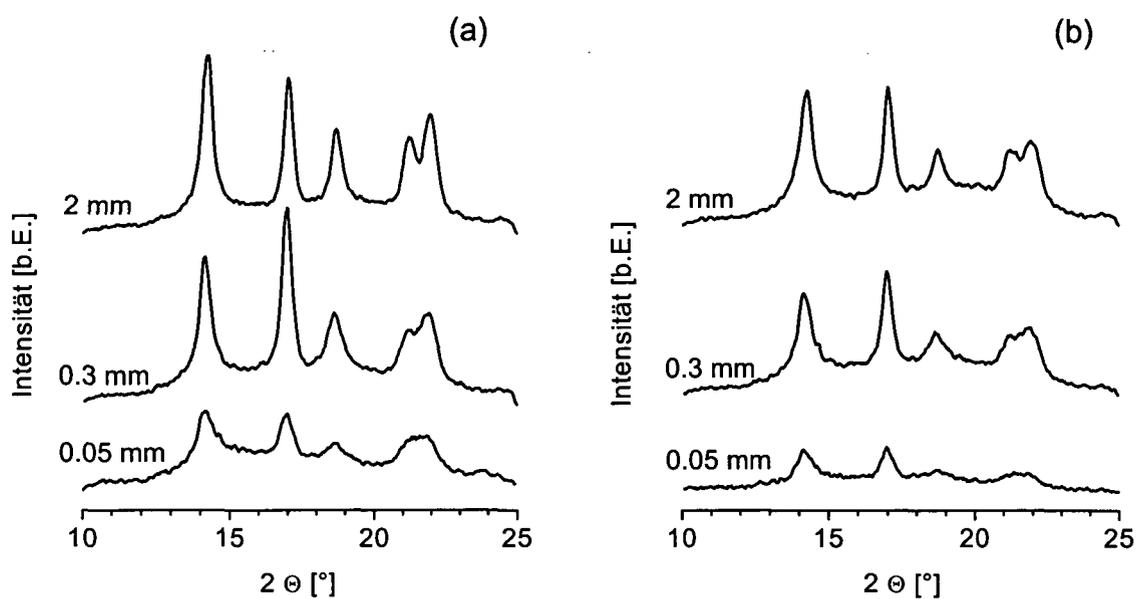


Bild 104: Ausgewählte Röntgenbeugungsdiagramme in Abhängigkeit vom Abstand vom Rand (in Dickenrichtung) spritzgessener ISO-Normprüfstäbe; a) Homopolymer CoE-0, b) E/P-Copolymer mit 8 mol% Ethylen

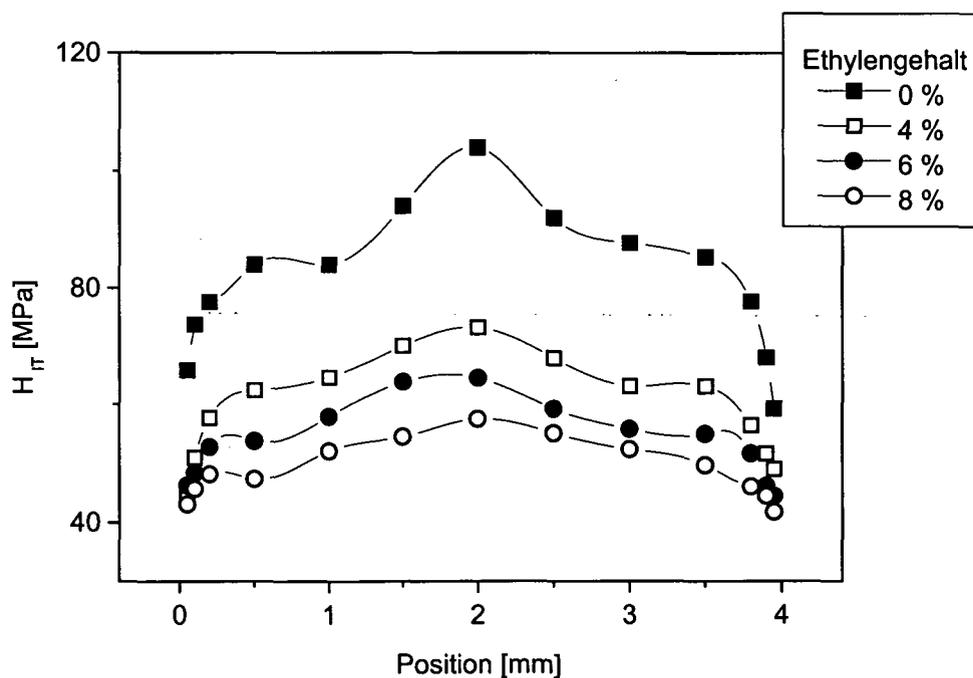


Bild 105: Härteverlauf über den Querschnitt spritzgessener ISO-Normprüfstäbe aus statistischen E/P-Copolymeren

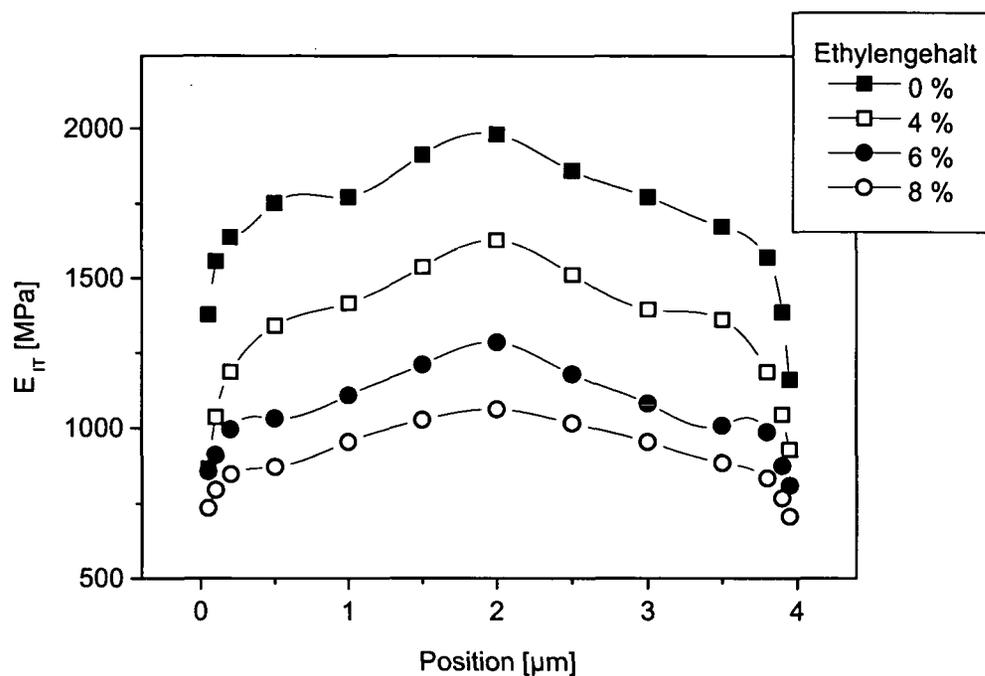


Bild 106: Eindringmodul über den Querschnitt spritzgegossener ISO-Normprüfstäbe aus statistischen E/P-Copolymeren

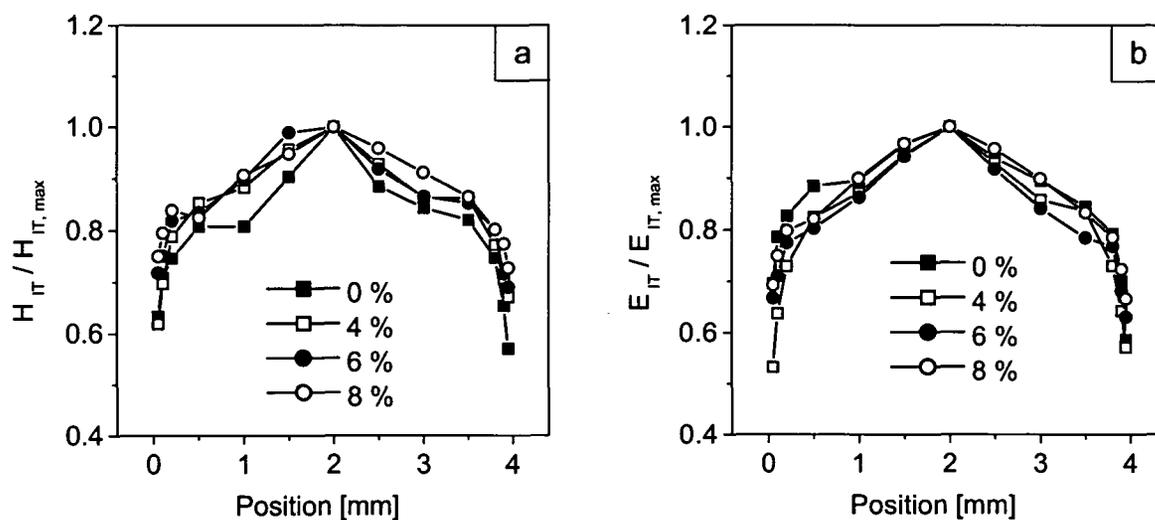


Bild 107: Auf den Maximalwert bezogene Relativwerte der Härte (a) und des Eindringmoduls (b) über den Querschnitt spritzgegossener ISO-Normprüfstäbe aus statistischen E/P-Copolymeren

Als klassisches Fügeverfahren für PP-Werkstoffe, besonders zum Verbinden von Rohren, kommt das Schmelzschiessen zum Einsatz. Das mechanische Verhalten gefügter Bauteile hängt in hohem Maße von der Homogenität bzw. den Eigenschaftsgradienten im Schweißnahtbereich und der Wärmeeinflusszone ab. Die Qualität einer Stumpfschweißung wird von verschiedenen Faktoren, zum Beispiel von der Temperatur, der Aufwärmzeit, dem Anpressdruck und der Abkühlgeschwindigkeit, beeinflusst. Da der Schweißprozess lokal begrenzt ist, kommt es zu einer starken räumlichen Variation der Temperatur- und Dehnungsgeschichte und somit im Fugebereich zu einer Änderung der Werkstoffmikrostruktur, welche eine mechanische Inhomogenität zur Folge hat, die nur mit orts aufgelösten Prüfverfahren quantitativ erfassbar ist.

Dies soll im Folgenden am Beispiel des Einflusses eines Nukleierungsmittels auf den Eigenschaftsverlauf im Bereich einer Schweißnaht gezeigt werden. Hierzu wurden jeweils zwei gepresste Platten (Werkstoffe PP-u und PP- $\alpha$ ) der Dicke 4 mm mit einer Plattenschweißanlage bei einer Temperatur von 190 - 200 °C und einem Druck von 0.1 N/mm<sup>2</sup> miteinander verschweißt. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen (Bilder 108 bis 111) zeigen die erwarteten Gefügeunterschiede. Im nicht nukleierten Werkstoff ist das Gefüge im Bereich des zuvor aufgeschmolzenen Materials deutlich feiner als im Grundmaterial, was auf eine höhere Abkühlgeschwindigkeit der Fugezone im Vergleich zur Abkühlung bei der Plattenherstellung schließen lässt. Der Übergang von grob- zu feinsphärolithischem Gefüge ist scharf. Im nukleierten Werkstoff lassen sich kaum Gefügeunterschiede zwischen Grundwerkstoff und Schmelzbereich ausmachen, aufgrund der eingebrachten Keimbildner liegt überall ein sehr feinsphärolithisches Gefüge vor, unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten wirken sich weniger stark aus.

Betrachtet man den Verlauf von Härte und Eindringmodul über den Bereich der Fugezone lässt sich für den nicht nukleierten Werkstoff (Bild 109) im Schmelzegebiet ein etwas verringertes (3 - 10%) Niveau der Kennwerte im Vergleich zum Grundzustand feststellen. Desweiteren ist ein Ansteigen der Werte im unmittelbar angrenzenden Gebiet zu sehen, diese erhöhten Werte erstrecken sich auf beiden Seiten über etwa 0.7 mm. Diese höheren Werte haben ihre Ursache in Temperatur- und/oder partiellen Schmelzvorgängen. Für das partielle Aufschmelzen spricht das hellere Erscheinungsbild der Sphärolithe in diesem Gebiet, welches durch eine Änderung im Doppelbrechungsverhalten verursacht wird. Geht man davon aus, dass als erstes die kleinen Tangentiallamellen zu Schmelzen beginnen [142] und sich die dickeren Radiallamellen verdicken können, kann dies eine Tendenz der Doppelbrechung in negative Richtung zur Folge haben, da der Anteil der Radiallamellen mit der Doppelbrechung korreliert [143]. Scheinbar überwiegt der Anteil der zunehmenden Lamellendicke bzw. des steigenden Kristallinitätsgrades im Vergleich zur Lockerung der kristallinen "Verflechtung" und es kann zum Ansteigen von Härte und Steifigkeit kommen. Zur besseren Aufklärung der Effekte sind orts aufgelöste WAXD - und SAXS - Messungen erforderlich.

Im nukleierten Werkstoff treten ebenfalls die zwei Maxima der Kennwerte in den an das aufgeschmolzene Material angrenzenden Bereichen auf (Bild 111), im Gegensatz zum nicht nukleierten Werkstoff ist jedoch zu sehen, dass sich Härte und Modul des aufgeschmolzenen Gebietes nicht von dem des Grundzustandes unterscheiden. Generell kann ein etwas höheres Kennwertniveau des nukleierten im Vergleich zum nicht nukleierten Werkstoff festgestellt werden.

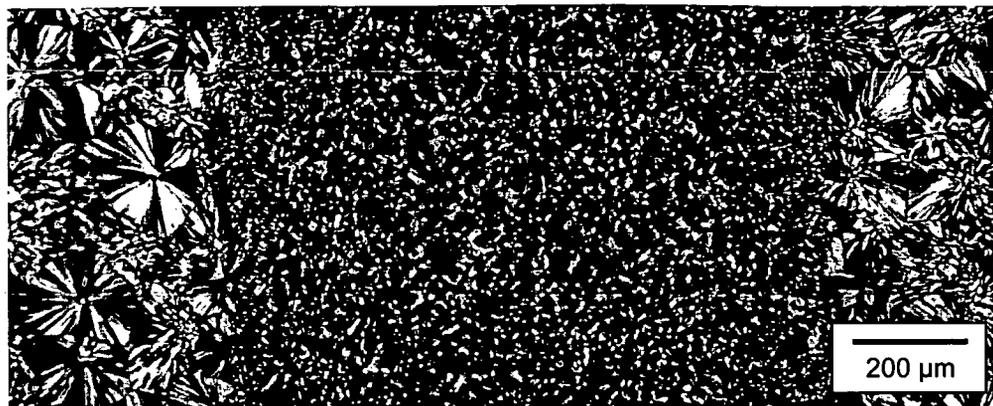


Bild 108: Gefüge der Schweißnaht und des unmittelbar angrenzenden Bereiches im nicht nukleierten Werkstoff

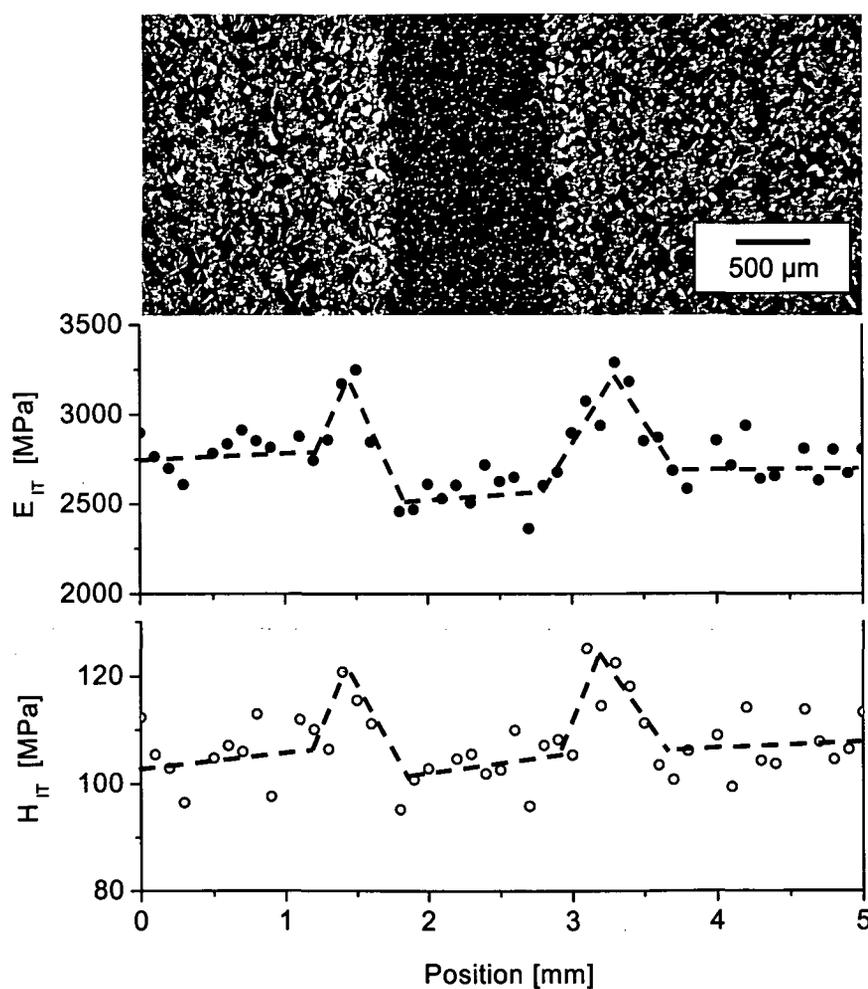


Bild 109: Verlauf von Härte und Eindringmodul im Bereich der Schweißnaht korreliert zur lichtmikroskopischen Aufnahme für den nicht nukleierten Werkstoff

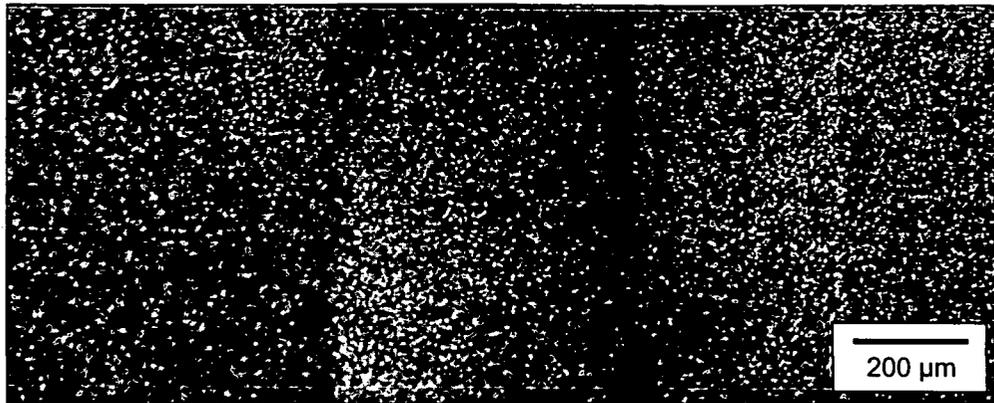


Bild 110: Gefüge der Schweißnaht und des unmittelbar angrenzenden Bereiches im nukleierten Werkstoff

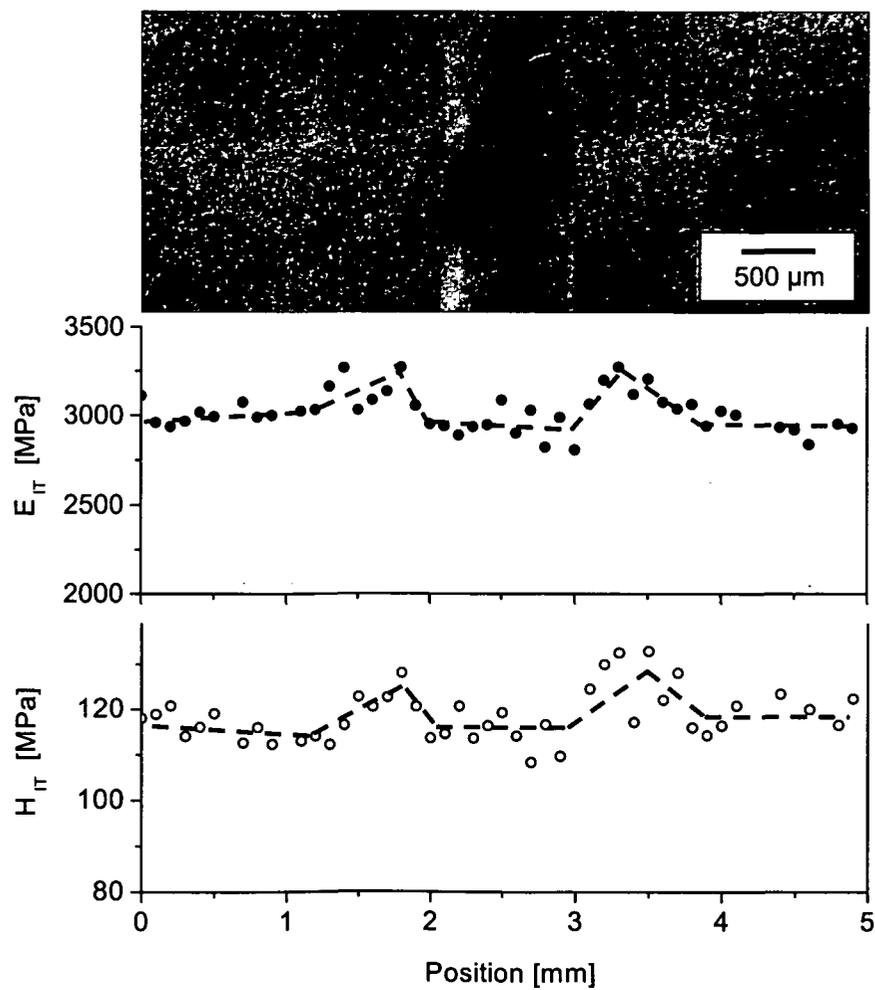


Bild 111: Verlauf von Härte und Eindringmodul im Bereich der Schweißnaht korreliert zur lichtmikroskopischen Aufnahme für den nukleierten Werkstoff

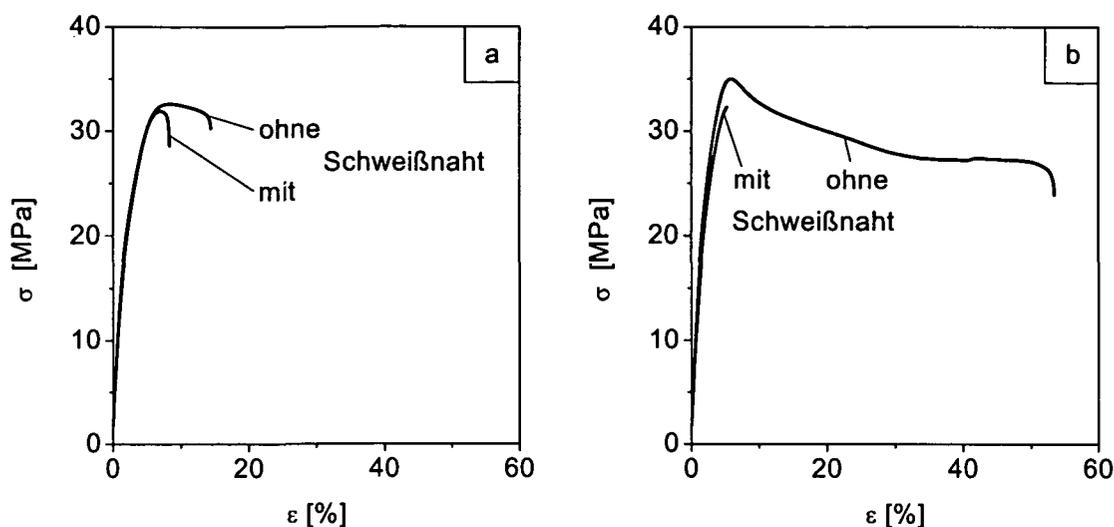


Bild 112: Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Prüfkörper mit und ohne Schweißnaht; a) nicht nukleiert (PP-u), b) nukleiert (PP- $\alpha$ )

Mittels Mikrohärteuntersuchungen können zwar prinzipiell Aussagen über die Werkstoff- bzw. Bauteilhomogenität und hierbei im Besonderen über die meist mit der Kristallinitätsverteilung korrelierenden Härte- und Modulverteilungen von zusammengeschweißten Komponenten getroffen werden. Aus einem relativ homogenen Härteverlauf kann aber in der Regel nicht auf das globale Verhalten, vor allem das Zähigkeitsverhalten, geschlossen werden. Dies wird durch Bild 112 verdeutlicht, welches Ergebnisse von Zugversuchen an den Schweißnähten zeigt. Obwohl die Ergebnisse der Eindringprüfung und besonders auch die lichtmikroskopische Aufnahme in Bild 111 eine recht gute Homogenität vermuten lassen, nimmt das Verformungsvermögen durch die Schweißung sehr stark ab. Hier werden Grenzen des Verfahrens aufgezeigt, da duktilitäts- bzw. zähigkeitsbestimmende Parameter nicht mittels Härteprüfung nachweisbar sind.

#### 4.5.2 Ermittlung von Oberflächeneigenschaften

Ein typisches Anwendungsgebiet von Eindringprüfungen stellt die Untersuchung von während des Verarbeitungsprozesses gebildeten Oberflächen von Bauteilen und Halbzeugen dar. Mikrohärtmessungen eignen sich hierbei zum Beispiel zur Überprüfung der Oberflächenhomogenität von Spritzgießteilen. Neben den typischen leicht kontrollierbaren Eigenschaften von Kunststoffoberflächen wie Rauigkeit und Glanz zeichnen sich diese auch durch bestimmte mechanische Eigenschaften, von denen hier nur die Härte betrachtet wird, aus.

Im dargestellten Beispiel sollen Einflüsse einer ungleichmäßigen Werkzeugtemperierung bzw. eines stark inhomogenen Werkzeugfüllprozesses bei der Erzeugung von Platten der Abmessungen 150 x 80 x 2 mm untersucht werden. Die Lage der Kühlkanäle im Werkzeug wird schematisch durch Bild 113 verdeutlicht. Die in Bild 114 dargestellten Härtewerte, bei denen es sich jeweils um Mittelwerte aus 6 Messungen handelt, zeigen einen um ca. 10 - 15 % höheren Wert in der Nähe des linken Randes. Dies wurde durch mehrere Messreihen, auch mit verringerter

Eindringtiefe von 200 nm, bestätigt. Die Ergebnisse weisen auf abweichende Eigenschaften der Oberfläche in diesem Bereich, verursacht durch einen unterschiedlichen teilkristallinen Ordnungszustand, hin.

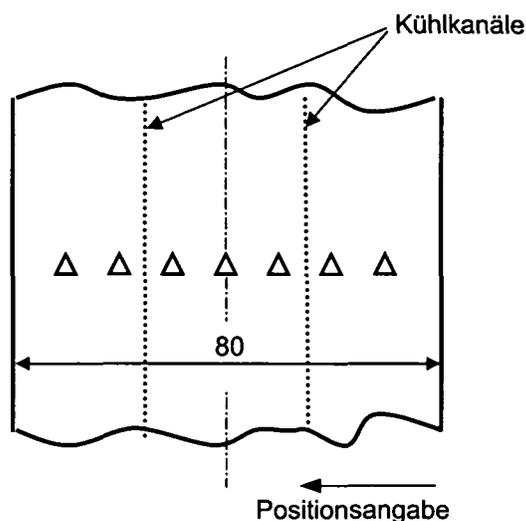


Bild 113: Lage der Kühlkanäle in Bezug zur spritzgegossenen Platte und Positionen der Messfelder (symbolisiert durch die Dreiecke)

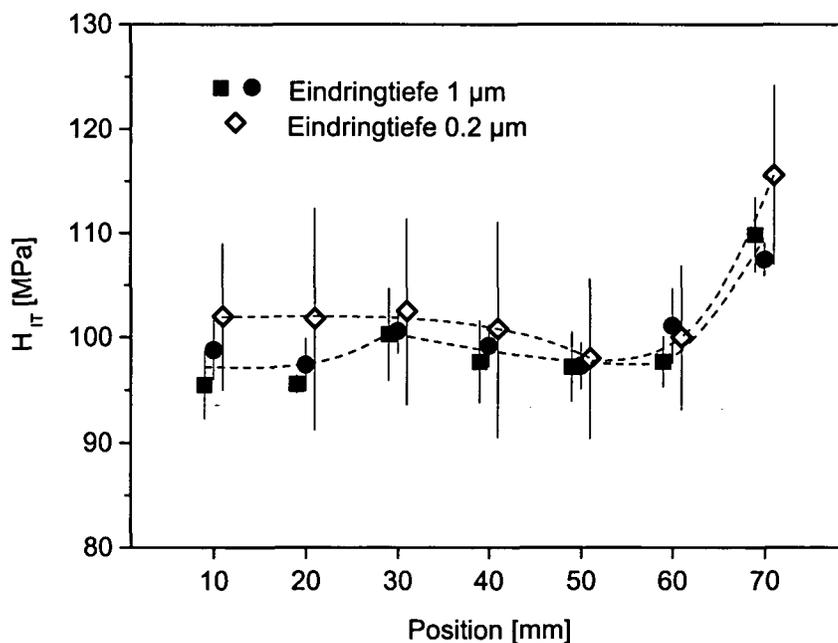


Bild 114: Härteverteilung an der Oberfläche einer spritzgegossenen Platte aus PP-Homopolymer; Zur Orientierung siehe Bild 113

Mikrokunststoffteile können in großer Anzahl durch sogenanntes Mikrospritzgießen hergestellt werden, wobei entweder spezielle Mikrospritzgießanlagen oder an konventionelle Spritzgießmaschinen adaptierte Werkzeuge zum Einsatz kommen. Wie bei jedem Formgebungsprozess ist auch beim Mikrospritzgießen die Frage nach

der Werkstoff- und damit Eigenschaftsbeeinflussung durch die Verarbeitung von hohem anwendungstechnischem Interesse.

Mikrospritzgegossene Folienprüfkörper eignen sich gut zur Kontrolle der Stabilität des Verarbeitungsprozesses und für Optimierungsuntersuchungen, da Veränderungen der Prozessparameter aufgrund des großen Verhältnisses von Fließweg zu Querschnitt sehr schnell in der Folienqualität nachweisbar sind. Folien sind zudem zur Simulation verschiedener Wanddicken prädestiniert.

Für mikrospritzgegossene Folien aus einem PP-Copolymer wurde untersucht, ob eine Änderung der Werkstoffeigenschaften in Abhängigkeit vom Fließweg auftritt und wie sich eine Verringerung der Foliendicke von 100  $\mu\text{m}$  auf 50  $\mu\text{m}$  auswirkt. Ein Beispiel einer solchen Folie zeigt Bild 115 a, wobei deutliche Fließlinien erkennbar sind. Es ist zu sehen, dass die Werte des Eindringmoduls in Abhängigkeit vom Fließweg nur sehr wenig variieren und dass eine Verringerung der Dicke von 100 auf 50  $\mu\text{m}$  für die Folien zu keiner Veränderung der Kennwerte führt (Bild 115 b).

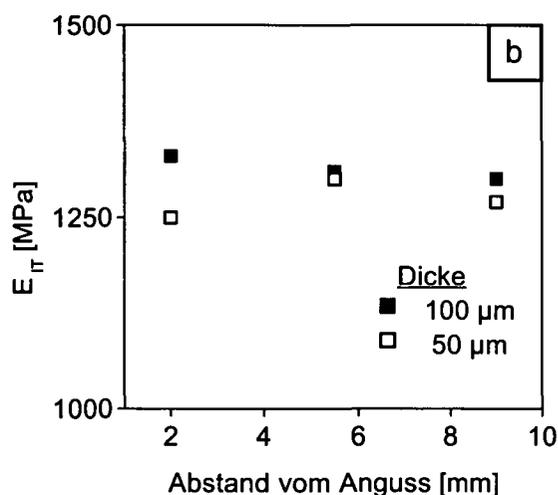
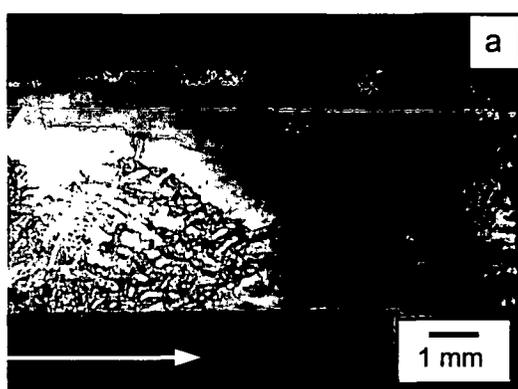


Bild 115: a) Polarisationsmikroskopische Aufnahme einer mikrospritzgegossenen Folie aus einem PP-Copolymer; Dicke 50  $\mu\text{m}$   
 b) Eindringmodul in Abhängigkeit vom Angussabstand für Folien unterschiedlicher Dicke

Nachteilig für den Einsatz von PP ist dessen oftmals unzureichende Lackierbarkeit, weshalb nach Wegen gesucht wird, die Lackierbarkeit und vor allem die Haftung von Lackschichten auf PP-Oberflächen zu verbessern. Ein Hauptanwendungsgebiet lackierter PP-Bauteile ist die Automobilindustrie, wo verstärkt lackierte heterophasische Copolymere bzw. mit Füllstoffen versehene heterophasische Copolymere im Außenbereich zum Einsatz kommen. Neben der durch den Elastomer- und Füllstoffgehalt der Oberflächen beeinflussten Rauigkeit kommt der chemischen oder physikalischen Aktivierung der Oberflächen eine besondere Rolle für die Beschichtbarkeit bzw. deren Qualität zu.

Eine Möglichkeit, die Oberfläche zu aktivieren, ist das Beflammen, also die kurze Einwirkdauer von sehr hohen Temperaturen und dem in der Umgebung vorhandenen Sauerstoff. Dabei kann es zur Anreicherung von Sauerstoff und zur Bildung polarer Molekülgruppen in der Oberfläche kommen.

Ob die Veränderungen in der Oberfläche beim Beflammen, deren Reichweite nur einige Nanometer beträgt, mittels instrumentierter Eindringprüfung nachweisbar

sind, soll im Folgenden dargestellt werden. Zur Verfügung stand hierzu eine spritzgegossene Platte aus einem heterophasischen PP-Copolymer. Um eventuelle Änderungen mittels Eindringprüfung nachzuweisen, ist es aufgrund der geringen Reichweite des Beflammungseinflusses nötig, eine sehr geringe Eindringtiefe zu wählen. Diese hat wiederum den Nachteil, dass in mehrphasigen Werkstoffen nicht über den Gesamtwerkstoff gemittelt wird, sondern oftmals nur eine einzelne Phase bzw. ein von der globalen Zusammensetzung der Oberfläche abweichendes Konzentrationsverhältnis geprüft wird, was zu großen Streuungen der Messwerte führt. Ein weiteres Problem bei der Prüfung sehr weicher Oberflächen ist die Detektion der Oberfläche über den zum Vortrieb nötigen Kraftanstieg durch das Eindringprüfgerät. Ist die Oberfläche sehr weich und zeigt starkes Kriechverhalten, ist der Steifigkeitsunterschied zwischen der Bewegung in Luft und im Werkstoff nicht ausreichend zur Nullpunktsbestimmung durch das Prüfgerät. Eine Erhöhung der Eindringkörperannäherungsgeschwindigkeit wäre prinzipiell die Lösung, ist aufgrund eines "Überfahrens" des Nullpunktes und somit einer zu späten Umschaltung auf Prüfgeschwindigkeit bei einer sehr geringen maximalen Eindringtiefe nicht erfolgversprechend. Ebenso ist die Rauigkeit der Oberflächen für die gewählte Eindringtiefe von 200 nm eigentlich zu groß. Dieses Problem wurde verringert oder umgangen, indem in langwelligeren Bereichen gezielt in Täler oder auf Hügel gedrückt wurde.

Bei den gewählten Prüfbedingungen sind die Streuungen der Härtewerte extrem groß (Bild 116), auf einige Ursachen hierfür wurde im vorangehenden Textabschnitt hingewiesen. Tendenziell ist das Kennwertniveau der beflamten Oberfläche etwas höher. Die Werte des beflamten Prüfkörpers bilden zwei voneinander getrennte Niveaus, ein niedriges, vollständig im Bereich des unbeflammten liegendes und ein recht deutlich darüber liegendes. Ob dies ein Hinweis auf nur in einer Phase der Oberfläche stattgefundene Veränderungen ist, kann anhand von Härtemessungen nicht festgestellt werden.

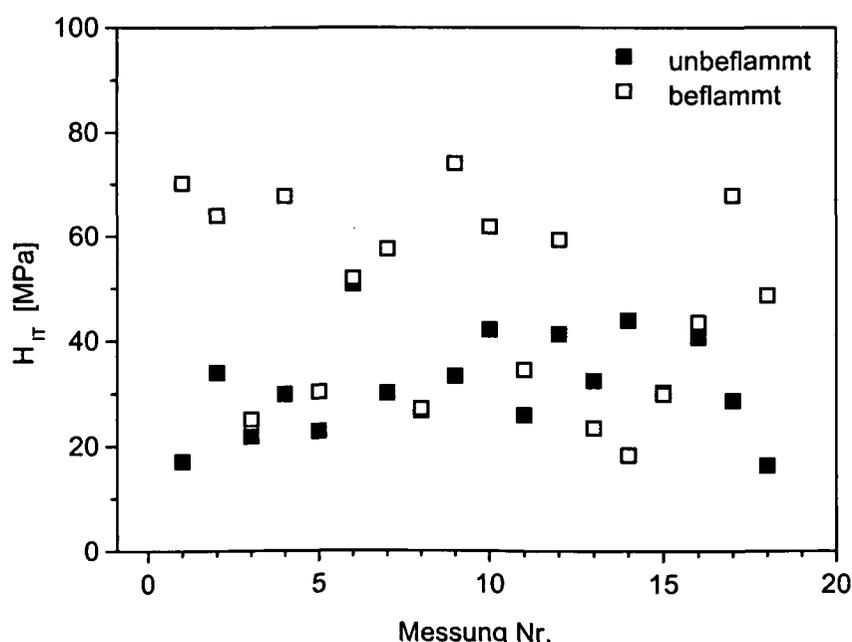


Bild 116: Härtewerte einer unbeflammten und einer beflamten Oberfläche einer spritzgegossenen Platte aus heterophasischem PP-Copolymer

Während des Verarbeitungsprozesses abgeschreckte Oberflächen unterliegen Alterungsprozessen. Deshalb sollte geklärt werden, ob eine durch physikalische Alterung bei Raumtemperatur verursachte Eigenschaftsänderung in der smektischen Schicht, d.h. unmittelbar an der Prüfkörperoberfläche, mittels Nanohärteprüfung nachweisbar ist. Hierzu wurden Eindringprüfungen mit einer Eindringtiefe von 200 nm in die Oberfläche in verschiedenen zeitlichen Abständen durchgeführt. Die erste Prüfung erfolgte nach 5 Stunden, die maximale Auslagerungszeit betrug 1000 h. Sowohl Härte als auch Eindringmodul steigen mit zunehmender Dauer der Auslagerung bei Raumtemperatur an (Bilder 117 und 118). Dies ist ein Nachweis für Umlagerungs- bzw. Nachkristallisationseffekte in der thermodynamisch instabilen abgeschreckten Schicht. Bis zu einer Auslagerungszeit von 200 h steigen die Kennwerte noch relativ deutlich an, danach werden die Eigenschaftsänderungen geringer und ein plateauartiger Bereich wird erreicht. Innerhalb von 1000 h ist ein Anstieg von Härte und Modul im Vergleich zu den 5 h nach dem Spritzgießen ermittelten Werten von ca. 10 % zu beobachten. Die relativ großen Abweichungen der jeweiligen Mittelwerte vom stetigen Kurvenverlauf bei vergleichbaren Standardabweichungen müssen Geräteinstabilitäten zugewiesen werden, die über längere Zeiträume auftreten und die ermittelten Kennwerte in einer Größenordnung von bis zu 5 % beeinflussen können. Die Widerspiegelung des tendenziellen Werkstoffverhalten wird hiervon jedoch nicht beeinträchtigt.

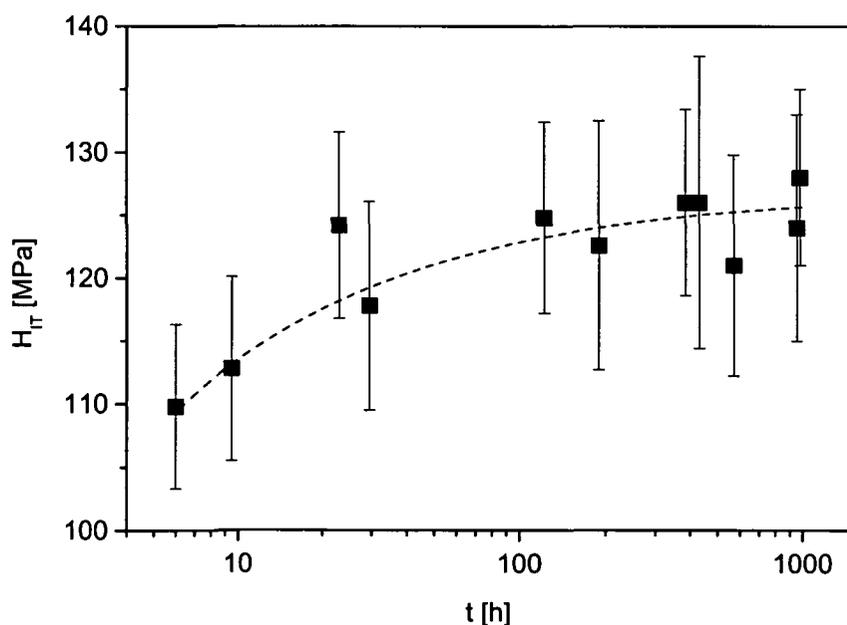


Bild 117: Änderung der Härte der beim Spritzgießen abgeschreckten äußeren Schicht bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Zeit; Eindringtiefe: 200 nm

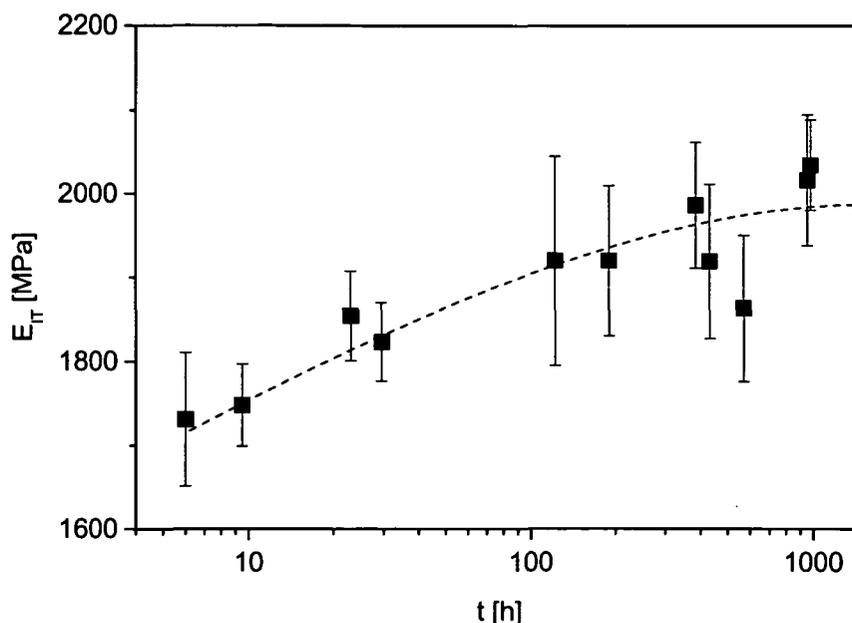


Bild 118: Änderung des Eindringmoduls der beim Spritzgießen abgeschreckten äußeren Schicht bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Zeit; Eindringtiefe: 200 nm

Desweiteren wurde gefunden, dass die über den Querschnitt gemessenen Härtewerte in Oberflächennähe deutlich niedriger waren, als die hier vorgestellten Ergebnisse. Der kleinste Abstand zum Rand betrug bei diesen Messungen jedoch 10  $\mu\text{m}$ , die Informationen kommen somit aus einem viel tiefer gelegenen Bereich, sodass es durchaus sein kann, dass die höhere Härte des unmittelbaren Oberflächenbereiches aufgrund spezieller Effekte der Wechselwirkung zwischen Schmelze und Werkzeugwand beim Spritzgießprozess auftreten kann.

#### 4.5.3 Nachweis von Orientierungen

Zum Nachweis von Orientierungen in biaxial orientierten Folien eignet sich die Knoop - Härte. Biaxial verstreckte Folien bilden mit einem Anteil von nahezu 90% den weitaus größten Anteil an der PP-Folienproduktion [144].

Der Orientierungszustand biaxial orientierter Folien kann mittels vergleichsweise einfacher mechanischer Prüfverfahren qualitativ beschrieben werden. Geeignete Prüfverfahren sind zum Beispiel Untersuchungen mittels Knoop - Härte, Zugversuch oder zum Schrumpfverhalten.

Untersucht wurde eine Folie im A4 - Format, wobei keine Angaben über etwaige Vorzugsorientierungen vorlagen. Die Orientierung der großen Diagonale bezüglich der Foliengeometrie wird in Bild 119 schematisch gezeigt. Die Darstellung der richtungsabhängigen Knoop - Härtewerte in einem Polarkoordinatensystem hat die Form einer Ellipse (Bild 119). Ellipsen werden immer dann erhalten, wenn eine Vorzugsorientierung in einer Richtung existiert. Die Halbachse in 0° - Richtung ist größer als die Halbachse in 90° - Richtung. Aufgrund des in Abschnitt 2.1.4 beschriebenen Verhaltens der Knoop - Härte folgt somit, dass die Molekül-orientierung in 90° - Richtung deutlich stärker ist.

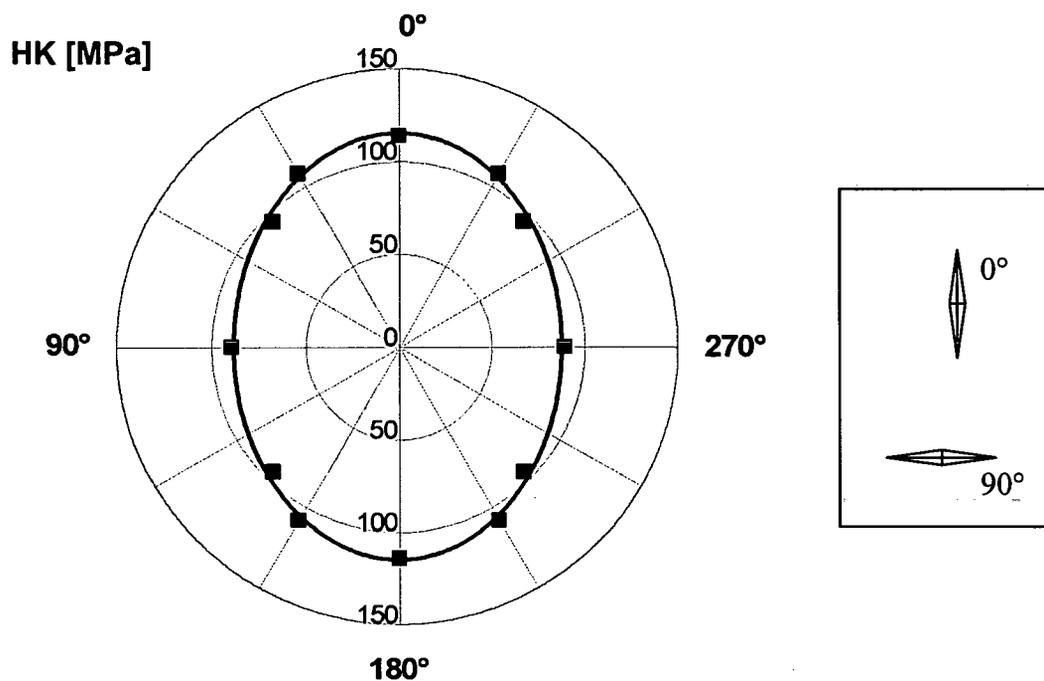


Bild 119: Richtungsabhängigkeit der Knoop-Härte einer biaxial orientierten PP-Folie

Um die Ergebnisse der Knoop - Härteprüfungen zu verifizieren, wurden Zugversuche durchgeführt. Hierzu wurden in drei verschiedenen Winkeln zur Längsseite des Folienstückes Prüfkörper der Form 5A nach ISO 527-2 [80] herausgestanzt. In Bild 120 sind die Spannungs-Dehnungs-Diagramme für diese drei Richtungen dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Folie in der als 90°-Richtung definierten Richtung deutlich stärker orientiert ist, da in dieser Richtung die höchste Steifigkeit und Festigkeit und die geringste maximale Dehnung auftritt.

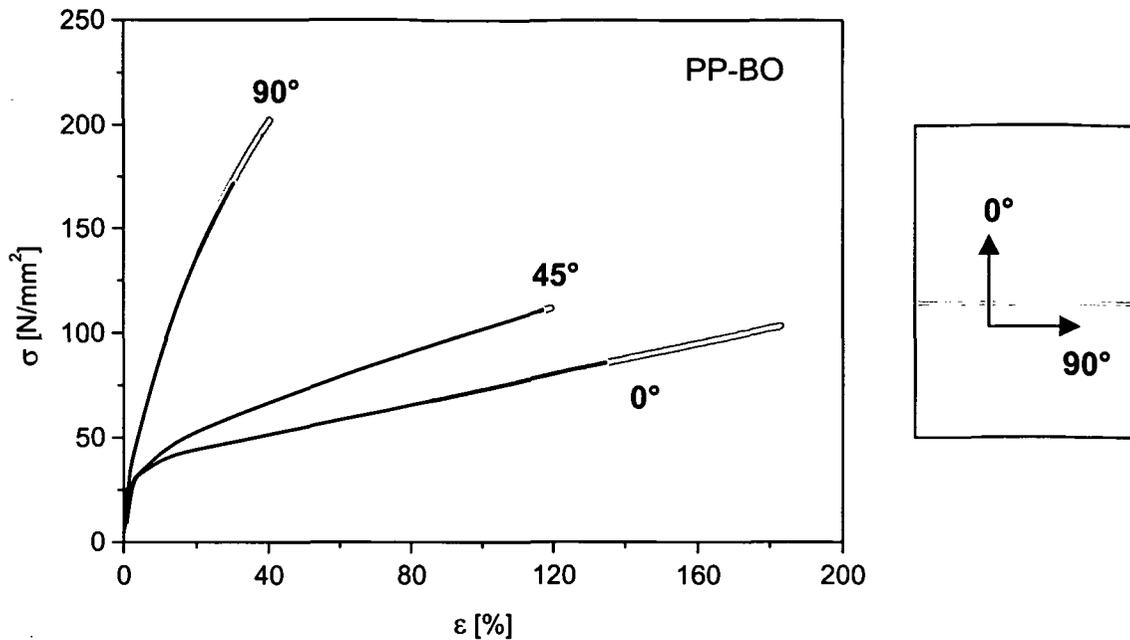


Bild 120: Richtungsabhängigkeit der Spannungs-Dehnungs-Diagramme im Zugversuch an der biaxial orientierten Folie; graue Kurvenabschnitte: Streubereiche

Eine andere Möglichkeit zur qualitativen Orientierungsbeschreibung, besonders interessant zur Charakterisierung von Schrumpffolien, ist die Beobachtung des Relaxationsverhaltens und des Schrumpfungsverhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur in verschiedenen Richtungen. Unter der Maßgabe der Verwendung möglichst kleiner Prüfkörpermengen wurden diese Versuche mittels eines DMA-Gerätes durchgeführt. Besonders deutlich wird das richtungsabhängige Schrumpfungsverhalten im Relaxationsversuch (Bild 121 a). Es wurde die Kraft bestimmt, die zur Aufrechterhaltung einer geringen Dehnung von 0.1 % erforderlich ist. Ein erstes Anzeichen für die unterschiedlich starke Orientierung ist eine verschieden hohe Belastung zur Erzielung der Dehnung bei Starttemperatur, dies entspricht praktisch einem Zugversuch. Der in 90°-Richtung entnommene Prüfkörper erreicht die Tieflage der Kraft später als der 0°-Prüfkörper. Ab ca. 85 °C steigt die Kraft in 0°-Richtung wieder an, in 90°-Richtung jedoch erst bei ca. 125 °C und dies auch um einiges schneller. In diesem Bereich lösen sich die aufgezwungenen Orientierungen auf und der Werkstoff ist bestrebt, einen thermodynamisch stabileren Zustand anzunehmen, was eine Schrumpfung zur Folge hätte. Durch die durch das Prüfgerät aufgebrachte Dehnungsbehinderung kommt es zum Auftreten eines Kraftanstieges, der Schrumpfkraft. Die gegossene Folie zeigt keinen Kraftanstieg. Das Ausdehnungsverhalten der Folie ist entsprechend (Bild 121 b). Nach einer Zunahme der Länge aufgrund der Wärmeausdehnung kommt es bei höheren Temperaturen zur Kontraktion der biaxial orientierten Folie und zwar wieder so, dass sie sich in 0°-Richtung bei geringeren Temperaturen zusammenzieht als in 90°-Richtung. Die Länge der gegossenen Folie steigt kontinuierlich.

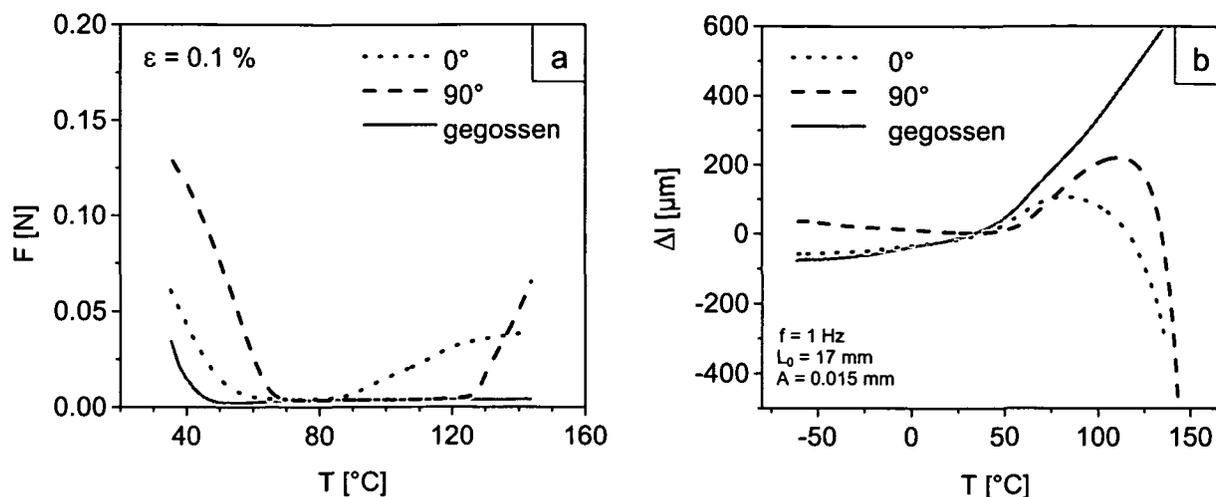


Bild 121: Temperaturabhängigkeit der Kraft im Relaxationsversuch (a) und Längenänderungsverhalten in Abhängigkeit von Temperatur und Richtung (b)

Sowohl durch die Zugversuche, als auch durch die Untersuchungen zum Schrumpfverhalten wurden die Ergebnisse der Knoop - Härtemessungen bestätigt.

#### 4.5.4 Eindringprüfungen an Fraktionen eines heterophasischen Copolymeren

Mittels TREF (temperature rising elution fractionation) ist es möglich, einzelne Fraktionen eines Polymeren aufgrund ihrer unterschiedlichen Kristallinität zu separieren. Beispiele in der Literatur finden sich in [145,146]. Das Prinzip besteht in der unterschiedlich schnellen Löslichkeit der verschiedenen Fraktionen bei bestimmten Temperaturen. Hierzu wird das Polymere in einem Lösungsmittelbad aufgeheizt, wobei das Aufheizen in bestimmten inkrementalen Schritten erfolgt, bei denen dann gehalten wird. Während der Haltezeit wird nun genau die zur jeweiligen Temperatur gehörige Fraktion herausgelöst. Durch Verdampfen des Lösungsmittels und Trocknung fällt die herausgelöste Fraktion in fester Form aus. Generell werden die Anteile geringster Kristallinität zuerst, also bei den niedrigen Temperaturen herausgelöst.

Untersucht wurden die Fraktionen eines schlagzähem heterophasischen Copolymeren. Es handelte sich hierbei um die drei für den Werkstoff charakteristischen Fraktionen, die EPR-Kautschukphase (F1), das E/P-Copolymer (F2) und das PP-Homopolymer (F3). Die Fraktionen lagen in folgenden Anteilen vor: F1 = 7.2 M.-%, F2 = 15.0 M.-% und F3 = 77.8 M.-%. Da die Kautschukphase extrem weich und klebrig war, wurde auf deren Untersuchung verzichtet, denn hier stößt das Eindringprüfgerät an seine steifigkeitsbedingten Grenzen.

In Bild 122 ist das erwartete deutlich unterschiedliche Schmelz- und Kristallisationsverhalten des Ausgangswerkstoffes und der Fraktionen F2 und F3 zu sehen. Das Ausgangsmaterial besitzt zwei Kristallisationspeaks, einen großen bei 131 °C und einen im Verhältnis dazu sehr kleinen bei 105 °C. Die als PP charakterisierte Fraktion F3 zeigt nur einen Peak bei 125 °C, die Fraktion F2 (teilkristallines E/P-Copolymer) weist zwei Peaks auf, einen bei 120 °C und einen bei 107 °C. Das Schmelzverhalten ist adäquat. Für den Ausgangswerkstoff sind zwei Schmelzpeaks zu beobachten, ein kleiner bei 120 °C, welcher das Schmelzen von

PE charakterisiert und ein großer bei 165 °C, der Schmelztemperatur des PP. Fraktion F3 zeigt einen scharfen PP-Peak bei 164 °C, zusätzlich aber auch noch einen kleinen bei einer Temperatur von 151 °C. Dies deutet auf einen geringen Anteil  $\beta$ -Phase hin. Die Kurve der Fraktion F2 weist neben dem dem Schmelzen des kristallinen PE zuordenbaren Peak bei 120 °C noch einen relativ breiten Bereich mit einem Maximum von 148 °C auf. Dieser repräsentiert das Schmelzen des in Fraktion 2 enthaltenen E/P-Copolymeren.

Die Ergebnisse der Eindringprüfungen sind in Bild 123 dargestellt. Die Kennwerte der Fraktion F3 betragen etwa das sechsfache der Werte von F2.

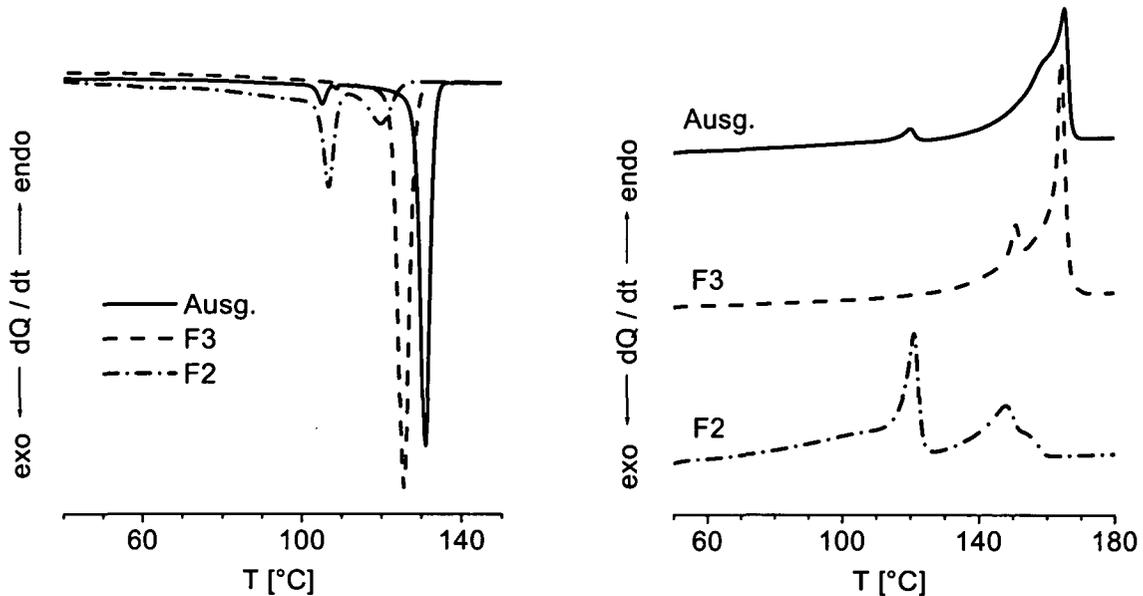


Bild 122: Kristallisations- (a) und Schmelzverhalten (b) der durch TREF gewonnenen Fraktionen F2 und F3 und des Ausgangswerkstoffs (Ausg.)

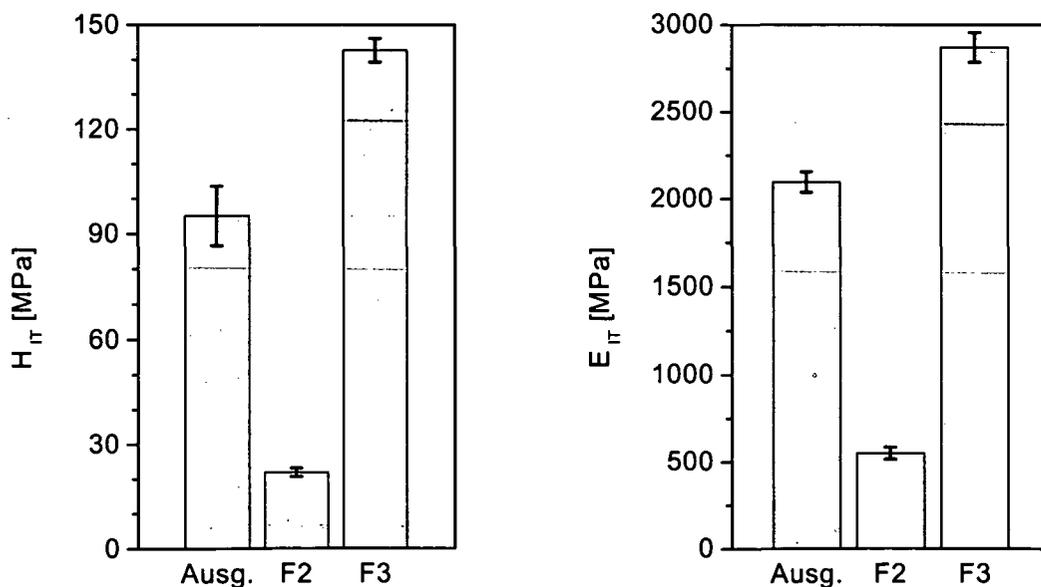


Bild 123: Härte (a) und Eindringmodul (b) der durch TREF gewonnenen Fraktionen F2 und F3 und des Ausgangswerkstoffs (Ausg.)

Prinzipiell ist es wenig sinnvoll, aus den mechanischen Kennwerten der einzelnen Fraktionen auf das Verhalten des Ausgangswerkstoffes schließen zu wollen, da das Kristallisationsverhalten der separierten Fraktionen vom Verhalten im Ausgangswerkstoff abweicht. Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Polymeren oder auch zwischen Fraktionen unterschiedlichen Molekulargewichtes entfallen, sind aber für die Eigenschaftsbildung des Ausgangsmaterials bedeutend. Für einfache qualitative Vergleiche zwischen den Fraktionen verschiedener Werkstoffe oder für Qualitätsüberprüfungen kann das Verfahren neben den üblicherweise angewandten thermischen und spektroskopischen jedoch sinnvoll eingesetzt werden.

## 5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse von Mikrohärteprüfungen an Polypropylenwerkstoffen gezeigt, wobei die verwendeten Lasten eindeutig dem unteren Mikrohärtebereich zuzuordnen sind. Diese kleinen Kräfte und die resultierenden geringen Eindringtiefen waren nötig, da es sich bei der Mehrzahl der untersuchten Prüfkörper um mittels Heiztisch hergestellte dünne Folien handelte. Der Großteil der Untersuchungen wurde mit Hilfe der instrumentierten Eindringprüfung durchgeführt, die einige grundlegende Vorteile hat. Zum Einen können aufgrund des Messens von Kraft und Eindringtiefe Eindruckgrößen bewertet und vor allem eindeutig unterschieden werden, die mittels konventioneller Mikrohärteprüfung nur schwer bzw. gar nicht zugänglich wären. Zum anderen bietet das Verfahren durch die Einbeziehung des Entlastungsverlaufes die Möglichkeit, zusätzlich das elastische Verhalten der Werkstoffe zu bewerten. Des Weiteren besteht ein Vorzug der instrumentierten Eindringprüfung darin, dass Werkstoffe mit deutlich unterschiedlichem Materialverhalten verglichen werden können.

Der Bereich der untersuchten Werkstoffe erstreckt sich von Homopolymeren, über statistische Copolymere bis hin zu hochelastomerhaltigen Blends und umspannt somit ein großes Eigenschaftsspektrum. Von Interesse waren hierbei der Einfluss des Molekulargewichtes auf die Eigenschaften der Homopolymere, der Einfluss von Comonomerart und -anteil bei den Copolymeren bzw. des Anteils der zweiten Komponente bei den Blends. Die Auswirkungen unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeiten und von Temperungen wurden an ausgewählten Beispielen gezeigt. Ein Abschnitt befasste sich auch mit den Eigenschaften der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase des PP. Neben den Untersuchungen an mittels Heiztisch hergestellten Prüfkörpern in Form dünner Folien wurden auch Anwendungen aus dem Bereich der Bauteil- und Halbzeugprüfung gezeigt.

Prinzipiell sind die Ergebnisse aus zwei Perspektiven zu betrachten:

1. Wie groß sind die Einflüsse struktureller und / oder morphologischer Veränderungen bzw. Parameter auf die Kennwerte aus dem Eindringversuch?
2. Sind vorhandene, oftmals geringfügige, Morphologieunterschiede mittels Eindringprüfung nachweisbar?

Für die Homopolymere konnte eine Abhängigkeit der Härtewerte vom Molekulargewicht nachgewiesen werden. Das hochmolekulare PP besitzt eine geringere Härte als die niedermolekularen Werkstoffe im gesamten untersuchten Kühlratenbereich. Dies ist ein Beweis für die höhere Beweglichkeit und somit verbesserte Anordnungsfähigkeit der kürzeren Molekülketten während der Kristallisation. Ein ähnliches Verhalten konnte auch für den aus der Schmelze abgeschreckten, also den smektischen bzw. mesomorphen, Zustand nachgewiesen werden. Selbst im abgeschreckten Zustand besitzt der hochmolekulare Werkstoff die geringsten Härtewerte. Durch Tempern konnte die Härte der abgeschreckten Materialien merklich gesteigert werden, da es bei den erhöhten Temperaturen zur mehr oder weniger starken Umwandlung der mesomorphen Struktur in die monokline  $\alpha$ -Phase kommt. Bis zu einer Tempertemperatur  $T_a$  von  $80^\circ\text{C}$  stiegen die Kennwerte nur leicht an, für  $T_a > 80^\circ\text{C}$  wurde der Härteanstieg steiler. Aufgrund der besseren Umordnungsfähigkeit der kurzen Ketten wiesen die Werkstoffe mit dem niedrigeren Molekulargewicht auch nach einer Temperung die höhere Härte auf, die prozentuale Zunahme war größer.

Die untersuchten Copolymere mit Ethen, Buten und Hexen zeigten eine eindeutige Abhängigkeit vom Gehalt und auch von der Länge der Comonomerketten. Aufgrund

der durch den zunehmendem Comonomergehalt reduzierten Lamellendicke und des abnehmenden Kristallinitätsgrades wird die Härte verringert. Entsprechend wirkt sich der Einbau eines Comomers mit größerer Kettenlänge aus.

Eine Härteabnahme mit zunehmendem Ethylengehalt konnte auch für die abgeschreckten statistischen E/P-Copolymere festgestellt werden. Die Abnahme des Ordnungsparameters ( $1/A$ ) aus den WAXD-Messungen mit steigendem Ethylengehalt diente hier als Indikator für die morphologischen Unterschiede. Die Abhängigkeit der Härte vom Ethylengehalt blieb auch nach dem Tempern der zuvor abgeschreckten Copolymere, bei gleichzeitiger Verschiebung der Härtewerte auf ein höheres Niveau, erhalten.

Untersuchungen an verschiedenen PP/EPR-Blends ergaben eine starke negative Abweichung des Verlaufs der Härte und des Eindringmoduls in Abhängigkeit vom Elastomergehalt von der linearen Mischungsregel. Ob dies wirklich auf eine erhöhte Oberflächenenergie, wie in der Literatur vermutet, zurückzuführen ist, muss zukünftig geklärt werden. Mögliche Lösungswege zur Aufklärung der Ursachen bestehen in der Untersuchung des Einflusses des Druckes während der Kristallisation, sowie in der Verwendung einer anderen Eindringkörpergeometrie, denn abgerundete Spitzen eignen sich besser zur Charakterisierung sehr weicher Oberflächen.

Der Einfluss einer veränderten Matrix auf das Eigenschaftsniveau von PP/EPR-Blends ließ sich ebenfalls nachweisen, eine Verringerung von Matrixhärte und -modul durch Comonomereinbau führt zu einer entsprechenden Abnahme der Kennwerte in den Blends.

Entgegengesetzt zu den PP/EPR-Systemen verhielten sich die PP/PE-HD – Blends, hier zeigte der Eindringmodul eine deutlich positive Abweichung von der linearen Mischungsregel für die Mischungen mit PE-Gehalten bis 40 %. Die Ursache des synergistischen Effektes konnte noch nicht geklärt werden. Eine Kristallinitätsgrad-erhöhung in einer der beiden Phase konnte nicht nachgewiesen werden, obwohl diese vermutet werden muss, da die Kristallisationskurven auf Nukleierungseffekte hinweisen. Auch bleibt noch zu klären, warum der Härteverlauf nahezu der linearen Mischungsregel folgt, d.h. welche Effekte den Modul synergistisch beeinflussen, die Härte jedoch nicht.

Eindeutiger waren die Ergebnisse für die abgeschreckten PP/PE-HD – Blends, die eine starke Synergie sowohl für den Eindringmodul als auch für die Härte über einen großen Konzentrationsbereich erkennen ließen. Mittels WAXD können neben dem erwarteten kristallinen PE auch kristalline Reflexe des PP detektiert werden. Dies beweist, dass auch bei Kühlraten von 1000 K/s, bei denen PP normalerweise mesomorphe Strukturen bildet, eine nukleierende Wirkung des PE zu verzeichnen ist, die zur Bildung von (ausreichend großen) PP-Kristalliten führt und somit einen Härte- und Modulanstieg verursacht.

Ein Zusatz von 5 % EPM als Haftvermittler in den PP/PE-HD - Blends zur Zähigkeitssteigerung erniedrigte die Härte- und Modulwerte unter die bei Anwendung der linearen Mischungsregel erwarteten.

Die geringere Härte von  $\beta$  - im Vergleich zu  $\alpha$  - Sphärolithen wurde für verschiedene Kristallisationstemperaturen gezeigt, wobei die Differenzen zwischen den beiden Phasen für das Homopolymer größer als für das Copolymer mit 4 % Ethylen sind. Tempern der zweiphasigen Gefüge führte zu einem nahezu parallelen Anstieg der Härte in beiden Phasen. Die Kriechneigung des  $\beta$  - PP ist größer als die der  $\alpha$  - Phase, wobei das allgemein bekannte Eindringkriechgesetz bestätigt wurde.

Dass die Mikrohärteprüfung ein prinzipiell geeignetes Mittel zur Charakterisierung von Bauteil- bzw. Halbzeugen aus Polypropylen darstellt, wurde in einem abschließenden Kapitel gezeigt. Durch den Spritzgießprozess verursachte Eigenschaftsgradienten konnten nachgewiesen werden, ebenso die Änderungen der Eigenschaften einer beim Spritzgießen gebildeten smektischen bzw. mesomorphen Schicht durch Lagerung bei Raumtemperatur. Mittels Eindringprüfung kann die Homogenität der verarbeitungsbedingt gebildeten Oberflächen überprüft werden. Die Nachweisbarkeit der Auswirkung einer Beflammung auf die mechanischen Eigenschaften von Polypropylenoberflächen muss noch weiter untersucht werden, da die bisherigen Ergebnisse aufgrund der verwendeten sehr geringen Eindringtiefen und der dadurch auftretenden großen Streuungen der Messwerte noch keine allgemeingültige Aussage zulassen.

Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse verdeutlichen den Einfluss von morphologischen Veränderungen auf die mechanischen Eigenschaften von Polypropylenwerkstoffen und weisen die große Empfindlichkeit von Mikrohärteprüfungen gegenüber diesen nach.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit der konventionellen und im Besonderen auch mit der instrumentierten Mikrohärteprüfung im unteren Mikrolastbereich einschließlich der entsprechenden Präparationsmethoden ein Instrumentarium gegeben ist, welches es unter anderem gestattet, Kleinstprobenmengen hinsichtlich einfacher mechanischer Kennwerte zu untersuchen, was sowohl von der Grundlagen- als auch der industriellen Forschung zunehmend verlangt wird. Zukünftig muss die Verwendung von Eindringkörpern mit abgerundeten Spitzen in die Untersuchungen einbezogen werden, denn diese können bei sehr weichen Werkstoffen Vorteile bieten, allerdings zu Lasten der Ortsauflösung. Ein Hauptaugenmerk weiterer Arbeiten muss auf einer verbesserten Morphologiecharakterisierung insbesondere durch Röntgenverfahren und hochgenaue Dichtemesungen liegen. Zur umfassenderen Beschreibung des mechanischen Eigenschaftsspektrums von Kleinstprobenmengen sind in einem nächsten Schritt geeignete Methoden zur Zähigkeitscharakterisierung zu entwickeln.

## 6. Literatur

- 1 Eyerer, P.; Lang, G.: Relaxation der Diagonalenlänge und der Eindrucktiefe bei Vickers-Mikrohärtemessungen an Kunststoffen. *Materialprüfung* 15 (1973) 3, 98-103.
- 2 May, M.; Fröhlich, F.; Grau, P.; Grellmann, W.: Anwendung der Methode der registrierenden Mikrohärteprüfung für die Ermittlung von mechanischen Materialkennwerten an Polymerwerkstoffen. *Plaste Kautschuk* 30 (1983) 3, 149-153.
- 3 Baltá-Calleja, F.J.; Fakirov, S.: *Microhardness of polymers*. Cambridge: Cambridge University Press 2000.
- 4 Boussinesq, J.: *Application des Potentials à l'étude de l'équilibre et du mouvement des solides élastiques*. Paris: Gauthier-Villars 1885.
- 5 Hertz, H.: Über die Berührung fester elastischer Körper. *J. reine angew. Math.* 92 (1882) 156-171.
- 6 Johnson, K.L.: *Contact mechanics*. Cambridge: Cambridge University Press 1992.
- 7 EN ISO 2039 – 1 (1996): *Kunststoffe – Bestimmung der Härte, Teil 1: Kugeldruckhärte*.
- 8 VDI / VDE 2616, Blatt 2 (2000): *Härteprüfung an Kunststoffen und Gummi*.
- 9 EN ISO 2039 – 2 (2000): *Kunststoffe - Bestimmung der Härte, Teil 2: Rockwellhärte*.
- 10 DIN ISO 48 (1998): *Elastomere und Thermoplastische Elastomere – Bestimmung der Härte (Härte zwischen 10 IRHD und 100 IRHD)*.
- 11 EN ISO 868 (1998): *Kunststoffe und Hartgummi – Bestimmung der Eindruckhärte mit einem Durometer (Shore-Härte)*.
- 12 EN 59 (1978): *Glasfaserverstärkte Kunststoffe – Bestimmung der Härte mit dem Barcol-Prüfgerät*.
- 13 Müller, K.: Anwendung einer neuen Härtemeßmethode auf der Basis des Vickers-Verfahrens. *Kunststoffe* 60 (1970) 4, 265-273.
- 14 Baltá-Calleja, F.J.; Bassett, D.C.: Microindentation hardness of oriented chain-extended polyethylene. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* 58 (1977) 157-167.
- 15 Riester, L.; Blau, P.J.; Lara-Curzio, E.; Breder, K.: Nanoindentation with a Knoop indenter. *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 635-639.

- 16 Amitay-Sadovsky, E.; Wagner, H.D.: Evaluation of Young's modulus of polymers from Knoop microindentation tests. *Polymer* 39 (1998) 11, 2387-2390.
- 17 Fett, T.: Zusammenhang zwischen der Rockwell- $\alpha$ -Härte nach ASTM D 785 und der Kugeldruckhärte nach DIN 53456 für Kunststoffe. *Materialprüfung* 14 (1972) 5, 151-153.
- 18 Weiler, W.W.: Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen. 2. Aufl. Ehningen: expert-Verlag 1990.
- 19 Tobisch, K.: Über den Zusammenhang zwischen Shore A und Shore D Härte. *Kautschuk. Gummi. Kunst.* 34 (1981) 5, 347-349.
- 20 ISO 14577 (2002): Metallische Werkstoffe – Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter.
- 21 Lucas, B.N.; Oliver, W.C.; Pharr, G.M.; Loubet, J-L.: Time dependent deformation during indentation testing. *Mat. Res. Symp. Proc.* 436 (1997) 233-238.
- 22 Bertrand-Lambotte, P.; Loubet, J.L; Verpy, C.; Pavan, S.: Nano-indentation, scratching and atomic force microscopy for evaluating the mar resistance of automotive clearcoats: study of the ductile scratches. *Thin Solid Films* 398-399 (2001) 306-312.
- 23 Oliver, W.C.; Pharr, G.M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 7 (1992) 6, 1564-1583.
- 24 Doerner, M.F.; Nix, W.D.: A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *J. Mater. Res.* 1 (1986) 601-609.
- 25 Sneddon, I.N.: Boussinesq's problem for a flat-ended cylinder. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 42 (1946) 29-39.
- 26 Hay J.C.; Bolshakov A.; Pharr G.M.: A critical examination of the fundamental relations used in the analysis of nanoindentation data. *J. Mater. Res.* 14 (1999) 6, 2296-2305.
- 27 Stillwell, N.A.; Tabor, D.: Elastic recovery of conical indentations. *Proc. Phys. Soc.* 78 (1961) 169-179.
- 28 Bull, S.J.: Modelling the hardness response of bulk materials, single and multilayer coatings. *Thin Solid Films* 398-399 (2001) 291-298.
- 29 Tuck, J.R.; Korsunsky, A. M.; Bull, S. J.; Davidson, R.I.: On the application of the work-of-indentation approach to depth-sensing indentation experiments in coated systems. *Surf. Coat. Technol.* 137 (2001) 217-224.
- 30 Bull, S.J.: Extracting hardness and Young's modulus from load-displacement curves. *Z. Metallkd.* 93 (2002) 9, 870-874.

- 31 Hainsworth, S.V.; Chandler, H.W.; Page, T.F.: Analysis of nanoindentation load-displacement loading curves. *J. Mater. Res.* 11 (1996) 8, 1987-1995.
- 32 McGurk, M.R.; Page, T.F.: Using the  $P-\delta^2$  analysis to deconvolute the nanoindentation response of hard-coated systems. *J. Mater. Res.* 14 (1999) 6, 2283-2295.
- 33 Gong, J.; Miao, H.; Peng, Z.: Simple method for determining the initial unloading slope for ceramics nanoindentation tests. *J. Mat. Sci. Let.* 22 (2003) 267-268.
- 34 Oliver, W.C.: Alternative technique for analyzing instrumented indentation data. *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3202-3206.
- 35 Li, X.; Bhushan, B.: A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Mater. Charact.* 48 (2002) 1, 11-36.
- 36 Herrmann, K.; Jennett, N.M.; Saunders, S.R.J.; Meneve, J.; Pohlenz, F.: Development of a standard on hardness and Young's modulus testing of thin coatings by nanoindentation. *Z. Metallkd.* 93 (2002) 9, 879-884.
- 37 Herrmann, K.; Jennett, N.M.; Wegener, W.; Meneve, J.; Hasche, K.; Seemann, R.: Progress in determination of the area function of indenters used for nanoindentation. *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 394-400.
- 38 Dengel, D.: Auswirkung einer Spitzenverrundung des Prüfdiamanten auf die Mikrohärtigkeit unter Prüfkraft. *Materialprüfung* 31 (1989) 7-8.
- 39 Behnke, H.-H.; Herrmann, K.; Würzner, W.: Untersuchungen zu Kalibrierverfahren für Universalhärte-Meßgeräte. *PTB-Mitteilungen* 107 (1997) 5, 325-332.
- 40 Meinhard, H.; Grau, P.: Härtemessung auf rauen Oberflächen. *Härt. Techn. Mitt.* 56 (2001) 4, 287-293.
- 41 Gerberich W.W.; Yu W.; Kramer D.; Strojny A.; Bahr D.; Lilleodden E.; Nelson J.: Elastic loading and elastoplastic unloading from nanometer level indentations for modulus determinations. *J. Mater. Res.* 13 (1998) 2, 421-439.
- 42 Bobji, M.S.; Biswas, S.K.: Estimation of hardness by nanoindentation of rough surfaces. *J. Mater. Res.* 13 (1998) 11, 3227-3233.
- 43 Bobji, M.S.; Biswas, S.K.: Deconvolution of hardness from data obtained from nanoindentation of rough surfaces. *J. Mater. Res.* 14 (1999) 6, 2259-2268.
- 44 Otto, M.: Umwertung von Härtewerten. DVM-Tagung Werkstoffprüfung 1999, Bad Nauheim, 02.-03.12.1999, Tagungsband, 111-122.
- 45 Tabor, D.: *The hardness of metals*. Oxford: Clarendon Press 1951.

- 46 Balta Calleja, F.J.; Giri, L.; Ward, I.M.; Cansfield, D.L.M.: Microstructure of bulk crystallized linear polyethylene: correlation of microhardness and yield stress. *J. Mat. Sci.* 30 (1995) 1139-1143.
- 47 Ward, I.M.: The yield behavior of polymers. *J. Polym. Sci.* C32 (1971) 195-218.
- 48 Lawn, B.R.; Howes, V.R.: Elastic recovery at hardness indentations. *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 10, 2745-2752.
- 49 Baltá-Calleja, F.J.: Microhardness relating to crystalline polymers. *Adv. Polym. Sci.* 66 (1985) 117-148
- 50 Seidler, S.; Koch, T.; Kotter, I.; Grellmann, W.: Crack initiation behaviour of PP-materials. 13<sup>th</sup> European Conference on Fracture, Fracture mechanics: Applications and Challenges, San Sebastian, 6.-9.9.2000, CD-ROM.
- 51 Fierment, U.: Untersuchungen zur Charakterisierung des Rißinitierungsverhaltens von Polypropylenwerkstoffen. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1994.
- 52 Niebergall, U.: Morphologie und Bruchverhalten von Polyethylen/Polypropylen-Mischungen. Dissertation, TU Berlin 1998.
- 53 Schürmann, B.L.; Niebergall, U.; Severin, N.; Burger, Ch.; Stocker, W.; Rabe, J.P.: Polyethylene (PEHD) / polypropylene (iPP) blends: mechanical properties, structure and morphology. *Polymer* 39 (1998) 22, 5283-5291.
- 54 van Melick, H.G.H.; Bressers, O.F.J.T.; den Toonder, J.M.J.; Govaert, L.E.; Meijer, H.E.H.: A micro-indentation method for probing the craze-initiation stress in glassy polymers. *Polymer* 44 (2003) 2481-2491.
- 55 Anstis, G.R.; Chantikul, P.; Lawn, B.R.; Marshall, D.B.: A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 9, 533-538.
- 56 Laugier, M.T.: Palmqvist indentation toughness in WC-Co composites. *J. Mat. Sci. Let.* 6 (1987) 897-900.
- 57 Marshall, D.B.; Evans, A.G.: Measurement of adherence of residually stressed thin films by indentation: I. Mechanics of interface delamination. *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 10, 2632-2638.
- 58 Lin, M.R.; Ritter, J.E.; Rosenfeld, L.; Lardner, T.J.: Measuring the interfacial shear strength of thin polymer coatings on glass. *J. Mater. Res.* 5 (1990) 5, 1110-1117.
- 59 Li, M.; Carter, C.B.; Hillmyer, M.A.; Gerberich, W.W.: Adhesion of polymer-inorganic interfaces by nanoindentation. *J. Mater. Res.* 16 (2001) 12, 3378-3388.

- 60 Maxwell, B.: Hardness Testing of plastics. *Modern Plastics* 32 (1955) 125-136.
- 61 Bennett, F.N.B.; Hayes, R.: Measurement of the degree of cure of polyester resins by the Wallace micro indentation tester. *Plastics* (1955) 282-284.
- 62 Eyerer, P.; Lang, G.: Wichtige Einflußgrößen bei Vickers-Mikrohärtemessungen an Kunststoffen. *Kunststoffe* 62 (1972) 5, 322-328.
- 63 Lopez, J.: Microhardness testing of plastics: Literature review. *Polym. Test.* 12 (1993) 437-458.
- 64 Lauritzen, J.I.; Hoffman, J.D.: Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution. *J. Res. Natl. Stand. A* 64 (1960) 73-102.
- 65 Karger-Kocsis, J. (Hrsg.): *Polypropylene. Bd. 1: Structure and morphology.* London: Chapman & Hall 1995.
- 66 Natta, G.; Corradini, P.; Cesari, M.R.C.: *Accad. Lincei* 21 (1956) 365.
- 67 Brückner, S.; Meille, S.V.: Non-parallel chains in crystalline  $\gamma$ -isotactic polypropylene. *Nature* 340 (1989) 455-457.
- 68 Martínez-Salazar, J.; García Tijero, J.M.; Baltá-Calleja, F.J.: Microstructural changes in polyethylene-polypropylene blends as revealed by microhardness. *J. Mat. Sci.* 23 (1988) 862-866.
- 69 Amitay-Sadovsky, E.; Wagner, H.D.: Hardness and Young's modulus of trans-crystalline polypropylene by Vickers and Knoop microindentation. *J. Polym. Sci. B* 37 (1999) 523-530.
- 70 Osawa, S.; Porter, R.S.: Anisotropy in mechanical properties of forged isotactic polypropylene. *Polymer* 37 (1996) 11, 2095-2101.
- 71 Schreyer, G.W.; Zwinzscher, K.; Lüpke, T.; Wutzler, A.: Registrierende Knoop-Mikrohärtemessungen zum Nachweis von Orientierungen in teilkristallinen thermoplastischen Kunststoffen. *Kaut. Gummi Kunstst.* 51 (1998) 1, 35-43.
- 72 Chua, S.M.; Henderson, P.J.: Changes in microhardness and creep modulus during the ageing of polypropylene. *J. Mat. Sci. Lett.* 10 (1991) 1379-1380.
- 73 Balta-Calleja, F.J.; Martinez-Salazar, J.; Asano, T.: Phase changes in isotactic polypropylene measured by microhardness. *J. Mat. Sci. Lett.* 7 (1988) 2, 165-166.
- 74 Labour, T.; Ferry, L.; Gauthier, C.; Hajji, P.; Vigier, G.:  $\alpha$ - and  $\beta$ -crystalline forms of isotactic polypropylene investigated by nanoindentation. *J. App. Polym. Sci.* 74 (1999) 1, 195-200.

- 75 Krumova, M.; Karger-Kocsis, J.; Balta Calleja, F.J.; Fakirov, S.: Strain-induced  $\beta$  -  $\alpha$  polymorphic transition in iPP as revealed by microhardness. *J. Mat. Sci.* 34 (1999) 2371-2375.
- 76 Flores, A.; Aurrekoetxea, J.; Gensler, R.; Kausch, H.H.; Balta Calleja, F.J.: Microhardness-structure correlation of iPP/EPR blends: influence of molecular weight and EPR particle content. *Colloid Polym. Sci.* 276 (1998) 786-793.
- 77 Martin, B.; Perena, J.M.; Pastor, J.M.; De Saja, J.A.: Microindentation hardness and dynamic mechanical moduli in polypropylene near the glass transition. *J. Mat. Sci. Let.* 5 (1986) 10, 1027-1028.
- 78 Arnold, M.; Henschke, O.; Knorr, J.: Copolymerization of propene and higher  $\alpha$ -olefins with the metallocene catalyst  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{HfCl}_2^{\text{a)}}$ /methylaluminoxane. *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996) 563-573.
- 79 ISO 604 (2002): Kunststoffe – Bestimmung der Druckeigenschaften.
- 80 ISO 527-2 (1993): Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften, Teil 2: Prüfbedingungen für Spritzguß- und Extrusionsformmassen.
- 81 Alberola, N.; Cavaille, J.Y.; Perez, J.: Mechanical spectrometry of alpha relaxations of high-density polyethylene. *J. Polym. Sci. B* 28 (1990) 569-586.
- 82 Bu, H.S.; Cheng, S.Z.D.; Wunderlich, B.: Addendum to the thermal properties of polypropylene. *Makromol. Chem. Rapid Comm.* 9 (1988) 75-77.
- 83 Huang, T.C.; Toraya, H.; Blanton, T.N.; Wu, Y.: X-ray powder diffraction analysis of silver behenate, a possible low-angle diffraction standard. *J. Appl. Cryst.* 26 (1993) 180-184.
- 84 Blanton, T.N.; Huang, T.C.; Toraya, H.; Hubbard, C.R.; Robie, S.B., Louer, D.; Göbel, H.E.; Will, G.; Gilles, R.; Raftery, T.: JCPDS – International Centre for Diffraction Data round robin study of silver behenate. A possible low-angle X-ray diffraction calibration standard. *Powder Diffraction* 10 (1995) 2, 91-95.
- 85 Wang, Z.-G.; Hsiao, B.S.; Sanjeeva Murthy, N.: Comparison of intensity profile analysis and correlation function methods for studying the lamellar structures of semicrystalline polymers using small-angle X-ray scattering. *J. Appl. Cryst.* 33 (2000) 690-694.
- 86 Ryan, A.J.; Stanford, J.L.; Bras, W.; Nye, T.M.W.: A synchrotron X-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene. *Polymer* 38 (1997) 4, 759-768.
- 87 Moore Jr., E.P.: *Polypropylene Handbook*. München, Wien, New York: Hanser 1996.

- 88 Scharnowski, D.; Piccarolo, S.; Radusch, H.-J.: Influence of high cooling rates on structure and mechanical properties of dynamic vulcanizates. *Polymerwerkstoffe 2002, Halle (Saale), 25.-27.9.2002, Tagungsband Vorträge*, 175-178.
- 89 Kissinger, H.E.: Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *J. Res. Natl. Stand.* 57 (1956) 217-221.
- 90 Li, J.; Zhou, C.; Wang, G.; Tao, Y.; Liu, Q.; Li, Y.: Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of elastomeric polypropylene. *Polym. Test.* 21 (2002) 583-589.
- 91 Piccarolo, S.: Morphological changes in isotactic polypropylene as a function of cooling rate. *J. Macromol. Sci. Phys.* 31 (1992) 4, 201-511.
- 92 Miller, R.L.: On the existence of near-range order in isotactic polypropylenes. *Polymer* 1 (1960) 135-143.
- 93 Zannetti, R.; Celotti, G.; Fichera, A.; Francesconi, R.: The structural effects of annealing time and temperature on the paracrystal-crystal transition in isotactic polypropylene. *Makromol. Chem.* 128 (1969) 137-142.
- 94 Bodor, G.; Grell, M.; Kello, A.: Untersuchung des Zustandes von Polypropylen - Vorschlag zur Bestimmung der Kristallinität des Polypropylens. *Faserforsch. Textil. Technol.* 15 (1964) 527-532.
- 95 Gezowich, D.M.; Geil, P.H.: Morphology of quenched polypropylene. *Polym. Eng. Sci.* 8 (1968) 3, 202-209.
- 96 McAllister, P.B.; Carter, T.J.; Hinde, R.M.: Structure of the quenched form of polypropylene. *J. Polym. Sci. Phys.* 16 (1978) 49-57.
- 97 Hendra, P.J.; Vile, J.; Willis, H.A.; Zichy, V.; Cudby, M.E.A.: The effect of cooling rate upon the morphology of quenched melts of isotactic polypropylenes. *Polymer* 25 (1984) 785-790.
- 98 Wang, Z.-G.; Hsiao, B.S.; Srinivas, S.; Brown, G.M.; Tsou, A.H.; Cheng, S.Z.D.; Stein, R.S.: Phase transformation in quenched mesomorphic isotactic polypropylene. *Polymer* 42 (2001) 7561-7566.
- 99 Androsch, R.; Wunderlich, B.: Reversible crystallization and melting at the lateral surface of isotactic polypropylene crystals. *Macromolecules* 34 (2001) 5950-5960.
- 100 Alberola, N.; Fugier, M.; Petit, D.; Fillon, B.: Microstructure of quenched and annealed films of isotactic polypropylene. Part I. *J. Mat. Sci.* 30 (1995) 1187-1195.
- 101 Vittoria, V.: Effect of annealing on the structure of quenched polypropylene. *J. Macromol. Sci. Phys.* B28 (1989) 3-4, 489-502.

- 102 Grubb, D.T.; Yoon, D.Y.: Morphology of quenched and annealed isotactic polypropylene. *Polym. Comm.* 27 (1986) 84-88.
- 103 van der Burgt, F.P.T.J.; Rastogi, S.; Chadwick, J.C.; Rieger, B.: Influence of thermal treatments on the polymorphism in stereoirregular isotactic polypropylene: effect of stereo-defect distribution. *J. Macromol. Sci. Phys.* B41 (2002) 4-6, 1091-1104.
- 104 Foresta, T.; Piccarolo, S.; Goldbeck-Wood, G.: Competition between  $\alpha$  and  $\gamma$  phases in isotactic polypropylene: effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates. *Polymer* 42 (2001) 1167-1176.
- 105 Dai, P.S.; Cebe, P.; Capel, M.; Alamo, R.G.; Mandelkern, L.: Small and wide-angle X-ray scattering of metallocene isotactic poly(propylene). *J. Appl. Cryst.* 33 (2000) 714-717.
- 106 Ferrer-Balas, D.; MasPOCH, M.L.; Martinez, A.B.; Santana, O.O.: Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films. *Polymer* 42 (2001) 1697-1705.
- 107 Alberola, N.; Fugier, M.; Petit, D.; Fillon, B.: Tensile mechanical behaviour of quenched isotactic polypropylene films over a wide range of strain rates. Part II: Relationship with microstructure. *J. Mat. Sci.* 30 (1995) 860-868.
- 108 Turner Jones, A.; Aizlewood, J.M.; Beckett, D.R.: Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Makromol. Chem.* 74 (1964) 134-158.
- 109 Dorset, D.L.; McCourt, M.P.; Kopp, S.; Schumacher, M.; Okihara, T.; Lotz, B.: Isotactic polypropylene,  $\beta$ -phase: a study in frustration. *Polymer* 39 (1998) 25, 6331-6337.
- 110 Lotz, B.; Wittmann, J.C.; Lovinger, A.J.: Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis. *Polymer* 37 (1996) 22, 4979-4992.
- 111 Ferro, D.R.; Meille, S.V.; Brückner, S.: Energy calculations for isotactic polypropylene: A contribution to clarify the  $\beta$  crystalline structure. *Macromolecules* 31 (1998) 6926-6934.
- 112 Hirose, M.; Yamamoto, T.; Naiki, M.: Crystal structures of the  $\alpha$  and  $\beta$  forms of isotactic polypropylene: a Monte Carlo simulation. *Comput. Theor. Polym. Sci.* 10 (2000) 345-355.
- 113 Wolfschwenger, J.; Grein, C.; Gahleitner, M.; Fiebig, J.: Molecular weight and nucleant type effects on the properties of beta-nucleated polypropylene. *Polymerwerkstoffe 2002, Halle, 25.-27.9. 2002, Tagungsband Vorträge*, 88-91.
- 114 Fujiwara, Y.: Über die Sphärolithstruktur von isotaktischem Polypropylen durch orientierte Kristallisation aus der Schmelze. *Kolloid Z.* 226 (1968) 2, 135-138.

- 115 Wenig, W.; Stolzenberger, C.: The influence of molecular weight and mould temperature on the skin - core morphology in injection-moulded polypropylene parts containing weld lines. *J. Mat. Sci.* 31 (1996) 2487-2493.
- 116 Karger-Kocsis, J.; Varga, J.: Effects of  $\beta$ - $\alpha$  transformation on the static and dynamic tensile behavior of isotactic polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 62 (1996) 291-300.
- 117 Karger-Kocsis, J.; Moos, E.; Mudra, I.; Varga, J.: Effects of molecular weight on the perforation impact behavior of injection-molded plaques of  $\alpha$ - and  $\beta$ -phase isotactic polypropylene. *J. Macromol. Sci. Phys.* B38 (1999) 5-6, 647-662.
- 118 Tjong, S.C.; Shen, J.S.; Li, R.K.Y.: Morphological behaviour and instrumented dart impact properties of  $\beta$ -crystalline-phase polypropylene. *Polymer* 37 (1996) 12, 2309-2316.
- 119 Padden, F.J.; Keith, H.D.: Spherulitic crystallization in polypropylene. *J. Appl. Phys.* 30 (1959) 10, 1479-1484.
- 120 Olley, R.H., Bassett, D.C.: On the development of polypropylene spherulites. *Polymer* 30 (1989) 399-409.
- 121 Norton, D.R.; Keller, A.: The spherulithic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene. *Polymer* 26 (1985) 704-716.
- 122 Chou, C.J.; Vijayan, K.; Kirby, D.; Hiltner, A.; Baer, E.: Ductile-to-brittle transition of rubber-modified polypropylene. *J. Mat. Sci.* 23 (1988) 2521-2532.
- 123 Jancar, J.; DiAnselmo, A.; DiBenedotto, A.T.; Kucera, J.: Failure mechanics in elastomer toughened polypropylene. *Polymer* 34 (1993) 8, 1684-1694.
- 124 Martinatti, F.; Ricco, T.: High-rate J-testing of toughened polypropylene. *Polym. Test.* 13 (1994) 405-418.
- 125 Nomura, T.; Nishio, T.; Moriya, S.; Hashimoto, M.: Morphology of polypropylene / ethylene propylene copolymer blends. *Kobunshi Ronbunshu* 51 (1994) 9, 569-576.
- 126 Nomura, T.; Nishio, T.; Nakagawa, M.; Sumitomo, T.; Suzuki, S.: Impact strength and morphology of blends of polypropylene with ethylene-propylene rubber. *Kobunshi Ronbunshu* 51 (1994) 9, 577-585.
- 127 Kotter, I.: Morphologie-Zähigkeitskorrelationen von EPR-modifizierten Polypropylenwerkstoffen. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003.
- 128 Koch, T.: Morphologie und Zähigkeit von Blends auf der Basis von Polypropylen. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1996.

- 129 Hobbs, S.Y.; Dekkers, M.E.J.; Watkins, V.H.: Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies. *Polymer* 29 (1988) 9, 1598-1602.
- 130 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Werkstoffwissenschaften, AG Kunststoffdiagnostik / Schadensanalyse: interner Bericht
- 131 Wool, R.P.: *Polymer Interfaces*. München, Wien, New York: Hanser, 1995.
- 132 Bartczak, Z.; Galeski, A.; Pracella, M.: Spherulite nucleation in blends of isotactic polypropylene with high-density polyethylene. *Polymer* 27 (1986) 537-543.
- 133 Karger-Kocsis, J. (Hrsg.): *Polypropylene. Bd. 2: Copolymers and blends*. London: Chapman & Hall 1995.
- 134 Finlay, J.; Sheppard, S.; Tookey, S.; Hill, M.J.; Barham, P.J.: Unexpectedly high Young's moduli recorded for iPP/HDPE blends. *J. Polym. Sci. B* 39 (2001) 1404-1414.
- 135 Wenig, W.; Meyer, K.: Investigation of the crystallization behaviour of polypropylene – polyethylene blends by optical microscopy. *Colloid Polym. Sci.* 258 (1980) 1009-1014.
- 136 Lovinger, A.J.; Williams, M.L.: Tensile properties and morphology of blends of polyethylene and polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 25 (1980) 1703-1713.
- 137 Gohil, R.M.: Synergism in mechanical properties via epitaxial growth in polypropylene-polyethylene blends. *J. Polym. Sci. B*, 23 (1985) 1713-1722.
- 138 Bartlett, D.W.; Barlow, J.W.; Paul, D.R.: Mechanical properties of blends containing HDPE and PP. *J. Appl. Polym. Sci.* 27 (1982) 2351-2360.
- 139 Fitchmun, D.R.; Mencik, Z.: Morphology of injection-molded polypropylene. *J. Polym. Sci. B* 11 (1973) 951-971.
- 140 Fujiyama, M.; Wakino, T.: Distribution of higher-order structures in injection-molded polypropylenes. *J. Appl. Polym. Sci.* 43 (1991) 57-81.
- 141 La Carrubba, V.; Brucato, V.; Piccarolo, S.: Influence of "controlled processing conditions" on the solidification of iPP, PET and PA6. *Macromol. Symp.* 180 (2002) 43-59.
- 142 Wenig, J.; Olley, R.H.; Bassett, D.C.; Jääskeläinen, P.: On morphology and multiple melting in polypropylene. *J. Macromol. Sci. Phys. B* 41 (2002) 4-6, 891-908.
- 143 Yamada, K.; Matsumoto, S.; Tagashira, K.; Hikosaka, M.: Isotacticity dependence of spherulitic morphology of isotactic polypropylene. *Polymer* 39 (1998) 22, 5327-5333.
- 144 Nentwig, J.: *Kunststoff-Folien. 2. Aufl.*, München; Wien: Hanser 2000.

- 145 Xu, J.; Feng, L.: Application of temperature rising elution fractionation in polyolefins. *Europ. Polym. J.* 36 (2000) 5, 867-878.
- 146 Mierau, U.; Voigt, D.; Böhme, F.; Brauer, E.: Investigation of grafted impact-resistant polypropylene by temperature rising elution fractionation. *J. Appl. Polym. Sci.* 63 (1997) 3, 283-288.

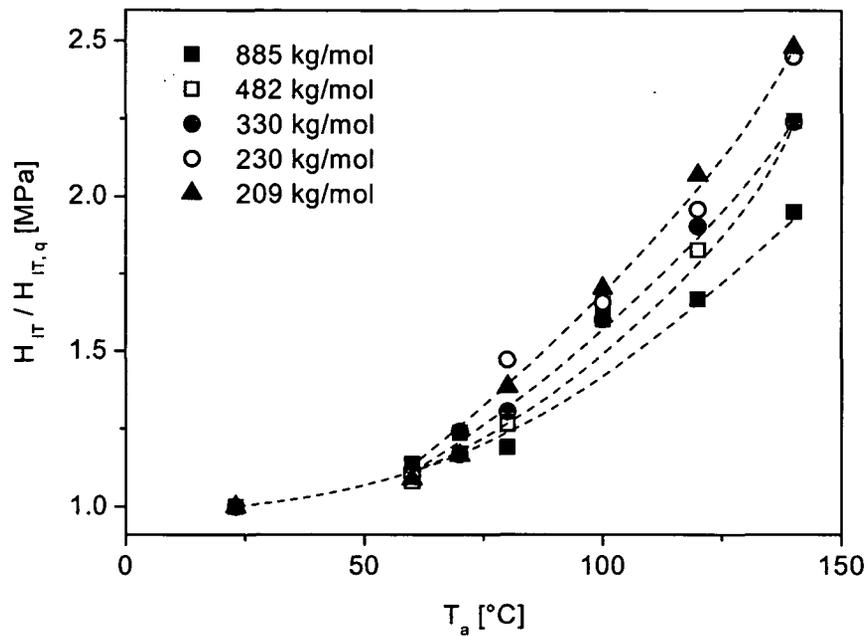


Bild A1: Einfluss einer einstündigen Temperung auf die Härte von zuvor abgeschrecktem PP unterschiedlichen Molekulargewichts; Relativdarstellung, Bezug auf den Ausgangszustand

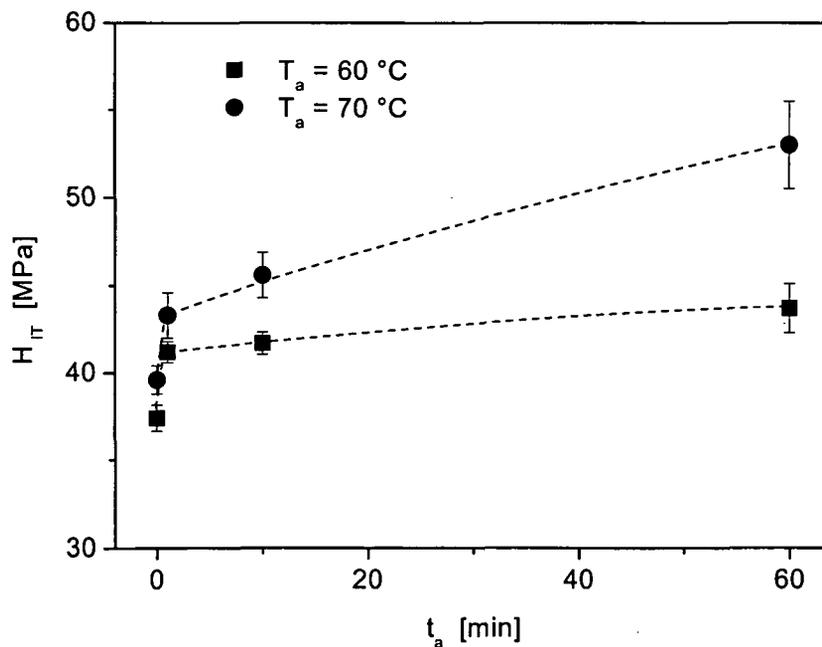


Bild A2: Einfluss der Temperzeit bei Temperaturen  $T_a$  von 60 und 70 °C auf die Härte von zuvor abgeschrecktem PP; Werkstoff CoE-0

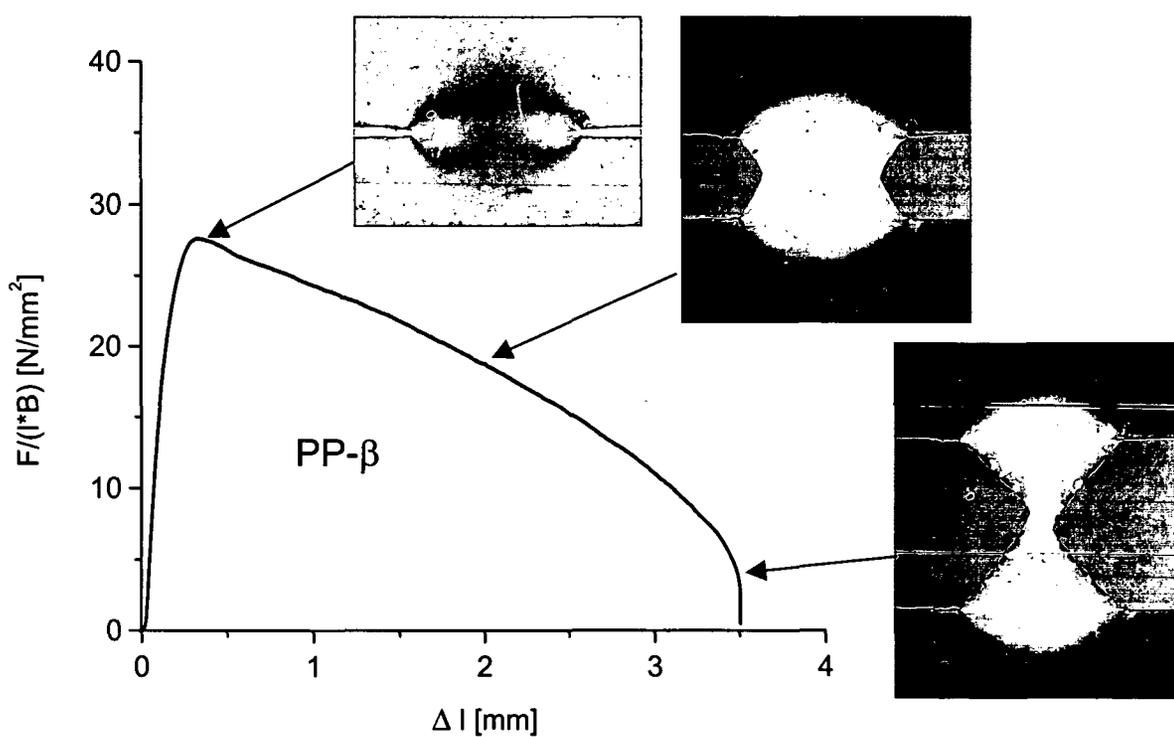
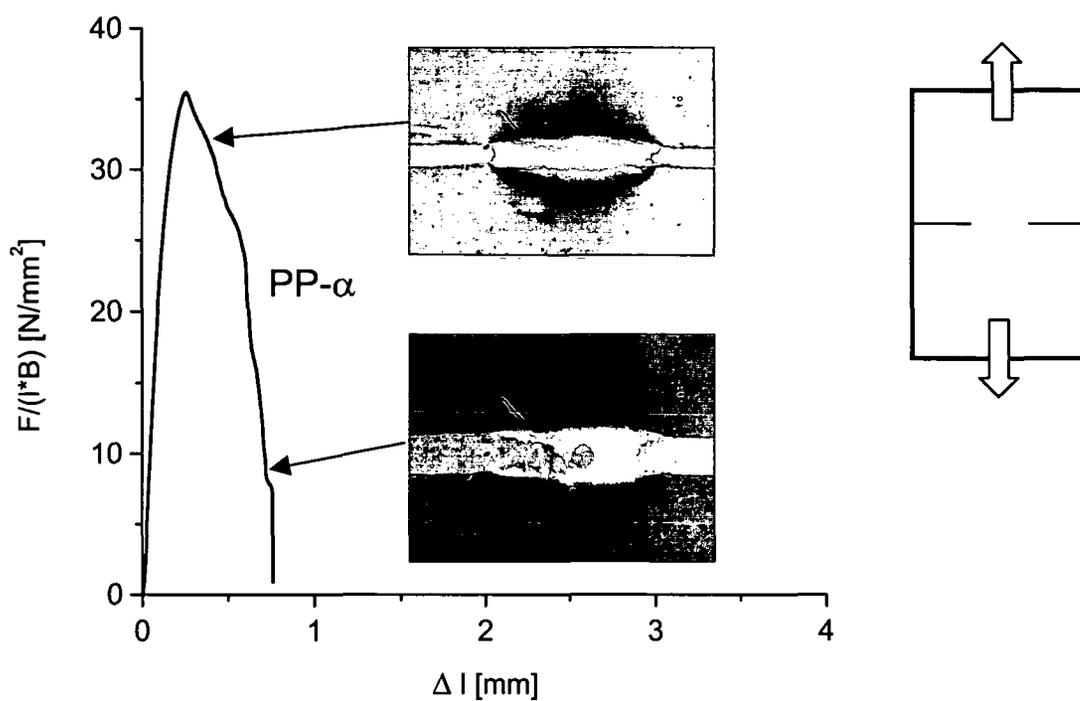


Bild A3: Verformungsverhalten miniaturisierter DDENT-Prüfkörper aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -nukleiertem PP;  
 Dicke  $B = 70 \dots 80 \mu\text{m}$ , Ligamentlänge  $l = 3 \text{ mm}$ ,  $L_0 = 8 \text{ mm}$ ,  $v_T = 1 \text{ mm}/\text{min}$

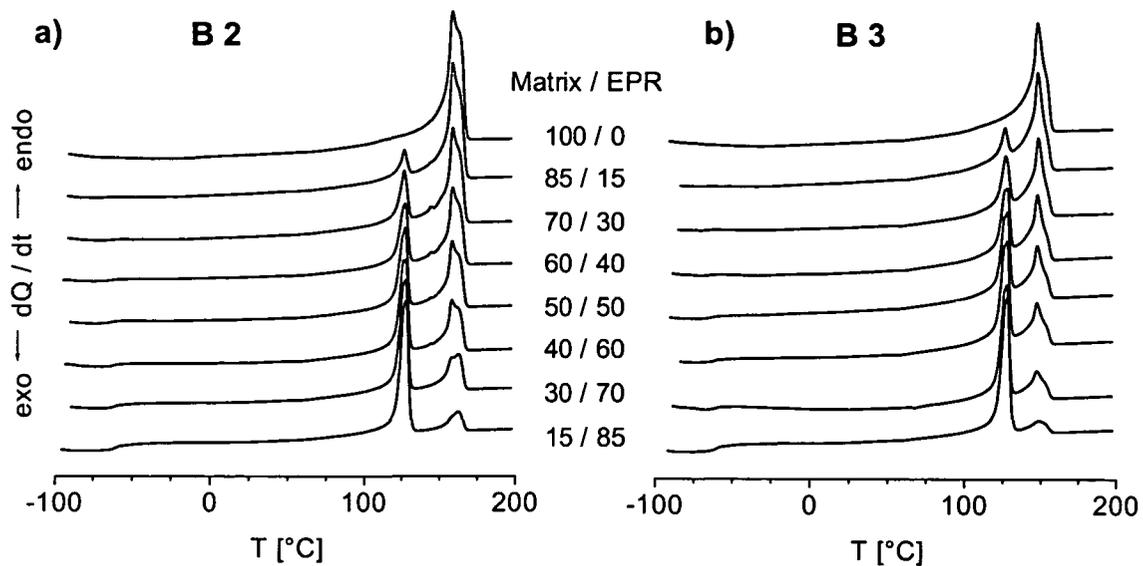


Bild A4: Schmelzverhalten der Blendsysteme B2 und B3

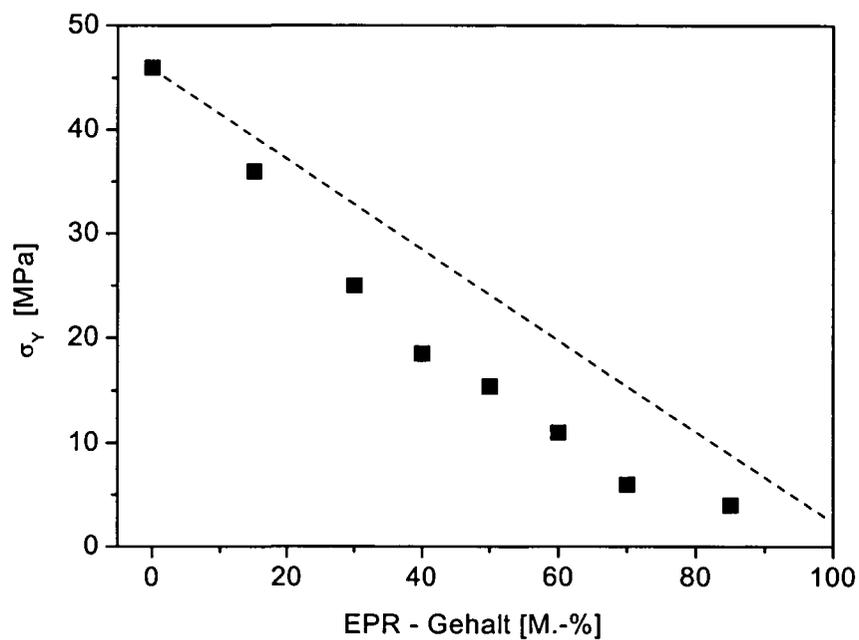


Bild A5: Druckfließspannung in Abhängigkeit vom EPR-Gehalt für das Blendsystem B2; Prüfkörper aus dem Kern spritzgegossener ISO-Normprüfstäbe entnommen

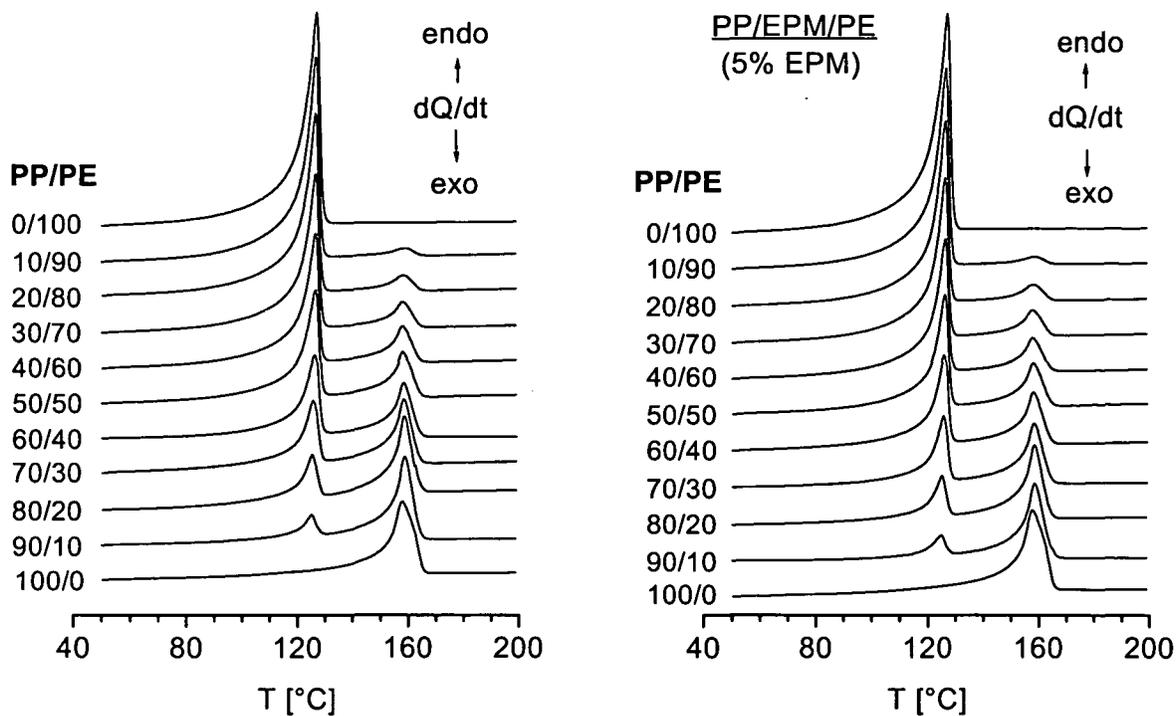


Bild A6: Schmelzkurven der PP/PE-Blends; System B5 und B6

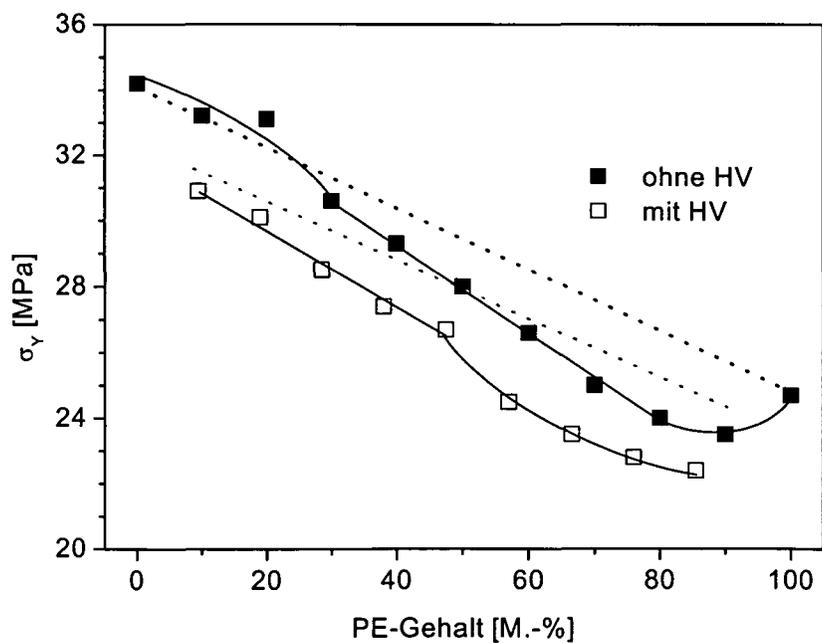


Bild A7: Streckgrenze der PP/PE-Blends; System B5 und B6 [52]

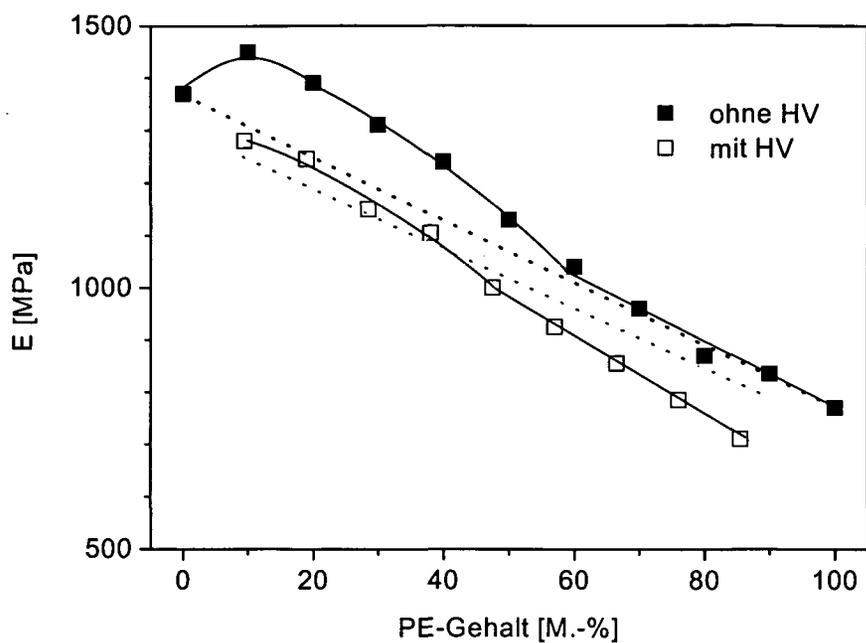


Bild A8: Im Zugversuch ermittelte Werte des E-Moduls der PP/PE-Blends; System B5 und B6 [52]

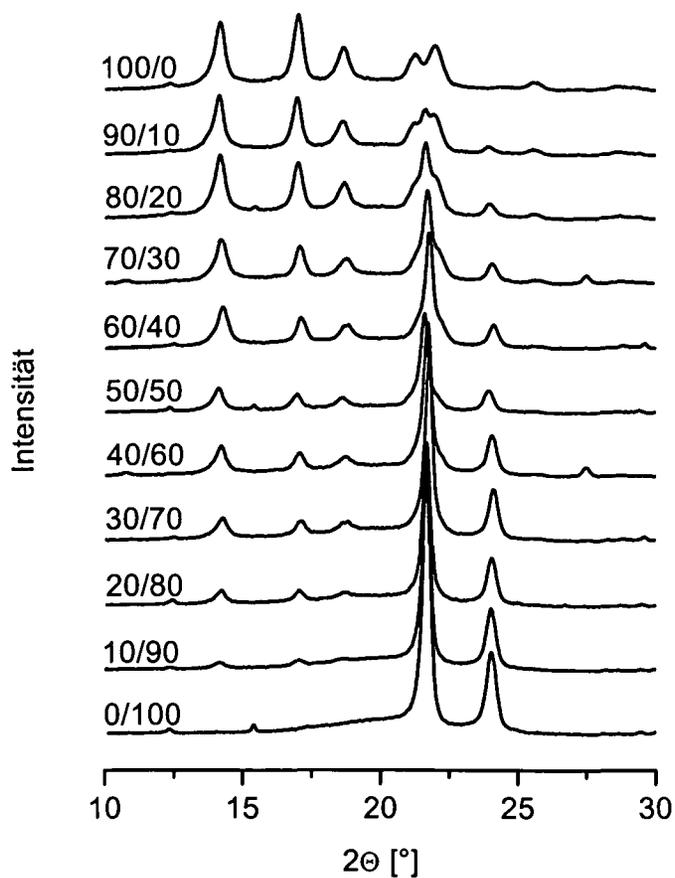


Bild A9: Röntgenbeugungsdiagramme der PP/PE-Blends; System B5

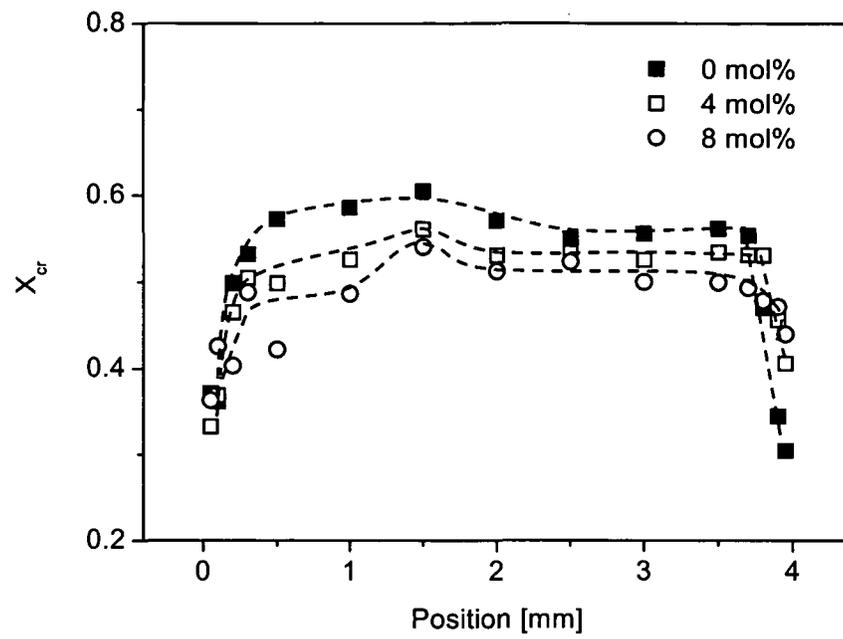


Bild A10: Röntgenographisch ermittelter Kristallinitätsgrad über den Querschnitt spritzgegossener ISO - Normprüfstäbe aus E/P-Copolymeren (System CoE)

## Lebenslauf

Name: Thomas Koch  
Geburtsdatum: 27.3.1970  
Staatsangehörigkeit: Deutschland  
Familienstand: ledig

### **Ausbildung**

1976 – 1986 Allgemeinbildende Polytechnische Oberschule in Halle-Neustadt  
Abschluss: Klasse 10, Prädikat: mit Auszeichnung

1986 – 1988 Erweiterte Oberschule in Halle-Neustadt  
Abschluss: Abitur, Prädikat: sehr gut

9/1990 – 4/1996 Hochschulstudium, Werkstofftechnik,  
Technische Hochschule Merseburg, ab 01.4.1993 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Abschluss: Diplom, Prädikat: gut  
Diplomarbeit: "Morphologie und Zähigkeit von Blends auf Basis von Polypropylen" (sehr gut)

### **Berufspraxis**

3/1990 – 8/1990 Kunststoffprüfer, BUNA AG, Schkopau

10/1993 – 2/1994 Praktikumsemester, Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik, Außenstelle Halle

4/1996 – 1/1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Werkstoffwissenschaft, AG Werkstoffprüfung/Bruchmechanik

2/1997 – 7/1997 Nebentätigkeit am Institut für Polymerwerkstoffe e.V. an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Arbeitsgruppe Kunststoffprüfung/-diagnostik

7/1997 – 8/1997 Praktikum, Kalle Pentaplast GmbH, Burgkirchen, Abteilung für Qualitätssicherung

9/1997 – 2/2003 Universitätsassistent, Technische Universität Wien, Institut für Werkstoffkunde und Materialprüfung

seit 4/2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Technische Universität Wien, Institut für Werkstoffkunde und Materialprüfung

## **Veröffentlichungen**

### **Zeitschriften und Serien**

Yang, Q.; Lengauer, W.; Koch, T.; Scheerer, M.; Smid, I.: Hardness and elastic properties of  $Ti(C_xN_{1-x})$ ,  $Zr(C_xN_{1-x})$  and  $Hf(C_xN_{1-x})$ . J. Alloys Compd. 309 (2000) L5-L9.

Bohaty, P.; Vlach, B.; Seidler, S.; Koch, T.; Nezbedova, E.: Essential work of fracture and the phase transformation in  $\beta$ -iPP. J. Macromol. Sci. Phys. B41 (2002) 4-6, 657-669.

Seidler, S.; Koch, T.: Determination of local mechanical properties of  $\alpha$ - and  $\beta$ -PP by means of microhardness measurements. J. Macromol. Sci. Phys. B41 (2002) 4-6, 851-861.

Koch, T.; Seidler, S.: Mechanical properties of micro-injection moulded components. Macromol. Symp. 181 (2002) 499-506.

### **Buchbeiträge**

Koch, T.; Seidler, S.; Jung, K.; Grellmann, W.: Morphologie und Zähigkeit von PP/EPR-Blends. In: Grellmann, W.; Seidler, S. (Hrsg.): Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen. Berlin; Heidelberg: Springer 1998, 247-256.

Koch, T.; Seidler, S.; Jung, K.; Grellmann, W.: Morphology and Toughness of PP/EPR Blends. In: Grellmann, W.; Seidler, S. (Hrsg.): Deformation and Fracture Behaviour of Polymers. Berlin; Heidelberg: Springer 2001, 257-266.

### **Tagungsbeiträge**

Katzer, D.; Petzold, M.; Koch, T.; Grellmann, W.: Strukturuntersuchungen und Eindruckprüfungen an Aluminium - Bondpads. Micro Mat '95, Berlin, 28.-29. 11. 1995, Tagungsband, 521-528.

Nezbedova, E.; Gahleitner, M.; Fiebig, J.; Grellmann, W.; Seidler, S.; Starke, J.U.; Koch, T.: Zum Einfluß des Teilchenabstandes auf das Zähigkeitsverhalten von mehrphasigen PP-Werkstoffen. Polymerwerkstoffe '96, Merseburg, 18.-20. 9. 1996, Tagungsband, 94-97.

Koch, T.; Grellmann, W.; Seidler, S.: Morphologie und Zähigkeit von Blends auf der Basis von PP. 1. Internationale Konferenz über Schweißtechnik, Werkstoffe und Werkstoffprüfung, Bruchmechanik und Qualitätsmanagement, Wien, 22.-24.9.1997, Tagungsband Teil 2, 497-506.

Kotter, I.; Jung, K.; Grellmann, W.; Seidler, S.; Koch, T.; Fiebig, J.; Gahleitner, M.: Zähigkeit und Morphologie von PP-Copolymeren. Polymerwerkstoffe '98, Merseburg, 23.-25.9.98, Tagungsband, S. 467-474.

Jung, K.; Kotter, I.; Grellmann, W.; Seidler, S.; Koch, T.; Fiebig, J.; Gahleitner, M.: Zum Einfluss von Partikeldurchmesser und -abstand und der Temperatur auf das Zähigkeitsverhalten von Copolymerisaten auf der Basis von Polypropylen. 7. Problemseminar "Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen", Merseburg, 23.-25. 6. 99, Tagungsband, 356-362.

Kotter, I.; Jung, K.; Grellmann, W.; Seidler, S.; Koch, T.; Fiebig, J.; Gahleitner, M.: Risszähigkeitsverhalten und Morphologie von Polypropylen/EPR-Blends. 7. Problemseminar "Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen", Merseburg, 23.-25. 6. 99, Tagungsband, 176-186.

Koch, T.; Seidler, S.: Anwendung der Nanohärteprüfung zur Charakterisierung von Mikro-Spritzgießteilen. 7. Problemseminar "Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen", Merseburg, 23.-25. 6. 99, Tagungsband, S. 277.

Koch, T.; Seidler, S.: Instrumentierter Eindringversuch an Mikrospritzgießteilen. Vortrags- und Diskussionstagung "Werkstoffprüfung 1999 - Fortschritte in der Prüftechnik", Bad Nauheim, 2.12.-3.12.1999, Tagungsband, 311-319.

Seidler, S.; Koch, T.; Bernreitner, K.: Sandrieselprüfung zur Bewertung der Oberflächengüte von Polyolefinen. Vortrags- und Diskussionstagung "Werkstoffprüfung 1999 - Fortschritte in der Prüftechnik", Bad Nauheim, 2.12.-3.12.1999, Tagungsband, 397-406.

Radic, N.; Seidler, S.; Koch, T.; Jaksic, M.; Tonejc, A.; Pivac, B.; Meinardi, P.: Structure and mechanical properties of disordered W-C-alloys. 11<sup>th</sup> International Conference on Thin Films ICTF11, Cancun, 30. 8.-3. 9. 1999, Tagungsband TF11.62

Koch, T.; Seidler, S.; Kotter, I.; Jung, K.; Grellmann, W.: Crack initiation behaviour of PP-materials. 2<sup>nd</sup> ESIS Conference on Polymers and Composites – Fracture of Polymers, Composites and Adhesives, Les Diableret, 13.-15. 9. 1999, Tagungsband, 168.

Koch, T.; Seidler, S.: Mechanical properties of micro-injection moulded components. "3rd International Conference and Poster Exhibition MicroMaterials - MicroMat 2000", Berlin, 14.4.-19.4.2000, Tagungsband, 1192-1194.

Seidler, S.; Koch, T.; Kotter, I.; Grellmann, W.: Crack initiation processes in polymers. "13th European Conference on Fracture" (ECF 13), San Sebastian, 6.9.-9.9.2000, Proceedings - CD-ROM "Polymers and Composites" No. 12, 1-8.

Koch, T.; Seidler, S.; Kotter, I.; Grellmann, W.: Crack tip deformation processes in polymers. "Polymerwerkstoffe 2000", Halle/Saale, 25.9-27.9.2000, Tagungsband, 457.

Koch, T.; Seidler, S.: Morphologie und Härte von Polypropylen. "Polymerwerkstoffe 2000", Halle/Saale, 25.9-27.9.2000, Tagungsband, 388-391.

Seidler, S.; Koch, T.; Bernreitner, K.: Kratzfestigkeit von Polypropylen. "Polymerwerkstoffe 2000", Halle/Saale, 25.9-27.9.2000, Tagungsband, 458.

Seidler, S.; Koch, T.; Brandt, J.; Hein, W.: Strukturbezogene Härteprüfung an Humanknochen. "Polymerwerkstoffe 2000", Halle/Saale, 25.9-27.9.2000, Tagungsband, 488.

Seidler, S.; Koch, T.; Kotter, I.; Grellmann, W.: Crack tip deformation processes of PP-materials. "Advances in Mechanical Behaviour, Plasticity and Damage - Proceedings of EUROMAT 2000", Ed. by D. Miannay, P. Costa, D. Francois, A. Pineau, Elsevier Science 2000, Vol. 1, 255-260.

Radic, N.; Seidler, S.; Koch, T.; Jaksic, M.; Tonejc, A.; Milat, O.; Pivac, B.: Structure and mechanical properties of disordered W-C alloys. "8th Joint Vacuum Conference", Pula, 4.6.-9.6.2000.

Kotter, I.; Koch, T.; Seidler, S.; Fiebig, J.; Gahleitner, M.; Grellmann, W.: Rissspitzen-deformationsprozesse und Risszähigkeitsverhalten von PP-EPR-Blends. 8. Problemseminar "Deformations- und Bruchverhalten von Kunststoffen", Merseburg, 20.-22.06.2001, Proceedings - CD ROM, 39-48.

Koch, T.; Seidler, S.; Bernreitner, K.: Kratzfestigkeit von Polypropylen. 8. Problemseminar "Deformations- und Bruchverhalten von Kunststoffen", Merseburg, 20.-22.06.2001, Proceedings - CD ROM, 418-421.

Koch, T.; Seidler, S.; Kotter, I.; Grellmann, W.: Crack tip deformation processes in polypropylene. 8. Problemseminar "Deformations- und Bruchverhalten von Kunststoffen", Merseburg, 20.-22.06.2001, Proceedings - CD ROM, 422-428.

Koch, T.; Seidler, S.: Determination of local mechanical properties of  $\alpha$ - and  $\beta$ -PP by means of microhardness measurements. European Conference on Macromolecular Physics "Morphology and Properties of Crystalline Polymers", Eger, 2.-5.9.2001, Tagungsband, S. 46-47.

Bohaty, P.; Vlach, B.; Seidler, S.; Koch, T.; Nezbedova, E.: Phase transformation and the micromechanism of failure process in  $\beta$ -iPP. European Conference on Macromolecular Physics "Morphology and Properties of Crystalline Polymers", Eger, 2.-5.9.2001, Tagungsband, 69.

Koch, T.; Seidler, S.: Determination of crack tip deformation behaviour of polypropylenes by means of optical microscopy. 5. Österreichische Polymertage, Leoben, 12.-14.9.2001, Tagungsband, 31.

Koch, T.; Seidler, S.: Mechanical properties of micro-injection moulded components. 5. Österreichische Polymertage, Leoben, 12.-14.9.2001, Tagungsband, 162.

Seidler, S.; Koch, T.; Kotter, I.; Grellmann, W.: Crack tip deformation and toughness in polypropylenes. "10th International Conference on Fracture (ICF 10)", Honolulu, 3.-7.12.2001, Proceedings - CD ROM, Polymers, 120-125.

Seidler, S.; Koch, T.: Microhardness of polymers: Measurement and application. Einladungsvortrag Borealis Scientific Colloquium, Linz, 05.02.2002.

Seidler, S.; Koch, T.; Kotter, I.; Grellmann, W.: Rissspitzendeformationsprozesse in Kunststoffen am Beispiel von Polypropylen. 34. Tagung des DVM-Arbeitskreises Bruchvorgänge, Freiberg, 19.-20.02.2002, Tagungsband, 197-206.

Seidler, S.; Koch, T.; Kotter, I.; Grellmann, W.: Rissspitzendeformationsprozesse in Kunststoffen am Beispiel von Polypropylen. Polymerwerkstoffe 2002, Halle/Saale, 25.-27.09.2002, Tagungsband Vorträge, 346-349.

Koch, T.; Seidler, S.: Morphologie und Mikrohärtigkeit von statistischen Ethylen/Propylen Copolymeren. Polymerwerkstoffe 2002, Halle/Saale, 25.-27.09.2002, Tagungsband Vorträge, 354-357.