

Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen von EPR-modifizierten Polypropylenwerkstoffen



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät
(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Frau Dipl.-Ing. Ines Kotter
geboren am 25.03.1967 in Halle (Saale)

Dekan der Fakultät: Prof. Dr. rer. nat. habil. L. Staiger

Gutachterinnen / Gutachter: 1. Prof. Dr. rer. nat. habil. W. Grellmann
2. Prof. Dr.-Ing. habil. S. Seidler
3. Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J. Radusch

Halle (Saale), den 04.11.2003

urn:nbn:de:gbv:3-000010116

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000010116>]

Abstrakt

Mit der vorliegenden Arbeit wird das Ziel verfolgt, Polypropylenwerkstoffe, die durch Blenden bzw. durch Copolymerisation elastomermodifiziert wurden, hinsichtlich ihres Zähigkeitsverhaltens mit Hilfe bruchmechanischer Konzepte umfassend zu beschreiben und anhand morphologischer Parameter geeignete Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen aufzustellen. Die Zähigkeitscharakterisierung erfolgt dabei mit Hilfe bruchmechanischer Methoden, die Charakterisierung der Morphologie und Deformationsprozesse vorzugsweise über Licht- und Elektronenmikroskopie sowie über thermische Analyseverfahren.

Die experimentelle Grundlage zur Ermittlung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte unter schlagartiger Beanspruchung bei variierenden Prüftemperaturen bildet der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch. Die Registrierung von Schlagkraft und Prüfkörperdurchbiegung ermöglicht die Trennung der im Bruchprozess dissipierten Energieanteile und die Ermittlung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte als Widerstand gegenüber stabiler Risseinleitung und -ausbreitung sowie gegenüber instabiler Rissausbreitung. Das insbesondere bei höheren Elastomeranteilen und/oder höheren Prüftemperaturen zu beobachtende elastisch-plastische Werkstoffverhalten erfordert zur bruchmechanischen Beschreibung der Zähigkeitseigenschaften die Anwendung der Konzepte der Fließbruchmechanik. Für die Werkstoffe, bei denen unter den gegebenen Prüfbedingungen keine Instabilität in Kraft-Durchbiegungs-Diagramm auftritt, erfolgt die Zähigkeitsbeschreibung mit Hilfe des Risswiderstandskonzeptes.

Basierend auf der Tatsache, dass EPR-modifizierte Polypropylenwerkstoffe auch unter großen Deformationen in der Lage sind, Kräfte zu übertragen, wurde das Essential Work of Fracture (EWF)-Konzept zur Zähigkeitsbewertung mit herangezogen. Das EWF-Konzept hat sich als relativ wenig struktursensitiv erwiesen, so dass es zur Aufstellung von Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen weniger geeignet ist.

Werden die bruchmechanischen Kennwerte in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen, lässt sich jeweils eine vom Elastomeranteil abhängige kritische Temperatur bestimmen, bei der eine signifikante Erhöhung der Kennwerte auftritt. Bei dieser Temperatur findet der Übergang vom spröden zum zähen Werkstoffverhalten im Bereich instabiler Rissausbreitung bzw. der Übergang vom zähen zum hochschlagzähen Werkstoffverhalten im Bereich der stabilen Rissinitiierung statt.

Die Bestimmung von Spröd-Zäh-Übergängen und von Zäh-Hochschlagzäh-Übergängen dient im Zusammenhang mit den morphologischen Parametern der Festlegung von anwendungsorientierten Einsatzgrenzen elastomermodifizierter Werkstoffsysteme.

Mit Hilfe von in-situ-Observationen der Risspitze lässt sich der Rissinitiierungspunkt für die EPR-modifizierten Polypropylenwerkstoffe oberhalb des linearen Bereiches und noch vor dem Kraftmaximum auf der Kraft-Durchbiegungs-Kurve lokalisieren.

Die vorliegenden Ergebnisse tragen unter Berücksichtigung polymerspezifischer Auswertekriterien zur Aufklärung der Zusammenhänge zwischen den morphologischen Parametern und den bruchmechanischen Kenngrößen polymerer Mehrphasensysteme mit teilkristalliner Matrix bei.

Die Ergebnisse zeigen, dass die bruchmechanische Werkstoffprüfung in Verbindung mit Methoden zur Morphologieanalyse und Methoden zur Bestimmung von Mikrodeformationsmechanismen einen wesentlichen Beitrag auf dem Gebiet der anwendungsorientierten Kunststoffentwicklung leisten kann.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fachbereich Ingenieurwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Meinem verehrten Mentor, Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. W. Grellmann, möchte ganz besonders danken für die Förderung und stete Unterstützung bei der Bearbeitung der Themenstellung sowie für die konstruktiven Diskussionen und kritischen Hinweise.

Frau Prof. Dr.-Ing. habil. S. Seidler danke ich sehr für die ergiebigen Diskussionen und sachdienlichen Hinweise zur Abfassung dieser Arbeit. Weiterhin danke ich Frau Prof. Seidler dafür, dass ich die Möglichkeit hatte, an ihrem Institut an der Technischen Universität Wien die experimentellen Untersuchungen zum Rissspitzendeformationsverhalten sowie die in-situ-Untersuchungen durchführen zu können.

Den Mitarbeitern der Borealis GmbH in Linz, Herrn Dr. M. Gahleitner und Herrn Dipl.-Phys. J. Fiebig danke ich für die Bereitstellung des Probenmaterials, der TEM-Aufnahmen sowie der Ergebnisse der Grundcharakterisierung.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J. Radusch danke ich für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe DMA- und DSC-Untersuchungen durchführen zu lassen. Mein Dank gilt hier Frau C. Busch für die Messungen und Herrn Dr.-Ing. T. Lüpke für die Auswertung und konstruktive Diskussion der Ergebnisse.

Herr Prof. Dr. rer. nat. habil. G. H. Michler möchte ich danken, dass ich in seiner Arbeitsgruppe rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen als Grundlage für die quantitative Morphologieanalyse durchführen lassen konnte. Mein besonderer Dank gilt Frau C. Becker.

Bei Frau R. Schreier, Frau M. Sachse sowie Herrn S. Kunze möchte ich mich für die Unterstützung bei der Durchführung der mechanischen und bruchmechanischen Experimente bedanken. Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe "Werkstoffdiagnostik und Werkstoffprüfung" und des Institutes für Werkstoffwissenschaft danke ich für die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen sowie für die Hilfestellung bei der Bewältigung technischer Probleme.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. T. Koch für die umfangreiche Unterstützung bei den experimentellen in-situ-Untersuchungen an der TU Wien und bei den Untersuchungen zum Rissspitzendeformationsverhalten sowie für die ergiebigen fachlichen Diskussionen.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), beim Institut für Polymerwerkstoffe e.V. (IPW) und beim Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) sowie beim Österreichischen Akademischen Austauschdienst (ÖAD) bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, Verwandten und Freunden für ihren Beistand, ihre Ermutigungen und Unterstützungen in dieser Zeit.

Meinem Freund Dr. Sven Rudolph danke ich besonders für die moralische Unterstützung, für das Verständnis und die Geduld.

Inhaltsverzeichnis

	Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen	IX
	Abkürzungsverzeichnis	XII
1	Einleitung und Zielstellung	1
2	Morphologie und Zähigkeit am Beispiel von schlagzäh modifizierten Polypropylenwerkstoffen	3
2.1	Schlagzähmodifikation von Polypropylenwerkstoffen	3
2.2	Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen von Polypropylenblends	5
2.2.1	Zusammenhang von Struktur, Morphologie, Verarbeitung und Eigenschaften	5
2.2.2	Mikrodeformationsmechanismen	6
2.2.2.1	Mikrodeformationsmechnismen in Homopolymeren und verträglichen Blends	6
2.2.2.2	Mikrodeformationsmechnismen in mehrphasigen Blends	6
2.2.2.2.1	Morphologische Einflussgrößen auf die Mikrodeformationsmechanismen in mehrphasigen Blends	8
2.2.2.2.2	Einfluss von Beanspruchungs- und Umgebungsbedingungen auf die Mikrodeformationsmechanismen in mehrphasigen Blends	11
2.2.3	Spröd-Zäh-Übergänge	14
2.3	Die Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens von Kunststoffen mit Hilfe bruchmechanischer Methoden	16
2.3.1	Bruchmechanische Konzepte zur Zähigkeitsbeschreibung	16
2.3.2	Anwendung approximativer Methoden zur Bestimmung des Werkstoffwiderstandes gegenüber instabiler Rissausbreitung	20
2.3.3	Zeitabhängigkeit bruchmechanischer Kennwerte	21
2.3.4	Rissinitiierungsverhalten	22
3	Experimentelles	25
3.1	Werkstoffe	25
3.2	Grundcharakterisierung	26
3.2.1	Quantitative Morphologieanalyse	26
3.2.2	Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)	28
3.2.3	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	29
3.2.4	Biegeversuch	31
3.2.5	Kerbschlagbiegeversuch	31
3.3	Untersuchung des mechanischen Verhaltens der Polypropylenblends unter Zugbelastung in Abhängigkeit von der Temperatur	32
3.4	Bruchmechanische Zähigkeitscharakterisierung	34
3.4.1	Der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch	34
3.4.2	Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung	36
3.4.3	Ermittlung von Risswiderstandskurven unter schlagartiger Beanspruchung und Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte als Widerstand gegen Rissinitiierung und stabile Rissausbreitung	39
3.4.4	Ermittlung von approximativen Instabilitätskennwerten aus Risswiderstandskurven	44
3.4.5	Anwendung des EWF-Konzeptes im ebenen Dehnungszustand unter quasistatischer und schlagartiger Beanspruchung	45

3.4.6	Bestimmung von in-situ-Risswiderstandskurven in Einprobentechnik unter quasistatischer Beanspruchung	46
3.5	Untersuchung der Rissspitzendeformationsprozesse	48
4	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	49
4.1	Der Einfluss der Prüftemperatur auf das mechanische Verhalten von Polypropylenblends unter quasistatischer Zugbeanspruchung	49
4.2	Temperaturabhängigkeit des dynamischen Elastizitätsmoduls und der dynamischen Streckgrenze von PP-Blends und -Copolymerisaten	51
4.3	Ermittlung bruchmechanischer Kennwerte von PP-Blends und Copolymerisaten unter schlagartiger Beanspruchung in Abhängigkeit von der Temperatur	54
4.3.1	Einfluss der Temperatur auf den Werkstoffwiderstand gegenüber instabiler Rissausbreitung	56
4.3.2	Risswiderstandskurven von zähmodifizierten Polypropylenwerkstoffen zur Bestimmung von Zähigkeitskennwerten als Widerstand gegen stabile Risseinleitung und -ausbreitung in Abhängigkeit von der Temperatur	63
4.3.3	Ausgewählte Morphologieparameter und deren Einfluss auf die bruchmechanischen Kennwerte von zähmodifizierten Polypropylenwerkstoffen	73
4.3.4	Risszähigkeit als Widerstand gegenüber der Änderungsgeschwindigkeit bruchmechanischer Kenngrößen	78
4.4	Ermittlung von Spröd-Zäh-Übergangstemperaturen in Bereichen stabiler und instabiler Rissausbreitung	82
4.5	Aussagefähigkeit des EWF-Konzeptes für Polypropylenwerkstoffe	86
4.5.1	Anwendung des EWF-Konzeptes auf zähmodifizierte Werkstoffsysteme unter schlagartiger Biegebeanspruchung	86
4.5.2	Anwendung des EWF-Konzeptes auf zähmodifizierte Polypropylenwerkstoffe unter quasistatischer Biegebeanspruchung	90
4.6	Risswiderstandskurven aus in-situ-Versuchen unter quasistatischen Beanspruchungsbedingungen	92
4.7	Rissspitzendeformationsprozesse in zähmodifizierten Polypropylenwerkstoffen	97
4.7.1	Mikrodeformationsprozesse in Rissspitzenumgebung infolge quasistatischer Beanspruchung	97
4.7.2	Mikrodeformationsprozesse an zähmodifizierten Polypropylenwerkstoffen unter schlagartigen Beanspruchungsbedingungen	99
4.7.3	Mikrodeformationsprozesse in Rissspitzenumgebung in Abhängigkeit von der Beanspruchungsgeschwindigkeit	100
5	Zusammenfassung	102
	Summary	106
6	Anhang	109
7	Literatur	121
	Lebenslauf	

Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen

a_0	(mm)	Ausgangsrisslänge
a_{BS}	(mm)	Bruchspiegel, der auf der Bruchfläche markierte Anteil des stabilen Risswachstums am Gesamtverformungsprozess
a_{cN}	(kJ/m ²)	Charpy-Kerbschlagzähigkeit nach DIN EN ISO 179
a_{eff}	(mm)	effektive Risslänge beim Einsetzen des instabilen Risswachstums
a_{iN}	(kJ/m ²)	Izod-Kerbschlagzähigkeit nach DIN EN ISO 180
A	(μm)	mittlerer gemessener ebener Teilchenabstand
A	(mm ⁻¹)	Kriterium für Zähmodifikation (A-Kriterium)
A	(mm ²)	Bruchfläche (nach Vu-Khanh)
A/D		Verhältnis Teilchenabstand zu Teilchendurchmesser
$(A/D)_{krit}$		kritisches Verhältnis von Teilchenabstand zu Teilchendurchmesser für Spröd-Zäh-Übergang
A_0	(mm ²)	Ausgangsquerschnitt des Prüfkörpers im Zugversuch
A_{el}	(Nmm)	elastischer Anteil von A_G
A_G	(Nmm)	Verformungsenergie, ergibt sich aus der Fläche unter der Kraft-Durchbiegungs-Kurve bis F_{max}
A_K	(Nmm)	Schlagarbeit
A_{krit}	(μm)	kritischer Teilchenabstand für Spröd-Zäh-Übergang
A_{pl}	(Nmm)	plastischer Anteil von A_G
B	(mm)	Prüfkörperdicke
B_n	(mm)	reduzierte Prüfkörperdicke durch Einbringen von Seitenkerben
$C_1 \dots C_7$		Regressionskonstanten
d		mechanischer Verlustfaktor
$d\delta_d/dt$	(m/s)	Rissöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit
$d\delta_{dk}/dt$	(m/s)	Risspitzenöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit
D	(μm)	mittlerer gemessener Teilchendurchmesser
D_{krit}	(μm)	kritischer Teilchendurchmesser für Spröd-Zäh-Übergang
D_{min}	(μm)	kleinster wirksamer Teilchendurchmesser
E	(MPa)	Elastizitätsmodul
E_d	(MPa)	Elastizitätsmodul, ermittelt im Schlagbiegeversuch bei der im Experiment gewählten Geschwindigkeit
E_f	(MPa)	Biegemodul nach DIN EN ISO 178
E_t	(MPa)	Zugmodul nach DIN EN ISO 527
f	(mm)	Durchbiegung
f_B	(mm)	Biegeanteil von f_{max}
f_{gy}	(mm)	Durchbiegung bei F_{gy}
f_k	(mm)	Kerbanteil von f_{max}
f_{max}	(mm)	die bei der Kraft F_{max} auftretende Durchbiegung
F	(N)	Kraft
F_{gy}	(N)	Kraft beim Übergang vom elastischen zum elastisch-plastischen Werkstoffverhalten
F_{max}	(N)	maximale Schlagkraft
G	(N/mm)	Energiefreisetzungsrate
G^*	(MPa)	komplexer Schubmodul, ermittelt mit der DMA
G'	(MPa)	Speichermodul, ermittelt mit der DMA
G''	(MPa)	Verlustmodul, ermittelt mit der DMA
G_i	(kJ/m ²)	Schlagenergie bei Rissinitiierung (nach Vu-Khanh)

G_r	(kJ/m ²)	Bruchenergie (nach Vu-Khanh)
H_m	(J/g)	spezifische Schmelzwärme
J	(N/mm)	J-Integral, mathematische Beschreibung des lokalen Spannungs-Dehnungs-Feldes vor der Risspitze, der bruchmechanische Werkstoffkennwert J-Integral wird mit Hilfe von Näherungslösungen berechnet
$J_{0,2}$	(N/mm)	technischer Rissinitiierungskennwert, J-Integralwert bei 0,2 mm stabiler Rissverlängerung
J_d^{app}	(N/mm)	kritischer J-Integralwert beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung, ermittelt aus J-T _J -Stabilitätsdiagrammen, dynamische Beanspruchung
J_i	(N/mm)	physikalischer Rissinitiierungswert
J_{Ic}	(N/mm)	kritischer J-Integralwert beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung (Rissöffnungsart I)
J_{Id}^{ST}	(N/mm)	kritischer J-Integralwert beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung, dynamische Beanspruchung, geometrieunabhängig, Näherungsverfahren nach Sumpter und Turner
J^{ST}	(N/mm)	kritischer J-Integralwert beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung, dynamische Beanspruchung, Näherungsverfahren nach Sumpter und Turner
k		Geometriekonstante für räumliche Anordnung der Teilchen
K	(MPamm ^{1/2})	Spannungsintensitätsfaktor
l	(mm)	Ligamentlänge
l_0	(mm)	Messlänge des Prüfkörpers im Zugversuch
l^{korr}	(mm)	effektive Ligamentlänge für EWF-Konzept
L	(mm)	Prüfkörperlänge
m_H	(kg)	Masse des Pendelhammers
M_B	(Nmm)	Biegemoment
n		Rotationsfaktor
s	(mm)	Stützweite
$\tan \delta$		mechanischer Verlustfaktor
t_B	(ms)	Bruchzeit
T	(°C)	Temperatur
T_a	(kJ/m ⁴)	Rissausbreitungskennwert (nach Vu-Khanh)
T_g	(°C)	Glasübergangstemperatur
T_J		Tearing-Modul
T_m	(°C)	Kristallitschmelztemperatur
$T_{SZÜ}$	(°C)	Spröd-Zäh-Übergangstemperatur
$T_{SZÜ}^m$	(°C)	Spröd-Zäh-Übergangstemperatur des Matrixwerkstoffes
$T_{ZHÜ}$	(°C)	Zäh-Hochschlagzäh-Übergangstemperatur
T_δ		Tearing-Modul
$T_\delta^{0,2}$		Tearing-Modul, ermittelt aus einer δ - Δa -Kurve bei $\Delta a=0,2$ mm
U	(J)	Gesamtenergie (nach Vu-Khanh)
v_H	(m/s)	Hammergeschwindigkeit
v_{krit}	(m/s)	kritische Beanspruchungsgeschwindigkeit
v_T	(mm/min)	Traversengeschwindigkeit bei quasistatischen Versuchen
w_e	(kJ/m ²)	Specific Essential Work of Fracture
w_e'	(kJ/m ²)	Specific Essential Work of Fracture (EDZ)
w_f	(kJ/m ²)	Specific Total Work of Fracture (spezifische Brucharbeit)
w_f^{korr}	(kJ/m ²)	Specific Total Work of Fracture (korrigiert)

w_p	(kJ/m ³)	Specific Non-Essential Work of Fracture
w_p'	(kJ/m ³)	Specific Non-Essential Work of Fracture (EDZ)
W	(mm)	Prüfkörperbreite
W_e	(J)	Essential Work of Fracture
W_f	(J)	Total Work of Fracture (Brucharbeit)
W_p	(J)	Non-Essential Work of Fracture
W_s	(J)	Formänderungsarbeit
β		Formfaktor der plastischen Zone (EWF-Konzept)
β_J		Proportionalitätsfaktor der Belastungsgeraden zur Ermittlung von J_d^{app}
β_δ		Proportionalitätsfaktor der Belastungsgeraden zur Ermittlung von δ_d^{app}
δ_d	(mm)	Rissöffnungsverschiebung, beschreibt das lokale Verformungsfeld vor der Rissspitze, wird im 3PB-Versuch mit Hilfe des Türangelmodells berechnet
$\delta_{0,2}$	(mm)	technischer Rissinitiierungskennwert, δ bei 0,2 mm stabiler Rissverlängerung
δ_d^{app}	(mm)	kritischer δ -Wert beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung, ermittelt aus δ - T_δ -Stabilitätsdiagrammen, dynamische Beanspruchung
δ_{dk}	(mm)	kritische Rissöffnung beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung nach erweitertem Türangelmodell, dynamische Beanspruchung
δ_i	(mm)	physikalischer Rissinitiierungswert
Δa	(mm)	stabile Rissverlängerung
Δv	(m/s)	Geschwindigkeitsänderung des Pendelhammers während des Versuchs
ε	(%)	Dehnung
ε_B	(%)	Bruchdehnung nach DIN EN ISO 527
ε_M	(%)	Dehnung bei der Zugfestigkeit nach nach DIN EN ISO 527
ε_Y	(%)	Streckdehnung nach DIN EN ISO 527
η_{el}		Korrekturfunktion zur Bewertung des elastischen Anteils an der Gesamtverformungsarbeit, verwendet in der J-Integral-Auswertemethode nach Sumpter und Turner
η_{pl}		Korrekturfunktion zur Bewertung des plastischen Anteils an der Gesamtverformungsarbeit, verwendet in der J-Integral-Auswertemethode nach Sumpter und Turner
φ	(%)	Modifikatoranteil
ν		Querkontraktionszahl
σ	(MPa)	Spannung
σ_B	(MPa)	Bruchspannung nach DIN EN ISO 527
σ_{fc}	(MPa)	Biegespannung bei der Normdurchbiegung nach DIN EN ISO 178
σ_M	(MPa)	Zugfestigkeit nach DIN EN ISO 527
σ_Y	(MPa)	Streckspannung (Streckgrenze) nach DIN EN ISO 527
σ_d	(MPa)	Streckgrenze, ermittelt im Schlagbiegeversuch bei der im Experiment gewählten Geschwindigkeit

Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
B 1	Blend-System 1 (PP/EPR-Blend)
B 2	Blend-System 2 (Propylen-Ethylen-Copolymer/EPR-Blend)
BaSO ₄	Bariumsulfat
C(T)OD	Crack (Tip) Opening Displacement (Rissöffnungsverschiebung)
CT	Compact Tension (Kompaktzugprüfkörper)
DDENT	Deeply Double-Edge-Notched-Tension (beidseitig tief gekerbter Zugprüfkörper)
DENT	Double-Edge-Notched-Tension (beidseitig gekerbter Zugprüfkörper)
DIN	Deutsches Institut für Normung
DM(T)A	Dynamisch Mechanisch (Thermische) Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EBR	Ethylen-Buten-Kautschuk
EDZ	Ebener Dehnungszustand
EOC	Ethylen-Okten-Copolymer
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Copolymerisat
EPDMgMAN	Maleinsäureanhydrid-gepfropftes-EPDM
EPR	Ethylen-Propylen-Kautschuk
ESIS	European Structural Integrity Society
ESZ	Ebener Spannungszustand
EWf	Essential Work of Fracture
HECO	Heterophasic Copolymer
HSDT	High Speed Double Torsion
iPP	Isotaktisches Polypropylen
ISO	International Organization for Standardization
J _R -Kurve	Risswiderstandskurve; Belastungsparameter J
KSZ	Kerbschlagzähigkeit
LEBM	Linear-Elastische Bruchmechanik
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk
NR	Nitril-Kautschuk
OsO ₄	Osmiumtetroxid
PA	Polyamid
PA6	Polyamid6
PA66	Polyamid66
PB	Polybuten
PBA	Polybutylacrylat
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PE-HD	Polyethylen - hohe Dichte
PE-VLD	Polyethylen - sehr niedrige Dichte
PET	Polyethylenterephthalat
PETG	Ethylen-1,4-Cyclohexylen-Dimethylenterephthalat
PIB	Polyisobutylene
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PS-HI	Polystyrol - hochschlagzäh
PVC	Polyvinylchlorid

PYFM	Post Yield Fracture Mechanics
RAHECO	Random Heterophasic Copolymer
R 4	RAHECO-System mit 4 Mol.-% Ethylen in der Matrix
R 8	RAHECO-System mit 8 Mol.-% Ethylen in der Matrix
SAN	Styrol-Acrylnitril
SEBS	Styrene-Ethene-co-1-Butene-Styrene
SENB	Single-Edge-Notched-Bend (3-Punkt-Biege-Prüfkörper)
SENT	Single-Edge-Notched-Tension (einseitig gekerbter Zugprüfkörper)
SZÜ	Spröd-Zäh-Übergang
SZH	Stretchzonenhöhe
SZW	Stretchzonenweite
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
δ_R -Kurve	Risswiderstandskurve; Belastungsparameter δ

1 Einleitung und Zielstellung

Polypropylen ist der Standardkunststoff mit dem derzeit größten Wachstumspotenzial, dessen Haupteinsatzgebiete in der Verpackungs- und Lebensmittelindustrie zu finden sind. In zunehmendem Maße wird Polypropylen aber auch als Konstruktionswerkstoff in der Automobilindustrie und im Elektrogerätebau eingesetzt.

Die zunehmende Akzeptanz und die Erweiterung der Einsatzgebiete der Standardkunststoffe allgemein und des Polypropylens speziell liegt darin begründet, dass sich das Eigenschaftsprofil durch eine auf den jeweiligen Anwendungsfall zugeschnittene Modifikation gezielt einstellen lässt. Diese Modifikation kann zum Beispiel durch Mischen mit anderen Polymeren, durch Copolymerisation oder durch Füllen bzw. Verstärken mit Teilchen oder Fasern erfolgen. Die modifizierten Standardpolymere, die sich vergleichsweise kostengünstig, einfach und wenig energieintensiv herstellen lassen, kommen bei Erfüllung des jeweiligen Anforderungsprofils auch als Konstruktionswerkstoffe zum Einsatz. Sie führen infolge der geringen Dichte zu einer erheblichen Gewichtsreduzierung, wenn in Baugruppen Elemente, die aus metallischen Werkstoffen gefertigt werden, durch solche aus Kunststoff substituiert werden können.

Bei Polypropylen ist die Lage des Glasübergangsbereiches ($T_g \approx 0^\circ\text{C}$) für den Einsatz als Konstruktionspolymer insbesondere dann hinderlich, wenn das Bauteil auch unterhalb dieser Temperatur eingesetzt werden soll, da sich der Werkstoff in diesem Bereich sehr spröde verhält. Der Einbau einer Elastomerphase durch Mischen oder Copolymerisation führt zu einer Zähigkeitserhöhung auch bei niedrigen Temperaturen. Elastomermodifiziertes Polypropylen kann beispielsweise als Stoßfänger im Automobilbau eingesetzt werden. Hier ist eine hohe Energieaufnahmefähigkeit insbesondere bei schlagartiger Beanspruchung, auch bei niedrigen Temperaturen von Bedeutung.

Ein weiterer Vorteil der modifizierten Standardkunststoffe ist der Synergieeffekt, der sich aus den positiven Eigenschaften der Einzelkomponenten ergibt. Diesen Effekt zu erzielen, macht die Kenntnis über den Zusammenhang zwischen den morphologischen Parametern und den Eigenschaften erforderlich.

Um das Eigenschaftsprofil ausnutzen zu können, sind umfangreiche Untersuchungen mit Prüf- und Berechnungsmethoden unentbehrlich, die dem Bauteilverhalten unter Betriebsbeanspruchungen weitestgehend angepasst sind und eine ausreichende Sicherheit gegenüber den verschiedenen Möglichkeiten des Versagens gewährleisten.

Der Bruch ist die häufigste Versagensursache. Daher ist es notwendig, dass Werkstoffe nicht nur hinsichtlich ihrer Festigkeit- und Steifigkeitseigenschaften sondern auch hinsichtlich ihrer Zähigkeitseigenschaften optimiert werden. Die Zähigkeit, d.h. der Widerstand gegenüber stabiler und instabiler Rissausbreitung bzw. Bruch, ist eine Eigenschaft polymerer Werkstoffe, die deren technische Anwendung häufig begrenzt. Teilweise wird die Bruchdehnung, die aus dem Zugversuch an ungekerbten Prüfkörpern ermittelt wird und Aussagen zum Deformationsvermögen des Werkstoffs macht, zur Zähigkeitscharakterisierung herangezogen ohne dass mit dieser Kenngröße eine Energieaufnahme beschrieben werden kann. In den meisten Fällen wird die konventionelle Kerbschlagzähigkeit zur Optimierung angewendet. Dabei handelt es sich um eine integrale Größe, die keinen differenzierten Aufschluss über Kraft- und Verformungskomponenten gibt, von der Prüfkörpergeometrie abhängig ist und keine Trennung der im Bruchprozess dissipierten unterschiedlichen Energieanteile zulässt. Vielfach wird daher das Zähigkeitsniveau der Werkstoffe mit unterschiedlichem Rissausbreitungsverhalten als gleich bewertet. Folglich ist die Kerbschlagzähigkeit als Kenngröße für die Werkstoffoptimierung nicht empfehlenswert. Hier haben sich bruchmechanische Kennwerte bewährt.

Dem katastrophalen Versagen eines Prüfkörpers bzw. Bauteils, d.h. der instabilen Rissausbreitung, gehen zunächst einmal stabile Rissinitiierung und -ausbreitung voraus. Die bruchmechanische Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens von Werkstoffen erlaubt die Tren-

nung und separate Berücksichtigung der einzelnen Stadien der Rissausbreitung. Die Größe und Intensität dieser einzelnen Stadien ist werkstoffspezifisch und abhängig von den Umgebungs- und Prüfbedingungen. Das semiduktile Polypropylen z.B., das mit einem scharfen Anriss versehen wurde, weist unter schlagartiger Beanspruchung bei Raumtemperatur einen so geringen Anteil stabiler Rissausbreitung auf, dass er messtechnisch nicht mehr erfasst werden kann. Eine Mischung aus 50 M.-% Polypropylen und 50 M.-% Elastomerphase dagegen ist so duktil, dass unter den gleichen Prüfbedingungen kein instabiles Versagen auftritt.

Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel, Polypropylenwerkstoffe, die durch Blenden bzw. durch Copolymerisation elastomermodifiziert wurden, hinsichtlich ihres Zähigkeitsverhaltens mit Hilfe bruchmechanischer Konzepte umfassend zu beschreiben und anhand morphologischer Parameter geeignete Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen aufzustellen. Die Zähigkeitscharakterisierung erfolgt dabei mit Hilfe bruchmechanischer Methoden, die Morphologiecharakterisierung vorzugsweise über Licht- und Elektronenmikroskopie sowie thermische Analyseverfahren.

Zur Charakterisierung der Zähigkeit als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung dienen die Konzepte der Fließbruchmechanik, bei stabiler Risseinleitung und -ausbreitung wird das Risswiderstandskonzept angewendet. Da elastomermodifizierte Polypropylenwerkstoffe in der Lage sind, Kräfte auch bei großen Deformationen zu übertragen, wird die Anwendbarkeit des Essential Work of Fracture (EWF)-Konzeptes, das das Zähigkeitsverhalten in diesem Bereich beschreibt, unter schlagartigen und quasistatischen Beanspruchungsbedingungen und zur morphologiebezogenen Zähigkeitscharakterisierung dieser Werkstoffgruppe überprüft.

Die experimentelle Basis für die bruchmechanische Zähigkeitscharakterisierung unter schlagartigen Beanspruchungsbedingungen stellt der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch dar, der die getrennte Beurteilung des Festigkeits- und Deformationsanteils der gesamten Prüfkörperbeanspruchung und die Ermittlung von bruchmechanischen Werkstoffkenngrößen als Widerstand gegenüber stabiler und instabiler Rissausbreitung ermöglicht.

Von besonderer anwendungstechnischer Bedeutung ist die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit bruchmechanischer Kennwerte. Dies gilt in besonderem Maße für PP aufgrund der bereits erwähnten Lage der T_g , die die Anwendungsmöglichkeiten dieses Werkstoffs stark einschränkt. Es werden Übergangstemperaturen vom spröden zum zähen und vom zähen zum hochschlagzähen Werkstoffverhalten bestimmt. Damit ist es möglich, praxisrelevante Einsatzgrenzen festzulegen und in Verbindung mit morphologischen Parametern anwendungsorientierte Werkstoffoptimierung zu betreiben.

Zur Charakterisierung der Deformationen die während des Rissinitiierungsprozesses an der Risspitze auftreten und zur Bestimmung der physikalischen Rissinitiierung werden in-situ-Untersuchungen unter quasistatischen Prüfbedingungen durchgeführt. Diese Untersuchungsmethode ermöglicht die Aufnahme von Risswiderstandskurven an einem einzigen Prüfkörper und kann somit in einem sehr frühen Stadium der Werkstoffentwicklung zur Zähigkeitscharakterisierung herangezogen werden. Die energiedissipierenden Mikrodeformationsprozesse, die vor der Risspitze im Prüfkörperinneren auftreten, sind charakteristisch für das Zähigkeitsverhalten. Die Untersuchung dieser Prozesse erfolgt rasterelektronenmikroskopisch am präparierten Prüfkörper.

2 Morphologie und Zähigkeit am Beispiel von schlagzäh modifizierten Polypropylenwerkstoffen

2.1 Schlagzähmodifikation von Polypropylenwerkstoffen

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

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

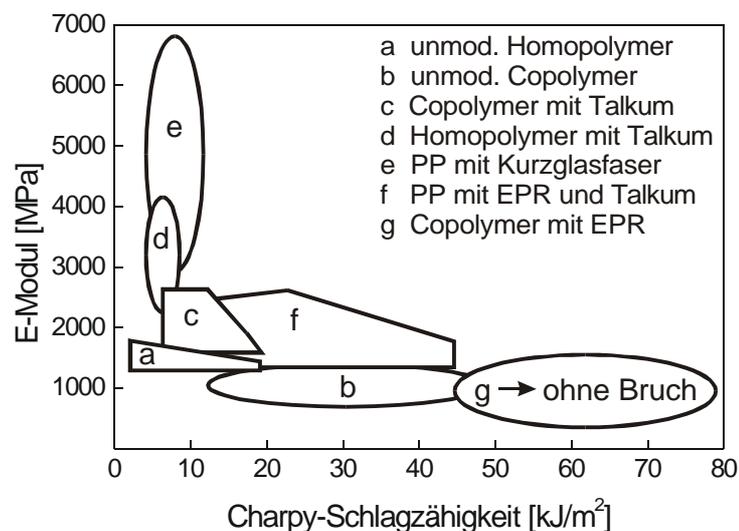


Bild 1: Steifigkeits-Zähigkeits-Bereich von PP-Compounds mit unterschiedlichen Zusatzstoffen [6]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.2 Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen von Polypropylenblends

2.2.1 Zusammenhang von Struktur, Morphologie, Verarbeitung und Eigenschaften

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

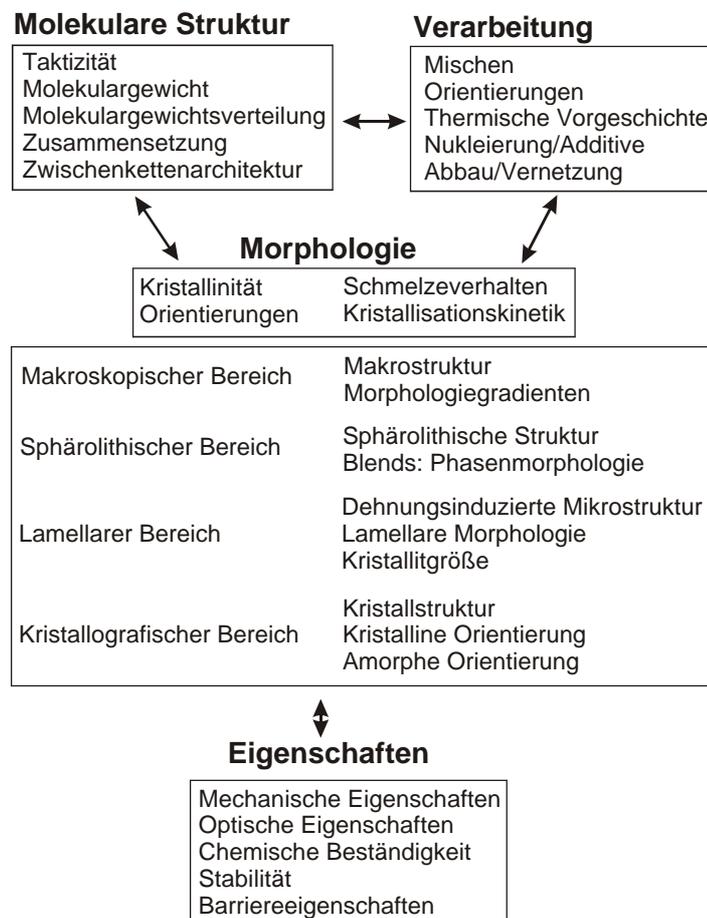


Bild 2: Verhältnis von Struktur, Verarbeitung, Morphologie und Eigenschaften von Polymerwerkstoffen [1]

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

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

2.2.2 Mikrodeformationsmechanismen

2.2.2.1 Mikrodeformationsmechanismen in Homopolymeren und verträglichen Blends

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

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

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

2.2.2.2 Mikrodeformationsmechanismen in mehrphasigen Blends

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

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

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

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

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

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

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

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

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

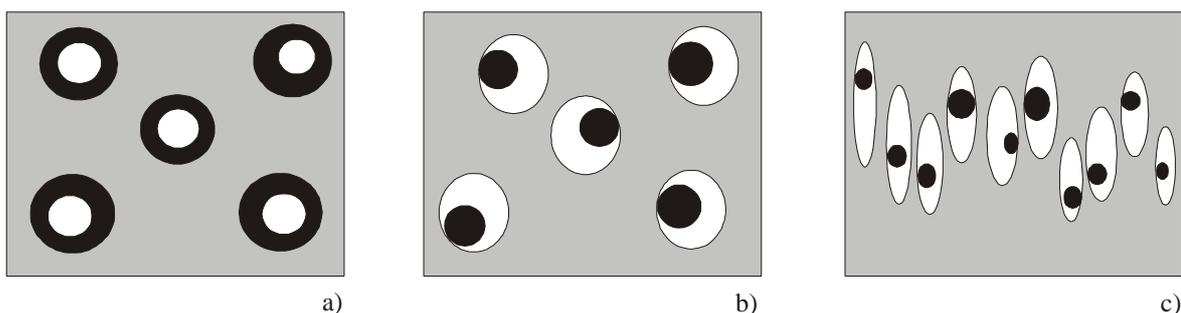


Bild 3: Schematische Darstellung verschiedener Lochbildungsprozesse bei Matrix-Teilchen-Morphologie: a) Voiding, b) Debonding, c) Croiding (weiß: Hohlraum, schwarz: Elastomerphase, grau: Matrixwerkstoff)

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

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

2.2.2.2.1 Morphologische Einflussgrößen auf die Mikrodeformationsmechanismen in mehrphasigen Blends

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

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

Modifikatorvolumenanteil

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

Teilchengröße und -verteilung

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

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

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

Teilchenabstand

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

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

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

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

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

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

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

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

Verhältnis Teilchenabstand/Teilchengröße

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

Modifikatorart und innere Struktur der Modifikatorteilchen

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

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

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

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

Matrix-Teilchen-Haftung und Struktur der Grenzschicht

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

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

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

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

Vernetzungsgrad der Phasen

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

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

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

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

Syntheseart und Verarbeitungsbedingungen

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

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

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

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

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

Thermische Vorgeschichte und Umgebungsbedingungen

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

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

Beanspruchungsart und Prüfkörpergeometrie

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

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

Temperatur

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

Deformationsrate

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

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

2.2.3 Spröd-Zäh-Übergänge

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

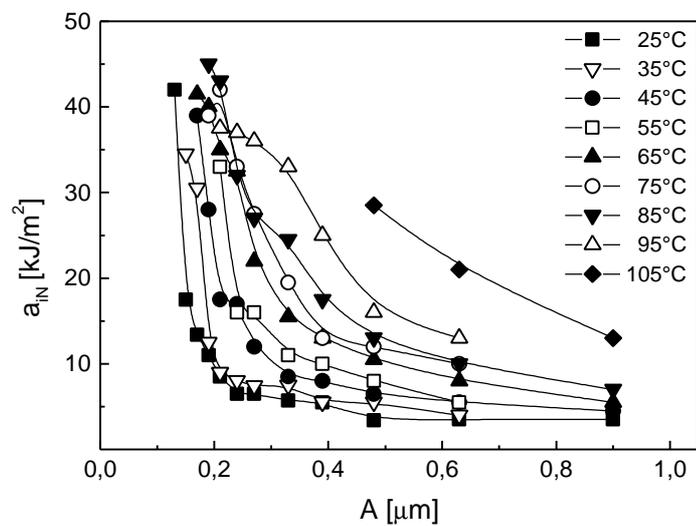
Jiang et al. untersuchten in [83] den Einfluss der Izod-Kerbschlagzähigkeit von Teilchenabstand und Temperatur bei konstanter Teilchengröße von PP/EPDM-Blends (siehe Bild 4 a). Mit abnehmendem Teilchenabstand nehmen die Zähigkeitskennwerte für die einzelnen Prüftemperaturen zu. Diese Zähigkeitserhöhung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

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

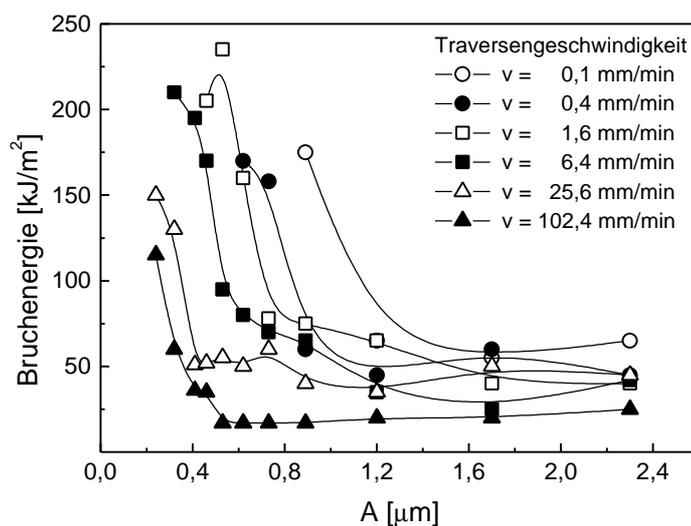
In [63] wurden die Izod-Kerbschlagzähigkeit von PA6/EPDMgMAN-Blends für verschiedene Modifikatorvolumenkonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt (siehe Anhang Bild A 1 a). Mit zunehmender Temperatur nehmen die Zähigkeitskennwerte der einzelnen Konzentrationen nichtlinear zu. Der Einfluss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

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

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



a)



b)

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

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

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

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

2.3 Die Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens von Kunststoffen mit Hilfe bruchmechanischer Methoden

2.3.1 Bruchmechanische Konzepte zur Zähigkeitsbeschreibung

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

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

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

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

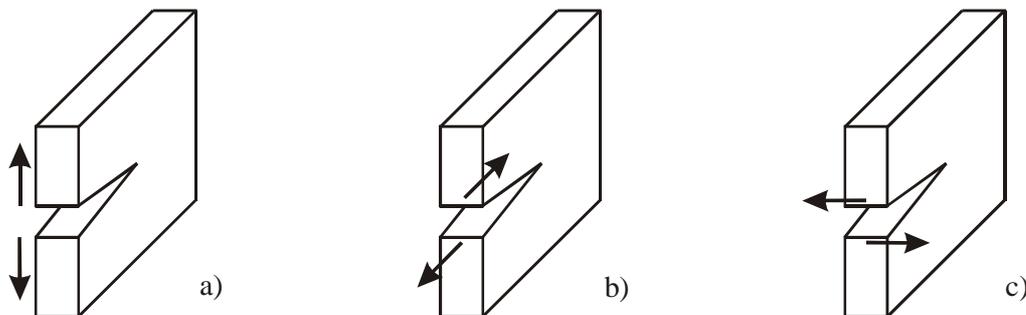


Bild 5: Rissöffnungsmoden: a) Mode I (einfache Rissöffnung), b) Mode II (ebener Schub), c) Mode III (nicht ebener Schub) [125]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

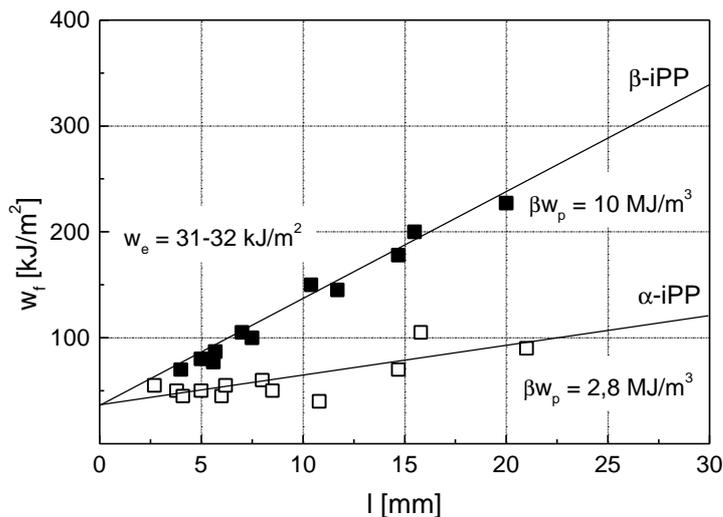


Bild 6: Spezifische Brucharbeit in Abhängigkeit von der Ligamentlänge für α - und β -nukleiertes isotaktisches Polypropylen [146]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.3.2 Anwendung approximativer Methoden zur Bestimmung des Werkstoffwiderstandes gegenüber instabiler Rissausbreitung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

für die Anpassung mit einer Wurzelfunktion

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

bzw.

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

für die Anpassung nach einem Potenzgesetz

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

und

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

für einen linearen Zusammenhang zwischen J-Integral und stabiler Rissverlängerung

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

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

2.3.3 Zeitabhängigkeit bruchmechanischer Kennwerte

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

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

mit

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

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

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

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

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

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

2.3.4 Rissinitiierungsverhalten

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3 Experimentelles

3.1 Werkstoffe

Die experimentellen Untersuchungen zur Bestimmung des Zähigkeitsverhaltens erfolgten an elastomermodifizierten Polypropylenwerkstoffen. Diese Elastomermodifizierung kann auf zwei Wegen erfolgen. Zum Einen durch Mischen oberhalb der Schmelztemperatur nachdem Matrix und Elastomerphase separat synthetisiert wurden. Die andere Variante ist die Copolymerisation in einem 2-Stufen-Prozess in einer Reaktorkaskade, wobei im ersten Reaktor der Matrixwerkstoff und im 2. Schritt die Elastomerphase synthetisiert wird.

Bei den untersuchten Blends handelt es sich um ein Polypropylen/EPR-Blend und um ein Propylen-Ethylen-Copolymer/EPR-Blend. Um den Einfluss der Elastomerphase über einen sehr weiten Bereich untersuchen zu können, wurden beide Blends in Mischungsreihen von 100 M.-% PP bzw. Copolymer bis hin zu 15 M.-% PP (bzw. Copolymer) und 85 M.-% EPR auf einem Doppelschneckenextruder hergestellt.

Das Polypropylen (KS 101) ist ein kommerzielles Produkt der Borealis GmbH in Linz (Österreich) mit einem mittleren Molekulargewicht von 350 kg/mol und einer Charpy-Kerbschlagzähigkeit von 3 kJ/m² (ermittelt nach [119]). Das Propylen-Ethylen-Copolymer (KFC 2004) ist ebenfalls ein kommerzielles Produkt der Borealis GmbH, ein statistisches Copolymer mit 4 Mol.-% Ethylen, das direkt in der Polypropylenkette eingebaut ist. Diese geringe Menge Ethylen wirkt als Störgröße, so dass die Kristallisation teilweise behindert wird. Gleichzeitig soll eine Annäherung im molekularen Design von Matrixwerkstoff und Elastomerphase zur verbesserten Phasenbindung und zur Erhöhung des Eigenschaftsniveaus dienen. Infolge des Ethylens wird der Kristallinitätsgrad verringert, der Anteil amorpher Bestandteile wird erhöht, was zur Erhöhung der Zähigkeit führen soll. Laut Herstellerangaben beträgt die Kerbschlagzähigkeit 4,8 kJ/m². Der EPR ist ein unvernetzter Kautschuk (Exxelor VM 42), ein kommerzielles Masterbatch, bestehend aus 65 M.-% amorphem EPR und 35 M.-% teilkristallinem Polyethylen (Tabelle 1).

In zwei weiteren Untersuchungsreihen wurde an Modellsystemen des heterophasischen Copolymeren RAHECO der Borealis GmbH gezielt der Einfluss eines Morphologieparameters bei konstanthalten der anderen Parameter untersucht. Es wurde zwei Verdünnungsreihen hergestellt, indem dem jeweiligen Endprodukt RAHECO ein statistisches Propylen-Ethylen-Copolymer mit der RAHECO-Matrix vergleichbaren Eigenschaften in verschiedenen Anteilen zugemischt wurde. So entstanden Mischungsreihen mit abgestuften Teilchenabständen. Die Matrix dieser ternären Polymersysteme ist in beiden Fällen ein statistisches Propylen-Ethylen-Copolymer, einmal mit 4 Mol.-% Ethylen und zum anderen mit 8 Mol.-% Ethylen in der Polypropylenkette. Der unterschiedliche Ethylenanteil bewirkt einen Unterschied in der Phasenverträglichkeit zwischen Matrix und Elastomerphase, was sich in Teilchengröße und Struktur der Teilchen und damit auch in den Eigenschaften auswirkt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Übersicht über die untersuchten Werkstoffreihen

	Werkstoffbezeichnung	Zugabe	Mol.-% Ethylen in Matrix	Blend / Copo	Werkstoffreihe
B 1	PP/EPR-Blend	EPR	0	Blend	Mischungsreihe
B 2	Copo/EPR-Blend	EPR	4	Blend	Mischungsreihe
R 4	RAHECO (4 Mol.-%)	Matrix	4	Copolymer	Verdünnungsreihe
R 8	RAHECO (8 Mol.-%)	Matrix	8	Copolymer	Verdünnungsreihe

In Anlehnung an die ISO 179 [119] werden vorzugsweise 3-Punkt-Biege-Prüfkörper mit den Abmessungen Dicke $B = 4$ mm, Breite $W = 10$ mm und Länge $L = 80$ mm verwendet, die im Spritzgussverfahren hergestellt wurden.

3.2 Grundcharakterisierung

3.2.1 Quantitative Morphologieanalyse

Zur Ermittlung von Teilchengröße und -abstand und deren Verteilung wurden die Prüfkörper senkrecht zur Einspritzrichtung allseitig mit Hilfe einer Rasierklinge gekerbt, in flüssigem Stickstoff gekühlt und anschließend bei hoher Geschwindigkeit spröde gebrochen. Da Matrix und Teilchen keine vollständige Phasenbindung aufweisen, konnten im Rasterelektronenmikroskop JSM 6300 der Firma Jeol die Matrix und die Teilchen auf der mit Gold besputterten Sprödbbruchfläche unterschieden werden. Mit Hilfe des Bildauswertesystems Analysis[®] wurden Teilchengröße und Teilchenabstand (als Oberflächenabstand oder auch als interparticle distance bezeichnet) von mindestens 500 Teilchen pro Mischung ausgemessen, um eine ausreichende statistische Sicherheit zu erhalten.

Die quantitative Morphologieanalyse ließ sich an dem RAHECO-Verdünnungsreihen komplett, an den Blends nur bis zu einem Kautschukanteil von 30 M.-% anwenden, für höhere Kautschukanteile (40 M.-% und mehr) konnte Kautschuk und Matrix auf der Sprödbbruchfläche nicht mehr getrennt betrachtet werden.

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an Dünnschnitten, die mit Hilfe von OsO_4 kontrastiert wurden, zeigen, dass ab 40 M.-% EPR die Matrix-Teilchen-Morphologie in eine kokontinuierliche Phasenmorphologie übergeht. Diese Untersuchungen zeigen weiterhin, dass der Kautschuk in allen Fällen kein rein amorpher Kautschuk ist. Es sind für alle Werkstoffe kristalline Bereiche, die dem Polyethylen zuzuordnen sind, im Inneren der Kautschukphase zu finden. In Tabelle 2 sind die Teilchengrößen und -abstände für die analysierbaren Werkstoffe zusammengefasst.

Tabelle 2: Zusammensetzung und Strukturparameter der untersuchten Mischungsreihen

Werkstoff- bezeichnung	Zusammensetzung (M.-%)	mittlerer Teilchen- durchmesser (μm)	mittlerer Teilchen- abstand (μm)
B 1/2	85 / 15	0,97	5,24
B 1/3	70 / 30	0,56	2,25
B 2/2	85 / 15	0,75	5,28
B 2/3	70 / 30	0,43	1,53
R 4/1	100 / 0	0,90	1,20
R 4/2	90 / 10	0,74	1,30
R 4/3	80 / 20	0,73	1,40
R 4/4	65 / 35	0,80	1,45
R 4/5	50 / 50	0,66	2,00
R 4/6	35 / 65	0,65	2,90
R 4/7	20 / 80	0,54	4,00
R 4/8	10 / 90	0,54	4,70
R 8/1	100 / 0	0,47	0,36
R 8/2	90 / 10	0,50	0,39
R 8/3	80 / 20	0,48	0,40
R 8/4	65 / 35	0,45	0,54
R 8/5	50 / 50	0,46	0,57
R 8/6	35 / 65	0,49	1,00
R 8/7	20 / 80	0,46	1,50
R 8/8	10 / 90	0,47	2,20

In der 2. Spalte der Tabelle 2 (Zusammensetzung) ist als erste Größe der prozentuale Anteil der Hauptkomponente aufgelistet, als zweite Größe die Komponente, die zugemischt wurde. Die vollständigen Mischungsreihen enthält Tabelle 3 im Abschnitt 3.2.5 Kerbschlagbiegeversuch, in der die mechanischen und thermischen Kenngrößen, die der Grundcharakterisierung der einzelnen Werkstoffe dienen, zusammengefasst sind.

In Bild 7 ist die Morphologie verschiedener Mischungen der PP/EPR-Blends anhand von TEM-Bildern dargestellt.

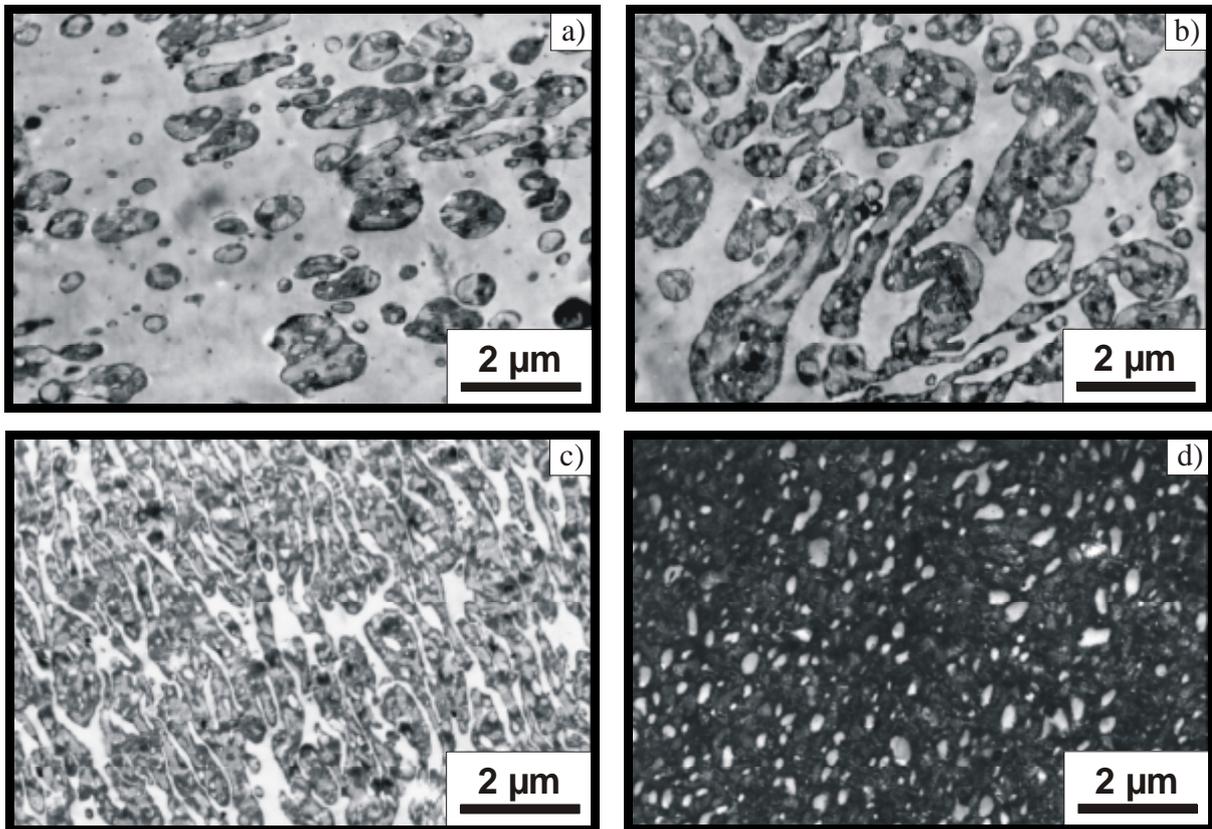


Bild 7: TEM-Aufnahmen der PP/EPR-Blends: a) B 1/3 (30 M.-% EPR), b) B 1/5 (50 M.-% EPR), c) B 1/7 (70 M.-% EPR), d) B 1/8 (85 M.-% EPR)

Im Bild 7 a ist eine Matrix-Teilchen-Struktur zu erkennen. Der amorphe Kautschuk wird durch das Kontrastierungsmittel am stärksten angegriffen und erscheint deshalb in den TEM-Aufnahmen dunkel. Im Inneren der EPR-Partikel sind teilkristalline PE-Sequenzen zu finden, die weniger stark kontrastiert wurden und damit in den TEM-Aufnahmen heller erscheinen. Bild 7 b und c zeigen zwei Mischungen mit kokontinuierlicher Phasenmorphologie, wobei die Mischung B 1/7, die 30 M.-% PP und 70 M.-% EPR enthält (Bild 7 c), wesentlich feiner dispergiert ist. In der Mischung B 1/8 (15 M.-% PP und 85 M.-% EPR) ist ein Phasenwechsel zu beobachten, hier bildet der Kautschuk die Matrix, in der das Polypropylen als Teilchen verteilt ist (Bild 7 d). In der Mischungsreihe B 1 sind folgende Morphologien enthalten:

- reines Polypropylen,
- Matrix-Teilchen-Struktur (PP-Matrix, EPR-Teilchen),
- kokontinuierliche Struktur,
- Matrix-Teilchen-Struktur (EPR-Matrix, PP-Teilchen).

In der Mischungsreihe B 2 (Blend mit Propylen-Ethylen-Copolymer-Matrix) konnte eine ähnliche Abhängigkeit der Morphologie von der Blendzusammensetzung beobachtet werden.

3.2.2 Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)

Werden Kunststoffe mechanisch beansprucht, verhalten sie sich infolge der makromolekularen Struktur viskoelastisch. Das heißt, neben elastischen Deformationen treten auch zeitabhängige viskose Deformationen auf. Bei dynamischer Beanspruchung führt das zu einer Dämpfung, die sich in der Phasenverschiebung δ zwischen zeitabhängiger Spannung und Deformation widerspiegelt. Infolge der zeitlichen Verschiebung tritt der Modul in komplexer Form auf. Der Realteil des komplexen Schubmoduls G^* wird als Speichermodul G' und der Imaginärteil als Verlustmodul G'' bezeichnet. Der Tangens der Phasenverschiebung δ entspricht dem Quotienten von Verlustmodul und Speichermodul und wird als mechanischer Verlustfaktor d bezeichnet. Der mechanische Verlustfaktor ist ein Maß für die molekulare Beweglichkeit.

$$d = \tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Gl. 21}$$

Der Modul viskoelastischer Materialien ist abhängig von den molekularen Relaxationsmechanismen, die wiederum eine starke Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit aufweisen. Bei hoher Geschwindigkeit und/oder bei niedrigen Temperaturen sind die Relaxationsmechanismen eingefroren, der Speichermodul ist verhältnismäßig hoch. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Kettenbeweglichkeit zu, der Speichermodul sinkt allmählich. Bei weiterer Temperaturerhöhung tritt bei Erreichen des Glasübergangsbereiches der nichtkristallinen unvernnetzten Komponente ein starker Abfall des Speichermoduls auf. Im Glasübergangsbereich erhöht sich die Kettenbeweglichkeit der amorphen Phase, es ist ein Übergang vom starren glasartigen energieelastischen Zustand in den kautschukartigen entropieelastischen Zustand und anschließend in den Schmelzzustand zu beobachten. Das Hauptrelaxationsgebiet im Glasübergangsbereich zeigt sich als Peak, wenn Verlustmodul bzw. Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen werden.

Sind in mehrphasigen Polymersystemen die Komponenten nicht miteinander mischbar, erscheinen die Relaxationsgebiete der einzelnen Komponenten getrennt. Bei mischbaren Polymersystemen tritt nur ein Relaxationsgebiet entsprechend der Mischungsregel auf.

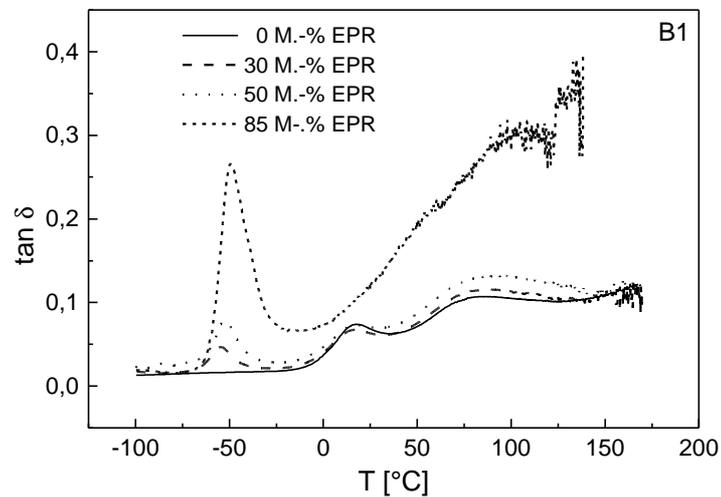
Die dynamisch mechanische Analyse der Blendsysteme erfolgte in der Arbeitsgruppe Kunststofftechnik (Leiter Prof. Radusch) an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Torsionsschwingversuch bei einer Frequenz von 1 Hz am Torsion Rheometer System der Firma Rheometric Scientific. Die Heizrate betrug 2 K/min, der Temperaturbereich erstreckte sich von -100 °C bis 170 °C. Die DMA der RAHECO-Systeme wurde unter identischen Versuchsbedingungen beim Hersteller durchgeführt. Sowohl bei den Blendsystemen als auch bei den RAHECOs konnten jeweils 2 α -Relaxationsgebiete bestimmt werden, die den Glasübergangsbereichen von EPR und von Polypropylen bzw. Propylen-Ethylen-Copolymeren zugeordnet werden können. In Bild 8 sind für ausgewählte Zusammensetzungen der Mischungsreihen der Blends die Abhängigkeit des Verlustfaktors $\tan \delta$ von der Temperatur dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass für alle untersuchten Stoffsysteme die Lage der Peakmaxima des PP bzw. des Propylen-Copolymers und die Peakbreite nahezu unbeeinflusst vom Mischungsverhältnis sind, das heißt, die Glasübergangstemperaturen von PP bzw. vom Copolymer bleiben innerhalb der Mischungsreihe konstant. Unterschiede können in der konzentrationsabhängigen Peakintensität der einzelnen Blends einer Mischungsreihe beobachtet werden. Die Glasübergangstemperatur der Elastomerphase verschiebt sich mit ansteigendem EPR-Anteil geringfügig zu höheren Werten. Der gleiche Effekt wurde von Tomova an PA/EPR-Blends beobachtet und durch ein verarbeitungsbedingtes Auftreten mechanischer Zugspannungen im Kautschuk begründet. Die infolge der Zugspannungen auftretende Vergrößerung des freien Volumens führt zu einer Erhöhung der Beweglichkeit der Elastormoleküle [186].

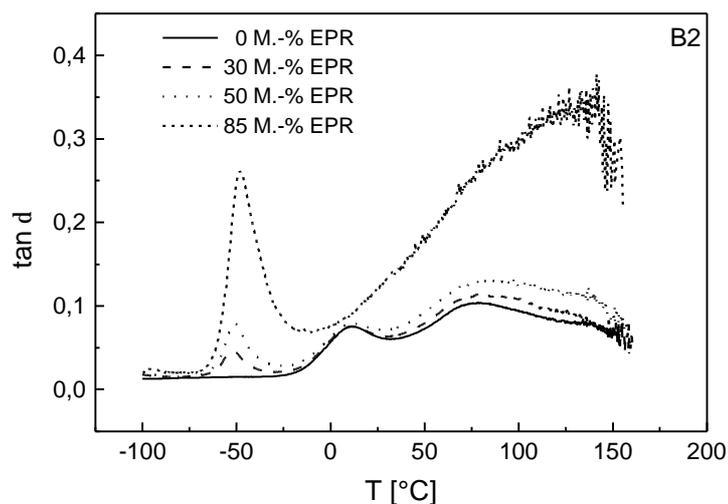
Weiterhin kann anhand dieser Kurven gezeigt werden, dass eine Zunahme des Ethylenanteils in der Matrix zu einem Einsetzen der erhöhten Molekülbeweglichkeit bei geringeren Tempe-

raturen und damit zu einer Verschiebung der Glasübergangstemperatur zu niedrigeren Werten führt (Vergleich von Bild 8 a und Bild 8 b). Für die Elastomerphase konnte für beide Blendsysteme eine geringfügige Erhöhung der Glasübergangstemperatur mit zunehmendem EPR-Anteil beobachtet werden.

Die aus den Verlustfaktor-Temperatur-Kurven ermittelten Glasübergangstemperaturen sind in Tabelle 3 im Abschnitt 3.2.5 aufgelistet.



a)



b)

Bild 8: Verlustfaktor $\tan \delta$ als Funktion der Temperatur für ausgewählte Zusammensetzungen der Blends a) Blend B 1 (PP- Matrix), b) Blend B 2 (Copolymer-Matrix)

3.2.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) dient der Bestimmung von Übergangstemperaturen, wie der Kristallitschmelztemperatur und der Kristallisationstemperatur und von Enthalpien. In einem linear aufheizbaren Ofen befinden sich zwei Aluminiumpfännchen, wobei eins eine Probe der zu analysierenden Substanz enthält. Im anderen Pfännchen befindet sich eine Vergleichssubstanz, die im zu untersuchenden Temperaturbereich bzw. im Messbereich keine Umwandlungen zeigt (z.B. Luft). An den Pfännchen befinden sich entgegengesetzt geschaltete Thermoelemente, so dass beim Aufheizen keine Thermospannung auftritt, solange beide Proben die gleiche Temperatur aufweisen. Findet eine Umwandlung statt, wird entweder Wärme verbraucht (endothermer Vorgang, z.B. Schmelzen) bzw. freigesetzt (exothermer Vorgang, z.B. Kristallisation). Es tritt eine Thermospannung auf, die registriert wird und Aus-

sagen über Reaktionstemperatur T , -wärme ΔH und -ablauf liefert [187]. Glasübergänge erscheinen als Stufe in der Wärmestrom-Temperatur-Darstellung, Schmelz- und Kristallisationsvorgänge als Peak. Die Fläche, die zwischen Schmelzpeak und Basislinie eingeschlossen ist, ist die Schmelzwärme, aus der der Kristallinitätsgrad teilkristalliner Polymere bestimmt werden kann, wenn die Schmelzenthalpie eines 100% kristallinen Polymeren bekannt ist. Die DSC-Untersuchungen wurden an einem Gerätesystem DSC 820 der Firma Mettler Toledo in der Arbeitsgruppe Kunststofftechnik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg nach DIN EN ISO 11 357-1 [188] durchgeführt. Dazu wurden Proben aus dem Zentrum der spritzgegossenen 3-Punkt-Biege-Prüfkörper entnommen und in einem Temperaturbereich von -100 °C bis 200 °C mit einer Heizrate von 10 K/min und einer Kühlrate von 20 K/min untersucht.

Die Umwandlungstemperaturen und -enthalpien im ersten Heizlauf sind durch die thermische Vorgeschichte der Probe (z.B. Herstellung, Verarbeitung, Konditionierung, Lagerung) bestimmt. Mit dem Schmelzen (Überschreiten von T_m) wird die thermische Vorgeschichte gelöscht. Der Kühllauf dient der Bestimmung der Kristallisationseigenschaften und der Herstellung einer einheitlichen thermischen Vorgeschichte innerhalb einer Probenserie. Im zweiten Heizlauf werden die thermischen Eigenschaften des Materials charakterisiert, die durch den Kühllauf eingestellt wurden.

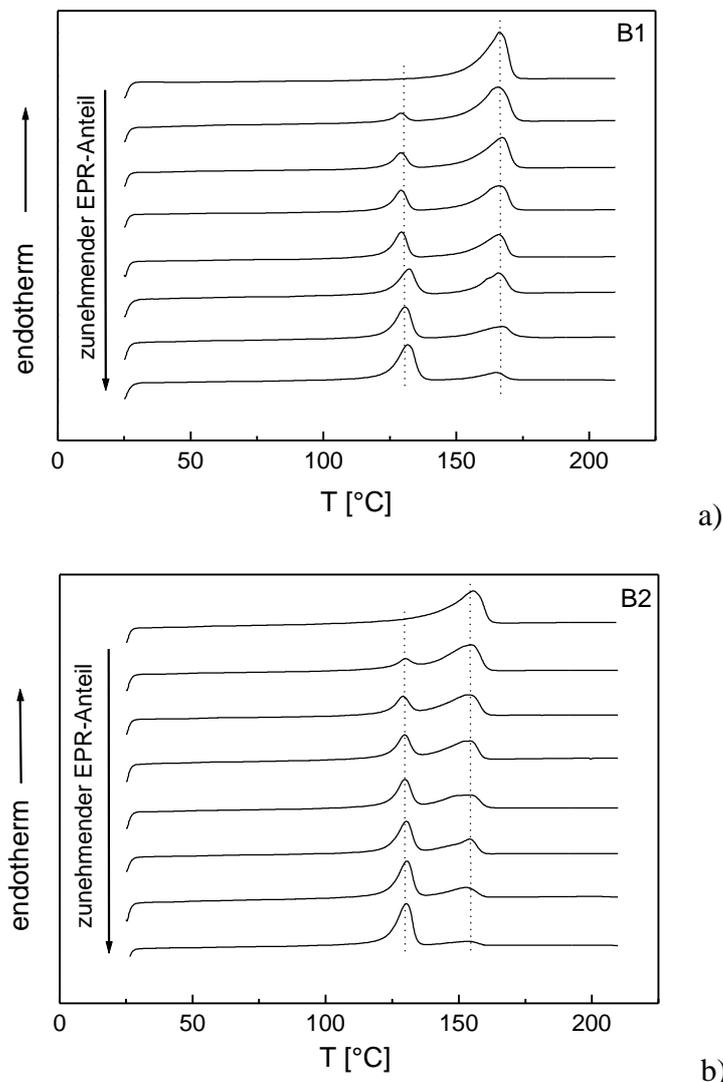


Bild 9: DSC-Kurven der Blendsysteme im ersten Heizlauf, a) Blend B 1 (PP-Matrix), b) Blend B 2 (Copolymer-Matrix)

Im Bild 9 ist die DSC-Kurve des ersten Heizlaufs für die Blendsysteme dargestellt. Zur anschaulichen Gestaltung wurden die einzelnen Kurven verschoben.

Während das erste Peakmaximum, das der Schmelztemperatur des Polyethylens im EPR-Masterbatch zuzuordnen ist, für beide Blendsysteme in Temperatur und Peakbreite identisch ist, ist für die Copolymermatrix (Bild 9 b) eine deutlich niedrigere Schmelztemperatur zu beobachten. Die Peakbreite ist größer, was auf eine höhere Uneinheitlichkeit der Kristallite schließen lässt. Die Schmelztemperaturen sind in beiden Mischungsreihen unabhängig von der Blendzusammensetzung konstant (Tabelle 3).

3.2.4 Biegeversuch

Die Kennwerte aus dem Biegeversuch werden zur Grundcharakterisierung herangezogen, da die Biegebeanspruchung eine der in der Praxis am häufigsten auftretenden Beanspruchungsarten ist. Die Kennwerte Biege-Elastizitätsmodul E_f und Normbiegespannung σ_{fc} wurden im 3-Punkt-Biegeversuch nach der Norm DIN EN ISO 178 [189] bei Raumtemperatur ermittelt und sind in Tabelle 3 enthalten. Die Biegespannung berechnet sich aus dem Quotienten des Biegemoments M_B und des Widerstandsmoments W der Querschnittsfläche des Prüfkörpers. Die Normbiegespannung wird bei einer Durchbiegung ermittelt, die dem 1,5fachen der Probendicke entspricht. Bei einer Stützweite von 64 mm wird eine Randfaserdehnung von 3,5 % am 3-Punkt-Biege-Prüfkörper erreicht. Die Normbiegespannung dient bei Biegeversuchen als Kennwert, da die Gleichungen zur Berechnung der Biegespannung linear-elastisches Materialverhalten voraussetzen und in diesem Bereich eine lineare Spannungsverteilung über den gesamten Prüfkörperquerschnitt ermittelt werden kann.

3.2.5 Kerbschlagbiegeversuch

Die Kerbschlagzähigkeit nach Charpy (ISO 179 [119]) wurde beim Hersteller zur ersten Beurteilung des Zähigkeitsverhaltens der Werkstoffe bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurden 3-Punkt-Biege-Prüfkörper einseitig mit einem 2 mm tiefen V-Kerb versehen. Der Radius im Kerbgrund betrug 0,1 mm. Die Prüfung erfolgt mit Hilfe eines Pendelschlagwerkes in 3-Punkt-Biegeanordnung, wobei der Pendelhammer auf die der Kerbe entgegengesetzte Schmalseite des Prüfkörpers auftritt. Bestimmt wird die zur Zerstörung des Prüfkörpers aufzubringende Schlagarbeit A_K , die auf den kleinsten Ausgangsquerschnitt des Prüfkörpers normiert wird.

$$a_{cN} = \frac{A_K}{B(W - a)} \quad \text{Gl. 22}$$

Die zur Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit verwendete Schlagarbeit ist eine integrale Größe, die keine Rückschlüsse zum Kraft- und Verformungsverhalten des Werkstoffes bei schlagartiger Beanspruchung zulässt. Durch Instrumentierung des Kerbschlagbiegeversuches ist es möglich, Kraft, Zeit und Durchbiegung als Messwerte elektronisch zu erfassen, was die Aussagefähigkeit dieses Versuches beträchtlich erhöht. Der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch wird im Abschnitt 3.4.1 näher beschrieben.

In Tabelle 3 sind die Messergebnisse, die der Grundcharakterisierung der einzelnen Werkstoffe dienen, zusammengefasst.

Tabelle 3: Mechanische und thermische Kenngrößen zur Grundcharakterisierung der untersuchten Mischungsreihen (B 1, B 2, R 4, R 8)

Werkstoff- nummer	Zusammen- setzung (M.-%)	DMA		DSC		Biegeversuch		KSZ (23°C) a_{cN} (kJ/m ²)
		T _g (EPR) (°C)	T _g (PP) (°C)	T _m (PP) (°C)	H _m (J/g)	E _f (MPa)	σ _{fc} (MPa)	
B 1/1	100 / 0	-	17,2	164	109,2	1299	32,5	3,0
B 1/2	85 / 15	-56,1	17,8	164	68,2	1028	26,8	7,9
B 1/3	70 / 30	-54,5	17,0	162	54,5	810	20,6	44,6
B 1/4	60 / 40	-53,7	18,5	162	46,6	656	16,3	64,5
B 1/5	50 / 50	-52,6	18,8	161	38,5	487	11,9	67,6
B 1/6	40 / 60	-51,8	17,7	163	30,6	364	8,7	65,3
B 1/7	30 / 70	-50,2	18,4	164	20,9	248	5,8	55,2
B 1/8	15 / 85	-50,8	-	162	15,2	100	2,6	9,2
B 2/1	100 / 0	-	11,4	151	43,5	1009	27,1	4,8
B 2/2	85 / 15	-52,1	12,1	151	35,9	863	22,7	9,0
B 2/3	70 / 30	-52,2	11,4	150	28,8	684	17,5	43,6
B 2/4	60 / 40	-51,5	12,2	149	23,0	555	13,9	63,8
B 2/5	50 / 50	-50,8	12,6	149	19,1	434	10,7	65,9
B 2/6	40 / 60	-50,2	12,8	150	15,0	321	7,9	63,2
B 2/7	30 / 70	-49,7	12,6	149	11,2	224	5,7	53,5
B 2/8	15 / 85	-48,5	-	152	4,9	87	2,6	o.B.
R 4/1	100 / 0	-51,4	0,6	156	61	586	15,3	19,5
R 4/2	90 / 10	-52,0	2,9	155	63	589	15,4	16,3
R 4/3	80 / 20	-51,7	2,7	155	64	641	16,8	14,7
R 4/4	65 / 35	-52,8	2,9	154	68	686	18,2	11,4
R 4/5	50 / 50	-52,2	1,9	154	71	745	19,7	9,8
R 4/6	35 / 65	-53,8	0,5	153	75	798	21,3	8,1
R 4/7	20 / 80	-54,3	0,4	153	76	861	23,0	6,6
R 4/8	10 / 90	-52,2	0,8	152	76	899	24,2	6,3
R 4/9	0 / 100	-	-1,4	153	86	1009	27,1	4,8
R 8/1	100 / 0	-47,1	-4,8	141	55,8	329	8,9	69,0
R 8/2	90 / 10	-46,8	-4,5	142	55,2	363	9,9	70,6
R 8/3	80 / 20	-47,6	-3,7	141	58,3	401	10,8	70,3
R 8/4	65 / 35	-49,9	-4,0	141	59,8	459	12,5	68,4
R 8/5	50 / 50	-51,3	-3,3	142	68,3	514	14,1	54,6
R 8/6	35 / 65	-51,8	-5,7	141	66,9	583	16,0	16,6
R 8/7	20 / 80	-54,4	-5,9	141	73,3	652	17,8	11,4
R 8/8	10 / 90	-55,0	-4,7	140	79,5	679	19,1	9,4
R 8/9	0 / 100	-	-0,4	140	83,2	730	21,9	7,6

3.3 Untersuchung des mechanischen Verhaltens der Polypropylenblends unter Zugbelastung in Abhängigkeit von der Temperatur

Der Zugversuch ist ein quasistatisches Prüfverfahren, bei dem die Belastung langsam stetig steigend bis zum Bruch des Prüfkörpers erfolgt. Die Zugbeanspruchung ist eine uniaxiale Beanspruchung in Probenlängsrichtung. Als Prüfkörper werden vorzugsweise Vielzweckprüfkörper vom Typ 1A (Schulterstäbe) nach DIN EN ISO 3167 [190] verwendet, um eine ausrei-

chende Klemmbarkeit in der Einspannvorrichtung gewährleisten zu können und gleichzeitig einen homogenen einachsigen Spannungszustand in einiger Entfernung von der Einspannung zu erhalten. Beim Zugversuch wird der Prüfkörper definiert auseinandergezogen. Die dafür aufzubringende Kraft und die Prüfkörperverlängerung wird als Kraft-Verlängerungs-Diagramm registriert. Die Kraft wird auf den Ausgangsquerschnitt des Prüfkörpers A_0 und die Verlängerung auf die Ausgangslänge l_0 normiert. Daraus ergeben sich die Spannung σ (Gl. 23) und die Dehnung ε (Gl. 24), und das dem Kraft-Verlängerungs-Diagramm identische Spannungs-Dehnungs-Diagramm.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad \text{Gl. 23}$$

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100\% = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 24}$$

Aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm werden die einzelnen Werkstoffkennwerte ermittelt. Der Elastizitätsmodul wird im Zugversuch im Bereich linear-elastischen Materialverhaltens nach Norm DIN EN ISO 527 [191] zwischen 0,05 % und 0,25 % Dehnung als Sekantenmodul bestimmt. Er beschreibt das Verhältnis der Spannungszunahme $\Delta\sigma$ zu der Dehnungszunahme $\Delta\varepsilon$.

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{0,25\% - 0,05\%} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{0,002} \quad \text{Gl. 25}$$

Das erste Maximum in der Spannungs-Dehnungs-Kurve ist die Streckspannung σ_Y . In diesem Bereich treten bereits erste irreversible Schädigungen im Inneren des Werkstoffes auf. Kann keine ausgeprägte Streckspannung ermittelt werden, wird bei vorher festgelegten x % Dehnung eine Spannung σ_x bestimmt, wobei x kleiner sein muss als die Dehnung, bei der die Maximalspannung auftritt.

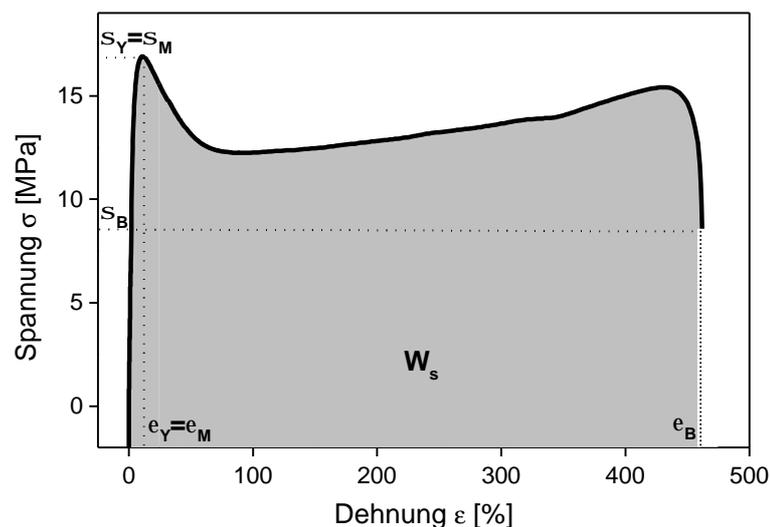


Bild 10: Typisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm für elastomermodifiziertes Polypropylen (B 1/4, 60 M.-% PP und 40 M.-% EPR, $T = 20$ °C) mit den dazugehörigen Kennwerten

Das absolute Maximum im Spannungs-Dehnungs-Diagramm wird als Zugfestigkeit σ_M ermittelt. Der Punkt im Spannungs-Dehnungs-Diagramm, an dem der Bruch des Prüfkörpers einsetzt, liefert die Bruchspannung σ_B und die Reißdehnung ε_B . Die Fläche unter der Span-

nungs-Dehnungs-Kurve wird als Formänderungsarbeit W_s bezeichnet. Bruchdehnung und Formänderungsarbeit werden in der Literatur häufig fälschlich als Zähigkeitskennwerte bezeichnet. Im Bild 10 sind die einzelnen Kennwerte exemplarisch in einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm des Blends B 1/4 dargestellt.

Die Kennwerte aus dem Zugversuch sind abhängig von den Prüfbedingungen, insbesondere von Beanspruchungsgeschwindigkeit und Temperatur. Um den Einfluss der Temperatur und der Werkstoffzusammensetzung auf das Materialverhalten unter Zugbeanspruchung zu ermitteln, wurden an den Blendsystemen die Zugversuche an einer Universalprüfmaschine Instron 4507 bei verschiedenen Temperaturen ($T = -60\text{ °C}$, -20 °C , 0 °C , 20 °C und 60 °C) durchgeführt. Diese Prüfmaschine ist mit einer Klimakammer ausgestattet, die den Prüfkörper einschließlich Probenhalterung umschließt. Die niedrigen Temperaturen werden realisiert, indem flüssiger Stickstoff über ein Magnetventil gesteuert in die Klimakammer eingebracht wird, die hohen Temperaturen werden mit Hilfe von Heizwendeln erzeugt. Um eine konstante Prüfkörpertemperatur zu gewährleisten, wurden die Prüfkörper mindestens 30 Minuten vor Versuchsbeginn der Testtemperatur ausgesetzt. Die Zugversuche erfolgten in Anlehnung an Norm DIN EN ISO 527 [191] an jeweils 5 Prüfkörpern pro Temperatur und Zusammensetzung.

3.4 Bruchmechanische Zähigkeitscharakterisierung

3.4.1 Der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch

Der zur Ermittlung der bruchmechanischen Kennwerte verwendete instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch stellt die erweiterte Form des konventionellen Kerbschlagbiegeversuches in Charpy-Anordnung dar [192]. In Bild 11 ist der Aufbau des verwendeten Messplatzes skizziert.

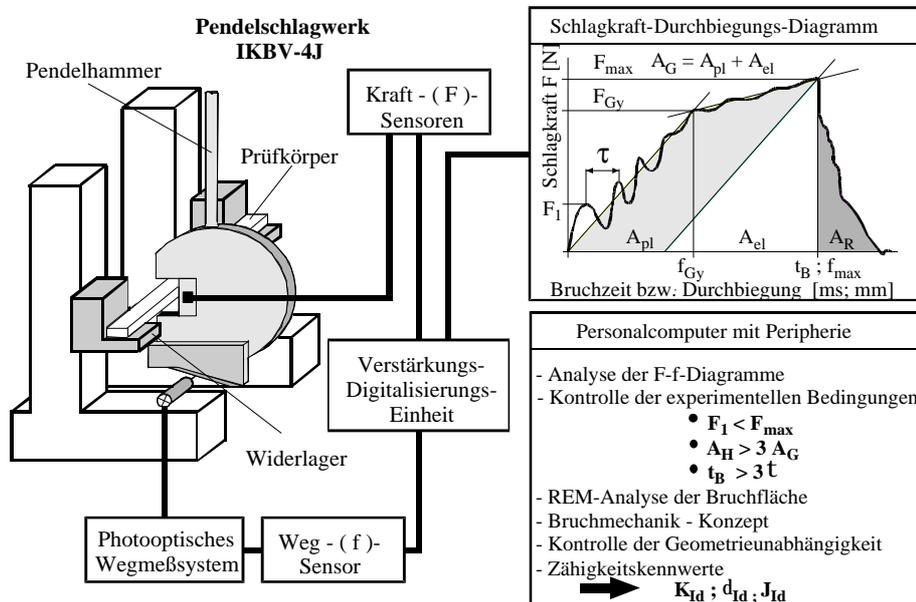


Bild 11: Schema der Prüfanordnung zur instrumentierten Kerbschlagbiegeprüfung [193]

Es werden 3-Punkt-Biege-Prüfkörper mit Hilfe eines Pendelschlagwerks mit 4 J Arbeitsinhalt bei maximaler Fallhöhe beansprucht. Die Kraft, die Zeit und die Durchbiegung werden als Messgrößen elektronisch registriert. Das Kraftsignal wird über Halbleiterdehnmessstreifen, die an der Hammerfinne in einer Wheatstone'schen Brückenschaltung angeordnet sind, aufgezeichnet. Dieses Signal wird anschließend über einen mit integrierten Operationsverstärkern bestückten Kraftverstärker verstärkt. Das Messsystem ermöglicht die Aufzeichnung von

Kraft-Zeit-, Kraft-Durchbiegungs- und Energie-Zeit-Diagrammen. Aus dem Kraft-Zeit-Diagramm kann unter Berücksichtigung des 2. Newton'schen Axioms durch zweifache Integration die Durchbiegung des Prüfkörpers als Funktion der Zeit indirekt ermittelt werden. Eine direkte Wegmessung erfolgt durch die messtechnische Erfassung der Verschiebung einer am Pendelhammer befestigten Blende im Strahlengang einer fotooptischen Wegmesseinrichtung. Dieses Signal wird durch einen Kompensationsmessverstärker verstärkt. Ein Speicheroszilloskop, über das die Messwerte direkt in die nachgeordnete Aufzeichnungs- und Auswerteeinheit (PC mit Peripherie) geleitet werden, dient als Analog-Digital-Wandler und gleichzeitig zur Sichtkontrolle während des Versuches. Zur Auswertung werden die charakteristischen Messgrößen F_{\max} , F_{gy} , f_{\max} und f_{gy} herangezogen. Als Prüfkörper für die Bestimmung der bruchmechanischen Kenngrößen werden einseitig gekerbte Biegeprüfkörper (Single-Edge-Notched Bend (SENB)-Prüfkörper) mit den Abmessungen Breite $B = 4$ mm, Dicke $W = 10$ mm und Länge $L = 80$ mm verwendet. Die Kerbeinbringung erfolgt mit Hilfe einer Metallklinge. Die grafische Darstellung der Kraft-Zeit- und der Kraft-Durchbiegungs-Kurven bildet die Grundlage der Auswertung und der Bestimmung von Werkstoffkenngrößen zur Zähigkeitsbewertung unter Berücksichtigung bruchmechanischer Konzepte. Um den Einfluss der Temperatur auf die bruchmechanischen Kennwerte zu ermitteln, wurden die Untersuchungen in einem Temperaturbereich von $T = -100$ °C bis $+80$ °C durchgeführt. Die Prüfkörpertemperatur erfolgte in einer Temperierkammer, in der Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur mittels flüssigem Stickstoff und höhere Temperaturen mittels Wasser, dessen Temperatur durch einen Thermostat gesteuert wird, realisiert werden. Die Temperierkammer ist doppelwandig konstruiert, so dass die Prüfkörper, die sich im Kammerinneren befinden, keinen direkten Kontakt zu Kühl- bzw. Heizmedium haben. Ausgehend von einem Widerstandsthermometer und einem Temperaturregler wird über ein Magnetventil die Stickstoffzufuhr zur Temperierkammer geregelt. Da in dem Stickstoffbehälter der flüssige Stickstoff verdampft, wird ein Druckpolster aufgebaut, das der Weiterleitung des Stickstoffes dient. Das Widerstandsthermometer befindet sich in der Temperierkammer in unmittelbarer Nähe der Prüfkörper, so dass der Temperierfehler sehr gering gehalten werden kann. Die Untersuchungen wurden bei einer Prüfgeschwindigkeit von $v_H = 1,5$ m/s (Fallwinkel des Pendelhammers: 60°) und einer Stützweite von $s = 40$ mm durchgeführt. Die Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramme, die an den zähmodifizierten Polypropylenwerkstoffen im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch für verschiedene Temperaturen aufgenommen wurden, lassen sich, wie in Bild 12 dargestellt, in drei typische Diagrammformen einteilen. Diagrammform des Typs I ist gekennzeichnet durch linear-elastisches Werkstoffverhalten bis zum Kraftmaximum; Typ II beschreibt elastisch-plastisches Werkstoffverhalten. Beide Diagrammformen weisen eine Instabilität im Kraftmaximum, gekennzeichnet durch einen Steilabfall der Kraft und ein instabiles Risswachstum, auf. Der dritte Typ ist charakteristisch für elastisch-plastisch stabiles Risswachstum. Dieser Typ weist nach Erreichen des Kraftmaximums einen langsamen Kraftabfall verbunden mit einer hohen Rissverzögerungsenergie A_R auf. Die gesamte Verformungsenergie A_G bis zum Kraftmaximum lässt sich in einen elastischen Anteil A_{el} und einen plastischen Anteil A_{pl} aufspalten. Die zur Berechnung der bruchmechanischen Kennwerte notwendigen Größen F_{\max} , F_{gy} , f_{\max} und f_{gy} werden an den Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen bestimmt, wobei der Schnittpunkt von F_{gy} und f_{gy} im Diagramm den Übergang vom elastischen zum elastisch-plastischen Werkstoffverhalten darstellt. Die Größe f_{\max} ist die Durchbiegung an dem Punkt, an dem in Diagrammen des Typs I und II die Instabilität im Kurvenverlauf beobachtet werden kann. Für Diagramme des Typs III ist f_{\max} die Durchbiegung am Punkt des Kraftmaximums F_{\max} . Diese Diagrammform erfordert die Bestimmung von Risswiderstandskurven, an denen die Kennwerte zur Beschreibung der stabilen Rissinitiierung und Rissausbreitung ermittelt werden. Für Werkstoffe, die unter den gewählten Prüfbedingungen Diagramme des Typs III liefern, ist es notwendig, Instabilitätskennwerte unter Verwendung alternativer Methoden zu bestimmen.

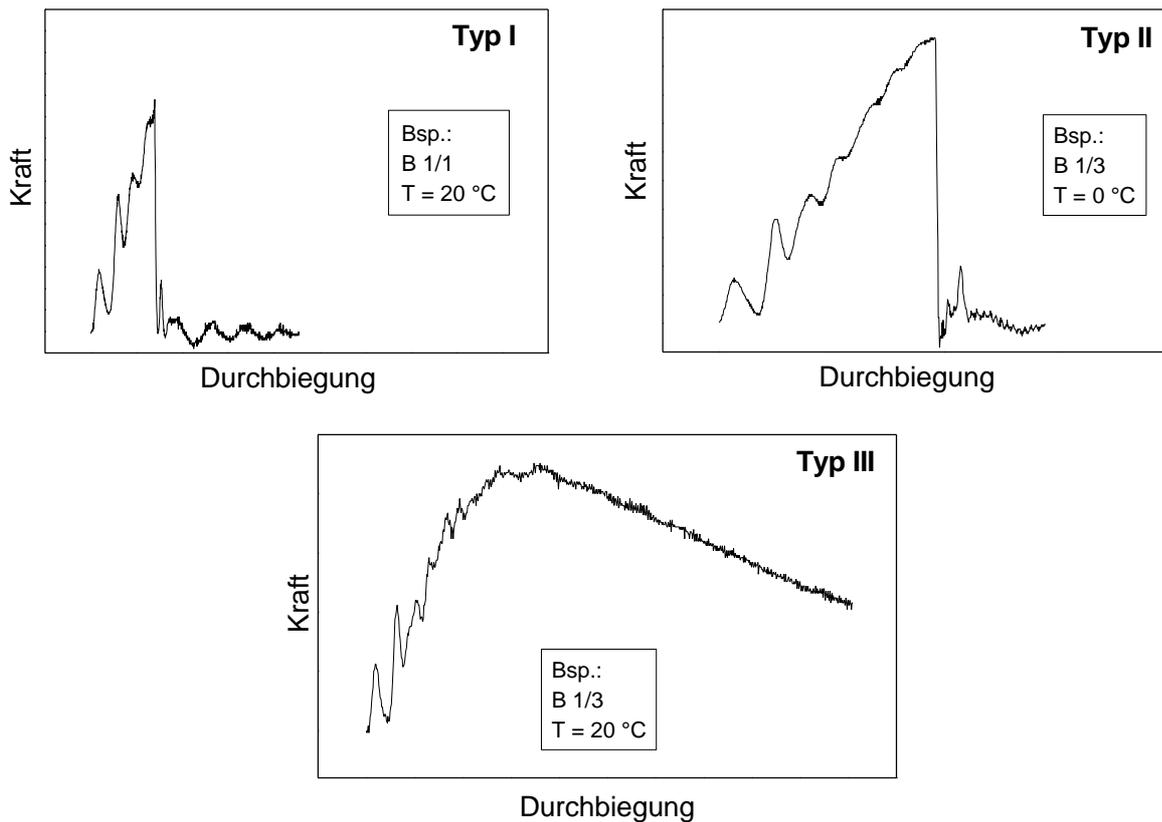


Bild 12: Einteilung typischer Diagrammformen der Kraft-Durchbiegungs-Diagramme, aufgenommen an zähmodifizierten Polypropylenwerkstoffen

Da die Form der F-f-Kurven auch von der Prüfkörpergeometrie abhängig ist, stellen die einzelnen Diagrammtypen nur eine qualitative Beschreibung der mechanischen Werkstoffeigenschaften dar.

3.4.2 Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung

Die Ermittlung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung erfolgt im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch an den Werkstoffen, die unter den gewählten Prüfbedingungen durch eine Instabilität im Kraftmaximum des Kraft-Durchbiegungs-Diagramms gekennzeichnet sind (Diagrammformen des Typs I und II im Bild 12).

Zur Bestimmung der bruchmechanischen Kennwerte ist die Kenntnis der mechanischen Kenngrößen Elastizitätsmodul und Streckgrenze erforderlich. Da beide Kennwerte sehr stark vom Werkstoff, von der Beanspruchungsart, -geschwindigkeit und -temperatur abhängig sind, ist es notwendig, diese Größen im instrumentierten Biegeversuch an ungekerbten Biegeprüfkörpern für die interessierenden Temperaturen zu bestimmen. Dabei wird jeweils der lineare Teil des Kraft-Durchbiegungs-Diagrammes berücksichtigt (siehe Bild 13). Nach der Bestimmung von Kraft F_{gy} und Durchbiegung f_{gy} werden σ_d (Gl. 26) und E_d (Gl. 27) berechnet.

$$\sigma_d = \frac{3F_{gy}s}{2BW^2} \quad \text{Gl. 26}$$

$$E_d = \frac{F_{gy}s^3}{4BW^3f_{gy}} \quad \text{Gl. 27}$$

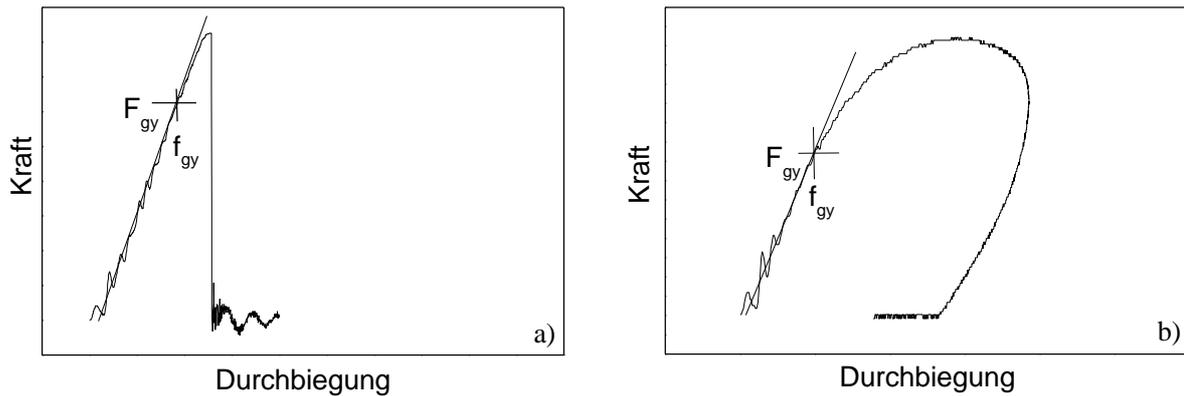


Bild 13: Kraft-Durchbiegungs-Diagramme ermittelt im instrumentierten Schlagbiegeversuch a) mit Prüfkörperbruch (Bsp.: B 1/1, T = -20 °C), b) ohne Prüfkörperbruch (Bsp.: B 1/3, T = 20 °C)

Zur Durchführung der bruchmechanischen Experimente wurden die Prüfkörper an der Schmalseite mit einer Metallklinge 2 mm tief gekerbt ($a/W = 0,2$), indem die Klinge mit geringer Vorschubgeschwindigkeit in den Werkstoff gepresst wird. Obwohl die Kerbeinbringungsrichtungsvorrichtung mit einer Mikrometerschraube versehen ist und so ein relativ genaues Arbeiten gewährleistet werden kann, ist infolge der Nachgiebigkeit der Kerbvorrichtung der manuelle Einfluss beim Erzeugen der Risslänge nicht zu vernachlässigen, so dass die Ausgangsrisslänge jedes einzelnen Prüfkörpers im Mikroskop ausgemessen und bei der Auswertung der Versuche mit berücksichtigt werden muss.

Die experimentelle Bestimmung der bruchmechanischen Zähigkeitskennwerte erfolgt nach der in [193] beschriebenen Prozedur. Die Auswertung der Diagramme vom Typ I in Bild 12 erfolgt nach dem Konzept der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM-Konzept), bei einem geringen plastischen Anteil mit Hilfe des LEBM-Konzeptes mit Kleinbereichsfließen. Als Kenngröße wird die Bruchzähigkeit K_{Qd} ermittelt.

$$K_{Qd} = \frac{F_{\max} s}{BW^{3/2}} f\left(\frac{a_{\text{eff}}}{W}\right) \quad \text{mit} \quad a_{\text{eff}} = a_0 + a_{BS} \quad \text{Gl. 28}$$

Für die Diagramme des Typs II in Bild 12 werden die Konzepte der Fließbruchmechanik, wie das J-Integral- oder das C(T)OD-Konzept zur Bestimmung bruchmechanischer Kennwerte verwendet.

Beim J-Integral-Konzept erfolgt die Beschreibung des Bruchvorganges unter energetischen Gesichtspunkten, d.h. es wird das Spannungs- und Verschiebungsfeld an der Rissspitze durch ein wegunabhängiges Linienintegral beschrieben. Dieses Linienintegral verläuft im elastisch deformierten Bereich und umschließt den plastisch deformierten Bereich vor der Rissspitze. Eine energetische Interpretation des J-Integrals ergibt sich als Änderung der potenziellen Energie in Abhängigkeit von der Risslänge.

$$J = -\frac{1}{B} \frac{dA_G}{da} \quad \text{Gl. 29}$$

Diese energetische Beschreibung des J-Integrals ermöglicht die experimentelle Bestimmung der J-Integral-Werte unter Verwendung von Näherungsgleichungen. Die Methode nach Sumpter und Turner [194] hat sich für Kunststoffe zur Ermittlung von J-Integral-Werten als Widerstand gegen instabile Rissausbreitung als besonders geeignet erwiesen. Diese Methode beinhaltet die Aufspaltung der Gesamtenergie A_G in einen elastischen und einen plastischen Anteil und berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$J_{Qd}^{ST} = \eta_{el} \frac{A_{el}}{B(W - a_0)} + \eta_{pl} \frac{A_{pl}}{B(W - a_0)} \frac{W - a_{eff}}{W - a_0} \quad \text{Gl. 30}$$

mit der elastischen Korrekturfunktion

$$\eta_{el} = \frac{2F_{gy} s^2 (W - a_0)}{f_{gy} E_d B W^3} f^2 \left(\frac{a_0}{W} \right) (1 - \nu^2) \quad \text{Gl. 31}$$

und der plastischen Korrekturfunktion

$$\eta_{pl} = 2 - \frac{\left(1 - \frac{a_0}{W} \right) \left(0,892 - 4,476 \frac{a_0}{W} \right)}{1,125 + 0,892 \frac{a_0}{W} - 2,238 \left(\frac{a_0}{W} \right)^2} \quad \text{Gl. 32}$$

Die Rissverlängerung, die während des Versuches auftritt, wird durch die Einführung einer effektiven Risslänge a_{eff} berücksichtigt. Diese effektive Risslänge ist die Summe der Ausgangsrisslänge a_0 und der Größe des stabilen Rissfortschritts, des Bruchspiegels a_{BS} , der auf der Bruchfläche lichtmikroskopisch ausgemessen werden kann. Die endliche Prüfkörpergeometrie wird durch die Geometriefunktion $f(a_0/W)$ berücksichtigt. Der J-Integral-Kennwert ist ein Parameter, der vom linear-elastischen Bruchverhalten bis zum stabilen Risswachstum Gültigkeit besitzt, d.h. der gesamte Zähigkeitsbereich kann mit Hilfe dieses einem Parameters beschrieben werden.

Die kritische Rissöffnung ist der verformungsdeterminierte Belastungsparameter, der nach dem Crack-(Tip)-Opening-Displacement- (C(T)OD-) Konzept bestimmt wird. Dieses Konzept beruht auf der Annahme, dass bei duktilem Werkstoffverhalten der Bruchvorgang von der plastischen Verformung vor der Risspitze kontrolliert wird. Die Kenngröße ist die Aufweitung an der Risspitze, die Rissöffnung δ_d , die auf der Grundlage des Türangelmodells bestimmt werden kann

$$\delta_d = \frac{1}{n} (W - a_0) \frac{4f_{max}}{s} \quad \text{Gl. 33}$$

Der Rotationsfaktor n ist von der Belastung abhängig und strebt mit zunehmender Belastung einem Grenzwert zu, da sich der Rotationspunkt (Schnittpunkt der verlängerten Rissflanken) mit zunehmender Öffnung der Rissflanken auf die Risspitze zu bewegt. Beim Einsetzen stationären Risswachstums wird davon ausgegangen, dass der Grenzwert des Rotationsfaktors erreicht ist. Im Moment des Bruches wurde in [195] der Rotationsfaktor $n = 4$ ermittelt. Dieser Rotationsfaktor n wurde zur Bestimmung der Rissöffnung eingesetzt. Das erweiterte Türangelmodell [195] geht von der Annahme aus, dass sich die experimentell gemessene Prüfkörperdurchbiegung f_{max} aus dem Biegeanteil f_B und dem Kerbanteil f_k (dieser Anteil wird durch kerbnahe Deformationen hervorgerufen) zusammensetzt:

$$f_{max} = f_B + f_k \quad \text{Gl. 34}$$

mit

$$f_B = \frac{F_{max} s^3}{4B W^3 E_d} \quad \text{Gl. 35}$$

Mit Hilfe des Kerbanteils der Prüfkörperdurchbiegung f_k kann der Kerbanteil der Rissöffnung δ_{dk} bestimmt werden:

$$\delta_{dk} = \frac{1}{n} (W - a_0) \frac{4f_k}{s} \quad . \quad \text{Gl. 36}$$

Die Auswertung der Diagramme erfolgt mit Hilfe der Software "Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch". Es werden die Kräfte F_{\max} und F_{gy} , sowie die Durchbiegungen f_{\max} und f_{gy} und auch die Schlagarbeit (sowohl A_G als auch A_R) für jeden Prüfkörper grafisch ermittelt. Nach der Eingabe der Prüfkörpergeometrie, der Ausgangsrisslänge a_0 und des Bruchspiegels a_{BS} , der Streckgrenze σ_d und des Elastizitätsmoduls E_d werden die im Programm unter "Hauptkennwerte" zusammengefassten Zähigkeitskennwerte berechnet.

Die Kontrolle der experimentellen Bedingungen erfolgt anhand der in Bild 11 aufgeführten Kriterien.

Zur Ermittlung geometrieunabhängiger bruchmechanischer Werkstoffkennwerte ist die Einhaltung des ebenen Dehnungszustandes (EDZ) in einem großen Bereich des Prüfkörpers eine Voraussetzung. Dazu müssen für die Geometrie Größen Prüfkörperdicke B , Kerbtiefe a und Ligamentlänge $(W - a_0)$ notwendige Mindestmaße eingehalten werden, um die in Tabelle 4 aufgeführten Geometriekriterien zu erfüllen.

Die Geometriefaktoren β , ε und ξ sind von den Beanspruchungsbedingungen abhängige Werkstoffkonstanten. Wenn die Geometriefaktoren doppeltlogarithmisch in Abhängigkeit der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte aufgetragen werden, führt das zu den in den Gleichungen Gl. 38, Gl. 40 und Gl. 42 von Grellmann und Seidler in [94,193,196-199] vorgeschlagenen empirisch ermittelten Geometriefunktionen.

Tabelle 4: Geometriekriterien der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte

bruchmechanischer Kennwert	Geometriekriterium	Gl.	empirisch ermittelter funktioneller Zusammenhang	Gl.
K_{Id}	$B; a_0; (W - a_0) \geq \beta \left(\frac{K_{Qd}}{\sigma_d} \right)^2$	Gl. 37	$\beta = 3466 \cdot K_{Id}^{-1,73}$	Gl. 38
J_{Id}	$B; a_0; (W - a_0) \geq \varepsilon \frac{J_{Qd}}{\sigma_d}$	Gl. 39	$\varepsilon = 224 \cdot J_{Id}^{-0,94}$	Gl. 40
$\delta_{Id}; \delta_{Idk}$	$B; a_0; (W - a_0) \geq \xi \delta_{Qd}; \xi \delta_{Qdk}$	Gl. 41	$\xi = 3,6 \cdot \delta_{Idk}^{-0,83}$	Gl. 42

3.4.3 Ermittlung von Risswiderstandskurven unter schlagartiger Beanspruchung und Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte als Widerstand gegen Rissinitiierung und stabile Rissausbreitung

Die Risswiderstandskurven der Fließbruchmechanik stellen die Änderung eines Belastungsparameters in Abhängigkeit von der stabilen Rissverlängerung dar.

Die Untersuchungen zur Ermittlung von Risswiderstandskurven unter schlagartiger Beanspruchung erfolgen im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch mittels der Stopp-Block-Technik. Das Ziel dieser Methode ist es, bei konstanter Hammergeschwindigkeit und -energie an gekerbten Prüfkörpern mit konstanter Ausgangsrisslänge a_0 unterschiedlich lange stabile Anrisse Δa zu erzeugen. Dazu wird mit einem in Bild 14 skizzierten Durchbiegungsbegren-

zungselement (Stopp-Block) gearbeitet, das den Hammer nach Erreichen einer definierten Prüfkörperdurchbiegung auffängt.

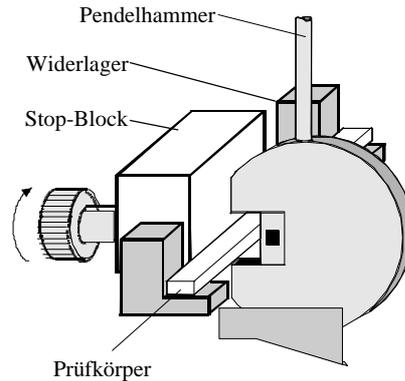


Bild 14: Stopp-Block-Vorrichtung zur Erzeugung definierter Prüfkörperdurchbiegungen

Es wurde in Mehrprobentechnik gearbeitet, das heißt jeder Prüfkörper wurde nur einem Belastungsregime mit definiert unterschiedlichen Durchbiegungen unterworfen. Bei diesen Versuchen werden die Prüfkörper nicht vollständig durchtrennt. Die vollständige Trennung erfolgt spröde bei hoher Geschwindigkeit, nachdem die Prüfkörper in flüssigem Stickstoff gekühlt wurden. Anschließend kann die lichtmikroskopische Bestimmung der Ausgangsrisslänge a_0 und der Rissverlängerung Δa durchgeführt werden. Die Ausgangsrisslänge beträgt 4,5 mm, das heißt, die Untersuchungen werden an Prüfkörpern mit einem a_0/W -Verhältnis von 0,45 durchgeführt.

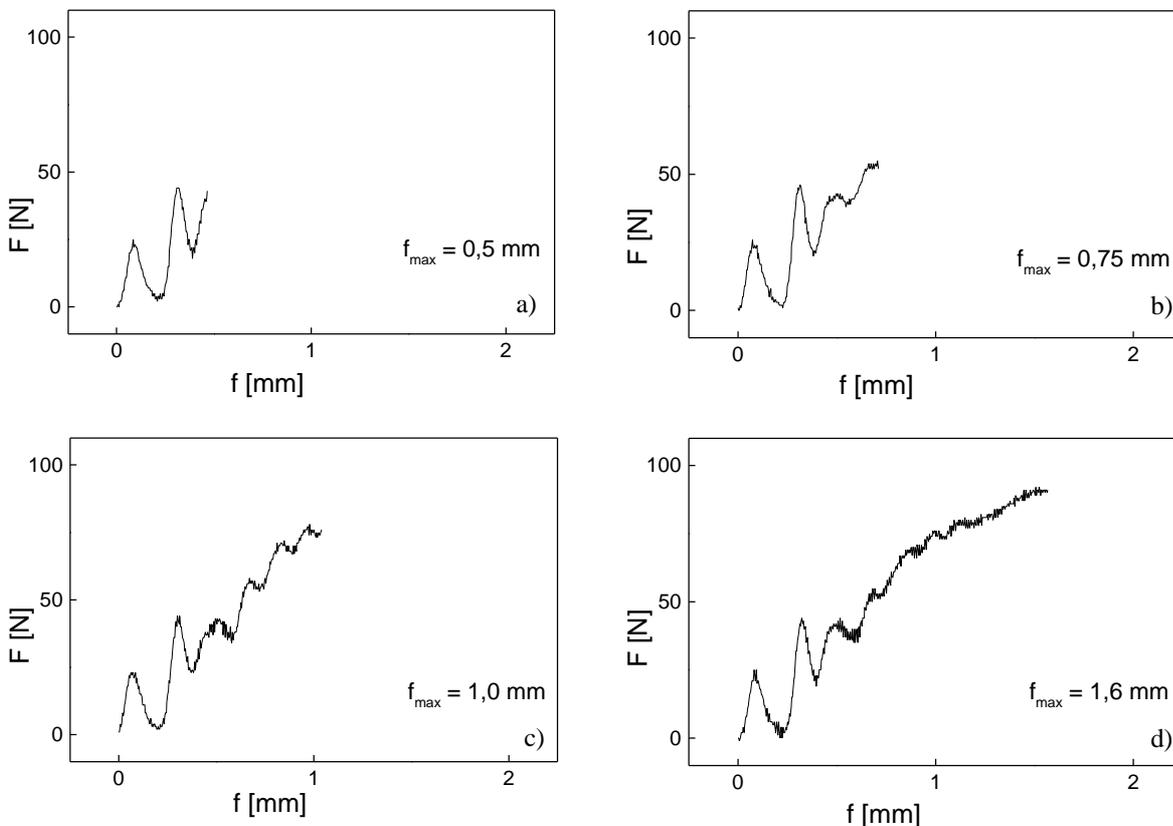


Bild 15: Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramme nach Erreichen definierter Durchbiegungen für einen Werkstoff bei einer konstanten Temperatur (Beispiel: B 1/3, PP/EPR-Blend mit 30 M.-% EPR, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Zur Erzeugung dieser Kerben wird zunächst ein Fräserb (V-Kerb) mit einem Radius im Kerbgrund von 0,25 mm mit Hilfe eines Hobels der Firma Ceast ca. 3 mm in den Prüfkörper eingebracht. Im Kerbgrund wird ein 1,5 mm langer Rasierklingenkerb mit einer Metallklinge erzeugt. Auch hier ist es notwendig, die Ausgangsrisslänge jedes einzelnen Prüfkörpers im Mikroskop auszumessen und bei der Auswertung der Versuche mit zu berücksichtigen.

Die experimentelle Bestimmung von Risswiderstandskurven erfolgt nach der in [193] beschriebenen Prozedur. Zunächst wird ein Prüfkörper ohne Durchbiegungsbegrenzungselement schlagartig beansprucht und die Kraft, Zeit und Durchbiegung registriert. Dieser Versuch dient der Ermittlung der Prüfkörperdurchbiegung f_{\max} , die bei maximaler Kraft F_{\max} auftritt und die maximal zulässige Durchbiegung darstellt. Anschließend werden an 16 bis 20 Prüfkörpern unterschiedliche Durchbiegungen erzeugt und Kraft-Durchbiegungs-Diagramme aufgezeichnet (siehe Bild 15). Die Rissverlängerung Δa wird lichtmikroskopisch ausgemessen und stellt den Mittelwert von neun über den Prüfkörper verteilten lokalen Rissverlängerungen dar. Dieser hohe messtechnische Aufwand ist notwendig, da unter den gegebenen Prüfbedingungen die stabile Rissverlängerung infolge der unterschiedlichen Spannungszustände an der Oberfläche und im Inneren des Prüfkörpers keinen ebenen sondern eher einen halbmondförmigen Verlauf hat.

Die Auswertung der Diagramme erfolgt mit Hilfe der Software "Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch". Es werden die Kräfte F_{\max} und F_{gy} , sowie die Durchbiegungen f_{\max} und f_{gy} und auch die zum jeweiligen Einstellen der stabilen Rissverlängerung notwendigen Energie für jeden Prüfkörper grafisch ermittelt. Nach der Eingabe der Prüfkörpergeometrie, der Ausgangsrisslänge a_0 und der stabilen Rissverlängerung Δa , der Streckgrenze σ_d und des Elastizitätsmoduls E_d werden die im Programm unter "R-Kurven-Integrale" zusammengefassten Zähigkeitskennwerte berechnet.

Die experimentelle Bestimmung der J-Integral-Werte als Belastungsparameter der Risswiderstandskurve erfolgt unter Verwendung der Näherungsgleichung nach Sumpter und Turner, die sich folgendermaßen berechnen lässt:

$$J_d = \eta_{el} \frac{A_{el}}{B(W - a_0)} + \eta_{pl} \frac{A_{pl}}{B(W - a_0)} \left\{ 1 - \frac{(0,75\eta_{el} - 1)\Delta a}{W - a_0} \right\} \quad \text{Gl. 43}$$

mit

$$\eta_{el} = 0,5 + 5,5 \left(\frac{a_0}{W} \right) - 5 \left(\frac{a_0}{W} \right)^2 \quad \text{Gl. 44}$$

Die Bestimmung von η_{pl} erfolgt nach Gl. 32.

Die Ermittlung der Rissöffnungsverschiebungen δ_d bzw. δ_{dk} als Lastparameter der Risswiderstandskurve erfolgt nach den Gleichungen Gl. 33 und Gl. 36.

Die Risswiderstandskurve wird konstruiert, indem der Lastparameter über der jeweiligen stabilen Rissverlängerung aufgetragen wird. Sie besteht aus dem Rissabstumpfungsbereich (beschrieben durch die Rissabstumpfungsgerade bzw. blunting line) und der Rissausbreitungskurve, die den Widerstand gegenüber stabiler Rissausbreitung kennzeichnet. Werden Risswiderstandskurven am Diagrammtyp II (vgl. Bild 12) aufgenommen, kann der Übergang von stabiler zu instabiler Rissausbreitung (Instabilitätspunkt) ermittelt werden.

Werden die J-Integral-Werte als Lastparameter zur Bestimmung der Risswiderstandskurve (J_R -Kurve) bestimmt, können energetische Aussagen zum Werkstoffverhalten getroffen werden. Die Konstruktion der Risswiderstandskurve mit den verformungsdeterminierten Parametern δ_d und δ_{dk} ist zusätzlich zur J_R -Kurve dann sinnvoll, wenn Kraft- und Verformungskomponente des Bruchprozesses in Abhängigkeit von physikalischen Größen ein unterschiedliches Verhalten aufweisen.

Zur Auswertung der Risswiderstandskurven von Kunststoffen existiert gegenwärtig noch kein gültiger Standard, aber ein Testprotokoll, das innerhalb der ESIS TC4 Gruppe "Polymers and Composites" entwickelt wurde. Die Auswertung der Risswiderstandskurven erfolgte nach der in [193] beschriebenen Prozedur, die in Anlehnung an das ESIS TC 4 Testprotokoll "A testing protocol for conducting J-crack growth resistance curve tests on plastics" [200] erstellt wurde. Aus der Risswiderstandskurve werden die bruchmechanischen Kennwerte, wie in Bild 16 dargestellt ermittelt. Der Werkstoffkennwert, der die Rissinitiierung, d.h. den Beginn der stabilen Rissverlängerung, beschreibt, wird als technischer Rissinitiierungskennwert $J_{0,2}$ bzw. $\delta_{0,2}$ (Belastungsparameter bei 0,2 mm stabiler Rissverlängerung) angegeben. Die eigentliche Rissinitiierung an Kunststoffen beginnt in einem früheren Stadium des Rissprozesses. Als Kennwert dient hier die experimentell wesentlich aufwändiger zu bestimmende physikalische Rissinitiierung (J_i bzw. δ_i), die nach maximaler Abstumpfung der Risspitze einsetzt, d.h. bei der Rissverlängerung, die gleich der Stretchzonenweite SZW ist.

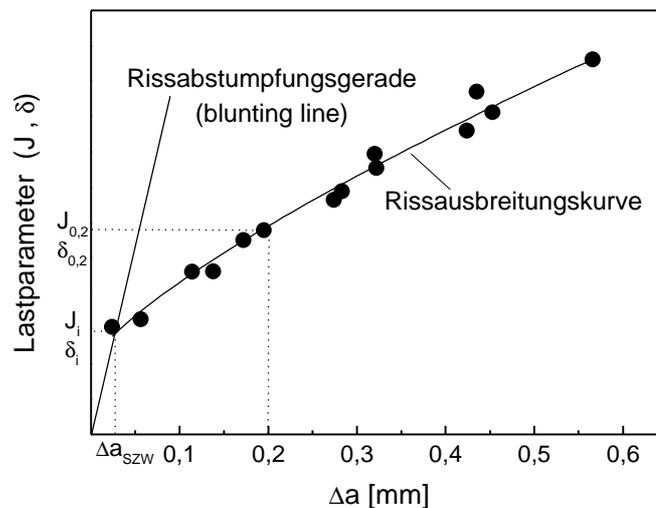


Bild 16: Beispiel für eine Risswiderstandskurve und die an dieser Kurve bestimmten bruchmechanischen Werkstoffkennwerte

Die Ermittlung der bruchmechanischen Kennwerte als Widerstand gegen stabile Rissinitiierung und -ausbreitung erfolgt in Anlehnung an die ESIS TC4. Die Gültigkeit der so ermittelten Kennwerte ist nach [193,200] gegeben, wenn nachfolgende Gültigkeitskriterien erfüllt sind, die gewährleisten sollen, dass ein J- bzw. δ -kontrolliertes Risswachstum vorliegt und die Risswiderstandskurve eine von der Prüfkörpergeometrie unabhängige Werkstoffeigenschaft repräsentiert.

1. minimale Rissverlängerung $\Delta a_{\min} = 0,05$ mm
2. Regression der Wertepaare erfolgt mit einer Potenzfunktion

$$J(\Delta a) = C_1 \cdot \Delta a^{C_2} \quad \text{und} \quad \text{Gl. 45}$$

$$\delta(\Delta a) = C_3 \cdot \Delta a^{C_4} \quad \text{Gl. 46}$$

3. Gültigkeitsgrenze für den J-Integralwert (der kleinere Wert)

$$J_{\max} = \frac{(W - a_0) \cdot \sigma_d}{20} \quad \text{bzw.} \quad J_{\max} = \frac{B \cdot \sigma_d}{20} \quad \text{Gl. 47}$$

4. analog dazu die Gültigkeitsgrenze für die δ - Δa -Kurve

$$\delta_{\max} = \frac{(W - a_0)}{50} \quad \text{bzw.} \quad \delta_{\max} = \frac{B}{50} \quad \text{Gl. 48}$$

5. der J-Rissinitiierungswert muss das Dickenkriterium des J-Integral-Konzeptes erfüllen

$$B; a_0; (W - a_0) > \frac{\varepsilon \cdot J_{0,2}}{\sigma_d} \quad \text{Gl. 49}$$

6. analog dazu muss der δ -Rissinitiierungswert das Dickenkriterium des COD-Konzeptes erfüllen

$$B; a_0; (W - a_0) > \xi \cdot \delta_{0,2} \quad \text{Gl. 50}$$

7. die Überprüfung des Anstieges der Risswiderstandskurve beim maximalen experimentell ermittelten Wert Δa_{exp} wurde unter Verwendung der Potenzregressionsfunktion durchgeführt

$$\omega = \frac{W - a_0}{J} \cdot \frac{dJ}{d(\Delta a)} \Big|_{J_{\max} \text{ bzw. } G} \geq 10. \quad \text{Gl. 51}$$

Ein Kriterium zur Einschränkung des maximal zulässigen Betrages an stabilem Risswachstum Δa_{\max} ist dann notwendig, wenn das stabile Risswachstum während des Versuches nicht mit berücksichtigt wird [94]. Da aber in Gl. 43 zur Bestimmung der J-Werte bereits eine Risslängenkorrektur enthalten ist, wurde eine maximale Gültigkeitsgrenze für die Rissverlängerung Δa_{\max} nicht angegeben.

Eine Konstruktion der Risswiderstandskurven nach den Gültigkeitskriterien der in [193] beschriebenen Prozedur führt insbesondere bei Blends mit höheren Kautschukanteilen bzw. bei höheren Prüftemperaturen zu einer Einschränkung der maximalen J-Werte J_{\max} infolge der niedrigen Streckgrenze σ_d und der maximal zulässigen Rissöffnung ($\delta_{\max} = 80 \cdot 10^{-3}$ mm). Aus diesem Grund erfolgt die Anpassung der Risswiderstandskurven für alle Blends und für das RAHECO-System R 4 an alle experimentell bestimmten Wertepaare. Diese R-Kurven und die daraus ermittelten Zähigkeitskennwerte werden zur Darstellung des Rissausbreitungsverhaltens der o.g. Werkstoffe diskutiert. Für das RAHECO-System R 8 erfolgt die Anpassung der Wertepaare entsprechend den Gültigkeitskriterien nach ESIS TC4 [200].

Der Widerstand gegenüber stabiler Rissausbreitung wird durch die Tearing-Moduli (Reißmoduli) T_J bzw. T_δ beschrieben, die dem Anstieg der Risswiderstandskurven im Zusammenhang mit Elastizitätsmodul und Streckgrenze entsprechen:

$$T_J = \frac{dJ}{d(\Delta a)} \cdot \frac{E_d}{\sigma_d^2} \quad \text{bzw.} \quad T_\delta = \frac{d\delta}{d(\Delta a)} \cdot \frac{E_d}{\sigma_d} \quad \text{Gl. 52}$$

Die Quantifizierung energiedissipativer Prozesse an sehr zähen Kunststoffen mit einem großen Schädigungsgebiet erfolgt auf der Grundlage des JT_J -Konzeptes von Will und Michel [201,202]. Dieses Konzept sagt aus, dass die Rissausbreitung von dem Produkt $J \cdot T_J$ gesteuert wird, wenn der Verlauf der Risswiderstandskurve mit Hilfe einer Wurzelfunktion angepasst werden kann.

$$J(\Delta a) = \sqrt{C_5 + C_6 \Delta a} \quad \text{bzw.} \quad \delta(\Delta a) = \sqrt{C_7 + C_8 \Delta a} \quad \text{Gl. 53}$$

JT_J ist ein von Δa unabhängiger skalarer Zähigkeitskennwert. Er charakterisiert das Energie-dissipationsvermögen des Werkstoffes.

$$JT_J = \frac{1}{2} C_6 \frac{E_d}{\sigma_d^2} \quad \text{Gl. 54}$$

Die Bestimmung des Kennwertes δT_δ aus der δ_R -Kurve, die ebenfalls mit einer Wurzelfunktion angepasst wurde erfolgt analog. Sie unterscheidet sich in der unterschiedlichen Bestimmung des Reißmoduls.

$$\delta T_\delta = \frac{1}{2} C_8 \frac{E_d}{\sigma_d} \quad \text{Gl. 55}$$

Das JT_J -Konzept beruht auf der Annahme, dass stabiles Risswachstum dann stattfindet, wenn die materialspezifisch in der plastischen Zone dissipierte Energie den Überschuss an verfügbarer Energie, die durch das Risswachstum hervorgerufen wird, kompensiert wird. Die Überprüfung der Gültigkeit des JT_J -Konzeptes erfolgt mit Gl. 51. In einer J^2 - Δa -Darstellung der Risswiderstandskurve ergibt sich bei JT_J -gesteuertem Risswachstum ein linearer Zusammenhang zwischen J^2 und Δa .

3.4.4 Ermittlung von approximativen Instabilitätskennwerten aus Risswiderstandskurven

Die approximative Ermittlung von Instabilitätskennwerten aus Risswiderstandskurven erfolgte in Anlehnung an die im Abschnitt 2.3.2 erläuterte Methode. Die Darstellung der gemessenen Instabilitätskennwerte in Abhängigkeit von Mischungszusammensetzung bzw. morphologischen Parametern und der Temperatur liefert nur ein unvollständiges Bild, da infolge der begrenzten Prüfkörpergeometrie die Werkstoffe insbesondere bei höheren Temperaturen und/oder hohen Modifikatoranteilen überwiegend stabiles Werkstoffversagen zeigen. Die approximativen Kennwerte dienen der einheitlichen Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens als Kriterium für die Sicherheit gegen instabiles Versagen.

Die Bestimmung der werkstoffspezifischen Parameter β_J und β_δ erfolgte für die Blend- und Copolymersysteme empirisch anhand experimentell ermittelter Instabilitätskennwerte und Risswiderstandskurven. Dazu wurde an den Blendsystemen für die einzelnen Mischungen die Temperatur bestimmt, bei der es zum einen möglich war, experimentell einen Instabilitätskennwert zu bestimmen und zum anderen der Anteil stabilen Risswachstums ausreichend groß war, um eine Risswiderstandskurve aufzunehmen. Diese Risswiderstandskurven wurden in die J - T_J - bzw. δ - T_δ -Stabilitätsdiagramme transformiert und der gemessene Kennwert als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung wurde im Stabilitätsdiagramm bestimmt.

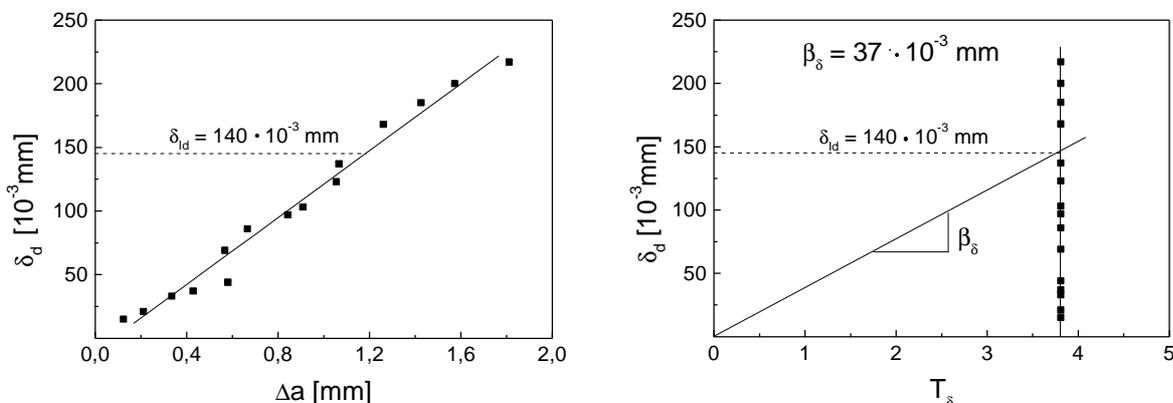


Bild 17: Transformation einer linear verlaufenden δ_R -Kurve in das δ - T_δ -Stabilitätsdiagramm (Beispiel: B 1/4, PP/EPR-Blend mit 40 M.-% EPR, $T = -30$ °C)

Die durch diese Kennwerte konstruierten Ursprungsgeraden liefern als Anstieg den werkstoffspezifischen Parameter β_J bzw. β_δ . Mit diesen Parametern erfolgt die Bestimmung der approximativen Instabilitätskennwerte aus den Risswiderstandskurven, die für die jeweilige Mischung bei höheren Temperaturen aufgezeichnet wurden. In Bild 17 ist die Vorgehensweise am Beispiel von B 1/4 dargestellt. Da in dieser Risswiderstandskurve die Rissöffnung linear mit der stabilen Rissverlängerung ansteigt, wird nach Gl. 52 T_δ als ein von der Rissöffnung unabhängiger, konstanter Wert bestimmt.

Für die Copolymersysteme wurden die Parameter β_J und β_δ für jede Prüftemperatur separat ermittelt und anschließend für die Mischungen mit höheren RAHECO-Anteilen, die bei der gegebenen Prüftemperatur keine Instabilität im Kraft-Durchbiegungs-Diagramm zeigten, zur Bestimmung der approximativen Instabilitätskennwerte verwendet.

3.4.5 Anwendung des EWF-Konzeptes im ebenen Dehnungszustand unter quasistatischer und schlagartiger Beanspruchung

Zur Anwendung des EWF-Konzeptes im ebenen Dehnungszustand (EDZ) wird das Kraft-Verformungs-Verhalten gekerbter Prüfkörper mit unterschiedlichen Ligamentlängen registriert und die Brucharbeit (das Integral der registrierten Kraft-Verformungs-Kurve) über der Ligamentlänge aufgetragen. Es handelt sich um eine Mehrprobenmethode.

Folgende Gültigkeitskriterien schränken die Anwendbarkeit dieses Konzeptes ein:

- die Kraft-Verformungs-Kurven für die unterschiedlichen Ligamentlängen müssen selbstähnlich sein (vgl. Bild 18),
- die Materialien müssen duktil sein und
- vor dem Bruch muss der Werkstoff vollständig plastifiziert sein, das heißt, der Riss wächst in eine plastifizierte Umgebung hinein.

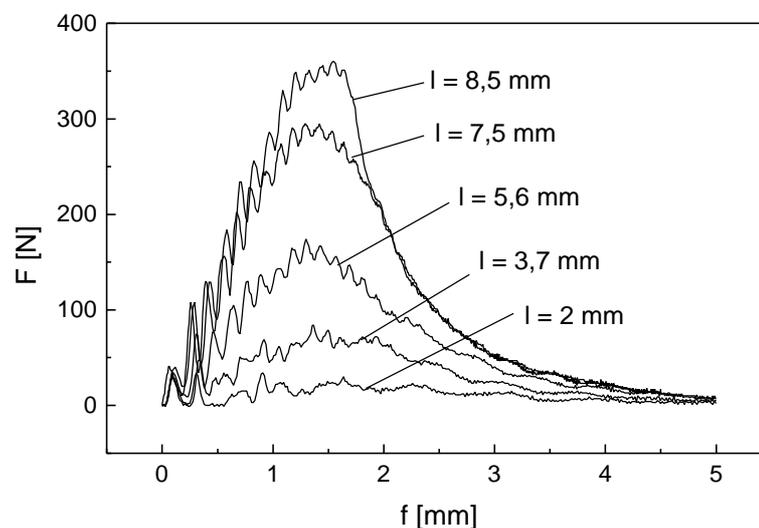


Bild 18: Selbstähnlichkeit der Kraft-Verformungs-Kurven für unterschiedliche Ligamentlängen als Gültigkeitskriterium des EWF-Konzeptes (Bsp.: ABS (24 M.-% Kautschuk) im IKBV)

Es wurden spritzgegossene SENB-Prüfkörper ($80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$) verwendet, die einseitig an ihrer Schmalseite gekerbt wurden. Es wurden Kerblängen von $a_0 = 1,5 \text{ mm}$ bis $a_0 = 8 \text{ mm}$ ($a/W = 0,15$ bis $0,8$) erzeugt, indem zunächst ein Fräskerb mit einem Radius im Kerbgrund von $0,25 \text{ mm}$ in den Prüfkörper eingebracht wurde. Die Länge des Fräskerbes variierte in Abhängigkeit von der zu erzeugenden Risslänge. Im Kerbgrund des Prüfkörpers wurde anschließend ein $1,5 \text{ mm}$ langer Rasierklingenkerb mit einer Metallklinge eingebracht (vgl. Bild 19).

Die Ausgangsrisslänge jedes einzelnen Prüfkörpers wurde im Mikroskop ausgemessen und die Ligamentlänge ermittelt.

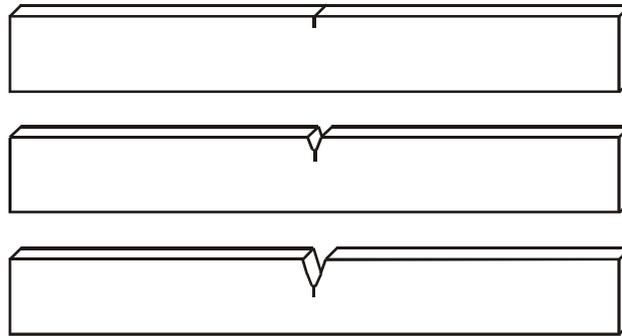


Bild 19: Skizze der Prüfkörper mit unterschiedlichen Ausgangsrisslängen für die Anwendung des EWF-Konzeptes zur Zähigkeitscharakterisierung unter EDZ-Bedingungen

Die Geometriebedingung, die nach [144] einen ebenen Spannungszustand im Ligament 1 sichert, lautet:

$$l = 3B, \quad \text{Gl. 56}$$

so dass bei den Untersuchungen an SENB-Prüfkörpern ($B = 4 \text{ mm}$ und $W = 10 \text{ mm}$) für alle Ligamentlängen die Einhaltung des EDZ garantiert ist.

Der auf die Anwendbarkeit des EWF-Konzeptes zu untersuchende Werkstoff ist ein schlagzäh ausgerüstetes Copolymer auf Polypropylenbasis. Als Vergleichswerkstoff wurde ein ABS-Werkstoff verwendet. Die Untersuchungen wurden unter schlagartiger Beanspruchung im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch bei einer Hammergeschwindigkeit von $1,5 \text{ m/s}$ durchgeführt. Die Kraft-Durchbiegungs-Kurven wurden, wie im Abschnitt 3.4.1 erläutert, registriert und die Selbstähnlichkeit der Kurven überprüft. Die Energie, die zum Zertrennen der Prüfkörper notwendig ist, konnte durch Integration der Kurven errechnet werden.

Weitere Untersuchungen zur Anwendbarkeit des EWF-Konzeptes wurden an den PP-Copolymerensystemen im 3-Punkt-Biegeversuch unter quasistatischer Beanspruchung an der Universalprüfmaschine Z 020 der Firma Zwick durchgeführt. Die Traversengeschwindigkeit betrug 5 mm/min , 50 mm/min und 500 mm/min . Bei diesen im Vergleich zur schlagartigen Beanspruchung niedrigen Geschwindigkeiten kommt es infolge der Zunahme der Relaxationsprozesse nicht mehr zum vollständigen Zertrennen der Prüfkörper. Die Versuche wurden nach Erreichen einer definierten Durchbiegung abgebrochen. Die Energie, die durch Integration der Flächen unter den Kraft-Durchbiegungs-Kurven ermittelt wurde, dient der Ermittlung von Zähigkeitsparametern unter Anwendung des EWF-Konzeptes.

3.4.6 Bestimmung von in-situ-Risswiderstandskurven in Einprobentechnik unter quasistatischer Beanspruchung

Um den Rissinitiierungsprozess zu quantifizieren und gleichzeitig Risswiderstandskurven mit einem reduziertem Materialaufwand zu bestimmen, wurden in-situ-Untersuchungen unter quasistatischer Beanspruchungsgeschwindigkeit an Polypropylen mit niedrigen Kautschukanteilen (bis maximal 40 M.-%) durchgeführt. Als Prüfkörper wurden wiederum spritzgegosene SENB-Prüfkörper verwendet, die Ausgangsrisslänge betrug 2 mm . Die Prüfkörper wurden mit Seitenkerben versehen, um eine ebene Rissfront zu erreichen. Wird auf die Seitenkerbung verzichtet, erhält man eine parabelförmige Rissfront, da der Riss am Rand infolge des ESZ an dieser Stelle nicht so schnell initiiert wird.

Die in-situ-Untersuchungen zur Ermittlung des Risswiderstandsverhaltens von Polypropylenwerkstoffen wurden an einer Universalprüfmaschine Zwick Z050 in 3-Punkt-Biegeanordnung mit einer Traversengeschwindigkeit $v_T = 10 \text{ mm/min}$ durchgeführt. In Bild 20 ist der Versuchsaufbau skizziert.

Vor der Risspitze des Prüfkörpers befindet sich ein Mikroskop, an das eine Digitalkamera angeschlossen ist, die es ermöglicht, Bilder von der Oberfläche des Prüfkörpers während des Belastungsprozesses aufzuzeichnen. Auf diese Art können die einzelnen Stadien des Rissprozesses Rissabstumpfung (Blunting), Rissinitiierung und Rissausbreitung quantifiziert werden. Prüfzeit, Kraft und Durchbiegung werden parallel dazu während des Versuches von der Prüfmaschine aufgezeichnet. Insbesondere bei sehr duktilen Werkstoffen ist es notwendig, während des Versuches die Fokussierung und Vergrößerung manuell zu regulieren, um infolge der großen Deformationen in allen Stadien verwertbare Bilder zu erhalten. Die manuelle Regulierung erfordert geringe Beanspruchungsgeschwindigkeiten, aus diesem Grund wurden die Untersuchungen bei einer Traversengeschwindigkeit von $v_T = 10 \text{ mm/min}$ durchgeführt.

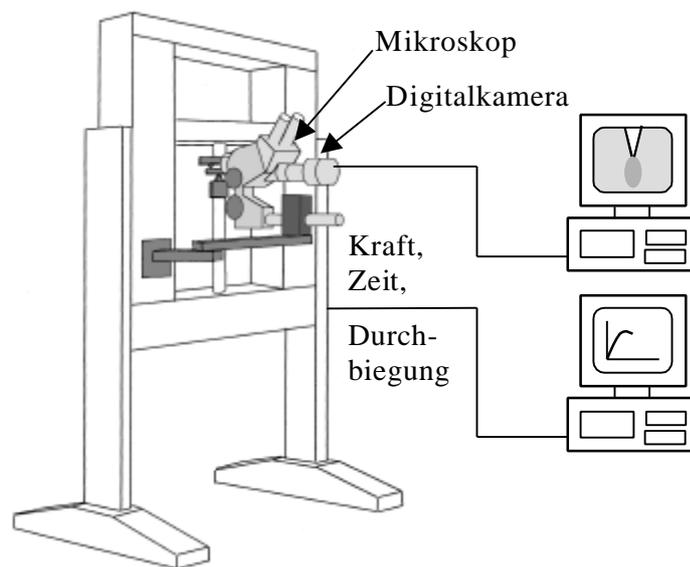


Bild 20: Schema der Prüfanordnung zur in-situ-Bestimmung des Risswiderstandsverhaltens

Die Rissöffnung δ und die stabile Rissverlängerung Δa können entsprechend Bild 21 direkt auf der Oberfläche des Prüfkörpers gemessen werden, daher besteht die Notwendigkeit, eine ebene Rissfront zu erhalten.

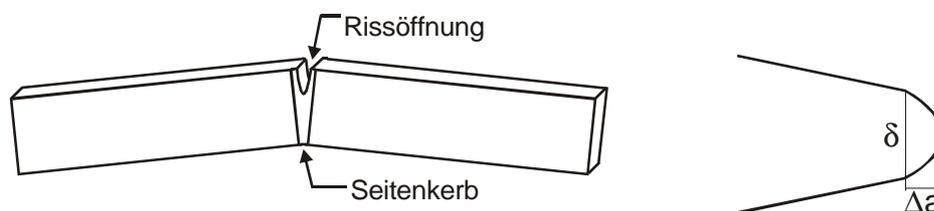


Bild 21: Prüfkörper für die in-situ-Untersuchungen und Skizze zur Bestimmung der Rissöffnung δ und der stabilen Rissverlängerung Δa aus der Seitenansicht

Wird die Rissöffnung über der dazugehörigen stabilen Rissverlängerung aufgetragen, kann eine in-situ-Risswiderstandskurve mit nur einem einzigen Prüfkörper bestimmt werden. Es handelt sich um eine Einprobentechnik, was den Materialaufwand im Vergleich zu der Mehrprobentechnik wesentlich reduziert.

Die aufgezeichneten Kraft-Durchbiegungs-Diagramme werden auf den effektiven Querschnitt bezogen, der von der jeweiligen aktuellen Risslänge abhängig ist. Man erhält normierte Diagramme. Durch Analysieren der aufgezeichneten Bilder wird direkt der Rissinitiierungspunkt festgelegt, der anschließend im Kraft-Durchbiegungs-Diagramm lokalisiert werden kann.

Aus den aufgezeichneten Diagrammen werden die J-Integralwerte nach Gl. 43 bestimmt und der jeweiligen stabilen Rissverlängerung zugeordnet. Aus diesen Wertepaaren wird die J_R -Kurve in in-situ-Technik konstruiert.

3.5 Untersuchung der Rissspitzendeformationsprozesse

Um die während des Belastungsprozesses vor der Rissspitze auftretenden Mikrodeformationsprozesse sichtbar zu machen und analysieren zu können, wurden gekerbte 3-PB-Prüfkörper in einem definierten Belastungsregime bis zu einem bestimmten Punkt auf der Kraft-Durchbiegungs-Kurve beansprucht. Anschließend wurde dieser Deformationszustand fixiert, indem die aufgeweitete Rissspitze mit einem niedrigviskosen Epoxidharz Araldite AY 103 ausgegossen und unter Last ausgehärtet wurde. Die Rissspitze wurde herausgearbeitet. Mit Hilfe des Mikrotomes Microm HM 360 wurde senkrecht zu Rissausbreitungsrichtung in das Innere des Prüfkörpers geschnitten, um eine ebene Schnittfläche zu erzeugen. Die untersuchten Werkstoffe verhalten sich bei Raumtemperatur sehr duktil, so dass es notwendig war, die Probenpräparation bei sehr niedrigen Temperaturen (ca. -100 °C) durchzuführen. Die Schnittfläche wurde zur Vermeidung elektrischer Aufladungen mit einer dünnen Goldschicht bedampft und anschließend im Rasterelektronenmikroskop Phillips XL 30 hinsichtlich der Deformationsprozesse untersucht.

Da die Mikrodeformationsprozesse neben der Mikrostruktur des Werkstoffes auch von den Beanspruchungsbedingungen wie Prüftemperatur und auch Prüfungsgeschwindigkeit abhängig sind, wurden Untersuchungen zum Mikrodeformationsverhalten an zähmodifizierten Polypropylenwerkstoffen durchgeführt, die schlagartig beansprucht wurden. Hierzu sind SENB-Prüfkörper im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch mit Stopp-Block-Einrichtung bis zu einer definierten Prüfkörperdurchbiegung beansprucht worden. Anschließend wurden die Prüfkörper entlastet und mit einer niedrigen Geschwindigkeit wiederholt bis zur vorher eingestellten Durchbiegung aufgebogen. Dieser Deformationszustand wurde ebenfalls mit Hilfe des Epoxidharzes fixiert. Die weitere Vorgehensweise erfolgte analog zu den Präparationstechniken und Untersuchungen, die oben erläutert wurden. Alle Untersuchungen zur Quantifizierung der Rissspitzendeformationsprozesse wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

4.1 Der Einfluss der Prüftemperatur auf das mechanische Verhalten von Polypropylenblends unter quasistatischer Zugbeanspruchung

Das mechanische Werkstoffverhalten von elastomermodifizierten Polypropylenwerkstoffen wird neben den morphologischen Parametern auch von den Beanspruchungsbedingungen wie Prüfgeschwindigkeit und Prüftemperatur beeinflusst.

Die Unterschiede in der Phasenmorphologie haben nur einen geringen Einfluss auf das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Blendsysteme, wie das auch schon in [59] für eine PP/EPDM-Mischungsreihe mit unterschiedlichen Phasenmorphologien und in [19] für PP-PE-Blends bestimmt werden konnte. Die Kennwerte Elastizitätsmodul E_t (Bild 22) und Streckspannung σ_Y (Bild 23) nehmen bei allen Temperaturen mit ansteigendem Kautschukanteil ab.

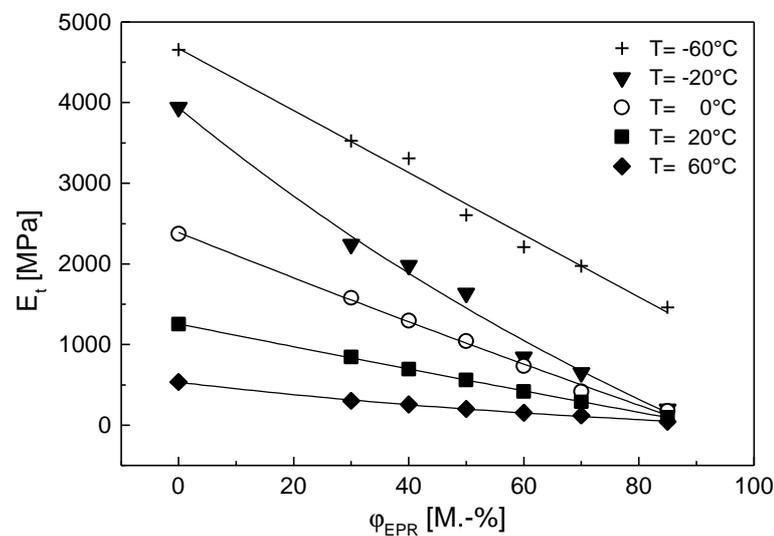


Bild 22: Einfluss des Kautschukanteils und der Temperatur auf den Zugmodul E_t der Blends der Mischungsreihe B 1

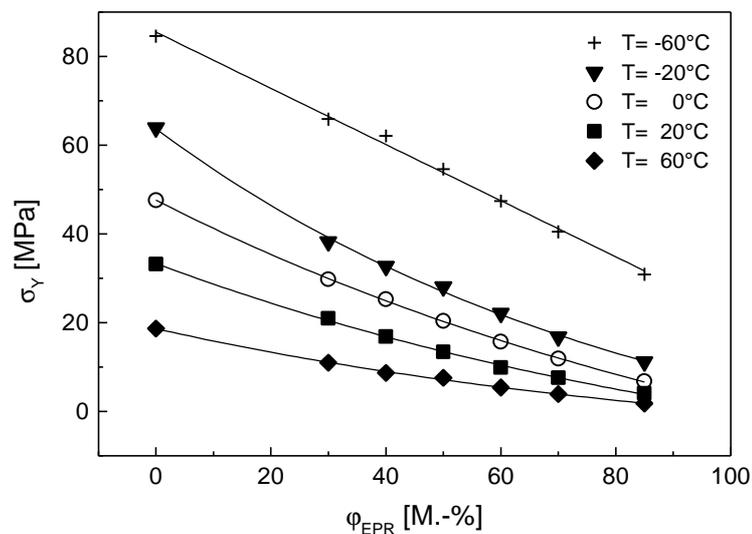


Bild 23: Einfluss des Kautschukanteils und der Temperatur auf die Streckspannung σ_Y der Blends der Mischungsreihe B 1

Bei höheren Temperaturen führt die Zunahme der Kettenbeweglichkeit zu einer Verringerung der materialspezifischen Steifigkeit, charakterisiert durch den Elastizitätsmodul (Bild 22), und auch zu einer Verringerung der Streckgrenze (Bild 23). Die Streckgrenze ist für alle Mischungen und Temperaturen gleich der Zugfestigkeit.

Ein der Mischungsregel entsprechender linearer Zusammenhang zwischen E-Modul bzw. Streckgrenze und Kautschukanteil wurde bei $T = -60\text{ °C}$ gefunden. Bei dieser Temperatur befinden sich beide Phasen im energieelastischen glasartigen Zustand. Für die Prüftemperatur $T = -20\text{ °C}$ nehmen die o.g. mechanischen Kennwerte, insbesondere σ_Y , unterproportional mit steigendem Kautschukanteil ab. Der EPR befindet sich bei dieser Temperatur im entropieelastischen Zustand während die Kettenbeweglichkeit der amorphen Phase des PP noch eingefroren ist. Diese Unterproportionalität ist für $T = 0\text{ °C}$ bzw. 20 °C (Glasübergangsbereich des PP) weniger stark ausgeprägt. Bei $T = 60\text{ °C}$ kann ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen den mechanischen Kennwerten und dem EPR-Anteil beobachtet werden. Der E-Modul des Blends B 1/8 (15 M.-% PP / 85 M.-% EPR) ist für $T > T_g(\text{EPR})$ unabhängig von der Prüftemperatur nahezu konstant ($E_t(\text{B 1/8}) \approx 120\text{ MPa}$), der Werkstoff befindet sich in diesem Temperaturbereich im kautschukelastischen Zustand. Bei $T = -60\text{ °C}$ ist die Kettenbeweglichkeit der Elastomermoleküle noch eingefroren, der Werkstoff besitzt einen deutlich höheren E-Modul $E_t(\text{B 1/8}, T = -60\text{ °C}) = 1460\text{ MPa}$.

Im Bild 24 ist am Beispiel der Mischung B 1/5 (50 M.-% PP / 50 M.-% EPR) das Spannungs-Dehnungs-Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Bei -60 °C kann für diesen Werkstoff ein nahezu sprödes Spannungs-Dehnungs-Verhalten mit einer vergleichsweise hohen Zugfestigkeit beobachtet werden. Da hier die Prüftemperatur unterhalb der Glasübergangstemperaturen beider Komponenten liegt, ist die Molekülbeweglichkeit in beiden Phasen gering und die Molekülanordnung so starr, dass kaum Relaxationsprozesse und Kettengleitmechanismen auftreten, was zu diesem spröden Verhalten führt.

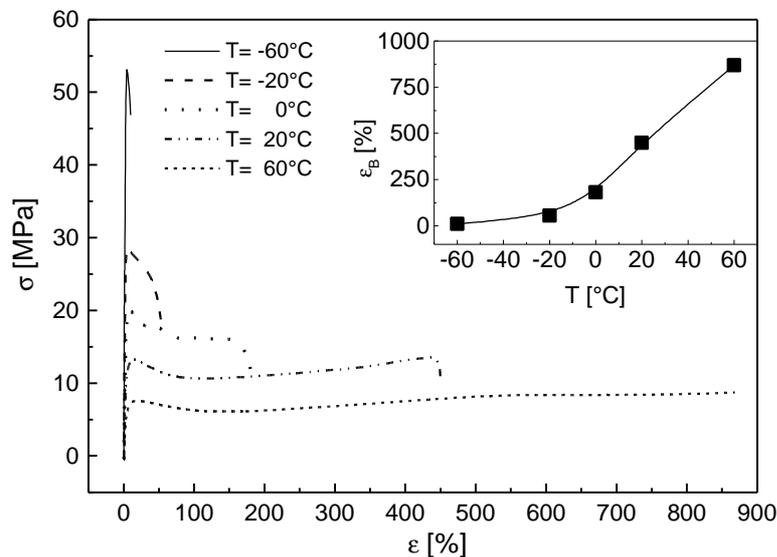


Bild 24: Spannungs-Dehnungs-Diagramme für Blend B 1/5 (50 M.-% PP / 50 M.-% EPR) aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen und die Abhängigkeit der Bruchdehnung von der Temperatur

Mit zunehmender Temperatur verändert sich das Spannungs-Dehnungs-Verhalten. Infolge der zunehmenden Kettenbeweglichkeit wird die Zugfestigkeit immer geringer, es treten verstärkt Fließprozesse auf. Die Molekülketten sind in der Lage, aneinander abzugleiten, was mit steigender Temperatur zu einer Erhöhung der Dehnbarkeit des Werkstoffs führt, gekennzeichnet durch die Erhöhung der Bruchdehnung.

Im Bild 25 ist der Einfluss des Matrixwerkstoffes auf das Spannungs-Dehnungs-Verhalten am Beispiel der beiden Blends mit jeweils 50 M.-% EPR (B 1/5 und B 2/5) für verschiedene Temperaturen dargestellt. Beide Blendsysteme besitzen bei diesem Mischungsverhältnis eine kokontinuierliche Phasenmorphologie.

Anhand der Spannungs-Dehnungs-Kurven kann gezeigt werden, dass der Unterschied im Matrixwerkstoff nur einen relativ geringen Einfluss auf das Werkstoffverhalten hat. Blend B 1/5 verfügt in Abhängigkeit von der Dehnung für alle Temperaturen über eine etwas größere Festigkeit als Blend B 2/5. Im kleinen Teilbild von Bild 25 ist der Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Temperatur für beide Mischungen dargestellt. Der Einfluss des Matrixwerkstoffes auf die werkstoffspezifische Steifigkeit der Blendsysteme ist vernachlässigbar klein, was sich im geringfügigen Unterschied dieser beiden Kurven widerspiegelt.

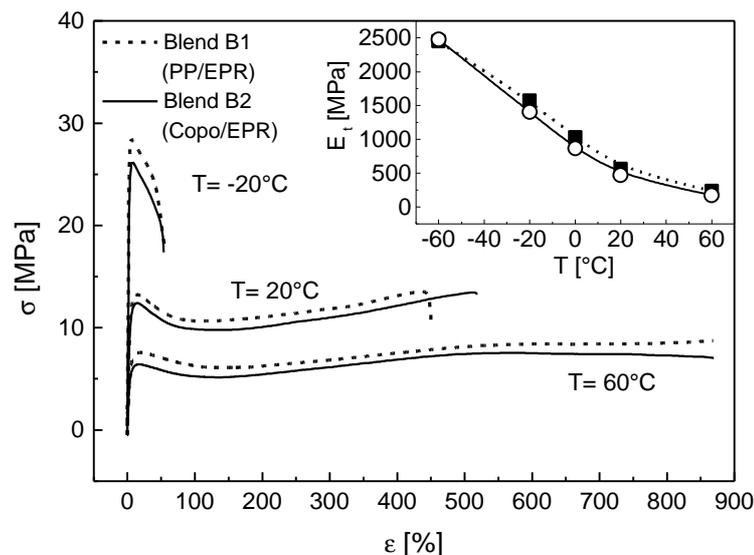


Bild 25: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Werkstoffe B 1/5 und B 2/5 (Blends mit jeweils 50 M.-% EPR) aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen und die Abhängigkeit der Elastizitätsmoduli von der Temperatur für diese Werkstoffe

4.2 Temperaturabhängigkeit des dynamischen Elastizitätsmoduls und der dynamischen Streckgrenze von PP-Blends und -Copolymerisaten

Die experimentelle Grundlage zur Ermittlung der mechanischen Größen dynamischer Elastizitätsmodul E_d und dynamische Streckgrenze σ_d bildet die Auswertung von Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen ungekerbter Prüfkörper aus dem Schlagbiegeversuch, wie in Abschnitt 3.4.2 erläutert.

Der Elastizitätsmodul charakterisiert das Vermögen eines Werkstoffes, zugeführte mechanische Arbeit als elastische Verformungsenergie zu speichern.

Im Bild 26 ist der Elastizitätsmodul E_d (Bild 26 a) und die Streckgrenze σ_d (Bild 26 b) der Mischungen des Blendsystems B 1 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für verschiedene Temperaturen dargestellt.

Bei dieser Beanspruchungsart und -geschwindigkeit tritt für $T_g(\text{EPR}) < T < T_g(\text{PP})$ ebenfalls ein unterproportionaler Zusammenhang zwischen den mechanischen Kennwerten und der Blendzusammensetzung auf, wie das auch schon für quasistatisch im Zugversuch ermittelte Kennwerte gefunden wurde (Bild 22, Bild 23). Für $T = -40^\circ\text{C}$ und $+60^\circ\text{C}$ ist der Zusammenhang linear. Bei sehr niedrigen Temperaturen und geringen EPR-Anteilen trat ein Prüfkörperbruch im Kraftmaximum auf, was zu Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen der Form führte, die in Bild 13 a dargestellt ist. Da der linear-elastische Bereich des Diagramms deutlich vor dem

Kraftmaximum endet, erfolgt die Ermittlung von F_{gy} und f_{gy} und damit die Bestimmung der mechanischen Kennwerte entsprechend der Darstellung in Bild 13 a.

Bei den meisten Untersuchungen an ungekerbten Prüfkörpern konnte kein Prüfkörperbruch beobachtet werden, die Kraft-Durchbiegungs-Diagramme hatten die in Bild 13 b dargestellte Form.

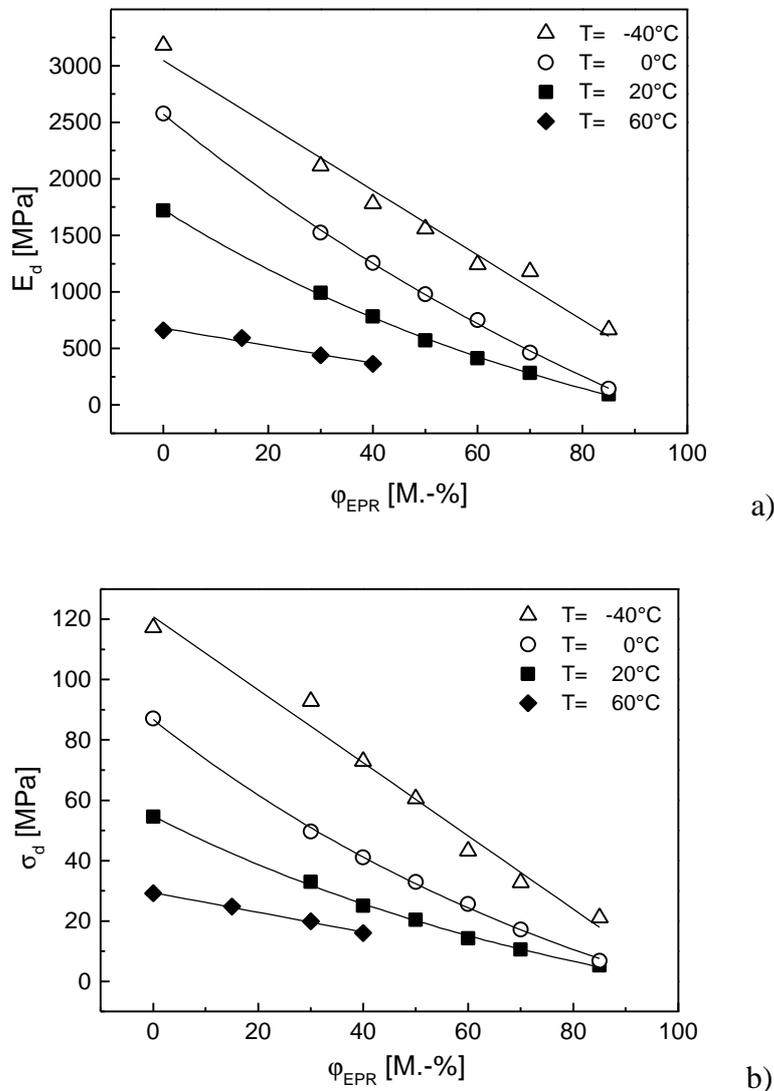
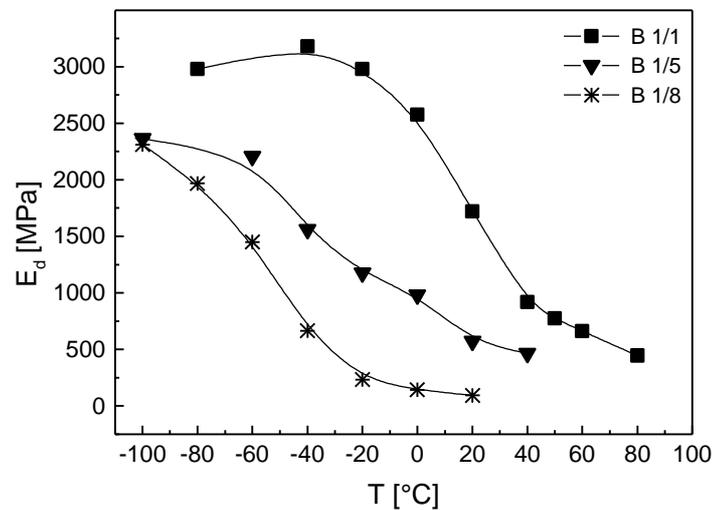


Bild 26: Kennwerte aus dem instrumentierten Schlagbiegeversuch für Blend B 1 a) Elastizitätsmodul, b) Streckgrenze

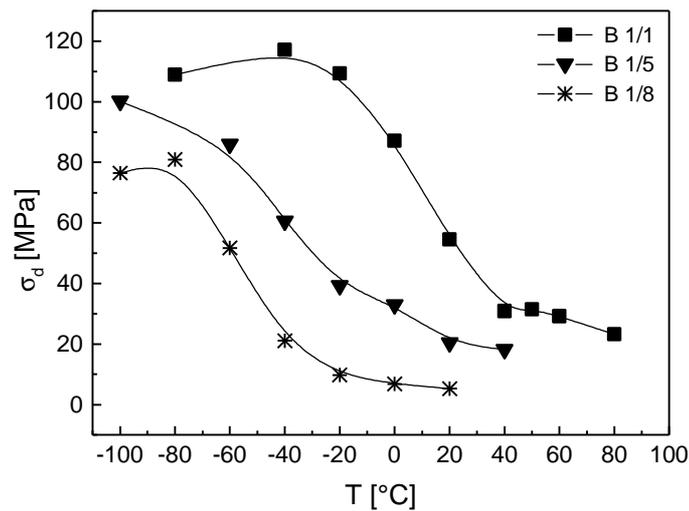
In Abhängigkeit von der Temperatur ergibt sich bei konstanter Blendzusammensetzung ein nichtlinearer Zusammenhang, der in Analogie zu Kerbschlagzähigkeits-Temperatur-Abhängigkeiten in eine Hochlage, eine Tieflage und in einen Übergangsbereich aufgegliedert werden kann. Der Übergangsbereich verschiebt sich mit Zunahme des Kautschukanteils zu niedrigeren Temperaturen. Für reines Polypropylen kann der Übergang von der Tieflage zur Hochlage der Kennwerte im Temperaturbereich von $T = -20^\circ\text{C}$ bis $+20^\circ\text{C}$ beobachtet werden. Dieser Bereich entspricht der Lage der Glasübergangstemperatur des Polypropylens $T_g(\text{PP}) = 17^\circ\text{C}$. Für die Mischung B 1/8 (15 M.-% PP / 85 M.-% EPR) ist der Übergangsbereich in der Nähe der Glasübergangstemperatur des EPR $T_g(\text{EPR}) = -51^\circ\text{C}$ (vgl. Tabelle 3). Der Übergang der Mischung B 1/5 liegt zwischen diesen beiden Grenzen.

Werden die mechanischen Kennwerte der beiden Blendsysteme gegenübergestellt, kann gezeigt werden, dass auch unter schlagartiger Biegebeanspruchung der Einfluss von 4 Mol.-%

Ethylen im Matrixwerkstoff des Systems B 2 (Copolymermatrix) zu gering ist, um sich signifikant auf den Elastizitätsmodul und die Streckgrenze der Blendsysteme auszuwirken (Bild A 2), die Unterschiede liegen zum größten Teil im Streubereich. Diese Ergebnisse wurden in [8] bereits für die unmodifizierten Matrixwerkstoffe gefunden.



a)



b)

Bild 27: Elastizitätsmodul (a) und Streckgrenze (b) in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Mischungen des Blendsystems B 1

Die mechanischen Eigenschaften der RAHECO-Verdünnungsreihen variieren ebenfalls mit der Zusammensetzung und der Temperatur. In Bild 28 ist der Elastizitätsmodul und in Bild A 3 die Streckgrenze des RAHECO-Systems R 4 (Propylen-Ethylen-Matrix mit 4 Mol.-% Ethylen) als Funktion des RAHECO-Anteils für verschiedene Temperaturen dargestellt. Im untersuchten Temperaturbereich wurde für keine Zusammensetzung ein Prüfkörperbruch beobachtet, das heißt, die Kraft-Durchbiegungs-Diagramme entsprechen alle der in Bild 13 b dargestellten Form.

Der Elastizitätsmodul (Bild 28) weist für alle Temperaturen eine lineare Abhängigkeit von der Zusammensetzung auf. Mit abnehmendem RAHECO-Anteil steigt der Elastizitätsmodul. Da der Matrixwerkstoff eine höhere materialspezifische Steifigkeit besitzt als der RAHECO-Werkstoff, führt die Zugabe des Matrixwerkstoffes zu einer Erhöhung des Elastizitätsmoduls entsprechend der Mischungsregel. Auch bei diesem Werkstoffsystem wird bei niedrigen Temperaturen die Kettenbeweglichkeit reduziert, was eine Erhöhung der Steifigkeitskennwerte zur Folge hat.

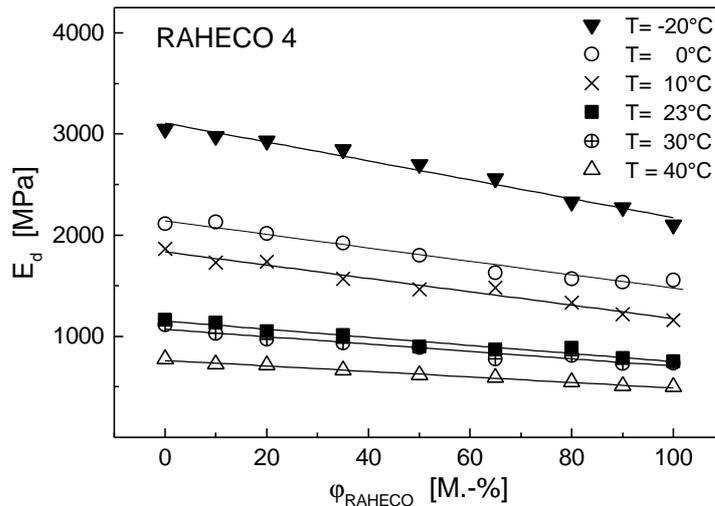


Bild 28: Elastizitätsmodul in Abhängigkeit vom RAHECO-Anteil (R 4) für verschiedene Temperaturen

Die Streckgrenze (Bild A 3) wird bei dieser Verdünnungsreihe im Temperaturbereich von $+10^\circ\text{C}$ bis $+40^\circ\text{C}$ nur sehr wenig von der Materialzusammensetzung beeinflusst. Es ist eine geringe lineare Abnahme der Streckgrenze mit zunehmendem RAHECO-Anteil zu erkennen. Für $T = 0^\circ\text{C}$ korreliert die Testtemperatur mit der Glasübergangstemperatur des Matrixwerkstoffes. Auch hier existiert ein linearer Zusammenhang zwischen Streckgrenze und RAHECO-Anteil, die Streckgrenze nimmt aber deutlich höhere Werte an als für die Untersuchungstemperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur. Bei $T = -20^\circ\text{C}$ liegt die Testtemperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur des Matrixwerkstoffes, hier folgt die Abnahme der Streckgrenze mit zunehmendem RAHECO-Anteil einer exponentiellen Funktion. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass der Übergang vom linear-elastischen zum elastisch-plastischen Werkstoffverhalten unter Biegebeanspruchung, der durch die Streckgrenze charakterisiert ist, sehr stark von der Kettenbeweglichkeit der amorphen Phase des Matrixwerkstoffes beeinflusst wird, wenn sich die Phasenmorphologie nicht grundlegend ändert.

4.3 Ermittlung bruchmechanischer Kennwerte von PP-Blends und Copolymerisaten unter schlagartiger Beanspruchung in Abhängigkeit von der Temperatur

Eine Grundlage zur Bestimmung von bruchmechanischen Kennwerten unter schlagartiger Beanspruchung ist die Aufnahme und Registrierung von Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch bei verschiedenen Temperaturen. Der Diagrammtyp und die Messgrößen F_{gy} , F_{max} , f_{gy} und f_{max} liefern eine erste Aussage zum Materialverhalten. Der Diagrammtyp lässt sich wie in Abschnitt 3.4.1 anhand von Bild 12 erläutert in drei Grundformen einteilen. In Bild 29 ist für das Blendsystem B 1 der Typ des Kraft-Durchbiegungs-Diagramms für die einzelnen Blendzusammensetzungen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Für niedrige Prüftemperaturen und/oder geringe Kautschukanteile tritt linear-elastisches Werkstoffverhalten mit instabiler Rissausbreitung entsprechend dem Diagrammtyp I im Bild 12 auf. In einem relativ kleinen Übergangsbereich kann elastisch-plastisches Werkstoffverhalten mit instabiler Rissausbreitung (Typ II) beobachtet werden. Für hohe Kautschukanteile und/oder hohe Prüftemperaturen ist unter den gewählten Prüfbedingungen das Rissausbreitungsverhalten stabil mit unvollständiger Materialtrennung (Typ III). Die in Bild 29 dargestellte Aufteilung der Diagrammtypen für Blend B 1 (Polypropylen-Homopolymermatrix) gilt ausnahmslos auch für Blend B 2 (Randomcopolymermatrix). Das heißt, der Unterschied in

der Zusammensetzung des Matrixwerkstoffes ist so gering, dass das prinzipielle Kraft-Verformungs-Verhalten unter schlagartiger Beanspruchung davon nicht beeinflusst wird.

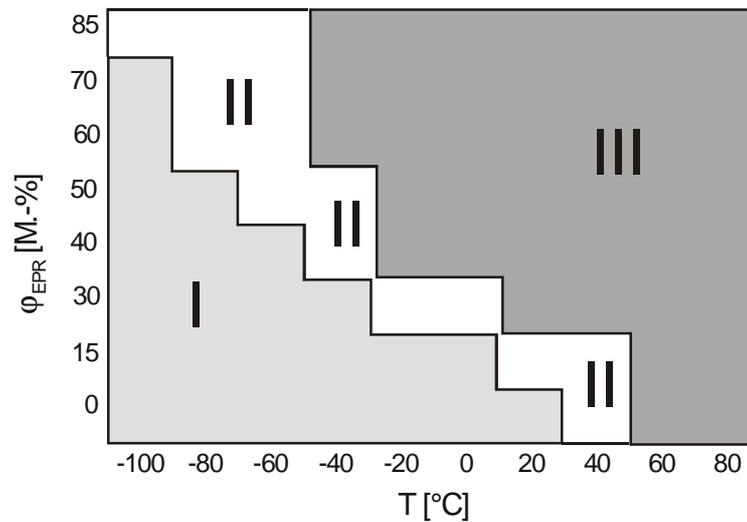


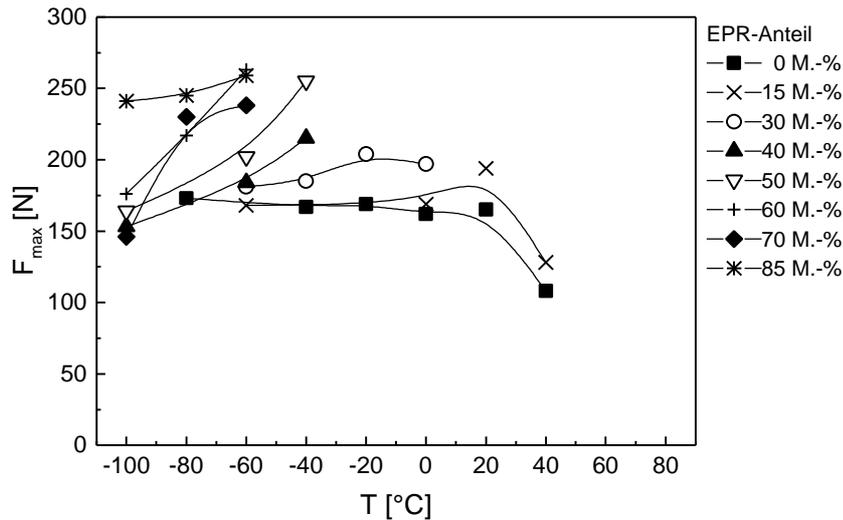
Bild 29: Typisches Auftreten der Diagrammformen von Blend B 1 in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis und der Temperatur

Aus den Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen werden die experimentellen Messgrößen maximale Schlagkraft F_{max} und die dazugehörige Durchbiegung f_{max} entnommen. Für das Blendsystem B 1 sind in den Darstellungen Bild 30 a und b und Bild A 4 a und b diese beiden Messgrößen für die einzelnen Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

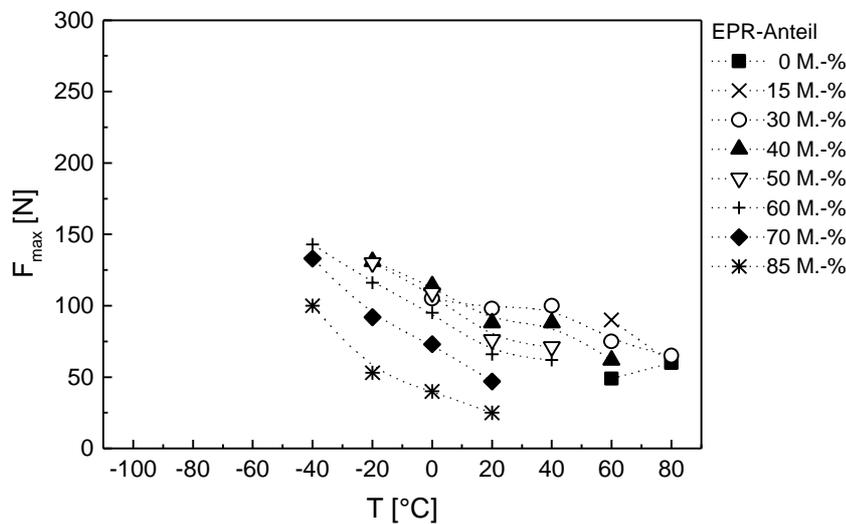
Die maximale Kraft, die im Kerbschlagbiegeversuch erreicht werden kann, ist neben der Werkstoffzusammensetzung und der Temperatur auch vom Prüfkörperquerschnitt abhängig, der wiederum von der Kerbtiefe beeinflusst wird.

Zur Ermittlung bruchmechanischer Kennwerte als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung wird nach [193] eine die instabile Rissausbreitung begünstigende kürzere Ausgangsrisslänge ($a_0 = 2$ mm; $a_0/W = 0,2$) gewählt. Die Ausgangsrisslänge zur Aufnahme von Risswiderstandskurven beträgt $a_0 = 4,5$ mm ($a_0/W = 0,45$). Das a_0/W -Verhältnis hat einen Einfluss auf die Diagrammform, auf F_{max} und auf f_{max} . Zur Berücksichtigung dieser Einflüsse wurden in Bild 30 und in Bild A 4 die Messwerte, die aus Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen der Form I bzw. II ermittelt wurden, getrennt von den Messwerten aus Diagrammen der Form III betrachtet.

Für reines Polypropylen und PP mit 15 M.-% EPR bleibt F_{max} für $T \leq 20$ °C (d.h. $T \leq T_g$ (PP)) nahezu konstant. Für $T > 20$ °C sinkt F_{max} auch im Bereich instabiler Rissausbreitung. Für Mischungen mit höheren Kautschukanteilen (30 M.-% und mehr) steigt F_{max} mit zunehmender Temperatur im Bereich instabiler Rissausbreitung an (Bild 30 a) und sinkt mit weiterer Temperaturerhöhung, d.h. im Bereich stabiler Rissausbreitung, ab (Bild 30 b). Die maximale Durchbiegung f_{max} nimmt im Bereich instabiler Rissausbreitung mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Kautschukanteil leicht zu (Bild A 4 a). Im Temperatur- und Mischungsbebereich der stabilen Rissausbreitung ist die Erhöhung von f_{max} wesentlich deutlicher ausgeprägt, allerdings sinkt bei den Mischungen B 1/7 und B 1/8 die maximale Durchbiegung bei Raumtemperatur im Vergleich zu $T = 0$ °C wieder deutlich ab (Bild A 4 b).



a)



b)

Bild 30: Temperaturabhängigkeit der maximalen Schlagkraft F_{\max} für die Mischungen von Blend B 1 a) Diagrammform I und II, b) Diagrammform III

4.3.1 Einfluss der Temperatur auf den Werkstoffwiderstand gegenüber instabiler Rissausbreitung

Blendsysteme

Der Werkstoffwiderstand gegenüber instabiler Rissausbreitung kann beschrieben werden durch die Kennwerte dynamische Bruchzähigkeit K_{Id} (kraftdeterminiert) im Bereich der linear-elastischen Bruchmechanik und der LEBM mit Kleinbereichsfließen, J-Integral J_{Id}^{ST} (energie-determiniert) und Rissöffnung δ_{Id} (verformungs-determiniert).

Die Aussagefähigkeit der dynamischen Bruchzähigkeit zur temperaturabhängigen Zähigkeitscharakterisierung ist eher gering, da dieser Kennwert z.B. für Mischungen mit mehr als 40 M.-% EPR nur bei sehr niedrigen Temperaturen ($T = -100\text{ °C}$) bestimmt und keine Tendenz abgeschätzt werden kann (Bild A 5). In [203] hat sich die dynamische Bruchzähigkeit zur temperaturabhängigen Zähigkeitscharakterisierung von Polypropylenwerkstoffen als ungeeignet erwiesen, da mit diesem Kennwert das reale Zähigkeitsverhalten nicht wiedergespiegelt werden kann. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an zähmodifizierten Polypropylenwerkstoffen können die Aussage bestätigen. In Bild A 5 wurden nur die Kennwerte aufgetragen, deren Kraft-Durchbiegungs-Verhalten dem Diagrammtyp I (Bild 12) ent-

spricht. Für diese Kennwerte war die Geometriebedingung nach Gl. 37 weitestgehend erfüllt, sie befinden sich oberhalb der Grenzkurve im gültigen Bereich (vgl. Bild A 16).

Die kritischen J-Integral-Kennwerte werden aus der während des Bruchprozesses dissipierten Energie bestimmt, das heißt, diese Temperaturabhängigkeit wird von dem Einfluss der Temperatur sowohl auf die Maximalkraft als auch auf die maximale Durchbiegung geprägt. Für $T = -100\text{ °C}$ liegen die J-Werte nahezu unabhängig vom Kautschukanteil auf einem sehr niedrigen Niveau, mit Ausnahme des Blends B 1/8 mit 85 M.-% EPR (vgl. Bild 31). Diese Mischung weist die umgekehrte Matrix-Teilchen-Struktur auf (EPR-Matrix und PP-Teilchen), die offensichtlich auch bei dieser niedrigen Temperatur über einen deutlich höheren Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung verfügt als die anderen Mischungen.

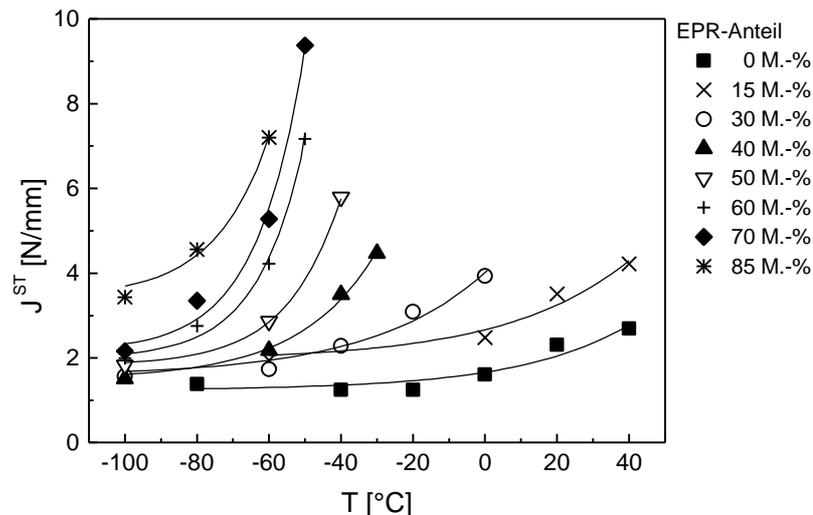


Bild 31: Temperaturabhängigkeit der kritischen J-Werte für das Blendsystem B 1 mit verschiedenen EPR-Anteilen

Der Matrixwerkstoff PP zeigt unterhalb $T = 0\text{ °C}$ ein überwiegend athermisches Bruchverhalten, was sich in diesem Temperaturbereich unterhalb der Glasübergangstemperatur von PP in niedrigen, nahezu temperaturunabhängigen J-Werten widerspiegelt. Es handelt sich hierbei um ein Zähigkeitsplateau, das auch als Tieflage der Zähigkeit bezeichnet wird. Der in diesem Bereich ermittelte Instabilitätskennwert charakterisiert ausschließlich die Energieanteile, die zu Initiierung eines Sprödbrechens notwendig sind, das heißt, er hat die Bedeutung einer Energiefreisetzungsrate. Ab $T = 20\text{ °C}$ ist für den Matrixwerkstoff eine Zähigkeitssteigerung zu beobachten. Für Temperaturen oberhalb $T = 40\text{ °C}$ konnte für die Prüfkörpergeometrie unter den gewählten Prüfbedingungen keine Instabilität im Kraft-Durchbiegungs-Diagramm gefunden werden, die Diagramme entsprechen dem Typ III (Bild 12). Hier erfolgt die Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens mit Hilfe von Risswiderstandskurven der Fließbruchmechanik.

Der Übergang von der Tieflage der kritischen J-Werte zu höheren Instabilitätskennwerten verschiebt sich mit zunehmendem Kautschukanteil zu immer niedrigeren Temperaturen. Dieser Übergang wird in Abschnitt 4.4 als Spröd-Zäh-Übergang diskutiert. Die J-Werte steigen mit zunehmender Temperatur und/oder mit zunehmendem Kautschukanteil an. Der Übergang von instabiler Rissausbreitung zum Werkstoffversagen mit überwiegend stabiler Rissausbreitung verschiebt sich mit steigendem EPR-Anteil ebenfalls zu niedrigeren Temperaturen. Ähnliche Ergebnisse erhielten van der Wal et.al. in [59] bei der Untersuchung der Kerbschlagzähigkeit von PP/EPDM-Blends.

Die Überprüfung des Geometriekriteriums für die ermittelten J-Werte nach Gl. 39 ergibt, dass die in Bild 31 dargestellten Kennwerte sich noch im Streubereich der Grenzkurve befinden (Bild A 17) und damit im Grenzbereich der Gültigkeit sind.

Die experimentelle Methode der Ermittlung von Instabilitätskennwerten mit Hilfe von J - T_J - und δ - T_δ -Stabilitätsdiagrammen lässt sich auf Grund der ausgeprägten Strukturvielfalt und des breiten Spektrums, was von sprödem Versagen bis zum plastischen Kollaps reicht, besonders vorteilhaft auf mehrphasige Polypropylenwerkstoffe, wie z.B. die Blendsysteme und die Verdünnungsreihen der Copolymersysteme anwenden.

Im Bild 32 ist der Zusammenhang von energiedeterminiertem Instabilitätskennwert, Kautschukanteil und Prüftemperatur aus Bild 31 um die approximativ ermittelten Instabilitätskennwerten ergänzt.

Mit Hilfe dieser approximativen Methode gelingt es, nicht nur die Tieflage der Instabilitätskennwerte sondern auch den Übergang und teilweise die Hochlage dieser Kennwerte zu erfassen. Die Voraussetzung zur Bestimmung approximativer Kennwerte ist, dass bei der jeweiligen Temperatur und Mischungszusammensetzung eine Risswiderstandskurve ermittelt werden kann.

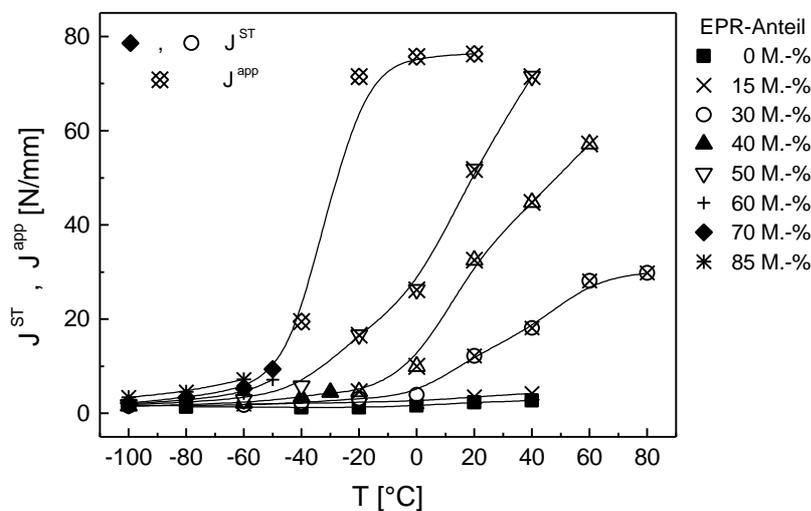


Bild 32: J -Kennwerte des Blendsystems B 1 in Abhängigkeit von der Temperatur (experimentell und approximativ aus J - T_J -Stabilitätsdiagrammen bestimmt)

Auf Grund des spröden Werkstoffverhaltens konnte für das unmodifizierte Polypropylen (B 1/1) und für das Blend mit 15 M.-% EPR (B 1/2) keine signifikanten Risswiderstandskurven ermittelt werden, die eine Bestimmung von β_J ermöglichen. Deshalb werden erst für das Blendsystem mit 30 M.-% EPR (B 1/3) approximative Kennwerte angegeben.

Das Blend B 1/3 (30 M.-% EPR), ein Werkstoff mit Matrix-Teilchen-Struktur, zeigt am Übergang vom instabilen zum stabilen Materialversagen (zwischen $T = 0$ °C und 20 °C) eine Erhöhung der Zähigkeitskennwerte. Die Werte steigen mit zunehmender Temperatur allmählich an. Die weiteren Blends, an denen Instabilitätskennwerte approximativ bestimmt wurden, weisen eine cokontinuierliche Phasenstruktur auf, hier ist der Zähigkeitsanstieg wesentlich größer. Für Blend B 1/7 (70 M.-% EPR) ist bis $T = -20$ °C die Erhöhung der Zähigkeitskennwerte am stärksten ausgeprägt. Oberhalb $T = -20$ °C kann dann mit zunehmender Temperatur die Zähigkeit nur noch gering gesteigert werden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Hochlage der Zähigkeitskennwerte für diesen Werkstoff bei ca. 75 N/mm erreicht ist. Bild 32 kann entnommen werden, dass ohne die Einbeziehung von J - T_J -Stabilitätsdiagrammen keine sinnvolle Bewertung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Risszähigkeitsverhaltens als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung möglich ist.

Zur bruchmechanischen Charakterisierung des Deformationsverhaltens wird die kritische Rissöffnung δ_d herangezogen (Bild 33). Diese Kennwerte zeigen tendenziell die gleiche Abhängigkeit vom EPR-Anteil und der Temperatur wie die J -Integralkennwerte. Der Temperaturbereich, in dem für den Matrixwerkstoff athermisches Verhalten beobachtet werden kann,

ist etwas geringer als bei den J-Werten, hier ist eine Erhöhung der verformungs-determinierten Rissöffnung bereits ab $T = -20\text{ °C}$ zu beobachten. Auch für die anderen Mischungsverhältnisse des Blendsystems B 1 kann der Übergang von der Tieflage der Rissöffnung zu höheren Zähigkeitskennwerten im Vergleich zum J-Wert bei etwas niedrigeren Temperaturen bestimmt werden. Die Überprüfung des Geometriekriteriums für die ermittelten δ_d -Werte nach Gl. 41 ergibt, dass die in Bild 33 dargestellten Kennwerte noch im Streubereich der Grenzkurve liegen (Bild A 18) und damit im Grenzbereich der Gültigkeit sind.

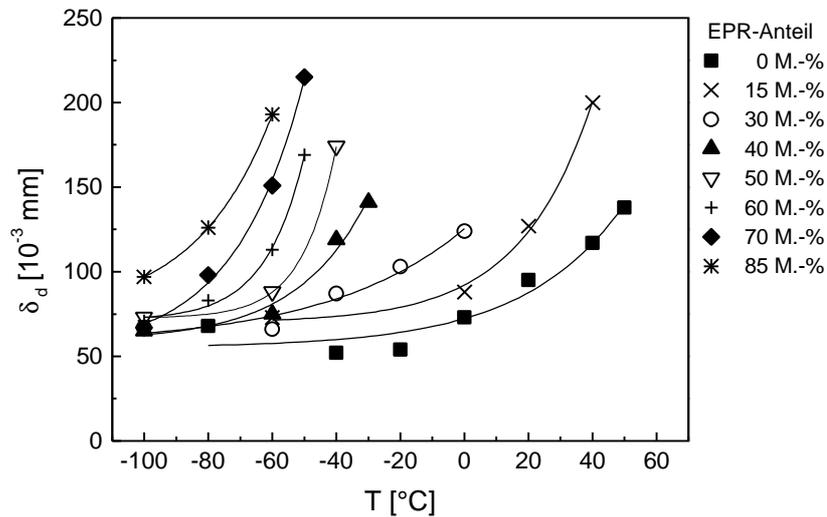


Bild 33: Temperaturabhängigkeit der verformungs-determinierten δ_d -Werte für die Mischungen des Blendsystems B 1

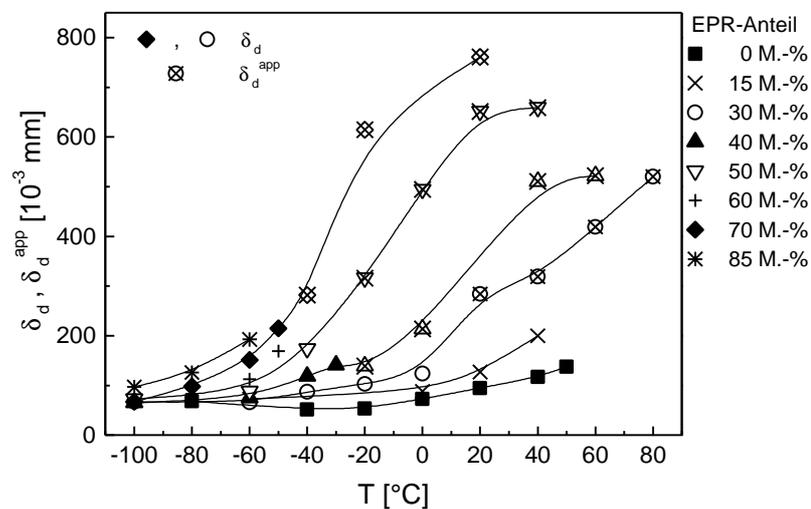


Bild 34: Temperaturabhängigkeit der δ_d -Werte für das Blendsystem B 1 (experimentelle und approximative Werte)

Im Bild 34 sind die kritischen δ_d -Werte aus Bild 33 um die aus den δ_R -Kurven abgeschätzten Instabilitätskennwerte ergänzt. Für alle Blends dieses Systems nehmen die approximativ ermittelten Kennwerte mit steigender Temperatur zu. Die Blends mit kokontinuierlicher Phasenstruktur lassen einen Übergang in die Hochlage der Kennwerte erkennen, der sich mit einer Erhöhung des Kautschukanteils zu niedrigeren Temperaturen und gleichzeitig zu höheren Werten verschiebt.

Der Vergleich der experimentell bestimmten Instabilitätskennwerte von zwei Mischungen mit unterschiedlichen Matrixwerkstoffen aber gleichem Mischungsverhältnis (70 M.-% Matrix /

30 M.-% EPR) in Bild 35 zeigt, dass die erwartete Zähigkeitssteigerung durch Einsatz eines statistischen Copolymeren als Matrixwerkstoff nicht eintritt. Die bruchmechanischen Kennwerte als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung J^{ST} und δ_d nehmen für beide Mischungen mit steigender Temperatur nichtlinear zu. Die Mischung des Blendsystems B 1 (PP-Homopolymermatrix) weist sogar eine temperaturabhängige größere Zähigkeitssteigerung auf als die Mischung des Blendsystem B 2 (Copolymermatrix).

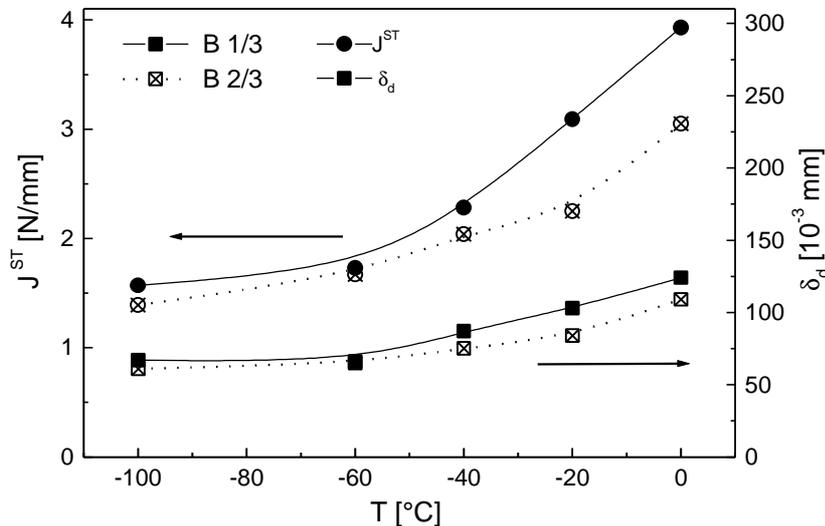


Bild 35: Vergleich der J^{ST} -Werte und der δ_d -Werte von Mischung 3 (70 M.-% Matrixwerkstoff und 30 M.-% EPR) beider Blendsysteme in Abhängigkeit von der Temperatur

Copolymerensysteme

Der Werkstoffwiderstand gegenüber instabiler Rissausbreitung wird sehr stark von morphologischen Parametern wie z.B. dem Teilchenabstand und von äußeren Einflussgrößen wie z.B. der Temperatur bestimmt. Die Herstellung von Verdünnungsreihen der Copolymerensysteme dient der gezielten Untersuchung des Zähigkeitsverhaltens unter Variation eines morphologischen Parameters und der Temperatur.

Für höhere RAHECO-Anteile und höhere Temperaturen erfolgt ein Übergang von dominierend instabilem zu dominierend stabilem Materialversagen, so dass unter den gewählten Prüfbedingungen keine vollständige experimentelle Bestimmung der Zähigkeitskennwerte als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung erfolgen kann (siehe Bild A 6 im Anhang).

Für das Copolymerensystem RAHECO R 4 kann bei einer Prüftemperatur von $T = -20$ °C ein von der Mischungszusammensetzung unabhängiges Verhalten beobachtet werden (Bild 36), die Instabilitätskennwerte sind auf einem relativ niedrigen Niveau nahezu konstant. Für $T = 10$ °C steigen mit zunehmendem RAHECO-Anteil und damit sinkendem Teilchenabstand die J-Integralkennwerte an (siehe Bild A 6). Bei Raumtemperatur kann bei der Prüfkörpergeometrie unter den gewählten Prüfbedingungen kein instabiles Materialversagen beobachtet werden, wenn weniger als 35 M.-% Matrixwerkstoff dem RAHECO zugemischt werden. Der Übergang von dominierend instabilem zu dominierend stabilem Materialversagen verschiebt sich erwartungsgemäß mit zunehmender Temperatur zu geringeren RAHECO-Anteilen. Die Bestimmung der Instabilitätskennwerte im Bereich des dominierend stabilen Materialversagens erfolgt hier ebenfalls mit Hilfe approximativer Methoden der Kennwertbestimmung aus Risswiderstandskurven der Fließbruchmechanik. Die approximativen Kennwerte im Bild 36 dienen der Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung der kompletten Mischungsreihe für die Temperaturen, bei denen die Untersuchungen durchgeführt wurden.

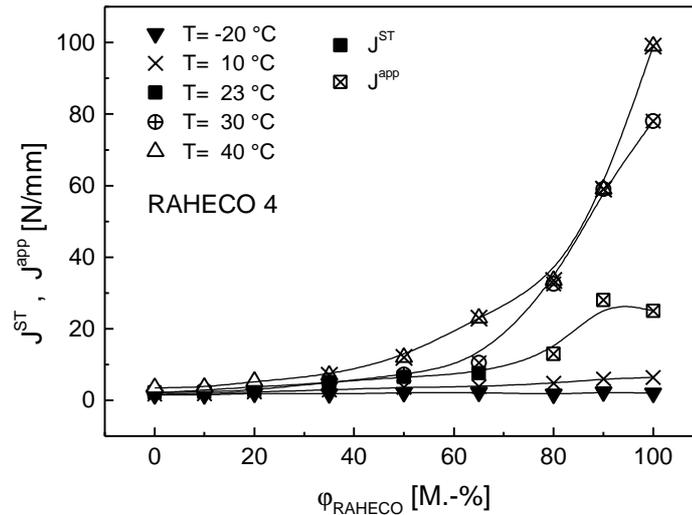


Bild 36: Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der J-Kennwerte des Copolymer-systems R 4 (experimentell und approximativ ermittelt) für verschiedene RAHECO-Anteile

Wird die Zähigkeitserhöhung bei Raumtemperatur betrachtet, erfolgt die Zunahme der approximativ ermittelten Instabilitätskennwerte allmählich mit dem RAHECO-Anteil. Bei höheren Temperaturen (30 °C und 40 °C) ist die Zähigkeitserhöhung im Bereich instabiler Rissausbreitung relativ gering im Vergleich zu dem Mischungsbereich, in dem das Werkstoffversagen durch überwiegend stabile Rissausbreitung charakterisiert ist, hier lässt sich ein überproportionaler Anstieg der Instabilitätskennwerte bestimmen.

Die gemessenen J^{ST} -Kennwerte der Verdünnungsreihe des RAHECO-Systems R 8 sind für den Temperaturbereich von -20 °C bis +23 °C in Abhängigkeit vom RAHECO-Anteil in Bild 37 dargestellt.

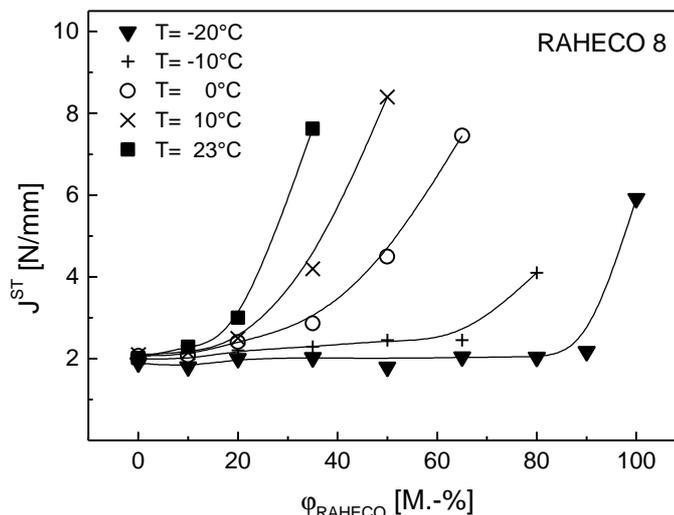


Bild 37: Konzentrationsabhängigkeit der J-Werte des Copolymer-systems R 8 (RAHECO mit 8 Mol-% Ethylen in der Matrix) für verschiedene Temperaturen

Im Vergleich zum RAHECO-System R 4 ist die doppelte Menge Ethylen im Matrixwerkstoff enthalten, was zu einer Verbesserung der Phasenverträglichkeit und folglich zu kleineren Modifikatorpartikeln führt. In diesem RAHECO-System ist der gesamte Ethylenanteil ebenfalls höher als im System R 4, was eine Verbesserung der Zähigkeitseigenschaften erwarten lässt. Für $T = -20 \text{ °C}$ tritt eine Temperaturunabhängigkeit der Risszähigkeiten als Widerstand gegen

instabile Rissausbreitung von 0 bis 90 M.-% RAHECO-Anteil auf, die Werte liegen nur unwesentlich oberhalb der J-Integralkennwerte, die für das System RAHECO R 4 bei $T = -20\text{ °C}$ ermittelt wurden. Für den unverdünnten RAHECO-Werkstoff ist bereits bei dieser Temperatur ein deutlicher Zähigkeitsanstieg vorhanden. Die niedrigen RAHECO-Konzentrationen lassen in Bild 37 eine Temperaturunabhängigkeit der Zähigkeitskennwerte erkennen. Auch bei diesem Werkstoff ist eine Tieflage der J-Werte vorhanden. Für jede Prüftemperatur existiert eine charakteristische Zusammensetzung, ab der eine deutliche Zunahme der Zähigkeitskennwerte auftritt. Dieser Übergang vom spröden zum zähen Werkstoffverhalten verschiebt sich zu niedrigeren RAHECO-Anteilen mit zunehmender Temperatur.

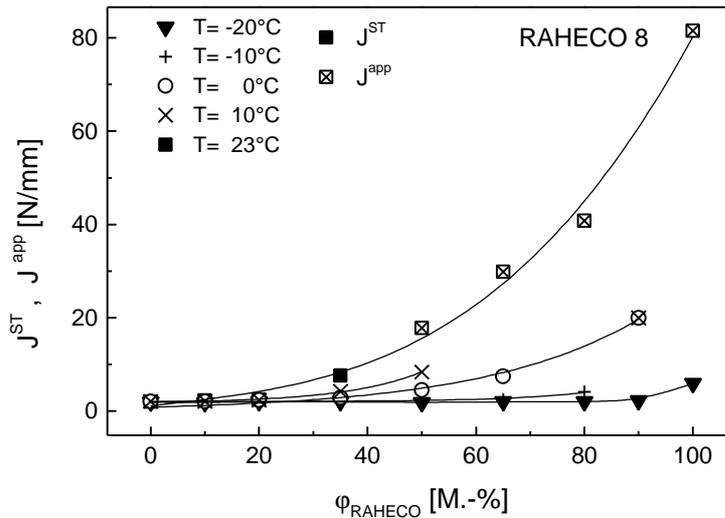


Bild 38: Experimentell und approximativ ermittelte J-Kennwerte in Abhängigkeit vom RAHECO-Anteil des Copolymersystems RAHECO R 8 für verschiedene Temperaturen

Für dieses RAHECO-System lassen sich bei Raumtemperatur J-Werte lediglich dann messtechnisch erfassen, wenn dem RAHECO mindestens 65 M.-% Matrixwerkstoff zugemischt werden. Das System R 8 ist also wie erwartet wesentlich zäher als das System R 4. Zur vollständigen Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens mit Hilfe von Instabilitätskennwerten werden hier ebenfalls aus Risswiderstandskurven der Fließbruchmechanik approximativ ermittelte Kennwerte verwendet (Bild 38).

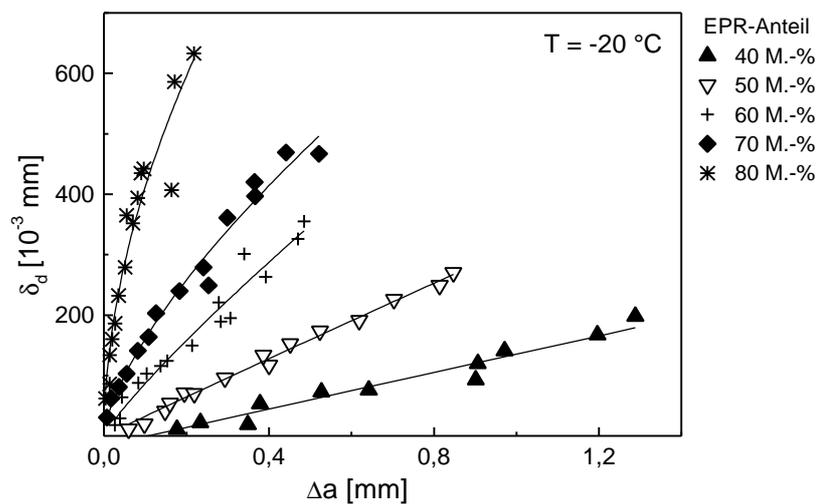
Da an dem System R 8 die Risswiderstandskurven für Mischungen mit höheren RAHECO-Anteilen nur bei Raumtemperatur und bei $T = 0\text{ °C}$ (nur für 90 M.-%) aufgenommen wurden, lassen sich auch nur für diese Temperaturen approximative Instabilitätskennwerte bestimmen. Die Kennwerte steigen nichtlinear mit Erhöhung des RAHECO-Anteils an. Im Vergleich zum RAHECO-System R 4 ist der approximativ bestimmte Instabilitätskennwert für den Ausgangswerkstoff 100 M.-% RAHECO R 8 bei Raumtemperatur mehr als drei mal so groß.

4.3.2 Risswiderstandskurven von zähmodifizierten Polypropylenwerkstoffen zur Bestimmung von Zähigkeitskennwerten als Widerstand gegen stabile Risseinleitung und -ausbreitung in Abhängigkeit von der Temperatur

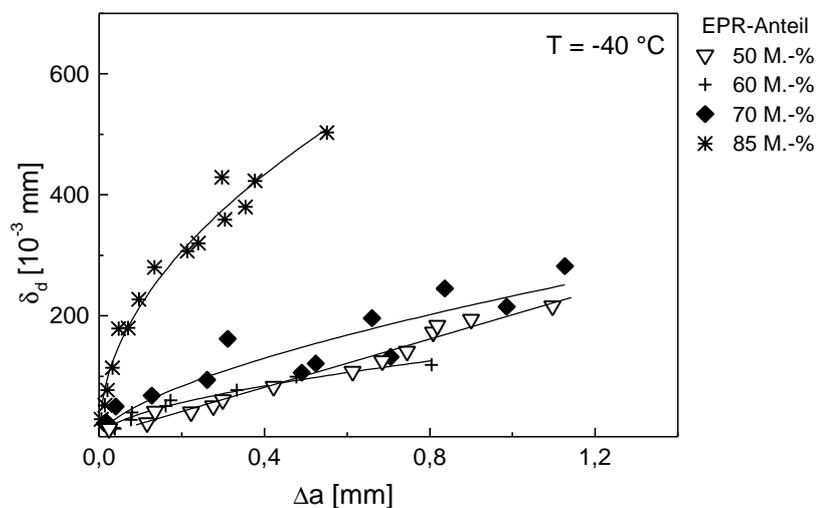
Blendsysteme

Mit dem Ziel der Verbesserung des Zähigkeitsverhaltens werden in zunehmendem Maße Blends und auch Copolymerisate verwendet, die aus einer teilkristallinen Matrix (vorwiegend PP) und einer eingelagerten Elastomerphase mit einer Glas temperatur unterhalb der angestrebten Einsatztemperatur bestehen. Zur besseren Ausnutzung der Werkstoffeigenschaften insbesondere dieser zähmodifizierten Werkstoffe ist es wichtig, neben dem Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung (katastrophales Veragen) auch den Widerstand gegenüber Rissinitiierung und stabile Rissausbreitung zu bestimmen. Hierzu werden Risswiderstandskurven der Fließbruchmechanik aufgenommen und daraus die Kennwerte als Widerstand gegenüber stabiler Risseinleitung und -ausbreitung berechnet.

Am Blendsystem B 1 wurden Risswiderstandskurven im Temperaturbereich von $T = -60\text{ °C}$ bis $T = +80\text{ °C}$ aufgenommen, wenn die Kraft-Durchbiegungs-Kurven dem Typ III entsprachen (vgl. Bild 29). Am Übergangsbereich vom Typ II zu Typ III wurden ebenfalls Risswiderstandskurven ermittelt, die der approximativen Bestimmung der Instabilitätskennwerte dienen.



a)



b)

Bild 39: δ_R -Kurven des Blendsystems B 1 mit verschiedenen EPR-Anteilen, a) $T = -20\text{ °C}$, b) $T = -40\text{ °C}$

In Bild 39 a sind die δ_R -Kurven des Blendsystems B 1, aufgenommen bei einer Prüftemperatur von $T = -20\text{ °C}$, dargestellt. Bild 39 b zeigt die bei $T = -40\text{ °C}$ ermittelten δ_R -Kurven.

Bei einer Prüftemperatur von $T = -20\text{ °C}$ nimmt mit zunehmendem Kautschukanteil der Anstieg der Risswiderstandskurve, der ein Maß für den Widerstand gegen stabile Rissausbreitung ist, zu (Bild 39 a). Der technische Rissinitiierungswert $\delta_d^{0,2}$ nimmt ebenfalls mit steigendem EPR-Anteil deutlich zu (Bild 40 a). Die maximale stabile Rissverlängerung verringert sich mit zunehmendem Kautschukanteil infolge der erhöhten Energiedissipation während des Risswachstums bei gleichbleibender angebotener Energie.

Für $T = -40\text{ °C}$ (Bild 39 b) trat bei der Mischung B 1/4 instabiles Materialversagen mit nur einem geringen plastischen Anteil auf, so dass an diesem Material keine Risswiderstandskurve aufgenommen werden konnte. Für die Mischungen mit 50 M.-%, 60 M.-% und 70 M.-% EPR kann eine deutliche Verringerung des Anstieges der Risswiderstandskurven im Vergleich zu $T = -20\text{ °C}$ beobachtet werden. Die Kurven dieser drei Blendzusammensetzungen sind in ihrem Anstieg und Verlauf sehr ähnlich. Da es sich bei allen drei Mischungen um Materialien mit kokontinuierlicher Phasenstruktur handelt, kann davon ausgegangen werden, dass im Temperaturbereich in der Nähe der Glasübergangstemperatur der Kautschukphase eine Zähigkeitssteigerung nur dann erzielt werden kann, wenn sich die Phasenstruktur signifikant ändert. Die Risswiderstandskurve der Mischung B 1/8 (EPR-Matrix (85 M.-% EPR) und PP-Teilchen) lässt auch für $T = -40\text{ °C}$ einen im Vergleich zu den anderen Mischungen steileren Verlauf erkennen und damit ergeben sich höhere Zähigkeitskennwerte.

Im Bild 40 sind die verformungs determinierten Kennwerte $\delta_d^{0,2}$ als technischer Rissinitiierungskennwert (Bild 40 a) und $T_{\delta d}^{0,2}$ als Widerstand gegen stabile Rissausbreitung (Bild 40 b) aus den in Bild 39 dargestellten δ_R -Kurven für beide Temperaturen zusammengefasst. Diese Darstellungen verdeutlichen, dass mit abnehmender Prüftemperatur eine Verringerung der Zähigkeitskennwerte bei allen Blendzusammensetzungen auftritt.

Bei einer Prüftemperatur von $T = -20\text{ °C}$ ($T_g(\text{EPR}) < T < T_g(\text{PP})$) erhöht sich der Rissinitiierungskennwert mit zunehmendem EPR-Anteil unterproportional, der Tearingmodul steigt linear an. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass sich bei einer Prüftemperatur zwischen $T_g(\text{EPR})$ und $T_g(\text{PP})$ eine Erhöhung des Kautschukanteils stärker auf die Rissausbreitung als auf die kritische Rissöffnung auswirkt, wenn das Zähigkeitsverhalten verformungs determiniert beschrieben wird.

Für $T = -40\text{ °C}$, d.h. im Bereich des Glasüberganges der Elastomerphase ($T_g(\text{EPR}) \approx -50\text{ °C}$ vgl. Tabelle 3) kann eine signifikante Erhöhung von $\delta_d^{0,2}$ erst nach Änderung der Phasenstruktur (Blend B 1/8 mit 85 M.-% EPR-Anteil) bestimmt werden. Der Wert $\delta_d^{0,2}$ von Blend B 1/8 ist etwa sieben mal größer als $\delta_d^{0,2}$ von B 1/5 bzw. B 1/6. Eine Erhöhung von $T_{\delta d}^{0,2}$ erfolgt bei dieser Temperatur ab 70 M.-% EPR, hier tritt eine Verdopplung der Kennwerte im Vergleich zu B 1/5 bzw. B 1/6 auf. $T_{\delta d}^{0,2}$ von B 1/8 ist etwa um den Faktor 5 größer.

Das Produkt aus $\delta_d^{0,2}$ und $T_{\delta d}^{0,2}$, der Kennwert δT_δ , charakterisiert das Verformungsaufnahmevermögen im Bereich stabiler Rissausbreitung. Im Bild 41 ist dieser Kennwert für die Mischungen aus Blend B 1, die bei den Temperaturen -20 °C und -40 °C überwiegend stabiles Werkstoffversagen aufweisen, in Abhängigkeit vom Kautschuk-Anteil dargestellt.

Für die Temperaturen -50 °C und -60 °C ist der Kennwert an den Werkstoffen ermittelt worden, die bei der jeweiligen Temperatur elastisch plastisch instabiles Werkstoffversagen aufweisen, bei denen allerdings der plastische Anteil ausreichend groß ist, um eine Risswiderstandskurve aufnehmen zu können.

Das Verformungsaufnahmevermögen nimmt bei $T = -20\text{ °C}$ mit zunehmendem EPR-Anteil für die Blends B 1/4 bis B 1/7 (kokontinuierliche Phasenstruktur) allmählich zu. Für B 1/8 ist eine stark überproportionale Zunahme der δT_δ -Werte zu verzeichnen, wie das auch schon für $\delta_d^{0,2}$ bei dieser Temperatur der Fall war.

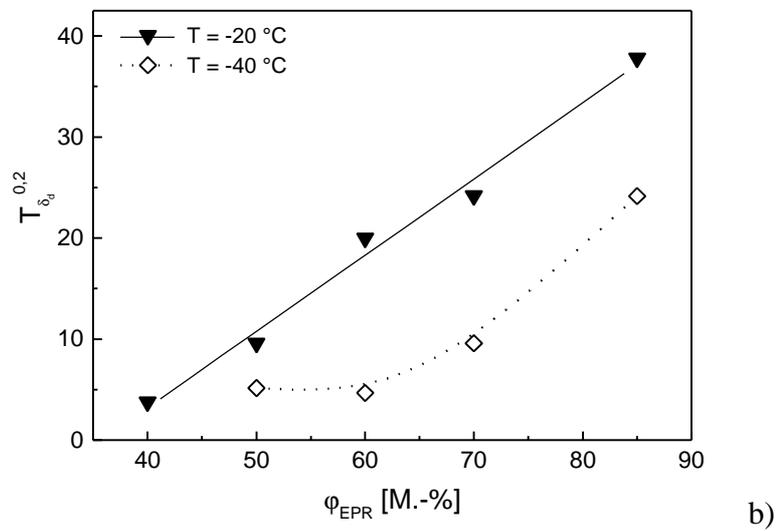
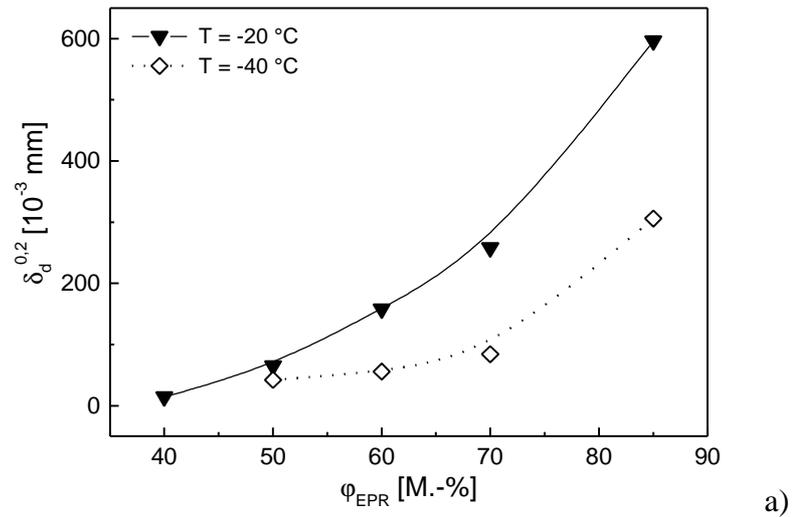


Bild 40: Zähigkeitskennwerte von Blend B 1 ermittelt aus den in Bild 39 dargestellten Risswiderstandskurven a) Rissinitierungskennwert $\delta_d^{0,2}$ b) Tearingmodul $T_{\delta_d}^{0,2}$

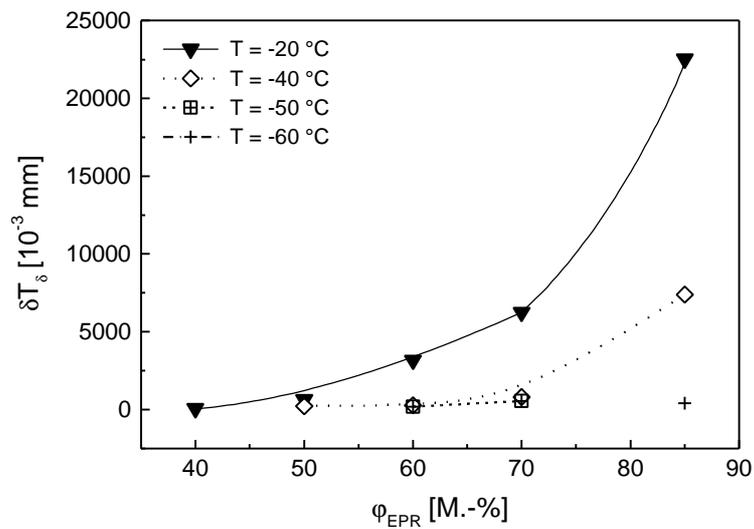


Bild 41: δT_{δ} -Kennwert der Mischungen aus Blend B 1 für $T = -20\text{ °C}$ bis -60 °C in Abhängigkeit vom EPR-Anteil

Für $T = -40\text{ °C}$, das heißt in der Nähe der Glasübergangstemperatur der Elastomerphase, sind die Werkstoffe mit einer kokontinuierlichen Phasenstruktur in ihrem Deformationsvermögen sehr stark eingeschränkt, so dass δT_δ nahezu unabhängig vom EPR-Anteil sehr niedrige Werte annimmt ($\delta T_\delta < 1\text{ mm}$). Eine Zunahme dieses Kennwertes erfolgt erst nach der Veränderung der Phasenmorphologie, d.h. bei der Mischung B 1/8 (85 M.-% EPR), in der die Elastomerphase die Matrix bildet ($\delta T_\delta = 7,4\text{ mm}$). Bei den Prüftemperaturen $T = -50\text{ °C}$ und $T = -60\text{ °C}$ ist die Glasübergangstemperatur der Elastomerphase ($T_g(\text{EPR}) \approx -50\text{ °C}$) bereits unterschritten. Damit ist die Kettenbeweglichkeit in allen Phasen derart eingeschränkt, dass das Deformationsvermögen in diesem Temperaturbereich auf ein Minimum reduziert ist.

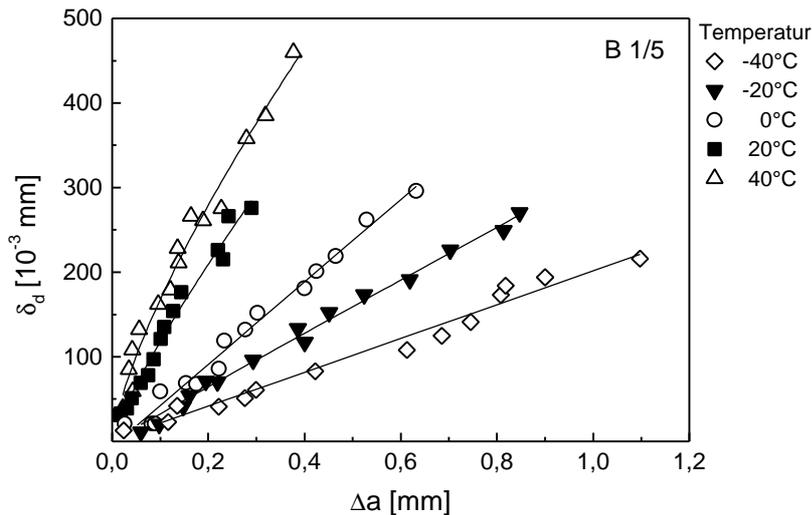


Bild 42: δ_R -Kurven des Blends bestehend aus 50 M.-% PP und 50 M.-% EPR (Mischung B 1/5) für verschiedene Temperaturen

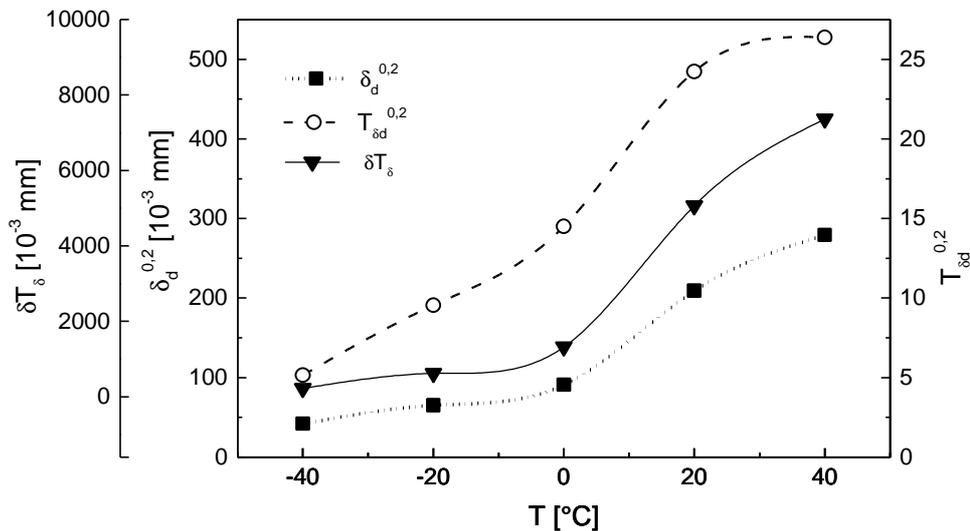


Bild 43: Zähigkeitskennwerte des Werkstoffes B 1/5 in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt aus den in Bild 42 dargestellten δ_R -Kurven

Im Bild 42 ist der Zusammenhang zwischen Risswiderstandsverhalten und Temperatur am Beispiel von δ_d - Δa -Kurven, die an einer Mischung des Blendsystems B 1 (50 M.-% Polypropylen und 50 M.-% EPR) bei verschiedenen Temperaturen im Intervall von $T = -40\text{ °C}$ bis $T = +40\text{ °C}$ aufgenommen wurden, dargestellt. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich der Anstieg der Risswiderstandskurven, der den Widerstand gegen stabile Rissausbreitung cha-

rakterisiert. Die maximale stabile Rissverlängerung verringert sich mit Erhöhung der Temperatur, da sich auch hier die Energie, die während des Risswachstums bei gleichbleibender angebotener Energie dissipiert wird, erhöht. Die verformungsdeterminierten Kennwerte $\delta_d^{0,2}$, $T_{\delta d}^{0,2}$ und δT_δ für $\Delta a = 0,2$ mm wurden anhand der Risswiderstandskurven aus Bild 42 ermittelt und in Bild 43 dargestellt.

Für alle drei Zähigkeitskennwerte kann eine nichtlineare Zunahme mit steigender Temperatur beobachtet werden. Eine temperaturunabhängige Tieflage tritt bei keinem der Werte auf, es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass der untersuchte Temperaturbereich das Übergangsgebiet von niedrigeren zu höheren Zähigkeitskennwerten als Widerstand gegen stabile Risseinleitung, -ausbreitung und für das Deformationsaufnahmevermögen ist.

Die J_R -Kurven der Mischung B 1/5 sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Bild 44 zusammengefasst. Diese Kurven zeigen tendenziell den gleichen Verlauf wie die in Bild 42 dargestellten δ_R -Kurven. Auch hier steigt der Widerstand gegen stabile Risseinleitung und Rissausbreitung mit ansteigender Temperatur.

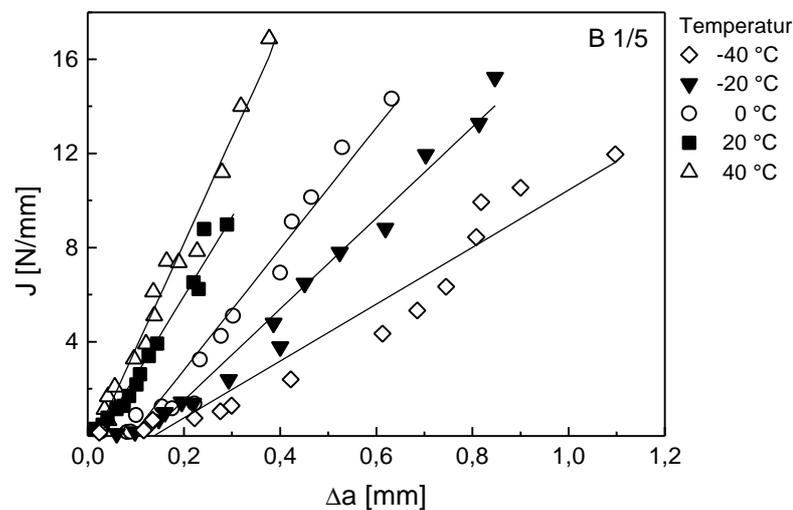


Bild 44: J_R -Kurven der Mischung B 1/5 (50 M.-% EPR) für verschiedene Temperaturen

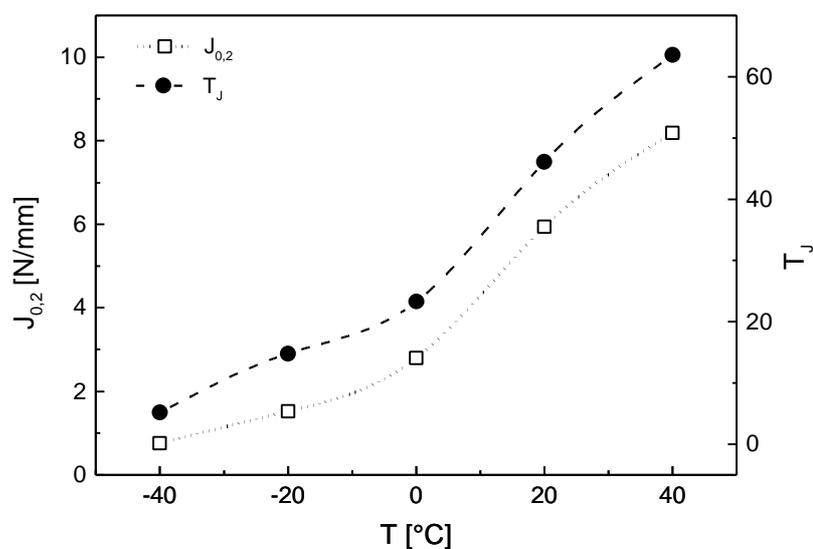


Bild 45: Zähigkeitskennwerte des Werkstoffes B 1/5 ermittelt aus den in Bild 44 dargestellten J_R -Kurven

Für alle Temperaturen wurde an diesem Werkstoff ein linearer Zusammenhang zwischen den energiedeterminierten J-Werten und der stabilen Rissverlängerung Δa ermittelt. Es konnte für diese Risswiderstandskurven keine Anpassung mit Hilfe einer Wurzelfunktion vorgenommen werden, so dass eine Anwendung des JT_J -Konzeptes zur Quantifizierung energiedissipativer Prozesse in Abhängigkeit von der Temperatur nicht möglich war. Da kein JT_J -Kenwert, der das Energieaufnahmevermögen während der stabilen Rissausbreitung charakterisiert, bestimmt werden konnte, ist für diesen Werkstoff die Annahme berechtigt, dass hier kein JT_J -gesteuertes Risswachstum vorliegt.

Die aus den J_R -Kurven ermittelten energiedeterminierten Zähigkeitskennwerte sind in Bild 45 zusammengefasst und in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Beide Kennwerte, sowohl der Widerstand gegenüber stabiler Rissinitiierung, beschrieben durch den technischen Rissinitiierungskennwert $J_{0,2}$, als auch der Widerstand gegenüber stabiler Rissausbreitung (Tearingmodul T_J), nehmen mit zunehmender Temperatur nichtlinear zu. Der Tearingmodul T_J , der nach Gl. 52 berechnet wird, ist infolge des linearen Zusammenhanges von J und Δa für diesen Werkstoff eine von der stabilen Rissverlängerung unabhängige konstante Größe.

Die Zähigkeitskennwerte $J_{0,2}$ und T_J , die in Bild 46 in Abhängigkeit vom EPR-Anteil für zwei ausgewählte Temperaturen dargestellt sind, wurden aus den im Anhang in Bild A 7 gezeigten J_R -Kurven bestimmt.

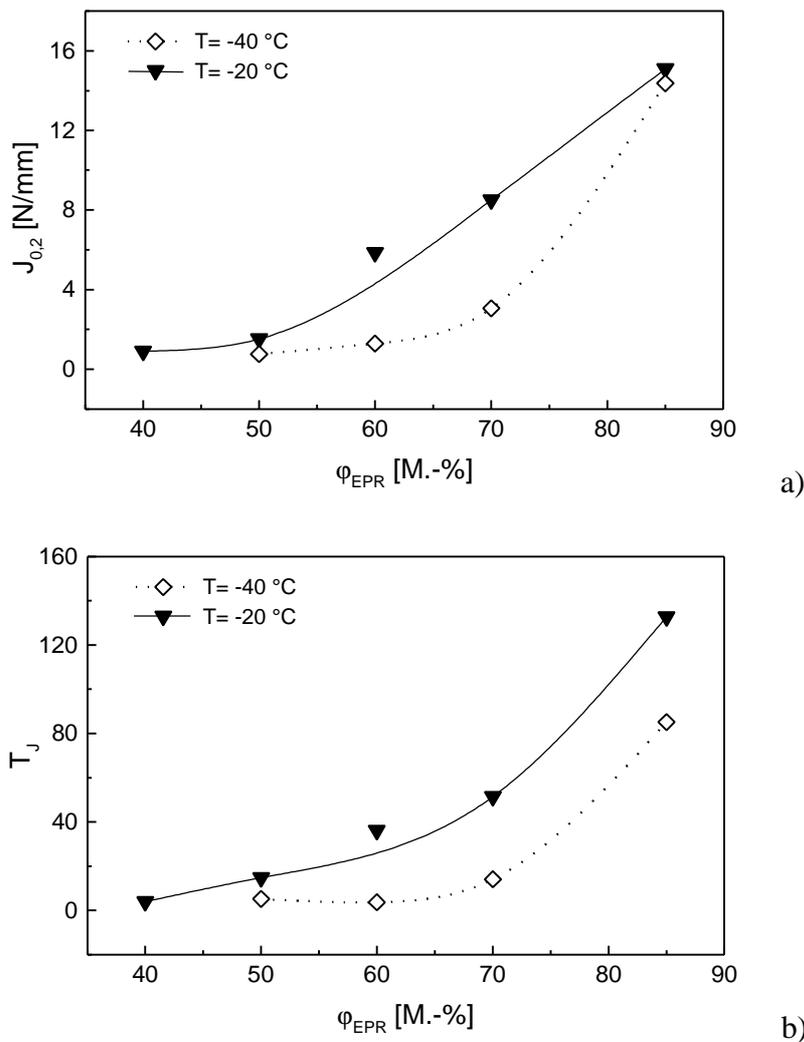


Bild 46: Zähigkeitskennwerte a) als Widerstand gegenüber Rissinitiierung $J_{0,2}$, b) als Widerstand gegenüber stabiler Rissausbreitung T_J für das Blendsystem B 1

Im Vergleich zu den entsprechenden δ_R -Kurven (Bild 39), ist der lineare Zusammenhang aller J - Δa -Wertepaare hervorzuheben. Tendenziell zeigen die δ_R -Kurven und die J_R -Kurven die gleiche Abhängigkeit von dem Kautschukanteil und der Temperatur. Auch hier wurde für $T = -40\text{ °C}$ die Ähnlichkeit der Kurven in Verlauf und Anstieg für die Werkstoffe mit kontinuierlicher Phasenstruktur ermittelt (Bild A 7 b). Das lässt bei einer energiedeterminierten Beschreibung des Risswiderstandsverhalten auf eine Verringerung des Einflusses des Modifikatoranteils für Temperaturen in der Nähe des Glasüberganges der Kautschukphase schließen, wenn die Phasenmorphologie nicht grundlegend verändert wird.

Beide Kennwerte, $J_{0,2}$ (Bild 46 a) und T_J (Bild 46 b), zeigen für $T = -20\text{ °C}$ eine stetige allmähliche Zunahme mit ansteigendem Modifikatoranteil (B 1/4 bis B 1/7). Nach einem Phasenwechsel (Blend B 1/8) kann ein vergleichsweise überproportionaler Anstieg der Kennwerte beobachtet werden. Bei einer Prüftemperatur nahe der Glasübergangstemperatur der Elastomerphase ($T = -40\text{ °C}$) ist eine deutliche Zunahme der Zähigkeitskennwerte erst ab 85 M.-% EPR in der Mischung zu erkennen.

Der Einfluss morphologischer Aspekte auf die Zähigkeitseigenschaften lässt sich mit Hilfe der energiedeterminierten Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens besser interpretieren als mit Hilfe der verformungsdeterminierten Beschreibung.

Copolymerssysteme

Die Einsatz- und Anwendungsgrenzen der untersuchten Copolymerssysteme werden u.a. von der Forderung nach optimalen Zähigkeitseigenschaften bei gleichzeitiger Erhaltung der Steifigkeit in einem möglichst breiten Temperaturbereich bestimmt. Zur Quantifizierung der Morphologie-Eigenschafts-Korrelationen ist die Ermittlung der Zähigkeitkennwerte als Widerstand gegen stabile Rissinitiierung und -ausbreitung von besonderer Bedeutung.

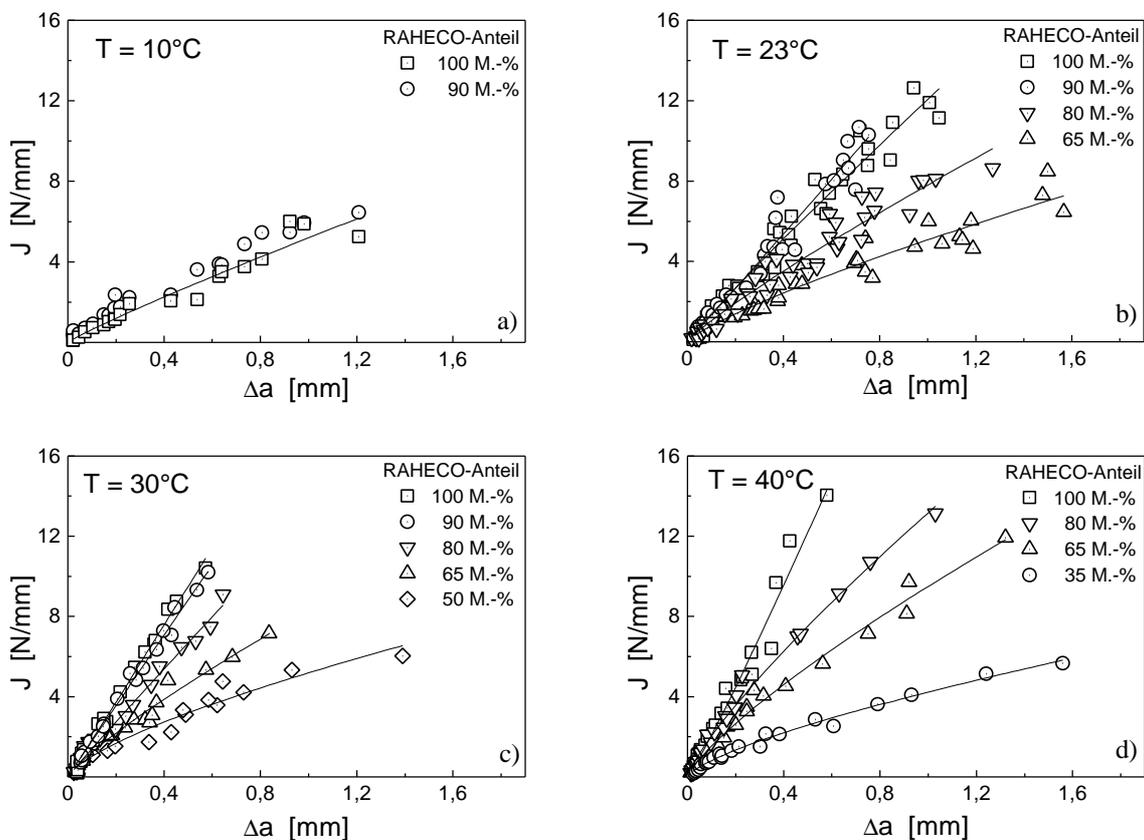


Bild 47: J_R -Kurven der einzelnen Mischungen der Verdünnungsreihe des RAHECO R 4 für verschiedene Temperaturen

Die Risswiderstandskurven für die Verdünnungsreihe des RAHECO R 4 konnten im Bereich von $T = +10\text{ °C}$ bis $T = +40\text{ °C}$ ermittelt werden.

In Bild 47 sind die J_R -Kurven für die jeweilige Temperatur zusammengestellt. Die J_R -Kurven der Verdünnungsreihe R 4 lassen sich ausnahmslos mit einem Potenzgesetz entsprechend Gl. 45 anpassen.

Eine Temperaturerhöhung hat für die mehrphasigen Copolymersysteme eine Zähigkeitssteigerung zur Folge, was sich anhand des Kurvenverlaufs der einzelnen Mischungen für die unterschiedlichen Temperaturen belegen lässt. Für eine Prüftemperatur $T = 10\text{ °C}$ konnten die Risswiderstandskurven lediglich am reinen RAHECO-Werkstoff R 4 und an der Mischung, die 90 M.-% RAHECO und 10 M.-% Matrixwerkstoff enthält, aufgenommen werden. Der Unterschied im Risswiderstandsverhalten dieser beiden Materialien ist unter Berücksichtigung der Messwertstreuung so gering, dass die Anpassung der J - Δa -Wertepaare mit ein und derselben Regressionskurve durchgeführt werden kann. Diese Risswiderstandskurven weisen einen im Vergleich zu höheren Temperaturen flachen Verlauf auf, was auf einen geringen Widerstand gegenüber stabiler Rissinitiierung und -ausbreitung hindeutet. Die Prüftemperatur $T = 10\text{ °C}$ befindet sich in der Nähe des Glasübergangsbereiches des Matrixwerkstoffes. Das heißt, in diesem Temperaturbereich kann die Kettenbeweglichkeit der amorphen Bereiche der Matrix bereits so weit eingeschränkt sein, dass nur eine geringe Erhöhung des Anteiles an Matrixwerkstoff und die damit verbundene Erhöhung des Abstandes der Elastomerpartikel zu einer Versprödung des Gesamtmaterials führt, die dominierend instabiles Werkstoffversagen zur Folge hat. Der geringe Unterschied im Risswiderstandsverhalten der beiden Materialien R 4/1 und R 4/2 setzt sich auch bei höheren Temperaturen (23 °C und 30 °C) fort. Bei Raumtemperatur führt die Regression der Wertepaare sogar zu einer scheinbar höheren Zähigkeit des 10 M.-% verdünnten RAHECO-Werkstoffes. Betrachtet man aber die Streuung der Wertepaare, lässt sich wiederum kein signifikanter Unterschied im Risswiderstandsverhalten der beiden Materialien bestimmen. Auch für die Copolymersysteme wird, wie bereits bei den Blendsystemen, eine Verringerung der maximal erreichbaren stabilen Rissverlängerung mit zunehmender Temperatur und zunehmendem RAHECO-Anteil beobachtet. Auch hier nimmt mit Erhöhung der Zähigkeit der Energiebedarf zur Erzeugung des stabilen Risswachstums bei gleichbleibend angebotener Energie zu.

Die δ_R -Kurven vom Copolymersystem R 4, dargestellt in Bild A 8, zeigen tendenziell den gleichen Verlauf wie die J_R -Kurven, allerdings ist bei diesen Kurven die Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung nicht so stark ausgeprägt. Die unterschiedliche Beeinflussung von energie- und verformungsdeterminierten Risswiderstandskurven lässt darauf schließen, dass bei dieser Teilchenmorphologie die Spannungskomponente des Gesamtverformungsprozesses empfindlicher auf Änderungen des Teilchenabstandes reagiert als die Verformungskomponente. Die Rissspitzenöffnung δ_{dk} lässt erst ab $T = 40\text{ °C}$ einen deutlichen Anstieg im Zähigkeitsverhalten, charakterisiert durch den steileren Verlauf der δ_R -Kurven erkennen.

Aus den Risswiderstandskurven wurden die Zähigkeitskennwerte als Widerstand gegen Rissinitiierung ($J_{0,2}$ und $\delta_{0,2}$) und gegen stabile Rissausbreitung ($T_J^{0,2}$ und $T_\delta^{0,2}$) bestimmt. Die Kennwerte in Bild 48 steigen mit zunehmendem RAHECO-Anteil und mit zunehmender Temperatur an. Bei niedrigeren Temperaturen wirkt sich die bereits diskutierte Ähnlichkeit bzw. Identität der Risswiderstandskurven vom RAHECO-Werkstoff und der Mischung R 4/2 wie erwartet auf die technischen Rissinitiierungskennwerte aus. Der im Vergleich zur Mischung R 4/2 etwas geringere Anstieg der δ_R -Kurve des RAHECO-Werkstoffes spiegelt sich im verformungsdeterminierten Rissinitiierungskennwert wider. Identische Regressionskurven führen zwangsläufig zu identischen Rissinitiierungskennwerten, so dass bei $T = 10\text{ °C}$ diese Kennwerte nicht von der Mischungszusammensetzung und geringfügigen Veränderung der Morphologie beeinflusst werden. Die Tearingmoduli beider Materialien unterscheiden sich bei $T = 10\text{ °C}$ etwas infolge des Unterschieds in den mechanischen Kennwerten, die unter

schlagartiger Biegebeanspruchung ermittelt wurden und bei der Bestimmung des Reißmoduls mit berücksichtigt werden.

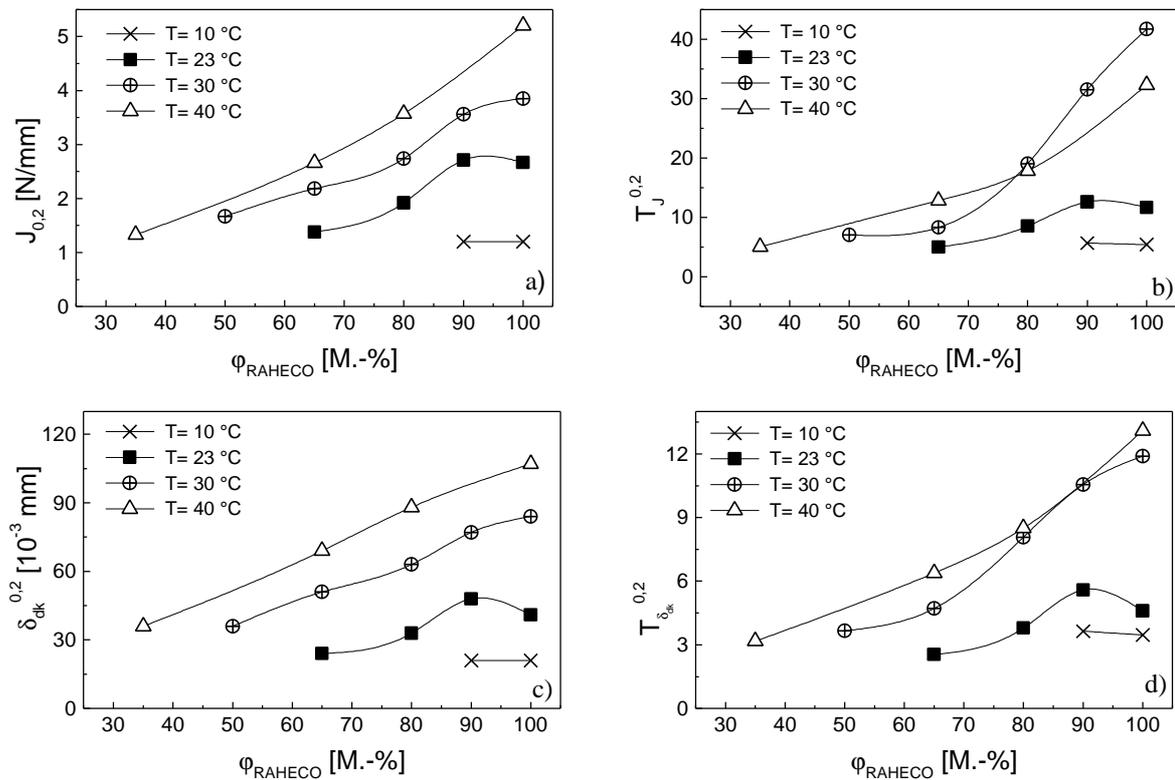


Bild 48: Zähigkeitskennwerte als Widerstand gegen stabile Rissinitiation und -ausbreitung der Verdünnungsreihe RAHECO R 4 in Abhängigkeit vom RAHECO-Anteil für verschiedene Prüftemperaturen a) technischer Rissinitiationskennwert $J_{0,2}$, b) Tearingmodul $T_J^{0,2}$, c) technischer Rissinitiationskennwert $\delta_{\text{dk}}^{0,2}$, d) Tearingmodul $T_{\delta}^{0,2}$

Der energiedeterminierte Zähigkeitskennwert als Widerstand gegenüber stabiler Rissausbreitung steigt bei $T = 30 \text{ °C}$ so stark mit zunehmendem RAHECO-Anteil an, dass ab 65 M.-% RAHECO-Anteil der für 40 °C ermittelte Kennwert überschritten wird. Das heißt, bei 30 °C ist ein höherer Energieeintrag notwendig, um einen stabilen Rissfortschritt zu erzeugen als bei 40 °C. Betrachtet man den Anstieg der Risswiderstandskurve $dJ/d(\Delta a)$ in Abhängigkeit vom RAHECO-Anteil, übersteigen die Werte von $T = 30 \text{ °C}$ für keine der Mischungen die Werte für $T = 40 \text{ °C}$, d.h. die Änderung ist folglich im Term E_d/σ_{yd}^2 begründet. Beim verformungs-determinierten Kennwert T_{δ} tritt dieser Wechsel in der Temperaturabhängigkeit nicht auf. Am RAHECO-System R 8 wurden die Untersuchungen zum Zähigkeitsverhalten als Widerstand gegenüber stabiler Risseinleitung und -ausbreitung bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Anpassung der J - Δa -Wertepaare erfolgte für diese Verdünnungsreihe in Anlehnung an das ESIS TC4 Testprotokoll "A Testing Protocol for Conducting J-Crack Growth Resistance Curve Tests on Plastics" [200] im Bereich der stabilen Rissverlängerung von $\Delta a_{\text{min}} = 0,05 \text{ mm}$ bis $\Delta a_{\text{max}} = 0,1 \text{ (W-a)}$. Die aus den Risswiderstandskurven (Bild 49 a) ermittelten Zähigkeitskennwerte $J_{0,2}$ und T_J sind in Bild 49 b dargestellt. Der Rissinitiationskennwert $J_{0,2}$ nimmt mit zunehmendem RAHECO-Anteil stetig zu. Eine Erhöhung des Reißmoduls T_J kann für die Mischungen bis 80 M.-% RAHECO-Anteil ebenfalls beobachtet werden. Für höhere RAHECO-Anteile tritt aber eine Verringerung des Reißmoduls auf, die im Verhältnis der mechanischen Kennwerte E_d/σ_{yd}^2 begründet ist, da der Anstieg der Risswiderstandskurven $dJ/d(\Delta a)$ mit zunehmendem RAHECO-Anteil ebenfalls zunimmt.

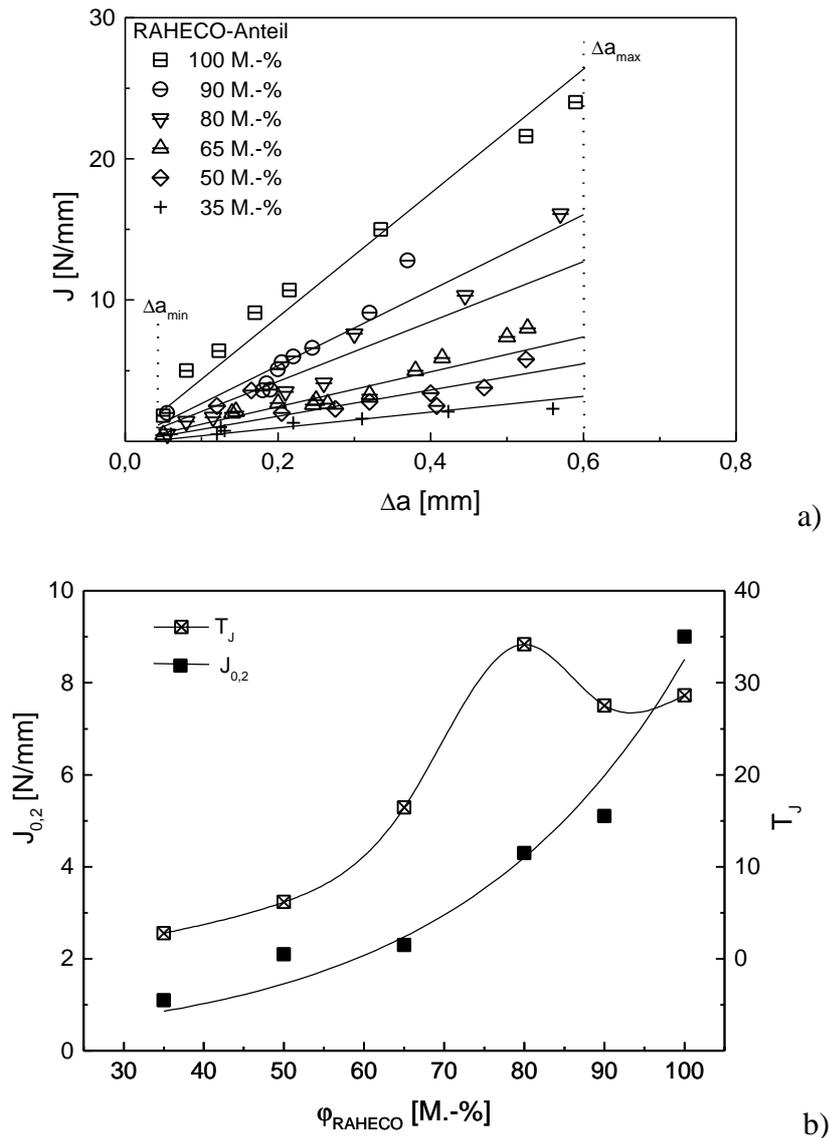


Bild 49: (a) J_R -Kurven des RAHECO-Systems R 8 ermittelt bei Raumtemperatur und (b) die daraus bestimmten Zähigkeitskennwerte $J_{0,2}$ und T_J

Die J_R -Kurven der beiden Basismaterialien RAHECO R 4 und R 8, die bei Raumtemperatur ermittelt wurden, sind in Bild 50 gegenübergestellt.

Ein Copolymersystem mit 8 Mol.-% Ethylen in der Random-Copolymermatrix und mit 38 Mol.-% Ethylen insgesamt weist ein deutlich höheres Zähigkeitsverhalten auf als ein System mit 4 Mol.-% Ethylen in der Matrix und lediglich 19 Mol.-% insgesamt. Das heißt, eine Verdoppelung des Ethylenanteils führt ungefähr zu einer Verdreifachung der Zähigkeitskennwerte als Widerstand gegen Rissinitiierung und auch gegen stabile Rissausbreitung. Untersuchungen zum Zähigkeitsverhalten der einzelnen Matrixwerkstoffe in [8] zeigen, dass sich der Einfluss des Ethylenanteils erst ab 6 Mol.-% Ethylen geringfügig auf die Zähigkeitseigenschaften auswirkt. Diese Ergebnisse lassen sich anhand der Blendsysteme (siehe Bild 35) bestätigen.

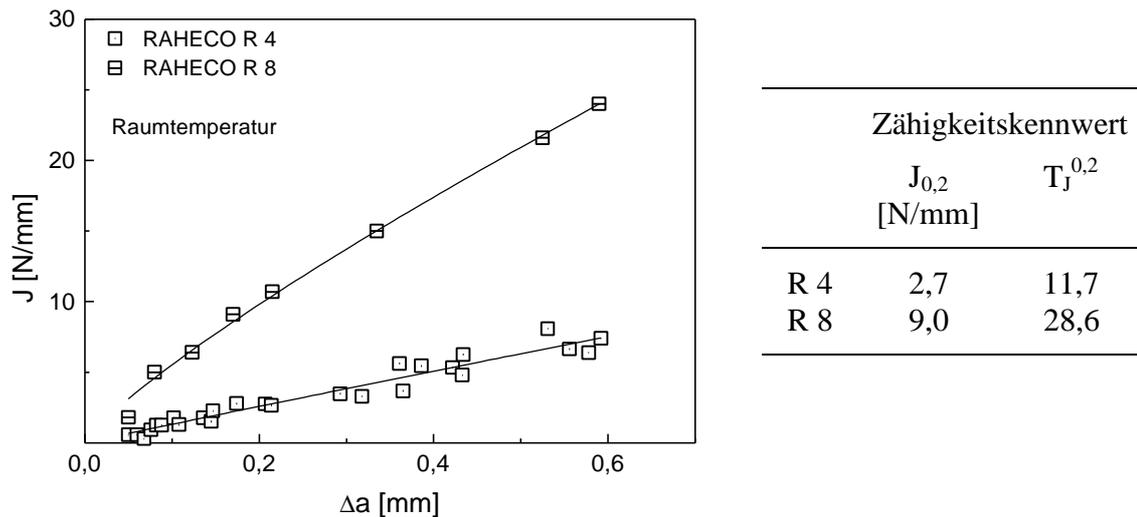


Bild 50: J_R -Kurven der Copolymersysteme R 4 und R 8 (jeweils 100 M.-%) bei Raumtemperatur

Bei den Copolymersystemen ändern sich mit dem Ethylenanteil die Morphologieparameter wie z.B. die Teilchengröße, der Teilchenabstand (vgl. Tabelle 2) und auch die innere Struktur der Teilchen. Daher ist ein Vergleich der beiden Werkstoffsysteme nur unter Berücksichtigung des komplexen Wirkens der einzelnen morphologischen Parameter sinnvoll.

4.3.3 Ausgewählte Morphologieparameter und deren Einfluss auf die bruchmechanischen Kennwerte von zähmodifizierten Polypropylenwerkstoffen

Teilchenabstand

Wie bereits im Abschnitt 2.2.2.2.1 diskutiert, wird das Deformationsverhalten zähmodifizierter polymerer Mehrphasensysteme durch geometrische Verhältnisse maßgeblich beeinflusst. Besteht die eingelagerte Phase aus sphärischen Teilchen, ergeben sich matrixspezifische optimale Teilchengrößen und -abstände zur Einleitung und Stabilisierung energiedissipativer Mechanismen. Nur unter diesen Bedingungen ist es möglich, in Polymeren ein hohes Zähigkeitsniveau zu erreichen. Der Einfluss einzelner morphologischer Parameter auf das Zähigkeitsverhalten elastomermodifizierter Polypropylenwerkstoffe soll in folgenden Abschnitt diskutiert werden. Da nach [51,53] insbesondere der Teilchenabstand eine kritische Größe für das Zähigkeitsverhalten elastomermodifizierter Polypropylenwerkstoffe darstellt, wird das Zähigkeitsverhalten in Abhängigkeit vom Teilchenabstand betrachtet.

Die beiden Verdünnungsreihen RAHECO R 4 und R 8 wurden mit dem Ziel hergestellt, den Teilchenabstand als morphologische Variable bei annähernder Konstanz der übrigen morphologischen Parameter (z.B. Teilchengröße und innere Struktur der Teilchen) und dessen Einfluss auf das Zähigkeitsverhalten separat betrachten zu können. Mit Hilfe der quantitativen Morphologieanalyse (Abschnitt 3.2.1) wurde für jede Mischung der beiden Verdünnungsreihen der mittlere Teilchenabstand und -durchmesser bestimmt (Tabelle 2). Der Vergleich beider Verdünnungsreihen zeigt, dass eine Verdoppelung des Ethylenanteils infolge der verbesserten Phasenverträglichkeit zu kleineren Teilchen führt ($D_{R4} = 2 \cdot D_{R8}$), der Teilchenabstand wird auf ein Drittel reduziert. Daher ist es sinnvoll, bei der Untersuchung zum Einfluss des Teilchenabstandes auf das Zähigkeitsverhalten beide RAHECO-Systeme separat voneinander zu betrachten.

Die experimentell ermittelten J^{ST} -Kennwerte des RAHECO-Systems R 4 als Werkstoffwiderstand gegen instabile Rissausbreitung sind in Bild 51 für die verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Teilchenabstand dargestellt. Für $T = -20 \text{ °C}$ sind die J -Werte auf einem sehr niedrigen Niveau und nahezu unabhängig vom Teilchenabstand. Bei höheren Temperatu-

ren steigen die Zähigkeitskennwerte mit Verringerung des Teilchenabstandes an, wie das in [83] auch für PP/EPDM-Blends ermittelt werden konnte.

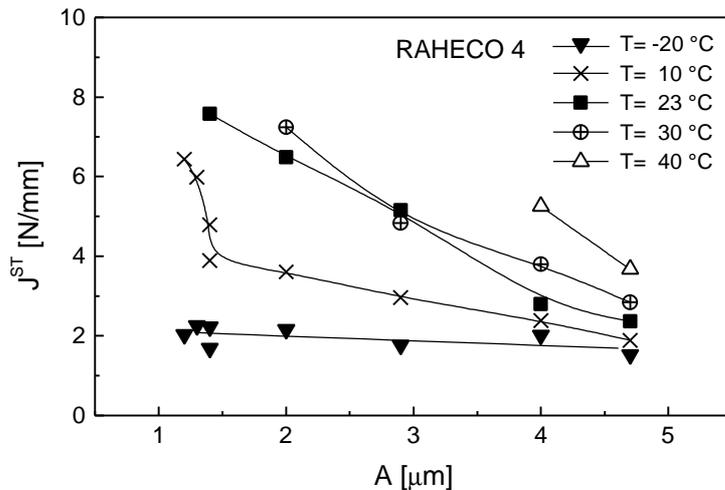


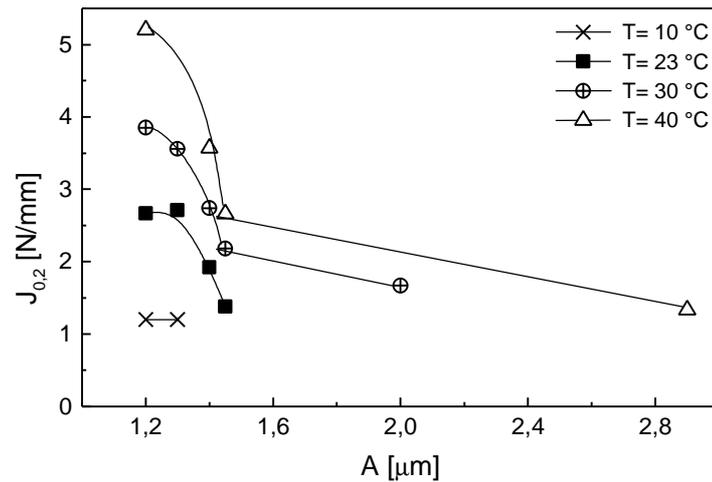
Bild 51: Risszähigkeit als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung J^{ST} in Abhängigkeit vom mittleren Teilchenabstand A des RAHECO-Systems R 4 für verschiedene Temperaturen

Bei Raumtemperatur z.B. tritt für $A < 1,4 \mu\text{m}$ bei vorhandener Prüfkörpergeometrie und unter den gegebenen Prüfbedingungen keine Instabilität im Kraft-Durchbiegungs-Diagramm auf. Mit zunehmender Prüftemperatur verschiebt sich der Übergang von instabilem zu stabilem Materialversagen erwartungsgemäß zu immer größeren Teilchenabständen.

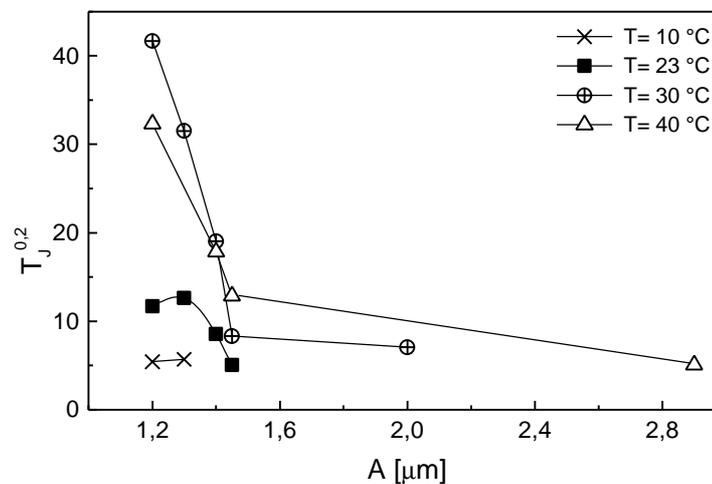
Die Zähigkeitskennwerte als Widerstand gegen stabile Rissinitiierung und -ausbreitung sind in Bild 52 und im Anhang in Bild A 9 in Abhängigkeit vom Teilchenabstand für die einzelnen Prüftemperaturen dargestellt.

Mit abnehmendem Teilchenabstand und zunehmender Temperatur nehmen die Zähigkeitskennwerte zu. Insbesondere für höhere Temperaturen ($T = 30 \text{ °C}$ und 40 °C) kann ein kritischer Teilchenabstand A_{krit} bestimmt werden, oberhalb dessen die Kennwerte nur geringfügig ansteigen. Unterhalb von A_{krit} wird in Analogie zu den Zähigkeitseigenschaften bei instabiler Rissausbreitung eine starke Erhöhung der Zähigkeitskennwerte schon bei geringfügiger Abnahme des Teilchenabstandes beobachtet, was auf eine Veränderung der Deformationsmechanismen unterhalb dieses kritischen Kennwertes schließen lässt. Diese kritischen Teilchenabstände, die von der Temperatur abhängig sind, wurden in [89] ebenfalls an PP-Copolymerisaten bestimmt. Bei einer Prüftemperatur von $T = 10 \text{ °C}$ wirkt sich eine Veränderung des Teilchenabstandes nicht auf den Werkstoffwiderstand gegenüber Rissinitiierung aus (Bild 52 a und Bild A 9 a). Die geringfügige Veränderung des Tearingmoduls wird durch die Beeinflussung des Elastizitätsmoduls (vgl. Bild 28) und der Streckgrenze (vgl. Bild A 3) vom Teilchenabstand hervorgerufen (Bild 52 b und Bild A 9 b).

Der Verlauf der Abhängigkeiten der bei Raumtemperatur aus Risswiderstandskurven ermittelten Zähigkeitskennwerte lässt die Schlussfolgerung zu, dass infolge des geringen stabilen Anteils an Rissfortschritt die experimentelle Ermittlung von Risswiderstandskurven nicht möglich ist. Die Anwendung von Zähigkeitskennwerten in der Tieflage, d.h. für größere Teilchenabstände, wäre in diesem Bereich nicht sinnvoll.



a)



b)

Bild 52: Zähigkeitskennwerte des RAHECO-Systems R 4 als Widerstand gegen Rissinitiation $J_{0,2}$ (a) und stabile Rissausbreitung $T_J^{0,2}$ (b) in Abhängigkeit vom Teilchenabstand für verschiedene Prüftemperaturen

Anhand des Systems R 8 kann im Vergleich zum RAHECO-System R 4 gezeigt werden, dass ein höherer Ethylenanteil im Matrixmaterial und gleichzeitig ein höherer Ethylenanteil im Gesamtwerkstoff zu kleineren Teilchenabständen führt, die auch bei niedrigeren Temperaturen eine Erhöhung der Zähigkeitskennwerte hervorrufen, wenn ein kritischer Teilchenabstand unterschritten wird (siehe Bild 53).

Die Abhängigkeit der gemessenen J-Werte als Widerstand gegen instabile Rissausbreitung des RAHECO-Systems R 8 zeigt, dass für $T = -20\text{ °C}$ eine geringe Zähigkeitssteigerung erst unterhalb $A = 0,39\text{ μm}$ zu beobachten ist. Ist der Teilchenabstand größer als dieser kritische Wert, zeigen für diese Prüftemperatur die $J_{\text{id}}^{\text{ST}}$ -Werte keine Abhängigkeit vom Teilchenabstand.

Für den in der Mischungsreihe größten ermittelten Teilchenabstand ($A = 2,2\text{ μm}$) befinden sich für alle Prüftemperaturen die J-Werte in der Tieflage, wobei sich die Tieflage der Kennwerte für die einzelnen Temperaturen nur unwesentlich unterscheidet. Der Übergang zu höheren Zähigkeitskennwerten verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu immer größeren Teilchenabständen.

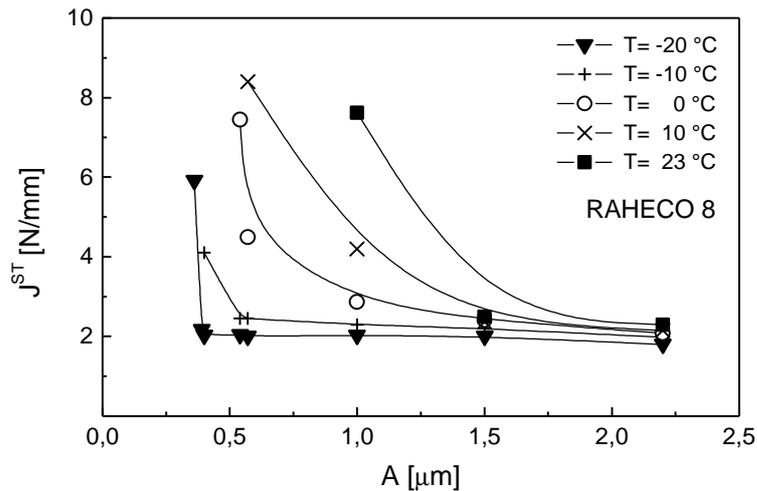


Bild 53: Risszähigkeit als Widerstand gegen instabile Rissausbreitung des RAHECO-Systems R 8 in Abhängigkeit vom Teilchenabstand und der Temperatur

Der bei höheren RAHECO-Anteilen und Temperaturen auftretende Übergang von dominierend instabilem zu dominierend stabilem Versagensverhalten erfordert eine Beschreibung der Risszähigkeit mit den Kenngrößen $J_{0,2}$ und T_J , wie in Bild 54 dargestellt. $J_{0,2}$ sinkt mit zunehmendem Teilchenabstand, so dass ein kritischer Teilchenabstand bestimmt werden kann, unterhalb dessen die Rissinitiierungskennwerte deutlich ansteigen, d.h. die Zähigkeit signifikant erhöht wird. T_J sinkt ebenfalls mit der Vergrößerung des Teilchenabstandes.

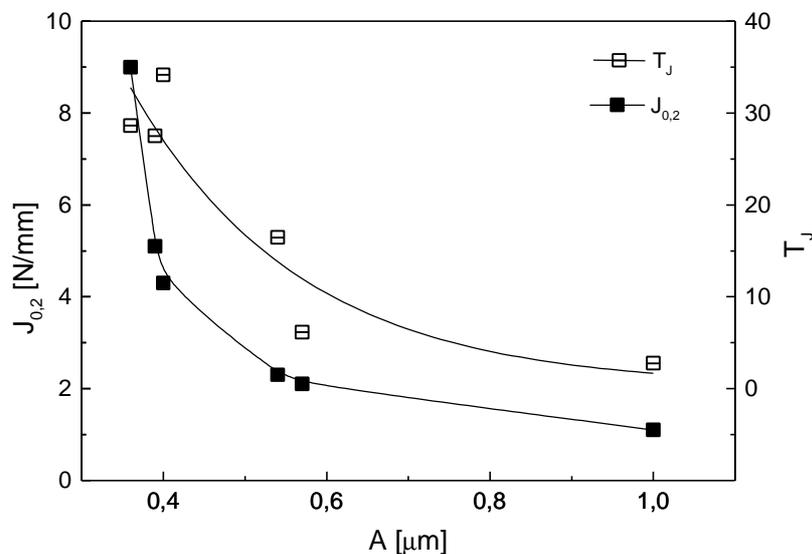


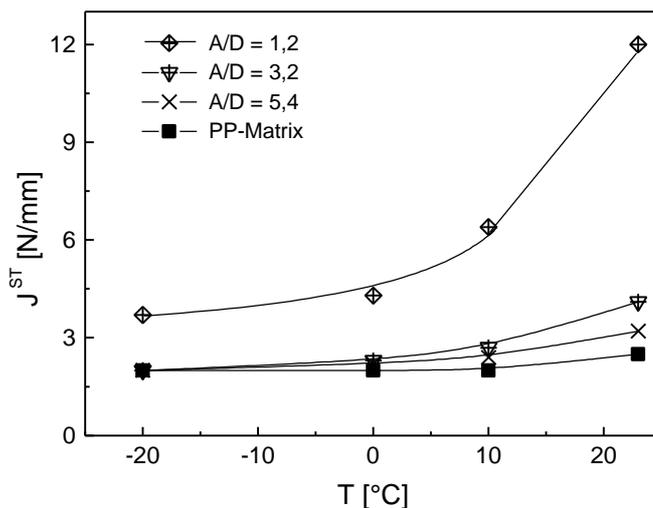
Bild 54: Zähigkeitskennwerte $J_{0,2}$ und T_J des RAHECO-Systems R 8 in Abhängigkeit vom Teilchenabstand

Verhältnis Teilchenabstand zu Teilchengröße A/D

Der Teilchenabstand und die Teilchengröße stehen in einem engen Wechselverhältnis zueinander. Mit abnehmendem Teilchendurchmesser verringert sich der kritische Teilchenabstand, bei dessen Unterschreitung eine signifikante Zähigkeitssteigerung infolge energiedissipativer Prozesse einsetzt. Wenn sowohl der Teilchenabstand als auch die Teilchengröße verschiedener Systeme relativ unterschiedliche Werte zeigen, beide Systeme aber dennoch hinsichtlich ihrer Eigenschaften miteinander verglichen und Morphologie-Eigenschafts-Korrelationen gefunden werden sollen, besteht eine geeignete Vorgehensweise darin, das Verhältnis von

Teilchenabstand zu Teilchengröße A/D und dessen Einfluss auf die Eigenschaften analog zu [204] zu betrachten. Voraussetzung ist, dass diese Systeme in ihrer Morphologie und chemischen Zusammensetzung ähnlich sind.

Im Bild 55 sind die Instabilitätskennwerte zähmodifizierter Polypropylenwerkstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Werkstoffe besitzen eine Matrix-Teilchen-Struktur und der Modifikatoranteil beträgt für alle drei Systeme ca. 15 M.-%. Die Werkstoffe mit dem A/D -Verhältnis $A/D = 1,2$ und $3,2$ sind heterophasige Copolymerisate (HECO) bestehend aus einer Polypropylen-Homopolymersmatrix und einer Elastomerphase mit Ethylenüberschuss, der, wie bei den RAHECO-Werkstoffen, zur Ausbildung von Kern/Schale-Teilchen führt. Der Werkstoff mit $A/D = 5,4$ ist vom Blendsystem B 1 die Mischung B 1/2. Als Vergleichsgrößen dienten die Instabilitätskennwerte des Matrixwerkstoffes Polypropylen. Die beiden HECO-Werkstoffe besitzen infolge unterschiedlicher Synthesebedingungen mittlere Teilchendurchmesser, die sich um eine Zehnerpotenz unterscheiden (siehe Tabelle in Bild 55), der Teilchenabstand vom Werkstoff mit $A/D = 1,2$ ist um den Faktor 3,2 größer als der vom Werkstoff mit $A/D = 3,2$, was bei ausschließlicher Betrachtung des Teilchenabstandes als Zähigkeitsbestimmenden morphologischen Parameter eine höhere Zähigkeit des Systems mit $A/D = 3,2$ vermuten lässt, da gezeigt werden konnte, dass die Zähigkeitskennwerte mit abnehmendem Teilchenabstand größer werden. Infolge der kleinen Teilchen sind aber die Instabilitätskennwerte dieses Systems wesentlich geringer. Das Blend B 1/2 verfügt über einen vergleichsweise großen Teilchenabstand.



A/D	A	D
1,2	1,79	1,50
3,2	0,55	0,17
5,4	5,24	0,97

Bild 55: Instabilitätskennwerte für zähmodifizierte Polypropylenwerkstoffe mit einem EPR-Anteil von jeweils ca. 15 M.-% in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Verhältnis von Teilchenabstand zu Teilchengröße A/D

Wird im Bild 55 der Einfluss des A/D -Verhältnisses auf das Zähigkeitsverhalten als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung in Abhängigkeit von der Temperatur dieser hinsichtlich ihrer morphologischen Parameter stark unterschiedlichen Werkstoffe betrachtet, dann ist die Tendenz zu erkennen, dass mit Abnahme des A/D -Verhältnisses die J -Kennwerte insbesondere für Temperaturen oberhalb des Glasübergangsbereiches ansteigen. Die Erhöhung der Zähigkeit bei niedrigen Temperaturen tritt erst bei einem relativ kleinen A/D auf.

An beiden RAHECO-Systemen wurde für die einzelnen Mischungen jeweils das A/D -Verhältnis bestimmt und der Zähigkeitskennwert als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung in Abhängigkeit vom A/D -Verhältnis für verschiedene Temperaturen aufgetragen (siehe im Anhang Bild A 10). Mit zunehmendem Teilchenabstand wurde eine Verringerung der Teilchengröße für das RAHECO-System R 4 bestimmt (vgl. Tabelle 2 im Abschnitt 3.2.1). Da es sich um eine im Schmelzemischprozess hergestellte Verdünnungsreihe handelt,

trat die Zerteilung der Elastomerpartikel infolge der Scherwirkung um so stärker auf, je mehr Matrixwerkstoff zugesetzt wurde. Bei der Darstellung der Zähigkeitskennwerte J^{ST} in Abhängigkeit vom A/D-Verhältnis (Bild A 10 a) wird der Einfluss der Teilchendurchmesseränderung berücksichtigt. Beim RAHECO-System R 8 wiesen die Elastomerpartikel über die gesamte Verdünnungsreihe einen konstanten Durchmesser auf (Tabelle 2), so dass die Diskussion der Zähigkeitskennwerte in Abhängigkeit vom A/D-Verhältnis (Bild A 10 b) im Vergleich zu J_{Id}^{ST} in Abhängigkeit von A prinzipiell die gleiche Aussage liefert, da der Teilchenabstand in der gesamten Verdünnungsreihe durch einen konstanten Wert dividiert wird.

Der Gesamtethylenanteil des RAHECO-Systems R 8 beträgt 38 Mol.-% und ist damit doppelt so groß wie der von R 4 (19 Mol.-%). Damit ist die Forderung nach der Ähnlichkeit in der chemischen Zusammensetzung nicht erfüllt.

4.3.4 Risszähigkeit als Widerstand gegenüber der Änderungsgeschwindigkeit bruchmechanischer Kenngrößen

Die in den vorherigen Abschnitten vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf die Konzepte der Bruchmechanik, die die Zeit als die Kennwerte beeinflussende Größe nicht mit berücksichtigen. Die Untersuchungen wurden alle unter schlagartiger Beanspruchung mit einer Geschwindigkeit von $v = 1,5$ m/s durchgeführt. Bei dieser Geschwindigkeit ist insbesondere bei niedrigen Temperaturen die Neigung zu Relaxations- und Retardationsprozessen in elastomermodifizierten Polypropylenwerkstoffen zwar relativ gering, aber in starkem Maße vom Werkstoffverhalten selbst abhängig. Für sprödes Werkstoffverhalten, das durch Bruchzeiten von weniger als 0,5 ms charakterisiert ist, sind zeitabhängige Prozesse eher vernachlässigbar. Mit zunehmender Duktilität erhöht sich die Bruchzeit und damit wird auch für höhere Beanspruchungsgeschwindigkeiten der Einfluss zeitabhängiger Prozesse auf das Zähigkeitsverhalten größer. Die Einbeziehung der Beanspruchungszeit in die bruchmechanische Bewertung erfolgt über die Ermittlung der Risszähigkeit als Widerstand gegenüber der Änderungsgeschwindigkeit der Kenngrößen im Bereich des stabilen Risswachstums. Damit soll überprüft werden, ob für elastomermodifizierte Polypropylenwerkstoffe ein stationärer Zustand während der stabilen Rissausbreitung erreicht wird.

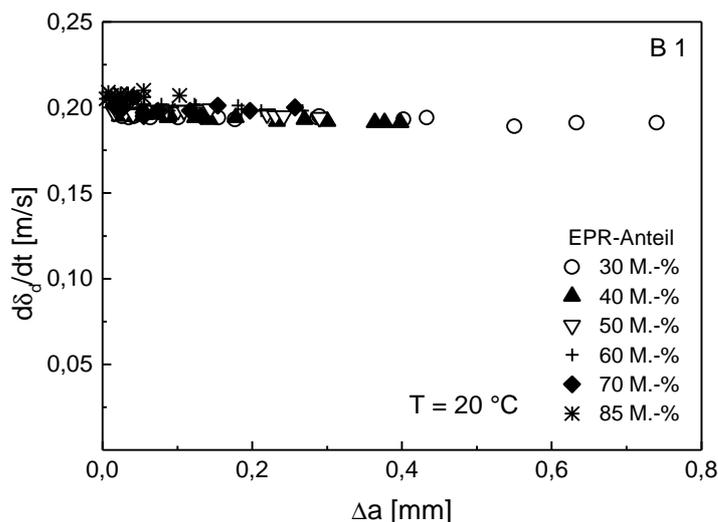


Bild 56: Zusammenhang zwischen Rissöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit $d\delta_d/dt$ und stabiler Rissverlängerung Δa des Blendsystems B 1 bei Raumtemperatur für verschiedene EPR-Anteile

Mit Hilfe von Bild 56 kann gezeigt werden, dass bei Raumtemperatur die Rissöffnung des Blendsystems B 1 mit konstanter Geschwindigkeit unabhängig von Kautschukanteil und Rissverlängerung von statten geht. Da die Risswiderstandskurven mit der Mehrprobentechnik

aufgenommen werden, erfolgt die Erzeugung der verschiedenen Rissverlängerungen unter jeweils identischen äußeren und inneren Prüfbedingungen, wie z.B. die Stützweite, die Prüfungsgeschwindigkeit und die Kerbschärfe.

Für die sehr duktilen PP/EPR-Blends ist es günstiger, nur den Kerbanteil der Durchbiegung und die daraus bestimmte Risspitzenöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit $d\delta_{dk}/dt$ als Risszähigkeit in Abhängigkeit von der stabilen Rissverlängerung zu betrachten.

In Bild 57 ist die $d\delta_{dk}/dt$ - Δa -Abhängigkeit der Blends mit höheren Kautschukanteilen des Systems B 1 für Raumtemperatur dargestellt. Für diese Werkstoffe stellt sich unter den gewählten Prüfbedingungen im Gegensatz zu den Ergebnissen an PP-Copolymerisaten aus [94,128] keine konstante Risspitzenöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit ein, diese Geschwindigkeit nimmt sowohl mit der Risslänge als auch mit dem EPR-Anteil zu. Die Zunahme der Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der stabilen Rissverlängerung deutet auf eine eventuelle Erweichung des Werkstoffs mit zunehmender Rissverlängerung hin. Diese Erweichung kann durch eine adiabate Erwärmung vor der Risspitze hervorgerufen werden. Die plastische Zone vor der Risspitze nimmt mit zunehmender Rissverlängerung zu, so dass infolge der endlichen Prüfkörpergeometrie eine Überlagerung von plastischer Zone und Druckspannungszone die Risspitzenöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit beeinflussen kann.

An RAHECO-Systemen wurde in [205] der Einfluss der Nachgiebigkeit ($1/E_d$) und der Fließspannung auf die Risspitzenöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit diskutiert. Mit zunehmender Nachgiebigkeit und abnehmender Fließspannung erhöht sich $d\delta_{dk}/dt$. Diese Aussage trifft auch auf den in Bild 57 dargestellten Zusammenhang zu.

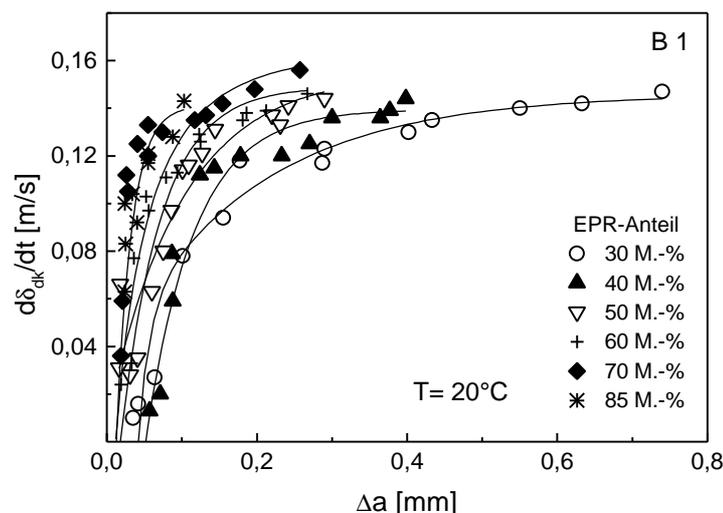


Bild 57: Zusammenhang zwischen Risspitzenöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit $d\delta_{dk}/dt$ und Δa des Blendsystems B 1 bei Raumtemperatur für verschiedene EPR-Anteile

Das Ethylen-Propylen-Copolymer als Elastomerphase befindet sich im unvernetzten amorphen Zustand und weist infolge der niedrigen Lage seiner Glasübergangstemperatur eine hohe Kettenbeweglichkeit und damit eine relativ hohe Neigung zur viskosen Deformation auf. Die Erhöhung des Kautschukanteils führt folglich zu einem Anstieg des viskosen Deformationsanteils, der in den registrierten Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen enthalten ist und bei der Kennwertermittlung mit berücksichtigt wird, was zu höheren Risspitzenöffnungsverschiebungsgeschwindigkeiten bei höheren Elastomeranteilen führen kann. Eine fundierte Aussage kann beim gegenwärtigen Erkenntnisstand nicht getroffen werden, es ist folglich notwendig, insbesondere bei diesen hochschlagzäh Systemen eine auswertemethodische Weiterentwicklung voranzutreiben, da gegenwärtig eine Bewertung viskoser Verformungsanteile ohne zusätzliche Maßnahmen nicht möglich ist.

In Bild 58 ist der Einfluss der Prüftemperatur auf die Rissspitzenöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der stabilen Rissverlängerung am Beispiel des PP/EPR-Blends mit 30 M.-% EPR (B 1/3) dargestellt.

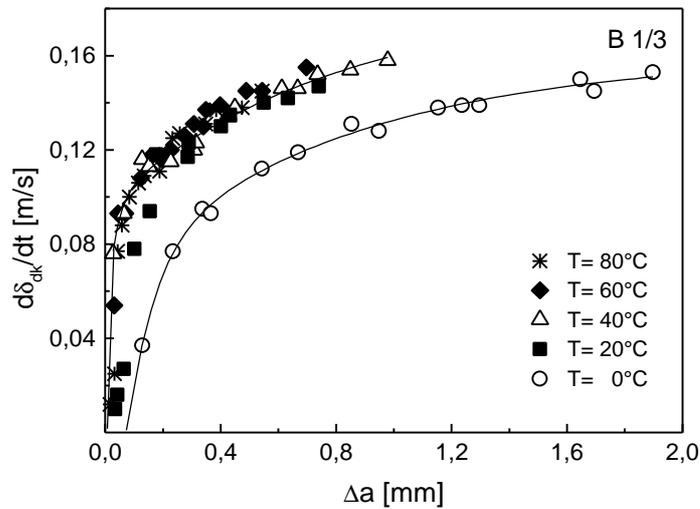


Bild 58: Zusammenhang zwischen $d\delta_{dk}/dt$ und Δa des Blends B 1/3 für verschiedene Temperaturen

Für diese Zusammensetzung liegt das Blend in einer Matrix-Teilchen-Struktur vor. Die $d\delta_{dk}/dt$ - Δa -Abhängigkeit zeigt einen deutlichen Einfluss der Glasübergangstemperatur des Matrixwerkstoffes. Kurz unterhalb bzw. am Beginn des Übergangsbereiches ($T = 0^\circ\text{C}$) ist $d\delta_{dk}/dt$ sehr stark von der stabilen Rissverlängerung abhängig, es ist eine kontinuierliche Zunahme mit Erhöhung der Rissverlängerung zu beobachten, die auf ein nichtstationäres Risswachstum hindeutet. Im Vergleich zu den $d\delta_{dk}/dt$ - Δa -Abhängigkeiten, die bei höheren Prüftemperaturen ermittelt wurden, liegen bei $T = 0^\circ\text{C}$ die Werte auf einem niedrigeren Niveau infolge der Behinderung der Kettenbeweglichkeit in der amorphen Phase der PP-Matrix. Oberhalb der Glasübergangstemperatur kann für diesen Werkstoff eine Temperaturunabhängigkeit der Rissspitzenöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit beobachtet werden. Aber auch bei diesen höheren Temperaturen stellt sich keine von der stabilen Rissverlängerung unabhängige konstante Geschwindigkeit ein. Offensichtlich ist für dieses Blend der Teilchenabstand nicht ausreichend klein genug, um eine entsprechend große Überlagerung der Spannungsfelder, die bei Belastung um die Teilchen aufgebaut werden, realisieren zu können. Diese Überlagerung würde nach [89,94] eine Erhöhung des zugeführten Energieanteils hervorrufen, der für Deformationsmechanismen im Teilchen und an der Grenzfläche verbraucht wird. Eine Angleichung der Matrix und Elastomerphase hinsichtlich ihrer chemischen Struktur führt zu einer Verbesserung der Phasenwechselwirkungen, was eine Verbesserung des Eigenschaftsniveaus nach sich zieht. Die positive Veränderung der Zähigkeitseigenschaften unter Verwendung des statistischen Propylen-Ethylen-Copolymeren mit 4 Mol.-% Ethylen im Blendsystem B 2 ist aber in Vergleich zur PP-Homopolymermatrix mit Hilfe bruchmechanischer Methoden nicht nachweisbar. Das konnte bereits anhand Bild 35 für die J-Kennwerte als Widerstand gegen instabile Rissausbreitung ermittelt werden, und lässt sich auch in Bild 59 an der Abhängigkeit $d\delta_{dk}/dt$ von Δa zeigen. Es kann davon ausgegangen werden, dass ein Ethylenanteil von 4 Mol.-% nicht ausreichend ist, um die Wechselwirkungen zwischen Matrix und Elastomerphase derart zu verbessern, dass sich nach Erreichen einer bestimmten stabilen Rissverlängerung stationäres Risswachstum einstellt.

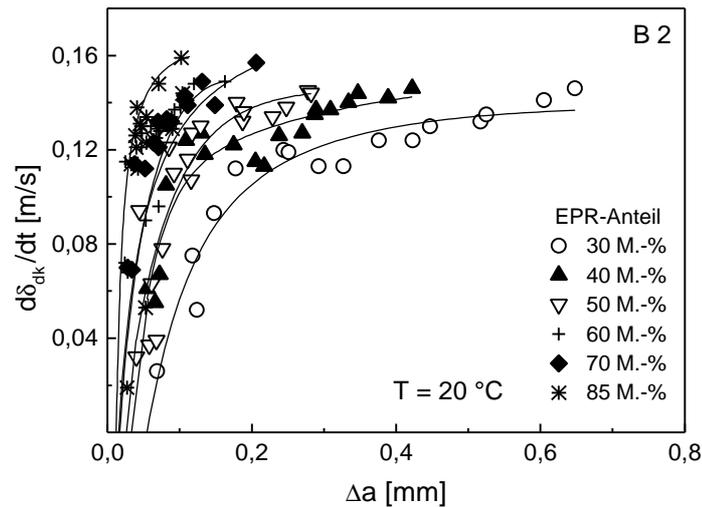


Bild 59: Zusammenhang zwischen $d\delta_{dk}/dt$ und Δa bei Raumtemperatur für verschiedene EPR-Anteile des Blendsystems B 2

Ein Vergleich von Bild 57 und Bild 59 zeigt, dass der Matrixeinfluss auf die Risspitzenöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der stabilen Rissverlängerung im Vergleich zu dem Einfluss, den der Elastomeranteil auf diese Werte ausübt, verschwindend gering ist.

Für die Copolymersysteme R 4 und R 8 stellt sich ebenfalls keine vom Teilchenabstand unabhängige konstante Risspitzenöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit, wie in [94] ein. Hier nimmt $d\delta_{dk}/dt$ mit zunehmender stabiler Rissverlängerung und mit abnehmendem Teilchenabstand, das heißt mit ansteigendem RAHECO-Anteil, zu. Es kann bei diesen Werkstoffsystemen ebenfalls von einer Erwärmung vor der Risspitze und von einem Einfluss der Nachgiebigkeit und Fließspannung auf die Risspitzenöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit ausgegangen werden. Mit zunehmender Nachgiebigkeit und abnehmender Fließspannung erhöht sich $d\delta_{dk}/dt$. In Bild 60 sind für das Copolymersystem R 4 ausgewählte $d\delta_{dk}/dt$ - Δa -Abhängigkeiten bei einer Prüftemperatur von $T = 40\text{ °C}$ dargestellt.

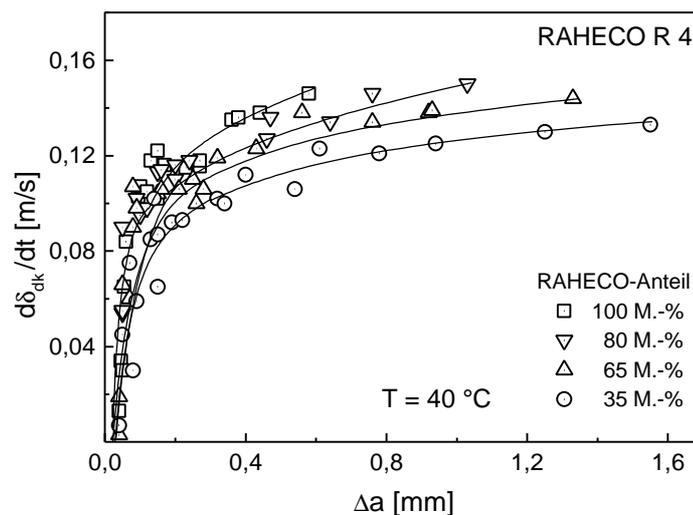


Bild 60: Risspitzenöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der stabilen Rissverlängerung für das RAHECO-System R 4 bei $T = 40\text{ °C}$ für verschiedene RAHECO-Anteile

Die an diesen Werkstoffen experimentell ermittelten Ergebnisse zeigen die Notwendigkeit einer werkstoffspezifischen methodischen Weiterentwicklung der bruchmechanischen Bewertung von Kunststoffen.

4.4 Ermittlung von Spröd-Zäh-Übergangstemperaturen in Bereichen stabiler und instabiler Rissausbreitung

Im Abschnitt 4.3 konnte für Polymerblendsysteme und Copolymerisate gezeigt werden, dass morphologische Parameter, wie Teilchenabstand und -durchmesser das Zähigkeitsverhalten dieser Werkstoffgruppe wesentlich bestimmen. Werden z.B. die J^{ST} -Kennwerte als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung für unterschiedliche Werkstoffmodifikationen in Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet (z.B. Blendsystem B 1 in Bild 31), kann eine definierte Temperatur gefunden werden, ab der ein deutlicher Anstieg der Instabilitätskennwerte auftritt. Für das genannte Blendsystem wird die Lage der Übergangstemperatur durch die Mischungszusammensetzung definiert. Wird für ein Blend der Zähigkeitskennwert in Abhängigkeit von der Prüftemperatur aufgetragen, lässt sich eine Übergangstemperatur bestimmen, indem zwei Tangenten an die Kurve angelegt werden, deren Schnittpunkt als die Übergangstemperatur definiert ist (Bild 61).

Diese Übergangstemperatur im Bereich instabiler Rissausbreitung wird als Spröd-Zäh-Übergangstemperatur $T_{SZÜ}$ bezeichnet. Sie charakterisiert den Übergang von sprödem, linear elastischem Werkstoffverhalten zum zähen Werkstoffverhalten, bei dem ein bestimmter Anteil eingetragener Energie in plastische Deformation umgewandelt wird, was infolge der verbesserten Energieaufnahmefähigkeit zu höheren Zähigkeitskennwerten führt.

Eine analoge Vorgehensweise kann auch im Bereich stabiler Rissinitiierung zur Bestimmung des Übergangs von zähem zu hochschlagzähem Werkstoffverhalten herangezogen werden. Hier dienen zur Bestimmung der Übergangstemperatur $T_{ZHÜ}$ die bei verschiedenen Temperaturen ermittelten technischen Rissinitiierungskennwerte $J_{0,2}$ bzw. $\delta_{0,2}$, insofern diese einen Übergang in der Zähigkeitskennwert-Temperatur-Darstellung aufweisen.

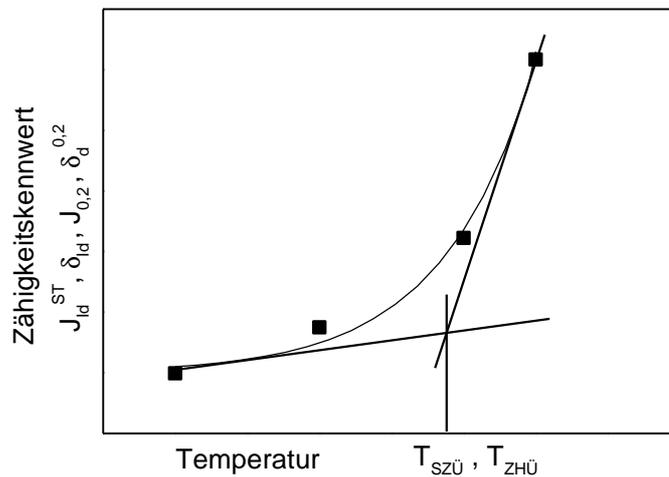


Bild 61: Schematische Darstellung zur Bestimmung von Übergangstemperaturen aus der Temperaturabhängigkeit von Zähigkeitskennwerten

Blendsysteme

Für das Blendsystem B 1 wurden die Übergangstemperaturen sowohl im Bereich instabiler Rissausbreitung als auch im Bereich stabiler Risseinleitung aus den experimentell ermittelten Zähigkeitskennwerten bestimmt. Diese Werte lassen sich in einem Diagramm, in dem der EPR-Anteil in Abhängigkeit von der jeweiligen Übergangstemperatur dargestellt ist, zusammenfassen (energie-determiniert: Bild 62, verformungs-determiniert: Bild A 11).

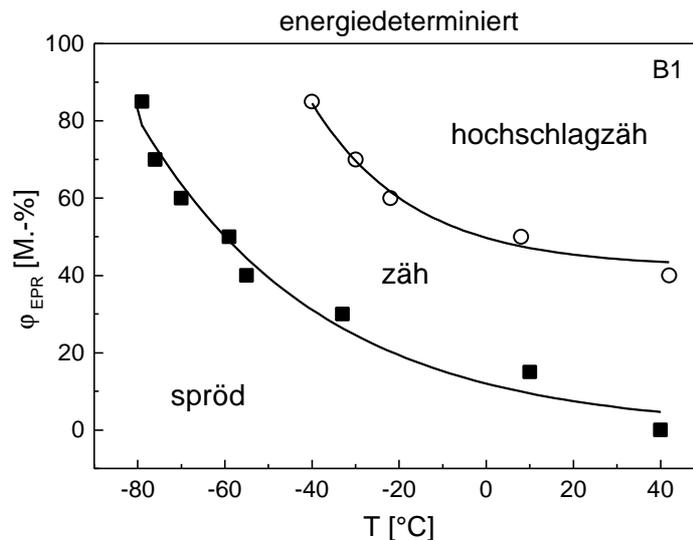


Bild 62: Spröd-Zäh-Übergangstemperaturen und Zäh-Hochschlagzäh-Übergangstemperaturen des Blendsystems B 1 in Abhängigkeit vom EPR-Anteil, bestimmt aus den energiedeterminierten Zähigkeitskennwerten (J^{ST} , $J_{0,2}$)

Die Übergangstemperaturen, die aus den energiedeterminierten Zähigkeitskennwerten bestimmt werden, zeigen tendenziell den gleichen Verlauf wie die Übergangstemperaturen, deren Bestimmung die verformungsdeterminierten Zähigkeitskennwerte zugrunde liegen. Für beide Übergänge ist mit zunehmender Temperatur eine exponentielle Abnahme des EPR-Anteils zu beobachten. Wird die kritische Rissöffnung in Bild A 11 betrachtet, kann dem entnommen werden, dass für das Polypropylen-Homopolymer B 1/1 und das Blend mit 15 M.-% EPR (B 1/2) der Übergang von sprödem zu zähem Werkstoffverhalten bei niedrigeren Temperaturen einsetzt als das für die J^{ST} -Kennwerte (Bild 62) bestimmt wurde. Der Übergang zäh/hochschlagzäh tritt bei den energiedeterminierten Zähigkeitskennwerten erst ab einem EPR-Anteil von 40 M.-% auf, die kritische Rissöffnung zeigt bereits bei 30 M.-% EPR diesen Übergang. Sollen also zur Bestimmung von Einsatztemperaturen die in Bild 62 und Bild A 11 gezeigten Darstellungen genutzt werden, liefert für diese Werkstoffgruppe die Bestimmung der Übergangstemperaturen mit Hilfe von energiedeterminierten Zähigkeitskennwerten insbesondere im Bereich geringerer Kautschukanteile (0 M.-% bis 30 M.-%) die größere Sicherheit.

Copolymerensysteme

An den Copolymerensystemen wurden ebenfalls Spröd-Zäh-Übergangstemperaturen bestimmt. Bei diesen Verdünnungsreihen verändert sich die Teilchengröße im Vergleich zum Teilchenabstand nur geringfügig (RAHECO R 4) bzw. der Teilchenabstand ist die einzige morphologische Veränderliche (RAHECO R 8). Deshalb wurde zusätzlich ein kritischer Teilchenabstand für den Spröd-Zäh-Übergang bei der jeweiligen Prüftemperatur bestimmt. Die Ermittlung des kritischen Teilchenabstandes erfolgt, indem der experimentell bestimmte Zähigkeitskennwert für die jeweilige Prüftemperatur in Abhängigkeit vom Teilchenabstand aufgetragen wird (vgl. z.B. Bild 53). An diese Kurve lassen sich analog zu Bild 61 zwei Tangenten anlegen, deren Schnittpunkt den kritischen Teilchenabstand A_{krit} darstellt, an dem der Übergang spröd/zäh bzw. zäh/hochschlagzäh bestimmt wird.

In Bild 63 ist der kritische Teilchenabstand in Abhängigkeit von der jeweiligen Prüftemperatur aufgetragen. Mit zunehmender Temperatur lässt sich ein Übergang von sprödem zu zähem Materialverhalten für größere Teilchenabstände beobachten.

Borggreve [63] und Margolina [206] ermittelten für zähmodifizierte Polyamidwerkstoffe mit Matrix-Teilchen-Struktur einen linearen Zusammenhang zwischen dem kritischen Teilchenabstand und der Temperatur. Diese Tendenz kann für das RAHECO-System R 4 auch gefunden werden, allerdings ist eine Anzahl von drei Messwerten zu gering, um verallgemeinernde Aussagen treffen zu können. An diesem Werkstoffsystem wurde bei $T = -20\text{ °C}$ ebenfalls das Zähigkeitsverhalten untersucht. Für diese Temperatur zeigen die Mischungen alle sprödes Werkstoffverhalten (vgl. Bild 51), weshalb bei $T = -20\text{ °C}$ kein kritischer Teilchenabstand für den Spröd-Zäh-Übergang bestimmt werden kann.

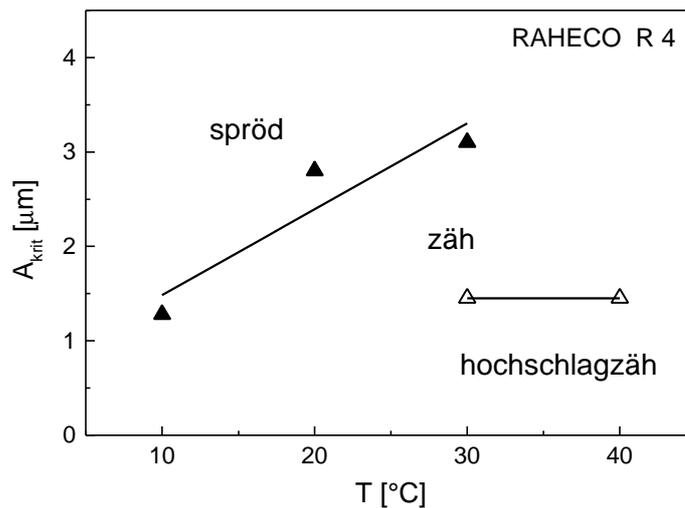


Bild 63: Kritischer Teilchenabstand für den Spröd-Zäh-Übergang und den Zäh-Hochschlagzäh-Übergang des RAHECO-Systems R 4 in Abhängigkeit von der Temperatur

Der kritische Teilchenabstand, an dem der Übergang von zähem zu hochschlagzähem Werkstoffverhalten stattfindet, kann nur für höhere Temperaturen ($T = 30\text{ °C}$ und 40 °C) bestimmt werden ($A_{\text{krit}} = 1,45\text{ µm}$). Für Teilchenabstände $A < A_{\text{krit}}$ wird eine starke Erhöhung der Zähigkeitskennwerte schon bei geringfügiger Abnahme des Teilchenabstandes beobachtet, was auf eine Veränderung der Deformationsmechanismen unterhalb dieses kritischen Kennwertes schließen lässt. Bei geringeren Temperaturen ist der Teilchenabstand zu groß, um A_{krit} bestimmen zu können. Die bei Belastung entstehenden Spannungsfelder um die Teilchen müssen sich um einen bestimmten Betrag überlagern, um zähigkeitssteigernd wirksam zu werden. Die Größe und Ausdehnung dieser Spannungsfelder sind offensichtlich temperaturabhängig. Der kritische Teilchenabstand für den Spröd-Zäh-Übergang der einzelnen Prüftemperaturen ist für die Verdünnungsreihe des Copolymersystems R 8 in Bild 64 dargestellt.

Bei diesem Copolymersystem konnte für jede Prüftemperatur ein Übergang von sprödem zu zähem Materialverhalten bei einem kritischen Teilchenabstand gefunden werden. Wird dieser kritische Teilchenabstand in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen (Bild 64), dann ergibt sich ein von der Glasübergangstemperatur des Matrixwerkstoffes unabhängiger linearer Zusammenhang [49], der mit der in Bild 64 eingefügten empirischen Gleichung beschrieben werden kann und mit den Ergebnissen in [63,206] korreliert. Da die Parameter dieses linearen Zusammenhanges vom molekularen und morphologischen Design des Werkstoffes beeinflusst werden, ist eine Verallgemeinerung nur bedingt möglich. Die Kenntnis dieser Zusammenhänge ist aber für die anwendungsorientierte Werkstoffoptimierung von grundlegender Bedeutung.

Da für das RAHECO-System R 8 eine Temperaturabhängigkeit des Risswiderstandsverhaltens nicht im Mittelpunkt des Interesses stand, wurden die in Bild 49 a dargestellten und bei Raumtemperatur ermittelten Risswiderstandskurven hinsichtlich der Einflussgrößen RAHE-

CO-Anteil bzw. mittlerer Teilchenabstand untersucht. Es konnte anhand der Darstellung in Bild 54 ein kritischer Teilchenabstand bestimmt werden, an dem der Übergang von zähem zu hochschlagzähem Werkstoffverhalten stattfindet. Für dieses Werkstoffsystem beträgt der Teilchenabstand $A_{\text{krit}} = 0,4 \mu\text{m}$.

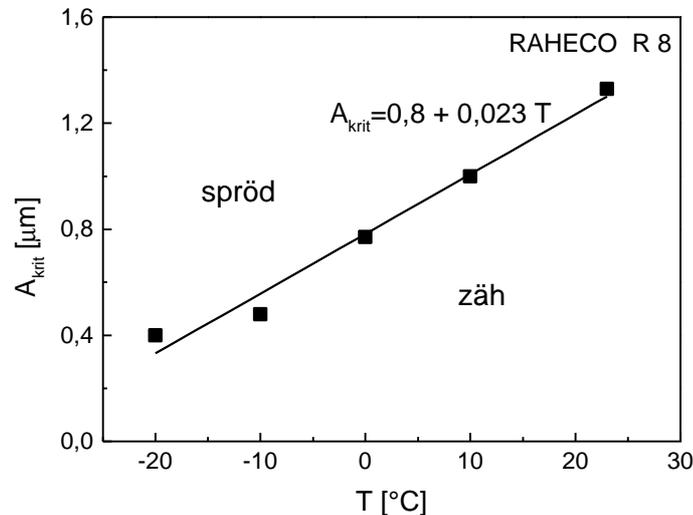


Bild 64: Kritischer Teilchenabstand für den Übergang von sprödem zu zähem Materialverhalten des RAHECO-Systems R 8 in Abhängigkeit von der Prüftemperatur

Um die Spröd-Zäh- bzw. Zäh-Hochschlagzäh-Übergänge und deren Abhängigkeit von morphologischen Parametern und der Temperatur beider Copolymersysteme RAHECO R 4 und R 8 einander gegenüberstellen zu können, wurde das Verhältnis vom kritischen Teilchenabstand zum Teilchendurchmesser $(A/D)_{\text{krit}}$ verwendet. In Bild 65 ist dieses Verhältnis in Abhängigkeit von der Temperatur für beide Werkstoffsysteme im Bereich stabiler Risseinleitung und instabiler Rissausbreitung dargestellt.

Für beide Werkstoffsysteme ist die Temperaturabhängigkeit von $(A/D)_{\text{krit}}$ im Bereich instabiler Rissausbreitung stärker ausgeprägt als im Bereich der stabilen Risseinleitung. Die Zähigkeitserhöhung beginnt für das RAHECO-System R 8 oberhalb des Glasübergangsbereiches der Elastomerphase und ist wesentlich stärker ausgeprägt als beim RAHECO-System R 4. Es kann davon ausgegangen werden, dass infolge des höheren Ethylenanteils und des kleineren Teilchenabstandes die Überlagerung der Spannungsfelder um die Elastomerteilchen die Deformation der Matrixstege auch bei niedrigeren Temperaturen begünstigen.

Bei dem System R 4 tritt eine Zähigkeitssteigerung infolge des größeren Teilchenabstandes erst oberhalb der Glasübergangstemperatur des Matrixwerkstoffes auf. Um den Mechanismus der Rissausbreitung von vorwiegend instabil zu stabil verändern zu können, ist der Teilchenabstand im spröderen Werkstoffsystem R 4 wesentlich stärker zu reduzieren als im System R 8, weshalb die Differenz der $(A/D)_{\text{krit}}$ -Werte kleiner ist als bei R 4.

Die Zähigkeitsoptimierung im Temperaturbereich zwischen den Glasübergangstemperaturen von Matrix und Elastomerphase, auch als Tieftemperaturzähigkeit bekannt, erfordert die Optimierung von Teilchendurchmesser und Teilchenabstand in Abhängigkeit vom jeweiligen Matrixwerkstoff und der Elastomerphase.

Die Ermittlung dieser Zusammenhänge ist in der Werkstoffentwicklung für den effektiven Zuschnitt der Morphologie von großer Bedeutung.

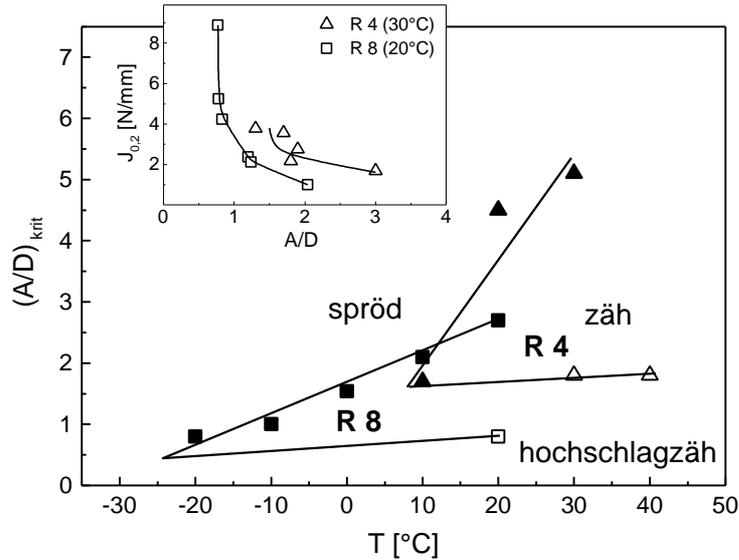


Bild 65: Abhängigkeit des kritischen Verhältnisses $(A/D)_{\text{krit}}$ von der Temperatur im Bereich stabiler und instabiler Rissausbreitung der beiden RAHECO-Systeme R 4 und R 8

4.5 Aussagefähigkeit des EWF-Konzeptes für Polypropylenwerkstoffe

4.5.1 Anwendung des EWF-Konzeptes auf zähmodifizierte Werkstoffsysteme unter schlagartiger Biegebeanspruchung

Die Konzepte der Fließbruchmechanik sind auf relativ kleine Dehnungen in der Risspitzenumgebung beschränkt. Auf Grund der Tatsache, dass die elastomermodifizierten Polypropylenwerkstoffe in der Lage sind, Kräfte auch bei großen Deformationen zu übertragen, wurde das EWF-Konzept zur Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens in diesem Bereich angewandt. In [156] wird die erfolgreiche Anwendung des EWF-Konzeptes auf ABS-Werkstoffe und Propylencopolymere unter schlagartiger Beanspruchung im dreiachsigen Spannungszustand erörtert. Aus diesem Grund wurden SAN/ABS-Blends zur Untersuchung der Aussagefähigkeit des EWF-Konzeptes bei schlagartiger Beanspruchung mit herangezogen.

SAN/ABS-Blends sind Werkstoffe mit einer Matrix-Teilchen-Struktur, deren Matrix aus SAN, einem amorphen Polymerwerkstoff, besteht, in dem eine Elastomerphase dispers verteilt ist. Beim Auftreten plastischer Deformationen zeichnet sich dieser Werkstoff durch eine deutliche Weißfärbung aus. ABS ist ein Copolymeres mit Matrix-Teilchen-Struktur, die Matrix, SAN, entspricht der zweiten Blendkomponente. So dass auch bei diesem Werkstoffsystem durch Mischen mit Matrixwerkstoff eine Veränderung des Teilchenabstandes bei gleichbleibender Teilchengröße angestrebt wird. Es handelt sich bei diesen Systemen ebenfalls um eine Mischungsreihe.

Mit zunehmendem ABS-Anteil verringert sich der Abstand zwischen den Elastomerpartikeln. Die Spannungsfelder, die infolge der Beanspruchung um die Teilchen aufgebaut werden, können sich eher überlagern, was zur Erhöhung der Energieaufnahmefähigkeit und damit zur Verbesserung der Zähigkeitseigenschaften führt.

Im Bild 66 sind die Kraft-Durchbiegungs-Kurven der verschiedenen SAN/ABS-Blends, die an den Prüfkörpern mit der jeweils größten Ligamentlänge aufgezeichnet wurden, dargestellt. Da eine große Ligamentlänge, d.h. ein kleines a/W -Verhältnis, das instabile Werkstoffversagen begünstigt, handelt es sich bei den Prüfkörpern, an denen diese hier dargestellten Kurven bestimmt wurden, um die Prüfkörper, an denen am ehesten instabiles Werkstoffverhalten beobachtet werden kann. Die Kurven der Blends mit 16 M.-% und 20 M.-% ABS weisen eine

Instabilität nach dem Kraftmaximum auf, für die anderen drei Blends kann dieses instabile Verhalten nicht gefunden werden.

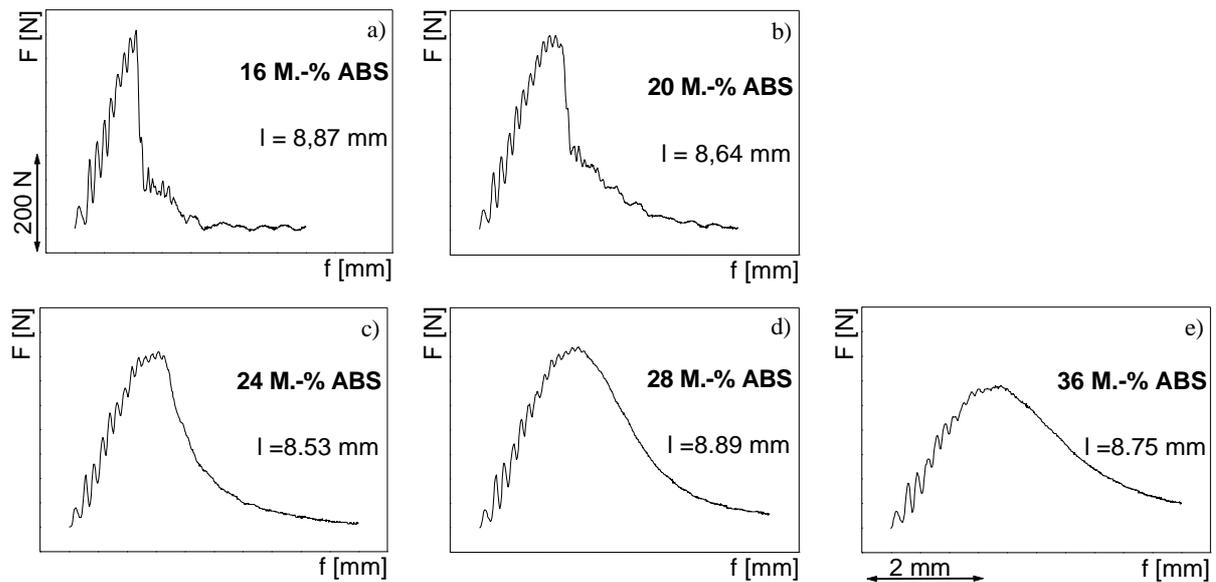
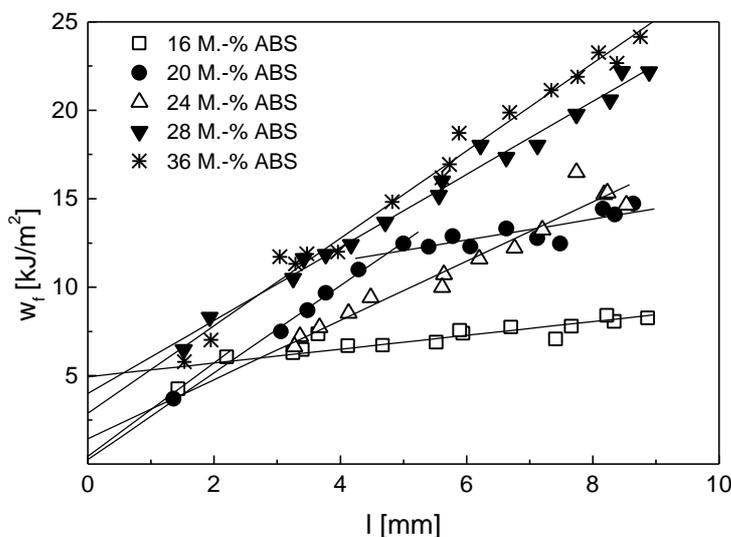


Bild 66: Kraft-Durchbiegungs-Diagramme für die jeweils größte Ligamentlänge der einzelnen SAN/ABS-Blends

Wie die einzelnen Diagramme in Bild 66 zeigen, rufen größere Teilchenabstände eher instabiles Versagen hervor. Die w_f - l -Abhängigkeit für das Blend mit 16 M.-% ABS wurde mit Ausnahme des Prüfkörpers mit der geringsten Ligamentlänge an Prüfkörpern bestimmt, die instabiles Versagen zeigten. Der Werkstoff mit 20 M.-% ABS hat unter den gewählten Prüfbedingungen einen Übergang von instabiler zu vorwiegend stabiler Rissausbreitung, wenn die Ligamentlänge von ca. 5 mm unterschritten wird. Damit ist das Kriterium zur Anwendbarkeit des EWF-Konzeptes, das die Selbstähnlichkeit der Kraft-Verformungs-Kurven vorschreibt, nicht erfüllt. Werden die drei Mischungen mit den höheren ABS-Anteilen betrachtet, dann sind die Kraft-Durchbiegungs-Diagramme dieser duktilen Werkstoffe untereinander selbstähnlich und der Riss pflanzt sich in einem plastifizierten Ligament fort. Das heißt, für diese drei Systeme sind die Gültigkeitskriterien des EWF-Konzeptes erfüllt.



ϕ_{ABS} [M.-%]	w_e' [kJ/m ²]	$\beta w_p'$ [MJ/m ³]
16	4,9	0,39
20	9,1	0,59
24	1,4	1,67
28	4,0	2,06
36	2,9	2,47

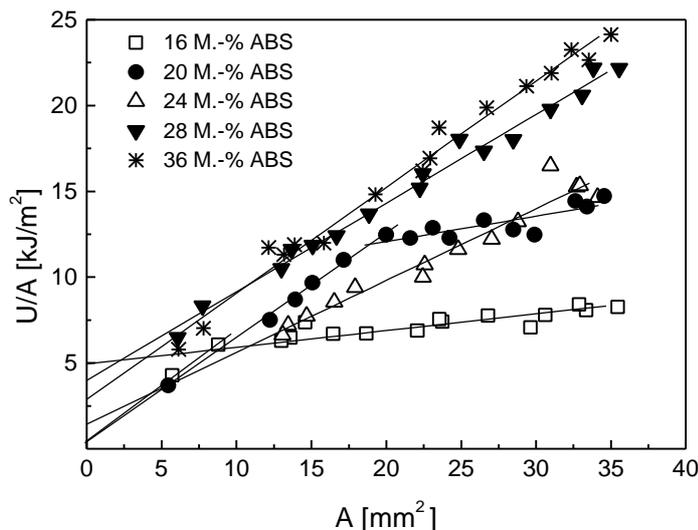
Bild 67: Brucharbeit in Abhängigkeit von der Ligamentlänge für SAN/ABS-Blends mit unterschiedlichen ABS-Anteilen, ermittelt im Kerbschlagbiegeversuch

Im Bild 67 ist die Brucharbeit in Abhängigkeit von der Ligamentlänge für SAN/ABS-Blends mit ABS-Anteilen von 16 M.-% bis 36 M.-% grafisch dargestellt. Die Kennwerte für Rissinitiierung w_e' und für die Rissausbreitung $\beta w_p'$ sind für die einzelnen Mischungen aufgelistet. In dieser Darstellung wird der Unterschied im Anstieg der w_f -Kurve deutlich. Insbesondere für große Ligamentlängen ist die Brucharbeit der Mischungen mit 16 M.-% und mit 20 M.-% ABS, d.h. für die Prüfkörper mit instabilem Werkstoffverhalten, wesentlich weniger stark von der Ligamentlänge abhängig als das für die drei weiteren Mischungen und für kürzere Ligamentlängen des Blends mit 20 M.-% ABS beobachtet werden konnte. Die Mischung mit 20 M.-% ABS zeigt eine bilineare Abhängigkeit der Brucharbeit von der Ligamentlänge. Beim Blend mit 16 M.-% ABS ist der Wert der Brucharbeit, der bei der kleinsten Ligamentlänge ermittelt wurde, unverhältnismäßig gering und deutet ebenfalls auf einen bilinearen Zusammenhang von w_f und l dieser Mischung hin, der mit dem Bruchverhalten korreliert.

Die aus dem Diagramm bestimmten und in Bild 67 aufgelisteten Kennwerte zeigen, dass w_e als Kennwert für die Rissinitiierung keine Abhängigkeit vom ABS-Anteil zeigt. Der Anstieg der Kurven βw_p , der ein Maß für den Widerstand gegenüber der Rissausbreitung darstellt, nimmt mit zunehmendem ABS-Anteil und damit abnehmendem Teilchenabstand zu. Das heißt, mit ansteigendem ABS-Anteil tritt wie erwartet eine Zähigkeitssteigerung auf. Die nicht nachvollziehbare w_e -Abhängigkeit ist ein Indiz dafür, dass das EWF-Konzept insbesondere bei schlagartiger Beanspruchung unter EDZ-Bedingungen offensichtlich nicht ausreichend struktursensitiv ist, um für Zwecke der Werkstoffentwicklung und -optimierung und zur Aufstellung von Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen herangezogen werden zu können.

Die Überprüfung der Anwendbarkeit des von Vu-Khanh [164] für schlagartige Beanspruchung unter EDZ-Bedingungen modifizierte EWF-Konzepts führt zu der in Bild 68 gezeigten Darstellung.

Prinzipiell wurde der dem in Bild 67 identische Kurvenverlauf für die einzelnen Mischungen bestimmt, da alle Prüfkörper in jeder Mischung vollständig gebrochen sind. Das heißt, U/A aus Bild 68 ist gleich w_f aus Bild 67 und die Bruchfläche entspricht dem Prüfkörperquerschnitt ($B \cdot l = B \cdot \Delta a$). Damit sind die y-Achsen der beiden Diagramme identisch, die x-Achse in Bild 68 wurde mit dem Faktor der Prüfkörperbreite B (ca. 4 mm) multipliziert, d.h. beide Achsen unterscheiden sich um den Faktor 4.



Φ_{ABS} [M.-%]	G_i [kJ/m ²]	T_a [10 ⁶ kJ/m ⁴]
16	4,9	0,19
20	9,1	0,29
24	1,4	0,84
28	4,0	1,03
36	2,9	1,24

Bild 68: Brucharbeit in Abhängigkeit von der Bruchfläche und vom ABS-Anteil für SAN/ABS-Blends nach Vu-Khanh

Die nach dieser Methode ermittelten Rissinitiierungs- und -ausbreitungskennwerte G_i und T_a sind in Bild 68 neben dem Diagramm aufgelistet. Die Gleichheit beider Darstellungen führt

zu dem Schluss, dass auch die Methode nach Vu-Khanh nicht struktursensitiv genug ist, um bei diesen ABS-Werkstoffen zur Materialentwicklung und -optimierung herangezogen werden zu können.

PP-Copolymerensysteme

In [61,157] wurde an PP/EPDM/PE-Blends bzw. an PP-Copolymeren das EWF-Konzept zur morphologiebezogenen Zähigkeitscharakterisierung erfolgreich angewandt.

Der Werkstoff, an dem die Untersuchungen zur Anwendbarkeit des EWF-Konzeptes auf zähmodifizierte Polypropylenwerkstoffe unter EDZ-Bedingungen und schlagartiger bzw. quasistatischer Biegebeanspruchung durchgeführt wurden, ist ein Propylen-Copolymerensystem mit Matrix-Teilchen-Struktur. Die Morphologie entspricht den in [61] untersuchten Blends. Die Matrix bildet ein Propylen-Homopolymer, die Teilchen sind Kern-Schale-Teilchen bestehend aus EPR mit einem bzw. mehreren kristallisierten PE-Einschlüssen. Im Vergleich zu den oben erläuterten RAHECO-Systemen ist der Unterschied in der Matrix zu finden. Auch dieses Copolymerensystem (HECO) wurde, wie bereits die RAHECO-Systeme, durch Zumischen von Matrixwerkstoff hinsichtlich des Teilchenabstandes bei konstanter Teilchengröße variiert, so dass eine Verdünnungsreihe entstand.

Die schlagartige Biegebeanspruchung ($v_H = 1,5 \text{ m/s}$) des Basiswerkstoffes (100 M.-% HECO) liefert die in Bild A 12 a bis h für unterschiedliche Ligamentlängen dargestellten Kraft-Durchbiegungs-Diagramme. Mit abnehmender Ligamentlänge ist eine Zunahme der maximalen Durchbiegung und gleichzeitig ein Übergang von vorwiegend instabilem zu stabilem Werkstoffversagen zu beobachten. Die Selbstähnlichkeit der F-f-Kurven als eine Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit des EWF-Konzeptes ist also für diesen Werkstoff unter den gewählten Prüfbedingungen nicht vorhanden.

Ab einer Ligamentlänge von $l = 4,5 \text{ mm}$ tritt keine Instabilität im Kraft-Durchbiegungs-Diagramm mehr auf, und der Riss pflanzt sich in einem plastifizierten Ligament fort. Das heißt, dass für diesen Werkstoff unter den gewählten Prüfbedingungen nur für Ligamentlängen $l < 5 \text{ mm}$ dieses Konzept angewendet werden kann.

Wird für sämtliche Prüfkörper die Brucharbeit über der Ligamentlänge aufgetragen, führt das zu der in Bild 69 gezeigten Darstellung.

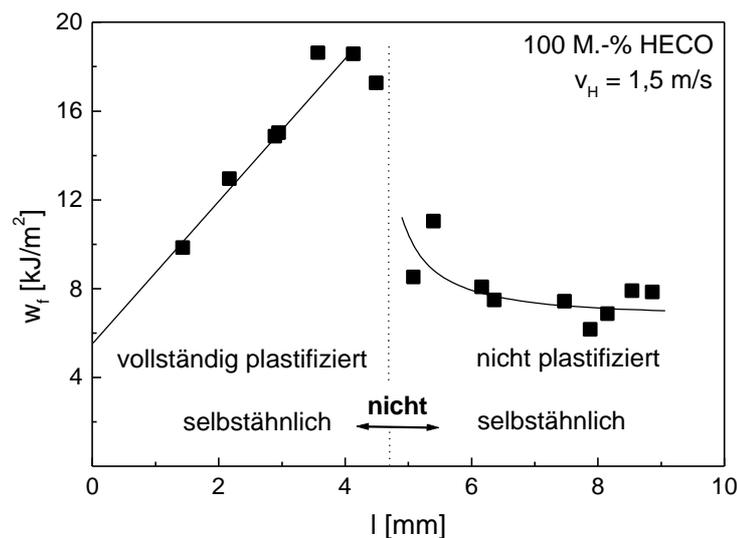


Bild 69: Brucharbeit w_f in Abhängigkeit von der Ligamentlänge l eines Copolymeren mit PP-Homopolymermatrix, schlagartige Beanspruchung

Für Prüfkörper mit $l < 5 \text{ mm}$ lässt sich ein linearer Zusammenhang von w_f und l ableiten, für $l > 5 \text{ mm}$ (der Bereich, in dem instabiles Versagen auftritt) ist die Brucharbeit wesentlich ge-

ringer und nahezu unabhängig von der Ligamentlänge. Zur Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens ist das EWF-Konzept für den HECO-Werkstoff unter den gewählten Prüfbedingungen nur bedingt geeignet.

Wird dem HECO ein Matrixwerkstoff zugegeben, vergrößert sich der Teilchenabstand, das instabile Werkstoffversagen wird begünstigt. Eine Zugabe von 10 M.-% Matrixwerkstoff führt zu einer Verschiebung der kritischen Ligamentlänge, oberhalb der instabiles Versagen auftritt, zu $l = 3,8$ mm, für die Mischung 50 M.-% Matrix und 50 M.-% HECO verschiebt sich l_{krit} zu $l = 2,5$ mm. Da die Gültigkeitskriterien zur Anwendbarkeit des EWF-Konzeptes mit zunehmenden Teilchenabstand immer weniger erfüllt sind, kann das Konzept bei schlagartiger Beanspruchung zur Zähigkeitsbeschreibung bzw. zur Aufstellung von Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen und somit zur Werkstoffoptimierung für dieses Werkstoffsystem nicht angewendet werden.

4.5.2 Anwendung des EWF-Konzeptes auf zähmodifizierte Polypropylenwerkstoffe unter quasistatischer Biegebeanspruchung

Da das Zähigkeitsverhalten der Kunststoffe neben der Prüftemperatur auch sehr stark von der Beanspruchungsgeschwindigkeit beeinflusst wird, soll im folgenden Abschnitt die Anwendbarkeit des EWF-Konzeptes unter quasistatischen Beanspruchungsbedingungen überprüft werden.

Die Untersuchungen wurden an Werkstoffen der Verdünnungsreihe des HECO-Systems an SENB-Prüfkörpern mit unterschiedlicher Kerblänge im quasistatischen Biegeversuch bei Traversengeschwindigkeiten von $v_T = 5, 50$ und 500 mm/min durchgeführt. Bei diesen vergleichsweise geringen Beanspruchungsgeschwindigkeiten verhielten sich von allen Werkstoffen sämtliche Prüfkörperkonfigurationen duktil, es konnte überall eine stabile Rissfortpflanzung in ein zuvor plastifiziertes Ligament beobachtet werden. Die aufgezeichneten Kraft-Durchbiegungs-Diagramme sind untereinander selbstähnlich, wie das in Bild A 13 exemplarisch für das System 100 M.-% HECO dargestellt ist.

Bei diesen geringen Geschwindigkeiten und der daraus resultierenden hohen Duktilität des Werkstoffes tritt keine vollständige Trennung der beiden Prüfkörperhälften auf. Nach Erreichen einer bestimmten Durchbiegung wird der Versuch infolge experimenteller Einschränkungen gestoppt, so dass für alle Ligamentlängen die gleiche Durchbiegung erreicht wurde. Eine Bestimmung der eingebrachten Energie in Abhängigkeit von der Ligamentlänge würde folglich zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen. Die stabile Rissverlängerung, die im Biegeversuch erzeugt wird, nimmt mit zunehmender Ligamentlänge zu. Ein Bezug der Brucharbeit auf die stabile Rissverlängerung Δa bzw. auf die stabile Bruchfläche $B\Delta a$ entsprechend der Vu-Khanh-Methode hat sich in diesem Falle als sinnvoll erwiesen.

Im Bild 70 ist die Brucharbeit als Funktion von der Bruchfläche für drei Mischungen des HECO-Systems dargestellt. Die Untersuchungen wurden mit einer Traversengeschwindigkeit von 50 mm/min durchgeführt.

Der Kurvenverlauf und auch die aus Bild 70 ermittelten Kennwerte G_i als Rissinitiierungskennwert und T_a als Kennwert, der das Rissausbreitungsverhalten charakterisiert, zeigt keine signifikante Abhängigkeit vom HECO-Anteil und damit verbunden vom Teilchenabstand. Ähnliche Ergebnisse erzielten Santana et.al. an PC/ABS-Blends [154]. Das heißt, auch unter quasistatischen Beanspruchungsbedingungen ist diese Methode nicht sensitiv genug, um das Zähigkeitsverhalten, speziell das Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsverhalten in Abhängigkeit morphologischer Parameter zu beschreiben, sie scheidet damit für Werkstoffoptimierungs- und -entwicklungszwecke aus.

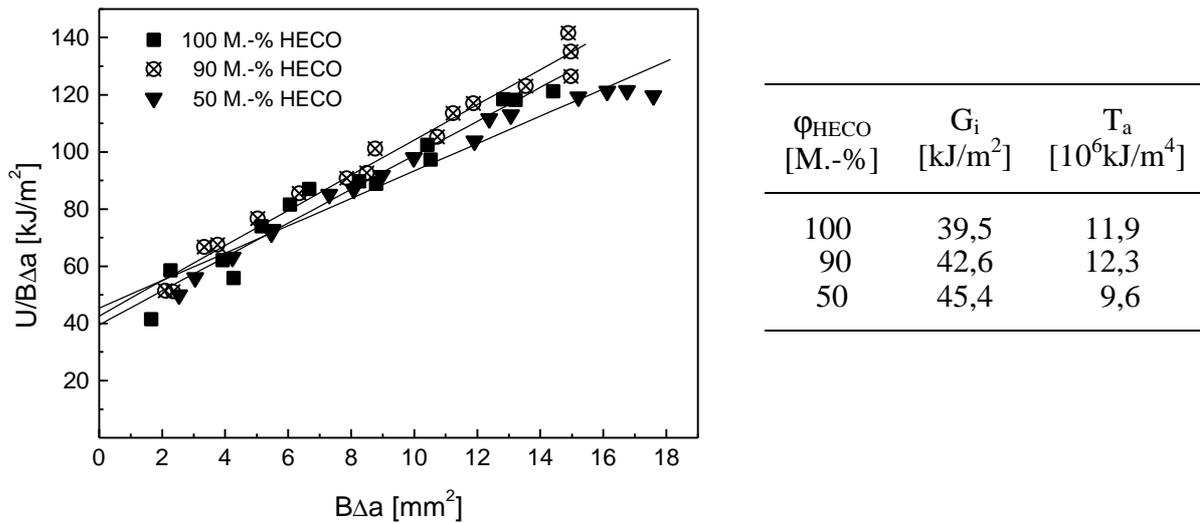
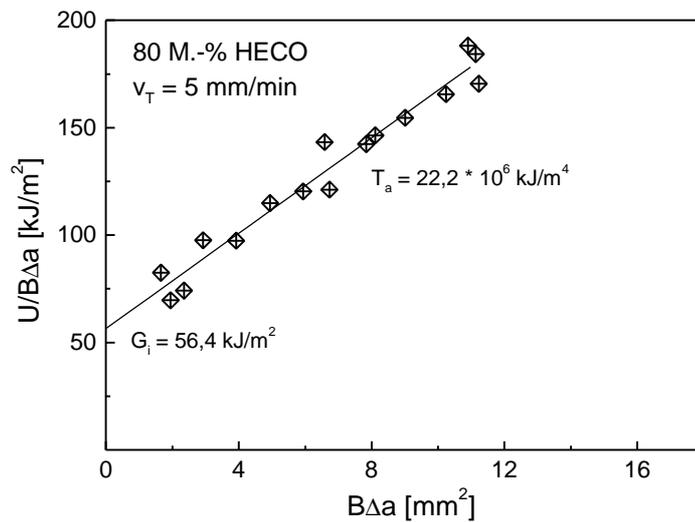
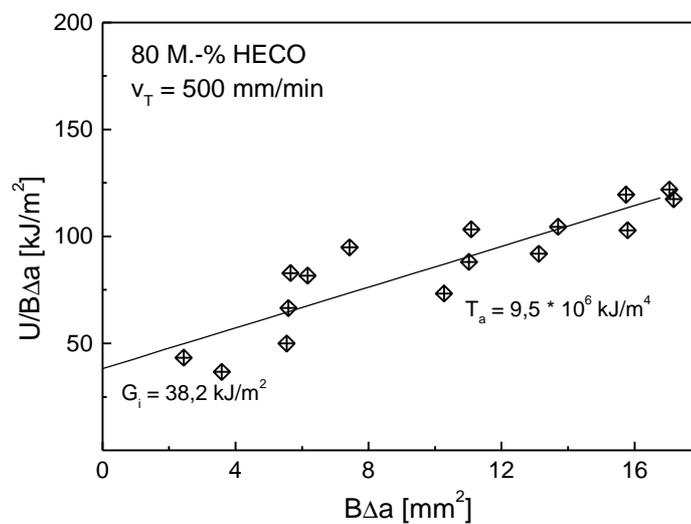


Bild 70: Brucharbeit in Abhängigkeit von der Bruchfläche und vom HECO-Anteil, $v_T = 50$ mm/min



a)



b)

Bild 71: Einfluss der Beanspruchungsgeschwindigkeit auf das Zähigkeitsverhalten der Mischung mit 80 M.-% HECO: a) $v_T = 5$ mm/min, b) $v_T = 500$ mm/min

Betrachtet man das Zähigkeitsverhalten in Abhängigkeit von der Beanspruchungsgeschwindigkeit in einem Geschwindigkeitsbereich von 5 bis 500 mm/min, ist hier eine Abhängigkeit zu erkennen (Bild 71 und Bild A 14). Das Zähigkeitsverhalten der Mischung mit 80 M.-% HECO lässt eine deutliche Abhängigkeit von der Traversengeschwindigkeit (Bild 71 a: $v_T = 5$ mm/min und Bild 71 b: $v_T = 500$ mm/min) sowohl für den Rissinitiierungskennwert G_i als auch für den Rissausbreitungswiderstand T_a erkennen. Mit Erhöhung der Geschwindigkeit ist erwartungsgemäß eine deutlicher Zähigkeitsabfall zu beobachten, die Streuung der Messwerte nimmt zu.

Im Bild A 14 wird am Beispiel der Mischung mit 90 M.-% HECO die Beanspruchungsgeschwindigkeit von 50 mm/min auf 500 mm/min erhöht. Hier bleibt der Widerstand gegenüber Rissinitiierung G_i nahezu unverändert, der Rissausbreitungswiderstand T_a verringert sich und die Messwerte weisen eine wesentlich höhere Streuung auf.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das EWF-Konzept und auch das von Vu-Khanh modifizierte EWF-Konzept zur Zähigkeitsbeschreibung duktiler Polymerwerkstoffe unter EDZ-Bedingungen angewandt werden kann, wenn die Gültigkeitskriterien erfüllt sind. Sollen Aussagen zum Zähigkeitsverhalten heterogener Polymerwerkstoffe für Werkstoffentwicklungs- und -optimierungszwecke herangezogen werden, sind beide Konzepte infolge ihrer geringen Struktursensitivität weniger geeignet. Zur Beurteilung der Zähigkeitseigenschaften in Abhängigkeit äußerer Einflussgrößen, wie z.B. die Beanspruchungsgeschwindigkeit, haben sich beide Konzepte als geeignet erwiesen.

4.6 Risswiderstandskurven aus in-situ-Versuchen unter quasistatischen Beanspruchungsbedingungen

Zur Bestimmung der physikalischen Rissinitiierung scheidet die elektronenmikroskopische Stretchzonenausmessung für die untersuchten Mischungen des Blendsystems B 1 und der Verdünnungsreihe R 4 aus, da für diese Werkstoffe keine Stretchzone am Beginn der stabilen Rissverlängerung beobachtet werden konnte. Die in-situ-Untersuchungen zum Rissinitiierungsverhalten bieten eine praktikable Alternative.

Diese Untersuchungen zum Rissinitiierungsverhalten in zähmodifizierten Polypropylenwerkstoffen und die Bestimmung von Risswiderstandskurven aus diesen Untersuchungen wurden unter quasistatischen Beanspruchungsbedingungen bei einer Traversengeschwindigkeit $v_T = 10$ mm/min bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Deformationen in der Rissspitzenumgebung wurden an der Oberfläche seitengekerbter Prüfkörper während des Belastungsprozesses mikroskopisch durch eine Digitalkamera erfasst. Auf diese Weise lässt sich der Rissinitiierungsprozess beobachten und nachvollziehen.

Anhand der Bilder kann der Zeitpunkt der eigentlichen Rissinitiierung bestimmt werden. Die kritische Rissöffnung δ_i lässt sich direkt im Bild ausmessen und J_i wird aus dem Kraft-Durchbiegungs-Diagramm berechnet.

In Bild 72 ist die Rissspitzendeformation von Polypropylen, die während des Biegeversuches mit Hilfe des Mikroskops beobachtet und mit der Digitalkamera aufgezeichnet wird, für vier Durchbiegungen dargestellt. Die Positionen auf der Kraft-Durchbiegungs-Kurve, an denen die Bilder der Rissspitzenumgebung aufgenommen wurden, sind an der skizzierten Kurve gekennzeichnet. Der schwarze Balken auf den einzelnen Bildern dient als Maßstab dessen Länge 1 mm entspricht.

Im ersten Bild, das nach Überschreiten des linear-elastischen Bereiches und vor dem Kraftmaximum registriert wurde, kann eine Abstumpfung der Rissspitze beobachtet werden, eine Rissinitiierung setzt zu diesem Zeitpunkt noch nicht ein. Nach weiterer Kraftzunahme erfolgt die Initiierung des stabilen Risswachstums (2. Bild). Das dritte Bild zeigt die Rissspitzendeformation von Polypropylen unter den gegebenen Prüfbedingungen im Kraftmaximum. Im vierten Bild ist der Deformationszustand unmittelbar vor Einsetzen des totalen Prüfkörperversagens festgehalten. Dieses Bild wurde nach einer minimalen Zunahme der Durchbiegung

($\Delta f = 0,02$ mm) gegenüber Bild 3 aufgenommen, die Rissöffnung δ vergrößert sich dabei um 0,08 mm, die Rissverlängerung Δa hingegen um 0,17 mm.

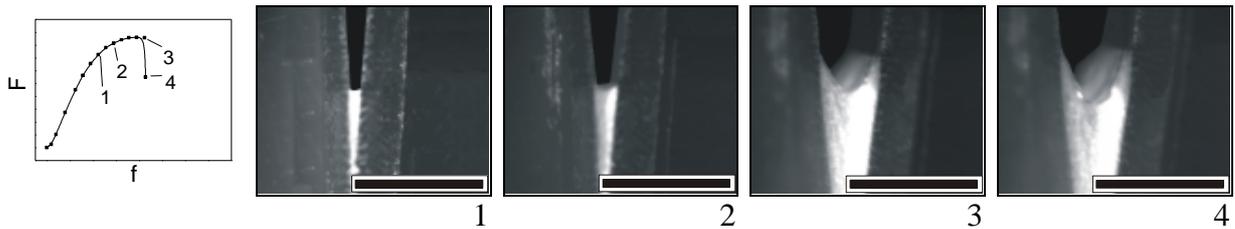


Bild 72: Rissspitzendeformation an der Oberfläche eines seitengekerbten Prüfkörpers in verschiedenen Stadien des Belastungsprozesses für Polypropylen B 1/1; Maßstabsbalken: 1 = 1 mm

Wird dem Polypropylen 30 M.-% EPR als Schlagzähmodifikator zugemischt, erhöht sich die Zähigkeit des Werkstoffes dahingehend, dass die maximale Durchbiegung ohne instabiles Versagen des Prüfkörpers erreicht wird (siehe dazu auch Bild 74). Die Deformationen an der Riss Spitze (Bild 73) ändern sich.

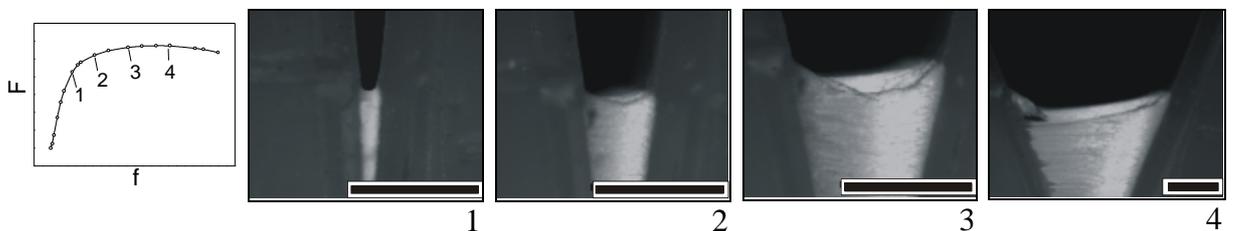


Bild 73: Deformationen an der Riss Spitze des Blends B 1/3 (70 M.-% PP und 30 M.-% EPR) aus dem in-situ-Versuch; Maßstabsbalken: 1 = 1 mm

Auch für diesen Werkstoff sind die Stellen, an denen die Bilder der Rissspitzenumgebung aufgenommen wurden, auf der Kraft-Durchbiegungs-Kurve gekennzeichnet. Der schwarze Balken als Maßstab entspricht 1 mm. Die großen Deformationen, die infolge des Modifikators mit zunehmender Rissöffnung eintreten, machen eine Reduzierung der optischen Vergrößerung erforderlich. Aus diesem Grunde zeigen nicht alle Deformationssbilder den gleichen Bildausschnitt, zur Aufnahme des 4. Deformationssbildes wurde die Vergrößerung verändert. Das erste Teilbild in Bild 73, das kurz nach dem linear-elastischen Bereich der Kraft-Durchbiegungs-Kurve aufgezeichnet wurde, lässt eine Rissabstumpfung mit Vorwölbung der Rissfront erkennen, eine Initiierung des stabilen Risswachstums hat zu diesem Zeitpunkt noch nicht stattgefunden. Mit zunehmender Durchbiegung wird stabiles Risswachstum initiiert (2. Bild), die Rissöffnung ist im Vergleich zum PP-Homopolymer wesentlich größer, die stabile Rissverlängerung hingegen kleiner. Der Steg im Hintergrund zeigt, dass die Rissfront über den Prüfkörperquerschnitt nicht immer konstant ist. Im Vergleich zu der in Bild 72 dargestellten Rissspitzendeformation erfolgt eine Vergrößerung der Rissöffnung bei nur sehr kleiner stabiler Rissverlängerung und wesentlich größerer Durchbiegung, was die in Bild 75 und Bild 78 dargestellten in-situ-Risswiderstandskurven erklärt.

Bei einer Prüfgeschwindigkeit von $v_T = 10$ mm/min verhält sich das PP/EPR-Blend (B 1/3) so duktil, dass es sich infolge des sehr starken Abstumpfens der Riss Spitze bei sehr großen Durchbiegungen weniger um Rissspitzendeformationsprozesse sondern eher um Fließprozesse des Werkstoffes handelt. Gleiches gilt in stärkerem Maße für Blends mit noch höheren Kautschukanteilen.

Im Bild 74 sind die auf den jeweiligen effektiven Prüfkörperquerschnitt (abhängig von der aktuellen stabilen Rissverlängerung) normierten Kraft-Durchbiegungs-Diagramme für die einzelnen Mischungen dargestellt. Das Polypropylen-Homopolymer versagt im Kraftmaxi-

mum instabil, die PP/EPR-Blends erreichen die maximale Durchbiegung bevor instabiles Versagen auftritt.

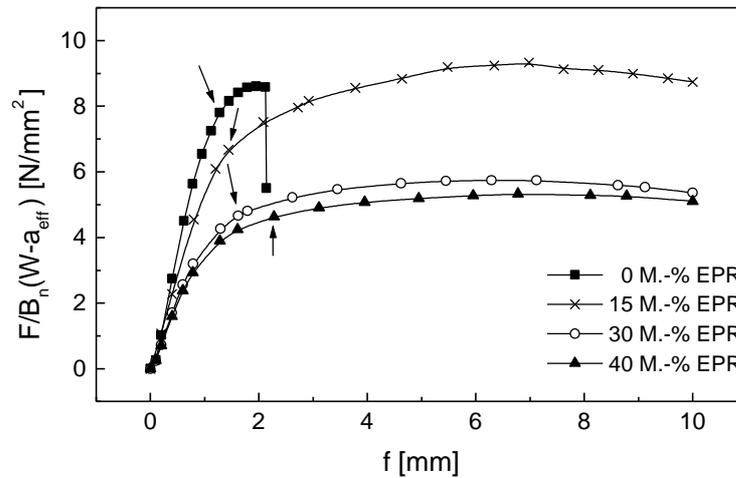


Bild 74: Normierte Kraft-Durchbiegungs-Diagramme des Blendsystems B 1 (Mischungen B 1/1 bis B 1/4), die Pfeile kennzeichnen den jeweils visuell ermittelten Rissinitiationpunkt

Mit Hilfe der aufgezeichneten Bilder kann die Rissinitiation genau bestimmt und der Kraft-Durchbiegungs-Kurve zugeordnet werden. An allen vier untersuchten Werkstoffen tritt die Rissinitiation oberhalb des linear-elastischen Bereiches der Kurve und vor dem jeweiligen Kraftmaximum auf. Mit zunehmendem Elastomeranteil wird der Anstieg im linear-elastischen Bereich geringer. Die Mischungen mit 30 M.-% und 40 M.-% Elastomeranteil lassen im normierten Kraft-Durchbiegungs-Verhalten nur einen geringen Unterschied erkennen obwohl sie sich hinsichtlich ihrer Morphologie grundlegend unterscheiden (30 M.-% EPR: Matrix-Teilchen-Morphologie; 40 M.-% EPR: cokontinuierliche Phasenmorphologie). Es kann davon ausgegangen werden, dass bei diesen geringen Geschwindigkeiten die während des Versuches auftretenden Relaxationsprozesse unabhängig vom Elastomeranteil und der Phasenmorphologie sind, sobald ein kritischer Elastomeranteil überschritten ist. Der kritische Elastomeranteil liegt für diese Mischungen unter den konkreten Prüfbedingungen zwischen 15 M.-% und 30 M.-% EPR.

Die Rissöffnung δ und die stabile Rissverlängerung Δa wird an der Oberfläche des Prüfkörpers auf den aufgezeichneten Bildern gemessen. Aus diesen Wertepaaren werden die in Bild 75 dargestellten δ_R -Kurven konstruiert. Mit zunehmendem Kautschuk-Anteil steigt erwartungsgemäß der Risswiderstand gekennzeichnet durch den höheren Anstieg im Rissöffnungs-Rissverlängerungs-Diagramm. Auch hier zeichnen sich die Kurven der Mischungen mit 30 M.-% bzw. 40 M.-% EPR durch ihren vergleichsweise ähnlichen Verlauf aus, wie das bereits bei den Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen in Bild 74 bestimmt werden konnte.

Der Wert der in situ gemessenen Rissöffnung ist sehr groß, er beinhaltet sowohl die plastischen, die viskoelastischen als auch die elastischen Deformationen, die an der Risspitze auftreten, da die Rissöffnung hier während des Belastungsprozesses, d.h. unter Last gemessen wird. Der mit dieser Methode bestimmte physikalische Rissinitiationkennwert ist folglich wesentlich größer als der Wert, der aus der elektronenmikroskopischen Stretchzonenausmessung bestimmt wird. Die Stretchzone beinhaltet lediglich den plastischen Anteil der Deformationsprozesse, da sie nach dem Versuch auf der Bruchfläche ausgemessen wird.

Die elastischen Anteile der Deformation werden sofort nach Entlastung zurückgebildet, die viskoelastischen Deformationsanteile relaxieren, bevor die Prüfkörperhälfte, an der die Stretchzonenmessung durchgeführt werden soll, für die elektronenmikroskopische Untersuchung präpariert wird.

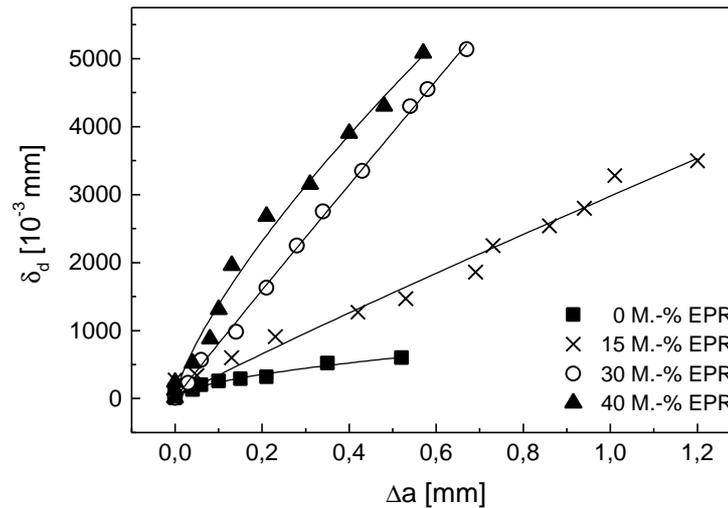


Bild 75: δ_d - Δa -Kurven aus in-situ-Untersuchungen des Blendsystems B 1

Im Bild 76 wurde das Verhältnis der Rissöffnung im be- und entlasteten Zustand der Mischungen des Systems B 1 bestimmt, um den großen Anteil elastischer und viskoelastischer Rissspitzendeformationen an der Gesamtrissöffnung δ zu veranschaulichen.

Je größer der Anteil des unvernetzten amorphen EPR ist, um so größer ist der plastische Anteil der Gesamtverformung an der Rissspitze, da Fließprozesse begünstigt werden. Das führt zu einer Verkleinerung des Rissöffnungsverhältnisses. Auch hier sind die Werte der Mischungen B 1/3 und B 1/4 sehr ähnlich.

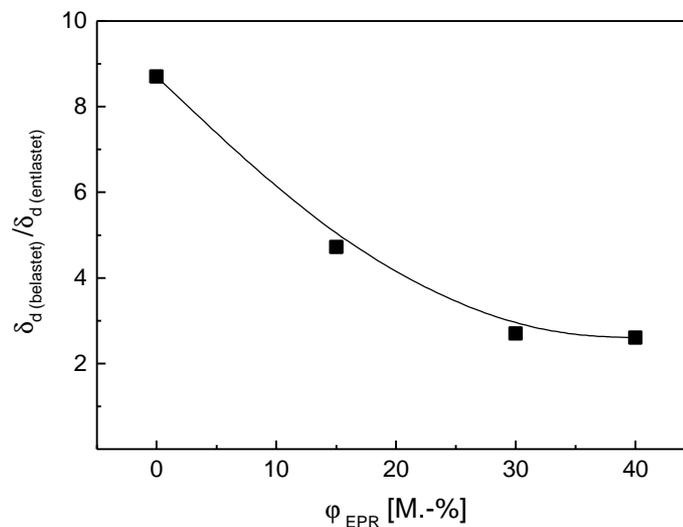


Bild 76: Verhältnis der Rissöffnung unter Last und im entlasteten Zustand für die Mischungen aus dem Blendsystem B 1 nach einer definierten Durchbiegung von $f = 2$ mm

Im Bild 77 ist die Rissspitzenöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der stabilen Rissverlängerung aus den in-situ-Versuchen dargestellt. Unter diesen speziellen Prüfbedingungen stellt sich ebenfalls für keine der Mischungen ein stationäres Risswachstum ein. Diese Ergebnisse korrelieren mit denen, die im Abschnitt 4.3.4 aus Kerbschlagbiegeversuchen an diesen Werkstoffen erhalten wurden. Mit ansteigendem EPR-Anteil und zunehmender Rissverlängerung erhöht sich die Geschwindigkeit. Es tritt eine Erweichung auf, die die Folge einer lokalen Erwärmung und/oder von Relaxationsprozessen sein kann.

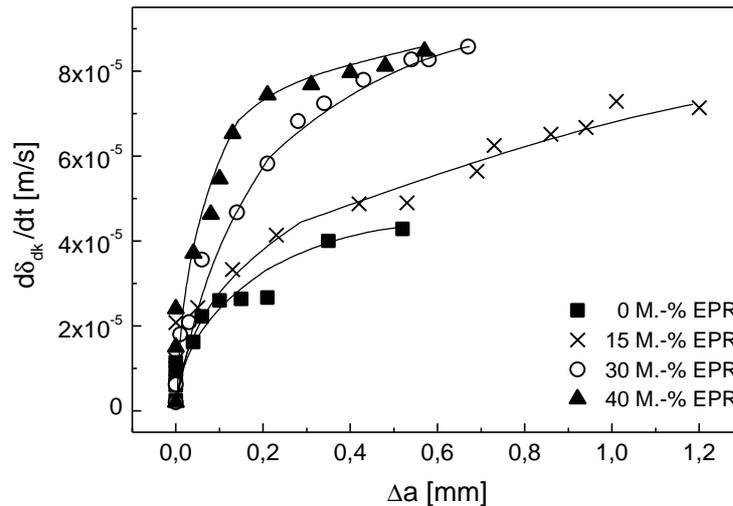


Bild 77: Rissöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der stabilen Rissverlängerung und vom Elastomeranteil des Blendsystems B 1

Die Bestimmung der energiedeterminierten J -Werte erfolgt aus den gemessenen Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen unter Verwendung der Näherungsgleichung Gl. 43, indem die eingebrachte Gesamtenergie in einen elastischen und einen plastischen Anteil aufgespalten wird. J in Abhängigkeit von der stabilen Rissverlängerung liefert die J_R -Kurven (Bild 78). Mit zunehmendem EPR-Anteil steigt der Risswiderstand insbesondere bei kleinen Rissverlängerungen an. Nimmt die stabile Rissverlängerung zu, gleichen sich die in-situ-Risswiderstandskurven der Mischungen mit 30 M.-% und 40 M.-% an. Infolge der zunehmenden Duktilität verringert sich bei gleichbleibender maximaler Durchbiegung die stabile Rissverlängerung.

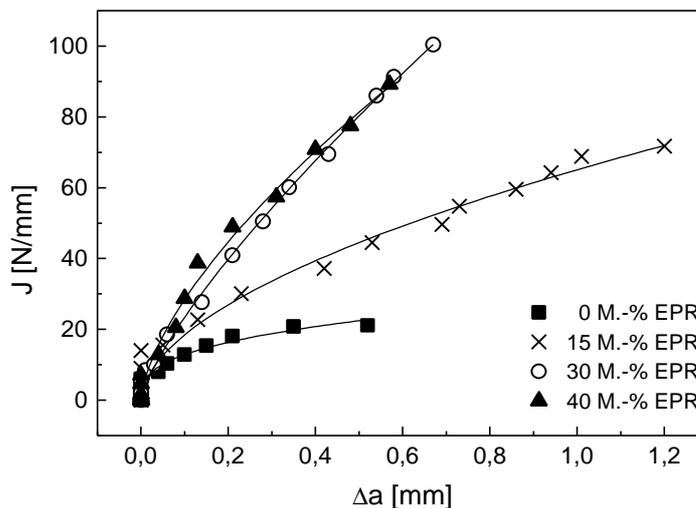


Bild 78: J_R -Kurven aus in-situ-Untersuchungen des Blendsystems B 1

Bei der Methode, mit der die in-situ- J_R - und auch die $-\delta_R$ -Kurven bestimmt wurden, handelt es sich um eine Einprobenmethode, da die Werte für die gesamte Kurve an ein und demselben Prüfkörper ermittelt wurden. Im Vergleich zur Mehrprobentechnik reduziert sich der Materialaufwand wesentlich. Bei der Mehrprobentechnik wird jeder einzelne der 15 bis 20 Messpunkte, die zur Konstruktion der Risswiderstandskurve erforderlich sind, an einem separaten Prüfkörper ermittelt. Infolge der geringeren Werkstoffmenge, die zur Ermittlung der in-situ-Risswiderstandskurven benötigt wird, kann diese Methode bereits in einem frühen Stadium

der Werkstoffentwicklung zur Zähigkeitscharakterisierung herangezogen werden. Da das Zähigkeitsverhalten von Polymerwerkstoffen sehr stark von der Beanspruchungsgeschwindigkeit abhängig ist, sind die Ergebnisse aus den in-situ-Untersuchungen nicht mit denen aus dem instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch zu vergleichen. Die Kunststoffe verhalten sich unter schlagartigen Beanspruchungsbedingungen wesentlich spröder als unter quasistatischen Bedingungen. Das heißt, die Ergebnisse aus den in-situ-Untersuchungen können nicht zur Werkstoffauswahl bzw. Bauteildimensionierung herangezogen werden, wenn der Werkstoff bzw. das Bauteil im konkreten Einsatzfall schlagartigen Beanspruchungen ausgesetzt sein wird. Für diesen Zweck muss an der Entwicklung der in-situ-Registrierung der Rissspitzendeformation im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch gearbeitet werden, die allerdings einen wesentlich höheren apparativen Aufwand erfordert als die oben vorgestellte Methode. Bramuzzo hat in [176] die Visualisierung der Rissspitzendeformation unter schlagartiger Beanspruchung mittels Stroboskoptechnik vorgestellt. Die Bilder wurden hier mit einer Hochgeschwindigkeitskamera aufgezeichnet. Eine Zähigkeitscharakterisierung mit in-situ-Risswiderstandskurven wurde nicht vorgestellt.

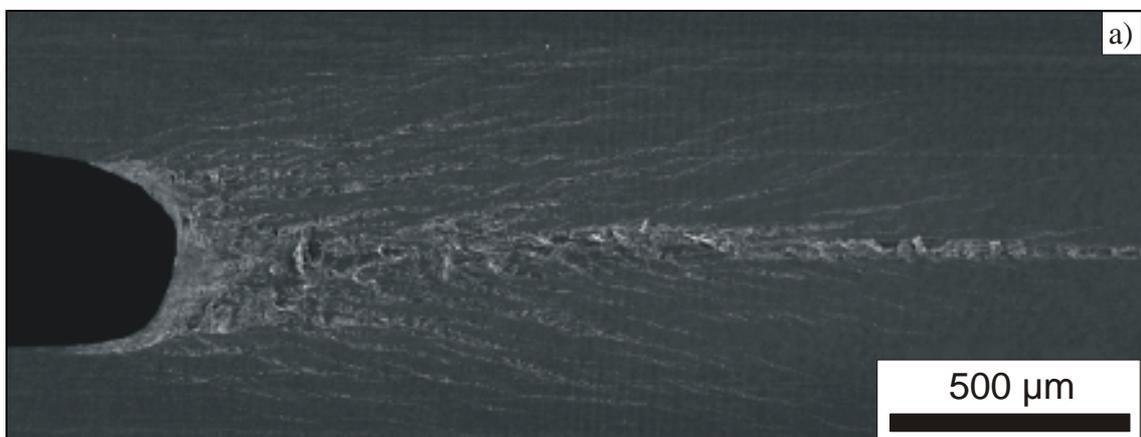
4.7 Rissspitzendeformationsprozesse in zähmodifizierten Polypropylenwerkstoffen

4.7.1 Mikrodeformationsprozesse in Rissspitzenumgebung infolge quasistatischer Beanspruchung

Die Zähigkeitseigenschaften von Werkstoffen sind sehr stark davon abhängig, welche Deformationsprozesse im mikroskopischen Bereich vor der Rissspitze ablaufen, in welchem Maße Energie dabei dissipiert wird und wie groß das Gebiet ist, in dem diese Prozesse stattfinden. Zur Bildung eines Einzelcrazes z.B. wird wesentlich weniger Energie benötigt als zur Lochbildung oder gar zur Lochbildung verbunden mit starker plastischer Deformation des Materials zwischen den Löchern.

In Bild 79 ist das Deformationsfeld vor der Rissspitze eines zwischen F_{gy} und F_{max} quasistatisch belasteten Polypropylen-Homopolymeren als Übersicht und im Detail dargestellt. Typisch für diesen Werkstoff ist der Hauptcraze, der in der Mitte der abgestumpften Rissspitze initiiert wird und sich senkrecht zur Beanspruchungsrichtung ausbreitet.

Neben diesem Hauptcraze werden noch eine Vielzahl von kleineren Sekundär crazes gebildet. In den unteren Teilbildern ist ein solcher Sekundär craze dargestellt. Es lässt sich deutlich die Abgrenzung zwischen verstreckten Bereichen, in denen Fibrillen gebildet werden, und undeformierten Bereichen bestimmen. Die Länge der Craze fibrillen von ca. 10 μm und die Fibrillenbreite von ca. 5 μm ist um etwa eine Größenordnung größer als bei amorphen Kunststoffen [38].



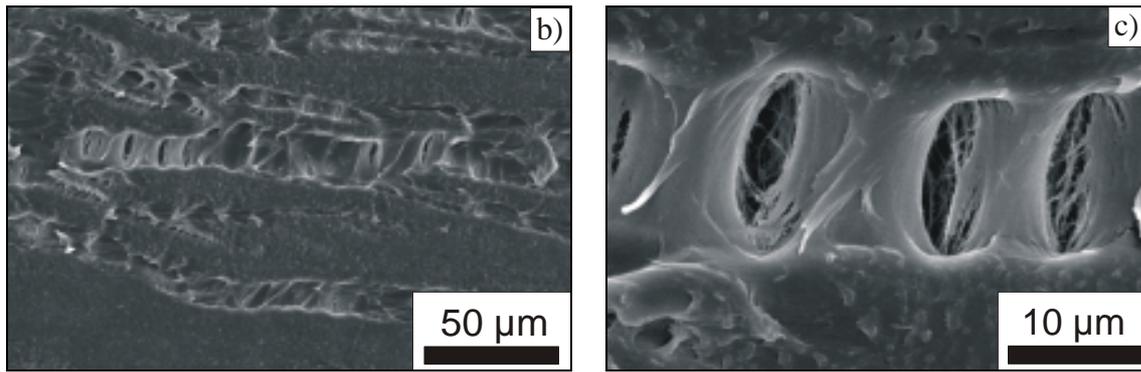


Bild 79: Risspitzen deformation des Polypropylen-Homopolymer nach statischer Belastung: a) Übersicht des Deformationsgebietes, b) Detail des Seitencrazebereiches, c) Vergrößerung eines einzelnen Seitencrazes

Wird dem Polypropylen EPR als Zähmodifikator zugemischt, ändern sich die Deformationsstrukturen. Der Kautschuk bewirkt eine Vergrößerung des plastisch deformierten Bereiches vor der Risspitze und gleichzeitig eine Veränderung von der crazeartigen Deformationsstruktur des Homopolymeren (Bild 79) zur Lochbildung verbunden mit starkem plastischem Fließen des Matrixwerkstoffes (Bild 80). Diese Zunahme an plastischen Deformationen bewirkt eine Erhöhung des Energiedissipationsvermögens, was sich im Anstieg der Zähigkeitskennwerte widerspiegelt. Die Mikrodeformationen unmittelbar vor der Risspitze des Blends B 1/4 sind über dem gesamten Bereich homogen verteilt. Am Rand der Deformationszone finden sich einzelne Dilatationsbänder, auch als Croids bekannt.

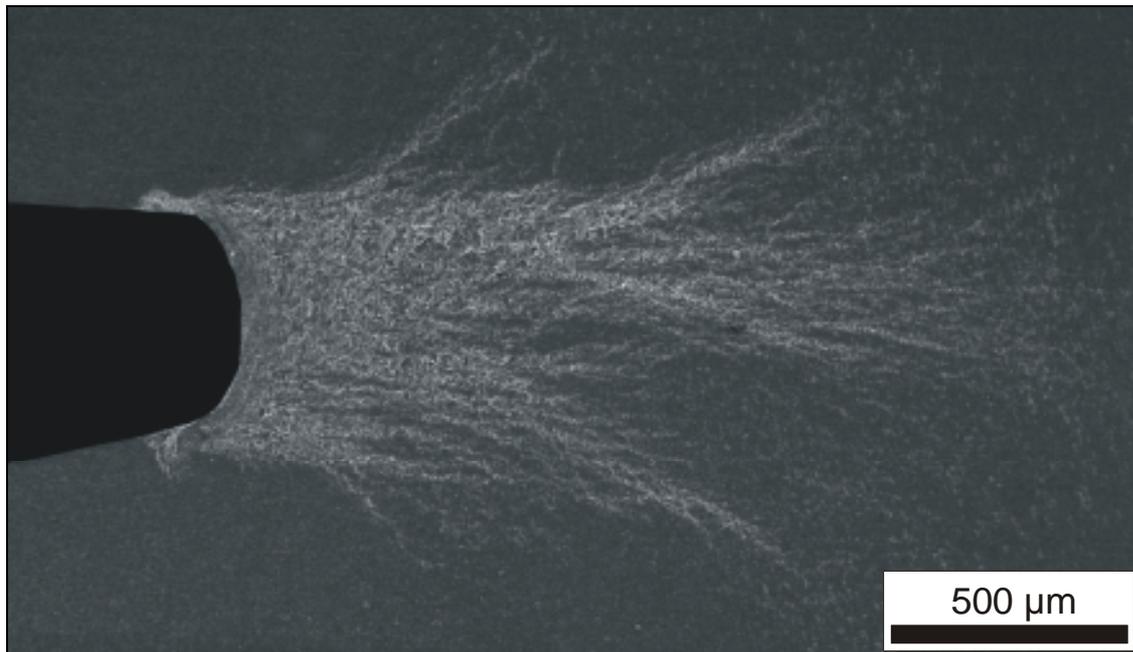


Bild 80: Risspitzen deformation des Blends B 1/4 (Polypropylen mit 40 M.-% EPR), Übersichtsaufnahme

Beide Werkstoffe wurden bei einer Beanspruchung oberhalb der Elastizitätsgrenze und unterhalb des Kraftmaximums nach erfolgter Rissinitiierung fixiert. Unter Berücksichtigung der normierten Kraft-Durchbiegungs-Diagramme aus den in-situ-Untersuchungen ist die Durchbiegung (Bild 74) und die Rissöffnung (Bild 75) des Blends wesentlich größer als beim unmodifizierten Polypropylen, die Ausbreitung der Deformationszone in Risswachstumsrichtung aber viel kleiner. Diese Ergebnisse korrelieren mit denen in [177,207] an heterophasischen Copolymerensystemen erhaltenen Resultaten.

Die infolge der Elastomermodifizierung zu beobachtende Veränderung der Mikrodeformationsmechanismen von crazeartigen Deformationen zu Croids, d.h. Lochbildung verbunden mit großen plastischen Deformationen zwischen den Löchern, hat diese große Zähigkeitssteigerung zur Folge.

4.7.2 Mikrodeformationsprozesse an zähmodifizierten Polypropylenwerkstoffen unter schlagartigen Beanspruchungsbedingungen

Da die Zähigkeitseigenschaften von Polymerwerkstoffen neben der Temperatur auch von der Beanspruchungsgeschwindigkeit beeinflusst werden, wurden ergänzend zu den in Abschnitt 4.7.1 erläuterten Untersuchungen zur Strukturabhängigkeit der Mikrodeformationsprozesse unter quasistatischen Beanspruchungsbedingungen auch die Deformation vor der Risspitze infolge schlagartiger Beanspruchung an den Blends untersucht.

Berücksichtigung fanden sowohl Blends mit einer Matrix-Teilchen-Struktur (B 2/3) als auch mit einer kokontinuierlichen Phasenstruktur (B 1/5).

Die vorangegangenen Untersuchungen zum Zähigkeitsverhalten der beiden Blendsysteme haben gezeigt, dass der molekulare Unterschied in den Matrixwerkstoffen im Vergleich zum Modifikatoranteil in den Blends nahezu keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften und Zähigkeitseigenschaften hat (vgl. Abschnitte 4.1 bis 4.3). Das heißt, die Blendsysteme B 1 und B 2 zeigen praktisch gleiches Verhalten.

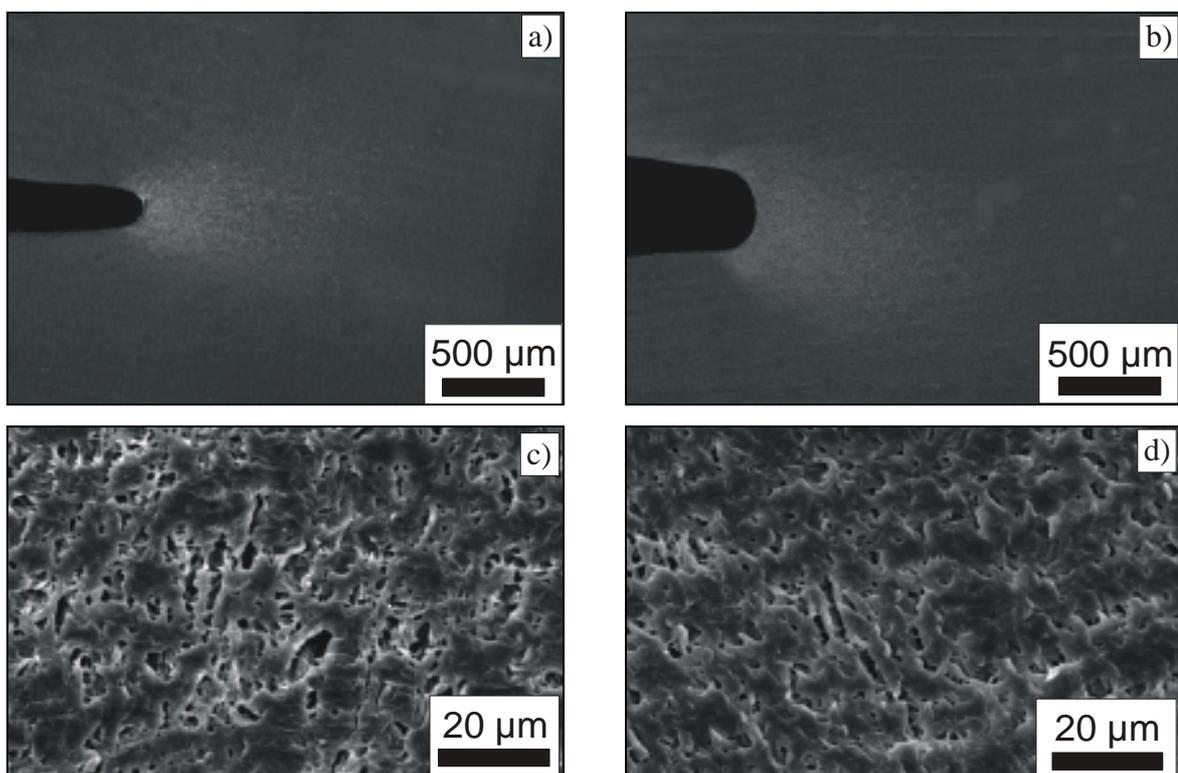


Bild 81: Deformationsprozesse an der Risspitze infolge schlagartiger Beanspruchung: a) und c) Blend 2/3; b) und d) Blend 1/5; a), b) Übersichtsaufnahmen; c), d) Details

In Bild 81 sind die Mikrodeformationen vor der Risspitze für beide Werkstoffe dargestellt, die auftreten, wenn der Prüfkörper schlagartig bis zu einer Beanspruchung zwischen F_{gy} und F_{max} belastet wird. Die Übersichtsaufnahmen (Bild 81 a und b) zeigen, dass auch unter schlagartiger Beanspruchung der Riss nach der Abstumpfung durch Translation der gesamten Rissfront in den Werkstoff hineinwächst, ohne eine ausgeprägte Stretchzone am Beginn der stabilen Rissausbreitung zu hinterlassen. Die Rissöffnung ist für das Blend mit 50 M.-% EPR wesentlich größer als für das mit 30 M.-% EPR. Das diffuse hellere Gebiet vor der Risspitze beider Werkstoffe lässt auf eine Lochbildung in diesem Bereich schließen. Da dieser Bereich

im Blend B 1/5 ein größeres Gebiet umfasst als bei B 2/3, kann daraus geschlussfolgert werden, dass in diesem Werkstoff mehr Energie dissipiert wird, was eine höhere Zähigkeit zur Folge hat (vgl. die Ergebnisse der bruchmechanischen Untersuchungen im Abschnitt 4.3.2).

Die Vergrößerung des Bereiches vor der Risspitze beider Werkstoffe zeigt, dass es sich bei dieser Beanspruchungsart tatsächlich um Lochbildung als Mikrodeformationsmechanismus handelt (Bild 81 c und d). Diese Lochstruktur ist bei B 2/3 (Matrix-Teilchen-Struktur) deutlicher als bei B 1/5 (cokontinuierliche Phasenstruktur) ausgeprägt. Es kann davon ausgegangen werden, dass beim Blend B 1/5 neben dem Lochbildungsprozess auch geringe plastische Deformationen zur Zähigkeitssteigerung beitragen.

Es ist bekannt, dass die Lochbildung im Vergleich zu den Croids bzw. Dilatationsbändern als weniger zähigkeitssteigernder Mikrodeformationsmechanismus wirksam ist. Aus diesem Grunde verhalten sich zähmodifizierte Kunststoffe unter schlagartiger Beanspruchung wesentlich weniger zäh als unter quasistatischer Beanspruchungsgeschwindigkeit.

4.7.3 Mikrodeformationsprozesse in Rissspitzenumgebung in Abhängigkeit von der Beanspruchungsgeschwindigkeit

Wichtige Erkenntnisse lassen sich aus der direkten Gegenüberstellung der Deformationsprozesse, die an einem Werkstoff bei stark unterschiedlichen Beanspruchungsgeschwindigkeiten ermittelt wurden, entnehmen.

Für das Blend B 2/3 sind in Bild 82 die verschiedenartigen Deformationsprozesse vor der Risspitze vergleichend dargestellt. Zur Verdeutlichung des großen Unterschiedes wurde für beide Geschwindigkeiten die gleiche Vergrößerung gewählt. Für beide Beanspruchungsgeschwindigkeiten erfolgte die Belastung des jeweiligen Prüfkörpers bis zu einem Punkt auf der Kraft-Durchbiegung-Kurve, der sich zwischen F_{gy} und F_{max} befindet.

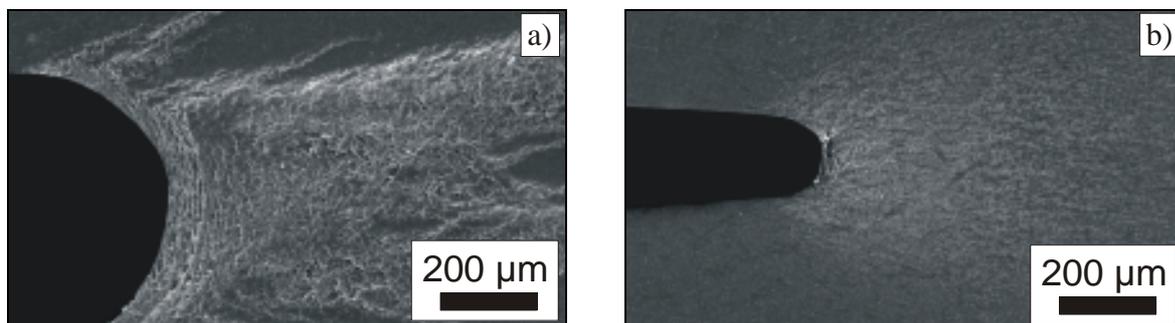


Bild 82: Vergleich der Rissspitzendeformationsprozesse des Blends B 2/3 mit Matrix-Teilchen-Struktur unter quasistatischer (a) und schlagartiger (b) Beanspruchungsbedingung

Die Rissöffnung ist unter quasistatischen Prüfbedingungen wesentlich größer, da hier infolge der langsamen Geschwindigkeit Relaxations- und Fließprozesse stattfinden können. Die direkte Gegenüberstellung verdeutlicht sehr gut den Unterschied der Mikrodeformationsprozesse.

Bei quasistatischer Beanspruchung ist die klare Abgrenzung zwischen sehr stark deformierten Bereichen mit fibrillärer Struktur und undeformierten Bereichen hervorzuheben. Die Deformationsprozesse, die infolge schlagartiger Beanspruchung auftreten, sind wesentlich weniger stark ausgeprägt. Der Übergang von der deformierten zu der undeformierten Struktur ist diffus. Bei beiden Prüfgeschwindigkeiten bleibt die Stretchzone am Beginn der stabilen Rissausbreitung nicht erhalten, die abgestumpfte, halbrunde Risspitze bewegt sich während der stabilen Rissverlängerung durch den Prüfkörper.

Der Vergleich der Rissspitzendeformationsprozesse in Abhängigkeit von der Beanspruchungsgeschwindigkeit ist für das Blend B 1/5 mit cokontinuierlicher Phasenstruktur in Bild 83 dargestellt. Dieser Werkstoff zeigt bei langsamer Prüfgeschwindigkeit sehr große plasti-

sche Deformationen. Die Rissöffnung ist bei dieser Geschwindigkeit so groß, dass in Bild 83 a nur die Hälfte der Rissspitzenumgebung dargestellt werden kann, wenn für Vergleichszwecke eine einheitliche Vergrößerung gewählt wird. Im Anhang ist in Bild A 15 eine Übersichtsaufnahme der Rissspitzenumgebung dargestellt. Die zu beobachtende Croidstruktur grenzt sich sehr stark von der undeformierten Umgebung ab. An der Rissspitze sind die Löcher so groß, dass das Fixiersystem (Epoxidharz) in den Werkstoff hineindiffundiert. Das lässt sich an dem etwas dunkleren homogen erscheinenden Bereich direkt vor der Rissspitze erkennen.

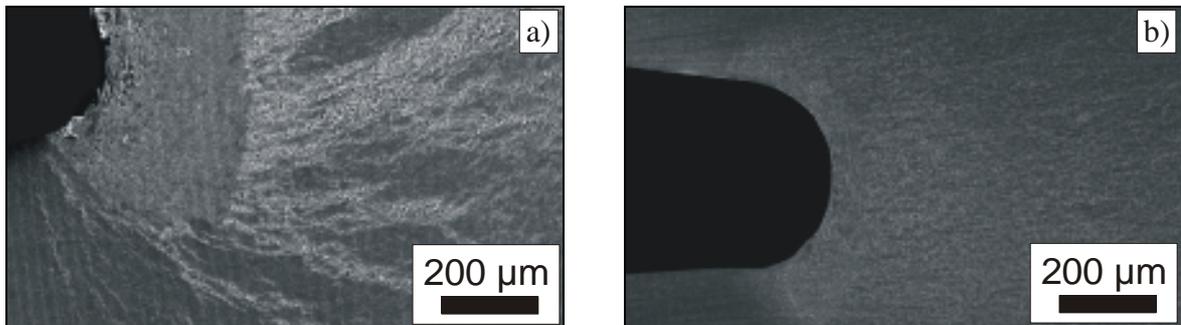


Bild 83: Rissspitzendeformation des Blends B 1/5 mit kokontinuierlicher Phasenstruktur:
a) quasistatisch, b) schlagartig

Für dieses Werkstoffsystem ist die Größe der Rissöffnung noch stärker von der Beanspruchungsgeschwindigkeit abhängig als das für B 2/3 beobachtet werden konnte. Bei der kokontinuierlichen Phasenstruktur können die Relaxations- und Fließprozesse nicht nur im Polypropylen sondern verstärkt auch in der amorphen Kautschukphase stattfinden.

Die Rissspitzendeformationsprozesse sind in starkem Maße von der Beanspruchungsgeschwindigkeit abhängig. Quasistatische Beanspruchungen führen bei diesen Werkstoffsystemen zur Croidbildung vor der Rissspitze, die in Folge der auftretenden großen plastischen Deformationen verbunden mit Relaxations- und Fließprozessen als Zähigkeitssteigernder Mechanismus wirksam wird. Die Lochbildung, die bei schlagartiger Beanspruchung in einem vergleichsweise kleinen Bereich vor der Rissspitze auftritt, trägt weniger zur Zähigkeitssteigerung bei als Croids bzw. Dilatationsbänder.

5 Zusammenfassung

Mit der vorliegenden Arbeit werden auf der Basis bruchmechanischer Konzepte die Zähigkeitseigenschaften mehrphasiger elastomermodifizierter Polypropylenwerkstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt und Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen aufgezeigt. Die Elastomermodifikation erfolgt sowohl durch Blenden als auch durch Copolymerisation.

Den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bilden Ergebnisse bruchmechanischer Untersuchungen an Mischungsreihen von zwei Blendsystemen. Beide Mischungsreihen unterscheiden sich im Basismaterial. Einmal handelt es sich um ein Polypropylen-Homopolymer, das andere Basismaterial ist ein statistisches Copolymer, bei dem 4 Mol.-% Ethylen in der Hauptkette des Polypropylens eingebaut sind. Diese Basismaterialien wurden mit bis zu 85 M.-% EPR gemischt. Bei den zwei Mischungsreihen verändern sich als Folge des variierenden EPR-Anteils die morphologischen Parameter. Es sind innerhalb einer Mischungsreihe sowohl Matrix-Teilchen-Strukturen als auch kokontinuierliche Phasenmorphologien zu finden. Dieser Umstand lässt eine Diskussion der Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen an den Mischungsreihen lediglich über den Elastomeranteil zu.

Zusätzlich wurden in die Betrachtungen Copolymersysteme einbezogen, bei denen es sich um mehrphasige statistische Copolymere der RAHECO-Familie mit einer Matrix-Teilchen-Morphologie handelt. Die Matrix ist ein statistisches Copolymer mit 4 Mol.-% Ethylen bzw. mit 8 Mol.-% Ethylen in der Hauptkette des Polypropylens. Die Teilchen sind Kern-Schale-Teilchen (EPR-Schale und kristallisationsfähige PE-Domänen als Kern), die sich in Abhängigkeit von der Matrixzusammensetzung in ihrer Größe unterscheiden. Um die Teilchengröße konstant zu halten, wurden die RAHECO-Werkstoffe mit Matrixmaterial gemischt, so dass jeweils eine Verdünnungsreihe mit variablen Teilchenabständen entstand. Dadurch ist für diese Werkstoffgruppe die Möglichkeit gegeben, den Zusammenhang zwischen Teilchenabstand bzw. dem Verhältnis Teilchenabstand/Teilchengröße und bruchmechanischen Zähigkeitskennwerten quantitativ zu erfassen.

Die experimentelle Grundlage zur Ermittlung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte unter schlagartiger Beanspruchung bildet der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch. Die Registrierung von Schlagkraft und Prüfkörperdurchbiegung ermöglicht die Trennung der im Bruchprozess dissipierten Energieanteile und die Ermittlung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte als Widerstand gegenüber stabiler Risseinleitung und -ausbreitung sowie gegenüber instabiler Rissausbreitung. Das insbesondere bei höheren Elastomeranteilen und/oder höheren Prüftemperaturen zu beobachtende elastisch-plastische Werkstoffverhalten erfordert zur bruchmechanischen Beschreibung der Zähigkeitseigenschaften die Anwendung der Konzepte der Fließbruchmechanik. Für die Werkstoffe, bei denen unter den gegebenen Prüfbedingungen keine Instabilität in Kraft-Durchbiegungs-Diagramm zu finden ist, erfolgt die Zähigkeitsbeschreibung mit Hilfe des Risswiderstandskonzeptes.

Die bruchmechanischen Kennwerte, d.h. das energiedeterminierte J-Integral, berechnet nach einer Näherungsmethode von Sumpter und Turner, und die verformungs determinierte Rissöffnung, zeigen als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung jeweils eine übereinstimmende Abhängigkeit von Elastomeranteil und Prüftemperatur. Mit zunehmendem Elastomeranteil und/oder ansteigender Temperatur steigen die Zähigkeitskennwerte an. Für einen konstanten Elastomeranteil ist mit zunehmender Temperatur zunächst ein allmählicher Anstieg der Zähigkeitskennwerte zu beobachten, ab einer bestimmten Temperatur tritt eine signifikante Erhöhung auf. Bei dieser Temperatur findet der Übergang von sprödem zu zähem Werkstoffverhalten statt (Spröd-Zäh-Übergangstemperatur $T_{SZÜ}$). Wird diese Temperatur für jedes Blend der Mischungsreihe bestimmt, kann ein funktioneller Zusammenhang zwischen

Elastomeranteil und Übergangstemperatur ermittelt werden. Aus dieser Abhängigkeit ergibt sich eine exponentielle Erhöhung der Spröd-Zäh-Übergangstemperatur mit abnehmendem Elastomeranteil.

Aus den Verdünnungsreihen der Copolymersysteme wurde mit Hilfe der quantitativen Morphologieanalyse die Teilchengröße und der Teilchenabstand bestimmt. Werden für die einzelnen Prüftemperaturen die Zähigkeitskennwerte als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung über dem Teilchenabstand aufgetragen, lassen sich kritische Teilchenabstände, bei denen der Spröd-Zäh-Übergang stattfindet, bestimmen. Der kritische Teilchenabstand und die Prüftemperatur stehen in einem linearen Zusammenhang, unabhängig von der Lage der Glasübergangstemperatur der Randomcopolymermatrix.

Für die Werkstoffe, bei denen unter den gewählten Prüfbedingungen keine Instabilität im Kraft-Durchbiegungs-Diagramm auftrat, wurden die Instabilitätskennwerte approximativ mit Hilfe von $J-T_J$ - bzw. $\delta-T_\delta$ -Stabilitätsdiagrammen aus Risswiderstandskurven bestimmt. Werden die experimentell bestimmten Instabilitätskennwerte durch die approximativ ermittelten Instabilitätskennwerte ergänzt, ist eine vollständige Bewertung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Risszähigkeitsverhaltens als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung gewährleistet.

Die aus den Risswiderstandskurven für die verschiedenen Temperaturen und Modifikatoranteile bzw. Teilchenabstände ermittelten Kennwerte als Widerstand gegenüber stabiler Rissinitiierung und -ausbreitung lassen eine den Instabilitätskennwerten ähnliche Abhängigkeit erkennen. Für die technischen Rissinitiierungskennwerte $J_{0,2}$ und $\delta_{0,2}$ wurden ebenfalls kritische Temperaturen bzw. Teilchenabstände bestimmt, bei denen eine Veränderung in den Zähigkeitseigenschaften beobachtet werden konnte. Hier erfolgt der Übergang von zähem zu hochschlagzähem Werkstoffverhalten. Diese Übergänge sind für die Blends bei jeweils höheren Temperaturen zu finden, für die Copolymere bei kleineren Teilchenabständen. Die Ermittlung dieser beiden Übergänge dient im Zusammenhang mit den morphologischen Parametern der Festlegung von anwendungsorientierten Einsatzgrenzen.

Die Einbeziehung der Beanspruchungszeit in die bruchmechanische Bewertung erfolgt durch die Ermittlung der Risszähigkeit als Widerstand gegenüber der Änderungsgeschwindigkeit der Kenngrößen im Bereich des stabilen Risswachstums. Mit zunehmender Duktilität nimmt die Neigung zu Relaxations- und Retardationsprozessen im Werkstoff zu, was sich in einer Erhöhung der Bruchzeit widerspiegelt. Sowohl für die Blendsysteme mit höheren Kautschukanteilen als auch für die Copolymersysteme stellt sich keine konstante Rissspitzenöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit ein. Die Zunahme der Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der stabilen Rissverlängerung deutet auf eine eventuelle Erweichung des Werkstoffes mit zunehmender Rissverlängerung hin, die durch eine adiabate Erwärmung vor der Rissspitze hervorgerufen werden kann. Die plastische Zone vor der Rissspitze nimmt mit zunehmender Rissverlängerung zu, so dass infolge der endlichen Prüfkörpergeometrie eine Überlagerung von plastischer Zone und Druckspannungszone die Rissspitzenöffnungsverschiebungsgeschwindigkeit beeinflussen kann.

Sollen Werkstoffe mit einer Matrix-Teilchen-Morphologie und gleichem oder ähnlichem Elastomeranteil, deren Teilchengrößen und -abstände sich allerdings sehr stark voneinander unterscheiden, hinsichtlich ihres Zähigkeitsverhaltens miteinander verglichen werden, liefert die Diskussion des Verhältnisses von Teilchenabstand zu Teilchengröße (A/D) anstelle absoluter morphologischer Werte sinnvolle Ergebnisse. Mit abnehmendem A/D -Verhältnis steigen die Zähigkeitskennwerte insbesondere für Temperaturen oberhalb des Glasübergangsbereiches an.

Basierend auf der Tatsache, dass Kunststoffe auch unter großen Deformationen in der Lage sind, Kräfte zu übertragen, wurde das EWF-Konzept zur Zähigkeitsbeschreibung entwickelt, das insbesondere unter quasistatischen Beanspruchungsbedingungen im ESZ (Folien und dünne Platten) angewendet wird. In der vorliegenden Arbeit wurde die Anwendbarkeit dieses Konzeptes auf zähmodifizierte Polypropylenwerkstoffe im dreiachsigen Spannungszustand (EDZ) unter quasistatischen und schlagartigen Beanspruchungsgeschwindigkeiten überprüft. Dazu wurde das allgemeine EWF-Konzept angewendet. Weiterhin ist eine von Vu-Khanh auf den dreiachsigen Spannungszustand und hohe Beanspruchungsgeschwindigkeiten angepasste Form des EWF-Konzeptes angewandt worden. Dieses Konzept benutzt die Brucharbeit in Abhängigkeit von der Bruchfläche zur Charakterisierung der Zähigkeit.

Die Untersuchungen zeigen, dass das EWF-Konzept und auch das von Vu-Khanh modifizierte EWF-Konzept zur Zähigkeitsbeschreibung duktiler Polymerwerkstoffe unter EDZ-Bedingungen angewandt werden kann, wenn die Gültigkeitskriterien erfüllt sind. Beide Konzepte sind wenig struktursensitiv, so dass sie für die Aussagen zum Zähigkeitsverhalten heterogener Polymerwerkstoffe, die für Werkstoffentwicklungs- und -optimierungszwecke herangezogen werden sollen, weniger geeignet sind. Jedoch zur Beurteilung der Zähigkeitseigenschaften in Abhängigkeit äußerer Einflussgrößen, wie z.B. die Beanspruchungsgeschwindigkeit, haben sich beide Konzepte als geeignet erwiesen.

Zur Untersuchung der Deformationen, die an der Rissspitze während des Belastungsprozesses auftreten, wurden in-situ-Versuche zum Rissinitiierungsverhalten in zähmodifizierten Polypropylenwerkstoffen unter quasistatischen Beanspruchungsbedingungen durchgeführt. Die Deformationen in der Rissspitzenumgebung wurden mikroskopisch durch eine Digitalkamera erfasst. Aus diesen Untersuchungen wurden sowohl in-situ- J_R - als auch $-\delta_R$ -Kurven bestimmt. Bei dieser Methode handelt es sich um eine Einprobenmethode, da die Werte für die gesamte Kurve an ein und demselben Prüfkörper ermittelt werden. Im Vergleich zur Mehrprobentechnik reduziert sich der Materialaufwand wesentlich.

Infolge der geringeren Werkstoffmenge, die zur Ermittlung der in-situ-Risswiderstandskurven benötigt wird, kann diese Methode bereits in einem frühen Stadium der Werkstoffentwicklung zur Zähigkeitscharakterisierung unter quasistatischen Beanspruchungsbedingungen herangezogen werden.

Da die energiedissipierenden Mikrodeformationsmechanismen und damit verbunden das Zähigkeitsverhalten von Polymerwerkstoffen sehr stark von der Beanspruchungsgeschwindigkeit abhängig sind, sind die Ergebnisse aus den quasistatischen in-situ-Untersuchungen nicht mit denen aus dem instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch zu vergleichen. Die Kunststoffe verhalten sich unter schlagartigen Beanspruchungsbedingungen wesentlich spröder als unter quasistatischen Bedingungen. Das heißt, die Ergebnisse aus den in-situ-Untersuchungen können nicht zur Werkstoffauswahl bzw. Bauteildimensionierung herangezogen werden, wenn der Werkstoff bzw. das Bauteil im konkreten Einsatzfall schlagartigen Beanspruchungen ausgesetzt sein wird.

Die in-situ-Observation der Rissspitze zeigte, dass an allen untersuchten Werkstoffen (PP-Homopolymer und zähmodifiziertes PP) die Rissspitze zunächst abstumpft und sich dann die gesamte Rissfront in Form einer Translation in den Werkstoff hineinbewegt, ohne dass sich eine Stretchzone am Ort der Ausgangsrisspitze ausbildet.

Die Mikrodeformationsprozesse, die im Prüfkörperinneren vor der Rissspitze auftreten, sind abhängig von der Morphologie und von der Beanspruchungsgeschwindigkeit. Die Deformationsstruktur vor der Rissspitze eines Polypropylen-Homopolymers ist bei quasistatischer Be-

anspruchung crazeartig. Ein Hauptcraze breitet sich in Risswachstumsrichtung aus. Neben diesem Craze sind noch eine Vielzahl wesentlich kleinerer Seitencrazes zu finden. Diese Deformationsstruktur erstreckt sich über einen sehr schmalen Bereich.

Durch Zugabe von Kautschuk ändern sich die Deformationsmechanismen von crazeartigen Deformationen zu einer Lochbildung, verbunden mit großer plastischer Verformung der (Matrix-)Stege, d.h. es ist eine Croidstruktur zu finden. Die Bereiche vor der Rissspitze, in denen die Deformationsmechanismen beobachtet werden können, ordnen sich mit zunehmendem Elastomeranteil von ellipsenförmig zu kreisrund vor der Rissspitze an. Je größer die plastischen Deformationen vor der Rissspitze sind und je größer der Bereich ist, in dem diese Deformationen stattfinden, um so größer ist das Energiedissipationsvermögen und damit verbunden die Zähigkeit. Schlagartige Beanspruchung führt zu einer Lochbildung, während die quasistatische Beanspruchung des gleichen Werkstoffs zu einer croidartigen Deformationsstruktur vor der Rissspitze führt. Aus diesem Grunde sind die Zähigkeitskennwerte bei hohen Beanspruchungsgeschwindigkeiten wesentlich geringer als bei langsamer Beanspruchung. Das heißt, das Zähigkeitsverhalten von Werkstoffen wird im starken Maße von den Mikrodeformationsprozessen, die vor der Rissspitze auftreten, beeinflusst. Da die Mikrodeformationsprozesse von der Probengeometrie und damit vom Spannungszustand abhängig sind, ist eine Untersuchung dieser Prozesse am kompakten Körper aussagekräftiger als z.B. an Dünnschnitten.

Die vorliegenden Ergebnisse tragen unter Berücksichtigung polymerspezifischer Auswertekriterien zur Aufklärung der Zusammenhänge zwischen den morphologischen Parametern und den bruchmechanischen Kenngrößen polymerer Mehrphasensysteme mit teilkristalliner Matrix bei. Die Ergebnisse zeigen, dass die bruchmechanische Werkstoffprüfung in Verbindung mit Methoden zur Morphologieanalyse und Methoden zur Bestimmung von Mikrodeformationsmechanismen einen wesentlichen Beitrag auf dem Gebiet der anwendungsorientierten Kunststoffentwicklung leisten kann.

Summary

Polypropylene is a semi crystalline thermoplastic polymer with a wide range of application, for example in the packaging and food industry (common polymer) but also in the automotive industry (construction polymer). The wide field of application is restricted because of the low toughness at temperatures below the glass transition temperature ($T_g^{PP} = 0...8\text{ °C}$). The incorporation of an elastomeric phase enables the rise of the toughness at temperatures below 0 °C . The mechanical properties of such heterophasic polymers depend on the structure of the matrix material, on the type, diameter, and volume content of the elastomeric phase and on the interaction between the phases. Toughness optimisation can be performed only with knowledge of the quantitative correlations between morphology and toughness behaviour.

The significance of this work is the determination of the toughness behaviour of heterophasic toughened polypropylene in dependence on temperature by application of fracture mechanics concepts and the determination of the correlation between morphology and toughness behaviour.

The toughening takes place by blending in an extruder respectively by copolymerisation.

The investigations were mainly performed on two blend systems. These blends diverge of the basis material. The first basis is polypropylene (homopolymer), the second basis is a randomized propylene-ethylene copolymer (4 Mol.-% ethylene). The basis materials were blended with EPR in different mixing ratios. The morphological parameters vary in dependence on the EPR content. Both matrix-particle morphology and co-continuous phase morphology can be found. The correlations between morphology and toughness behaviour can only be discussed with subject to the EPR content.

The copolymers are random heterophasic copolymers (RAHECO family) contained a matrix-particle morphology. The matrix is a randomized propylene-ethylene copolymer (4 Mol.-% and 8 Mol.-% ethylene). The particles have a core-shell structure (EPR shell and domains of polyethylene able to crystallize as core) and the particle diameter is in dependence with the matrix material. The RAHECO materials were diluted with equal matrix material to get two mixing series with constant particle diameter but various interparticle distances inside these series.

The instrumented Charpy impact test is the experimental basis to determine fracture mechanics values under impact loading conditions. It is an addition to the conventional pendulum impact test and it is carried out on razor blade notched specimens. Both the load and the deflection signals are recorded and the impact energy is separated into an elastic and a plastic part. The resistance of the material against stable crack initiation and propagation and against unstable crack propagation can be quantified. The elastic-plastic material behaviour which can be observed in particular at higher elastomeric content and/or at higher temperatures and the extensive plastic zone in front of the crack tip require the application of the concepts of elastic-plastic fracture mechanics for the description of the toughness behaviour. For those materials which do not show no instability in the load deflection curve under given test conditions a fracture mechanics evaluation using the crack resistance concept is necessary.

As fracture mechanics values related to the resistance against unstable crack propagation the energy determined J value, calculated by an evaluation method of Sumpter and Turner and the deformation determined critical crack-opening displacement δ were used. Both values show concurrent dependence on elastomeric content and on temperature. With increasing elastomeric content and/or increasing temperature the toughness values increase. For a constant elastomeric content, at first the toughness values increase moderately with increasing temperature and at a defined temperature a significant rise can be observed. At this temperature, the transition from brittle to tough material behaviour takes place (brittle-to-tough transition

temperature T_{BTT}). This temperature can be determined for each blend of the mixing series. There, a functional correlation between elastomeric content and the brittle-to-tough transition temperature can be found. Furthermore, the transition temperature increases with decreasing elastomeric content.

The particle diameter and the interparticle distance of the copolymers mixing series were quantified by morphological analysis. Critical interparticle distances, for which the transition from brittle to tough material behaviour occurs, can be determined for every testing temperature. As a result it was found that the critical interparticle distance decreases with decreasing test temperature linearly.

It was mentioned that for a number of materials no instability in the load-deflection behaviour could be observed because of the limited specimen dimensions. For these materials instability values were approximated from crack resistance curves by application of stability assessment diagrams. By adding the approximately determined instability values with the experimental instability values a complete estimation of the dependence of material values as resistance against unstable crack propagation on elastomeric content and temperature is possible.

The fracture mechanics parameters related to the resistance against stable crack initiation and propagation were determined from crack resistance curves at different EPR contents and temperatures. The dependence is similar to that of the instability values. For the technical crack initiation parameters $J_{0,2}$ and $\delta_{0,2}$ critical temperatures or critical interparticle distances can be determined, where a significant change of the toughness behaviour occurs. At this point, the transition from tough to high-impact material behaviour can be observed. The determination of both transitions in correlation with the morphological parameters can be used to determine the application-oriented limits.

Comparing the toughness behaviour of materials which have a matrix-particle morphology and similar elastomeric contents - but large differences of particle diameter and interparticle distance - the ratio of interparticle distance to particle diameter (A/D) is discussed. The toughness values increase with decreasing A/D ratio.

Based on the fact that polymers are able to bear loads also during large deformations, the essential work of fracture (EWF) concept was developed to describe the toughness behaviour. This concept is applied mainly under plane-stress conditions (films and thin plates) at low test speeds. In this thesis, the applicability of the EWF concept for toughened polypropylenes was tested under plane-strain conditions at low and high test speeds. Both the conventional EWF concept and a modified version for triaxial state of stress were tested. This concept was developed by Vu-Khanh, it uses the work of fracture as a function of the fractured area to characterize the toughness. The investigations show that both concepts for ductile polymers under plane strain conditions are applicable, if the validity criteria are fulfilled.

Both concepts are less sensitive to structure. So, these concepts are not qualified to characterize the toughness behaviour of heterogeneous polymer materials in case of material development and optimisation. However the concepts are qualified to characterize if the toughness behaviour subjected to external loading conditions.

Furthermore in situ measurements were done to obtain information on the deformation processes at the crack tip, which appear during quasi-static loading and to characterize the crack initiation behaviour of toughened polypropylene materials. The deformations near in the crack tip surrounding were observed and recorded by using a stereo microscope connected with video equipment. Crack resistance curves can be achieved from results of the in situ measurement. This method is a suitable single specimen method with a considerably lower mate-

rial demand in comparison with the multiple-specimen method. So, it can be applied to toughness characterization under quasi-static loading conditions in an early stadium of materials development.

The results of quasi-static in situ investigations can not be compared with the results of impact tests because of the large dependence of micro deformation mechanisms and the toughness behaviour on the loading rate. Polymers fail more brittle under impact than at lower test speed, i.e. the results from the in situ investigations can not be consulted for material choice or component dimensioning, if the component will be exposed to impact loading conditions in the concrete case.

The in situ observations of the crack tip show, that crack initiation permanently takes place below the maximum of the load-deflection curves, but clearly above the linear region for pure polypropylene and toughened polypropylene. For these polymers, the whole blunting process takes place without translation of the crack tip. The crack initiation is characterized by a more gradual than an abrupt transition from blunting to growing. The shape of the crack tip does not change clearly. A stretch zone at the position of the initial crack tip cannot be found and the moving crack tip is not very sharp.

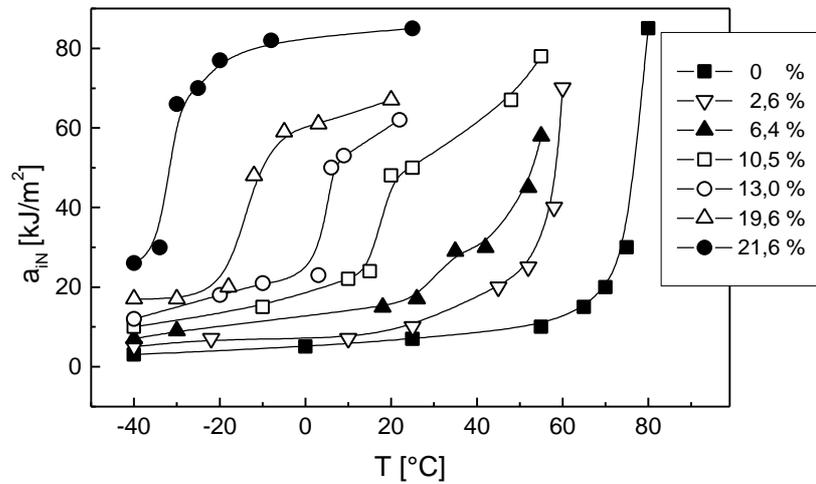
The micro deformation processes observed in front of the crack tip inside the specimen depend on morphology and loading rate. For pure polypropylene, deformations in front of the crack tip are of a craze like type at quasi-static loading conditions. At first, a single craze is formed in direction of the crack growth, furthermore a lot of side crazes - which are smaller than the major craze - are formed. This deformation structure is limited to a narrow area around the crack.

The addition of EPR changes the deformation structure from craze like to voiding connected with large plastic deformation in the matrix, the so-called croiding. The shape of the deformation changes from ellipsoidal to circular with increasing EPR content.

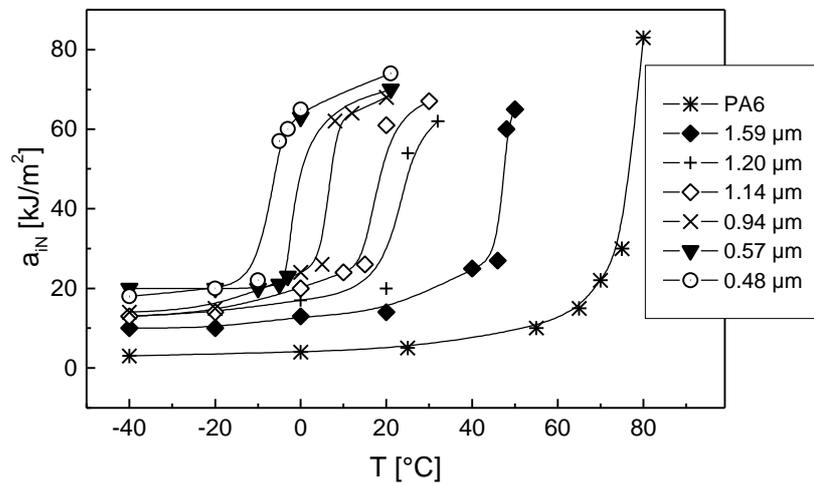
The capability of energy dissipation and the toughness consequently increases with increasing plastic deformation and the region of those deformations. Impact loading leads to voiding and quasi-static loading leads to croiding in front of the crack tip in the same toughened polypropylene. That is the reason for the lower toughness values at higher loading rate. This means that the toughness behaviour of polymeric materials depends notably on the micro deformation processes in front of the crack tip.

Under consideration of polymer-specific criteria of analysis, the results of this thesis contribute to the clarification of correlation between morphological parameters and fracture mechanics values of polymeric multi phase systems with a semi crystalline matrix. The results show that fracture mechanics in connection with morphological analysis and methods for determination of micro deformation mechanisms contribute essentially in the field of application-oriented development of polymeric materials.

6 Anhang



a)



b)

Bild A 1: Kennwerte zur Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens und zur Ermittlung von Spröd-Zäh-Übergängen

- Kerbschlagzähigkeit als Funktion der Temperatur für PA6/EPDMgMAN-Blends für verschiedene Modifikatorvolumenkonzentrationen [63]
- Kerbschlagzähigkeit als Funktion der Temperatur für PA6/EPDMgMAN-Blends für verschiedene Teilchengrößen [64]

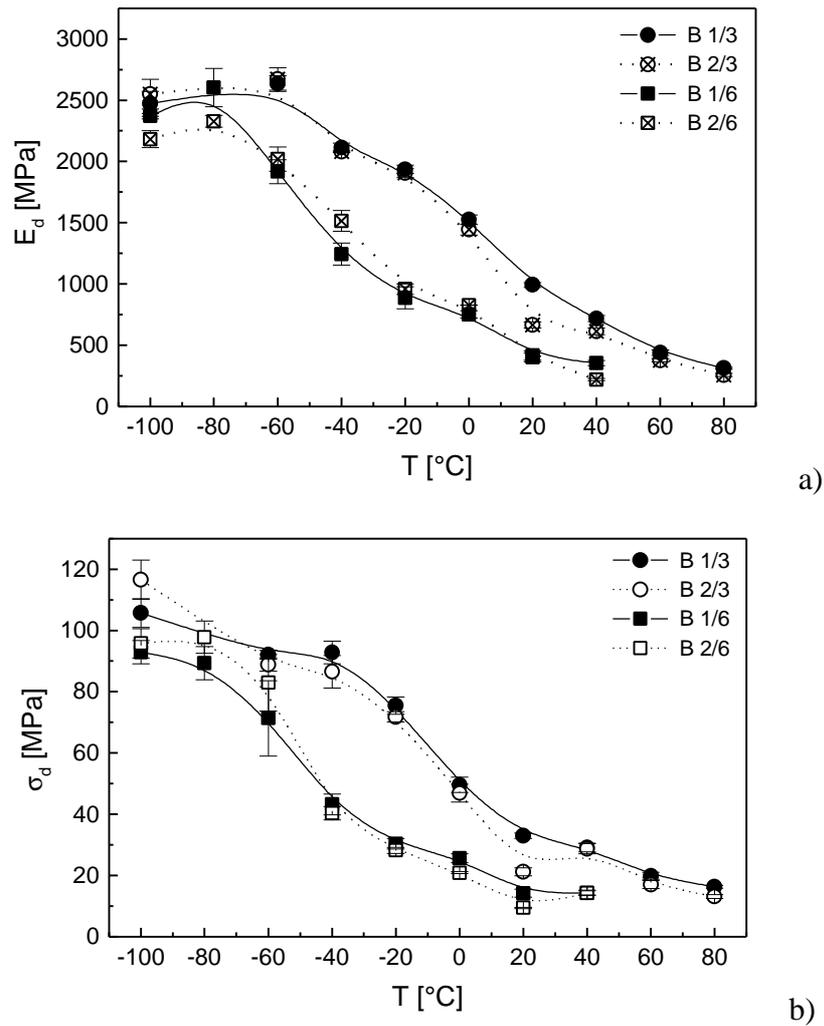


Bild A 2: Elastizitätsmodul (a) und Streckgrenze (b) in Abhängigkeit von der Temperatur für jeweils zwei Mischungen der Blendsysteme B 1 und B 2

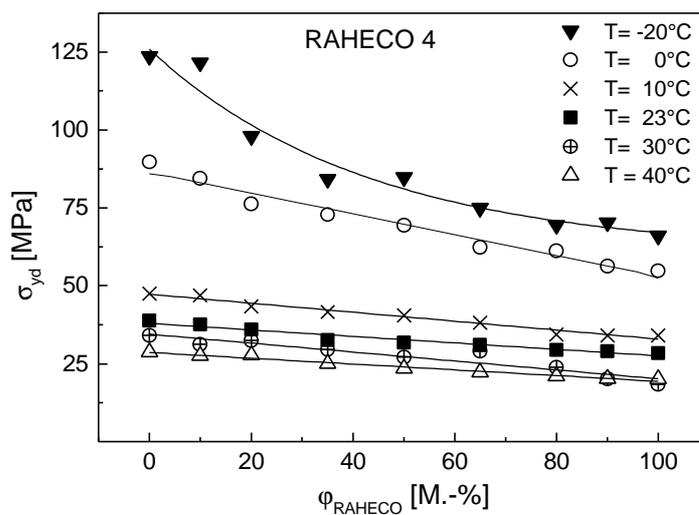
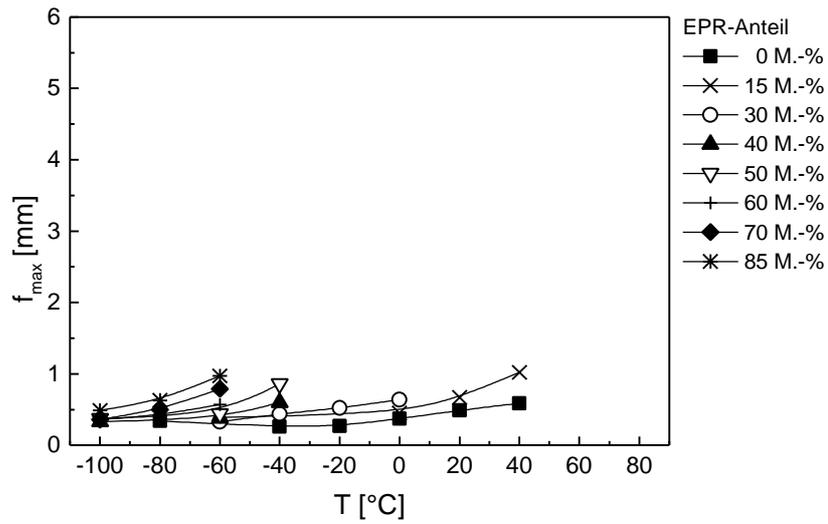
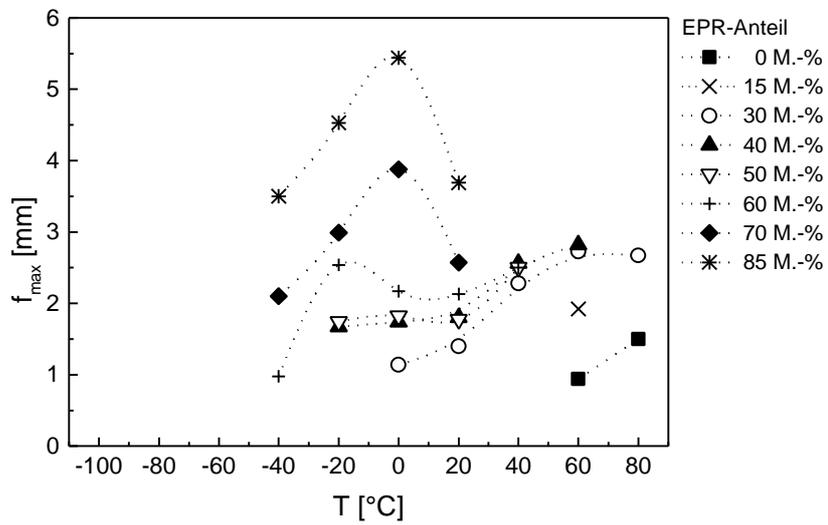


Bild A 3: Streckgrenze in Abhängigkeit vom RAHECO-Anteil (R 4) für verschiedene Temperaturen ermittelt im instrumentierten Schlagbiegeversuch



a)



b)

Bild A 4: Temperaturabhängigkeit der maximalen Durchbiegung f_{\max} für die Mischungen von Blend B 1 a) Diagrammform I und II, b) Diagrammform III

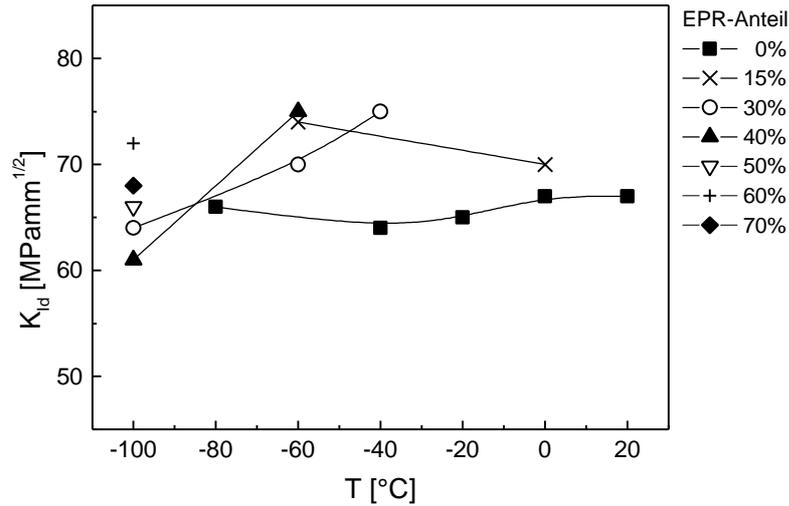


Bild A 5: Dynamische Bruchzähigkeit K_{Ic} als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich der linear elastischen Bruchmechanik und der LEBM mit Kleinbereichsfließen für die Mischungen des Blendsystems B 1

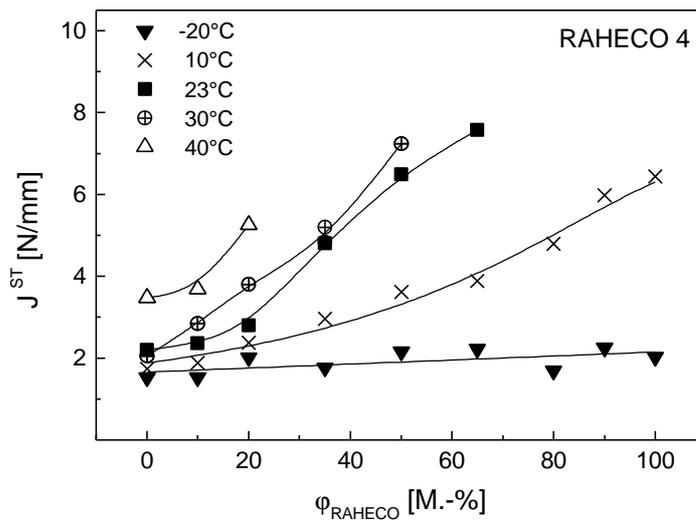
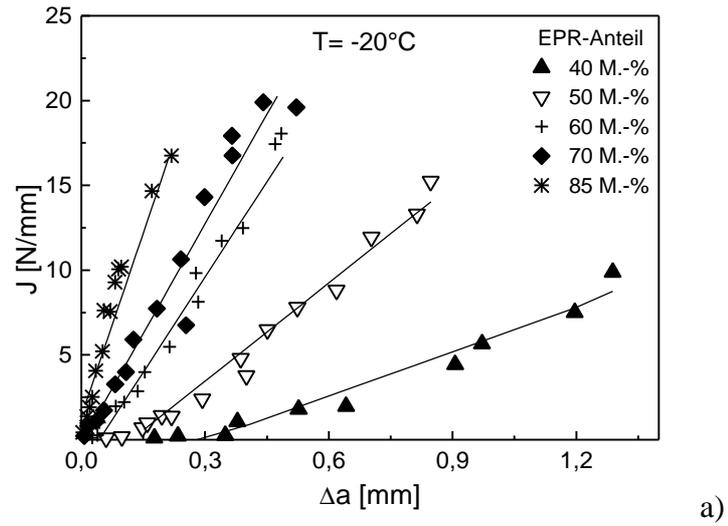
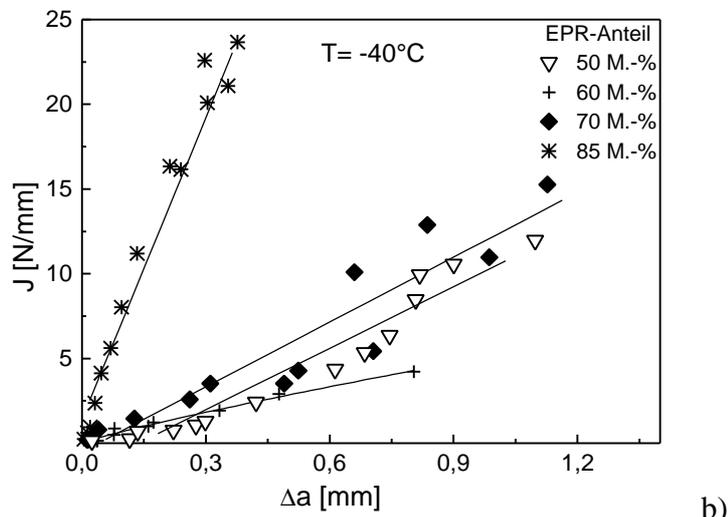


Bild A 6: Abhängigkeit der J^{ST} -Werte vom RAHECO-Anteil für verschiedene Temperaturen (RAHECO R 4)



a)



b)

Bild A 7: J_R-Kurven des Blendsystems B 1, a) T = -20 °C, b) T = -40 °C

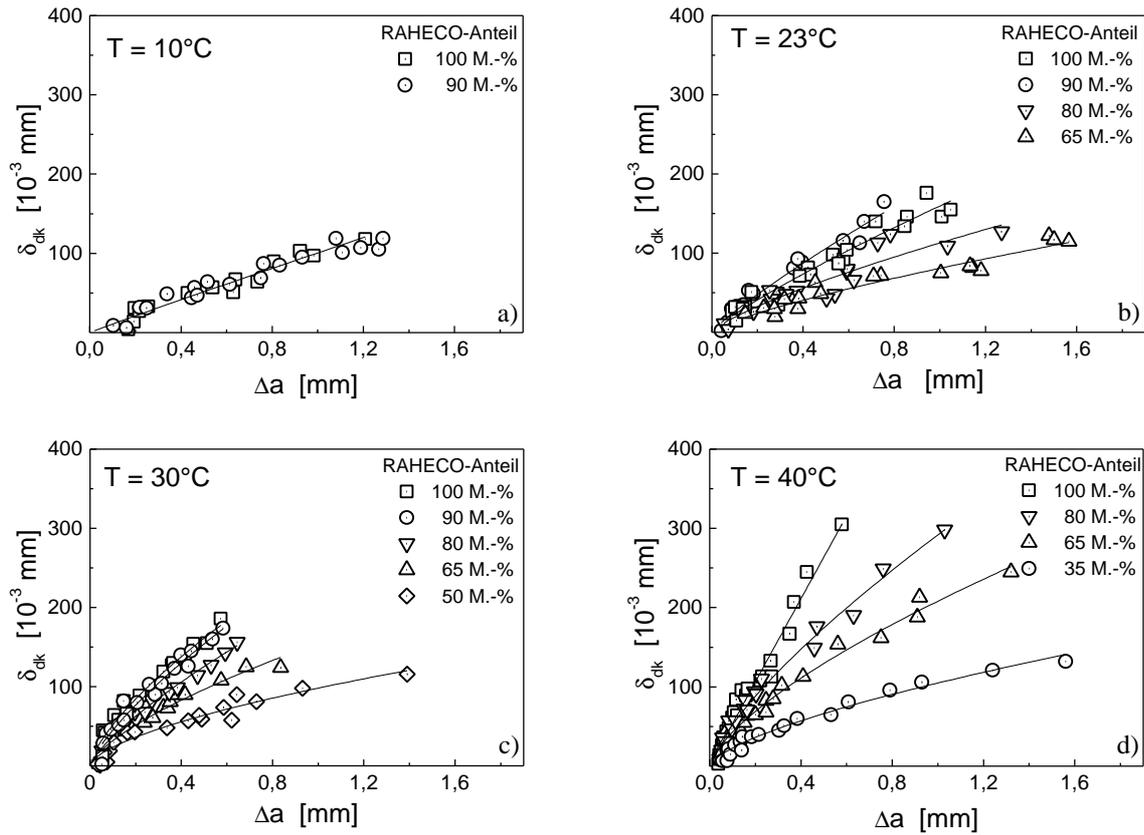
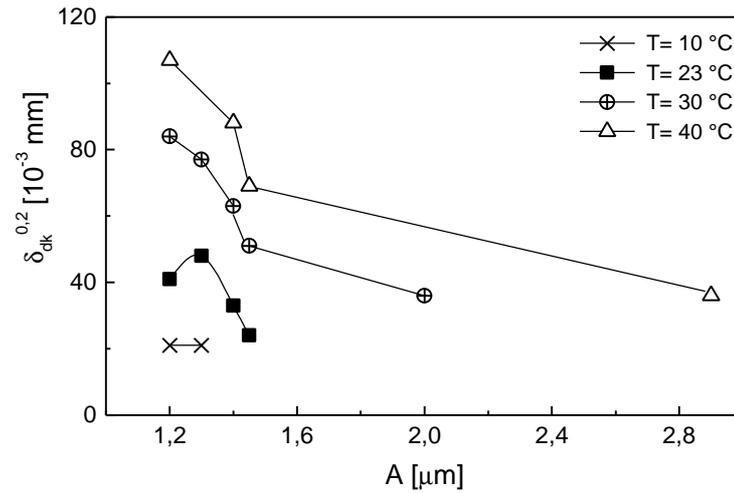
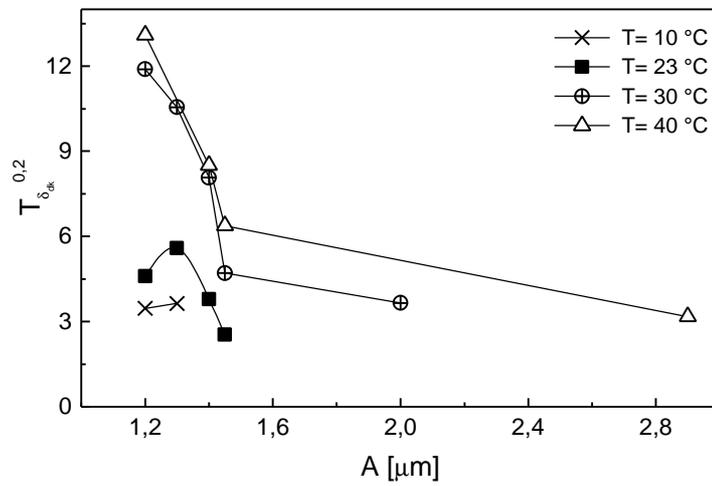


Bild A 8: δ_R -Kurven der RAHECO-Werkstoffe R 4 in Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung und der Temperatur: a) $T = 10^\circ\text{C}$, b) $T = 23^\circ\text{C}$, c) $T = 30^\circ\text{C}$, d) $T = 40^\circ\text{C}$



a)



b)

Bild A 9: Zähigkeitskennwerte des RAHECO-Systems R 4 als Widerstand gegen Rissinitiation und stabile Rissausbreitung in Abhängigkeit vom Teilchenabstand für verschiedene Prüftemperaturen: a) technischer Rissinitiationskennwert $\delta_{dk}^{0,2}$, b) Tearingmodul $T_{\delta}^{0,2}$

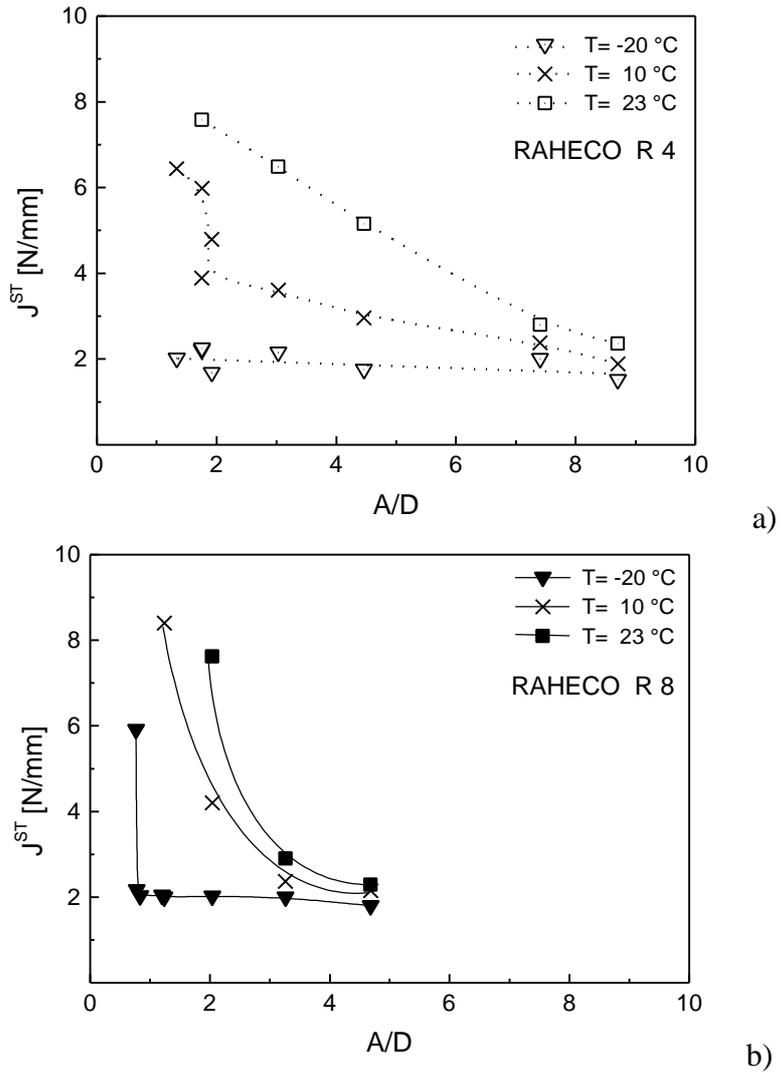


Bild A 10: Instabilitätskennwerte J^{ST} in Abhängigkeit vom Verhältnis Teilchenabstand zu Teilchengröße für verschiedene Temperaturen: a) RAHECO-System R 4, b) R 8

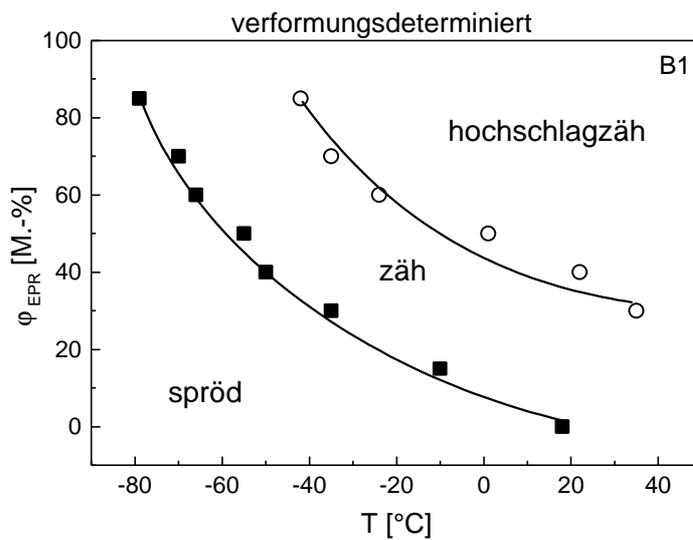


Bild A 11: Aus verformungsdeterminierten Zähigkeitskennwerten (δ_d , $\delta_d^{0,2}$) bestimmte Spröd-Zäh-Übergangstemperaturen und Zäh-Hochschlagzäh-Übergangstemperaturen des Blendsystems B 1 in Abhängigkeit vom EPR-Anteil

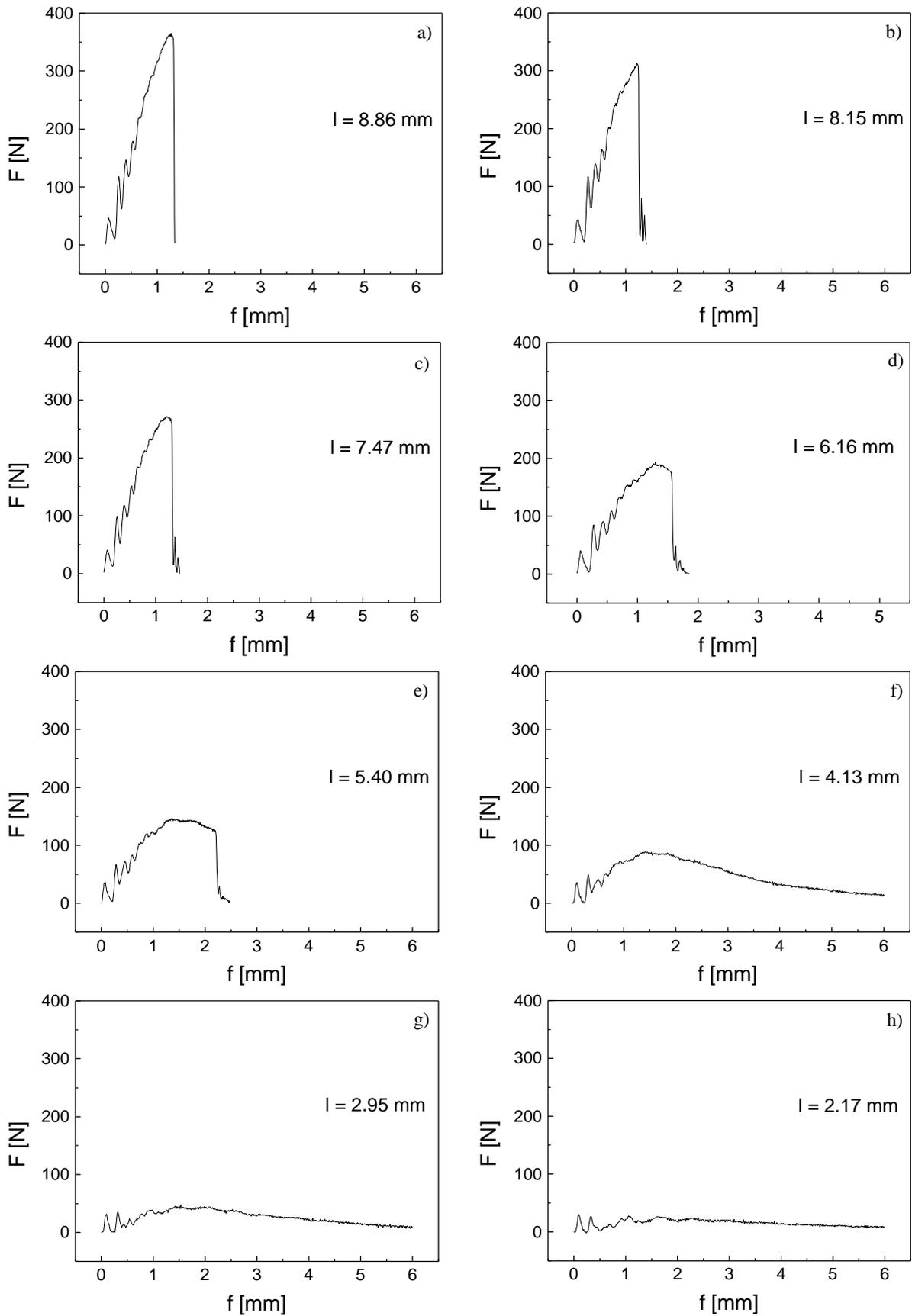


Bild A 12: Kraft-Durchbiegungs-Diagramme eines Copolymeren mit PP-Homopolymermatrix für unterschiedliche Ligamentlängen bei schlagartiger Beanspruchung

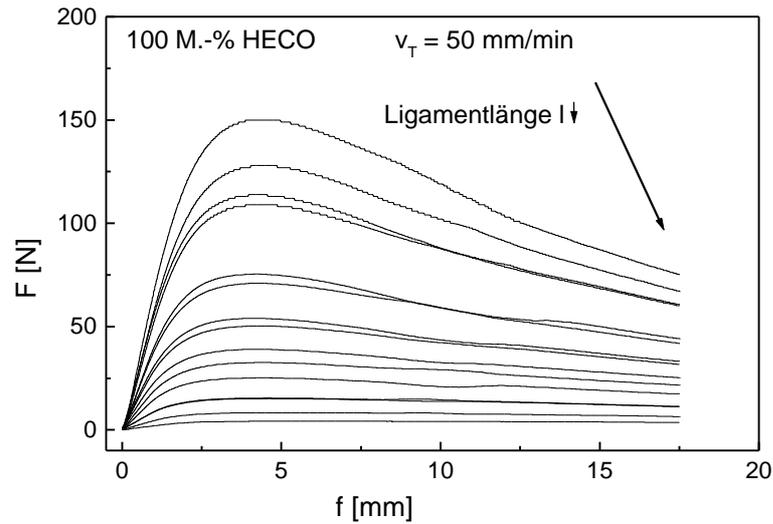
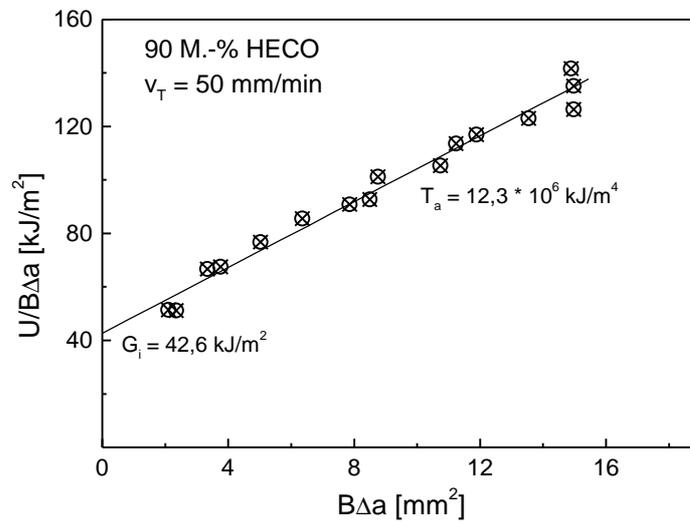
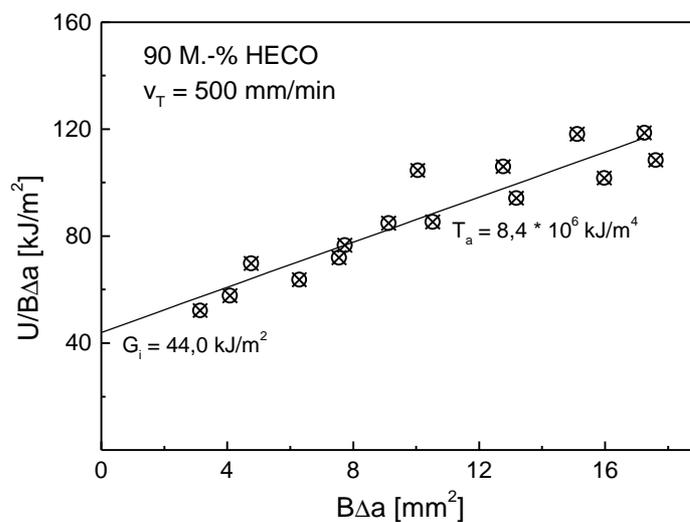


Bild A 13: Kraft-Durchbiegungs-Diagramme von 100 M.-% HECO ermittelt im quasistatischen Biegeversuch, Traversengeschwindigkeit $v_T = 50 \text{ mm/min}$



a)



b)

Bild A 14: Zähigkeitsverhalten der Mischung mit 90 M.-% HECO für zwei Beanspruchungsgeschwindigkeiten: a) $v_T = 50 \text{ mm/min}$, b) $v_T = 500 \text{ mm/min}$

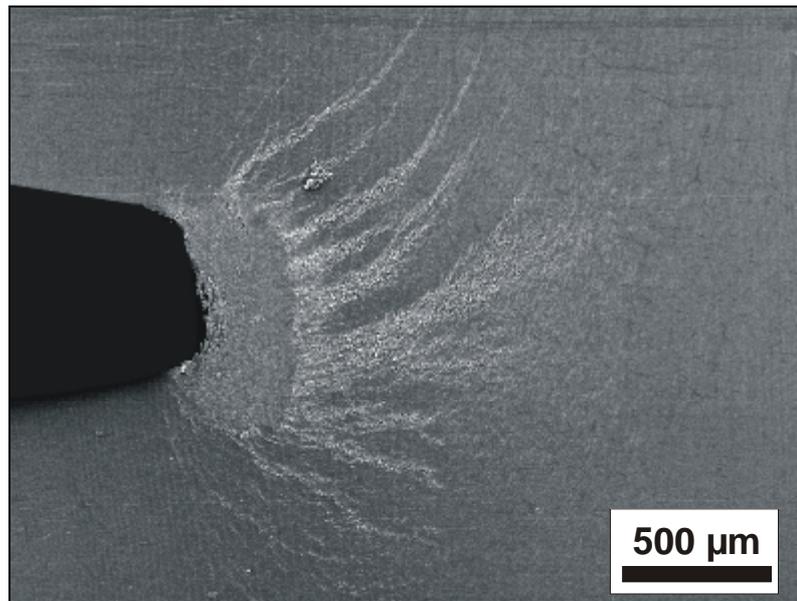


Bild A 15: Rissspitzenverformung des Blends B 1/5 mit kokontinuierlicher Phasenstruktur unter quasistatischen Beanspruchungsbedingungen

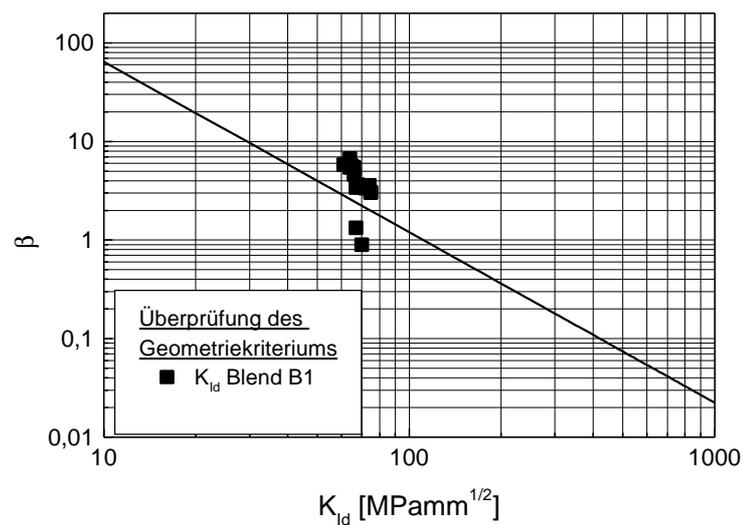


Bild A 16: Anforderungen an die Prüfkörpergeometrie bei der Bestimmung der dynamischen Bruchzähigkeit K_{Id} bei instabiler Rissausbreitung

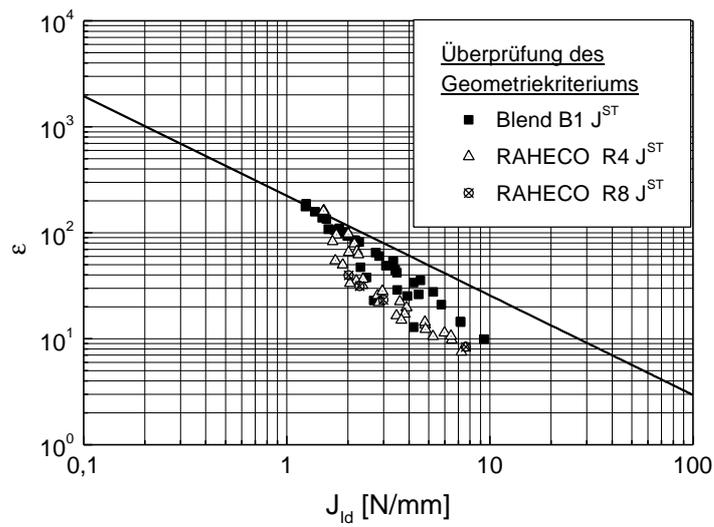


Bild A 17: Anforderungen an die Prüfkörpergeometrie bei der Bestimmung von J-Integralwerten J^{ST} bei instabiler Rissausbreitung

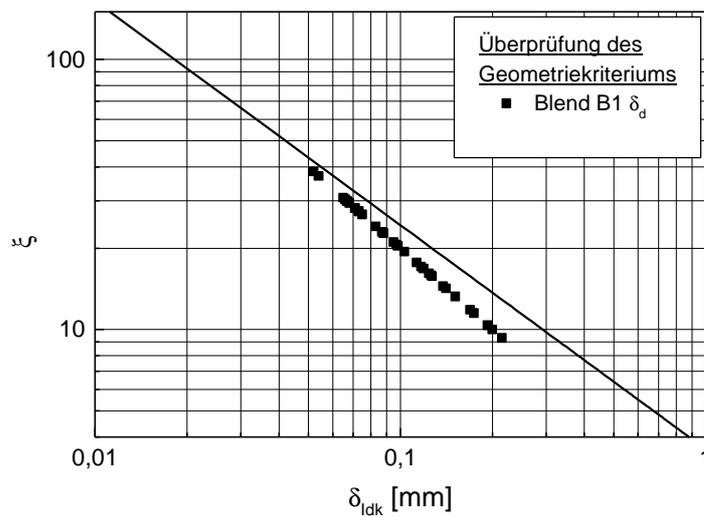


Bild A 18: Anforderungen an die Prüfkörpergeometrie bei der Bestimmung von δ -Werten δ_d bei instabiler Rissausbreitung

7 Literatur

- [1] E. P. Moore: Polypropylene Handbook, Carl Hanser Verlag, München, Wien, New York, 1996
- [2] W. Neißl, H. Ledwinka: Polypropylen - Die Zukunft hat gerade begonnen, *Kunststoffe*, **83** (1993), S. 577-583
- [3] G. Beer: Polypropylen (PP), *Kunststoffe*, **86** (1996), S. 1460-1463
- [4] D. Gramminger, D. Purps: Polypropylen (PP), *Kunststoffe*, **88** (1998), S. 1674-1676
- [5] M. Gahleitner, W. Neißl, P. Pitkänen, P. Jääskeläinen, B. Malm: Multitalent Polypropylen, Maßgeschneiderte PP-Produkte, *Kunststoffe*, **91** (2001) H. 4, S. 59-60
- [6] M. Berger, W. Jonischkeit, K. Klemm, H. Terwyen: PP-Compounds als Substitutionswerkstoffe, *Kunststoffe*, **88** (1998), S. 201-206
- [7] H. G. Karian: Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 1999
- [8] U. Fierment: Untersuchungen zur Charakterisierung des Rissinitiierungsverhaltens von Polypropylenwerkstoffen, Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1995
- [9] L. A. Utracki: Commercial Polymer Blends, Chapman & Hall, London, Weinheim, New York, 1998
- [10] P. Galli, J. C. Haylock, T. Simonazzi: Manufacturing and properties of polypropylene copolymers, In: J. Karger-Kocsis: Polypropylene – Structure, Blends and Composites: 2. Copolymers and Blends, S. 1-24, Chapman & Hall, London Glasgow, 1995
- [11] C. Paulik, M. Gahleitner, W. Neißl: Weiche, zähelastische PP-Copolymere, *Kunststoffe*, **86** (1996), S. 1144-1146
- [12] H. Schwager: Polypropylen-Reaktorblends, *Kunststoffe*, **82** (1992), S. 499-500
- [13] J. Karger-Kocsis, A. Kallo, V. N. Kuleznev: Phase structure of impact-modified polypropylene blends, *Polymer*, **25** (1984), S. 279-286
- [14] H. Verhoogt: Morphology, Properties and Stability of Thermoplastic Polymer Blends, Dissertation, TU Delft, 1992
- [15] L. A. Utracki, M. M. Dumoulin: Polypropylene alloys and blends with thermoplastics, In: J. Karger-Kocsis: Polypropylene – Structure, Blends and Composites: 2. Copolymers and Blends, S. 50-94, Chapman & Hall, London Glasgow, 1995
- [16] E. Martuscelli: Structure and properties of polypropylene-elastomer blends, In: J. Karger-Kocsis: Polypropylene – Structure, Blends and Composites: 2. Copolymers and Blends, S. 95-140, Chapman & Hall, London Glasgow, 1995
- [17] R. C. Willemse: Co-continuous morphologies in polymer blends: Stability, *Polymer*, **40** (1999), S. 2175-2178
- [18] M. Cremer: Morphologie und Eigenschaftsveränderungen beim Spritzgießen von Polymerblends, Dissertation, 1992, RWTH Aachen
- [19] R. C. Willemse, A. Speijer, A. E. Langeraar, A. Posthuma de Boer: Tensile Moduli of co-continuous polymer blends, *Polymer*, **40** (1999), S. 6645-6650
- [20] M. Mehrabzadeh, K. Hossein Nia: Impact modification of polypropylene by ethylene propylene copolymer-grafted maleic anhydride, *Journal of Applied Polymer Science*, **72** (1999), S. 1257-1265
- [21] Y. Liu, C. H. L. Kennard, R. W. Truss, N. J. Calos: Characterization of stress whitening of tensile yielded isotactic polypropylene, *Polymer*, **38** (1997), S. 2797-2806
- [22] R. Gensler: The Effect of Thermooxidative Degradation on the Mechanical Performance and the Microstructure of Polypropylene, Dissertation, EPFL, Lausanne (CH), 1998

- [23] J. Z. Liang, R. K. Y. Li: Rubber toughening in polypropylene: A review, *Journal of Applied Polymer Science*, **77** (2000), S. 409-417
- [24] S. C. Tjong, W. D. Li, R. K. Y. Li: Impact and tensile dilatometric characteristics of polypropylene/high impact polypropylene blends, *Polymer Bulletin*, **38** (1997), S. 721-727
- [25] G. M. Kim, G. H. Michler, M. Gahleitner, J. Fiebig: Relationship between morphology and micromechanical toughening mechanisms in modified polypropylenes, *Journal of Applied Polymer Science*, **60** (1996), S. 1391-1403
- [26] M. Yamaguchi, H. Miyata, K.-H. Nitta: Compatibility of binary blends of polypropylene with ethylene- α -olefin copolymer, *Journal of Applied Polymer Science*, **62** (1996), S. 87-97
- [27] K.-H. Nitta, K. Okamoto, M. Yamaguchi: Mechanical properties of binary blends of polypropylene with ethylene- α -olefin copolymer, *Polymer*, **39** (1998), S. 53-58
- [28] M. Yamaguchi, K. Suzuki, H. Miyata: Structure and mechanical properties for binary blends of propylene and ethylene-1-hexene copolymer, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **37** (1999), S. 701-713
- [29] M. Yamaguchi, K.-H. Nitta, A. Tanaka, M. Kitamura: Characterization of stress strain behavior for binary blends of isotactic polypropylene with ethylene- α -olefin copolymer, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **37** (1999), S. 1513-1521
- [30] N. R. Legge, G. Holden, H. E. Schroeder: *Thermoplastic Elastomers – A Comprehensive Review*, Carl Hanser Verlag, München, 1987
- [31] L. D’Orazio, C. Mancarella, E. Martuscelli, G. Cecchin, R. Corrieri: Isotactic polypropylene/ethylene-co-propylene blends: Effects of the copolymer microstructure and content on rheology, morphology and properties of injection moulded samples, *Polymer*, **40** (1999), S. 2745-2757
- [32] L. V. Kompaniets, N. A. Erina, L. M. Chepel, A. N. Zelenetskii, E. V. Prut: Deformation behavior of thermoplastic elastomer blends based on polypropylene and ethylene propylene diene rubber, *Polymer Science, Series A*, **7** (1997), S. 827-832
- [33] A. Y. Coran, R. P. Patel: Thermoplastic elastomers by blending and dynamic vulcanization, In: J. Karger-Kocsis: *Polypropylene – Structure, Blends and Composites: 2. Copolymers and Blends*, S. 162-201, Chapman & Hall, London Glasgow, 1995
- [34] T. Inoue, T. Suzuki: Selective crosslinking reaction in polymerblends. III. The effect of the crosslinking of dispersed EPDM particles on the impact behavior of PP/EPDM blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **56** (1995), S. 1113-1125
- [35] J. Kraus: Neuorientierung bei Kunststoffen auf der K 95 bemerkbar, *Maschinenmarkt*, **101** (1995), S. 36-39
- [36] R. D. Leaversuch: PP impact copolymers climb performance ladder, *Moulding*, (1999), S. 58-62
- [37] *Kunststoffe im Automobilbau, Ingenieur-Werkstoffe*, **9** (2000), S. 8-12
- [38] G. H. Michler: *Kunststoff-Mikromechanik*, Carl Hanser Verlag München, Wien, 1992
- [39] C. B. Arends (Ed.): *Polymer Toughening*, Marcel Dekker, Inc. New York, 1996
- [40] B. Z. Jang, D. R. Uhlmann, J. B. Vander Sande: Rubber-toughening in polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, **30** (1985), S. 2485-2504
- [41] H.-H. Kausch, R. Gensler, C. Grein, C. Plummer, P. Scaramuzzino: Crazeing in semicrystalline thermoplastics, *EPS – Morphology and Micromechanics of Polymers*, Merseburg, 27.09.-01.10.1998, S. 71-74
- [42] H. H. Kausch (Ed.): *Crazeing in Polymers*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1983
- [43] H. H. Kausch (Ed.): *Crazeing in Polymers - Vol. 2*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1990

- [44] K. Friedrich: Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics, *Advances in Polymer Science* **52/53** (1983), S. 225-274
- [45] G. M. Kim: Analyse der Schlagzähigkeitsmechanismen in Abhängigkeit von der Morphologie von modifizierten teilkristallinen Polymeren, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1996
- [46] C. B. Bucknall: *Toughened Plastics*, Applied Science Publications Ltd., London, 1977
- [47] C. B. Bucknall, A. Karpodinis, X. C. Zhang: A model for particle cavitation in rubber-toughened plastics, *Journal of Materials Science*, **29** (1994), S. 3377-3383
- [48] H. Liang, W. Jiang, J. Zhang, B. Jiang: Toughening mechanism of polymer blends: Influence of voiding ability of dispersed-phase particles, *Journal of Applied Polymer Science*, **59** (1996), S. 505-509
- [49] J.-U. Starke, G. Michler, W. Grellmann, S. Seidler, M. Gahleitner, J. Fiebig, E. Nezbedova: Fracture toughness of polypropylene copolymers: Influence of interparticle distance and temperature, *Polymer*, **39** (1998), S. 75-82
- [50] A. Lazzeri, C. B. Bucknall: Dilatational bands in rubber-toughened polymers, *Journal of Materials Science*, **28** (1993), S. 6799-6808
- [51] S. Wu: Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening, *Polymer*, **26** (1985), S. 1855-1863
- [52] R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, H. M. Eichenwald: Impact behaviour of nylon-rubber blends: 6. Influence of structure on voiding processes; toughening mechanism, *Polymer*, **30** (1989), S. 78-83
- [53] S. Wu: A generalized criterion for rubber toughening: The critical matrix ligament thickness, *Journal of Applied Polymer Science*, **35** (1988), S. 549-561
- [54] W. Y. Hsu, S. Wu: Percolation behaviour in morphology and modulus of polymer blends, *Polymer Engineering and Science*, **33** (1993), S. 293-302
- [55] Â. Mamat, T. Vu-Khanh, P. Cigana, B. D. Favis: Impact fracture behavior of nylon6 / ABS-blends, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **35** (1997), S. 2583-2592
- [56] A. M. Chatterjee: Effect of ethylene-propylene rubber concentration and composition on the properties of unipol propylene impact copolymer cast film, *Journal of Plastic Film & Sheeting*, **15** (1999), S. 72-81
- [57] J. Jancar, A. DiAnselmo, A. T. DiBenedetto, J. Kucera: Failure mechanics in elastomer toughened polypropylene, *Polymer*, **34** (1993), S. 1684-1694
- [58] B. Pukánszky, F. H. J. Maurer, J.-W. Boode: Impact testing of polypropylene blends and composites, *Polymer Engineering and Science*, **35** (1995), S. 1962-1971
- [59] A. Van der Wal, R. Nijhof, R. J. Gaymans: Polypropylen-rubber-blends: 2. The effect of the rubber content on the deformation and impact behaviour, *Polymer*, **40** (1999), S. 6031-6044
- [60] F. Coppola, R. Greco, G. Ragosta: Isotactic polypropylene/EPDM blends: Effect of testing temperature and rubber content on fracture, *Journal of Materials Science*, **21** (1986), S. 1775-1785
- [61] W. Zheng, Y. Leng, X. Zhu: Study on fracture toughness of PP-HDPE-EPDM ternary blends using essential work concepts, *Plastic, Rubber and Composites Processing and Applications*, **25** (1996), S. 490-494
- [62] D. E. Mouzakis, D. Mäder, R. Mülhaupt, J. Karger-Kocsis: Relationship between morphology and mechanical properties of polypropylene/ethene-co-butene binary blends with various butene contents, *Journal of Materials Science*, **35** (2000), S. 1219-1230

- [63] R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijjer, J. F. Ingen Housz: Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: effect of rubber concentration and particle size, *Polymer*, **28** (1987), S. 1489-1496
- [64] R. J. Gaymans, R. J. M. Borggreve, A. J. Oostenbrink: Toughening behaviour of polyamide-rubber blends, *Macromolecular Chemistry, Macromolecular Symposium*, **38** (1990), S. 125-136
- [65] Y. Han, R. Lach, W. Grellmann: Effect of rubber content and temperature on dynamic fracture toughness of ABS materials, *Journal of Applied Polymer Science*, **75** (2000), S. 1605-1614
- [66] C. B. Bucknall: The relevance of impact testing in the materials science of polymers, *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, **17** (1992), S. 141-145
- [67] A. Van der Wal, R. J. Gaymans: The effect of the rubber particle size on the brittle / tough transition of rubber toughened polypropylene, 10th International Conference on Deformation, Yield and Fracture, 07.-10.04.97, Cambridge, UK, Proceedings, 171-174
- [68] A. Van der Wal, R. J. Gaymans: Polypropylene-rubber-blends: 4. The effect of the rubber particle size on the fracture behaviour at low and high test speed, *Polymer*, **40** (1999), S. 6057-6066
- [69] F. Ramsteiner: Einfluss der Morphologie bei Polypropylen mit Propylen/Ethylen-Copolymerisaten auf Tieftemperaturschlagzähigkeit und Weißbruch, *Acta Polymerica*, **42** (1991), S. 584-589
- [70] R. A. Pearson, A. F. Yee: Influence of particle size distribution on toughening mechanisms in rubber modified epoxies, *Journal of Materials Science*, **26** (1991), S. 3828-3844
- [71] A. C. Steenbrink, V. M. Litvinov, R. J. Gaymans: Toughening of SAN with acrylic core-shell rubber particles: Particle size effect or cross-link density?, *Polymer*, **39** (1998), S. 4817-4825
- [72] G. F. Giacomini, L. Castellani, C. Maestrini, T. Ricco: Development of toughness in ABS resins, *Polymer*, **39** (1998), S. 6315-6324
- [73] S. Molnár, B. Pukánszky, C. O. Hammer, F. H. J. Maurer: Impact fracture study of multicomponent polypropylene composites, *Polymer*, **41** (2000), S. 1529-1539
- [74] A. M. Donald, E. J. Kramer: Craze initiation and growth in high-impact polystyrene, *Journal of Applied Polymer Science*, **27** (1982), S. 3729-3741
- [75] G. X. Wei, H.-J. Sue: Fracture behavior of styrene-ethylene-propylene rubber-toughened polypropylene, *Polymer Engineering and Science*, **40** (2000), S. 1979-1988
- [76] C. Wrotecki, P. Heim, P. Gaillard: Rubber toughening of poly methyl methacrylate. Part II: Effect of a twin population of particle size, *Polymer Engineering and Science*, **31** (1991), S. 218-222
- [77] Y. Huang, A. J. Kinloch: Modelling of the toughening mechanisms in rubber-modified epoxy polymers. Part I: Finite element analysis studies, *Journal of Materials Science*, **27** (1992), S. 2753-2762
- [78] Y. Huang, A. J. Kinloch: Modelling of the toughening mechanisms in rubber-modified epoxy polymers. Part II: A quantitative description of the microstructure-fracture property relationship, *Journal of Materials Science*, **27** (1992), S. 2763-2769
- [79] R. Lach, W. Grellmann, Y. Han, P. Krüger: Fracture mechanics characterization of ABS-materials - Influence of morphology and temperature. in: W. Grellmann, S. Seidler (Eds.): *Deformation and Fracture Behaviour of Polymers*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2001, S. 317-364

- [80] W. Jiang, H. Liang, B. Jiang: Interparticle distance - temperature - strain rate equivalence for the brittle - tough transition in polymer blends, *Polymer*, **39** (1998), S. 4437-4442
- [81] S. Hayashi, T. Morioka, S. Toki: Microdeformation mechanisms in propylene-ethylene block copolymer, *Journal of Applied Polymer Science*, **48** (1993), S. 411-418
- [82] T. Cäsar, S. Seidler, W. Grellmann: Bruchmechanische Zähigkeitsbewertung des Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsverhaltens von Ethylen-Propylen-Random-Copolymerisaten. in: W. Grellmann, S. Seidler (Hrsg.): Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, S. 271-284
- [83] W. Jiang, C. Liu, Z. Wang, L. An, H. Liang, B. Jiang, X. Wang, H. Zhang: Brittle-tough transition in PP/EPDM blends: Effect of interparticle distance and temperature, *Polymer*, **39** (1998), S. 3285-3288
- [84] W. Jiang, S. C. Tjong, R. K. Y. Li: Brittle-tough transition in PP/EPDM blends: Effect of interparticle distance and tensile deformation speed, *Polymer*, **41** (2000), S. 3479-3482
- [85] Z. Zhang, D. S. Chiu, G. G. Siu: Study on the polypropylene (PP)/high density polyethylene (HDPE)/styrene-butadiene-styrene block copolymers (SBS) ternary blends III. Brittle ductile transition of the PP/HDPE/SBS ternary blends, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **16** (1997), S. 603-617
- [86] Z. Bartczak, A. S. Argon, R. E. Cohen, M. Weinberg: Toughness mechanism in semicrystalline polymer blends: I. High density polyethylene toughened with rubbers, *Polymer*, **40** (1999), S. 2331-2346
- [87] Z. H. Liu, X. D. Zhang, X. G. Zhu, R. K. Y. Li, Z. N. Qi, F. S. Wang, C. L. Choy: Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 2. Analysis on poly(vinyl chloride)/nitrile rubber blends, *Polymer*, **39** (1998), S. 5019-5025
- [88] W. G. Zheng, Z. N. Qi, L. H. Shi: A new criterion for brittle-ductile transition of polymer blends, *Science in China (Series B)*, **36** (1993), S. 920-926
- [89] S. Seidler, W. Grellmann: Anwendung bruchmechanischer Werkstoffkenngrößen zur Optimierung des Zähigkeitsverhaltens von polymeren Mehrphasensystemen mit PP-Matrix. in: W. Grellmann, S. Seidler (Hrsg.): Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, S. 257-270
- [90] W. Grellmann, S. Seidler, K. Jung, I. Kotter: Crack resistance behaviour of polypropylene copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, **79** (2001), S. 2317-2325
- [91] Y. Yokoyama, T. Ricco: Toughening of polypropylene by different elastomeric systems, *Polymer*, **39** (1998), S. 3675-3681
- [92] T. Harada, E. Carone Jr, R. A. Kudva, H. Keskkula, D. R. Paul: Effect of adding an imized acrylic polymer to super tough nylon 6 on stiffness and toughness, *Polymer*, **40** (1999), S. 3957-3969
- [93] W. Jiang, L. An, B. Jiang: Brittle-tough transition in elastomer toughening thermoplastics: effects of the elastomer stiffness, *Polymer*, **42** (2001), S. 4777-4780
- [94] S. Seidler: Anwendung des Risswiderstandskonzeptes zur Ermittlung strukturbezogener bruchmechanischer Werkstoffkenngrößen bei dynamischer Beanspruchung, *Fortschrittberichte VDI, Reihe 18: Mechanik/Bruchmechanik*, Nr. 231, 1998
- [95] P. R. Hornsby, K. Premphet: Fracture toughness of multiphase polypropylene composites containing rubbery and particulate inclusions, *Journal of Materials Science*, **32** (1997), S. 4667-4775
- [96] D. E. Mouzakis, F. Stricker, R. Mülhaupt, J. Karger-Kocsis: Fracture behaviour of polypropylene/glass bead elastomer composites by using the essential work of fracture method, *Journal of Materials Science*, **33** (1998), S. 2551-2562

- [97] S.-C. Wong, Y.-W. Mai: Effect of rubber functionality on microstructures and fracture toughness of impact-modified nylon 6.6 / polypropylene blends: I. Structure-property relationships, *Polymer*, **40** (1999), S. 1553-1566
- [98] S.-C. Wong, Y.-W. Mai: Effect of rubber functionality on microstructures and fracture toughness of impact-modified nylon 6.6 / polypropylene blends: II. Toughening mechanisms, *Polymer*, **41** (2000), S. 5471-5483
- [99] H.-J. Radusch, T. Pham: Morphologiebildung in dynamisch vulkanisierten PP-EPDM-Blends, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, **49** (1996), S. 249-257
- [100] A. Sengupta, B. B. Konar: Relaxation of stress in polypropylene and ethylene-propylene-diene elastomer blend vulkanizates at moderate and high extension, *Journal of Applied Polymer Science*, **70** (1998), S. 2155-2162
- [101] K. A. Shaffin, F. S. Bates, P. Brandt, G. M. Brown: Semicrystalline blends of polyethylene and isotactic polypropylene: improving mechanical performance by enhancing the interfacial structure, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **38** (2000), S. 108-121
- [102] H. Beerbaum: Ermittlung strukturbezogener bruchmechanischer Werkstoffkenngrößen an Polyethylen-Werkstoffen, Mensch & Buch Verlag, Berlin, 2000
- [103] J. Karger-Kocsis, D. E. Mouzakis: Effects of injection molding-induced morphology on the work of fracture parameters in rubber toughened polypropylenes, *Polymer Engineering and Science*, **39** (1999), S. 1365-1374
- [104] J. Fiebig, M. Gahleitner: Alterung von Polypropylen. in: W. Grellmann, S. Seidler (Hrsg.): Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, S. 481-490
- [105] B. Langer: Bruchmechanische Bewertung von Polyamid-Werkstoffen, Logos-Verlag, Berlin, 1998
- [106] L. Fasce, V. Pettarin, C. Bernal, P. Frontini: Mechanical evaluation of propylene polymers under static and dynamic loading conditions, *Journal of Applied Polymer Science*, **74** (1999), S. 2681-2693
- [107] G. Levita, L. Parisi, A. Marchetti, L. Bartolommei: Effects of thickness on the specific essential work of fracture of rigid PVC, *Polymer Engineering and Science*, **36** (1996), S. 2534-2541
- [108] E. Hille: Untersuchungen zum Bruchverhalten des orientierten isotaktischen Polypropylen, Dissertation, Technische Hochschule Leuna-Merseburg, 1983
- [109] W. Grellmann, S. Seidler: Determination of geometry-independent fracture mechanics values of polymers, *International Journal of Fracture*, **68** (1994), S. R19-R22
- [110] W. Grellmann, S. Seidler, K. Jung, M. Che, I. Kotter: Einfluss von Prüfkörpergeometrie und Beanspruchungsbedingungen auf das Risswiderstandsverhalten von PVC und PP. in: W. Grellmann, S. Seidler (Hrsg.): Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, S. 55-74
- [111] O. K. Muratoglu, A. S. Argon, R. E. Cohen, M. Weinberg: Microstructural processes of fracture of rubber-modified polyamides, *Polymer*, **36** (1995), S. 4771-4786
- [112] R. Gensler, C. J. G. Plummer, C. Grein, H.-H. Kausch: Influence of the loadig rate on the fracture resistance of isotactic polypropylene and impact modified isotactic polypropylene, *Polymer*, **41** (2000), S. 3809-3819
- [113] A. Van der Wal, R. J. Gaymans: Polypropylene-rubber-blends: 3. The effect of the test speed on the fracture behaviour, *Polymer*, **40** (1999), S. 6045-6056
- [114] H. Janik, R. J. Gaymans, K. Dijkstra: Polyamide-rubber blends: Microscopic studies of the deformation zone, *Polymer*, **36** (1995), S. 4203-4208

- [115] A. C. Steenbrink, H. Janik, R. J. Gaymans: Deformation and fracture of styrene-acrylonitril copolymer-rubber blends, *Journal of Materials Science*, **32** (1997), S. 5505-5511
- [116] DIN EN ISO 180: Kunststoffe; Bestimmung der Izod-Schlagzähigkeit, März 1997
- [117] Q. Li, W. G. Zheng, Z. N. Qi, X. Z. Wu, C. L. Choy: Damage studies of brittle-ductile transition in PP EPDM blends, *Science in China (Series B)*, **36** (1993), S. 1300-1306
- [118] Z. H. Liu, X. D. Zhang, X. G. Zhu, R. K. Y. Li, Z. N. Qi, F. S. Wang, C. L. Choy: Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 2. Analysis on poly(vinyl chloride)/nitrile rubber blends, *Polymer*, **39** (1998), S. 5019-5025
- [119] DIN EN ISO 179-1: Kunststoffe; Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften, Teil 1: Nicht instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung, Juni 2001
- [120] C. J. Chou, K. Vijayan, D. Kirby, A. Hiltner, E. Baer: Ductile-to-brittle transition of rubber-modified polypropylene, Part I: Irreversible deformation mechanisms, *Journal of Materials Science*, **23** (1988), S. 2521-2532
- [121] C. J. Chou, K. Vijayan, D. Kirby, A. Hiltner, E. Baer: Ductile-to-brittle transition of rubber-modified polypropylene, Part II: Failure mechanics, *Journal of Materials Science*, **23** (1988), S. 2533-2545
- [122] S. J. K. Ritchie, P. Davis, P. S. Leever: Brittle-tough transition of rapid crack propagation in polyethylene, *Polymer*, **39** (1998), S. 6657-6663
- [123] Y. Han, R. Lach, W. Grellmann: Effects of rubber content and temperature on unstable fracture behaviour in ABS materials with different particle sizes, *Journal of Applied Polymer Science*, **79** (2001), S. 9-20
- [124] I. Zwanzig, S. Seidler, W. Grellmann: Einfluss von Modifikatorkonzentration und Prüftemperatur auf das Zähigkeitsverhalten von modifizierten Polyamiden. in: W. Grellmann, S. Seidler (Hrsg.): *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, S. 235-246
- [125] H. Blumenauer, G. Pusch: *Technische Bruchmechanik*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, Stuttgart, 1993
- [126] D. D. Huang: The application of fracture mechanics to materials selection, *Polymer Engineering and Science*, **36** (1996), S. 2270-2274
- [127] C. B. Bucknall: The relevance of impact testing in the materials science of polymers, *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, **17** (1992), S. 141-145
- [128] W. Grellmann: Neue Entwicklungen bei der bruchmechanischen Zähigkeitsbewertung von Kunststoffen und Verbunden. in: W. Grellmann, S. Seidler (Hrsg.): *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, S. 3-26
- [129] J. M. Hodgkinson, A. Savadori, J. G. Williams: A fracture mechanical analysis of polypropylene/rubber blends, *Journal of Materials Science*, **18** (1983), S. 2319-2336
- [130] A. O. Ibhaddon: Fracture mechanics of polypropylene: Effect of molecular characteristics, crystallization conditions, and annealing on morphology and impact performance, *Journal of Applied Polymer Science*, **69** (1998), S. 2657-2661
- [131] Y. Han, Y. Yang, B. Li, Z. Feng: Ductile Tearing instability in phenolphthalein polyether keton, *Journal of Applied Polymer Science*, **53** (1994), S. 19-22
- [132] C. B. Lee, F. C. Chang: Toughening behavior of elastomer-modified polycarbonates based on the J-integral, *Polymer Engineering and Science*, **32** (1992), S. 792-803
- [133] D. D. Huang, J. G. Williams: J testing of toughened nylons, *Journal of Materials Science*, **22** (1987), S. 2503-2508
- [134] P. M. Frontini, A. Fave: The effect of annealing temperature on the fracture performance of isotactic polypropylene, *Journal of Materials Science*, **30** (1995), S. 2446-2454

-
- [135] M. Quederni, P. J. Phillips: Influence of morphology on the fracture toughness of isotactic polypropylene, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **33** (1995), S. 1313-1323
- [136] J. I. Velasco, C. Morhain, D. Arencon, O. O. Santana, M. L. MasPOCH: Low-rate fracture behaviour of magnesium hydroxide filled polypropylene block copolymer, *Polymer Bulletin*, **41** (1998), S. 615-622
- [137] N. Fukuhara: Influence of molecular weight on J-integral-testing of polypropylene, *Polymer Testing*, **18** (1999), S. 135-149
- [138] F. Martinatti, T. Ricco: High-rate fracture toughness evaluation by the J-integral approach and the method of the essential work of fracture, In: J. G. Williams, A. Pavan: *Impact and Dynamic Fracture of Polymers and Composites (ESIS 19)* (Eds.), Mechanical Engineering Publications, London, 1995, S. 83-91
- [139] K. B. Broberg: Critical review of some theories in fracture mechanics, *International Journal of Fracture Mechanics*, **4** (1968), S. 11-19
- [140] K. B. Broberg: Crack-growth criteria and non-linear fracture mechanics, *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, **19** (1971), S. 407-418
- [141] K. B. Broberg: On stable crack growth, *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, **23** (1975), S. 215-237
- [142] B. Cotterell, J. K. Reddel: The essential work of plane stress ductile fracture, *International Journal of Fracture*, **13** (1977), S. 267-277
- [143] Y. W. Mai, B. Cotterell: Effect of specimen geometry on the essential work of plane stress ductile fracture, *Engineering Fracture Mechanics*, **21** (1985), S. 105-125
- [144] Y.-W. Mai, B. Cotterell: On the essential work of ductile fracture in polymers, *International Journal of Fracture*, **32** (1986), S. 105-125
- [145] D. E. Mouzakis: *Application of the Essential Work of Fracture Method for Ductile Polymer Systems*, Mensch & Buch Verlag, Berlin, 1999
- [146] J. Karger-Kocsis: How does „phase transformation toughening“ work in semicrystalline polymers?, *Polymer Engineering and Science*, **36** (1996), S. 203-210
- [147] J. Karger-Kocsis: For what a kind of polymer is the toughness assessment by the essential work concept straightforward?, *Polymer Bulletin*, **37** (1996), S. 119-126
- [148] Y. Marchal, B. Oldenhove, D. Daoust, R. Legras, F. Delannay: Characterization of the fracture toughness of rubber-toughened polypropylene thin plates, *Polymer Engineering and Science*, **38** (1998), 2063-2071
- [149] D. Ferrer-Balas, M. L. MasPOCH, A. B. Martinez, O. O. Santana: On the essential work of fracture method: Energy partitioning of the fracture process in iPP films, *Polymer Bulletin*, **42** (1999), S. 101-108
- [150] M. L. MasPOCH, D. Ferrer, A. Gordillo, O. O. Santana, A. B. Martinez: Effect of the specimen dimensions and the test speed on the fracture toughness of iPP by the essential work of fracture method, *Journal of Applied Polymer Science*, **73** (1999), S. 177-187
- [151] Y.-W. Mai: On the plane-stress essential fracture work in plastic failure of ductile materials, *International Journal of Mechanical Sciences*, **35** (1993), S. 995-1005
- [152] A. Pegoretti, A. Marchi, T. Ricco: Determination of the fracture toughness of thermoformed polypropylene cups by the essential work method, *Polymer Engineering and Science*, **37** (1997), S. 1045-1052
- [153] D. E. Mouzakis, M. Gahleitner, J. Karger-Kocsis: Toughness assessment of elastomeric polypropylene (ELPP) by the essential work of the fracture method, *Journal of Applied Polymer Science*, **70** (1998), S. 873-881

- [154] O. O. Santana, M. L. Maspoeh, A. B. Martinez: Plane strain essential work of fracture in SENB geometry at low and high strain rates of PC/ABS blends, *Polymer Bulletin*, **39** (1997), S. 511-518
- [155] J. Karger-Kocsis, T. Czigany, E. J. Moskala: Deformation rate dependence of the essential and non-essential work of fracture parameters in an amorphous copolyester, *Polymer*, **39** (1998), S. 3939-3944
- [156] L. Fasce, P. Frontini, C. Bernal, Y.-W. Mai: Essential work of fracture of ductile polymers under impact conditions, *ESIS, Fracture of Polymers, Composites and Adhesives*, 13.-15.09.1999, Les Diablerets, Schweiz, Tagungsband S. 149-151
- [157] B. Pukanszky, A. Bezeredi: Fracture characterization of tough polymers, *Polymerwerkstoffe '96*, 18.-20.09.1996, Merseburg, Tagungsband, S. 49-52
- [158] G. Wildes, H. Keskkula, D. R. Paul: Fracture characterization of PC/ABS-blends: effect of reactive compatibilization, ABS type and rubber concentration, *Polymer*, **40** (1999), S. 7089-7107
- [159] D. E. Mouzakis, J. Karger-Kocsis: Essential work of fracture: application for polymers showing ductile-to-brittle transition during fracture, *Polymer Bulletin*, **42** (1997), S. 473-480
- [160] W. D. Li, R. K. Y. Li, S. C. Tjong: Fracture toughness of elastomer-modified polypropylene, *Polymer Testing*, **16** (1997), S. 563-574
- [161] Y.-W. Mai, P. Powell: Essential work of fracture and J-integral measurements for ductile polymers, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **29** (1991), S. 785-793
- [162] J. Wu, Y.-W. Mai: The essential fracture work concept for toughness measurement of ductile polymers, *Polymer Engineering and Science*, **36** (1996), S. 2275-2288
- [163] S.-C. Wong, Y.-W. Mai: Essential fracture work of short glass fiber reinforced polymer blends, *Polymer Engineering and Science*, **39** (1999), S. 356-364
- [164] T. Vu-Khanh: Determination of the impact fracture parameters in ductile polymers, *Polymer*, **29** (1988), S. 1979-1984
- [165] T. Vu-Khanh: Impact fracture characterization of polymer with ductile behavior, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, **21** (1994), S. 83-90
- [166] P. C. Paris: Elastic plastic fracture, *ASTM STP 668*: S. 5-18
- [167] P. C. Paris, R. E. Johnson: Fracture resistance curves and engineering applications, *ASTM STP 803*, Vol. II, S. 5-18
- [168] W. Grellmann, R. Lach: Einfluss der Temperatur auf die Zähigkeit, die Bruchflächenmorphologie und das molekulare Relaxationsverhalten von Polycarbonat, *Die angewandte makromolekulare Chemie*, **273** (1996), S. 191-208
- [169] R. Lach, W. Grellmann: J-T_J- und δ -T _{δ} -Stabilitätsdiagramme als Grundlage einer alternativen Methode zur Ermittlung von Instabilitätswerten aus Risswiderstandskurven. in: W. Grellmann, S. Seidler (Hrsg.): *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, S. 145-154
- [170] R. Lach, W. Grellmann: An alternative method based on J-T_J and δ -T _{δ} stability assessment diagrams to determine instability values from crack resistance curves. in: W. Grellmann, S. Seidler (Eds.): *Deformation and Fracture Behaviour of Polymers*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2001, S. 141-150
- [171] W. Grellmann, S. Seidler: Anwendung des instrumentierten Kerbschlagbiegeversuches in der Werkstoffentwicklung von Kunststoffen. *DVM-Tagung "Werkstoffprüfung 1990"*, 6. und 7.12.1990, Tagungsband S. 79-88

- [172] W. Grellmann, S. Seidler, R. Lach: Expressiveness of crack toughness as resistance against the intrinsic rate of fracture mechanics parameters for polymeric materials. In: Proceedings of the 3rd International Conference on Mechanics of Time Dependent Materials, 17.-20.09.2000, Erlangen, Germany, S. 226-228
- [173] W. Grellmann, K. Jung, I. Kotter, M. Che, R. Lach: Charakterisierung des Rissinitiierungsverhaltens von amorphen und teilkristallinen Kunststoffen, DFG-Thema Gr. 1141/5, Merseburg, 1998
- [174] X. Lu, R. Qian, N. Brown: Discontinuous crack growth in polyethylene under a constant load, *Journal of Materials Science*, **26** (1991), S. 917-924
- [175] X. Lu, N. Brown, M. Shaker: Effect of γ -irradiation on slow crack growth in a copolymer of polyethylene, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **36** (1998), S. 2349-2354
- [176] M. Bramuzzo: Moderne Werkstoffprüfung am Beispiel von Polypropylen, *Kunststoffe*, **84** (1994), S. 438-443
- [177] S. Seidler, T. Koch, I. Kotter, W. Grellmann: Crack initiation behaviour of PP-materials, Proceedings of the 13th European Conference on Fracture (ECF 13), San Sebastian, Spain, 06.09.-09.09.2000, Proceedings-CD-ROM, Polymer and Composites, Nr. 12, S. 1-8
- [178] A. Lustiger, R. D. Corneliussen: The role of crazes in the crack growth of polyethylene, *Journal of Materials Science*, **22** (1987), S. 2470-2476
- [179] M. Parsons, E. V. Stepanov, A. Hiltner, E. Baer: Correlation of fatigue and creep slow crack growth in a medium density polyethylene pipe material, *Journal of Materials Science*, **35** (2000), S. 2659-2674
- [180] J. J. Strebel, A. Moet: Accelerated fatigue fracture mechanism of medium density polyethylene pipe material, *Journal of Materials Science*, **26** (1991), S. 5671-5680
- [181] A. Shah, E. V. Stepanov, G. Capaccio, A. Hiltner, E. Baer: Stepwise fatigue crack propagation in polyethylene resins of different molecular structure, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **36** (1998), S. 2355-2369
- [182] M. Ishikawa, I. Chiba: Toughening mechanisms of blends of ABS-copolymer and PBA polycarbonate, *Polymer*, **31** (1990), S. 1232-1238
- [183] M. Sugimoto, M. Ishikawa, K. Hatada: Toughness of polypropylene, *Polymer*, **36** (1995), S. 3675-3682
- [184] M. Fujii, N.-S. Choi, K. Takahashi: Influence of annealing and loading rate on fracture of unfilled and short glass fiber filled polypropylene, *Advanced Composite Materials*, **4** (1994), S. 47-72
- [185] H. Blumenauer, E. Schick, J. Ude: Untersuchungen zur Rissspitzenabstumpfung und Rissinitiierung bei elastisch-plastischem Werkstoffverhalten, DVM-Tagung Fließbruch-mechanik, 24.02.1997, Tagungsband S. 153-165
- [186] D. Tomova: Ternäre Polymerblends auf Polyamidbasis mit funktionalisierten Elastomeren, Shaker Verlag, Aachen, 2001
- [187] G. Menges: *Werkstoffkunde Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag München, Wien, 1998
- [188] DIN EN ISO 11 357-1: Kunststoffe; Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC), Teil 1: Allgemeine Grundlagen, November 1997
- [189] DIN EN ISO 178: Kunststoffe; Bestimmung der Biegeeigenschaften, Februar 1997
- [190] DIN EN ISO 3167: Kunststoffe; Vielzweckprüfkörper, März 1997
- [191] DIN EN ISO 527: Kunststoffe; Bestimmung der Zugeigenschaften, Teil 1: Allgemeine Grundsätze, April 1996, Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen, Juli 1996, Teil 3: Prüfbedingungen für Folien und Tafeln, September 1998
- [192] DIN EN ISO 179-2: Kunststoffe; Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften, Teil 2: Instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung, Juni 2000

- [193] W. Grellmann, S. Seidler, W. Hesse: Prozedur zur Ermittlung des Risswiderstandsverhaltens mit dem instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch. in: W. Grellmann, S. Seidler (Hrsg.): Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, S. 75-90
- [194] J. D. G. Sumpter, C. E. Turner: Cracks and fracture: ASTM STP 1976, 601, S. 3-18
- [195] W. Grellmann, M. Jungbluth: Anwendung des COD-Konzeptes zur Bestimmung geometrieunabhängiger bruchmechanischer Kennwerte beim instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch, Fracture Mechanics, Micromechanics and Coupled Fields (FMC)-Series, **37** (1987), S. 186-192
- [196] W. Grellmann, S. Seidler: Possibilities and limits of standards and drafts for J_R -curve determination on polymers, Material Mechanics - Fracture Mechanics - Micro Mechanics (ed. by T. Winkler, A. Schubert), DDP Goldenbogen, Dresden, 1999, S. 336-341
- [197] S. Seidler, W. Grellmann: Determination of geometry-independent J-integral values of tough polymers, International Journal of Fracture, **96** (1999), S. L17-L22
- [198] W. Grellmann, S. Seidler, R. Lach: Geometrieunabhängige bruchmechanische Werkstoffkenngrößen - Voraussetzung für die Zähigkeitscharakterisierung von Kunststoffen, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, **32** (2001), S. 552-561
- [199] W. Grellmann, R. Lach, S. Seidler: Geometry-independent fracture mechanics values of polymers, International Journal of Fracture, Letters in Fracture and Mechanics, **100** (2003), im Druck
- [200] Standard Draft ESIS TC 4: A testing protocol for conducting J-crack growth resistance curve tests on plastics, 1995
- [201] P. Will, B. Michel, U. Zerbst: JT_J -gesteuertes Risswachstum und die Energiebilanz am duktilen Riss, Technischen Mechanik, **7** (1986), S. 58-60
- [202] P. Will: Integralkriterien und ihre Anwendung in der Bruchmechanik, Fortschrittberichte VDI, Reihe 18: Mechanik/Bruchmechanik, Nr. 56, 1988
- [203] W. Grellmann, M. Che: Assessment of temperature dependent fracture behaviour with different fracture mechanics concepts on example of unoriented and cold-rolled polypropylene, Journal of Applied Polymer Science, **66** (1997), S. 1237-1249
- [204] S. Seidler, W. Grellmann: Toughness optimization of multi-phase polymer materials based on a PP matrix using fracture mechanics parameters. in: W. Grellmann, S. Seidler (Eds.): Deformation and Fracture Behaviour of Polymers, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2001, S. 281-300
- [205] T. Kramer: Untersuchung des Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsverhaltens von PP/PE/EPR-Reaktorblends, Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1996
- [206] A. Margolina: Toughening mechanism for nylon/rubber blends: The effect of temperature, Polymer Communications, **31** (1990), S. 95-96
- [207] S. Seidler, T. Koch, I. Kotter, W. Grellmann: Crack tip deformation and toughness in polypropylenes, 10th International Conference on Fracture (ICF 10), Honolulu, Hawaii (USA), 02.12.-06.12.2001, Proceedings-CD-ROM: Polymers, S. 120-125

Lebenslauf

Name: Ines Kotter
Geburtstag: 25. März 1967
Geburtsort: Halle (Saale)
Staatsangehörigkeit: BRD
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1973-1983 Allgemeinbildende Polytechnische Oberschule, Halle
1983-1986 Facharbeiterausbildung mit Abitur,
Betriebsberufsschule in Schkopau
1986 Abitur

Berufsausbildung:

1983-1986 Facharbeiter für chemische Produktion mit Abitur ,
Betriebsberufsschule, Schkopau
1986-1991 Studium "Polymerwerkstofftechnik" an der Technischen Hochschule in Merseburg
1991 Diplomarbeit zum Thema: "Berechnung des Temperaturfeldes in einem Werkstoffverbundmodell mit definierten Abkühlbedingungen"

Berufspraxis:

1991-1994 wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Technischen Hochschule Merseburg bzw. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Werkstoffwissenschaften, Arbeitsgruppe "Technische Mechanik", numerische Simulationen
seit 1994 wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Werkstoffwissenschaften bzw. Ingenieurwissenschaften, Institut für Werkstoffwissenschaft, Arbeitsgruppe "Bruchmechanik und Werkstoffdiagnostik"