

Ermittlung strukturbezogener bruchmechanischer Werkstoffkenngrößen an Polyethylen-Werkstoffen



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

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

von Frau Dipl.-Ing. Heike Beerbaum
geboren am 21.06.1969 in Berlin

Dekan der Fakultät: Prof.Dr.rer.nat.habil. W. Grecksch

Gutachterinnen/Gutachter:

1. Prof.Dr.rer.nat.habil. W. Grellmann
2. Prof.Dr.-Ing. K. Friedrich
3. Prof.Dr.-Ing.habil. S. Seidler

Halle (Saale), den 10.12.1999

Vorwort

Diese Arbeit entstand vor dem Hintergrund meiner Forschungstätigkeit im Rahmen des Graduiertenkolleges „Polymerwissenschaften (Heterogene Polymere)“ in der Arbeitsgruppe: „Werkstoffprüfung/ Bruchmechanik“ des Institutes für Werkstoffwissenschaft der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Diese Arbeitsgruppe beschäftigt sich vorrangig mit der bruchmechanischen Charakterisierung von Kunststoffen und Werkstoffverbunden. Den Ansatzpunkt meiner Untersuchungen zum Zähigkeitsverhalten von Polyethylen hoher Dichte liefert das unterschiedliche Zähigkeitsverhalten dieses teilkristallinen Kunststoffes in Abhängigkeit von der Dichte und dem Molekulargewicht. Einen weiteren Ansatzpunkt stellt das ungeklärte Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsverhalten von teilkristallinen Kunststoffen vor allem in Abhängigkeit von der Kristallinität und strukturellen Veränderungen dar. Bruchmechanische Untersuchungen bei schlagartiger Beanspruchung zur Ermittlung des Risswiderstandes gegenüber instabiler und stabiler Rissausbreitung eignen sich dabei zur differenzierten Betrachtung der Zähigkeit in Abhängigkeit von Strukturparametern. Die grundlegende Zielstellung der Arbeit bestand darin Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen für Polyethylen hoher Dichte aufzuzeigen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Mentor, Herrn Prof.Dr. rer.nat.habil. W. Grellmann, für seine stete Unterstützung und sein mir entgegengebrachtes Vertrauen. Des Weiteren möchte ich Frau Prof.Dr.-Ing.habil. S. Seidler recht herzlich für die vielen fachlichen Anregungen und ihren Beistand danken. Zu großem Dank bin ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Werkstoffprüfung/ Bruchmechanik verpflichtet, die mich in meiner Arbeit sei es durch ausgiebige Diskussionen bei Problemstellungen oder praktische Hilfsbereitschaft unterstützt haben.

Herrn Dr. F. Ramsteiner und Herrn Dr. G. Pfirrmann von der BASF AG, Ludwigshafen, möchte ich meinen Dank für die Bereitstellung der Prüfmaterialien und die gute Zusammenarbeit aussprechen. Für die Bereitstellung von Prüfmaterialien möchte ich ebenfalls Herrn Dipl.-Phys. G. Fienhold von der BSL Olefinverbund GmbH, Schkopau, danken.

Nicht zuletzt gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser wissenschaftlichen Arbeit im Rahmen des Graduiertenkolleges „Polymerwissenschaften (Heterogene Polymere)“ an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Meinen Eltern, meiner Großtante und meinen Freunden gilt mein herzlichster Dank für ihre Ermutigung, ihre Geduld und ihren steten Beistand während dieser Zeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole	V
1 Einleitung und Zielstellung	1
2 Charakterisierung des Zähigkeitsverhaltens von Polyethylen-Werkstoffen und Möglichkeiten zur Bewertung des Rissausbreitungsprozesses	3
2.1 Struktur und mechanische Eigenschaften von Polyethylen-Werkstoffen	3
2.2 Deformationsmechanismen in teilkristallinen Kunststoffen	11
2.3 Korrelation der Struktur und der Zähigkeitseigenschaften von Polyethylen-Werkstoffen	15
2.3.1 Einfluss der Molmasse, des Verzweigungsgrades und der Tie-Molekül-Dichte	18
2.3.2 Einfluss der Kristallinität, der Sphärolith- und der Lamellenstruktur	23
2.3.3 Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit	28
2.3.4 Beurteilung des Einflusses der Strukturparameter auf die Zähigkeitseigenschaften	30
2.4 Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsverhalten von amorphen und teilkristallinen Kunststoffen	32
2.5 Deformations- und Rissmodelle für Polyethylen-Werkstoffe	37
3 Experimentelles	45
3.1 Grundcharakterisierung der untersuchten PE-HD-Werkstoffe und Prüfkörperherstellung	45
3.1.1 Bestimmung der Kristallinität	47
3.1.2 Charakterisierung der Morphologie	50
3.1.3 Ermittlung von strukturellen Größen im Nanometerbereich	54
3.1.4 Berechnung der Tie-Molekül-Dichte	58
3.2 Experimentelle Methoden zur Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte	65
3.2.1 Der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch	65
3.2.2 Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte als Risszähigkeiten gegenüber instabiler Rissausbreitung	66
3.2.3 Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte als Risszähigkeiten gegenüber stabiler Rissausbreitung	73
3.2.4 Auswerteprozedur zur Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte als Risszähigkeiten gegenüber stabiler Rissausbreitung	74
3.2.5 Verwendung von Seitenkerben zur Ermittlung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte bei Polyethylen-Werkstoffen	80

	Seite
4 Experimentelle Ergebnisse zum Zähigkeitsverhalten	82
4.1 Schlagkraft-Durchbiegungsverhalten der Polyethylen-Werkstoffe	82
4.2 Einfluss von Seitenkerben auf die Ermittlung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte	84
4.2.1 Einfluss der Verwendung von Seitenkerben bei instabiler Rissausbreitung	84
4.2.2 Einfluss der Verwendung von Seitenkerben bei stabiler Rissausbreitung	89
4.3 Die Abhängigkeit der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte vom Molekulargewicht	91
4.4 Die Abhängigkeit der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte von der Kristallinität	95
4.5 Die Abhängigkeit der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte von den strukturellen Größen im Nanometerbereich	100
4.6 Gültigkeit der ermittelten bruchmechanischen Werkstoffkennwerte	105
4.7 Bruchflächenstrukturanalyse der PE-HD-Werkstoffe	109
4.7.1 Bruchflächenstrukturen bei instabiler Rissausbreitung	109
4.7.2 Bruchflächenstrukturen bei stabiler Rissausbreitung	114
5 Diskussion der Ergebnisse	117
5.1 Einfluss der Strukturparameter auf das Zähigkeitsverhalten von Polyethylen-Werkstoffen	117
5.2 Geometrieunabhängigkeit der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte	125
5.3 Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsmechanismen in den Polyethylen-Werkstoffen	126
6 Zusammenfassung	133
Summary	139
Anhang	143
Literaturverzeichnis	174

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

3PB	Dreipunktbiegung
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
ASTM	American Standards for Testing Materials
C	Kohlenstoff
CF	Carbon Fibre (Kohlenstofffaser)
COD	Crack Opening Displacement (Rissöffnungsverschiebung)
CT	Compact Tension (bruchmechanischer Zugprüfkörper)
CTOD	Crack Tip Opening Displacement (Rissspitzenöffnungsverschiebung)
D	PE-HD-Werkstoffe mit etwa gleicher Dichte und unterschiedlichem Molekulargewicht
DIN	Deutsche Industrie-Normen
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Differentialkalorimetrie)
DTA	Differential Thermal Analysis (Differential-Thermoanalyse)
EDZ	Ebener Dehnungszustand
E-Modul	Elastizitätsmodul
EP	Ethylen-Propylen
ESIS	European Structural Integrity Society
ESZ	Ebener Spannungszustand
FBM	Fließbruchmechanik
FEM	Finite Element Method (Finite Elemente Methode)
GF	Glas Fibre (Glasfaser)
H	Wasserstoff
IKBV	Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch
ISO	International Standard Organization
J_R -Kurve	Risswiderstandskurve des Belastungsparameters J
K	kalt abgeschreckt bei 55 K/min Abkühlgeschwindigkeit
L	langsame Abkühlung bei 1 K/min Abkühlgeschwindigkeit
LCP	Liquid Crystalline Polymers (flüssigkristalline Polymere)
LEBM	Linear-Elastische Bruchmechanik
M	PE-HD-Werkstoffe mit gleichem Molekulargewicht und unterschiedlicher Kristallinität
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (magnetische Kernresonanz)
norm.	normiert
PA	Polyamid
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PE-HD	Polyethylen hoher Dichte
PE-HMW	Polyethylen hoher Molmasse
PEI	Polyetherimid
PE-LD	Polyethylen niederer Dichte
PE-LLD	lineares Polyethylen niederer Dichte
PE-MD	Polyethylen mittlerer Dichte
PES	Polyethersulfon
PET	Polyethylenterephthalat

PE-UHMW	Polyethylen ultra-hoher Molmasse
PE-ULD	Polyethylen ultra-niederer Dichte
PE-VLD	Polyethylen sehr niederer Dichte
PE-X	vernetztes Polyethylen
PK	Prüfkörper
PMMA	Polymethylmethacrylat
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
PPS	Polyphenylensulfid
PS	Polystyren
PVC	Polyvinylchlorid
PVCC	chloriertes Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
R-Kurve	Risswiderstandskurve, grafische Darstellung der Abhängigkeit des Belastungsparameters (J-Integral oder d) von der stabilen Rissverlängerung Δa
SAN	Styrol-Acrylnitril
SAPT	Stress Activated Phase Transition (spannungsinduzierte Phasenumwandlung)
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering
SENB	Single Edge Notched Bending (Dreipunktbiegeprüfkörper)
SENT	Single Edge Notched Tension (einseitig gekerbter Zugprüfkörper)
SK	Seitenkerben
TC	Technical Committee
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TPU	Thermoplastisches Polyurethan
Verzw.	Verzweigungen
d_R -Kurve	Risswiderstandskurve des Belastungsparameters d

Formelzeichen

a	[mm]	Ausgangsrislänge
a_{cN}	[kJ/m ²]	Charpy-Kerbschlagzähigkeit nach DIN EN ISO 179-1
a_{iN}	[kJ/m ²]	Izod-Kerbschlagzähigkeit nach DIN EN ISO 180
a_{eff}	[mm]	effektive Rislänge
a_S	[mm]	Bruchspiegel
A	[Nmm]	Verformungsenergie
A_{diss}	[Nmm]	Summe des plastischen Anteils der Verformungsenergie A_{pl} und der Rissverzögerungsenergie A_R
A_{el}	[Nmm]	elastischer Anteil der Verformungsenergie
A_G	[Nmm]	Verformungsenergie, ergibt sich aus der Fläche unter dem Kraft-Durchbiegungs-Diagramm bis zum Bruch des Prüfkörpers
A_H	[Nmm]	vom Pendelhammer für den Bruchvorgang angebotene Schlagenergie
A_{pl}	[Nmm]	plastischer Anteil der Verformungsenergie
A_R	[Nmm]	Rissverzögerungsenergie
A_{tot}	[Nmm]	totale Verformungsenergie, ergibt sich aus der gesamten Fläche unter dem Kraft-Durchbiegungs-Diagramm inklusive der Rissverzögerungsenergie
b		Konstante bei der Bestimmung der Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen
B	[mm]	Prüfkörperdicke

B_n	[mm]	reduzierte Prüfkörperdicke durch Einbringen von Seitenkerben
B_U	[mm]	U-Kerb-Breite
C		charakteristische Konstante bei der Bestimmung des Kettenendenabstandes r
$C_{1...3}$		Regressionskonstanten der Potenzfunktion zur Beschreibung der J_R -Kurven nach ESIS P2-91
$C_{4...5}$		Regressionskonstanten der Wurzelfunktion zur Beschreibung der J_R -Kurven in Anlehnung an das JT_J -Konzept von Michel und Will
$C_{6...8}$		Regressionskonstanten der Potenzfunktion zur Beschreibung der d_R -Kurven nach ESIS P2-91
$C_{9...10}$		Regressionskonstanten der Wurzelfunktion zur Beschreibung der d_R -Kurven in Anlehnung an das JT_J -Konzept von Michel und Will
$CTOD_{bulk}$	[μm]	Rissspitzenöffnungsverschiebung durch Materialfließen
$CTOD_{craze}$	[μm]	Rissspitzenöffnungsverschiebung durch einen Craze
$CTOD_{total}$	[μm]	gesamte Rissspitzenöffnungsverschiebung
d		Konstante bei der Bestimmung der Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen
d_n^*		Funktion des Verfestigungsverhaltens
$D.I.$		Duktilitäts-Index
$D.R.$		Duktilitäts-Verhältnis
E_d	[N/mm ²]	Elastizitätsmodul bei schlagartiger Beanspruchung
E_n	[kJ/m ²]	Kerbschlagzugzähigkeit nach DIN EN ISO 8256
E_t	[N/mm ²]	Elastizitätsmodul nach ISO 527-1
f	[mm]	Durchbiegung
$f(a/W)$		Geometriefunktion in Abhängigkeit vom Risslängen-Prüfkörperbreiten-Verhältnis
f_B	[mm]	Biegeanteil der maximalen Prüfkörperdurchbiegung
f_{gy}	[mm]	die bei der Kraft F_{gy} auftretende Durchbiegung
f_k	[mm]	Kerbanteil der maximalen Prüfkörperdurchbiegung
f_{max}	[mm]	maximale Durchbiegung
f_T		Tie-Molekül-Dichte
F	[N]	Schlagkraft
F_1	[N]	Aufschlagimpuls im Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramm
F_{am}	[cps \cdot °]	Interferenzspektrum der amorphen Phase
F_F	[N]	Bruchkraft nach dem Kraftmaximum F_{max} , bei der ein erheblicher Kraftabfall, verursacht durch instabiles Risswachstum, ohne Zunahme der Durchbiegung auftritt
F_{gy}	[N]	Schlagkraft beim Übergang vom elastischen zum elastisch-plastischen Werkstoffverhalten
F_{kr}	[cps \cdot °]	Interferenzpeakfläche der kristallinen Phase
F_{max}	[N]	maximale Schlagkraft
g_o	[%]	relative obere Grenze des Konfidenzintervalls
g_u	[%]	relative untere Grenze des Konfidenzintervalls
$g(x)$		ganze Zahl von x
G	[N/mm]	Energiefreisetzungsrate
I	[cps]	Beugungsintensität
$I(r, L_P)$		Konstante bei der Bestimmung von $T_1(M)$
J	[N/mm]	J-Integral, mathematische Beschreibung des lokalen Spannungs-Dehnungs-Feldes vor der Riss Spitze, der bruchmechanische Werkstoffkennwert J wird mit Hilfe von Näherungslösungen berechnet

$J_{0,2}$	[N/mm]	technischer Rissinitiierungswert, kritischer J -Wert bei 0,2 mm Rissverlängerung
J_c	[N/mm]	kritischer J-Integral-Wert bei quasistatischer Beanspruchung
J_d	[N/mm]	J-Integral-Wert nach Sumpter und Turner mit Risslängenkorrektur bei der Bestimmung der J_R -Kurve, d - dynamisch, schlagartige Beanspruchung
J_{ic}	[N/mm]	kritischer J-Integral-Wert am Schnittpunkt der J_R -Kurve mit der Blunting-line
J_{id}	[N/mm]	kritischer J -Rissinitiierungswert bei schlagartiger Beanspruchung
J_{iphs}	[N/mm]	physikalischer J -Rissinitiierungswert, bestimmt mit Hilfe der Stretch-zonenweite
J_{Ic}	[N/mm]	kritischer J-Integral-Wert am Schnittpunkt der J_R -Kurve mit der um 0,2 mm verschobenen Blunting-line, quasistatische Beanspruchung
J_{Id}	[N/mm]	J-Integral-Wert, kritischer Wert beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung, I – geometrieunabhängig bei Mode I Beanspruchung, d – dynamisch, schlagartige Beanspruchung
J_{max}	[N/mm]	Gültigkeitsgrenze für J -kontrolliertes Risswachstum nach ESIS TC 4
J_{Qd}^{ST}	[N/mm]	J-Integral-Wert nach Sumpter und Turner, kritischer Wert beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung, Q - geometrieabhängig, d - dynamisch, schlagartige Beanspruchung
JT_J	[N/mm]	Produkt $J \cdot T_J$ nach Michel und Will, charakterisiert das Energieaufnahmevermögen bei stabiler Rissausbreitung
K	[MPamm ^{1/2}]	Spannungsintensitätsfaktor, beschreibt das Spannungsfeld vor der Rissspitze
K_{Id}	[MPamm ^{1/2}]	Bruchzähigkeit, kritischer Wert beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung, I - geometrieunabhängig bei Mode I Beanspruchung, d – dynamisch, schlagartige Beanspruchung
K_{max}	[MPamm ^{1/2}]	Bruchzähigkeit bei quasistatischer Beanspruchung
K_{Qd}	[MPamm ^{1/2}]	Spannungsintensitätsfaktor, kritischer Wert beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung, Q - geometrieabhängig, d – dynamisch, schlagartige Beanspruchung
ΔK_{SC}	[MPamm ^{1/2}]	kritischer Schwellwert der Bruchzähigkeit für Risswachstum in da/dt -Kurven
l	[nm]	Bindungslänge
l_H	[m]	Pendellänge des Hammers
L	[mm]	Prüfkörperlänge
L_a	[nm]	Dicke der amorphen Bereiche aus L_{Pexp} bestimmt
L_{atheo}	[nm]	Dicke der amorphen Bereiche aus L_{ctheo} bestimmt
L_{aTEM}	[nm]	Dicke der amorphen Bereiche aus L_{cTEM} bestimmt
L_c	[nm]	Lamellendicke aus L_{Pexp} bestimmt
L_{cTEM}	[nm]	Lamellendicke, die mittels Bildverarbeitung aus den TEM-Aufnahmen bestimmt wurde
L_{ctheo}	[nm]	der aus der T_{SO}^E -Schmelztemperatur berechnete Wert für die Lamellendicke nach Illers und Hendus
L_P	[nm]	Langperiode
L_{Pexp}	[nm]	experimentell mit Kleinwinkelstreuungsmessungen bestimmte Langperiode
L_{Ptheo}	[nm]	Langperiode aus L_{ctheo} bestimmt
L_{PTEM}	[nm]	Langperiode aus L_{cTEM} bestimmt
L_T	[nm]	Mindestlänge zur Bildung eines Tie-Moleküls

L_R	[mm]	Rasierklingenkerblänge
L_U	[mm]	U-Kerb-Länge
m		Proportionalitätsfaktor in der Beziehung zwischen J-Integral- und CTOD-Konzept, Constraint-Faktor
m_H	[kg]	Hammermasse
M	[kg/mol]	Molmasse
M_c	[kg/mol]	kritische Molekülmasse
MFR	[g/10 min]	Schmelzfließrate nach DIN 53735
M_n	[kg/mol]	Zahlenmittel der mittleren Molmasse
M_w	[kg/mol]	Gewichtsmittel der mittleren Molmasse
n		Rotationsfaktor
N		Anzahl der Verschlaufungen pro Kette
$p(r)$		Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Kettenendenabstandes r in einer frei gegliederten Kette in der Schmelze
P		Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen
P_1		Wahrscheinlichkeit zum Auftreten von Tie-Molekülen nach Huang
P_2		Wahrscheinlichkeit zum Auftreten von Tie-Molekülen nach Hedenqvist
r	[nm]	Kettenendenabstand eines Polymerknäuels
\bar{r}^2	[nm ²]	mittlerer quadratischer Kettenendenabstand eines Polymerknäuels
r_K	[μ m]	Kerbradius
R_{gr}	[nm]	Schwerpunktsabstand eines Polymerknäuels in der Schmelze
s	[mm]	Stützweite bzw. Auflagerabstand
S		empirische Standardabweichung bei Stichprobendaten
S_o		obere Standardabweichung des Konfidenzintervalls
S_u		untere Standardabweichung des Konfidenzintervalls
SCB		(Short Chain Branching) Anzahl der Kurzkettenverzweigungen pro 1000 C-Atome
SZH	[μ m]	Stretchzonenhöhe
SZW	[μ m]	Stretchzonenweite
t	[ms]	Zeit
t_B	[ms]	Bruchzeit
t_f	[min]	Versagenszeit
T	[° C]	Temperatur
T_1		Anzahl der Tie-Moleküle, die pro Kette gebildet werden können
$T_1(M)$		Tie-Molekül-Dichte in einem monodispersen Polymer mit der Molekülmasse M nach Yeh und Runt
T_2		Anzahl der Tie-Moleküle, die als Verschlaufungen pro Kette gebildet werden können
$T_2(M)$		Tie-Molekül-Dichte der als Verschlaufungen auftretenden Tie-Moleküle eines monodispersen Polymers mit der Molekülmasse M nach Yeh und Runt
$T_2(M, Strebel)$		Tie-Molekül-Dichte der als Verschlaufungen auftretenden Tie-Moleküle eines monodispersen Polymers mit der Molekülmasse M nach Strebel
$T(M_2)$		Tie-Molekül-Dichte der als Verschlaufungen auftretenden Tie-Moleküle eines monodispersen Polymers mit der Molekülmasse M nach Strebel (vereinfachte Berechnung)
T_8		Tearing-Modul (Widerstand gegenüber stabiler Rissausbreitung) für den Belastungsparameter kritische Rissöffnungsverschiebung, Funktion von Δa

$T_{\text{ä}}^{0,2}$		Funktionswert der Funktion $T_{\delta} = f(\Delta a)$ bei 0,2 mm Rissverlängerung
$T(M)$		gesamte Tie-Molekül-Dichte eines monodispersen Polymers mit der Molekülmasse M
T_G	[° C]	Glastemperatur
T_J		Tearing-Modul (Widerstand gegenüber stabiler Rissausbreitung) für den Belastungsparameter J-Integral, Funktion von Δa
$T_J^{0,2}$		Funktionswert der Funktion $T_J = f(\Delta a)$ bei 0,2 mm Rissverlängerung
T_m	[° C]	Schmelztemperatur (eines Kristalls mit endlicher Dicke)
T_m°	[K]	Gleichgewichtsschmelztemperatur
T_{SO}^E	[K]	Schmelztemperatur mittels DSC bestimmt (extrapolierte Peakanfangstemperatur nach DIN 53765)
v_{Ab}	[K/min]	Abkühlgeschwindigkeit
v_T	[mm/min]	Traversengeschwindigkeit
V_M	[cm ³ /mol]	hydrodynamisches Volumen einer Polymerkette mit der Molekülmasse M
V_{Mc}	[cm ³ /mol]	hydrodynamisches Volumen einer Polymerkette mit der kritischen Molekülmasse M_c
W	[mm]	Prüfkörperbreite
x		Anzahl der Kettenglieder einer Polymerkette
a_1	[%]	Kristallisationsgrad, berechnet aus der Dichte
a_2	[%]	Kristallisationsgrad, berechnet aus der gemessenen Schmelzenthalpie
a_3	[%]	Kristallisationsgrad, bestimmt mit Hilfe von Röntgenweitwinkelstreuungsmessungen
b		Proportionalitätsfaktor im Geometrie-kriterium des LEBM-Konzeptes, $b = f(K_{Id})$
$b_{0...5}$		Regressionskoeffizienten
d	[mm]	Rissöffnungsverschiebung, beschreibt das lokale Verformungsfeld vor der Rissspitze und wird im Dreipunktbiegeversuch mit Hilfe des Türangelmodells berechnet
$d_{0,2}$	[mm]	technischer Rissinitiierungswert für den Belastungsparameter, kritische Rissöffnungsverschiebung bei $\Delta a=0,2$ mm
d_{45}	[mm]	speziell definierte Rissspitzenverformung, bildet 45°-Winkel mit der Mitte der Rissspitze
d_c	[mm]	kritische Rissöffnungsverschiebung an der Rissspitze bei quasistatischer Beanspruchung
d_d	[mm]	Rissöffnungsverschiebung, berechnet aus f_{max} bei schlagartiger Beanspruchung
d_{dk}	[mm]	Rissöffnungsverschiebung nach erweitertem Türangelmodell, berechnet aus f_k bei schlagartiger Beanspruchung
d_{id}	[mm]	kritischer d -Rissinitiierungswert bei schlagartiger Beanspruchung
d_{ld}	[mm]	Rissöffnungsverschiebung, kritischer Wert beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung, I - geometrieunabhängig bei Mode I Beanspruchung, d – dynamisch, schlagartige Beanspruchung
d_{ldk}	[mm]	Rissöffnungsverschiebung nach erweitertem Türangelmodell, kritischer Wert beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung, I - geometrieunabhängig bei Mode I Beanspruchung, d – dynamisch, schlagartige Beanspruchung
d_{iphys}	[mm]	physikalischer d -Rissinitiierungswert, bestimmt mit Hilfe der Stretch-zonenweite

d_{\max}	[mm]	Gültigkeitsgrenze für d -kontrolliertes Risswachstum
d_{Qd}	[mm]	kritische Rissöffnungsverschiebung, berechnet aus der maximalen Durchbiegung, kritischer Wert beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung, Q - geometrieabhängig, d – dynamisch, schlagartige Beanspruchung
d_{Qdk}	[mm]	kritische Rissöffnungsverschiebung nach erweitertem Türangelmodell, aus dem Kerbanteil der Durchbiegung bestimmt, kritischer Wert beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung, Q - geometrieabhängig, d – dynamisch, schlagartige Beanspruchung
dT_{δ}	[mm]	Produkt $d \cdot T_{\delta}$, charakterisiert das Verformungsaufnahmevermögen bei stabiler Rissausbreitung
Δa	[mm]	stabile Rissverlängerung
Δa_{bl}	[mm]	Rissverlängerung bei der Rissabstumpfung
Δa_{\max}	[mm]	Gültigkeitsgrenze für maximalen Δa -Wert nach ESIS TC 4
Δa_{\min}	[mm]	Gültigkeitsgrenze für minimalen Δa -Wert nach ESIS TC 4
Δa_S	[mm]	stabile Rissverlängerung nach instabilem Risswachstum, auch Bruchspiegel a_S
ΔH_S	[J/g]	gemessene Schmelzenthalpie
ΔH_K	[J/g]	Schmelzenthalpie des 100% kristallinen Stoffes
ΔH_K^{∞}	[cal/g]	Schmelzenthalpie des unendlich ausgedehnten Kristalls
ΔT	[K]	Unterkühlung
e		Proportionalitätsfaktor im Geometrie-kriterium des J-Integral-Konzeptes, $e = f(J_{Id})$
e_R	[%]	Reißdehnung
e_y	[%]	Fließdehnung
J	[°]	Beugungswinkel
h_{el}, h_{pl}		Geometriefunktionen
n		Querkontraktionszahl
ρ	[kg/m ³]	gemessene Dichte
ρ_a	[kg/m ³]	ideale Dichte der amorphen Phase
ρ_k	[kg/m ³]	Dichte der kristallinen Phase am Schmelzpunkt
s	[N/mm ²]	Spannung
s_B	[N/mm ²]	Bruchspannung
s_d	[N/mm ²]	Streckgrenze bei schlagartiger Beanspruchung
s_e	[erg/cm ²]	spezifische Grenzflächenenergie der longitudinalen Grenzschicht
s_y	[N/mm ²]	Streckgrenze nach ISO 527-1
s_{V4R}	[MPa]	Vergleichsspannung am Rasierklingenkerb
s_{V4U}	[MPa]	Vergleichsspannung am U-Kerb
t		Periode der charakteristischen Trägheitsschwingung
w		Konstante zur Überprüfung der Gültigkeit der R-Kurve
x		Proportionalitätsfaktor im Geometrie-kriterium des COD-Konzeptes, $x = f(d_{Idk})$

1 Einleitung und Zielstellung

Das Potential der Polyethylen-Werkstoffe liegt darin, zu ökonomisch und ökologisch sinnvollen Lösungen vielseitiger Probleme z.B. in der Automobil-, Verpackungs- und Verbrauchsartikelindustrie sowie in der Trinkwasser-, Bewässerungs- und Abwassertechnik beizutragen. Für die Polyolefine sprechen dabei ihr Preis-Leistungs-Verhältnis, die Erschließung neuer Märkte durch die Entwicklung der Metallocen-Katalysatoren, ihre physiologische Unbedenklichkeit und der Aspekt der Umweltverträglichkeit durch problemloses thermisches Recycling.

Die wachsenden Anforderungen an Polyethylen-Werkstoffe im Tank- und Behälterbau, im Rohrleitungsbau und in der Verpackungsindustrie verlangen nach Werkstoffen mit hoher Festigkeit und gleichzeitig hoher Zähigkeit, guter Verarbeitbarkeit und einem breiten Eigenschaftsprofil.

Eine wichtige Eigenschaft polymerer Werkstoffe, die deren technische Anwendung häufig begrenzt, ist die Zähigkeit, d.h. der Widerstand gegenüber stabiler und instabiler Rissausbreitung bzw. Bruch [1]. Speziell für die Anwendung von Polyethylen als Rohre für Wasser- und Gasleitungen stellt das instabile (schnelle) Risswachstum vor allem nach stabiler (langsamer) Rissausbreitung bei Raumtemperatur und langen Standzeiten ein Problem dar. Deswegen wird ein hoher Risswiderstand gegenüber instabiler Risseinleitung gefordert.

Ansatzpunkt der Untersuchungen zum Zähigkeitsverhalten von Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) liefert das unterschiedliche Zähigkeitsverhalten von PE-HD-Werkstoffen in Abhängigkeit von der Dichte und dem Molekulargewicht. Bei hohen Kristallinitäten (Dichten) kommt es zum ungeklärten Auftreten von hohen Kerbschlagzähigkeiten durch große Rissverzögerungsenergien und zu dominant stabilem Risswachstum, wie es für die PE-HD-Werkstoffe mit hohem Molekulargewicht bekannt ist. Einen weiteren Ansatzpunkt stellt das ungeklärte Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsverhalten von teilkristallinen Kunststoffen vor allem in Abhängigkeit von der Kristallinität und strukturellen Veränderungen dar.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Zähigkeitsoptimierung von teilkristallinen Kunststoffen sind quantitative Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen, die nur möglich werden, wenn der Einfluss der Struktur auf das Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsverhalten bekannt ist. Bei der Quantifizierung dieser Einflussgrößen sind noch viele Fragen offen [2]. Die bruchmechanische Werkstoffprüfung in Verbindung mit Methoden zur Strukturanalyse und Methoden zur Aufklärung von Verformungsmechanismen leistet unter Berücksichtigung polymerspezifischer Auswertemethoden einen wesentlichen Beitrag auf diesem Gebiet der Kunststoffentwicklung [3].

Ein Problem beim Verständnis der Deformations- und Bruchmechanismen in teilkristallinen Kunststoffen resultiert aus ihrer Aufteilung in eine amorphe und eine kristalline Phase, die zu einer großen Vielfalt von Mikrostrukturen führen kann [4]. Diese mikrostrukturelle Vielfalt wird von der chemischen Struktur und den Verarbeitungs- und Abkühlungsbedingungen bestimmt. Die Morphologie der teilkristallinen Kunststoffe kann durch eine Reihe von verschiedenen Strukturparametern der molekularen (Primär- und Sekundärstruktur) und übermolekularen Ebene (Kristallisationsgrad, Sphärolith- und Lamellenabmessungen) beschrieben werden. Nach der Polymerisation von teilkristallinen Kunststoffen sind vor allem die Strukturparameter der übermolekularen Ebene als durch Verarbeitung und Kristallisation veränderbare Parameter anzusehen.

Die vorliegende Arbeit verfolgt die grundlegende Zielstellung mit Hilfe geometrieunabhängiger bruchmechanischer Werkstoffkenngrößen in Kombination mit Morphologieanalysen und einer Charakterisierung der Rissausbreitungsprozesse Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen für Polyethylen hoher Dichte aufzuzeigen. Bruchmechanische Untersuchungen bei schlagartiger Beanspruchung zur Ermittlung des Risswiderstandes gegenüber instabiler und stabiler Rissausbreitung eignen sich zur differenzierten Betrachtung der Zähigkeit in Abhängigkeit von Strukturparametern. Die experimentelle Basis der bruchmechanischen Untersuchungen bei schlagartiger Beanspruchung stellt der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch dar. Bei zähem Werkstoffverhalten, wie es für Polyethylen hoher Dichte vorliegt, werden vor allem die Konzepte der Fließbruchmechanik zur Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens angewendet.

Neben den bruchmechanischen Prüfungen sind dazu Untersuchungen und Berechnungen zur Morphologie- und Strukturausbildung in den PE-HD-Werkstoffen erforderlich. Mit Hilfe eines Modells nach Huang [5] zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeit der Bildung von Tie-Molekülen kann die Anzahl der Tie-Moleküle abgeschätzt werden. Die Anzahl der Tie-Moleküle spielt in den Betrachtungen des Zähigkeitsverhaltens teilkristalliner Kunststoffe in Abhängigkeit von strukturellen Größen eine wesentliche Rolle.

Anhand von Bruchflächenanalysen und Studien zum Rissprozess sind weiterhin ergänzende Aussagen zum Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsverhalten der untersuchten Polyethylen-Werkstoffe möglich.

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

2.1 Struktur und mechanische Eigenschaften von Polyethylen-Werkstoffen

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

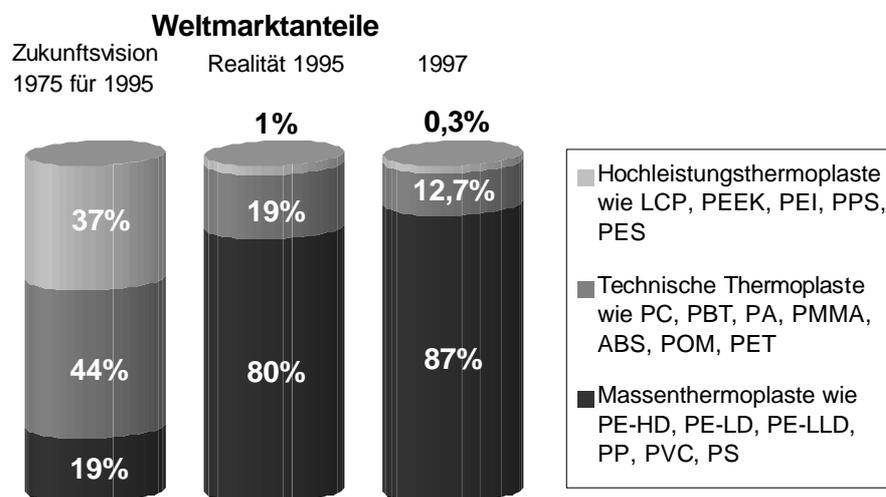


Bild 2.1: Dominanz der Polyolefine im Weltmarktanteil [6,7]

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

Das PE-LD besitzt eine Dichte von 915 bis 935 kg/m³ und eine Kristallinität von 40 bis 50 %. Dieses Polyethylen enthält Langkettenverzweigungen mit mehr als 5 C-Atomen, wobei eine Hauptkette im Gegensatz zum linearen Polyethylen nicht mehr definierbar ist. Die mittlere Molmasse der PE-LD-Werkstoffe kann je nach Umsatz bis zu ca. 600 kg/mol betragen.

Nach dem Niederdruckverfahren wird lineares Polyethylen hergestellt. Dazu zählen das Polyethylen hoher Dichte (PE-HD), das Polyethylen mittlerer Dichte (PE-MD) und das lineare Polyethylen niederer Dichte (PE-LLD). Das lineare PE-HD ist ein Homopolymer mit sehr geringen Comonomer-Anteilen. Durch die lineare Anordnung ist eine hohe Packungsdichte der Ketten und damit eine hohe Kristallinität möglich. Die strenge Linearität des PE-HD führt zu Dichten von 942 bis 965 kg/m³ und demgemäß zu Kristallinitäten von 60 bis 80 %.

Durch Copolymerisation des Ethylens mit α -Olefinen, wie z.B. Buten-1 oder Hexen-1, entstehen Kurzkettenverzweigungen mit 2 bis 5 C-Atomen. PE-LLD besitzt einen hohen Comonomer-Anteil gegenüber dem streng linearen PE-HD. Durch Steigerung des Comonomer-Anteils wird der Verzweigungsgrad so groß, dass die Dichte unter den Wert von 915 kg/m³ absinkt. Es entstehen die sehr leichten und ultraleichten Polyethylene mit linearem Kettenaufbau (PE-VLD bzw. PE-ULD). Sie weisen Dichten von 880 bis 910 kg/m³ auf. Das PE mittlerer Dichte kann durch Mischen von PE-LD und PE-HD oder unmittelbar als ein copolymeres PE-LLD hergestellt werden [8].

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

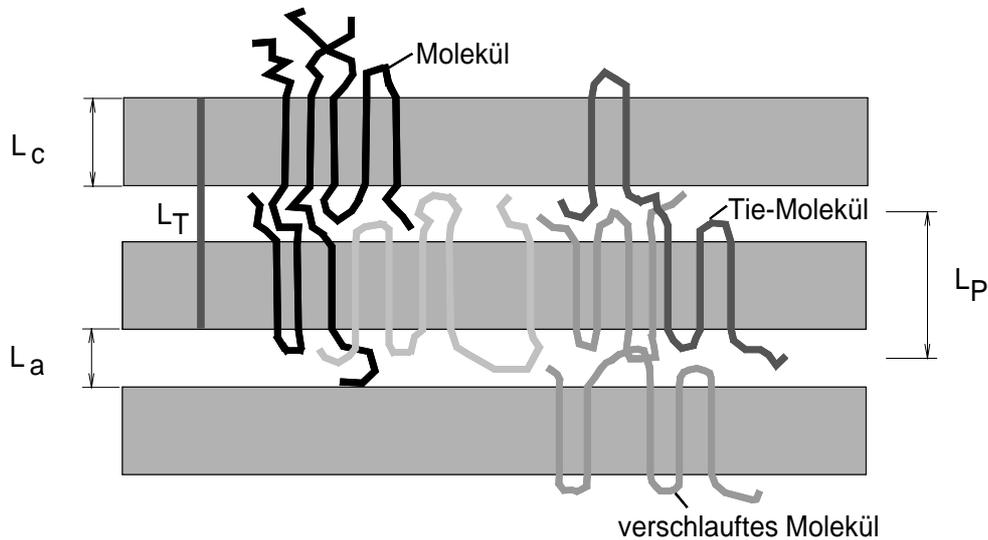


Bild 2.2: Schema der Lamellenstruktur eines teilkristallinen Polymers mit Kristalllamellen und amorphen Bereichen, L_P - Langperiode, L_c - Lamellendicke, L_a - Dicke der amorphen Bereiche, L_T - Mindestlänge zur Bildung eines Tie-Moleküls

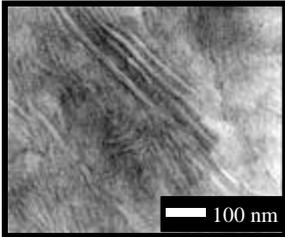
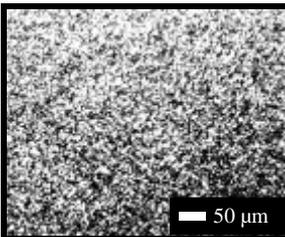
Die kristallinen Regionen bestehen aus parallel geordneten Ketten, die Lamellen bilden. Im Inneren dieser Kristalllamellen sind im Wesentlichen lineare d.h. unverzweigte Kettensegmente aneinander gelagert. Es bildet sich in diesen kristallinen Bereichen ein stabiles, orthorhombisches Gitter aus. Die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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

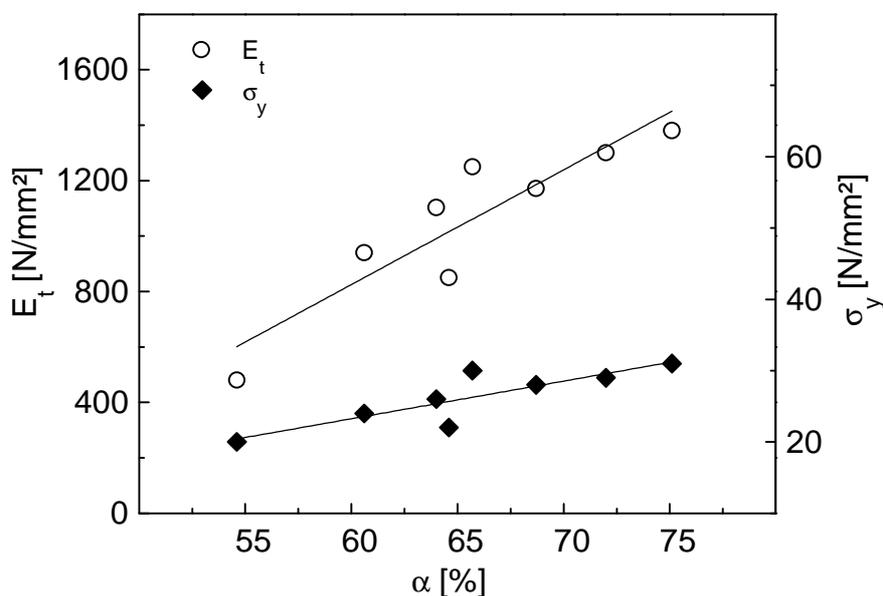


Bild 2.3: Einfluss des Kristallinitätsgrades α , berechnet aus der gemessenen Schmelzenthalpie, auf Elastizitätsmodul E_t und Fließspannung σ_y bei statischer Beanspruchung

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

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

Das mechanische Verhalten des Polymers ist von seinem Glasübergang und dem mechanischen Relaxationsverhalten bei einer bestimmten Temperatur und Frequenz abhängig. Bei Polyethylen liegt die Glasstemperatur bei niedrigem Anteil an Verzweigungen im γ -Relaxationsgebiet bei etwa -120°C und bei höherem Verzweigungsgrad liegen zwei Glasstemperaturen vor, eine im γ -Relaxationsgebiet und die andere im β -Relaxationsgebiet bei etwa -10°C bis -30°C [15].

Die untere Glasstemperatur (γ -Relaxationsgebiet) charakterisiert die van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den CH_2 -Gruppen der Hauptkette, während die obere Glasstemperatur (β -Relaxationsgebiet) spezifisch ist für die van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den CH_2 - und den CH_3 -Gruppen, die vor allem in den Seitenketten auftreten [15]. Die untere Glasstemperatur wird der „freien“ amorphen Phase zugeschrieben, indessen die obere Glasstemperatur in den „gebundenen“ amorphen Bereichen auftritt, die durch die kristallinen Regionen beeinflusst werden (zwischenkristalline Schicht).

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

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

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

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

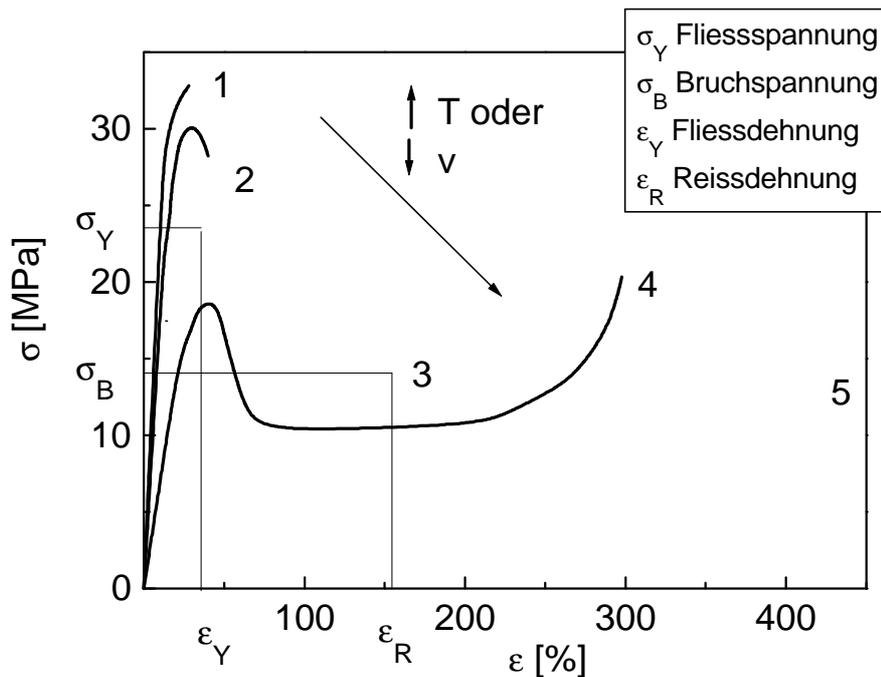


Bild 2.4: Schema zum mechanischen Verhalten von Polyethylen im Zugversuch

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

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

2.2 Deformationsmechanismen in teilkristallinen Kunststoffen

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

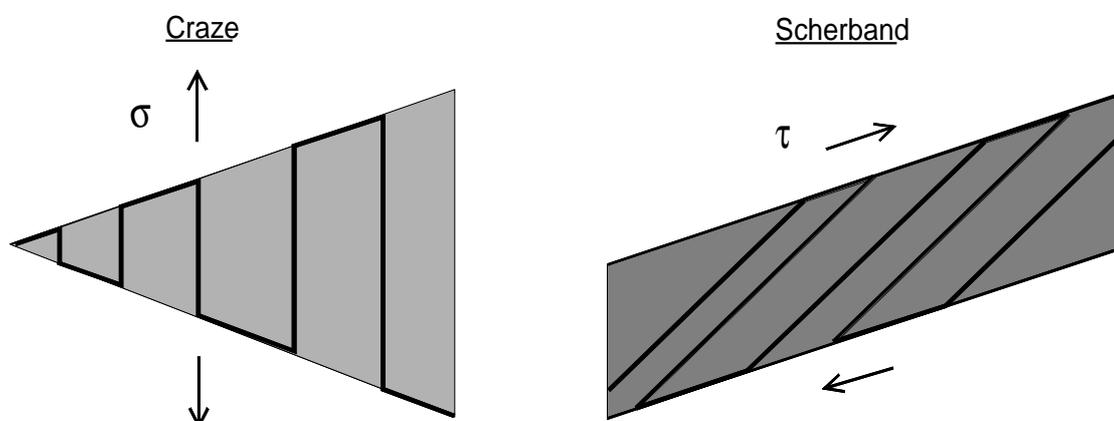


Bild 2.5: Schematische Darstellung des Deformationsprozesses in Crazes und Scherbändern nach [4]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.3 Korrelation der Struktur und der Zähigkeitseigenschaften von Polyethylen-Werkstoffen

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

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

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

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

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

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

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

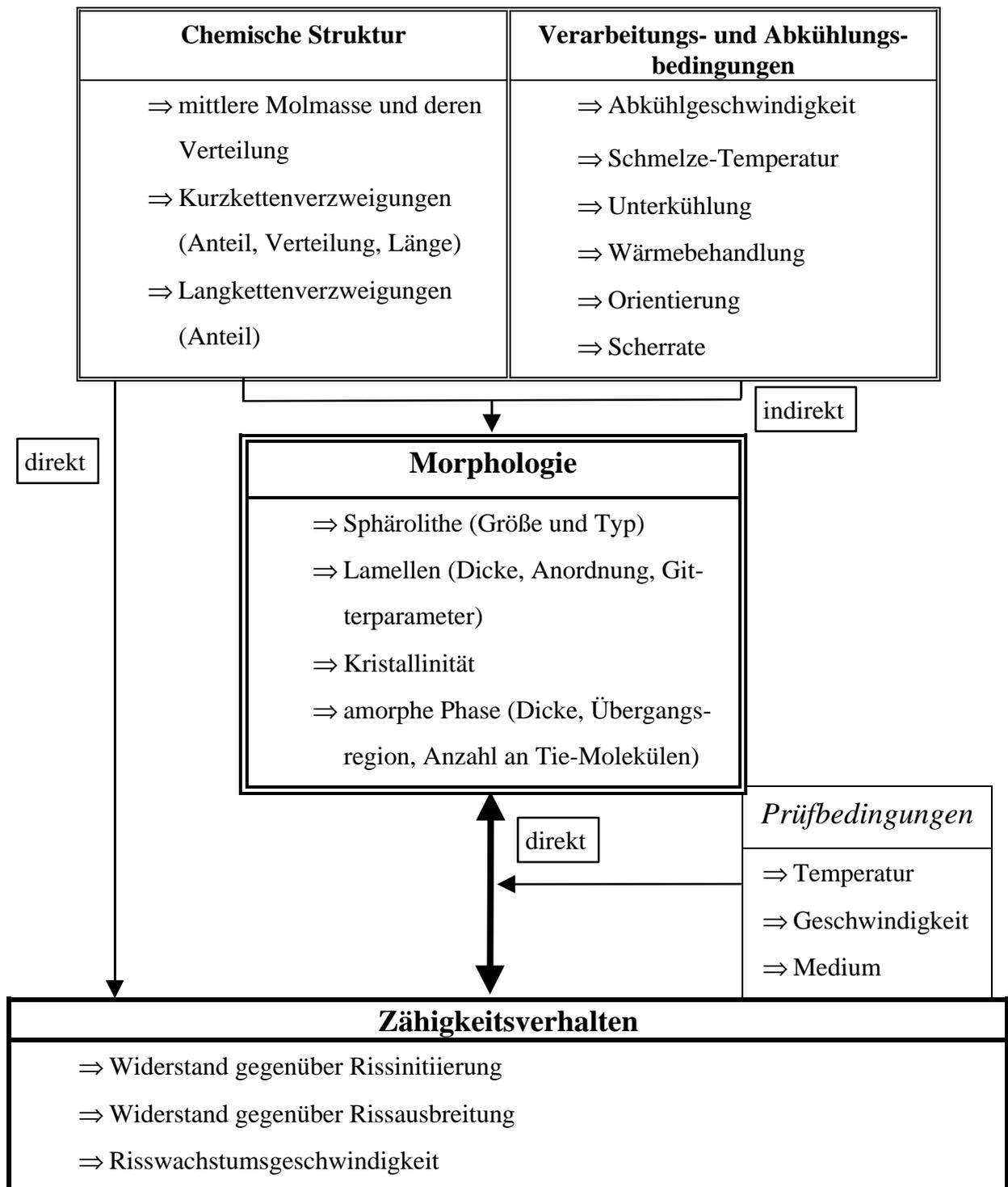
- molekulare Ebene (Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung, Verzweigungsgrad)
- übermolekulare Ebene (Kristallinität, Sphärolithgröße und -anordnung, Lamellendicke und -anordnung, Anordnung und Dicke der amorphen Bereiche, Lamellendickenverteilung, Sphärolithgrößenverteilung, Orientierungen, Eigenspannungen)

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

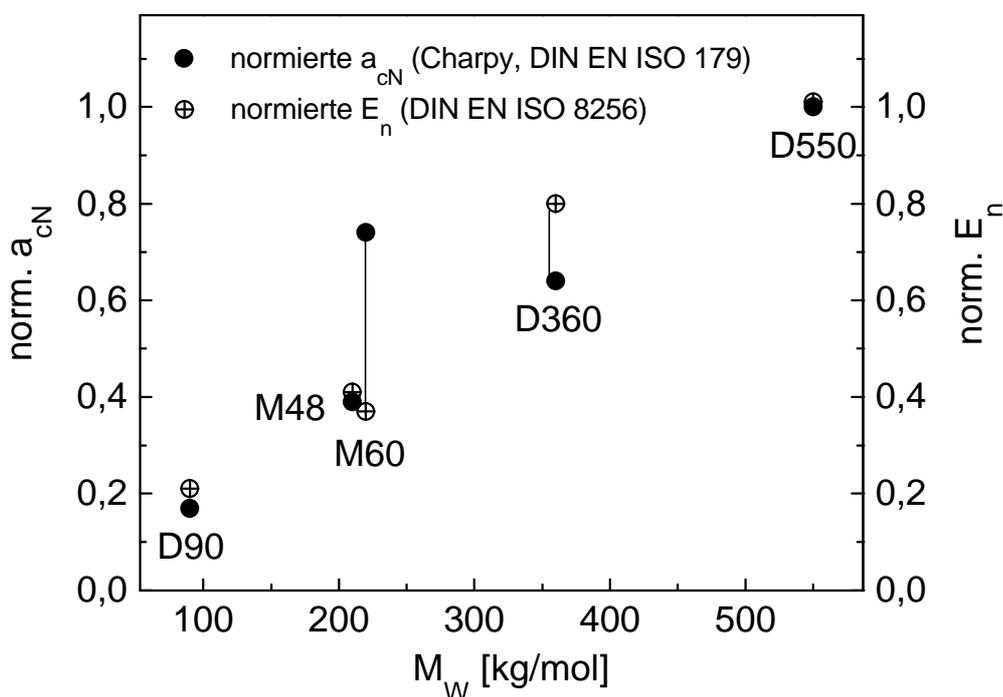


Bild 2.6: Notwendigkeit von Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen am Beispiel der Unterschiede in den normierten Kerbschlagbiege- und Kerbschlagzugzähigkeiten der verwendeten PE-HD-Werkstoffe

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.3.2 Einfluss der Kristallinität, der Sphärolith- und der Lamellenstruktur

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

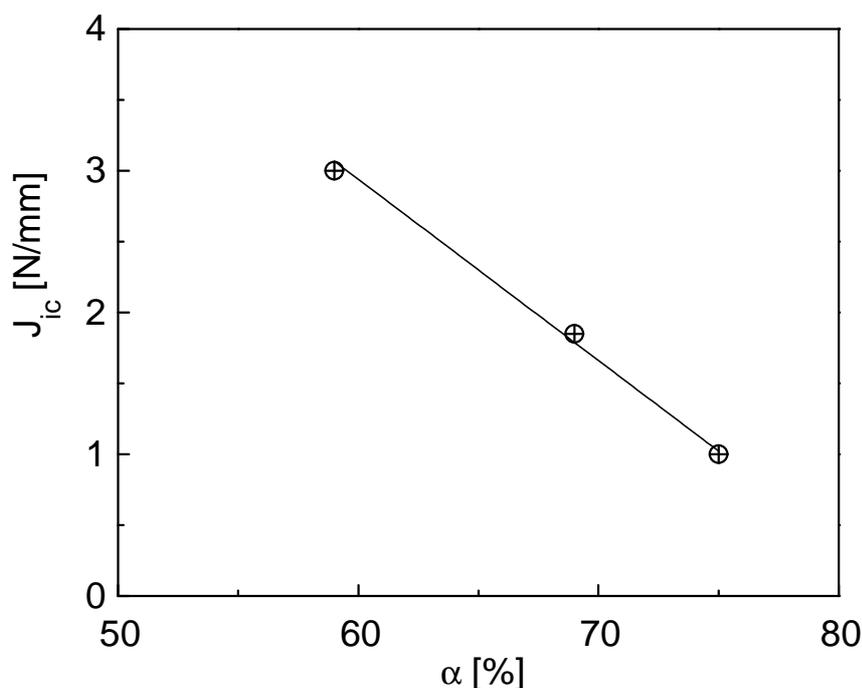


Bild 2.7: Einfluss der Kristallinität auf die Rissinitiierungswerte J_{ic} bei nukleiertem PP (Sphärolithdurchmesser 2 μm) [51]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.3.3 Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit

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

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

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

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

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

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

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

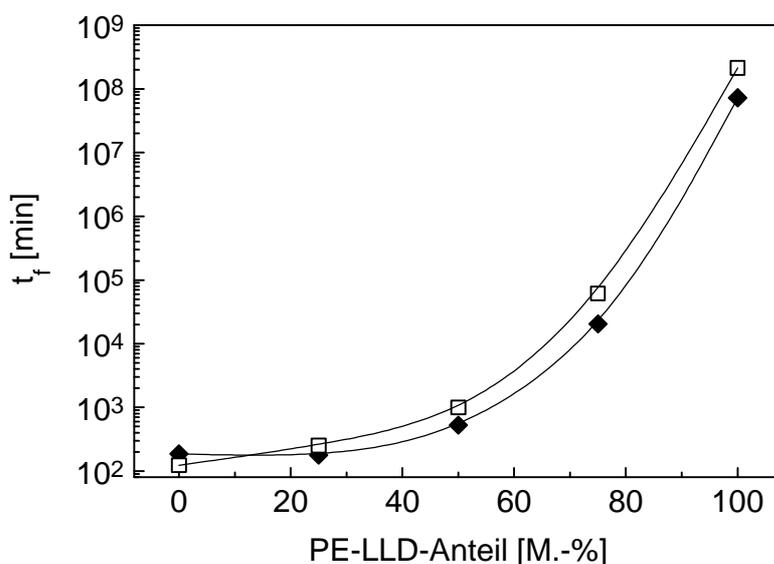


Bild 2.8: Einfluss der Blendkomponente PE-LLD in PE-HD/PE-LLD-Blends auf die Versagenszeit t_f für abgeschreckte (\square) und wärmebehandelte (\blacklozenge) Werkstoffe

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

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

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

2.3.4 Beurteilung des Einflusses der Strukturparameter auf die Zähigkeitseigenschaften

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

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

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

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

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

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

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

2.4 Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsverhalten von amorphen und teilkristallinen Kunststoffen

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

aufgrund der Unklarheit der Rissabstumpfungsprozesse nicht vorgesehen.

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

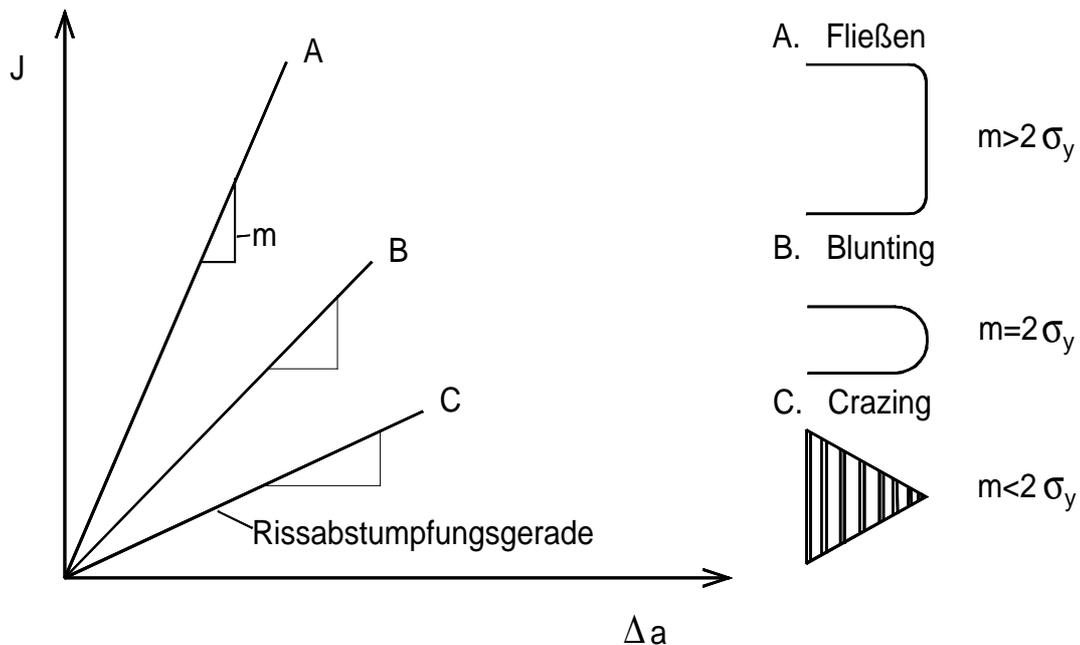


Bild 2.9: Rissabstumpfvverhalten für verschiedene Rissspitzendeformationsprozesse und Blunting-Typen nach [74]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.5 Deformations- und Rissmodelle für Polyethylen-Werkstoffe

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

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

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

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

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

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

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

Stadien des Deformationsmodells für teilkristalline Kunststoffe nach Friedrich:

Stadium 1:

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

Stadium 2:

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

Stadium 3:

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

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

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

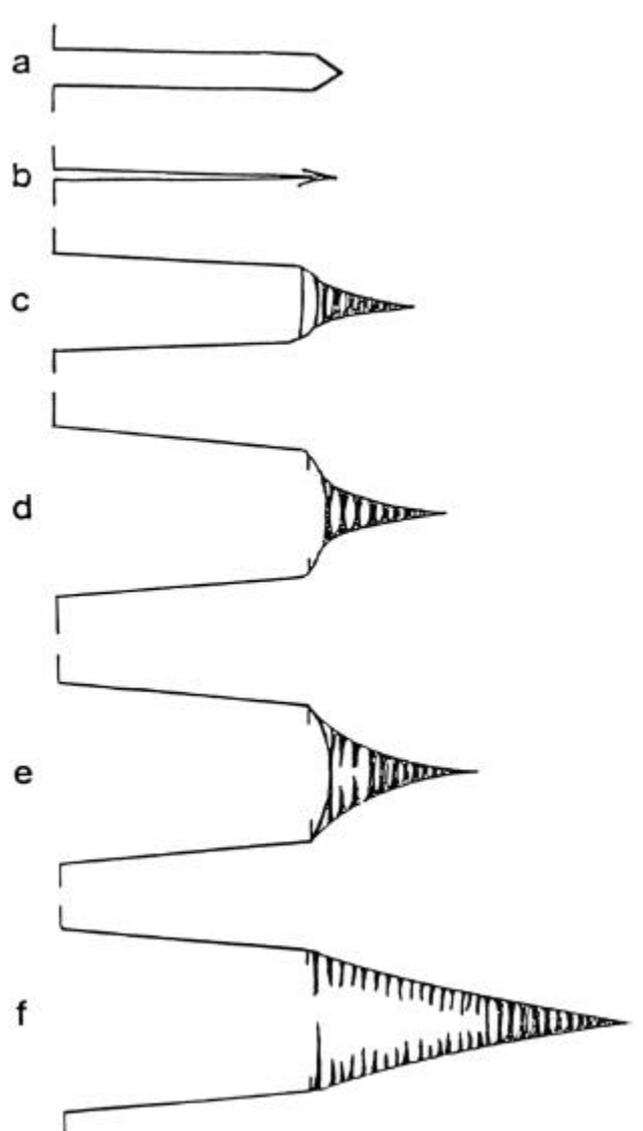


Bild 2.10: Schema der Entwicklung der Schädigungszone in PE [13]

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

Stadien der Rissausbreitung in PE-HD nach Brown:

1. Rissabstumpfung:

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

2. Fibrillenbruch:

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

3. Ausbreitung des Crazegebietes:

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

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

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

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

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

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

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

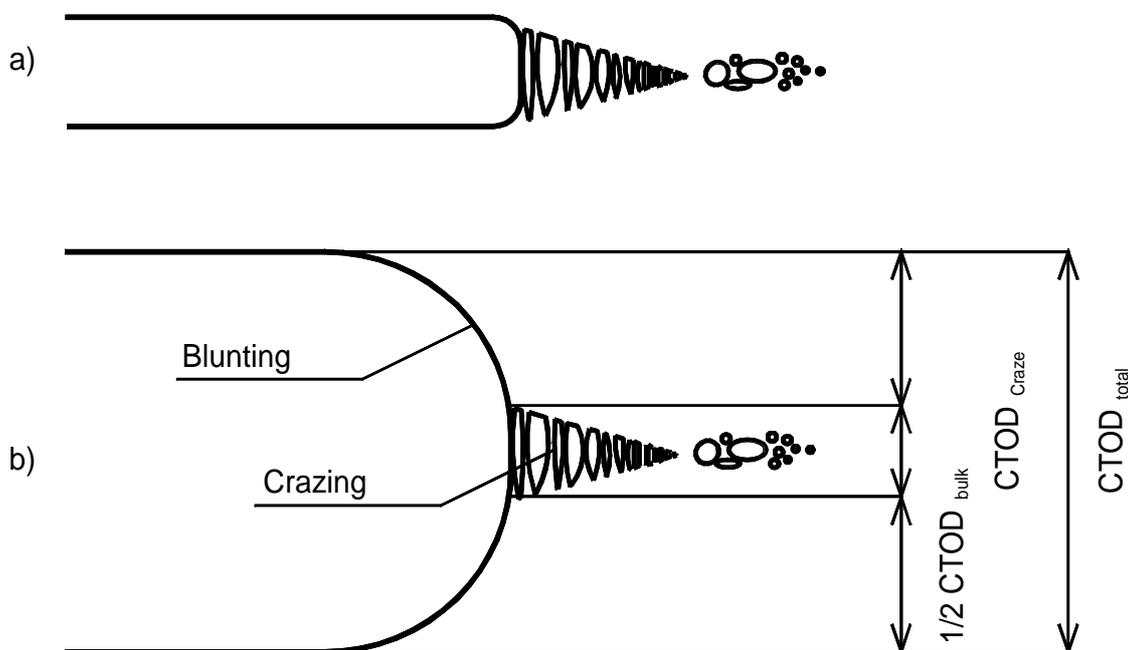


Bild 2.11: Rissspitzendeformationsprozesse beim Polyethylen hoher Dichte

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

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

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

Zone 1 – Gleitzone:

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

Zone 2 – Patchworkzone:

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

Zone 3 – Sprödbbruch:

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

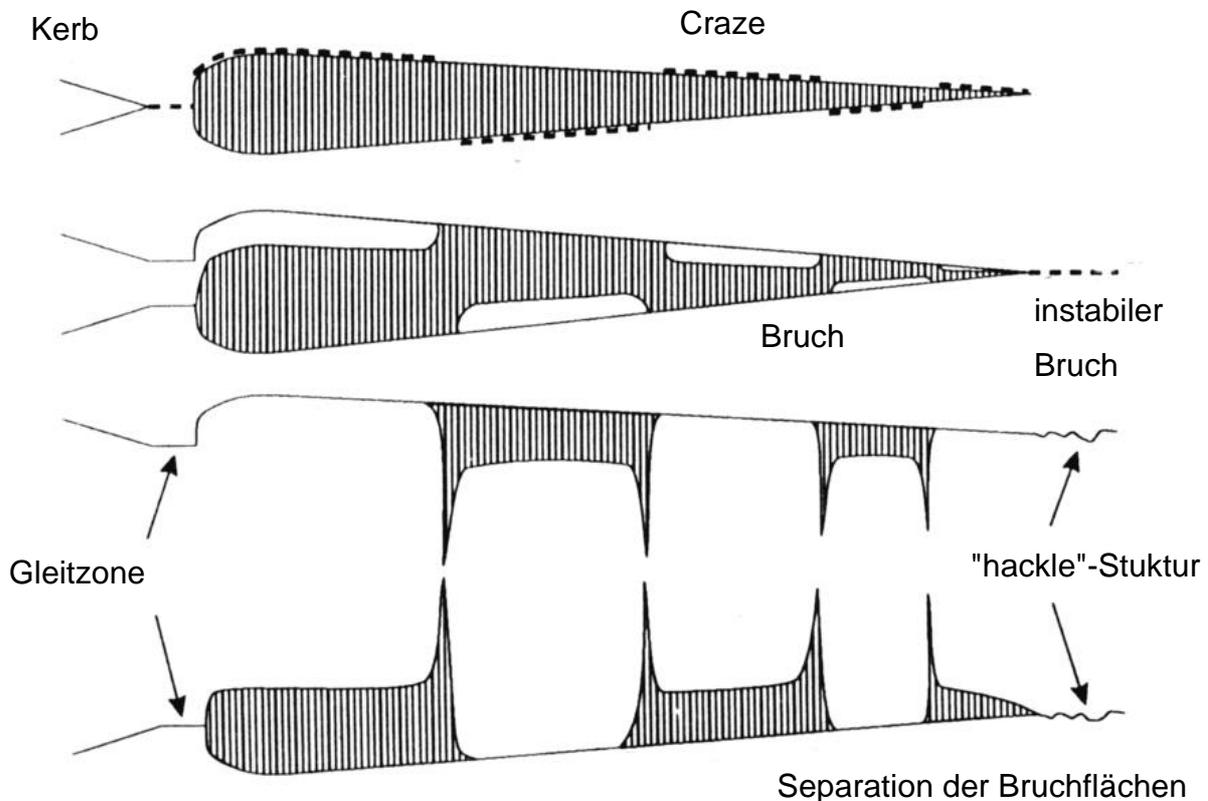


Bild 2.12: Schema zum Mechanismus des Ausbildens der Patchwork-Struktur auf PE-Bruchflächen [68] (----- = Risswachstumsebene)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3 Experimentelles

3.1 Grundcharakterisierung der untersuchten PE-HD-Werkstoffe und Prüfkörperherstellung

Für die bruchmechanischen Experimente wurden die Polyethylen-Werkstoffe hoher Dichte mit dem Ziel ausgewählt, einerseits eine gleiche mittlere Molmasse bei unterschiedlichen Dichten (d.h. unterschiedlicher Kristallinität) und andererseits bei annähernd gleicher Dichte eine unterschiedliche mittlere Molmasse zu realisieren. Diese Untersuchungen dienen als Grundlage für die Bestimmung einparametrischer Abhängigkeiten zur getrennten Aufklärung der Einflüsse von Molekulargewicht und Kristallinität auf das Zähigkeitsverhalten.

Die untersuchten PE-HD-Werkstoffe und ihre Eigenschaften sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die Werkstoffe mit der gleichen mittleren Molmasse von 220 kg/mol und einer unterschiedlichen Dichte von 934 bis 970 kg/m³ sind mit dem Buchstaben M und den beiden letzten Ziffern der Dichte bezeichnet. Mit dem Buchstaben D und der Angabe des Molekulargewichtes sind die Werkstoffe mit annähernd der gleichen Dichte von etwa 950 kg/m³ und einem unterschiedlichen Gewichtsmittel der mittleren Molmasse von 90 bis 550 kg/mol gekennzeichnet.

Tabelle 3.1: Charakteristische Kenngrößen und mechanische Kennwerte der untersuchten PE-HD-Werkstoffe

PE-HD	ρ [kg/m ³]	M_w [kg/mol]	SCB [Verzw./1000 C-Atome]	T_m [°C]	MFR [g/10 min]	E_t [MPa]	s_y [MPa]
M36	936	220	4-5	115	14	480 [◇]	20 [◇]
M48	948	220	1,8-2,3	115	16	1103	26
M60	960	220	1,5	120	17	1380	31
D90	952	90	2-2,5	122	16,2 [×]	1172	28
D350	942	350	-	117	0,5 [×]	850	22
D360	945	360	2,5-3,5	120	5,8	940	24
D500	955	500	-	123	2,0	1300	29
D550	954	550	0,8-1,3	124	1,3	1250	29

[×] MFR 5 kg/190° C , [◇] $v_T = 500$ mm/min , - keine Angaben

Dabei kann der Werkstoff PE-HD M48 zu der Reihe der PE-HD-D-Werkstoffe gezählt werden genauso wie zu den PE-HD-M-Werkstoffen, da dieser Werkstoff etwa die gleiche Dichte wie die PE-HD-D-Werkstoffe von etwa 950 kg/m^3 besitzt.

Die Angaben zu dem Gewichtsmittel M_w der mittleren Molmasse und die Anzahl der Kurzkettenverzweigungen pro 1000 C-Atome (*SCB*) sind Firmenangaben. Es liegen außer bei PE-HD D90 nach Firmenangaben bei allen Werkstoffen breite Molmassenverteilungen vor.

Die Granulate bzw. Grieße wurden nach der DIN 16770 (Verfahren B) zu Platten der Abmessungen $4 \text{ mm} \times 160 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ verpresst. Bei einer Presstemperatur von 180°C und einem Druck von 80 bar wurde das aufgeschmolzene Material 4 min verpresst und dann bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 15 K/min bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Nur PE-HD D90 ließ sich direkt aus dem Granulat verpressen. Die anderen Werkstoffe mussten aufgrund ihrer geringeren Schmelzindizes gegenüber dem leichtfließenden PE-HD D90, der als einziger Werkstoff eine enge Molmassenverteilung aufweist, vorgewalzt werden, um ein homogenes Aufschmelzen in der Presse und damit auch ein lunckerfreies Endgefüge zu garantieren. Bei einer Walztemperatur von 190°C bis 200°C und einer Drehzahl von 30 min^{-1} wurde das Granulat oder der Grieß 3 bis 4 min durch einen Walzspalt von 1 mm zu Walzfellen vorgewalzt. Es wurde je Walzablauf der Schmelzindex der Werkstoffe ermittelt, um Veränderungen durch zu lange mechanisch-thermische Beanspruchung beim Walzen zu erkennen. Wie der Tabelle A3 zu entnehmen ist, verringern sich die Schmelzindices nach dem Walzen nur geringfügig, so dass keine vorschädigende mechanisch-thermische Beanspruchung durch das Walzen vorliegt. PE-HD D350 und D500 wurden als gepresste Platten zur Verfügung gestellt.

Die Dichtemessungen wurde nach ISO 1183-A mit dem Auftriebsverfahren an jeweils 3 Probekörpern durchgeführt. Die DSC-Messungen erfolgten nach DIN 53765 bei einer Heizrate von 10 K/min und einer Einwaage von etwa 11 mg an einem DTA-Messgerät der Fa. Perkin Elmer DSC-2C. Als Schmelztemperatur T_m wurde die extrapolierte Peakanfangstemperatur (T_{SO}^E -Temperatur) des 2. Heizlaufes gewählt.

Der Schmelzindex *MFR* wurde nach ISO 1133 bei 190°C und einer Belastung von 21,6 kg für PE-HD M36, M48, M60, D360 und D550 nach dem Vorwalzen bestimmt. An den gepressten Platten erfolgte die Bestimmung des *MFR*-Wertes für PE-HD D90 bei 190°C und einer Belastung von 5 kg. Die *MFR*-Werte für PE-HD D350 und D500 wurden Datenblättern entnommen.

Die Bestimmung des *E*-Moduls E_t und der Streckgrenze s_y im statischen Zugversuch erfolgte nach ISO 527-1 bei einer Traversengeschwindigkeit v_T von 100 mm/min .

Um den Kristallinitätsbereich zu erweitern, wurden die oben aufgeführten PE-HD-Werkstoffe zusätzlich bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten v_{Ab} abgekühlt, wobei das sonstige Pressregime wie beschrieben beibehalten wurde. Es erfolgte einerseits eine Schnellabschreckung bei 55 K/min und andererseits eine langsame Abkühlung bei 1 K/min. Die abgeschreckten Werkstoffe werden im Folgenden mit PE-HD-K bezeichnet, während den langsam abgekühlten PE-HD-Werkstoffen der Buchstabe L zugefügt wird. In Tabelle 3.2 (S. 49) sind die so hergestellten Platten mit ihren gemessenen Dichten und Schmelztemperaturen aufgeführt. Für die Schmelztemperatur T_m wurde die T_{SO}^E -Temperatur des 1. Heizlaufes der DSC-Messung (siehe Bild A1) verwendet, da hier der Einfluss der Verarbeitung berücksichtigt werden sollte.

Aus den gepressten Platten wurden durch Sägen (3PB-Prüfkörper) und Fräsen (ISO-Zugstab) die Prüfkörper herausgearbeitet und die Kanten entgratet. Durch lichtmikroskopische Untersuchungen wurde ein homogenes Gefüge über der Plattendicke festgestellt. Nur PE-HD D90 weist im Mikrometerbereich des Plattenrandes geringfügige Gefügeänderungen (Sphärolithgröße) über der Plattendicke im Vergleich zu den anderen PE-HD-Werkstoffen auf.

3.1.1 Bestimmung der Kristallinität

Die Kristallinität stellt bei teilkristallinen Kunststoffen einen entscheidenden Parameter der übermolekularen Ebene der Struktur dar. Sie wird durch die vorliegende mittlere Molekülkettenlänge, die Kurz- und Langkettenverzweigungen und die Kristallisationsbedingungen wie Unterkühlung ΔT und Abkühlgeschwindigkeit bestimmt. Sie korreliert mit der Dichte der teilkristallinen Kunststoffe und kann durch Ermittlung des Kristallisationsgrades mittels verschiedener Analyseverfahren charakterisiert werden.

In Tabelle 3.2 sind die ermittelten Kristallisationsgrade für die PE-HD-Werkstoffe aufgeführt. Der Kristallisationsgrad, der sich aus der gemessenen Dichte über Gl. 6 berechnen lässt, ist mit \mathbf{a}_1 bezeichnet.

$$\mathbf{a}_1 = \frac{\varrho - \varrho_a}{\varrho_k - \varrho_a} \cdot \frac{\varrho_k}{\varrho} \cdot 100\% \quad (6)$$

mit: $\varrho_a = 855 \text{ kg/m}^3$ und $\varrho_k = 1000 \text{ kg/m}^3$ für PE [92]

\mathbf{a}_1 - Kristallisationsgrad aus der Dichte berechnet, ϱ - gemessene Dichte, ϱ_k - ideale Dichte der 100% kristallinen Phase, ϱ_a - ideale Dichte der amorphen Phase

Die Werte für die Kristallinität \mathbf{a}_1 , die mit Dichtemessungen ermittelt wurden, befinden sich im Bereich von 58,3 % bis 81,1 % Kristallinität. Der Kristallisationsgrad \mathbf{a}_2 wurde nach Gl. 7 aus

der Schmelzenthalpie ΔH_S ermittelt, die mittels DSC-Messungen bestimmt wurde. Er stellt wie a_1 eine integrale Kenngröße dar, da die Bestimmung an einer Kompaktprobe des Werkstoffes erfolgte. Durch die Messung nach einmaligem Schmelzen im 2. Heizlauf können Verarbeitungseinflüsse auf den Wert der Schmelzenthalpie ausgeschlossen werden. Der Wert ist jedoch, wie bei der Bestimmung der Dichte, stark von der Probekörperentnahme und den Referenzwerten für die 100 % kristalline Phase (ρ_K , ΔH_K) zur Berechnung der Kristallisationsgrade abhängig. Die Probekörper wurden aus der Mitte der gepressten Platten entnommen, die ein nahezu homogenes Gefüge über der Plattendicke und der Plattenfläche aufweisen. Bei der Bestimmung der Kristallinität der K- und L-Werkstoffe wurde die Schmelzenthalpie des 1. Heizlaufes verwendet, um die unterschiedlichen Verarbeitungsbedingungen zu berücksichtigen. Für die Betrachtung aller Werkstoffe, auch der normabgekühlten Werkstoffe (15 K/min), in Abhängigkeit von der Kristallinität a_2 wird in der Arbeit immer die Kristallinität verwendet, die aus dem 1. Heizlauf ermittelt wurde.

$$a_2 = \frac{\Delta H_S}{\Delta H_K} \cdot 100\% \quad (7)$$

mit: $\Delta H_K = 290 \text{ J/g}$ für PE [93]

Eine sehr exakte, lokale Bestimmung des Kristallisationsgrades ist mit Röntgenweitwinkelstreuungsmessungen möglich. Aus den Interferenzpeakflächen im $I-\theta$ -Diagramm der kristallinen Phase im Verhältnis zu der Interferenzfläche des amorphen breiten Spektrums wird die Kristallinität a_3 des Kunststoffes nach Gl. 8 [94] bestimmt.

$$a_3 = \frac{F_{kr}}{F_{kr} + 1,235 \cdot F_{am}} \cdot 100\% \quad (8)$$

Es muss beachtet werden, dass in diesem Wert des Kristallisationsgrades Orientierungszustände und Gitterverzerrungen des Kunststoffes enthalten sind. Der ermittelte Kristallisationsgrad a_3 liegt aus diesem Grund bei höheren Werten als die anderen Kristallisationsgrade. Die Kristallinitäten a_1 bis a_3 steigen, wie zu erwarten, mit zunehmender Dichte für die PE-HD-M-Werkstoffe und für die PE-HD-D-Werkstoffe (siehe Bild A2 u. Bild A3) an. Bei den PE-HD-M-Werkstoffen nehmen mit ansteigender Dichte die Unterschiede zwischen den ermittelten Kristallinitäten a_2 und a_3 ab (Bild A2). Der Anstieg der Kristallinität mit zunehmender Dichte ist bei den PE-HD-D-Werkstoffen geringer als bei den PE-HD-M-Werkstoffen und der Unterschied zwischen den ermittelten Kristallinitäten a_2 und a_3 bleibt über dem untersuchten Dichtebereich konstant (Bild A3).

Tabelle 3.2: Kristallisationsgrade für die PE-HD-Werkstoffe mit unterschiedlichen Analyseverfahren bestimmt

PE-HD	v_{Ab} [K/min]	T_m [° C] <i>1. Heizlauf</i>	ρ [kg/m ³]	a_1 [%]	α_2 [%] <i>1. Heizlauf</i>	α_2 [%] <i>2. Heizlauf</i>	α_3 [%]	
Methode	-	DSC	Dichte	Dichte	DSC	DSC	Röntgen	
<i>PE-HD-M-Werkstoffe</i>	M36K	55	119	934	58,3	53,3	-	61,0
	M36	15	115	936	59,7	54,6	55,8	65,1
	M48K	55	123	947	66,7	64,7	-	76,8
	M48	15	115	948	67,8	64,0	64,8	74,7
	M48L	1	126	954	71,8	71,4	-	76,1
	M60K	55	128	954	71,3	69,8	-	72,5
	M60	15	120	960	76,0	75,1	72,9	79,4
	M60L	1	129	970	81,1	85,4	-	82,4
<i>PE-HD-D-Werkstoffe</i>	D90	15	122	952	70,2	68,7	67,9	75,7
	D350	15	117	942	63,4	64,6	66,5	70,8
	D360K	55	123	940	62,6	60,8	-	73,2
	D360	15	120	945	65,3	60,6	60,1	73,3
	D500	15	123	955	72,3	72,0	74,3	76,8
	D550K	55	127	949	68,2	66,9	-	67,3
	D550	15	124	954	71,6	65,7	68,0	78,0

- Messung nicht relevant, da nur Abkühlgeschwindigkeit variiert

Deutlich wird auch anhand von Tabelle 3.2, dass ein Abschrecken bei 55 K/min Abkühlgeschwindigkeit für a_1 und a_3 zu niedrigeren Kristallinitätswerten führt, während die langsam abgekühlten Werkstoffe ($v_{Ab} = 1$ K/min) eine höhere Kristallinität als die Grundwerkstoffe aufweisen. Für a_2 läßt sich dies nur für die L-Werkstoffe bestätigen, währenddessen die K-Werkstoffe nur bedingt kleinere (M36K, M60K), jedoch auch gleiche (M48K, D360K) oder sogar höhere (D550K) Kristallinitätswerte als die normabgekühlten Werkstoffe im 1. Heizlauf aufweisen.

3.1.2 Charakterisierung der Morphologie

Zur Charakterisierung der übermolekularen Struktur wurden verschiedene experimentelle Untersuchungsmethoden wie Lichtmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenkleinwinkelstreuung genutzt, um Aussagen zu Sphärolithausbildung, Lamellenanordnung, Lamellendicke und Dicke der amorphen Bereiche treffen zu können.

Durch lichtmikroskopische Untersuchungen an Dünnschnitten von 3 μm bis 5 μm Dicke konnte an den PE-HD-Werkstoffen eine entartete Sphärolithausbildung mit Sphärolithdurchmessern in vier Klassen $< 3 \mu\text{m}$, $< 5 \mu\text{m}$, 5-10 μm und 10-15 μm festgestellt werden. Eine entartete Sphärolithstruktur zeichnet sich durch nicht vollständig ausgebildete Sphärolithe aus. Bei der Kristallisation lagen also viele Keime vor, die sich beim Kristallwachstum gegenseitig behinderten. Die niedrigen Sphärolithgrößen sind für Polyethylen hoher Dichte durchaus typisch. In Bild 3.1 ist mit steigendem Molekulargewicht je ein Werkstoff als Vertreter der vier Klassen dargestellt. PE-HD D90 weist aufgrund seines niedrigeren Molekulargewichtes von 90 kg/mol als einziger Werkstoff eine mittlere Sphärolithgröße von 10-15 μm auf. In die Klasse von 5-10 μm sind PE-HD D360, D350 und M60 einzuordnen, während PE-HD M36, M48 und D500 einen mittleren Sphärolithdurchmesser von $< 5 \mu\text{m}$ besitzen. Der Klasse $< 3 \mu\text{m}$ ist nur PE-HD D550 mit einem höheren Molekulargewicht von 550 kg/mol zuzuordnen. Die mittlere Sphärolithgröße nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht M_w ab. In Betrachtung der Kristallinitätsabhängigkeit läßt sich feststellen, dass PE-HD M36 und M48 etwa die gleiche Sphärolithausbildung besitzen und nur PE-HD M60, mit der höheren Kristallinität der drei M-Werkstoffe, geringfügig größere mittlere Sphärolithdurchmesser aufweist.

Die Lamellenanordnung der untersuchten PE-HD-Werkstoffe besitzt eine sphärolithische bis regellose Anordnung, wie durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen festgestellt werden konnte, wobei auch hier bei kleineren Vergrößerungen kaum gut ausgebildete Sphärolithe und nur sehr kleine Sphärolithe $< 10 \mu\text{m}$ gefunden werden konnten. Es kann daraus geschlussfolgert werden, dass sich die durch die Pressbedingungen erzeugte Morphologie im Übergangsbereich von sphärolithischer Anordnung zu regelloser Lamellenanordnung befindet, was mit den Aussagen zur Molekulargewichtsabhängigkeit und zum Einfluss des Verzweigungsgrades in [10] korreliert. Es konnte mittels dieser TEM-Untersuchungen eine konkrete quantitative Aussage zur kristallinen Phase der teilkristallinen Werkstoffe erfolgen. So wurde aus den TEM-Aufnahmen mittels einer Bildverarbeitungssoftware „AnalysisPro“ die Lamellendicke L_{cTEM} und deren Verteilung bestimmt (Tab. 3.3).

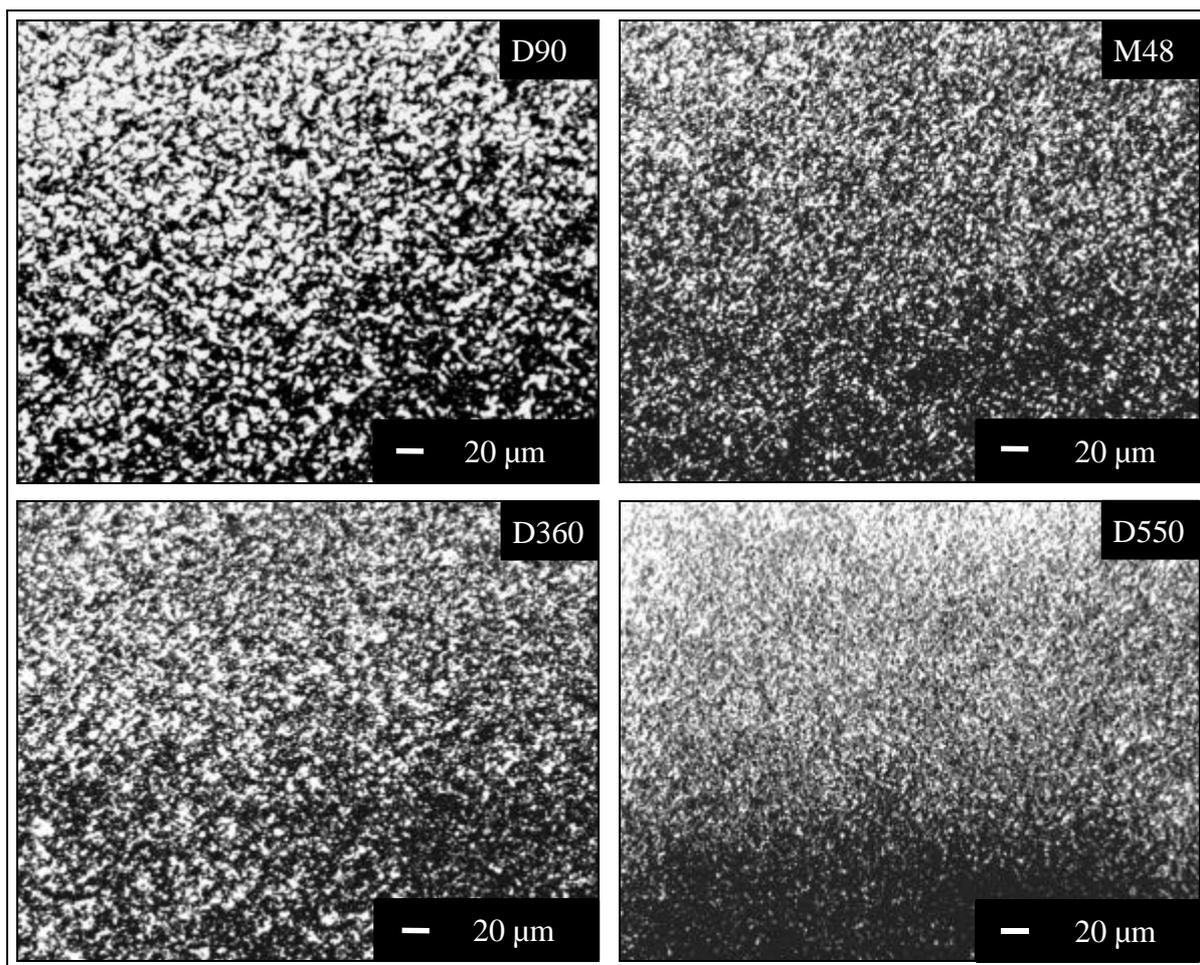


Bild 3.1: Sphärolithausbildung in den PE-HD-Werkstoffen

Die TEM-Aufnahmen der untersuchten PE-HD-Werkstoffe sind im Anhang dargestellt (siehe Bild A4-A13). In Abhängigkeit von der Kristallinität zeigt sich unabhängig vom Molekulargewicht ein sprunghafter Anstieg der Lamellendicke bei etwa 70 % Kristallinität (Tabelle 3.3 und Bild 3.4).

Die Lamellendicke wird nicht vom Molekulargewicht beeinflusst. Zwischen den mittleren und höheren Molekulargewichten konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Lamellendicken festgestellt werden. Sie besitzen eine mittlere Lamellendicke L_{cTEM} von etwa 9,0 nm.

Bei der Lamellenlänge wird anhand der TEM-Aufnahmen im Anhang der Einfluss des Verzweigungsgrades deutlich, wonach der PE-HD-Werkstoff mit den meisten Kurzkettenverzweigungen (4 bis 5 pro 1000 C-Atome PE-HD M36) eine geringere Lamellenlänge aufweist.

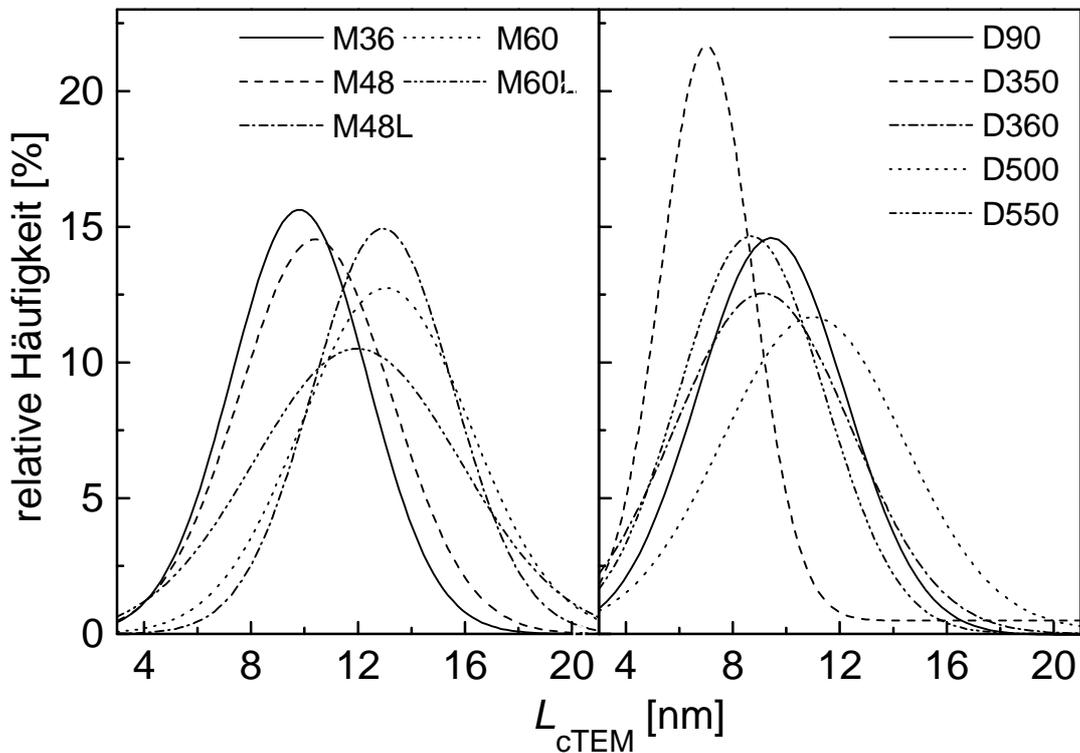
Die Standardabweichungen S der gemessenen mittleren Lamellendicken unterscheiden sich nicht wesentlich (siehe Tabelle 3.3). Bei der Betrachtung der Gauss-Verteilung der gemessenen Lamellendicken (Bild 3.2), bei 300 vermessenen Lamellendicken pro Werkstoff, ergibt sich eine breitere Verteilung bei höheren Kristallinitäten.

Tabelle 3.3: Gemessene Lamellendicke der PE-HD-Werkstoffe

PE-HD	ρ [kg/m ³]	L_{cTEM} [nm]	S [nm]
M36K	934	-	-
M36	936	9,6	2,5
M48K	947	-	-
M48	948	10,1	2,5
M48L	954	12,6	2,1
M60K	954	-	-
M60	960	12,7	3,1
M60L	970	12,0	3,1
D90	952	9,2	2,6
D350	942	7,0	2,1
D360K	940	-	-
D360	945	9,0	2,9
D500	955	11,7	3,1
D550K	949	-	-
D550	954	8,7	2,8

- keine Messungen

Eine Erhöhung der Kristallinität von 75 % auf 85 % bringt keine Erhöhung der Lamellendicke L_{cTEM} mit sich.

Bild 3.2: Gauss-Verteilungen der Lamellendicken L_{cTEM}

Die gemessene Lamellendicke L_{cTEM} steigt mit zunehmender Dichte der PE-HD-Werkstoffe an, wie in Bild 3.3 dargestellt ist.

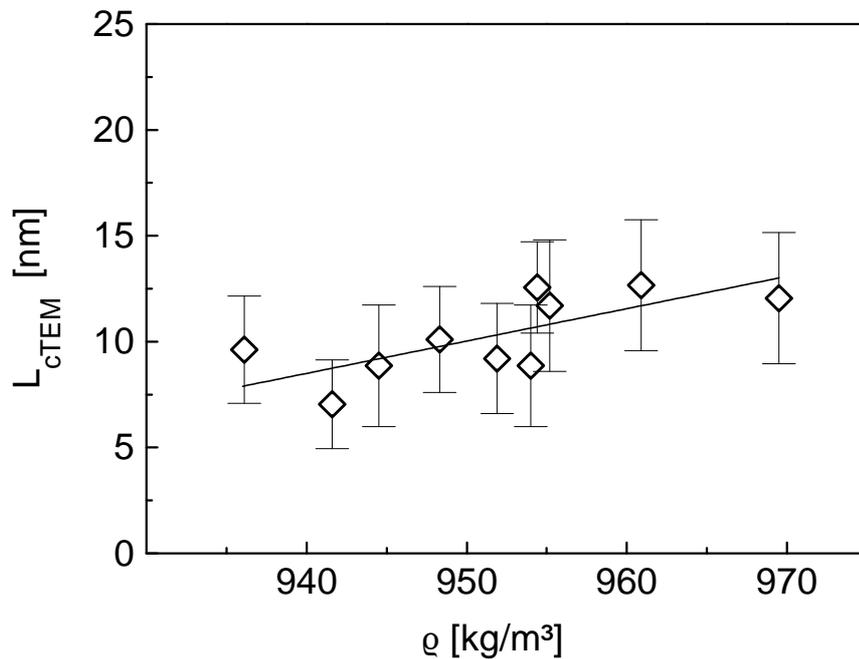


Bild 3.3: Lamellendicke der PE-HD-Werkstoffe in Abhängigkeit von der Dichte

In Abhängigkeit von der Kristallinität zeigen sich zwei Plateaus bei einem Kristallisationsgrad bis etwa 70 % mit einer Lamellendicke von etwa 9 nm und ab 70 % mit einer Lamellendicke von etwa 12 nm, wie in Bild 3.4 ersichtlich wird.

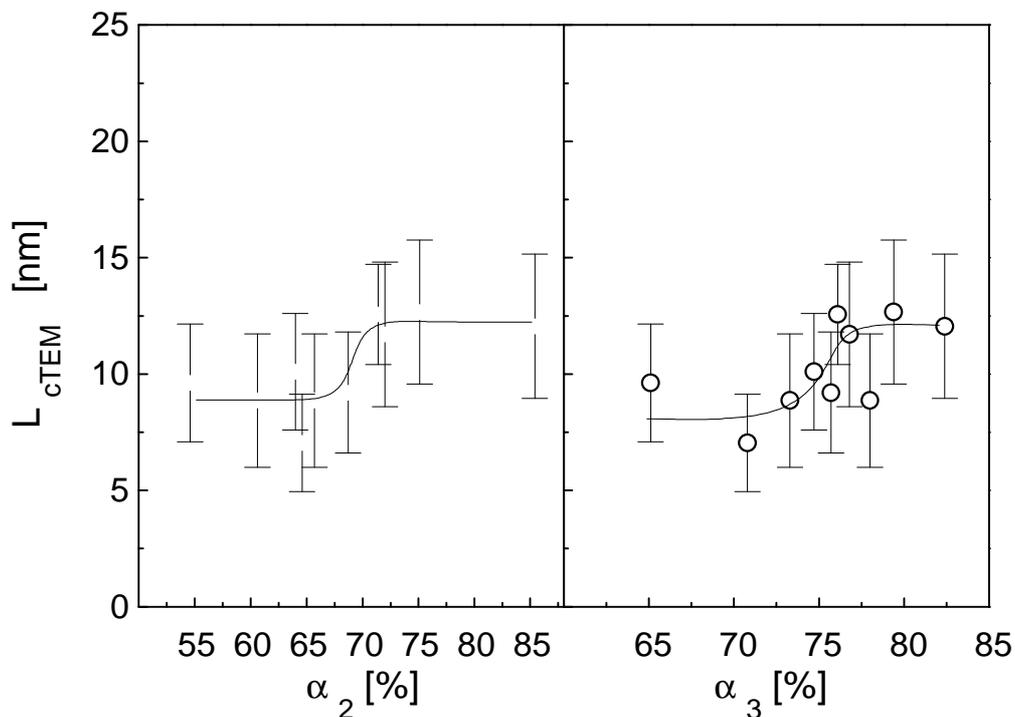


Bild 3.4: Lamellendicke L_{cTEM} der PE-HD-Werkstoffe in Abhängigkeit von den Kristallinitäten α_2 und α_3

Einen weiteren experimentell ermittelten Strukturparameter im Nanometerbereich stellt die durch Röntgenkleinwinkelstreuungsmessungen bestimmte Langperiode L_{Pexp} dar, die in Tabelle 3.4 für die PE-HD-Werkstoffe aufgeführt ist.

Tabelle 3.4: Langperioden L_{Pexp} für die PE-HD-Werkstoffe

PE-HD	ρ [kg/m ³]	L_{Pexp} [nm]
M36K	934	-
M36	936	20,0
M48K	947	22,0
M48	948	23,5
M48L	954	28,5
M60K	954	24,5
M60	960	29,5
M60L	970	35,0
D90	952	23,0
D360K	940	-
D360	945	22,5
D550K	949	-
D550	954	28,5

- keine Messungen

Die Langperiode L_{Pexp} zeigt einen deutlichen Anstieg mit steigender Kristallinität auf (Bild A14). Mit Röntgenweitwinkelstreuungsuntersuchungen konnte festgestellt werden, dass die PE-HD-Platten keine Textur aufweisen. Es stellt sich nur die für das Pressen übliche planare Textur ein, bei der die Netzebenenormale der (110)-Ebene des orthorhombischen Gitters des Polyethylens senkrecht zur Plattenebene steht. Durch den beidseitigen Druck der Pressplatten liegt also die (110)-Ebene parallel zur Plattenebene.

3.1.3 Ermittlung von strukturellen Größen im Nanometerbereich

Zur quantitativen Strukturcharakterisierung wurden des Weiteren Berechnungen der Lamellendicke aus den mit DSC bestimmten T_{SO}^{E} -Schmelztemperaturen (siehe Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2), der Langperioden und der Dicke der amorphen Bereiche sowie der Anzahl an Tie-Molekülen der PE-HD-Werkstoffe herangezogen.

L_{theo} ist der nach Gl. 9 (aus [95]) aus der T_{SO}^{E} -Schmelztemperatur berechnete Wert für die Lamellendicke. Mit Hilfe der Kristallinitäten a_2 , die mit DSC-Messungen ermittelt wurden,

konnten die Dicke der amorphen Bereiche L_{atheo} und die Langperiode L_{Ptheo} in Anlehnung an Gl. 10 und Gl. 11 berechnet werden.

$$L_{\text{ctheo}} = \frac{2 \cdot s_e}{\Delta H_K^\infty \cdot \rho_K} \cdot \frac{T_m^0}{T_m^0 - T_m} \quad (9)$$

mit $s_e = 91,73 \text{ erg/cm}^2$

$$\Delta H_K^\infty = 70 \text{ cal/g}$$

$$T_m^0 = 414 \text{ K}$$

$$\rho_K = 1,0 \text{ g/cm}^3$$

L_{ctheo} - Lamellendicke, s_e - spezifische Grenzflächenenergie der longitudinalen Grenzschicht, ρ_K - Dichte der kristallinen Phase am Schmelzpunkt, T_m - Schmelztemperatur eines Kristalls mit endlicher Dicke,

ΔH_K^∞ - Schmelzenthalpie des unendlich ausgedehnten Kristalls, T_m^0 - Gleichgewichtsschmelztemperatur

Eine analoge Vorgehensweise wie mit den Ergebnissen der DSC-Untersuchungen (Lamellendicke L_{ctheo} und Kristallisationsgrad a_2) ermöglicht die Berechnung der Langperiode L_{PTeM} und der Dicke der amorphen Bereiche L_{aTeM} aus den an TEM-Aufnahmen vermessenen Lamellendicken L_{cTeM} (aus Tabelle 3.3) und dem Kristallisationsgrad a_2 (aus Tabelle 3.2) sowie die Berechnung der Lamellendicke L_c und der Dicke der amorphen Bereiche L_a aus den röntgenografisch bestimmten Langperioden L_{Pexp} (aus Tabelle 3.4) und dem Kristallisationsgrad a_3 (aus Tabelle 3.2) nach Gl. 10 und 11.

$$L_c = \frac{L_P \cdot a}{100} \quad (10)$$

$$\text{wobei } L_P = L_c + L_a \quad (11)$$

So wurden quantitative Aussagen zu den strukturellen Größen im Nanometerbereich wie Lamellendicke und Dicke der amorphen Bereiche möglich, die je nach Methode auf unterschiedlicher Basis ermittelt wurden.

Die röntgenografisch ermittelte Lamellendicke L_c ist bis auf einen PE-Werkstoff bei einer Kristallinität a_2 von etwa 70 % größer als die Lamellendicken L_{ctheo} und L_{cTeM} . Ebenso verhält es sich für die Langperiode, wobei jedoch im Gegensatz dazu die kalt abgeschreckten PE-HD-K-Werkstoffe größere berechnete Langperioden L_{Ptheo} gegenüber den ermittelten Langperioden L_{Pexp} aufweisen.

Eine andere Abstufung ergibt sich für die Dicke der amorphen Bereiche. Die Dicken der amorphen Bereiche L_{atheo} weisen größere Werte gegenüber den Dicken der amorphen Bereiche L_a und L_{aTeM} auf. Für zwei PE-Werkstoffe bei einer Kristallinität a_2 um die 70 % sind die Dicken der

amorphen Bereiche L_{atheo} kleiner als die Dicken der amorphen Bereiche L_a .

Die aus den mittels DSC bzw. röntgenografisch ermittelten Messgrößen berechneten Strukturparameter zeigen in Abhängigkeit von Kristallinität und Molekulargewicht das gleiche prinzipielle Verhalten (Bild 3.5 und Bild 3.6).

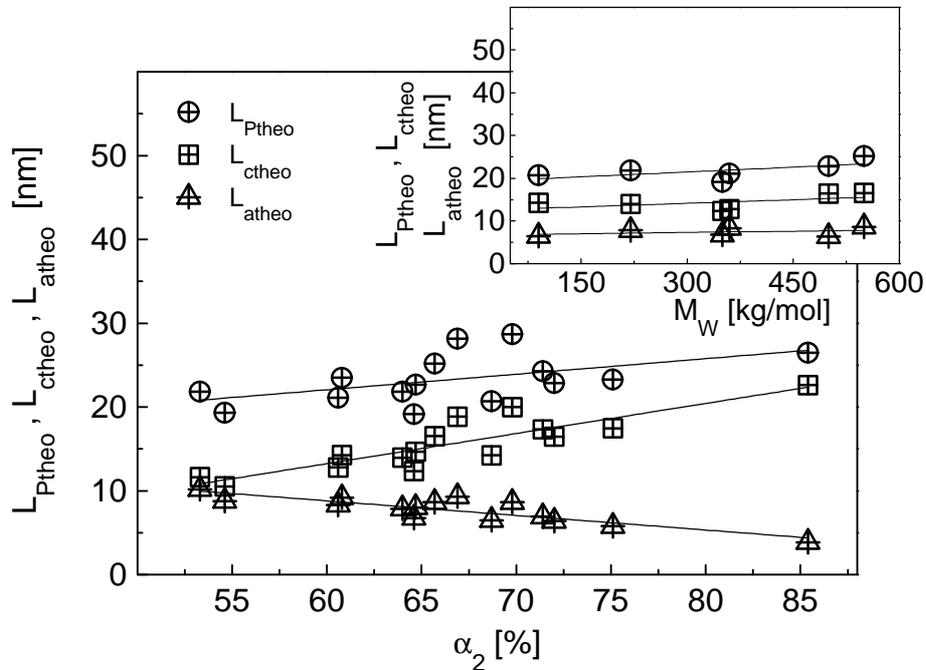


Bild 3.5: Bestimmte Strukturparameter L_{Ptheo} , L_{ctheo} , L_{atheo} in Abhängigkeit von Molekulargewicht und Kristallinität

Sowohl die Lamellendicken L_{ctheo} , L_c als auch die Langperioden L_{Ptheo} , L_{Pexp} werden mit zunehmender Kristallinität größer, während sie in Abhängigkeit vom Molekulargewicht nur geringfügig ansteigen. Eine Steigerung auf 85 % Kristallinität führt zur deutlichen Vergrößerung der bestimmten Lamellendicken L_{ctheo} und L_c im Vergleich zu der aus den TEM-Aufnahmen ermittelten Lamellendicke L_{cTEM} . Dies wird mit der konkreten Messung des Lamellenkernbereiches an den TEM-Aufnahmen begründet, während bei der röntgenografischen und thermografischen Bestimmung der Lamellenabmessungen die Lamellenkernrandbereiche miteinbezogen werden.

Die Dicken der amorphen Zwischenschicht L_{atheo} , L_a und L_{aTEM} nehmen dagegen mit zunehmender Kristallinität ab und weisen keine Abhängigkeit vom Molekulargewicht auf, wie aus den Bildern 3.5, 3.6 und 3.7 ersichtlich wird.

Die aus TEM-Aufnahmen ermittelte Langperiode L_{PTEM} bleibt mit zunehmender Kristallinität und zunehmendem Molekulargewicht konstant (Bild 3.7), während die Dicke der amorphen Bereiche L_{aTEM} mit steigender Kristallinität geringfügig abnimmt und die Lamellendicke L_{cTEM} mit

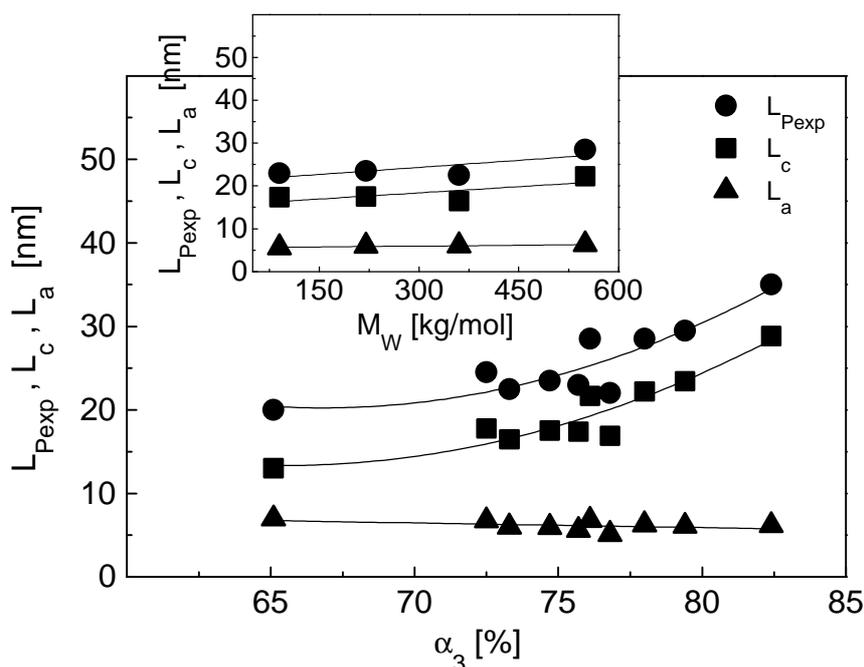


Bild 3.6: Röntgenografisch bestimmte Strukturparameter L_{Pexp} , L_c , L_a in Abhängigkeit von Molekulargewicht und Kristallinität

zunehmender Kristallinität sprunghaft von 9 auf 12 nm ansteigt. Die bestimmten Strukturparameter L_{PTEM} , L_{cTEM} , L_{aTEM} bleiben mit zunehmendem Molekulargewicht ebenfalls konstant (Bild 3.7).

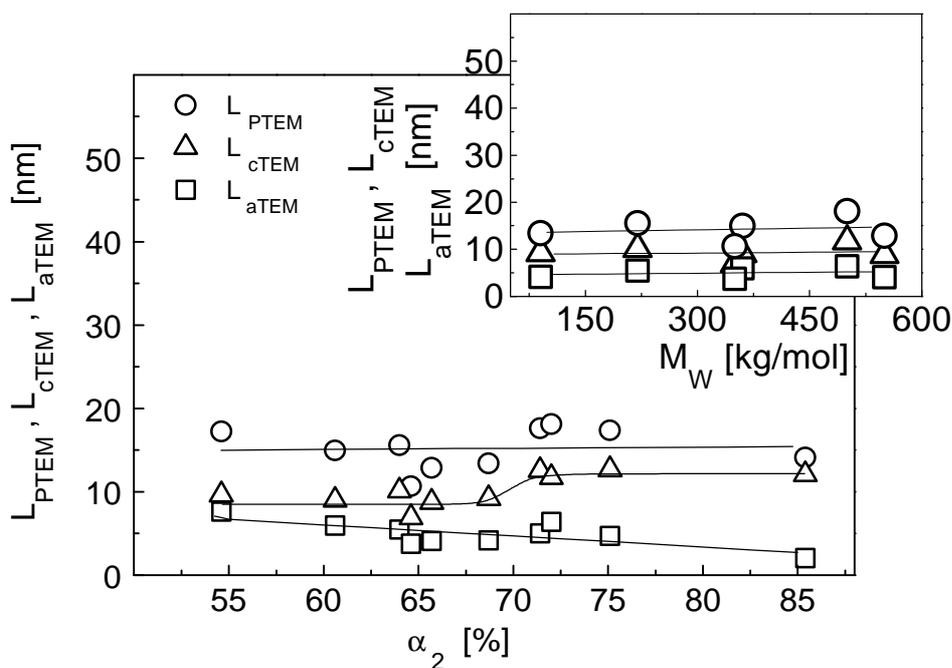


Bild 3.7: Bestimmte Strukturparameter L_{PTEM} , L_{cTEM} , L_{aTEM} in Abhängigkeit von Molekulargewicht und Kristallinität

Zusammenfassend kann zu den berechneten Strukturgrößen im Nanometerbereich gesagt werden, dass sie vom Molekulargewicht nicht beeinflusst werden, während die Lamellendicke und die Langperiode mit zunehmender Kristallinität deutlich ansteigen und die Dicke der amorphen Bereiche geringfügig absinkt.

Der Unterschied der einerseits nach röntgenografischen und thermografischen Bestimmungsmethoden ermittelten Lamellendicken zu der andererseits an TEM-Aufnahmen bestimmten Lamellendicke veranschaulicht eine Zunahme der Zwischenschicht im Lamellenkernrandgebiet mit steigender Kristallinität.

3.1.4 Berechnung der Tie-Molekül-Dichte

Das mechanische Verhalten von Polyethylen steht nach [96] in Zusammenhang mit der Anzahl der Verbindungsmoleküle zwischen zwei benachbarten kristallinen Phasen. Diese Verbindungsmoleküle werden auch Tie-Moleküle genannt.

Zur Bestimmung der Tie-Molekül-Fraktion können verschiedene Methoden wie Transmissions-elektronenmikroskopie, Neutronenstreuung und Nuklear-Magnetische Resonanz-Spektroskopie verwendet werden. Diese Untersuchungsmethoden sind jedoch zum Teil recht aufwendig und nicht alle für kompakte Kunststoff-Probekörper geeignet. Eine weitere Möglichkeit der Bestimmung einer Tie-Molekül-Dichte f_T ist die Kalkulation aus der Sprödbrech-Zugfestigkeit über ein Modell von Brown und Ward [36]. Die Empfindlichkeit dieser Methode wird durch die schwierige Unterscheidbarkeit von Werkstoffen mit relativ geringen Differenzen in der Tie-Molekül-Dichte begrenzt [42] und ist bei Polyethylen an die Messung der Zugfestigkeit bei sehr tiefen Temperaturen ($T < -110^\circ \text{C}$) gebunden.

Aus diesen Gründen wurden in der Literatur verschiedene Ansätze zur Berechnung der Tie-Molekül-Fraktion entwickelt. Sie beruhen alle auf einem Modell von Huang und Brown [5] bei dem die Kettendimensionen des Polymers genutzt werden, um die Anzahl der Tie-Moleküle zu ermitteln, die pro Kette gebildet werden können. Nach dieser Theorie ist die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen P gegeben durch Gl. 12.

$$P = \frac{1}{3} \cdot \frac{L_T \int_0^\infty r^2 \cdot e^{-b^2 r^2} dr}{\int_0^\infty r^2 \cdot e^{-b^2 r^2} dr} \quad (12)$$

Die Basis dieses Modells stellt Flory's Knäuelmodell dar, wonach die Wahrscheinlichkeit $p(r)$ für das Auftreten eines Kettenendenabstandes r in einer frei gegliederten Kette in der Schmelze

nach Gl. 13 definiert wird:

$$\text{mit } p(r) = d \cdot r^2 \cdot e^{-b^2 r^2} \quad (13)$$

$$\text{wobei } d = \frac{4 \cdot b^3}{\sqrt{\rho}} \quad (14)$$

$$\text{und } b^2 = \frac{3/2}{\bar{r}^2} \quad (15)$$

Der mittlere quadratische Kettenabstand \bar{r}^2 einer frei gegliederten Kette ist in Analogie mit der Brown'schen Bewegungsstatistik proportional dem Produkt aus Quadrat der Kettenlänge l und der Anzahl der Kettenglieder x (Gl. 16).

$$\bar{r}^2 = C \cdot x \cdot l^2 \quad (16)$$

Für Polyethylen beträgt die Bindungslänge l gleich 0,153 nm und die Konstante C hat den Wert 6,8 [97].

Bei den Tie-Molekülen unterscheidet man die Anzahl der Tie-Moleküle T_1 , wobei ein Molekül zwei benachbarte Lamellenblöcke über die amorphe Phase hinweg verbindet, und die Anzahl der Tie-Moleküle T_2 , wobei zwei Moleküle zweier benachbarter Lamellenblöcke eine feste Verschlaufung bilden und so als Tie-Molekül agieren. Die Ansätze zur Kalkulation der Anzahl der Tie-Moleküle unterscheiden sich in den Integrationsgrenzen speziell in der Definition der Mindestkettenlänge zur Bildung eines Tie-Moleküls L_T , ob T_1 oder T_2 und ob eine Wahrscheinlichkeit oder eine Tie-Molekül-Dichte bzw. -Fraktion berechnet wird.

Die Grundannahme für die Tie-Molekül-Kalkulation beruht dabei auf der Aussage, dass sich ein Tie-Molekül dann bilden kann, wenn der Kettenendenabstand eines Moleküls in der Schmelze gleich oder größer dem Abstand zwischen benachbarten Lamellenkristallen ist. Die berechnete absolute Anzahl von Tie-Molekülen ist von dem gewählten kritischen Abstand L_T abhängig. Die Anzahl der Tie-Moleküle nimmt aus diesem Grund mit steigender Langperiode ab und soll hier als qualitativer Vergleich der einzelnen Werkstoffe in Bezug auf ihr Potential, Tie-Moleküle bilden zu können, dienen.

- *Berechnung der Wahrscheinlichkeiten zur Bildung von Tie-Molekülen pro Molekülkette P_1 und P_2*

Nach Huang und Brown [5] wird die Wahrscheinlichkeit zum Auftreten von Tie-Molekülen P_1 nach Gl. 12 bestimmt, wobei für L_T die Gl. 17 gilt.

Zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeit P_2 wurde ebenfalls Gl. 12 verwendet, jedoch nach Hedenqvist [98] für L_T die zweifache Langperiode $2 \cdot L_{\text{Pexp}}$ eingesetzt.

$$L_T = 2 \cdot L_C + L_a \quad (17)$$

Die Wahrscheinlichkeiten P_1 und P_2 charakterisieren dabei die Anzahl der Tie-Moleküle T_1 , die pro Kette gebildet werden können.

- *Berechnung der Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen für ein Polymer mit Molekulargewichtsverteilung \bar{P}*

Die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen für ein Polymer mit Molekulargewichtsverteilung \bar{P} wird nach Gl. 18 bestimmt [14].

$$\bar{P} = \frac{\int_0^{\infty} n \cdot P dM}{\int_0^{\infty} n dM} \quad (18)$$

P - Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen eines monodispersen Polymers mit der Molekülmasse M , n - Anzahl der Molekülfractionen mit Molekulargewicht M und $M + dM$

Huang und Brown [5] zeigten, dass die Berechnung der Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen P mit dem Gewichtsmittel der Molmasse und dem Mittelwert der Langperiode die gleichen Ergebnisse wie die Nutzung der Molekulargewichtsverteilung und der Langperiodenverteilung liefern.

- *Berechnung der Tie-Molekül-Dichten $T_1(M)$, $T_2(M)$ und $T(M_2)$*

Eine Kalkulation der Tie-Molekül-Dichte nehmen Yeh und Runt [42] und auch Strebel [59] vor, wobei sie zusätzlich die Aufspaltung in $T_1(M)$ und $T_2(M)$ durchführen.

Yeh und Runt stellen in [42] fest, dass der Schwerpunktsabstand R_{gr} eines Polymerknäuels in der Schmelze mehr als zweimal so groß wie die Langperiode L_P ($R_{gr} \geq 2 \cdot L_P$) sein muss, damit sich ein Tie-Molekül bilden kann. Aus dieser Bedingung und aus Gl. 19 folgt, dass für die Bildung eines Tie-Moleküls der Kettenendenabstand eines Polymerknäuels $r = 2,45 \cdot L_P$ betragen muss (unterer Grenzwert).

$$R_{gr} = \frac{r}{\sqrt{6}} \quad (19)$$

Auf der Grundlage dieser Festlegung kann die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Tie-Molekülen über die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Kettenendenabstandes $r \geq 2,45 \cdot L_P$ in einer Polymerkette beschrieben werden. Des Weiteren wird wie in Gl. 12, der Faktor $1/3$ eingeführt, der berücksichtigt, dass die zwei anderen Dimensionen (Lamellenlänge und Lamellenbreite) der Lamellenstruktur größer als die Langperiode sind, sowie eine Funktion $I(r, L_P)$, die der

Erhöhung der Wahrscheinlichkeit der Bildung von Tie-Molekülen mit steigendem Schwerpunktsabstand R_{gr} Rechnung trägt, in die Berechnung einbezogen. Wenn bei den durchgeführten Berechnungen der Wert von $I(\bar{r}^2, L_P) < 1$ war, wurde $I(r, L_P)$ nicht in der Gleichung berücksichtigt, d.h. gleich eins gesetzt.

So kann die Tie-Molekül-Dichte $T_1(M)$ in einem monodispersen Polymer mit der Molekülmasse M nach [42] durch Gl. 20 berechnet werden.

$$T_1(M) = \frac{1}{3} \cdot \int_{2,45 \cdot L_P}^{\infty} d \cdot I(r, L_P) \cdot r^2 \cdot e^{-b^2 r^2} dr \quad (20)$$

$$\text{wobei } I(r, L_P) = g\left(\frac{r}{1,22 \cdot L_P} - 1\right) \quad (21)$$

Der zweite Typ von Tie-Molekülen, die verschlauften Tie-Moleküle $T_2(M)$, beeinflusst wie die konventionellen Tie-Moleküle $T_1(M)$ die mechanischen Eigenschaften des Polymers über die Verbindung der Lamellen untereinander. Verschlaufte Moleküle, die als Tie-Moleküle wirken, können auch gebildet werden, wenn der Trägheitsradius der Polymerkette fast gleich der Größe der Langperiode ist. Der kleinste Kettenendenabstand r für die Bildung von verschlauften Tie-Molekülen beträgt $r = 1,22 \cdot L_P$. Die Anzahl der Verschlaufungen pro Kette N nach der Kristallisation muss hierbei mit einbezogen werden und kann nach [42] näherungsweise über das Verhältnis des hydrodynamischen Volumens einer Polymerkette V_M mit der Molekülmasse M zu dem hydrodynamischen Volumen einer Polymerkette V_{Mc} mit kritischer Molekülmasse M_c (siehe Gl. 22) bestimmt werden. Die Tie-Molekül-Dichte der als Verschlaufungen auftretenden Tie-Moleküle $T_2(M)$ wird so nach [42] über Gl. 22 beschrieben.

$$T_2(M) = \int_{1,22 \cdot L_P}^{\infty} d \cdot N \cdot r^2 \cdot e^{-b^2 r^2} dr \quad (22)$$

$$\text{wobei } N = g\left(\frac{V_M}{V_{Mc}}\right) = g\left(\frac{M}{M_c}\right) \quad \text{mit } M_c(\text{von PE})=3,8 \text{ kg/mol} \quad (23)$$

Strebel führt in [59] aus, dass die Betrachtung beider Arten von Tie-Molekülen sinnvoll ist und ihr Einfluss abgewägt werden sollte. Er definiert ebenfalls für die verschlauften Tie-Moleküle ein umfassendes Integral in Gl. 24, in dem der Winkel \mathbf{q} zwischen der Lamelle und den vorstehenden Tie-Molekülen berücksichtigt wird. Die Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Tie-Moleküls erhöht sich demnach auch, wenn der Winkel, den Lamelle und das vorstehende Molekül zueinander bilden, größer wird.

$$T_2(M, \text{Strebel}) = \iint d \cdot N \cdot r \cdot e^{-b^2 r^2} \cdot \left(1 - \frac{L_P}{1,33 \cdot r}\right) \cdot f(r, \sin \mathbf{q}) d\mathbf{q} dr \quad (24)$$

Eine Vereinfachung dieser Gl. 24 führt nach Strebel [59] zur Berechnung der Tie-Molekül-Dichte $T(M_2)$ Gl. 25. Es fließt wie in Gl. 24 zusätzlich zur Definition von $T_2(M)$ in Gl. 22 nach Yeh und Runt [42] ein Faktor ein, der berücksichtigt, dass sich kein Tie-Molekül bilden kann, wenn beide Endpunkte des Moleküls innerhalb der Lamelle liegen.

$$T(M_2) = \int_{1,22 \cdot L_P}^{\infty} d \cdot N \cdot r \cdot \left(1 - \frac{L_P}{1,33 \cdot r}\right) \cdot e^{-b^2 r^2} dr \quad (25)$$

• *Berechnung der Summe der Tie-Molekül-Dichten $T(M)$*

Die Summe der beiden Tie-Molekül-Typen, die gesamte Tie-Molekül-Dichte $T(M)$, kann aus der Anzahl der Tie-Moleküle pro Polymerkette $T_1(M)$ und aus der Anzahl der verschlauften Tie-Moleküle $T_2(M)$, die nach Yeh nach Gl. 20 und 22 bestimmt wurden, ermittelt werden.

$$T(M) = T_1(M) + T_2(M) \quad (26)$$

In Tabelle A5 (siehe Anhang) sind die für die untersuchten PE-HD-Werkstoffe ermittelten Wahrscheinlichkeiten zur Bildung von Tie-Molekülen und die ermittelten Tie-Molekül-Dichten aufgeführt. Für alle Berechnungen der Anzahl der Tie-Moleküle wurden dabei die experimentell bestimmte Langperiode $L_{P_{exp}}$ (Tabelle 3.4) und das Gewichtsmittel der Molmasse M_w (Tabelle 3.1) verwendet.

Die Wahrscheinlichkeiten zur Bildung von Tie-Molekülen P_1 und P_2 nach Brown und Hedenqvist sind etwa gleich groß und weisen die selbe Tendenz in Abhängigkeit von den verschiedenen Parametern wie Molekulargewicht M_w , Lamellendicke $L_{c_{TEM}}$ und Kristallinität a_3 auf (Bild 3.8 bis 3.10). Sie beschreiben, wie oben ausgeführt, die Tie-Moleküle, die als Verbindungskette zwischen den kristallinen Bereichen (Lamellen) gebildet werden können.

Die nach Yeh für diese Art von Tie-Molekülen berechnete Tie-Molekül-Dichte $T_1(M)$ ist niedriger. Dies bedeutet eine geringere Anzahl an Tie-Molekülen, die als Kette zwischen den kristallinen Bereichen auftreten.

Bei den Tie-Molekülen, die als Verschlaufungen gebildet werden, liegt die Tie-Molekül-Dichte für $T(M_2)$ bei 0,16 bis 1,22, jedoch ist die Tie-Molekül-Dichte für $T_2(M)$ wesentlich höher bei 11,7 bis 129,7, was auf die unterschiedlichen Berechnungsgrundlagen in Gl. 25 und 22 zurückgeführt werden kann.

Beide weisen des Weiteren bei den verschiedenen Abhängigkeiten von Molekulargewicht, Kristallinität und Lamellendicke die gleiche Tendenz auf (Bild 3.9 bis 3.11).

Die Anzahl der Tie-Moleküle bei den untersuchten PE-HD-Werkstoffen wird zum größeren Anteil von den verschlauften Tie-Molekülen bestimmt.

Für die weiteren Betrachtungen wurde deshalb die Anzahl an verschlauften Tie-Molekülen $T(M_2)$ als charakteristische Anzahl an Tie-Molekülen für die untersuchten PE-HD-Werkstoffe ausgewählt.

In Abhängigkeit vom Molekulargewicht steigen die Anzahl der Tie-Moleküle pro Kette als auch die Anzahl der verschlauften Tie-Moleküle an (Bild 3.8). Die Werte für die Anzahl der Tie-Moleküle pro Kette P_1 , P_2 und $T_1(M)$ nähern sich dabei einem Plateau an. Während die Anzahl der verschlauften Tie-Moleküle, charakterisiert durch $T(M_2)$ und $T_2(M)$, kontinuierlich mit zunehmendem Molekulargewicht ansteigt.

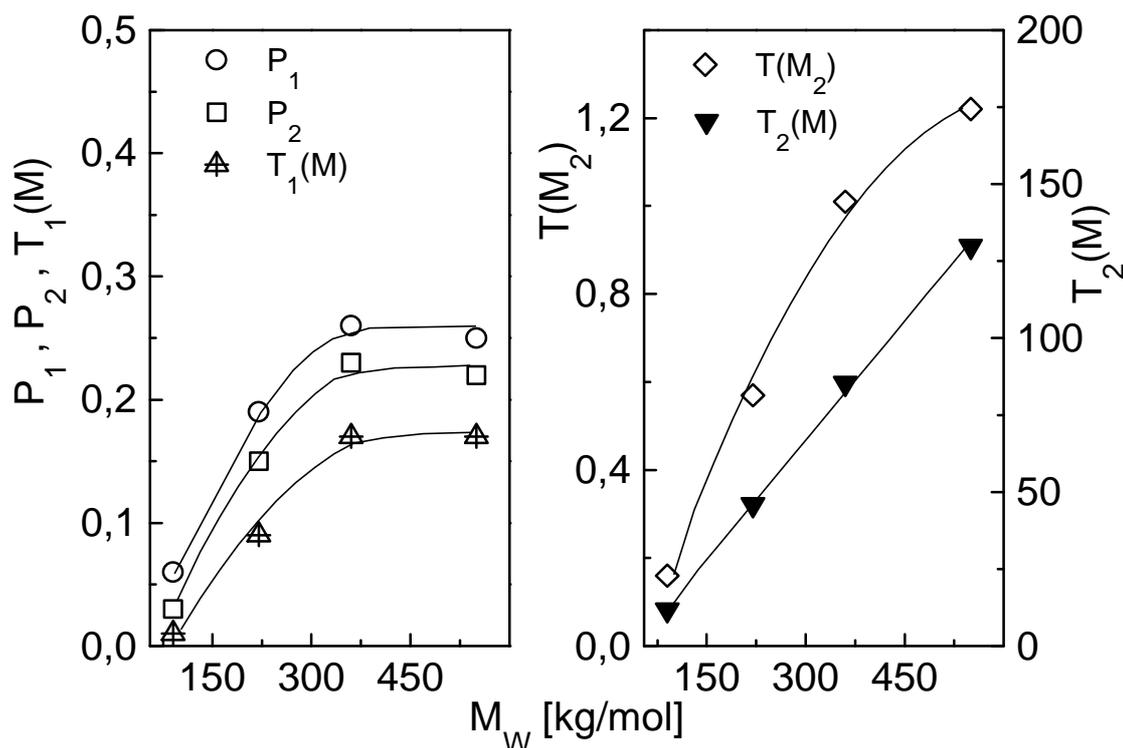
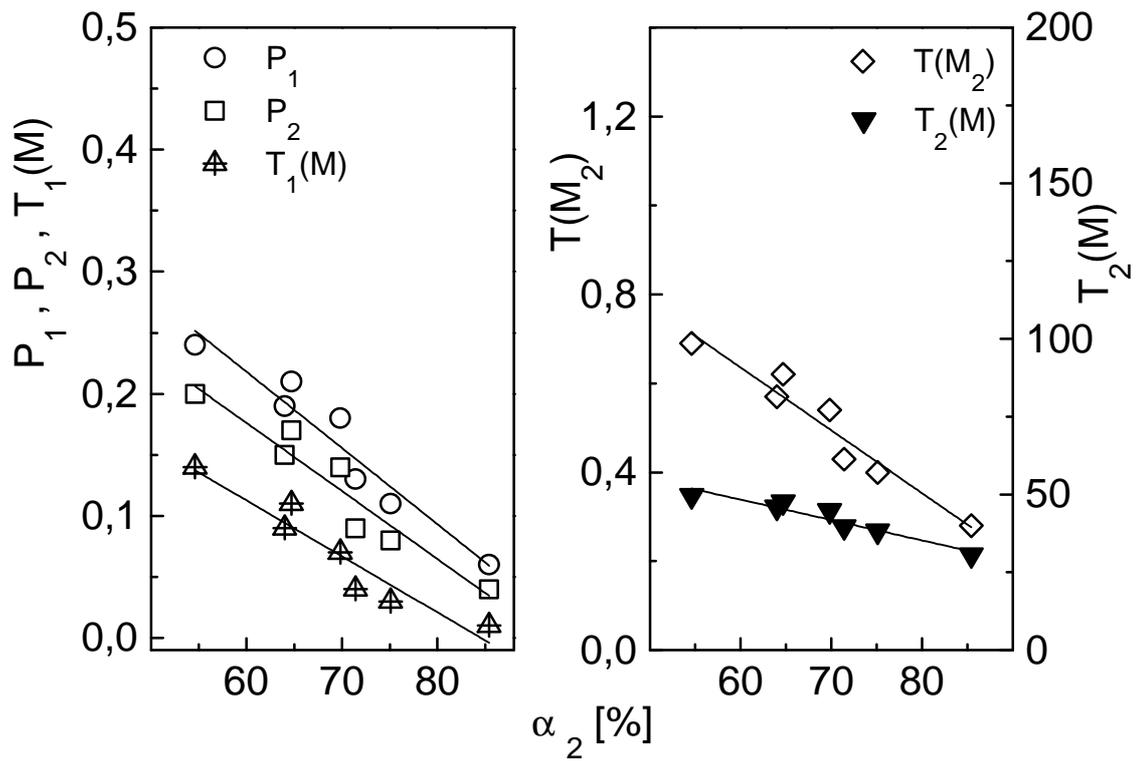
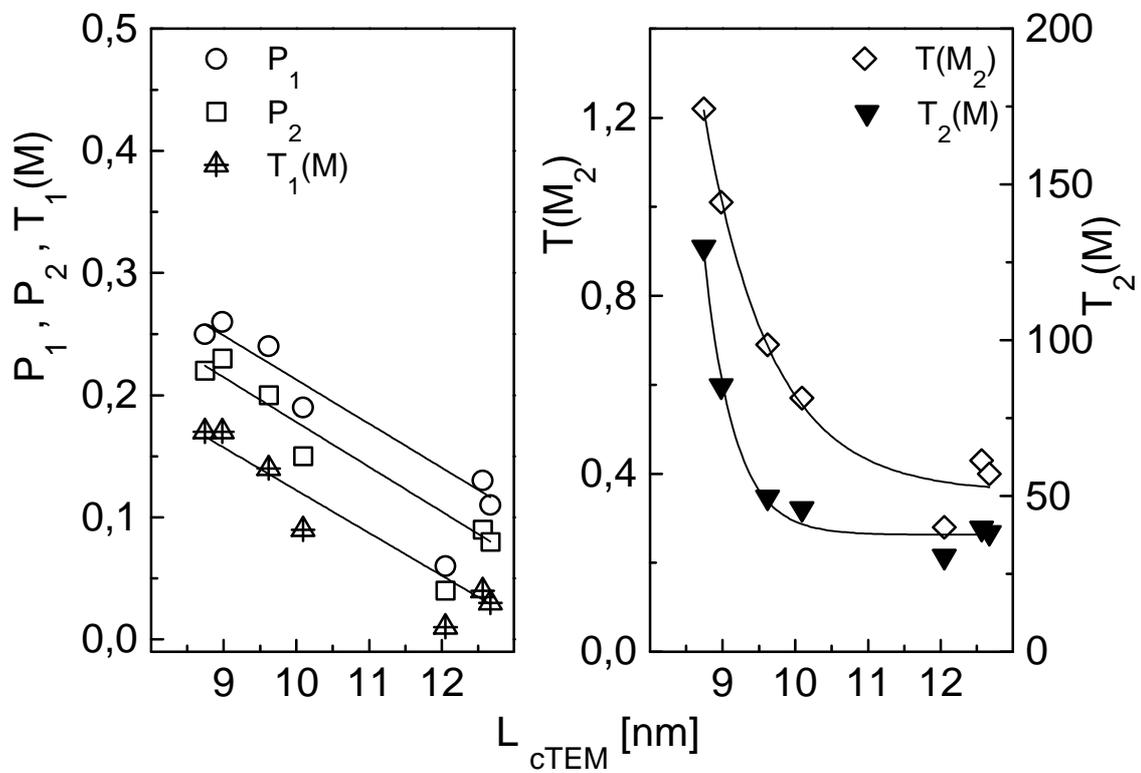


Bild 3.8: Anzahl an Tie-Molekülen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht M_w

Mit zunehmender Kristallinität a_2 wird ein deutlicher, linearer Abfall der Anzahl an Tie-Molekülen für beide Typen an Tie-Molekülen erkennbar (Bild 3.9). Die gewöhnlichen Verbindungsmoleküle nehmen mit ansteigender Kristallinität stärker ab als die verschlauften Tie-Moleküle.

Des Weiteren fallen die Werte für P_1 , P_2 und $T_1(M)$ ebenfalls linear mit steigender Lamellendicke ab (Bild 3.10). Ein exponentieller Abfall in Abhängigkeit von der Lamellendicke ergibt sich für die Anzahl der verschlauften Tie-Moleküle $T_2(M)$ und $T(M_2)$ (Bild 3.11). Diese Art der Tie-Moleküle wird also stark von der Lamellendicke beeinflusst. Mit zunehmender Dicke der amorphen Bereiche nimmt die Anzahl an Tie-Molekülen stark zu, während sich bei der Abhängigkeit von der Langperiode diese beiden Effekte der Lamellendicke und der Dicke der amorphen Bereiche überlagern und zu keinem eindeutigen Zusammenhang führen.

Bild 3.9: Anzahl an Tie-Molekülen in Abhängigkeit von der Kristallinität a_2 Bild 3.10: Anzahl an Tie-Molekülen in Abhängigkeit von der Lamellendicke L_{cTEM}

3.2 Experimentelle Methoden zur Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte

3.2.1 Der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch

Zur Prüfung des Werkstoffverhaltens bei praxisrelevanter, schlagartiger Beanspruchung wird in der Werkstoffprüfung neben dem Schlagzugversuch und dem Fallversuch vor allem der Kerbschlagbiegeversuch genutzt. Der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch stellt eine erweiterte Form des konventionellen Kerbschlagbiegeversuches nach ISO 179 [99] dar.

Dieser beruht auf dem Prinzip des Kerbschlagbiegeversuches nach Charpy an ungekerbten und gekerbten Prüfkörpern, bei dem die Kennwerte Schlagzähigkeit und Kerbschlagzähigkeit aus der verbrauchten Schlagarbeit bezogen auf die Anfangsquerschnittsfläche des Prüfkörpers bestimmt werden. Bei der Charpy-Prüfung wird der Prüfkörper in einer Anordnung, wie sie der 3-Punkt-Biegebeanspruchung entspricht, durch einen Pendelhammer beansprucht und, wenn er genügend spröde ist, zerbrochen.

Das Bild A15 enthält die schematische Darstellung des für die bruchmechanischen Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Messplatzes zur instrumentierten Kerbschlagbiegeprüfung. Durch die apparative Weiterentwicklung der konventionellen Messtechnik mittels der Instrumentierung fanden neben den integralen Energiegrößen wie der Gesamtschlagarbeit die elektronisch registrierten Messgrößen Kraft und Verformung Verwendung. Die mechanischen Werkstoffkennwerte stellen dabei die an ungekerbten Prüfkörpern quasistatisch bei schlagartiger Beanspruchung ermittelten Kennwerte für den E-Modul und die Streckgrenze dar. Durch die Einbeziehung bruchmechanischer Konzepte wird die Bestimmung geometrieunabhängiger bruchmechanischer Werkstoffkenngrößen aus den charakteristischen Messgrößen der Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramme möglich, wie z.B. dem Beginn des instabilen Risswachstums (F_{\max}, f_{\max}) und dem Übergang vom elastischen zum elastisch-plastischen Werkstoffverhalten (F_{gy}, f_{gy}).

Die Aufnahme des Kraftsignals erfolgt über an der Hammerfinne positionierte Halbleiterdehnmessstreifen, die in einer Wheatstone'schen Brückenschaltung angeordnet sind. Die Verstärkung des Signals erfolgt über einen mit integrierten Operationsverstärkern bestückten Kraftverstärker. Das Messsystem ermöglicht die wahlweise Aufzeichnung von Kraft-(F)-Zeit-(t)- und Kraft-(F)-Durchbiegungs-(f)-Diagrammen. Die direkte Messung des Wegsignals erfolgt durch die Verschiebung einer am Pendelhammer befestigten Blende im Strahlengang einer fotooptischen Wegmesseinrichtung.

Die Verstärkung des Signals wird hier durch einen Kompensationsverstärker erzielt. Als Analog-Digital-Wandler dient ein Speicheroszilloskop, über das die Messwerte direkt in die nachgeordnete Aufzeichnungs- und Auswerteeinheit (Computer mit Peripherie) geleitet werden. Das Speicheroszilloskop dient gleichzeitig zur Sichtkontrolle während des Versuches. Zur Auswertung werden die in Bild A15 angegebenen charakteristischen Messgrößen F_{\max} , F_{gy} , f_{\max} und f_{gy} herangezogen.

Es wurde ein Pendelhammer mit 4 J Arbeitsinhalt bei maximaler Fallhöhe mit einer Pendellänge l_H von 0,220 m und einer Hammermasse m_H von 0,955 kg verwendet. Die Stützweite s betrug 40 mm.

Die Kalibrierung des Kraftwertes erfolgt über eine statische Kalibrierung der Dehnmessstreifen mittels eines Blockes zur Aufbringung einer statischen Druckkraft auf die Hammerrückseite gegen einen Stahlprüfkörper der gleichen Abmessungen wie die Kunststoff-Prüfkörper und Messung der Veränderung des Kraft-Zeit-Signals. Die Kalibrierung des Wegsignals wird dynamisch durch freies Durchschwingen des Hammers und Aufnahme des dazugehörigen Weg-Zeit-Signals durchgeführt.

Üblicherweise werden für die Bestimmung der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte 3PB-Prüfkörper mit den Abmessungen Prüfkörperlänge $L = 80$ mm, Prüfkörperbreite $W = 10$ mm, Prüfkörperdicke $B = 4$ mm verwendet.

Als Voraussetzung für eine bruchmechanische Auswertung wird beim instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch mit einer Metallklinge ein scharfer Ausgangsriss mit einem Kerbradius von $0,125 \mu\text{m}$ eingebracht. Dies ist ein weiterer Unterschied zum konventionellen Kerbschlagbiegeversuch, wo V-Kerben mit unterschiedlichen Kerbradien von 0,1 mm bis 1 mm verwendet werden.

3.2.2 Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte als Risszähigkeiten gegenüber instabiler Rissausbreitung

Die Ermittlung von bruchmechanischen Werkstoffkennwerten als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung zur Quantifizierung des Zähigkeitsverhaltens bei katastrophalem Bruchversagen erfolgte im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (siehe Bild A15). Die Untersuchungen wurden bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1,5 m/s durchgeführt. An ungekerbten Prüfkörpern wurden der Elastizitätsmodul E_d und die Streckgrenze s_d bei schlagartiger Beanspruchung nach Gl. 27 bzw. 28 bestimmt.

$$E_d = \frac{F_{gy} \cdot s^3}{4 \cdot B \cdot W^3 \cdot f_{gy}} \quad (27)$$

$$s_d = \frac{3 \cdot F_{gy} \cdot s}{2 \cdot B \cdot W^2} \quad (28)$$

F_{gy} - Schlagkraft beim Übergang vom elastischen zum elastisch-plastischen Werkstoffverhalten, f_{gy} - die bei der Kraft F_{gy} auftretende Durchbiegung, B – Prüfkörperdicke, W – Prüfkörperbreite, s - Stützweite

Zur Ermittlung bruchmechanischer Kennwerte wurden in die Prüfkörper mittels einer Kerbvorrichtung mit einer Metallklinge Kerben mit einer Kerblänge von 2 mm (a/W -Verhältnis = 0,2) eingebracht. Untersuchungen von Lu u.a. [85] an PE und Jungbluth [100] an PVCC zeigten, dass das Eindringen einer Rasierklinge bei definierter Geschwindigkeit zur Kerbeinbringung eine gut reproduzierbare Methode darstellt. Der Rasierklingenkerb überlagert sich bei PE nicht mit dem Schädigungsgebiet des Crazes, der das Bruchverhalten wesentlich bestimmt [85].

Die Messungen wurden nach der Verfahrensweise der „Prozedur zur Ermittlung des Risswiderstandsverhaltens aus dem Instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch“ [101] durchgeführt. Für die Bestimmung bruchmechanischer Kennwerte ist eine Kontrolle der experimentellen Bedingungen erforderlich [102,103,104]. Zur Gewährleistung eines quasistatischen Spannungszustandes im Prüfkörper muss die Bruchzeit t_B das 2,3 bis 3-fache der Periode der charakteristischen Trägheitsschwingung t betragen.

$$t_B \geq 2,3 \dots 3 \cdot t \quad (29)$$

Eine weitere Verringerung von t_B führt zu auswertemethodischen Problemen und muss vermieden werden. Die Kontrolle der Energieaufnahme erfolgt nach Gl. 30, wobei die vom Pendelhammer für den Bruchvorgang angebotene Schlagenergie A_H größer als das Dreifache der vom Prüfkörper aufgenommenen Energie sein muss.

$$A_H > 3 \cdot A_G \quad (30)$$

Des Weiteren sollte der Aufschlagimpuls F_1 im Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramm kleiner als die maximale Schlagkraft F_{max} sein (Gl. 31).

$$F_1 < F_{max} \quad (31)$$

Die im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch auftretenden Formen von registrierten Diagrammen lassen sich in drei typische Grundformen (Bild 3.11) einteilen. Die Form der Diagramme ist neben der Werkstoffstruktur auch von den Beanspruchungsbedingungen wie a/W -Verhältnis, Prüfgeschwindigkeit und Temperatur abhängig. Sie geben eine qualitative Beschreibung des Verformungsverhaltens des Werkstoffes wieder. Diagrammform I repräsentiert

elastisches Werkstoffverhalten, Form II elastisch-plastisches Werkstoffverhalten und bei Form III liegt ausgeprägtes stabiles Risswachstum vor. Bei Auftreten einer Rissverzögerungsenergie A_R kann man in drei weitere Diagrammformen Ia, IIa und IIIa unterscheiden. Bei den Formen III und IIIa tritt eine Kraft F_F nach dem Kraftmaximum F_{\max} auf, bei der das instabile Risswachstum eintritt. Das Einsetzen des instabilen Risswachstums beim Kraftmaximum ist für die Diagrammformen I, Ia, II und IIa charakteristisch. Das instabile Risswachstum ist in allen Diagrammformen durch einen Steilabfall der Kraft bei gleichbleibender Verformung gekennzeichnet.

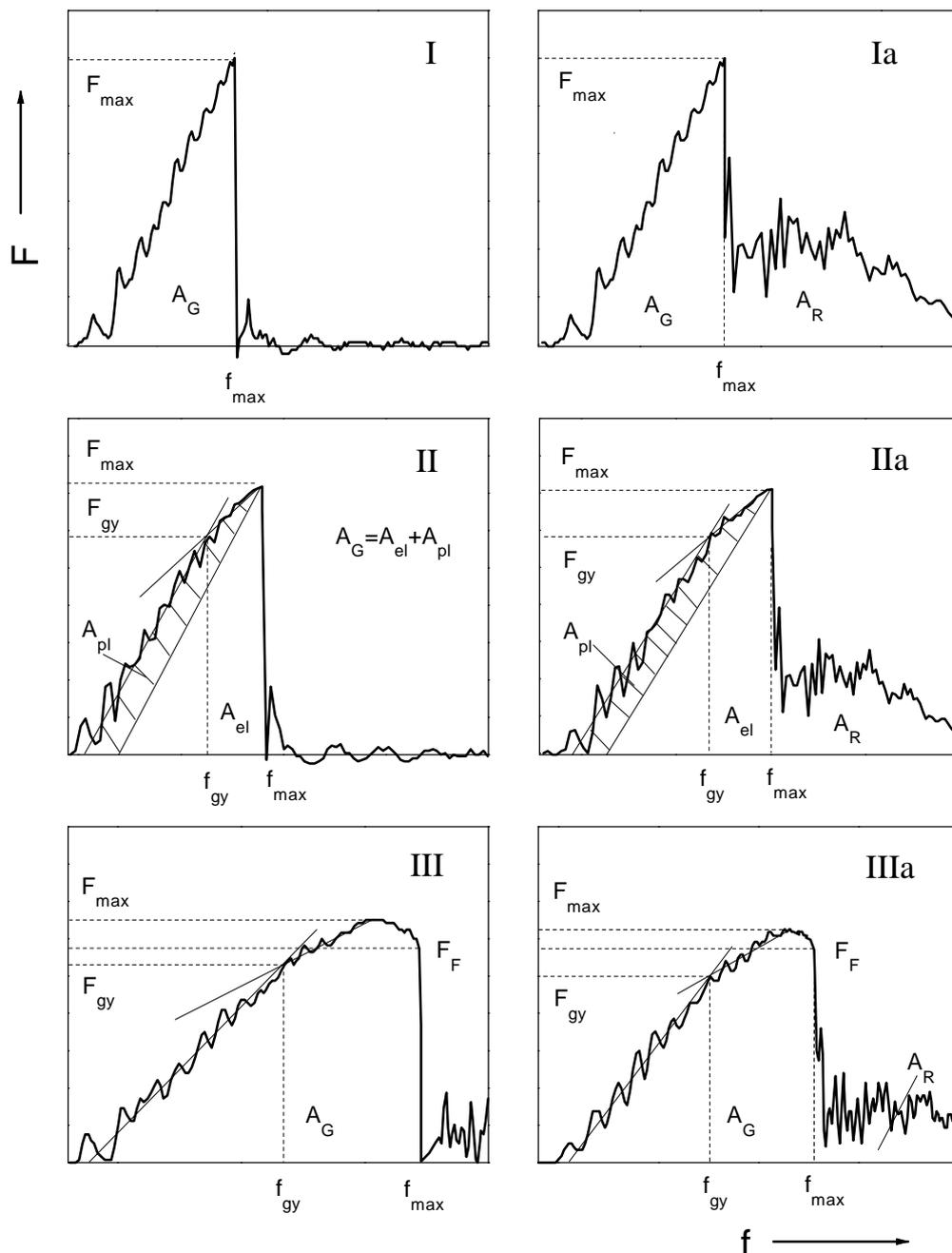


Bild 3.11: Einteilung der Diagrammformen von Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagrammen

Das Auftreten der Rissverzögerungsenergie A_R ist nicht ausschließlich auf das werkstoffspezifische Verhalten zurückzuführen, sondern von den Prüfbedingungen abhängig und besonders für zähe Werkstoffe wie Polyethylen als charakteristische, aber geometrieabhängige Kenngröße anzusehen. Die Rissverzögerungsenergie stellt einen empfindlichen Indikator für die Widerspiegelung des verformungsbestimmten und energiebestimmten Bruchverhaltens dar [104]. Unter dem Aspekt der vollständigen Ausnutzung der Werkstoffeigenschaften, aber auch unter dem Gesichtspunkt der Erfüllung der hohen Anforderungen an die Sicherheit und Zuverlässigkeit von Konstruktionen, hat die Kenntnis der Rissverzögerungsenergie eine außerordentliche praktische Bedeutung.

Die Auswertung der Diagrammgrundform I erfolgt nach dem LEBM-Konzept. Als Kenngrößen werden die Bruchzähigkeit K und die Energiefreisetzungsrate G verwendet. Für die Diagrammgrundform II können das LEBM-Konzept mit Kleinbereichsfließen durch Vermessung des Bruchspiegels a_S , der das stabile Risswachstum auf der Bruchfläche charakterisiert, oder die Konzepte der Fließbruchmechanik, wie das J-Integral- oder das COD-Konzept, für die Ermittlung bruchmechanischer Werkstoffkenngrößen genutzt werden. Als Kenngrößen dienen die Bruchzähigkeit K , das J-Integral und die Rissöffnungsverschiebung d . Bei ausgeprägtem stabilem Risswachstum wird das Risswiderstandskonzept der Fließbruchmechanik zur Auswertung der Diagrammgrundform III angewendet. Der Belastungsparameter der Risswiderstandskurve kann die Bruchzähigkeit K , das J-Integral oder die Rissöffnungsverschiebung d sein.

Das J-Integral beschreibt das Spannungs-Dehnungs-Feld vor der Rissspitze durch ein weg-unabhängiges Linienintegral. Dieses Linienintegral verläuft im elastisch deformierten Bereich und umschließt den plastisch deformierten Bereich vor der Rissspitze. Rice definierte zur Ableitung eines experimentell überprüfbaren Bruchkriteriums das J-Integral als Änderung der potentiellen Energie bei der Rissausbreitung [105]. Das J-Integral wird also als Änderung der Verformungsenergie \mathcal{U} bei einer Zunahme der Risslänge um \mathcal{A} aufgefasst und kann aufgrund dieser Annahme mit Näherungsformeln berechnet werden. Zur Berechnung des J-Integrals dienen verschiedene Näherungsverfahren, wobei hier das J-Integral nach Sumpter und Turner [106] (Gl. 32) zur Bestimmung des J-Integral-Wertes J^{ST} verwendet wurde. Es werden die elastischen und plastischen Energieanteile der Gesamtenergie A_G , der Energie, die bis zum Kraftmaximum verbraucht wird, und deren unterschiedliche Wichtung berücksichtigt (siehe Bild 3.11II und IIa). Der J-Integral-Wert ist ein energiedeterminierter Kennwert, der sich aus der verbrauchten Schlagenergie berechnet. Durch die Trennung in elastische und plastische Energieanteile und

deren unterschiedliche Bewertung ergibt sich die Möglichkeit einer differenzierten Charakterisierung des Zähigkeitsverhaltens vor allem für Werkstoffe mit größerem plastischen Anteil an der Verformung. Durch die energetische Interpretation, d.h. die Bewertung der Fläche unter der Schlagkraft-Durchbiegungs-Kurve, werden sowohl Kraft- als auch Verformungswerte einbezogen.

$$J_{Qd}^{ST} = \mathbf{h}_{el} \cdot \frac{A_{el}}{B \cdot (W - a)} + \mathbf{h}_{pl} \cdot \frac{A_{pl}}{B \cdot (W - a)} \cdot \frac{W - a_{eff}}{W - a} \quad \text{mit} \quad a_{eff} = a + a_S \quad (32)$$

Mit dem J-Integral-Wert ist sowohl die Ermittlung bruchmechanischer Werkstoffkenngrößen im Gültigkeitsbereich der LEBM ($J \equiv G$) als auch außerhalb der LEBM als Versagenskriterium für elastisch-plastisches Werkstoffverhalten gegeben.

Die Geometriefunktionen \mathbf{h}_{el} und \mathbf{h}_{pl} werden nach Gl. 33 und 34 berechnet.

$$\mathbf{h}_{el} = \frac{2 \cdot F_{gy} \cdot s^2 \cdot (W - a)}{f_{gy} \cdot E_d \cdot BW^3} f^2(a/W) \cdot (1 - n^2) \quad (33)$$

$$\text{und} \quad \mathbf{h}_{pl} = 2 - \frac{\left(1 - \frac{a}{W}\right) \cdot \left(0,892 - 4,476 \cdot \frac{a}{W}\right)}{1,125 + 0,892 \cdot \frac{a}{W} - 2,238 \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^2} \quad (34)$$

Das COD-Konzept der Fließbruchmechanik beruht auf der Annahme, dass bei duktilem Werkstoffverhalten der Bruchvorgang nicht von einer kritischen Spannungsintensität sondern von einer kritischen plastischen Verformung an der Risspitze, der kritischen Rissöffnungsverschiebung, kontrolliert wird. Auf der Grundlage des erweiterten Türangelmodells [107] sind die Rissöffnungsverschiebungen \mathbf{d}_{Qd} (Gl. 35) und \mathbf{d}_{Qdk} (Gl. 36) für einen 3PB-Prüfkörper ermittelbar.

$$\mathbf{d}_{Qd} = \frac{1}{n} \cdot (W - a) \cdot \frac{4f_{max}}{s} \quad \text{und} \quad (35)$$

$$\mathbf{d}_{Qdk} = \frac{1}{n} \cdot (W - a) \cdot \frac{4f_k}{s} \quad \text{mit} \quad f_k = f_{max} - \frac{F_{max} \cdot s^3}{E_d \cdot 4BW^3} \quad (36)$$

Als Rotationsfaktor wurde der für den Moment des Bruches in [104,107] ermittelte Rotationsfaktor $n = 4$ eingesetzt. Bei der Rissöffnungsverschiebung \mathbf{d}_{Qdk} geht nur der durch den Riss verursachte Kerbanteil der Durchbiegung f_k in die Berechnung mit ein. Der Kerbanteil wird berechnet, indem von der maximalen Durchbiegung f_{max} der Biegeanteil der Durchbiegung f_B für den 3PB-Prüfkörper subtrahiert wird. Die Rissöffnungsverschiebung \mathbf{d}_{Qdk} stellt einen empfindlichen Indikator für die Quantifizierung der tatsächlichen Verformung an der Risspitze dar.

Die Rissöffnungsverschiebungen d_{Qd} und d_{Qdk} sind besonders zur Beschreibung von verformungs determinierten Bruchvorgängen geeignet.

Durch die Berücksichtigung des Radius der plastischen Zone bei der Zähigkeitscharakterisierung wird formal der Übergang von der LEBM zur LEBM mit Kleinbereichsfließen vollzogen. Die Ausgangsrisslänge a wird bei der Berechnung durch die mikroskopisch gemessene Länge des stabilen Risswachstums a_S erweitert. Das Konzept der LEBM mit Kleinbereichsfließen wurde zur Ermittlung des Spannungsintensitätsfaktors K_{Qd} nach Gl. 37 herangezogen.

$$K_{Qd} = \frac{F_{\max} \cdot s}{B \cdot W^{3/2}} \cdot f(a_{\text{eff}}/W) \quad (37)$$

Zur Abschätzung der für die Einhaltung des EDZ und damit für die Ermittlung geometrieunabhängiger, bruchmechanischer Werkstoffkennwerte notwendigen Geometriegrößen Mindestprüfkörperdicke B , Kerbtiefe a und Ligamentlänge ($W-a$) gelten die in Gl. 38 bis 43 (siehe Tabelle 3.5) aufgeführten Geometriekriterien.

Obwohl die Geometriefaktoren e , x und b vom Werkstoff und den Beanspruchungsbedingungen abhängig sind, werden sie oftmals als konstant angenommen [108]. So werden für metallische Werkstoffe $\varepsilon = 25$ [70] und $\xi = 50$ [71] festgelegt. Da für Polymerwerkstoffe die experimentelle Ermittlung von x Werte zwischen 10 und 150 und von ε Werte zwischen 7,2 und 1220 ergab [2,109], führt deshalb eine konservative Herangehensweise bei der Berechnung von Mindestprüfkörperdicken aus den Gl. 38, 40 und 42 (siehe Tabelle 3.5) bei polymeren Werkstoffen im Allgemeinen zu einer erheblichen Über- bzw. Unterschätzung von B_{\min} .

Von Grellmann und Seidler werden in [2,3,101,110] empirisch ermittelte Geometriefunktionen (Gl. 39, 41 und 43 siehe Tabelle 3.5) vorgeschlagen, um die aufwendige Bestimmung der Mindestprüfkörperdicke B_{\min} für ein Werkstoffsystem mit unbekannter Mindestprüfkörperdicke zu erübrigen. Eine doppellogarithmische Auftragung der Geometriefaktoren in Abhängigkeit von den bruchmechanischen Werkstoffkennwerten ermöglicht eine Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Geometrie und Kennwert nach Gl. 39, 41 und 43 (siehe Tabelle 3.5). Die ermittelten Geometriefaktoren e , x und b der PE-HD-Werkstoffe und die empirisch ermittelten funktionellen Zusammenhänge zwischen Geometriefaktoren und Werkstoffkennwerten sind im Anhang in den Bildern A16 bis A18 grafisch dargestellt.

Aufgrund von experimentellen Untersuchungen zur Abhängigkeit der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte bei schlagartiger Beanspruchung von der Prüfkörpergeometrie kann für 3PB-Prüfkörper festgestellt werden, dass für eine Prüfkörperdicke $B \geq 4$ mm für die meisten Thermoplaste geometrieunabhängige Werkstoffkennwerte ermittelt werden können [2,3,100,111].

Tabelle 3.5: Geometriekriterien der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte

Bruchmechanischer Kennwert	Geometriekriterium	Gl.	Empirisch ermittelter, funktioneller Zusammenhang	Gl.
J_{Id}	$B; a; (W - a) \geq e \cdot \frac{J_{Id}}{s_d}$	(38)	$e = 224 \cdot J_{Id}^{-0,94}$	(39)
d_{Id} bzw. d_{Idk}	$B; a; (W - a) \geq x \cdot d_{Id}$ bzw. $B; a; (W - a) \geq x \cdot d_{Idk}$	(40)	$x = 3,6 \cdot d_{Idk}^{-0,83}$	(41)
K_{Id}	$B; a; (W - a) \geq b \cdot \left(\frac{K_{Id}}{s_d} \right)^2$	(42)	$b = 3466 \cdot K_{Id}^{-1,73}$	(43)

Zur Bewertung des Bruch- und Verformungsverhaltens können auch geometrieabhängige Kenngrößen, die sich aus den verbrauchten Energiewerten wie A_G , A_{pl} , A_R und A_{tot} berechnen lassen, genutzt werden.

Die im Prüfkörper dissipierte Energie A_{diss} kann aus der Summe der im Prüfkörper verbrauchten plastischen Energie A_{pl} und der nach dem Kraftmaximum im Prüfkörper dissipierten Energie, der Rissverzögerungsenergie A_R , bestimmt werden (Gl. 44). Die im Prüfkörper dissipierte plastische Energie A_{pl} kann aus der Gesamtenergie A_G abzüglich der elastischen Energie A_{el} , die sich über die Verschiebung des elastischen Anstieges im Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramm ermitteln lässt, berechnet werden (siehe Bild 3.11II). Die ermittelten Energien des Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagrammes und auch die ermittelten E-Moduli und Streckgrenzen bei Schlagbeanspruchung sind geometrieabhängige Größen. Sie sind nur unter speziellen Voraussetzungen mit anderen Untersuchungen vergleichbar und können nur eine qualitative Korrelation zu strukturellen Kenngrößen herstellen.

$$A_{diss} = A_{pl} + A_R \quad (44)$$

Dies gilt ebenfalls für den Duktilitäts-Index $D.I.$ (Gl. 45) und das Duktilitäts-Verhältnis $D.R.$ (Gl. 46), die die Duktilität des Kunststoffes als das Verhältnis der Rissverzögerungsenergie A_R zu der Gesamt- (A_G) oder totalen Energie (A_{tot}) charakterisieren (siehe Bild 3.11).

$$D.I. = \frac{A_R}{A_{tot}} \quad (45)$$

$$D.R. = \frac{A_R}{A_G} \quad (46)$$

Bei sehr zähen Werkstoffen nähert sich der Duktilitäts-Index $D.I.$ dem Wert 1 an und das Duktilitäts-Verhältnis $D.R.$ wird unendlich..

3.2.3 Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte als Risszähigkeiten gegenüber stabiler Rissausbreitung

Bei Auftreten von dominant stabilem Risswachstum und großen Rissverzögerungsenergien muss der Übergang zur Bestimmung der bruchmechanischen Kennwerte als Widerstand gegenüber stabiler Rissausbreitung erfolgen. Zur Charakterisierung des Zähigkeitsverhaltens bei stabiler Rissausbreitung wurde eine modifizierte Variante des instrumentierten Kerbschlagbiegeversuches verwendet. Die Realisierung der unterschiedlichen reproduzierbaren Rissverlängerungen Δa in Mehrprobentechnik erfolgte durch die Stopp-Block-Methode [101,112,113]. Dabei erfolgt die Einstellung der stabilen Rissverlängerung Δa durch eine definierte Durchbiegungsbegrenzung. Die Prüfgeschwindigkeit, die Stützweite und die Prüfkörperabmessungen ändern sich bei dieser Methode gegenüber der Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte als Risszähigkeiten bei instabiler Rissausbreitung nicht.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Stopp-Block-Einrichtung für ein Pendelschlagwerk mit 4 J Arbeitsinhalt bei maximaler Fallhöhe, wie in Bild A19 dargestellt, besitzt eine Auffangvorrichtung für den Pendelhammer, die sich hinter dem Prüfkörper befindet. Die Verwendung dieser Vorrichtung ermöglicht die messtechnische Erfassung der Kraftsignale ohne zusätzliche Störschwingungen und reduziert die mechanische Beanspruchung der Hammerfinne [113]. In [114] wird festgestellt, dass die Kombination von Mehrprobentechnik und Stopp-Block-Methode eine praktikable Lösung zur Ermittlung von Risswiderstandskurven darstellt.

Die Registrierung der Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramme erfolgt wie bei der Prüfanordnung zur Ermittlung von Kennwerten als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung. Gemessen wird dabei bis $F \leq F_{\max}$ des vorab ohne Block registrierten Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagrammes. Die Messungen wurden bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1,5 m/s und einem Risslängen/Prüfkörperbreiten-Verhältnis von $a/W = 0,45$ durchgeführt. Zur Begünstigung des stabilen Risswachstums und zur Erfüllung der Geometriebedingungen ist nach ASTM 813 [70] ein a/W -Verhältnis von 0,45 bis 0,55 vorgeschrieben. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurde ein a/W -Verhältnis von 0,45 unter Berücksichtigung der Ergebnisse in [115] gewählt. Die Kerbung erfolgte, indem zunächst ein U-Kerb von 1,3 mm Tiefe in die Prüfkörper eingefräst wurde und dann mit einer Metallklinge 3,2 mm tief gekerbt wurde. Das Verhältnis von U-Kerb und Metallklingenkerb wurde nach [100] so gewählt, dass keine Beeinflussung des Spannungsfeldes vor der Risspitze durch den U-Kerb erfolgte. Der vorgeschlagene Winkel zwischen Metallklingenkerbende und U-Kerbbreite von $\leq 30^\circ$ konnte eingehalten werden, da sich Polyethylen problemlos bis 3,2 mm Kerben lässt, ohne dass das Gebiet vor der Risspitze durch das

Kerben vorgeschädigt wird. FEM-Berechnungen zum Einfluss der Verhältnisse von U-Kerbreite (hier 2 mm) zu U-Kerblänge auf das Spannungsverhalten vor der Rissspitze für elastisches und elastisch-plastisches Verhalten bestätigen, dass ab einer U-Kerbtiefe von 1,3 mm das Spannungsverhalten vor der Rissspitze kaum beeinflusst wird und die Spannung am U-Kerb nicht zu groß wird (siehe Bild A20).

Die Prüfkörper werden nach dem Versuch bei tiefen Temperaturen und/oder hohen Prüfungsgeschwindigkeiten getrennt, um den Bereich des stabilen Risswachstums zu markieren. Nach Ermittlung der stabilen Rissverlängerung Δa mit einem Lichtmikroskop kann der gewählte Belastungsparameter z.B. der J-Integral-Wert oder die kritische Rissöffnungsverschiebung in Abhängigkeit von der Rissverlängerung aufgetragen werden und man erhält als Ergebnis die Risswiderstandskurve (R-Kurve oder J-R-Kurve bzw. d -R-Kurve). Eine Risswiderstandskurve zur Ermittlung von Werkstoffkennwerten als Risszähigkeit gegenüber stabiler Rissausbreitung kann für Werkstoffe mit plastischem Anteil an der Verformung und mit dominant stabilem Risswachstum bestimmt werden (Diagrammgrundform II und III in Bild 3.11). Zur Ermittlung des Belastungsparameters der Risswiderstandskurve wurden folgende Gleichungen für die Bestimmung des J-Integral-Wertes verwendet.

$$J_d = h_{el} \cdot \frac{A_{el}}{B \cdot (W - a)} + h_{pl} \cdot \frac{A_{pl}}{B \cdot (W - a)} \cdot \left\{ 1 - \frac{(0,75 h_{el} - 1) \cdot D a}{(W - a)} \right\} \quad (47)$$

$$\text{wobei } h_{el} = 0,5 + 5,5 \cdot (a / W) - 5 \cdot (a / W)^2 \quad (48)$$

Die Ermittlung der Geometriefunktion h_{pl} erfolgte nach Gl. 34. Die Ermittlung der kritischen Rissöffnungsverschiebungen d_d und d_{dk} erfolgt nach Gl. 35 und Gl. 36.

3.2.4 Auswerteprozedur zur Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte als Risszähigkeiten gegenüber stabiler Rissausbreitung

Die Risswiderstandskurve besteht aus dem Rissabstumpfungsbereich, der durch die Rissabstumpfunggerade (Blunting-line) beschrieben werden kann, und der Rissausbreitungskurve, die den Risswiderstand bei stabiler Rissausbreitung widerspiegelt. Für die Interpretation der Risswiderstandskurven von Kunststoffen gibt es zur Zeit noch keinen gültigen Standard nur ein innerhalb der ESIS TC4 Gruppe „Polymers and Composites“ entwickeltes Testprotokoll.

Die Auswertung der Risswiderstandskurven erfolgte nach dem in [101] angegebenen

Auswerteformalismus, der in Anlehnung an das ESIS TC4 Testprotokoll „A Testing Protocol for Conducting *J*-Crack Growth Resistance Curve Tests on Plastics“ [73] erstellt wurde.

Anhand der Risswiderstandskurve können verschiedene bruchmechanische Werkstoffkennwerte ermittelt werden, wie beispielhaft für den Belastungsparameter *J*-Integral in Bild 3.12 dargestellt ist. Prinzipiell wurden die Risswiderstandskurven für den Belastungsparameter Rissöffnungsverschiebung d_{dk} in gleicher Weise ausgewertet.

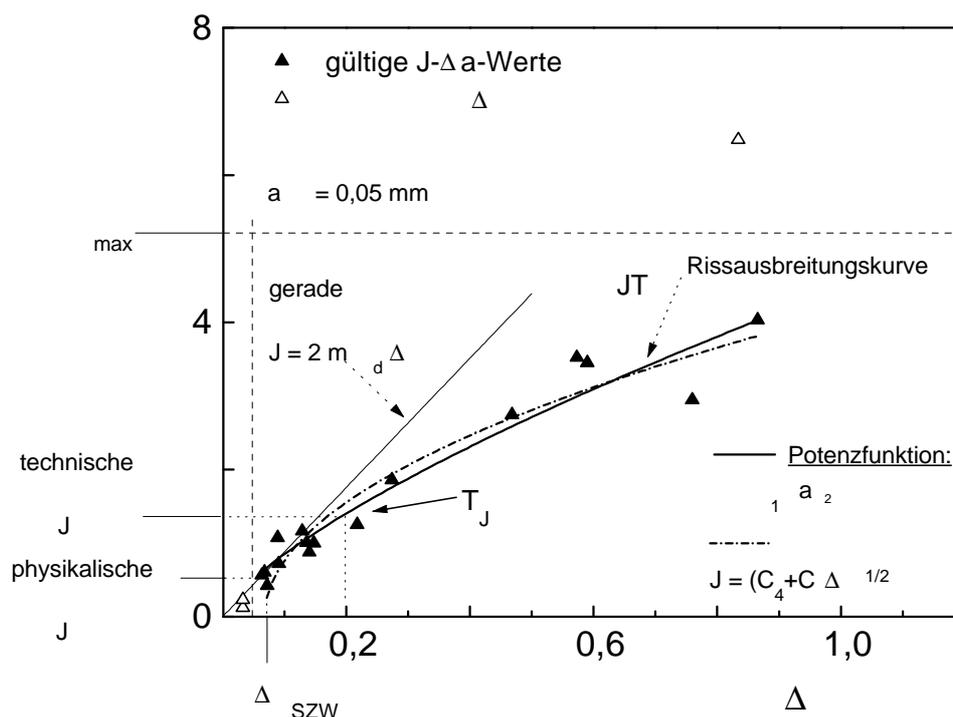


Bild 3.12: Beispiel für eine Risswiderstandskurve und die an ihr ermittelten bruchmechanischen Werkstoffkennwerte (PE-HD D360)

Die Ermittlung der Rissinitiiierungswerte erfolgte in Anlehnung an die ESIS TC 4, wonach für die Gültigkeit von *J*-kontrolliertem Risswachstum folgende Gültigkeitsbedingungen in [101] aufgestellt werden.

Gültigkeitsbedingungen:

1. minimale Gültigkeitsgrenze für die Rissverlängerung von

$$\Delta \geq 0,05$$

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

$$J(\Delta a) = C_1 \cdot (C_3 + \Delta a)^{C_2}$$

(49)

$$\text{analog dazu } \mathbf{d}(\Delta a) = C_6 \cdot \Delta a^{C_7} \quad \text{bzw.} \quad (50)$$

$$\mathbf{d}(\Delta a) = C_6 \cdot (C_8 + \Delta a)^{C_7}$$

3. Gültigkeitsgrenze für den J -Integral-Wert, der sich aus Gl. 51 ergebene kleinere J -Wert

$$J_{\max} = \frac{(W-a) \cdot \mathbf{s}_d}{20} \quad \text{bzw.} \quad J_{\max} = \frac{B \cdot \mathbf{s}_d}{20} \quad (51)$$

analog dazu ist die Vorgehensweise für die \mathbf{d} - Δa -Kurve

$$\mathbf{d}_{\max} = \frac{(W-a)}{50} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{d}_{\max} = \frac{B}{50} \quad (52)$$

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

$$B, a, (W-a) > \frac{\mathbf{e} \cdot J_{0,2}}{\mathbf{s}_d} \quad (53)$$

analog dazu muss der \mathbf{d} -Rissinitiierungswert das Dickenkriterium des COD-Konzeptes erfüllen

$$B, a, (W-a) > \mathbf{x} \cdot \mathbf{d}_{0,2} \quad (54)$$

Die Überprüfung des Anstieges der R -Kurve beim maximalen, experimentell ermittelten Rissverlängerungswert Δa_{exp} wurde nach Gl. 55 unter Verwendung der Regressionsfunktion nach Gl. 49 durchgeführt.

$$\mathbf{w} = \frac{W-a}{J} \cdot \left. \frac{dJ}{d(\Delta a)} \right|_{\Delta a_{\text{exp}}} \geq 10 \quad (55)$$

Eine maximale Gültigkeitsgrenze für die Rissverlängerung Δa_{\max} wurde nicht gewählt, da in der Berechnung des J_d -Wertes nach Gl. 47 bereits eine Risslängenkorrektur enthalten ist. Die Risslängenbeschränkung wird für die Bestimmung des Rissinitiierungswertes irrelevant, wenn diese Risslängenkorrektur angewandt wird und das Anstiegskriterium für eine geometrieunabhängige R -Kurve \mathbf{w} sehr viel größer eins ist [2,3,116].

Eine Geometrieabhängigkeit der Risswiderstandskurve ist gegeben, wenn die Abmaße der vom Riss beeinflussten Zone vor der Risspitze (plastische Zone) die Prüfkörperländer speziell in Ligamentrichtung erreicht [25]. Der Geometrieinfluss steigt mit der Zähigkeit des Materials an.

Der Radius der plastischen Zone r_{pl} kann über Gl. 56 und Gl. 57 nach dem Konzept von Dugdale für größere plastische Verformung vor der Risspitze bestimmt werden.

für ESZ:

$$r_{pl} = \frac{p}{8} \cdot \left(\frac{K_{Id}}{s_d} \right)^2 \quad (56)$$

für EDZ:

$$r_{pl} = \frac{p}{8} \cdot \left(\frac{K_{Id}}{s_d} \right)^2 \cdot (1 - 2 \cdot n)^2 \quad (57)$$

Die Rissabstumpfunggerade ist nach ASTM 813-81 [116] über Gl. 58 definiert. Der Constraint-Faktor m ist vom Verfestigungsverhalten des Werkstoffes abhängig und wird im Allgemeinen für Metalle mit $m = 1$ angegeben. Der Wert m kann anhand der Ermittlung der experimentellen Rissabstumpfunggerade und der Kenntnis der Fließspannung (Streckgrenze) bestimmt werden und liegt für Kunststoffe, wie Untersuchungen beweisen [45,117,118], häufig bei kleineren Werten.

$$J = 2 \cdot m \cdot s_d \cdot \Delta a \quad (58)$$

Der Prozess des Bluntings wird aus den bisherigen Normen ASTM 813-89 [70], ESIS P2-92 [71] und auch aus dem Testprotokoll ESIS TC4 [73] ausgeklammert, da die Da -Bestimmung bei kleinen Rissverlängerungen mit subjektiven Fehlern behaftet ist und die Prozesse der Rissinitiierung noch nicht vollständig geklärt sind.

Eine experimentelle Blunting-line kann durch die Angleichung einer Geraden an gemessene Punkte im Rissabstumpfungsbereich ermittelt werden. Die Rissabstumpfunggerade wurde in dieser Arbeit über eine lineare Regression der erhaltenen Messpunkte im Rissabstumpfungsbereich mit dem Ursprung in $J = 0$ und $\Delta a = 0$ ermittelt. Als Kriterium des Endes des Rissabstumpfungsbereiches galt dabei die Anstiegsänderung der Risswiderstandskurve, wobei die Messpunkte Δa kleiner Δa_{min} mit einbezogen wurden. Aus dem Anstieg wurde mit Hilfe der Fließspannung s_d und der Gl. 58 der Constraint-Faktor m bestimmt (Tabelle A6).

Am Übergang von Rissabstumpfungsbereich zu Rissausbreitungskurve erfolgt die Rissinitiierung des stabilen Risses. Die Rissinitiierung kann nach ESIS P2-92 [71] durch die bruchmechanischen Werkstoffkennwerte „technische Rissinitiierung“ $J_{0,2}$ bzw. $d_{0,2}$ charakterisiert werden, die mittels der Regressionsfunktionen nach der Gl. 49 bzw. 50 bestimmt werden. Diese technischen Rissinitiierungswerte bei einer Rissverlängerung von $\Delta a = 0,2$ mm sind von den Metallen

übernommen und stellen für Kunststoffe nicht immer einen charakteristischen Kennwert der Rissinitiierung dar. Die tatsächliche Rissinitiierung liegt für die meisten Kunststoffe bei geringeren Rissverlängerungen. Damit besitzen für die Kunststoffe die Kennwerte der physikalischen Rissinitiierung J_{iphys} bzw. $\mathbf{d}_{\text{iphys}}$ eine größere praktische Bedeutung. Die physikalische Rissinitiierung erfolgt nach maximaler Rissabstumpfung der Riss Spitze, die dem Rissverlängerungswert, der gleich der Stretchzonenweite SZW ist, entspricht.

Der Tearing-Modul T_J bzw. T_δ (Reißmodul) nach [119,120] charakterisiert den Risswiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung und beschreibt die Rissausbreitungskurve der R-Kurve. Er wird nach Gl. 59 unter Verwendung der Regressionsfunktionen nach Gl. 49 und 50 bestimmt.

$$T_J = \frac{dJ}{d(\Delta a)} \cdot \frac{E_d}{\mathbf{s}_d^2} \quad \text{bzw.} \quad T_a = \frac{d\mathbf{d}}{d(\Delta a)} \cdot \frac{E_d}{\mathbf{s}_d} \quad (59)$$

Das ESIS TC4-Protokoll erweist sich als geeignet für die Bestimmung von gültigen technischen Rissinitiierungswerten, es wird jedoch keine Energiedissipation als eine mögliche Zähigkeitsreserve berücksichtigt [114].

Für sehr zähe Kunststoffe mit einer großen Schädigungszone ist die Beurteilung des Zähigkeitsverhaltens bei stabiler Rissausbreitung mit dem JT_J -Konzept auf Grund der hohen Energiedissipation im Werkstoff zu empfehlen. Das JT_J -Konzept nach Will und Michel [69,120] sagt aus, dass die Rissausbreitung von dem Produkt $J \cdot T_J$ gesteuert wird, wenn eine Wurzelfunktion nach Gl. 60 als Werkstoffgesetz für den Verlauf der Risswiderstandskurve angenommen werden kann.

$$J(\Delta a) = \sqrt{C_4 + C_5 \cdot \Delta a} \quad \text{bzw.} \quad (60)$$

$$\mathbf{d}(\Delta a) = \sqrt{C_9 + C_{10} \cdot \Delta a} \quad (61)$$

Der JT_J -Wert ist ein skalarer Zähigkeitskennwert, der unabhängig von Δa ist und nach Gl. 62 unter Verwendung der Gl. 60 und 61 berechnet werden kann. Er ist somit ein werkstoffspezifischer Kennwert, der das Energiedissipationsvermögen des Werkstoffes charakterisiert und eine direkte Korrelation von Morphologie und Deformationsmechanismen im Werkstoff erlaubt. Auf Basis dieses Kennwertes des JT_J -Konzeptes ist ein direkter quantitativer Vergleich von J -R-Kurven in Bezug auf das Energiedissipationsvermögen der Werkstoffe möglich.

$$JT_J = \frac{1}{2} \cdot C_5 \cdot \frac{E_d}{\mathbf{s}_d^2} \quad (62)$$

Stabiles Risswachstum tritt nach dem JT_J -Konzept [119] dann auf, wenn die in der plastischen

Zone materialspezifisch dissipierte Energie den Überschuss an verfügbarer Energie, hervorgerufen durch den Risszuwachs, kompensiert.

Die Auswertung der d - Δa -Kurve zur Ermittlung von dT_{δ} erfolgt nach dem gleichen Prinzip und unterscheidet sich nur durch die unterschiedliche Berechnung des Reißmoduls Gl. 59.

Demnach kann dT_{δ} nach Gl. 63 unter Verwendung von Gl. 61 für die Regression der Messpunkte bestimmt werden und charakterisiert das Verformungsaufnahmevermögen des Werkstoffes bei stabiler Rissausbreitung.

$$dT_{\delta} = \frac{1}{2} \cdot C_{10} \cdot \frac{E_d}{s_d} \quad (63)$$

Zur Überprüfung der Gültigkeit der Risswiderstandskurve wird beim JT_I -Konzept ebenfalls eine Bestimmung des Anstiegskriteriums w_{exp} an der größten, experimentell ermittelten Rissverlängerung Δa_{exp} nach Gl. 55 unter Verwendung der Regressionsfunktion nach Gl. 60 vorgenommen, wobei das Kriterium $w_{\text{exp}} \gg 1$ erfüllt sein muss. Anhand einer J^2 - Δa -Darstellung (Bild 3.13) wird der Risslängenbereich bestimmt, in dem das Konzept gültig ist. Bei den in Bild 3.13 dargestellten Messpunkten des Werkstoffes PE-HD D360 traten keine Abweichungen von der J^2 - Δa -Funktion auf, d.h. die experimentell ermittelte maximale Rissverlängerung Δa_{exp} entspricht der maximal gültigen Rissverlängerung Δa_{max} .

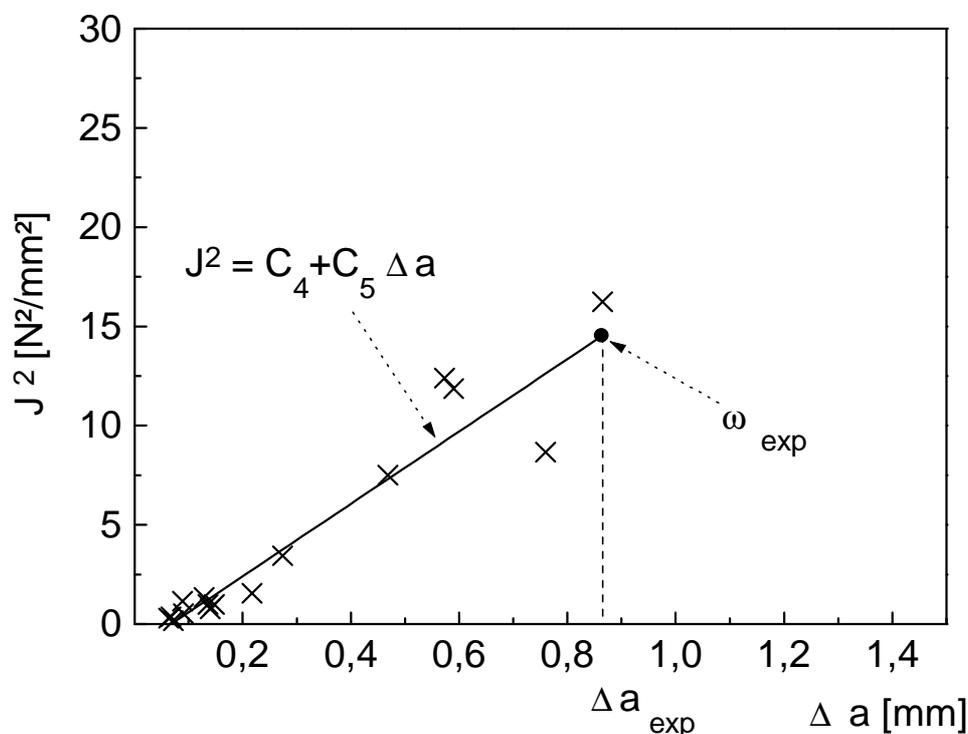


Bild 3.13: Experimentelle Bestimmung von w_{exp} für die Festlegung der maximalen Rissverlängerung Δa_{max} am Beispiel von PE-HD D360

Zusammenfassend sind in Tabelle 3.6 die bruchmechanischen Werkstoffkennwerte und die Gültigkeitskriterien zur Charakterisierung des Zähigkeitsverhaltens bei stabiler Rissausbreitung für den Belastungsparameter J_d am Beispiel des PE-HD D360 aufgeführt. Die selbe Tabelle kann auch für den Belastungsparameter Rissöffnungsverschiebung d_{dk} erstellt werden. Die ermittelten J_d - Δa -Kurven und d_{dk} - Δa -Kurven der untersuchten PE-HD-Werkstoffe sind im Anhang in Bild A21 bis A29 dargestellt. Die Kenngrößen der J -R-Kurven und d_{dk} -R-Kurven für alle PE-HD-Werkstoffe einschließlich der bruchmechanischen Werkstoffkenngrößen sind im Anhang in Tabelle A6 bis A8 aufgeführt.

Tabelle 3.6: Bruchmechanische Werkstoffkennwerte zur Charakterisierung des Zähigkeitsverhaltens bei stabiler Rissausbreitung am Beispiel des PE-HD D360

PE-HD-Werkstoff	s_d [N/mm ²]	E_d [N/mm ²]	J_{max} [N/mm]	Blunting-line m
D360	26	994	5,2	0,17
PE-HD-Werkstoff	Potenzfunktion $J = C_1 \cdot \Delta a^{C_2}$		$J_{0,2}$ [N/mm]	w nach Gl. 55
	C_1	C_2		
D360	4,5	0,7	1,4	ja 4,2
PE-HD-Werkstoff	Wurzelfunktion $J = (C_4 + C_5 \Delta a)^{1/2}$		JT_J [N/mm]	w_{exp} nach Gl. 55
	C_4	C_5		
D360	-1,2	18	7,4	13,1 3,4

3.2.5 Verwendung von Seitenkerben zur Ermittlung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte bei Polyethylen-Werkstoffen

Seitenkerben werden bei zähen Werkstoffen zur Gewährleistung einer ebenen Rissfront und zur Minimierung des ESZ im Prüfkörper, der sich in den Scherlippen und der Dickenreduzierung am Rande der Prüfkörper widerspiegelt, genutzt. Das ESIS TC4 Testprotokoll schlägt Seitenkerben vor, um eine gerade Rissfront des stabilen Risswachstums für eine einfachere Vermessung dieser zu erreichen, wenn die Unterschiede in der Risslänge eines planseitigen Prüfkörpers 30 % überschreiten. Die Seitenkerben sollten einen Flankenwinkel von $45^\circ \pm 5^\circ$ und einen Kerbradius von $0,25 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$ besitzen. Die totale Dickenreduzierung darf dabei nicht mehr als 20 % der

Prüfkörperdicke betragen [73]. Die Seitenkerben sollten nicht zu scharf sein um zu vermeiden, dass der Riss von außen und nicht von der Prüfkörpermitte initiiert wird.

Für die Untersuchungen zum Zähigkeitsverhalten bei instabiler Rissausbreitung wurden Seitenkerben, wie sie in Bild 3.14 dargestellt sind, für die 3PB-Prüfkörper verwendet. Es sind V-Kerben mit einem Kerbradius von 0,25 mm und einem Flankenwinkel von 45° , die mit einer Kerbeinrichtung (Hobelprinzip) der Fa. CEAST eingebracht wurden. Die Kerbtiefe betrug auf beiden Seiten der Prüfkörper 0,4 mm, somit ergab sich eine gesamte Dickenreduzierung von 20 % der Prüfkörperdicke. Für die Berechnung der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte wurde die reduzierte Dicke B_n ausgemessen und für die Prüfkörperdicke B eingesetzt.

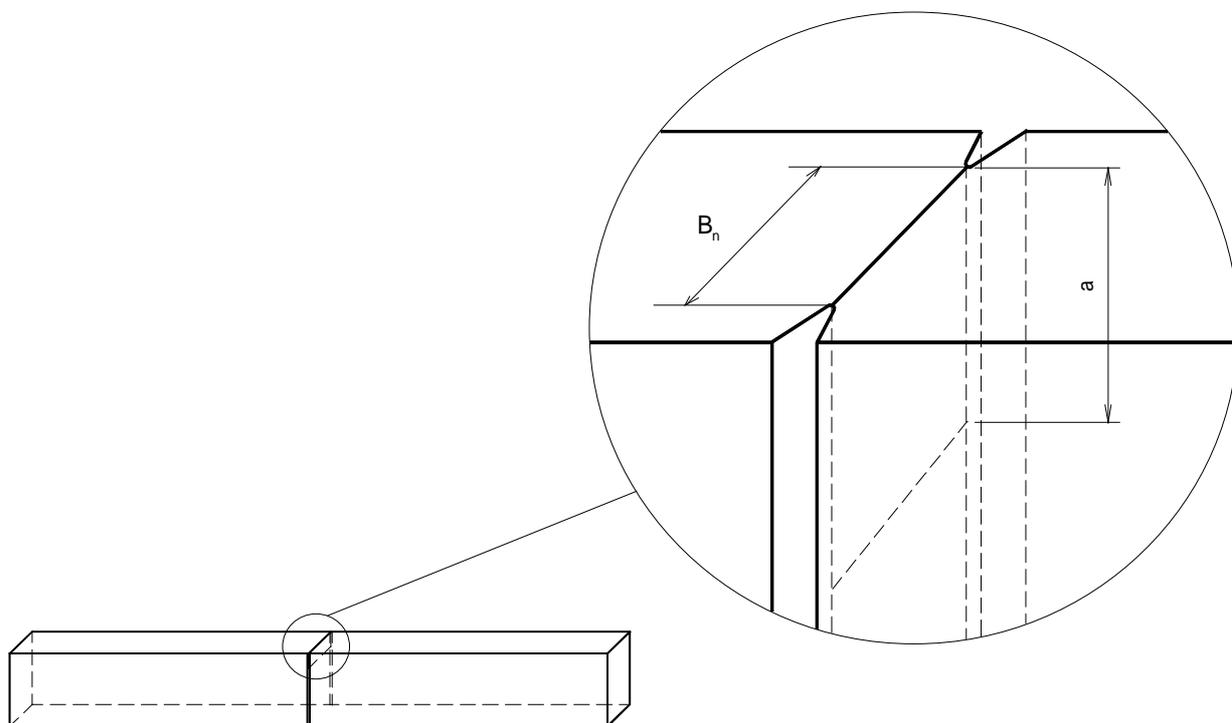


Bild 3.14: 3PB-Prüfkörper mit 20 % Seitenkerben und einem Metallklingengerb von $a = 2$ mm

4 Experimentelle Ergebnisse zum Zähigkeitsverhalten

Es sollen in diesem Kapitel die Ergebnisse der bruchmechanischen Untersuchungen zur einparametrischen Betrachtung der Einflüsse von Molekulargewicht, von Kristallinität und von Strukturgrößen im Nanometerbereich auf das Deformations- und Bruchverhalten der PE-HD-Werkstoffe vorgestellt werden. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, um zunächst die konkreten Abhängigkeiten der Zähigkeitskennwerte von den verschiedenen Strukturparametern ohne oder mit geringer Beeinflussung durch andere Strukturparameter zu ermitteln.

4.1 Schlagkraft-Durchbiegungsverhalten der Polyethylen-Werkstoffe

Die Form der registrierten Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramme gibt Auskunft über das Festigkeits- und Verformungsverhalten sowie über die Art des Risswachstums unter den gewählten Geometrie- und Prüfbedingungen.

Bei den untersuchten PE-HD-Werkstoffen trat in Abhängigkeit von der Kristallinität und dem Molekulargewicht unterschiedliches Werkstoffverhalten von linear-elastisch instabil über elastisch-plastisch instabil bis zu Werkstoffverhalten mit dominierend stabilem Risswachstum auf, wie in den Bildern 4.1 und 4.2 dargestellt wird. Diese Veränderungen im Kraft-Durchbiegungs-Verhalten deuten auf unterschiedliche Deformationsmechanismen in Abhängigkeit von den Strukturgrößen Kristallinität und Molekulargewicht hin.

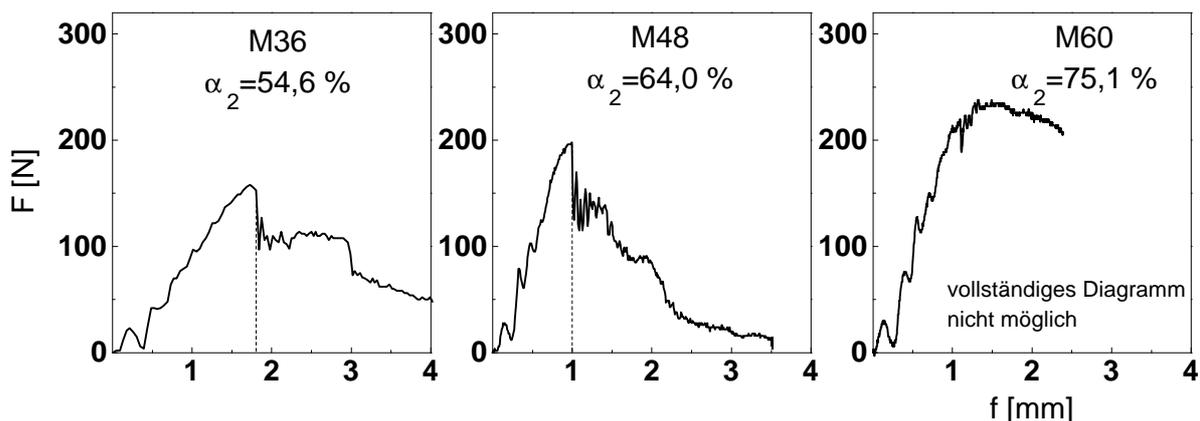


Bild 4.1: Einfluss der Kristallinität auf das Schlagkraft-Durchbiegungsverhalten von PE-HD ($a/W = 0,2$; ohne Seitenkerben)

PE-HD D90 mit dem geringsten Molekulargewicht von 90 kg/mol und einer mittleren Dichte weist bei den gewählten Prüfbedingungen ein linear-elastisches Schlagkraft-Durchbiegungs-Verhalten ohne Rissverzögerungsenergie auf, während die Werkstoffe mit mittlerem Molekulargewicht und geringer bis mittlerer Dichte elastisch-plastisches Werkstoffverhalten mit teilweise

sehr großen Rissverzögerungsenergien zeigen (Bild 4.2). Bei diesen Werkstoffen trat instabiles Risswachstum ein, das anhand des Steilabfalles der Kraft auch identifiziert werden konnte.

Auf das Aufzeichnen vollständiger Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramme von PE-HD M60 und D550 wurde verzichtet, da diese Werkstoffe eine so hohe Zähigkeit aufwiesen, dass eine mechanische Beeinflussung der an der Hammerfinne befindlichen Dehnmessstreifen nicht auszuschließen war.

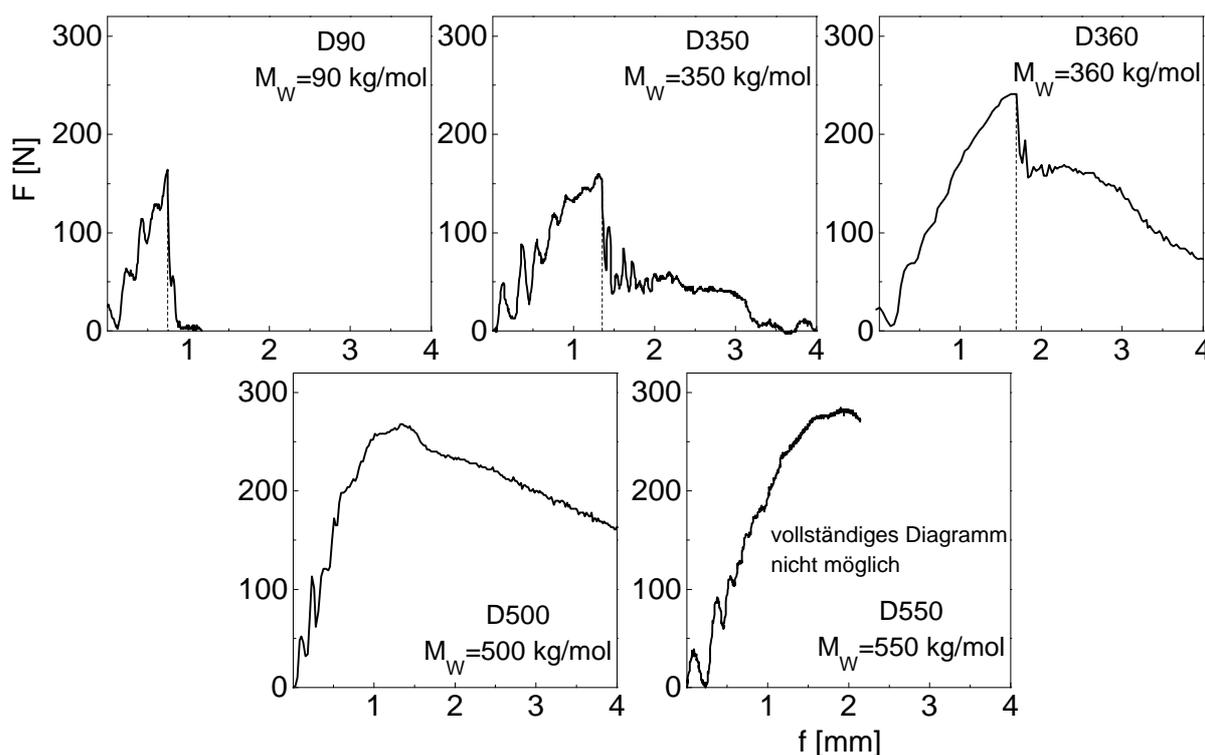


Bild 4.2: Einfluss des Molekulargewichtes auf das Schlagkraft-Durchbiegungsverhalten von PE-HD ($a/W = 0,2$; ohne Seitenkerben)

Die Rissverzögerungsenergie ist eine geometrieabhängige Qualitätskenngröße, die von den Prüfbedingungen wie dem Risslängen/Prüfkörperbreiten-Verhältnis a/W beeinflusst wird. Mit Zunahme der Rissverzögerungsenergie kommt es zum Übergang vom elastisch-plastischen Werkstoffverhalten mit instabilem Risswachstum zum rein stabilen Risswachstum. Dieser Übergang vollzieht sich mit zunehmender Kristallinität (Bild 4.1) und steigendem Molekulargewicht (Bild 4.2).

Da nach Eintreten des instabilen Risswachstums noch eine große Menge Energie vom Prüfkörper in Form von Rissverzögerungsenergie aufgenommen werden kann, sollte diese Zähigkeitsreserve bei der Beurteilung der Zähigkeitseigenschaften beachtet werden. Durch geeignete Auswertemethoden wie der Berechnung der dissipierten Energie A_{diss} nach Gl. 44 kann diese Energie in der Gesamtenergiebilanz berücksichtigt werden.

Der Rissausbreitungsmechanismus, der diese Zähigkeitsreserve wesentlich erhöhen kann, wird Rissstoppmechanismus genannt. Nach eingesetztem instabilen Risswachstum kommt dabei der Riss zum Stoppen.

Die Aufnahme von Energie nach dem Steilabfall der Kraft äußert sich auch durch Rissgeschwindigkeitsänderungen im Werkstoff und äußert sich auf der Prüfkörperbruchfläche meistens anhand der Ausbildung von ringförmigen Rissgeschwindigkeitsänderungslinien (Arrestlinien siehe Bild 4.8a).

Dennoch ist die Auswertung der Kraft- und Verformungswerte eines F - f -Diagramms mit instabilem Werkstoffverhalten ohne oder mit geringer Rissverzögerungsenergie bis zur maximalen Kraft F_{\max} durch die LEBM mit Kleinbereichsfließen und die FBM der entscheidende Faktor zur Beurteilung der Zähigkeit bei instabiler Rissausbreitung.

Aus diesem Grund war die einheitliche Erfassung des Werkstoffwiderstandes gegenüber instabiler und stabiler Rissausbreitung für alle PE-HD-Werkstoffe zunächst Ziel der bruchmechanischen Untersuchungen.

Auf Grund der hohen Zähigkeit der untersuchten Werkstoffe wurden für die Quantifizierung des Werkstoffwiderstandes gegenüber instabiler Rissausbreitung Prüfkörper mit 20 % Seitenkerben herangezogen (Kap. 3.2.5). Der Einfluss der Seitenkerben auf das Festigkeits- und Verformungsverhalten wird im folgenden Kapitel näher erläutert.

Aufgrund des zähen Werkstoffverhaltens fast aller PE-HD-Werkstoffe ist als einheitliche Charakterisierungsmöglichkeit die Ermittlung von Risswiderstandskurven der Fließbruchmechanik erforderlich. Für den Werkstoff PE-HD D90 konnte infolge seines linear-elastischen Werkstoffverhaltens unter den gegebenen experimentellen Bedingungen keine R-Kurve ermittelt werden.

4.2 Einfluss von Seitenkerben auf die Ermittlung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte

4.2.1 Einfluss der Verwendung von Seitenkerben bei instabiler Rissausbreitung

Die Seitenkerbung erwies sich auf Grund des zähen Werkstoffverhaltens als notwendig, um eine Vergleichbarkeit der Werkstoffe untereinander zu erreichen. Es wurde dadurch instabiles Risswachstum für alle PE-HD-Werkstoffe gewährleistet und somit auswertbare Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramme erhalten. Bei PE-HD-Werkstoffen tritt ohne Seitenkerbung starke Scherlippenausbildung auf, verursacht durch den ESZ an den Prüfkörperändern.

Neben der Initiierung instabiler Risswachstums für alle untersuchten Werkstoffe führt die Verwendung von Seitenkerben zu einer Verringerung von maximaler Schlagkraft und maximaler Prüfkörperdurchbiegung (Bilder 4.3 und Bild 4.4). Aufgrund des hohen Energiedissipationsvermögens der Werkstoffe PE-HD D550 und M60 kommt es trotz der Verwendung von Seitenkerben zur Ausbildung von erheblichen Rissverzögerungsenergien nach erfolgter instabiler Rissinitiierung.

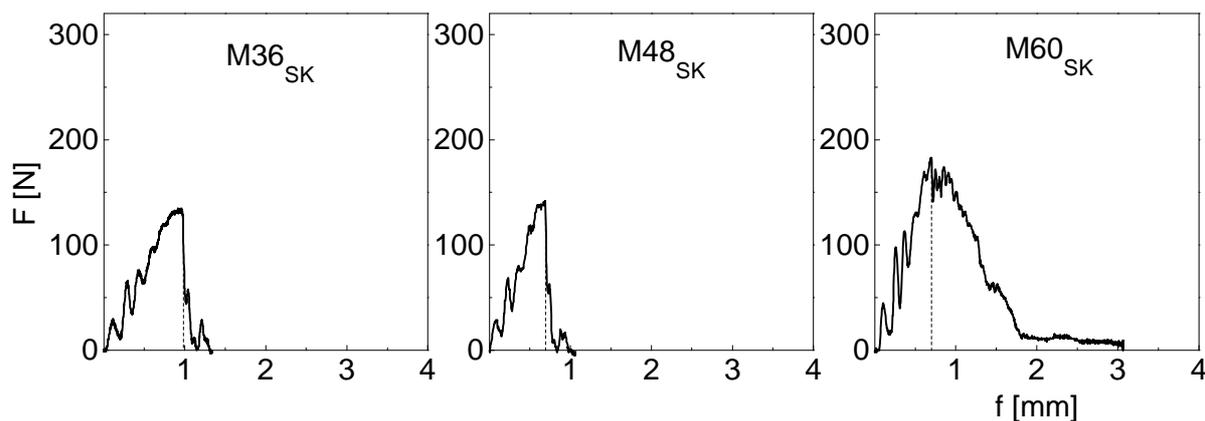


Bild 4.3: Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramme der untersuchten PE-HD-M-Werkstoffe ($a/W=0,2$; 20 % Seitenkerben)

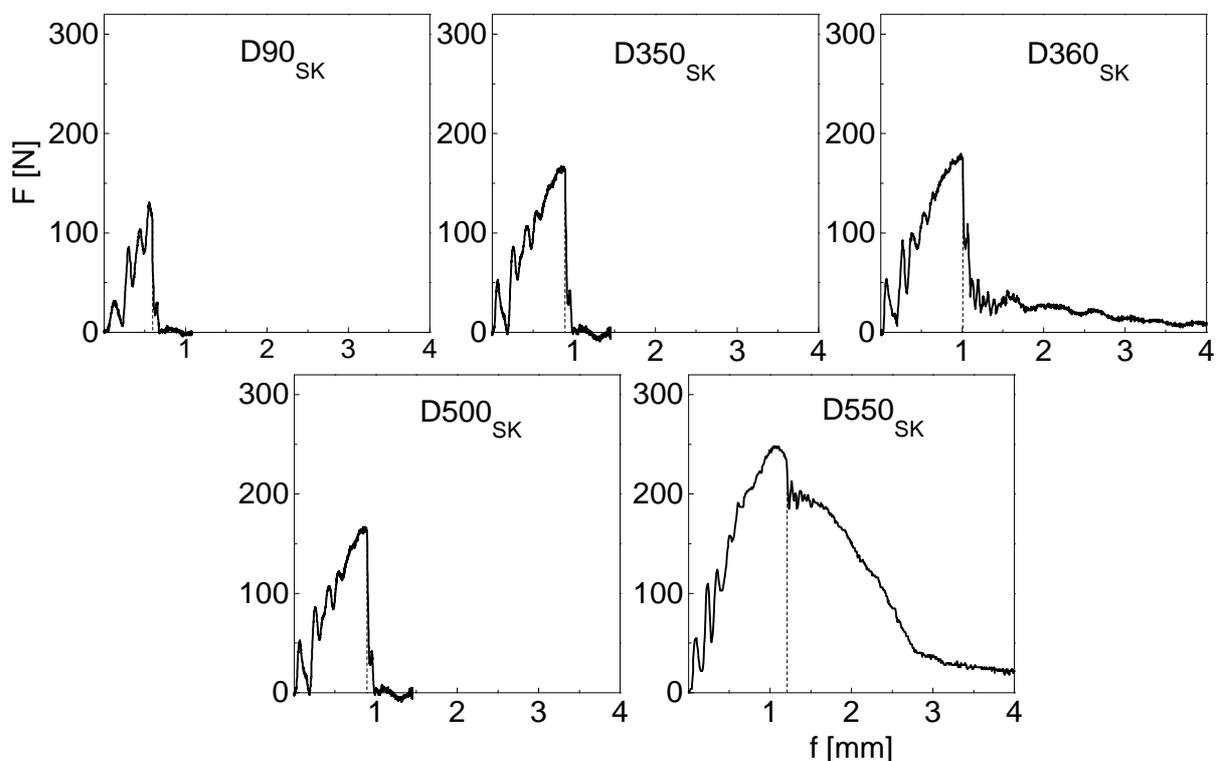


Bild 4.4: Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramme der untersuchten PE-HD-D-Werkstoffe ($a/W=0,2$; 20 % Seitenkerben)

Im Vergleich zu den Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagrammen der Prüfkörper ohne Seitenkerben (Bild 4.1) tritt in Abhängigkeit von der Kristallinität, wie in Bild 4.3 und 4.5 für die PE-HD-M-Werkstoffe ersichtlich ist, eine Verringerung der Kraft- und Verformungswerte auf. Der Werkstoff mit höherer Kristallinität weist wesentlich geringere Verformungswerte bei der Verwendung von Seitenkerben auf. Mit zunehmendem Molekulargewicht tritt ebenfalls eine Verringerung der Kraft- und Verformungswerte (Bild 4.4 und 4.6) im Vergleich zu den Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagrammen der Prüfkörper ohne Seitenkerben (Bild 4.2) auf. Die Werkstoffe PE-HD D90, D350 und D500 zeigen jedoch nur eine geringe Beeinflussung der Messwerte durch die Einbringung von Seitenkerben (Bild 4.6).

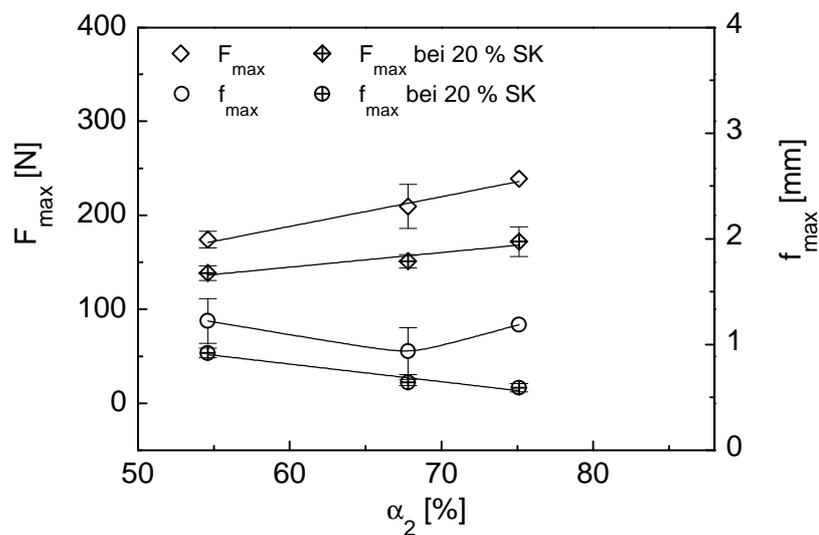


Bild 4.5: Messwerte Kraft und Durchbiegung an Prüfkörpern mit und ohne Seitenkerben in Abhängigkeit von der Kristallinität

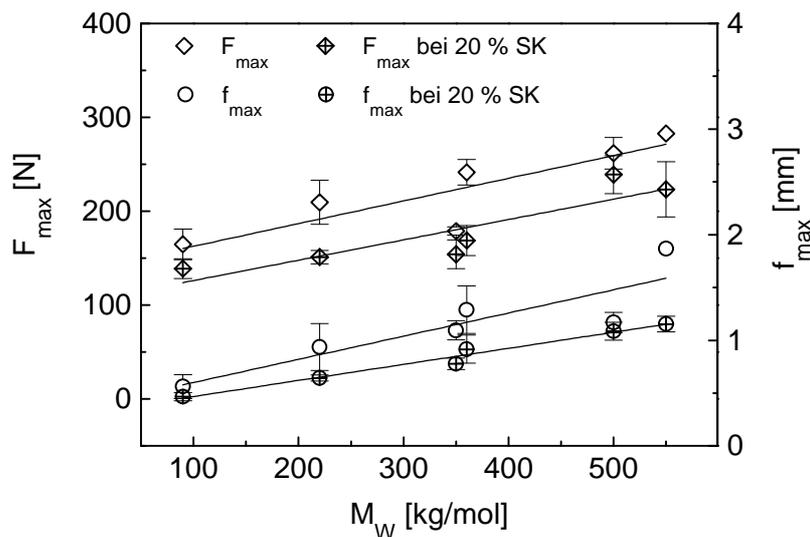


Bild 4.6: Messwerte Kraft und Durchbiegung an Prüfkörpern mit und ohne Seitenkerben in Abhängigkeit vom Gewichtsmittel der Molmasse

Die Unterschiede zwischen totaler Energie A_{tot} (bis zum Kraftsteilabfall) und Gesamtenergie A_G (bis F_{max}) werden bei der Verwendung von Seitenkerben deutlich verringert (Bild 4.7). Die Ursache dafür liegt in der Verminderung der Rissverzögerungsenergie A_R .

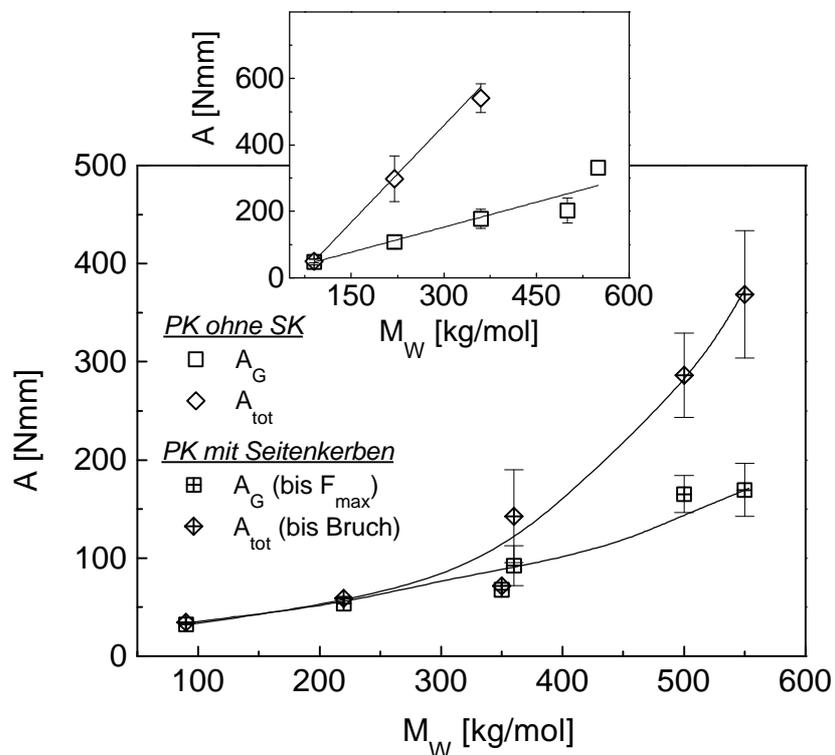


Bild 4.7: Gesamtenergie A_G und totale Energie A_{tot} in Abhängigkeit vom Molekulargewicht

Die veränderte Bruchflächenstruktur ist anhand von Bild 4.8 am Beispiel des PE-HD M36 dargestellt.

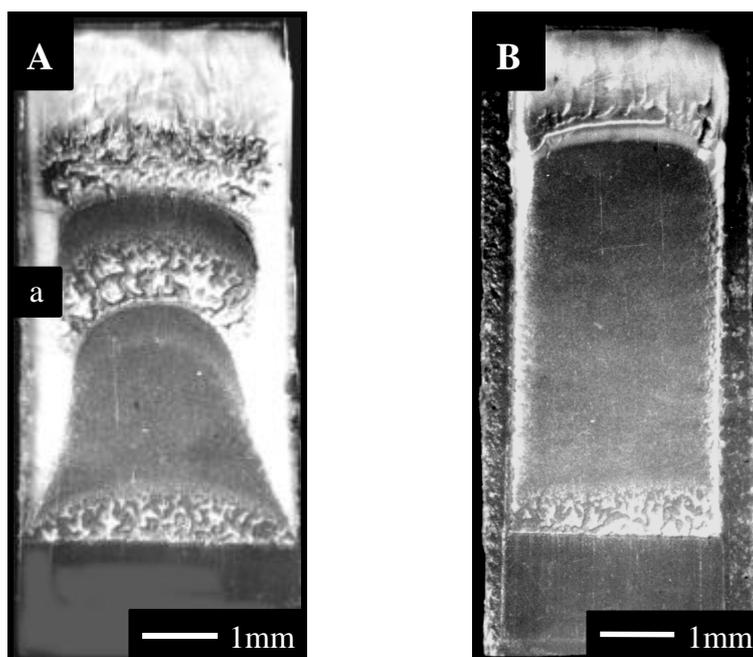


Bild 4.8: Vergleich von Bruchflächen des PE-HD M36 an Prüfkörpern ohne (A) und mit (B) Seitenkerben (a-Arrestlinie)

Wesentlicher Vorteil ist die erreichte ebene Rissfront der Prüfkörper mit Seitenkerben und das auch auf der Bruchfläche deutlich erkennbare instabile Risswachstum. Arrestlinien, die Änderungen in der Rissgeschwindigkeit sowie auch Rissstopp anzeigen, werden für die Prüfkörper mit Seitenkerben nicht beobachtet.

Signifikante Unterschiede zwischen den Prüfkörper-Typen bestehen in der Rissöffnungsverschiebung (Bild 4.9), da die maximale Durchbiegung deutlich von den Seitenkerben beeinflusst wird (Bild 4.6). In Abhängigkeit vom Molekulargewicht (Bild 4.9) und der Kristallinität (Bild 4.10) werden die Abweichungen der Rissöffnungsverschiebungen an Prüfkörpern mit und ohne Seitenkerben mit zunehmenden Werten der Strukturparameter größer. Die Standardabweichungen der Rissöffnungsverschiebungen sind bei der Verwendung von Seitenkerben deutlich geringer (Bild 4.9 und 4.10).

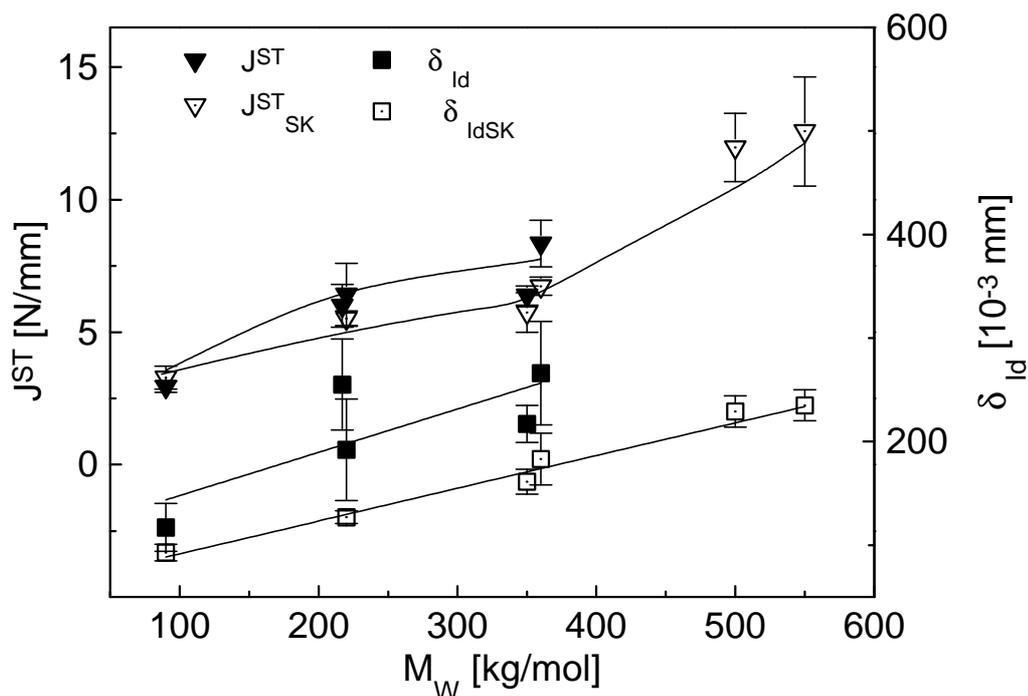


Bild 4.9: Bruchmechanische Kenngrößen J^{ST} und δ_{ld} der PE-HD-D-Werkstoffe (mit und ohne Seitenkerben)

Für die bruchmechanische Werkstoffkenngröße J^{ST} sind die Abweichungen der ermittelten Werte an Prüfkörpern mit und ohne Seitenkerben in Abhängigkeit vom Molekulargewicht (Bild 4.9) und der Kristallinität (Bild 4.10) nicht so deutlich. Dies kann auf die umfangreiche Berücksichtigung der Geometrie bei der Berechnung des J-Integral-Wertes (h_{el} , h_{pl}) und ähnliche Spannungsfelder zurückgeführt werden.

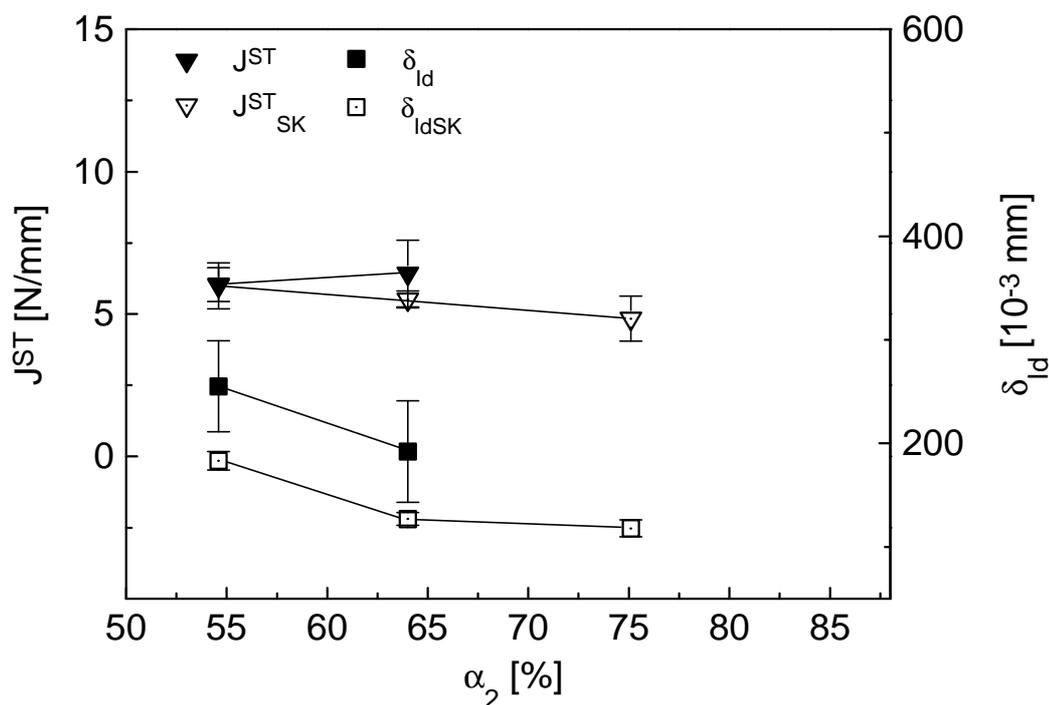


Bild 4.10: Die bruchmechanischen Kenngrößen J^{ST} und d_{Id} der PE-HD-M-Werkstoffe (mit und ohne Seitenkerben)

4.2.2 Einfluss der Verwendung von Seitenkerben bei stabiler Rissausbreitung

Für die Untersuchungen zum Zähigkeitsverhalten bei stabiler Rissausbreitung wurden nur für einen ausgewählten PE-HD-Werkstoff (D550) Messungen an Prüfkörpern ohne und mit 20 % Seitenkerben durchgeführt.

Bei der Ermittlung der Zähigkeitskennwerte als Risswiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung durch die Stopp-Block-Methode haben die Seitenkerben einen Einfluss. Wie in Bild 4.11 zu erkennen ist, sinkt das Niveau der J-Integral-Werte und auch der d_{dk} -Werte bei der Verwendung von Seitenkerben deutlich ab. Bei den hier ermittelten Risswiderstandskurven an PE-HD D550 ergeben sich sowohl geringere Rissinitiierungswerte als auch geringere Reißmoduli für den Belastungsparameter J-Integral-Wert J_d und die Rissöffnungsverschiebung d_{dk} (Bild 4.11), wobei die Unterschiede in der Rissinitiierung für den Belastungsparameter d_{dk} gering sind.

Für die bruchmechanischen Untersuchungen der anderen PE-HD-Werkstoffe zum Zähigkeitsverhalten bei stabiler Rissausbreitung wurden keine Seitenkerben verwendet. Eine Begünstigung des

instabilen Risswachstums zur Betrachtung des stabilen Risswachstums für Struktur-Zähigkeits-Korrelationen wurde als nicht vorteilhaft erachtet, da für die PE-HD-Prüfkörper ohne Seitenkerben eine Risswiderstandskurve aufgenommen und die stabile Rissverlängerung Δa ausgemessen werden konnte.

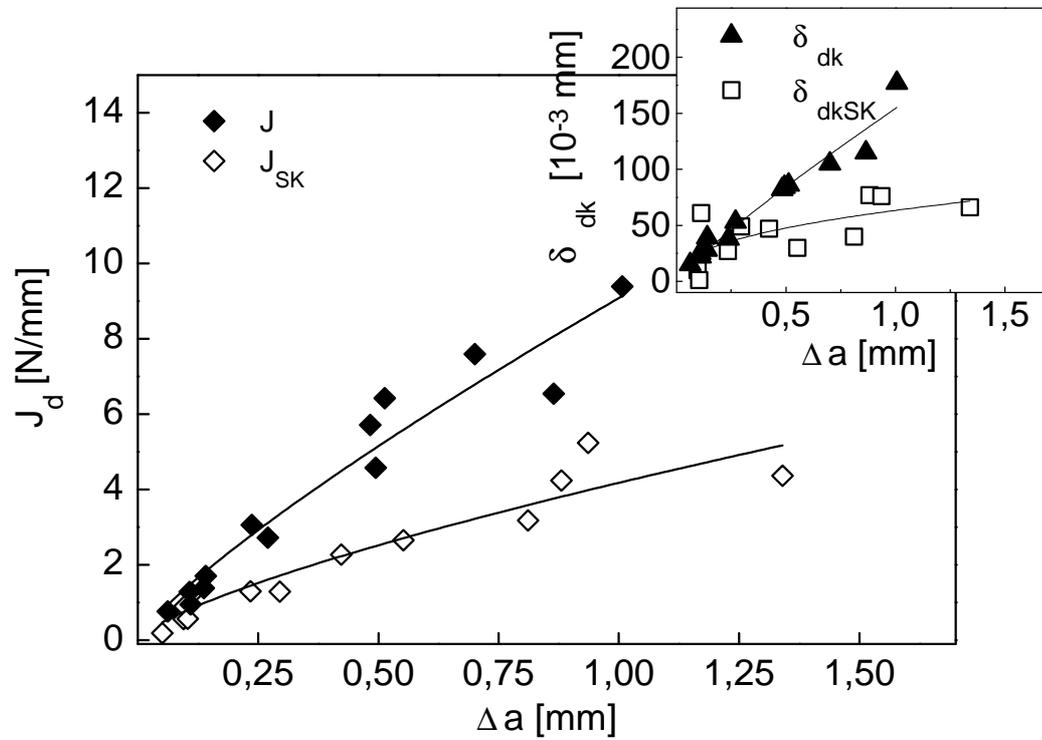


Bild 4.11: Einfluss von Seitenkerben auf das Risswiderstandsverhalten von PE-HD D550

4.3 Die Abhängigkeit der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte vom Molekulargewicht

Das Zähigkeitsverhalten als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung kann nach der Analyse der Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramme aus dem instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (siehe Kap. 3.2.1) mit verschiedenen bruchmechanischen Kenngrößen charakterisiert werden. Die folgenden Ergebnisse beruhen dabei für die Bestimmung der Kennwerte als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung auf den Messungen an den Prüfkörpern mit 20 % Seitenkerben (Kap. 3.2.2 und 3.2.5).

Als mechanische Kennwerte an ungekerbten Prüfkörpern bei Schlagbeanspruchung lassen sich der E-Modul und die Streckgrenze zur Interpretation von Zusammenhängen mit Strukturparametern heranziehen. Der E-Modul E_d steigt, wie Bild 4.12 zu entnehmen ist, geringfügig mit steigendem Molekulargewicht an, während die Streckgrenze σ_d keine Abhängigkeit vom Molekulargewicht aufweist (Bild 4.12).

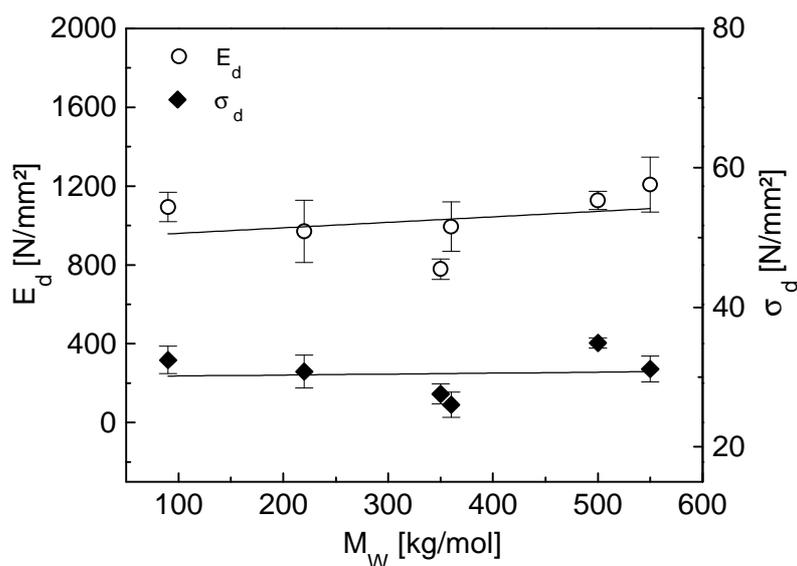


Bild 4.12: E-Modul und Streckgrenze bei Schlagbeanspruchung in Abhängigkeit vom Molekulargewicht M_w

Zur energetischen Betrachtung des Schlagkraft-Durchbiegungs-Verhaltens der PE-HD-Werkstoffe sind repräsentativ die dissipierte Energie und die Gesamtenergie bis zum Bruch ausgewählt worden. Beide nehmen nach einer exponentiellen Funktion mit steigendem Molekulargewicht zu (Bild 4.13). Dabei ist zu beobachten, dass bei den höheren Molekulargewichten die Streuung bei beiden Energiewerten ansteigt und gleichzeitig die dissipierte Energie größer als die Gesamtenergie wird. Dies beruht darauf, dass die Rissverzögerungsenergie mit zunehmendem Molekulargewicht im Vergleich zu den plastischen Anteilen an der Gesamtenergie zunimmt.

Die Rissverzögerungsenergie wird bei der Ermittlung von A_{diss} berücksichtigt (Gl. 44). Dies deutet darauf hin, dass bis zu einem Molekulargewicht von 360 kg/mol der größte Energieanteil vor dem Kraftmaximum vom Werkstoff aufgenommen wird, während bei höheren Molekulargewichten der Anteil der nach dem Kraftmaximum dissipierten Energie größer wird.

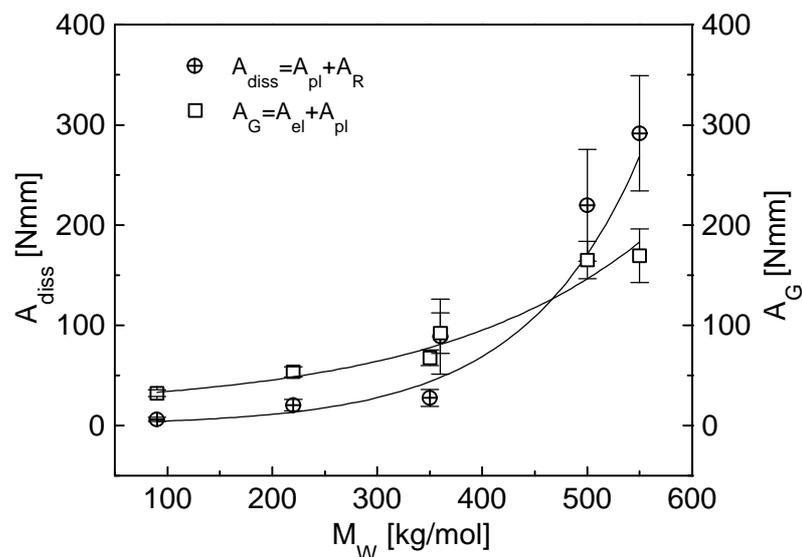


Bild 4.13: Dissipierte Energie und Gesamtenergie in Relation zum Molekulargewicht M_w (20 % SK)

Bruchmechanische Werkstoffkennwerte als Risszähigkeit gegenüber instabiler Rissausbreitung wie der Spannungsintensitätsfaktor, die kritische Rissöffnungsverschiebung und das J-Integral stellen Kenngrößen zur Interpretation des strukturbezogenen Zähigkeitsverhaltens dar. Mit steigendem Molekulargewicht nehmen der Spannungsintensitätsfaktor K_{Qd} und die kritische Rissöffnungsverschiebung d_{ld} zu (siehe Bild 4.14). Für die hier untersuchten PE-HD-Werkstoffe wurde gleichsinniges Verhalten vom festigkeitsbestimmten Spannungsintensitätsfaktor und von der verformungsbestimmten kritischen Rissöffnungsverschiebung und damit auch folgerichtig für den energiebestimmten J-Integral-Wert nachgewiesen.

Die Zunahme des plastischen Anteils an der Deformation mit zunehmendem Molekulargewicht wird durch die energetisch bestimmte bruchmechanische Werkstoffkenngröße J-Integral widergespiegelt. Die ermittelten J-Integral-Werte J^{ST} steigen exponentiell mit zunehmendem Molekulargewicht an (Bild 4.14).

In Abhängigkeit vom Molekulargewicht ist für das Zähigkeitsverhalten bei instabiler Rissausbreitung ein energiedeterminiertes Bruchverhalten festzustellen.

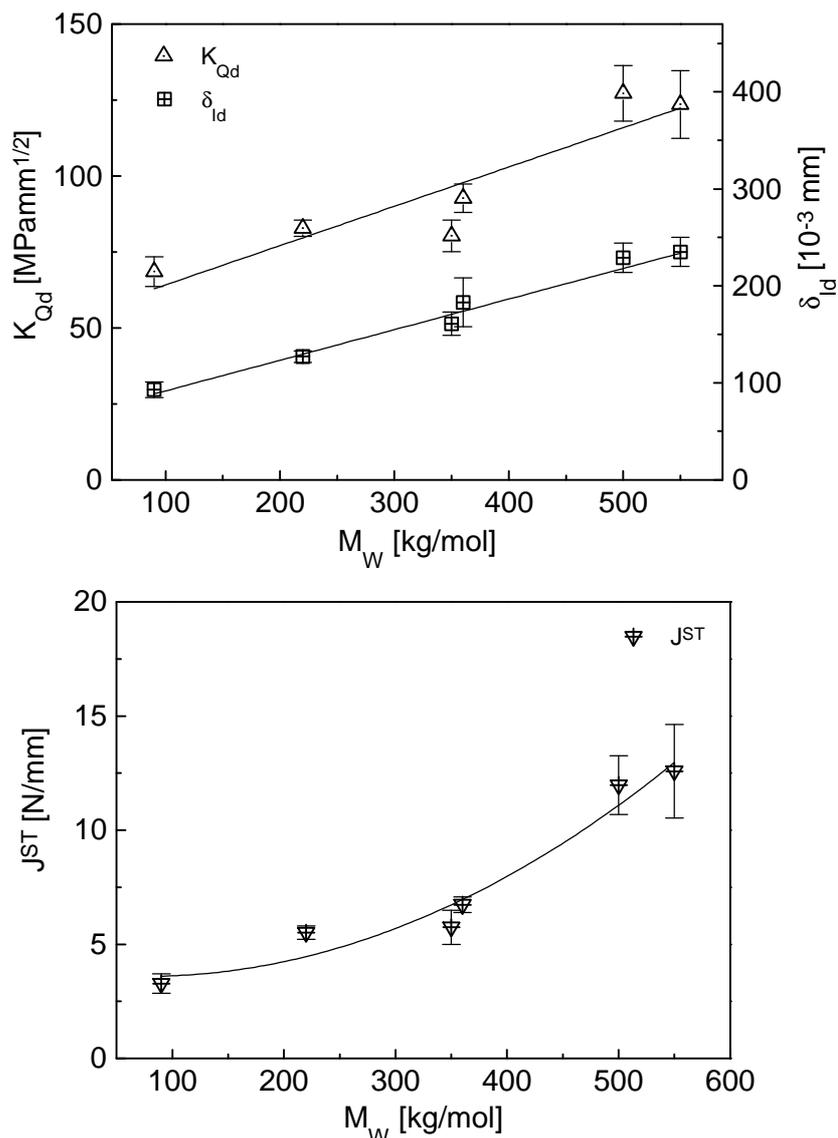


Bild 4.14: Spannungsintensitätsfaktor, kritische Rissöffnungsverschiebung und J-Integral-Wert in Abhängigkeit vom Molekulargewicht M_w (20 % SK)

Die Auswertung der mit der Stopp-Block-Methode am Pendelschlagwerk ermittelten Risswiderstandskurven (J_d - Δa -Kurven und d_{Idk} - Δa -Kurven) zum Widerstand gegenüber stabiler Rissausbreitung, die im Anhang in Bild A 21 bis A 29 dargestellt sind, erfolgte nach den in Kap. 3.2.3 angegebenen Gültigkeitsbedingungen. Dabei dienten die minimale Rissverlängerung Δa_{min} , das Gültigkeitskriterium J_{max} und die Übereinstimmung der Messpunkte mit der J^2 - Δa -Anpassung als Kriterien für die Bestimmung der gültigen und ungültigen Messpaare.

Für das Zähigkeitsverhalten bei stabiler Rissausbreitung ergaben sich in Abhängigkeit vom Molekulargewicht folgende Zusammenhänge mit den bruchmechanischen Werkstoffkennwerten als Risszähigkeit gegenüber stabiler Rissausbreitung.

Die technischen Rissinitiierungswerte für den Belastungsparameter J-Integral-Wert $J_{0,2}$ und für

den Belastungsparameter Rissöffnungsverschiebung $d_{0,2}$ erweisen sich als unempfindlich gegenüber dem Einfluss des Molekulargewichtes (siehe Bild 4.15). Dies kann auf Grund der großen Streuungen der Risswiderstandskurven bei einer Rissverlängerung von 0,2 mm und des geringen Anstieges (kleiner 0,05) der ermittelten Abhängigkeitsfunktionen der Rissinitiierungswerte vom Molekulargewicht geschlussfolgert werden. Die Streuungen der Rissinitiierungswerte bei der Rissverlängerung $\Delta a = 0,2$ mm wurden dabei über die Bestimmung des Konfidenzintervalles der Anpassungsfunktionen nach Gl. 49 und 50 bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 95 % ermittelt.

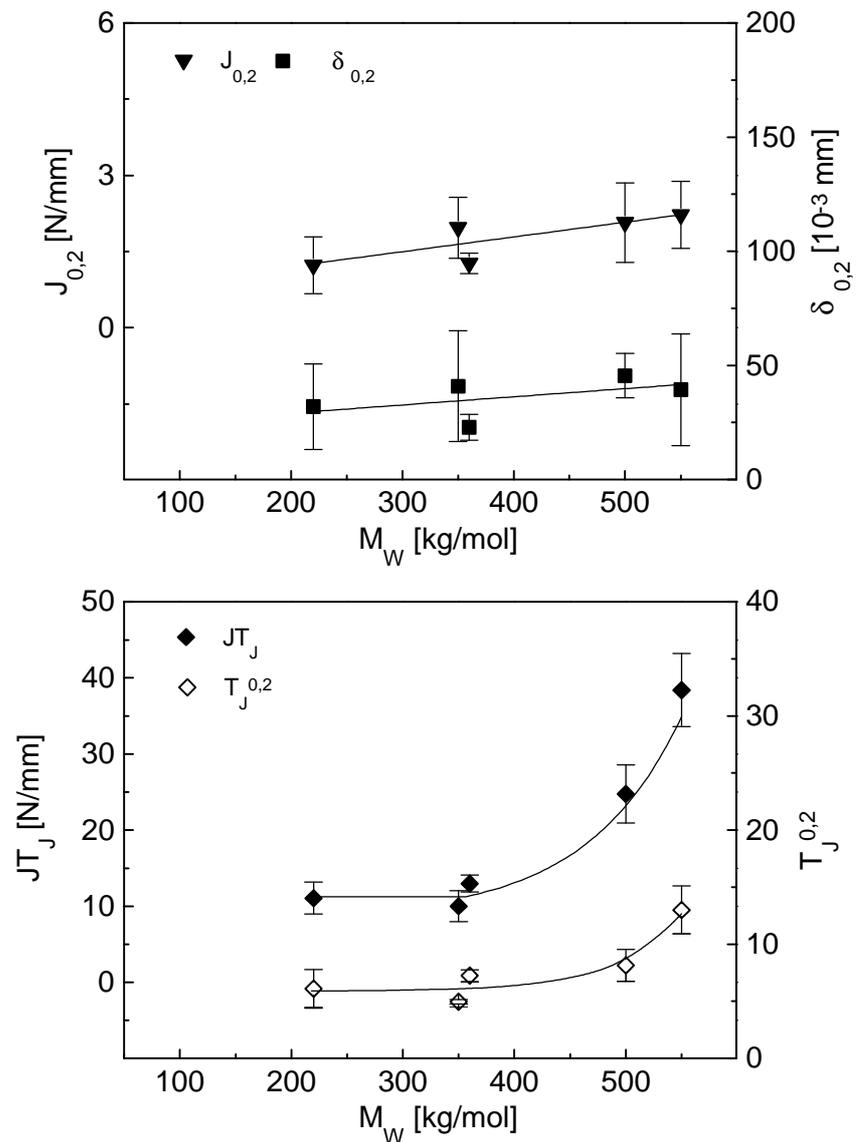


Bild 4.15: Einfluss des Molekulargewichtes M_w auf die bruchmechanischen Werkstoffkennwerte als Risszähigkeit gegenüber stabiler Rissausbreitung

Das Energieaufnahmevermögen der PE-HD-Werkstoffe bei stabilem Risswachstum, charakterisiert durch das Produkt JT_J , wird, wie Bild 4.15 zeigt, ab einem Molekulargewicht von

360 kg/mol stark vergrößert. Auch der Tearing-Modul T_J bei einer Rissverlängerung von 0,2 mm, also der Werkstoffwiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung, steigt ab einem Molekulargewicht von 360 kg/mol an (siehe Bild 4.15).

Die Streuungen der JT_J -Werte wurden dabei über die Bestimmung des Konfidenzintervalles der Regressionskoeffizienten C_5 der Anpassungsfunktionen nach Gl. 60 und 61 bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 95 % ermittelt. Die Bestimmung des Konfidenzintervalles der Anpassungsfunktionen nach Gl. 49 und 50 bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 95 % diente dabei der Ermittlung der Streuungen der Tearing-Moduli bei einer Rissverlängerung $\Delta a = 0,2$ mm.

Auch das Verformungsaufnahmevermögen bei stabilem Risswachstum, charakterisiert durch den dT_δ -Wert (siehe Bild A30), und der Werkstoffwiderstand gegenüber Rissausbreitung, charakterisiert durch $T_\delta^{0,2}$ (siehe Bild A30), steigen ebenfalls ab einem Molekulargewicht von 360 kg/mol an. Dies unterstützt die Feststellung eines energiedeterminierten Zähigkeitsverhaltens bei instabiler und stabiler Rissausbreitung in Abhängigkeit vom Molekulargewicht.

4.4 Die Abhängigkeit der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte von der Kristallinität

Für die bruchmechanischen Untersuchungen zum Einfluss der Kristallinität der PE-HD-Werkstoffe auf das Zähigkeitsverhalten wurden die PE-HD-Werkstoffe bei unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten gepresst (Kap. 3.1). Es wurden dabei Kristallisationsgrade von 53,3 bis 85,1 % erreicht.

Die bei einer Beanspruchungsgeschwindigkeit von 1,5 m/s ermittelten mechanischen Werkstoffkennwerte E_d und σ_d steigen deutlich mit zunehmender Kristallinität linear an (Bild 4.16).

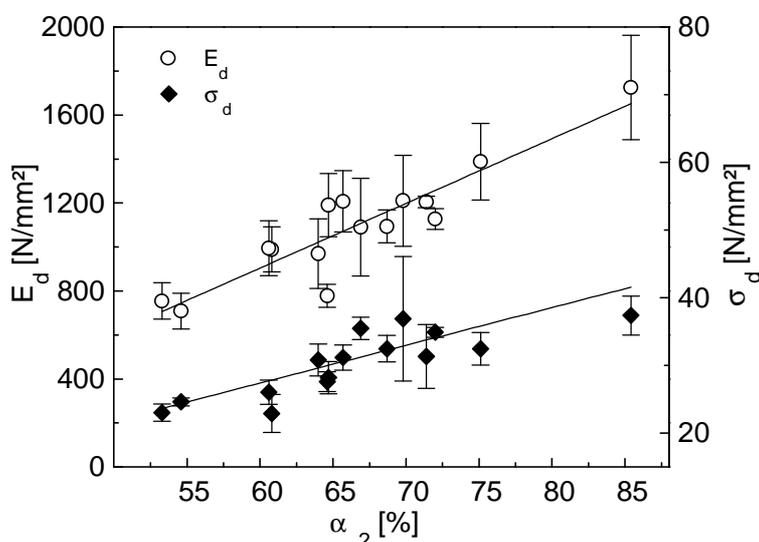


Bild 4.16: E-Modul und Streckgrenze bei Schlagbeanspruchung in Abhängigkeit von der mit DSC ermittelten Kristallinität α_2

Bruchmechanische Untersuchungen zum Zähigkeitsverhalten bei instabiler Rissausbreitung wurden nur an den drei Grund-M-Werkstoffen (PE-HD M36, M48 und M60) durchgeführt. Die dissipierte Energie bleibt bis zu einer Kristallinität α_2 von 64,0 % konstant und wird bei einer Kristallinität von 75,1 % größer als die Gesamtenergie (siehe Bild 4.17). Dies beruht auf dem Auftreten einer großen Rissverzögerungsenergie bei hoher Kristallinität von 75,1 % (PE-HD M60), die ebenfalls neben dem plastischen Energieanteil vom Prüfkörper dissipiert wird. Die ermittelte Gesamtenergie bis zum Bruch der Prüfkörper sinkt zunächst geringfügig ab und bleibt dann für Kristallinitäten von 64,0 und 75,1 % konstant.

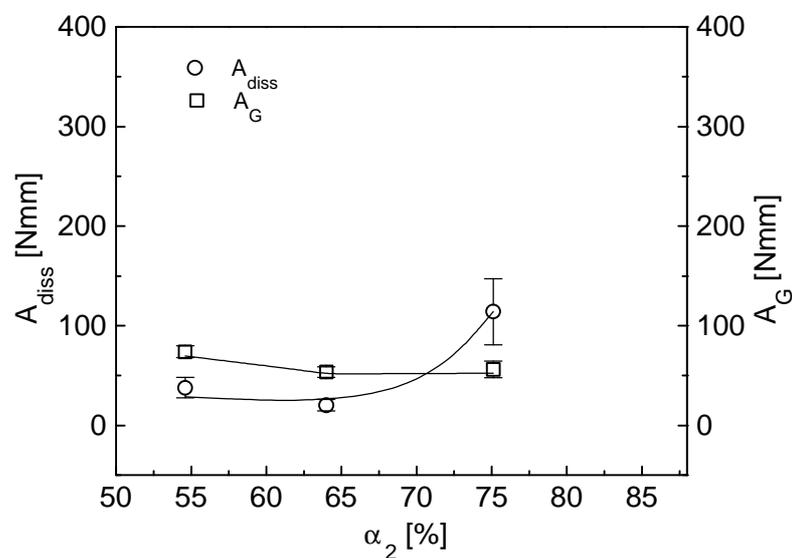


Bild 4.17: Dissipierte Energie und Gesamtenergie in Bezug zur Kristallinität α_2

Während sich das Zähigkeitsverhalten der PE-HD-Werkstoffe in der Molekulargewichtsabhängigkeit als energiedeterminiert darstellt, ist es im untersuchten Kristallinitätsbereich verformungsdeterminiert. Mit steigender Kristallinität nimmt die Verformungsbehinderung zu (Bild 4.18).

Während der festigkeitsdeterminierte Spannungsintensitätsfaktor K_{Qd} mit steigender Kristallinität zunimmt und die verformungsdeterminierte Rissöffnungsverschiebung d_{ld} abnimmt, zeigt das energiedeterminierte J-Integral J^{ST} eine Abnahme mit steigender Kristallinität (s. Bild 4.18 und 4.19). Diese Abnahme resultiert demnach aus dem Verformungsverhalten der PE-HD-Werkstoffe mit steigender Kristallinität.

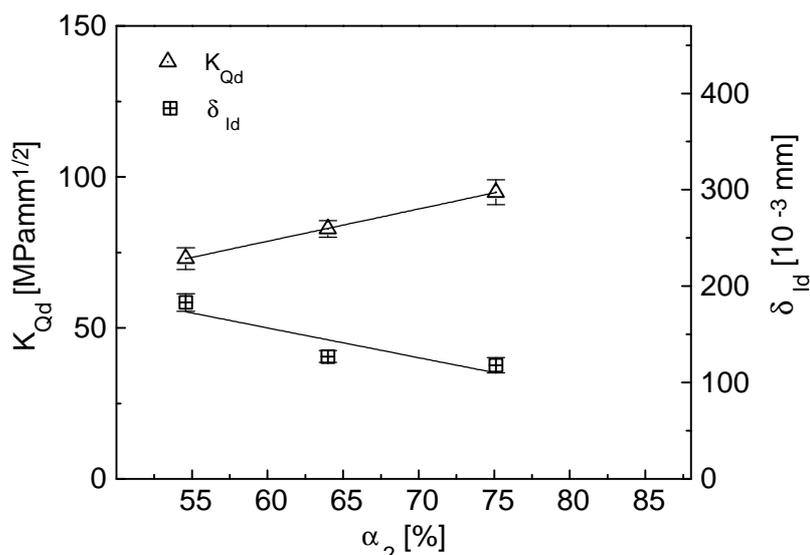


Bild 4.18: Spannungintensitätsfaktor und kritische Rissöffnungsverschiebung in Abhängigkeit von der Kristallinität α_2

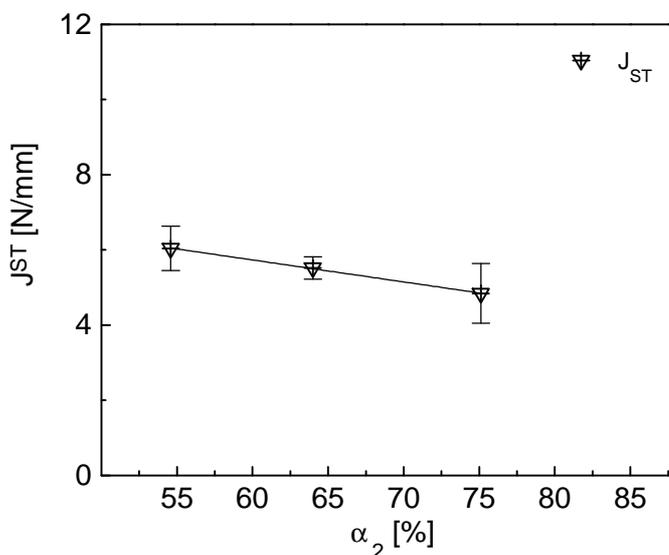


Bild 4.19: J-Integral-Wert in Abhängigkeit von der Kristallinität α_2

Die Zähigkeitskennwerte als Risszähigkeit gegenüber stabiler Rissausbreitung verringern sich mit zunehmender Kristallinität. Die technischen Rissinitiierungswerte gegenüber stabilem Risswachstum $J_{0,2}$ und $d_{0,2}$ erweisen sich auch in Abhängigkeit von der Kristallinität als relativ unempfindlich, wie Bild 4.20 zu entnehmen ist, vor allem im Kristallinitätsbereich von 64,0 bis 75,1 %.

Bei geringer Kristallinität von 53,3 bzw. 54,6 % ist ein geringfügig höherer technischer

J -Rissinitiierungswert zu vermerken. Bei einer hohen Kristallinität α_2 von 85,4 % ist ein Abfall des technischen J -Rissinitiierungswertes $J_{0,2}$ zu beobachten, während der technische d -Rissinitiierungswert $d_{0,2}$ bei hohen Kristallinitäten konstant bleibt (Bild 4.20). Im Kristallinitätsbereich von 53,3 bis 75,1 % sinkt der technische d -Rissinitiierungswert $d_{0,2}$ dagegen geringfügig ab.

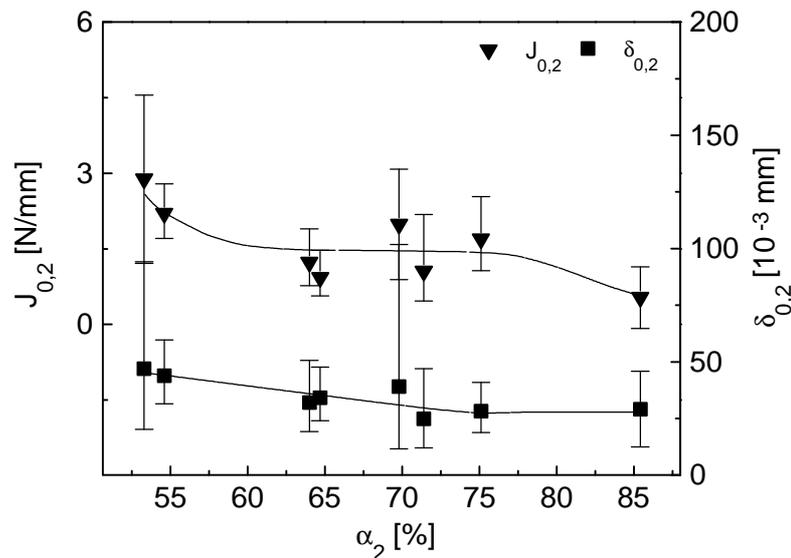


Bild 4.20: Technische Rissinitiierungswerte in Abhängigkeit von der Kristallinität α_2

Die Anwendung des JT_J -Konzeptes zur Quantifizierung energiedissipativer Prozesse in Abhängigkeit von der Kristallinität ist nicht für alle untersuchten Werkstoffe möglich. Für die PE-HD-Werkstoffe mit geringster und höchster Kristallinität (PE-HD M36K und M60L) konnte keine Anpassung mit der Wurzelfunktion als Werkstoffgesetz für die Risswiderstandskurven vorgenommen werden (siehe Bild A21, A24 und A25). Es ist davon auszugehen, dass bei diesen Werkstoffen kein JT_J -gesteuertes Risswachstum vorliegt, was für die anderen Werkstoffe jedoch anhand der guten Anpassung mit der Wurzelfunktion als Werkstoffgesetz für die Risswiderstandskurve nachgewiesen werden konnte. Es wurden für diese beiden PE-HD-Werkstoffe mit geringster und höchster Kristallinität kein JT_J -Wert und ebenso kein dT_δ -Wert ermittelt.

Die ermittelten R-Kurven für die Belastungsparameter J_d und d_{dk} des abgeschreckten Werkstoffes mit der geringsten Kristallinität (PE-HD M36K) zeigen im gültigen Bereich einen linearen Anstieg mit geringer Rissverlängerung Δa_{\max} bis etwa 0,25 mm (bzw. 0,42 mm für d_{dk}).

Für den langsam abgekühlten Werkstoff mit höchster Kristallinität (PE-HD M60L) weisen die ermittelten R-Kurven für die Belastungsparameter J_d und d_{dk} ebenfalls einen sehr flachen linearen Anstieg mit einer maximalen Rissverlängerung bis etwa 0,6 mm auf. Die J -R-Kurven zeigen

bei geringen Rissverlängerungen ein Rissausbreitungsverhalten, das durch geringe J_d -Werte bei erheblichem Rissfortschritt gekennzeichnet ist. Bei größeren Rissverlängerungen weist die Abhängigkeit der J_d -Werte von der Rissverlängerung Δa einen sehr viel höheren Anstieg der Geraden auf (Bild A24). Während die **d**-R-Kurven erst bei Rissverlängerungen von 0,15 mm beginnen und dann kontinuierlich linear ansteigen (Bild A25).

Der JT_J -Wert, der das Energieaufnahmevermögen bei stabiler Rissausbreitung charakterisiert, sinkt mit zunehmender Kristallinität ab (s. Bild A31), während er in Abhängigkeit vom Molekulargewicht ansteigt (s. Bild 4.15). Der $T_J^{0,2}$ -Wert, der den Risswiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung charakterisiert, erweist sich als unempfindlich gegenüber einer Kristallinitätsänderung im untersuchten Bereich von 54,6 % bis 85,4 % Kristallinität (siehe Bild A31).

Da das Zähigkeitsverhalten in Zusammenhang mit der Kristallinität, wie schon erwähnt, vom Verformungsverhalten der Werkstoffe bestimmt wird, steht die Betrachtung der Kenngrößen der **d**-R-Kurven im Vordergrund. Das Verformungsaufnahmevermögen bei stabiler Rissausbreitung zeigt keine Empfindlichkeit gegenüber der Kristallinität, wie am Verlauf des Produktes $d\delta T_\delta$ in Bild 4.21 zu erkennen ist. Der dT_δ -Wert bleibt in Abhängigkeit von der Kristallinität nahezu konstant, indes er mit ansteigendem Molekulargewicht eine Zunahme aufweist.

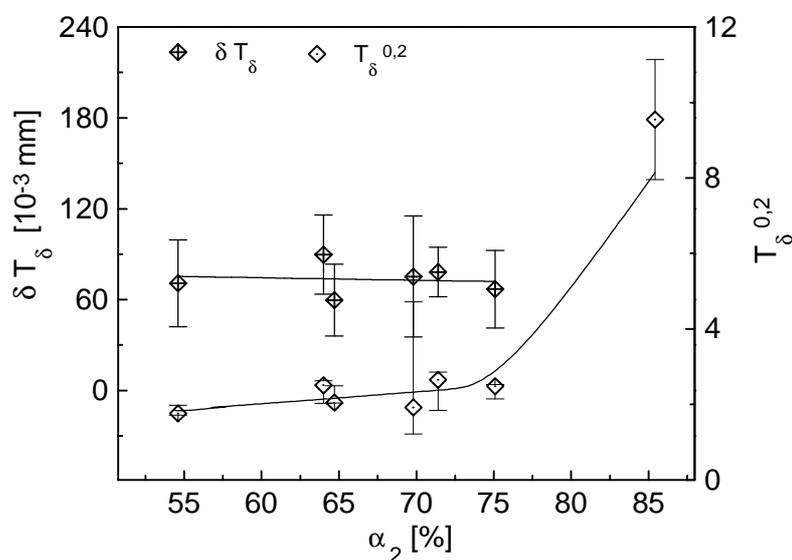


Bild 4.21: dT_δ -Wert und $T_\delta^{0,2}$ -Wert in Abhängigkeit von der Kristallinität α_2

Der Tearing-Modul $T_\delta^{0,2}$ des Belastungsparameters δ steigt in Abhängigkeit von der Kristallinität α_2 im Bereich von 54,6 % bis 75,1 % Kristallinität geringfügig an. Für eine Kristallinität α_2 von 85,4 % (PE-HD M60L) befindet sich der Tearing-Modul $T_\delta^{0,2}$ auf einem höheren Niveau als die $T_\delta^{0,2}$ -Werte bei niedrigeren Kristallinitäten (siehe Bild 4.21).

Der risslängenunabhängige Tearing-Modul für den PE-HD-Werkstoff mit höchster Kristallinität (lineare Anpassungsfunktion) wurde mit den Tearing-Moduli der anderen Werkstoffen bei einer Rissverlängerung von 0,2 mm, die aus den Potenzfunktionen ermittelt wurden, verglichen, da er das Zähigkeitsverhalten bei stabiler Rissausbreitung speziell das dominant stabile Risswachstum bei hoher Kristallinität widerspiegelt.

4.5 Die Abhängigkeit der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte von den strukturellen Größen im Nanometerbereich

Als Bezugsparameter für die Beurteilung des Einflusses der Strukturausbildung auf das Zähigkeitsverhalten wurden die mit SAXS ermittelte Langperiode L_{Pexp} , die mit TEM bestimmte Lamellendicke L_{cTEM} und die berechnete Anzahl der Tie-Moleküle $T(M_2)$ (Gl. 25) ausgewählt.

In Korrelation zur Kristallinität steigen der E-Modul und die Streckgrenze bei Schlagbeanspruchung mit zunehmender Langperiode L_{Pexp} und zunehmender Lamellendicke L_{cTEM} an (Bild A32 und A33). Auffällig ist die höhere Streckgrenze und die dazugehörige Streuung bei einer Langperiode von 24,5 nm (PE-HD M60K). Dieser PE-HD-Werkstoff weist in seinem Festigkeitsverhalten starke Streuungen auf, die auf die Strukturausbildung bei Schnellabkühlung von 55 K/min zurückgeführt werden und seine Heterogenität widerspiegeln.

Während mit zunehmender Langperiode und Lamellendicke der E-Modul und die Streckgrenze ansteigen, weisen die mechanischen Werkstoffkennwerte in Abhängigkeit von der Tie-Moleküldichte ein Minimum bei einer ermittelten Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen von etwa 0,8 auf (Bild 4.22). Dieses Minimum ist charakterisiert durch die PE-HD-M-Werkstoffe mit geringer Kristallinität von 53,3 % bis 64,7 %.

Bei der Beurteilung des Einflusses der Tie-Moleküldichte werden sowohl die PE-HD-D-Werkstoffe als auch die PE-HD-M-Werkstoffe berücksichtigt, da die Anzahl der Tie-Moleküle von Molekulargewicht und Langperiode bestimmt wird.

Eine geringe Anzahl von Tie-Molekülen liegt bei hohen Langperioden (Kristallinitäten) oder geringen Molekulargewichten vor. Mit abnehmender Langperiode nimmt die Tie-Molekülanzahl zu und demzufolge verringern sich zunächst die mechanischen Werkstoffkennwerte mit ansteigender Tie-Moleküldichte (siehe Bild 4.22). Bis zu einer bestimmten Tie-Moleküldichte (etwa 0,8) überwiegt der Einfluss der Kristallinität auf das mechanische Werkstoffverhalten bei Schlagbeanspruchung.

Eine hohe Anzahl von Tie-Molekülen liegt bei hohen Molekulargewichten vor. Ab der genannten, bestimmten Tie-Molekül-Dichte überwiegt der Einfluss des Molekulargewichtes. Die Werte für den E-Modul und die Streckgrenze steigen wieder an (siehe Bild 4.22), da sie auch in Abhängigkeit vom Molekulargewicht geringfügig zunehmen (siehe Bild 4.12).

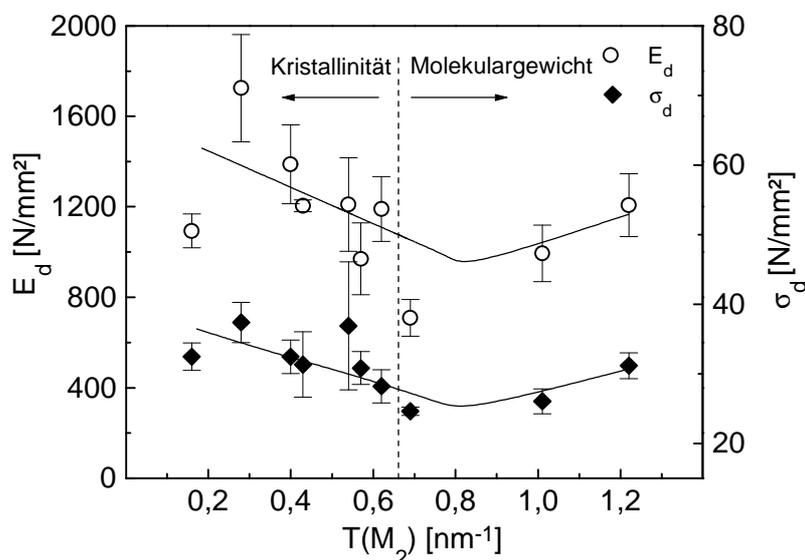


Bild 4.22: E-Modul und Streckgrenze bei Schlagbeanspruchung in Abhängigkeit von der Tie-Molekül-Dichte $T(M_2)$

Bei der Abhängigkeit des Spannungsintensitätsfaktors von $T(M_2)$ kann ein Plateauverhalten und ein Anstieg ab einer Tie-Molekül-Dichte von etwa 1,0 festgestellt werden (Bild 4.23). Da mit ansteigendem Molekulargewicht der Spannungsintensitätsfaktor zunimmt und mit abfallender Kristallinität abnimmt (Bild 4.14 und 4.18), kommt es zu einem konkurrierenden Effekt bei der Abhängigkeit von der Tie-Molekül-Dichte, welcher in dem Plateauverhalten resultiert. Bei hohen Tie-Molekül-Dichten überwiegt der Einfluss des Molekulargewichtes.

Für die kritische Rissöffnungsverschiebung d_{fd} wurde eine lineare Zunahme mit der Tie-Molekül-Dichte ermittelt (Bild 4.23). Dieses Verhalten lässt sich mit den Abhängigkeiten dieses bruchmechanischen Kennwertes vom Molekulargewicht (Bild 4.14) und der Kristallinität (Bild 4.18) korrelieren. Wie bereits festgestellt wurde, steigt mit zunehmendem Molekulargewicht und abnehmender Kristallinität die kritische Rissöffnungsverschiebung d_{fd} an (Bild 4.14 u. 4.18).

Der J-Integral-Wert nimmt linear bis zu einer Tie-Molekül-Dichte von etwa 1,0 zu und bei einer höheren Tie-Molekül-Dichte zeigt sich ein wesentlich höherer Kennwert für das J-Integral J^{ST} (Bild 4.23).

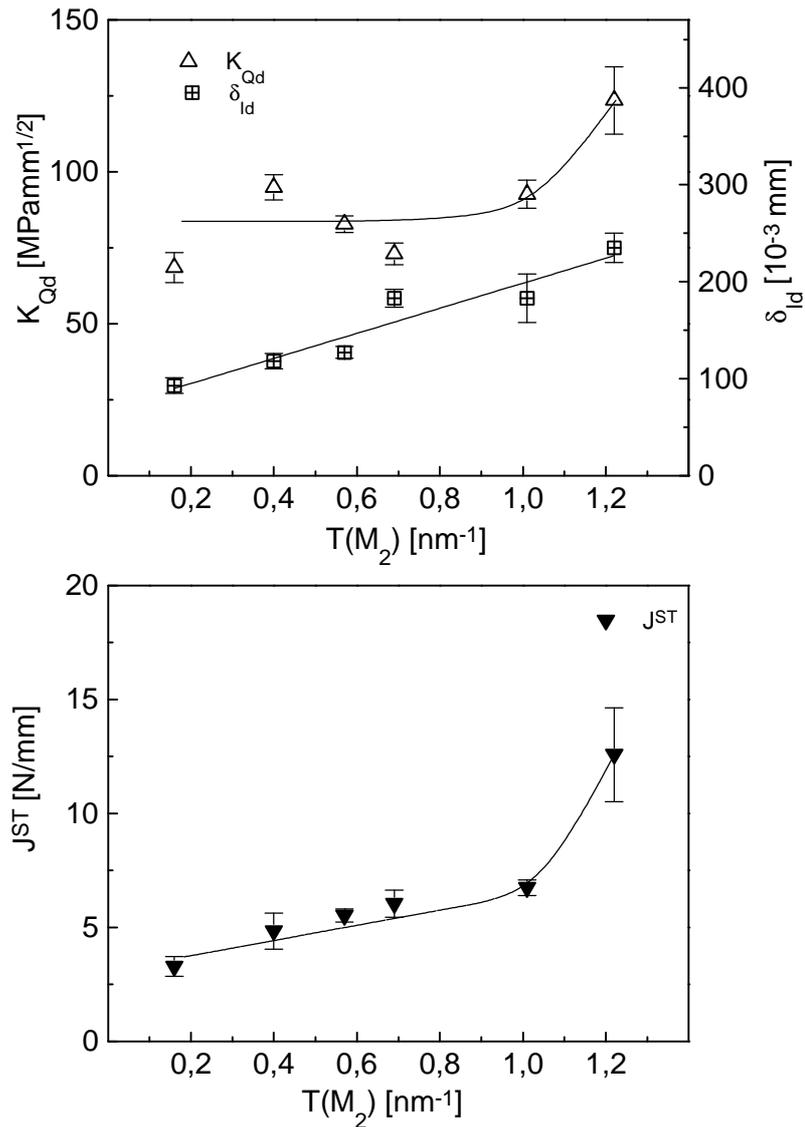


Bild 4.23: Einfluss der Tie-Molekül-Dichte $T(M_2)$ auf Spannungsintensitätsfaktor, kritische Rissöffnungsverschiebung und J-Integral-Wert

Dieser Verlauf lässt sich mit den ermittelten Abhängigkeiten vom Molekulargewicht und der Kristallinität vereinbaren. Mit zunehmendem Molekulargewicht und abnehmender Kristallinität steigt der J-Integral-Wert an (Bild 4.14 und 4.19), dies bedeutet einen deutlichen Anstieg des J-Integral-Wertes mit der Tie-Molekül-Dichte. Bei hohen Molekulargewichten und hoher Tie-Molekül-Dichte zeigen sich erhöhte J-Integral-Werte für das Zähigkeitsverhalten der PE-HD-Werkstoffe.

In Korrelation zur Abhängigkeit von der Kristallinität (Bild 4.20) zeigen die technischen Rissinitiierungswerte bei stabiler Rissinitiierung $J_{0,2}$ und $d_{0,2}$ in einem Bereich vom 22 nm bis 29,5 nm keine Abhängigkeit von der Langperiode (Bild 4.24). Der Belastungsparameter J weist bei großer

Langperiode von 35 nm (PE-HD M60L) ein niedrigeres Niveau für den technischen Rissinitiierungswert auf, wie in Bild 4.24 zu erkennen ist. Für die geringste Langperiode von 20 nm (PE-HD M36K) treten geringfügig größere Rissinitiierungswerte für beide Belastungsparameter auf (Bild 4.24).

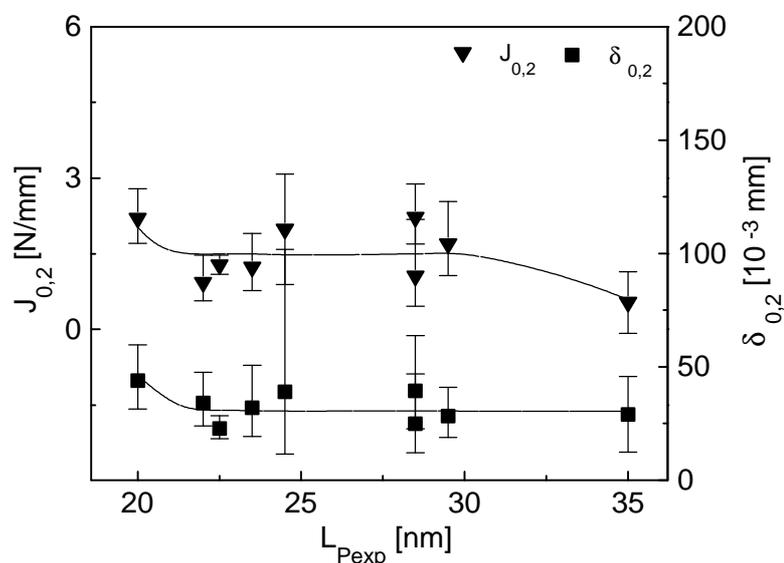


Bild 4.24: Technische Rissinitiierungswerte $J_{0,2}$ und $d_{0,2}$ in Abhängigkeit von der Langperiode L_{Pexp}

Im Gegensatz dazu steigen die technischen J -Rissinitiierungswerte mit zunehmender Tie-Molekül-Dichte $T(M_2)$ zunächst geringfügig an, wie in Bild 4.25 deutlich wird, und bleiben dann konstant.

Der Anstieg der technischen Rissinitiierungswerte bei kleineren Tie-Molekül-Dichten wird durch den geringen Rissinitiierungswert des PE-HD-Werkstoffes mit höchster Kristallinität und einer niedrigen Tie-Molekül-Dichte (PE-HD M60) bewirkt. Das Verformungsvermögen ist jedoch für diesen Werkstoff auf dem Niveau der anderen PE-HD-Werkstoffe, so dass der kritische d -Rissinitiierungswert über den untersuchten Tie-Molekül-Dichten-Bereich konstant bleibt (Bild 4.25). In Abhängigkeit von der Tie-Molekül-Dichte erweisen sich die technischen Rissinitiierungswerte ebenfalls als relativ unempfindlich. Es überwiegt dabei der Einfluss des Molekulargewichtes.

Der PE-HD-Werkstoff mit höchster Kristallinität von 85,4 % (PE-HD M60L) weist allgemein wenig Risswiderstand gegenüber stabiler Rissinitiierung auf und zeigt dann eine starke Energiezunahme im stabilen Rissausbreitungsverhalten mit linearem Anstieg der Rissausbreitungskurve für die Belastungsparameter J_d und d_{dk} .

Die Abhängigkeit des Energie- und Verformungsaufnahmevermögens und des Risswiderstandes

gegenüber stabiler Rissausbreitung von der Tie-Molekül-Dichte (Bild 4.25 bzw. A34) wird bei niedrigen Tie-Molekül-Dichten vom Einfluss der Kristallinität und bei hohen Tie-Molekül-Dichten vom Einfluss des Molekulargewichtes auf die bruchmechanischen Kennwerte JT_J , dT_δ , T_J und T_δ bestimmt (Bild 4.15, 4.21, A30 bzw. A31). Das Energieaufnahmevermögen, charakterisiert durch das Produkt JT_J , vergrößert sich mit zunehmender Tie-Molekül-Dichte (Bild 4.25). Dies steht in Zusammenhang mit der Erhöhung des Energieaufnahmevermögens mit zunehmendem Molekulargewicht und abnehmender Kristallinität (siehe Bild 4.15 u. A31). Der Risswiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung T_J bleibt vorerst konstant und erreicht für eine höhere Tie-Molekül-Dichte einen größeren Tearing-Modul-Wert (Bild 4.25).

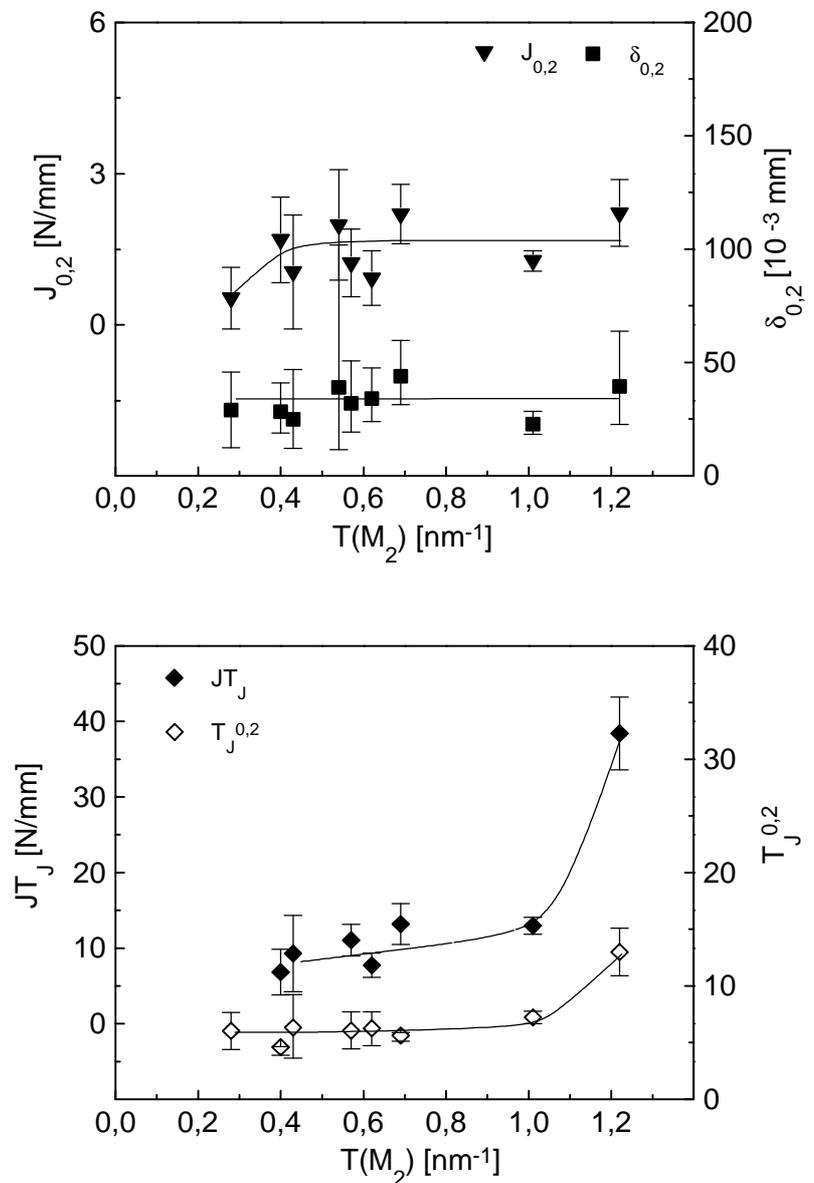


Bild 4.25: Einfluss der Tie-Molekül-Dichte $T(M_2)$ auf die bruchmechanischen Werkstoffkennwerte als Risswiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung

Das Produkt dT_{δ} , welches das Verformungsaufnahmevermögen beschreibt, bleibt anfangs konstant und weist bei einer höheren Tie-Molekül-Dichte (PE-HD D550) einen erhöhten Wert auf (Bild A34). Während das Verformungsaufnahmevermögen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht der PE-HD-D-Werkstoffe zunimmt, bleibt es in Abhängigkeit von der Kristallinität der PE-HD-M-Werkstoffe konstant.

Der T_{δ} -Wert weist für eine geringe Tie-Molekül-Dichte (PE-HD M60L) einen größeren Wert gegenüber dem Plateau mit konstantem T_{δ} -Wert bei mittleren Tie-Molekül-Dichten auf. Für eine höhere Tie-Molekül-Dichte (PE-HD D550) steigt der Widerstand gegenüber stabiler Rissausbreitung T_{δ} wieder an (Bild A34). Dabei wird der Einfluss der Kristallinität bei niedrigen Tie-Molekül-Dichten und der Einfluss des Molekulargewichtes bei hohen Tie-Molekül-Dichten gleichermaßen für den Widerstand gegenüber stabiler Rissausbreitung deutlich.

4.6 Gültigkeit der ermittelten bruchmechanischen Werkstoffkennwerte

Die Kriterien nach Gl. 29 bis 31 für die experimentellen Prüfbedingungen zu F_1 , t_B und A_G waren erfüllt. Als Problem bei der Ermittlung der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte stellte sich bei den untersuchten PE-HD-Werkstoffen deren Geometrieabhängigkeit heraus. Die Geometriebedingungen nach Gl. 38, 40 und 42 waren jeweils nur für die Rissöffnungsverschiebungen des COD-Konzeptes erfüllt, wie aus Bild A16 ersichtlich wird. Die ermittelten J-Integral-Werte liegen noch im Streubereich der Grenzkurve (Bild A17) und sind im Grenzbereich der Gültigkeit, während sich die ermittelten Kennwerte für die Bruchzähigkeit unterhalb der Grenzkurve im ungültigen Bereich befinden (Bild A18).

Der Grund der Geometrieabhängigkeit wird im auftretenden Spannungszustand in den Prüfkörperändern der untersuchten PE-HD-Werkstoffe gesehen. Die Prüfkörper wiesen starke Scherlippenbildung und Dickenreduzierung auf, was darauf hinweist, dass am Rande der Prüfkörper ebener Spannungszustand vorliegt. Durch den ebenen Spannungszustand am Rand des Prüfkörpers ist dort die Verformung senkrecht zur Rissausbreitungs- und Belastungsrichtung möglich, dadurch wird die Rissausbreitung am Rand behindert. Dies äußert sich auch auf der Bruchfläche durch eine gekrümmte Ausbildung des Bruchspiegels, Scherlippen und wenig stabilen Rissfortschritt am Rand der Prüfkörper. Diese werkstoffabhängige Ausbildung des Spannungszustandes am Riss wird auch als Grund für die auftretenden großen Rissverzögerungsenergien angesehen.

Die Geometrieunabhängigkeit des J-Integral-Wertes ist auch bei den Prüfkörpern mit Seitenkerben nicht gegeben, wie aus dem Bild A17 deutlich wird. Der Geometriefaktor e wurde dabei mit

der Prüfkörperdicke B (bzw. B_n für die Prüfkörper mit Seitenkerben) und der dynamischen Streckgrenze s_d nach Gl. 38 bestimmt.

Eine maximale Gültigkeitsgrenze für die Rissverlängerung Δa_{\max} bei der Ermittlung der Risswiderstandskurven wurde nicht gewählt, da in der Berechnung des J_d -Wertes nach Gl. 47 bereits eine Risslängenkorrektur vorgenommen wird und das Anstiegskriterium für eine geometrieunabhängige R-Kurve w sehr viel größer eins ist. Die Überprüfung des Anstieges der R-Kurve beim maximalen, experimentell ermittelten Rissverlängerungswert $D a_{\exp}$ wurde nach Gl. 55 durchgeführt. Auf Grund von systematischen Untersuchungen an amorphen und teilkristallinen Homopolymeren, Polymerblends, Copolymerisaten, kurzfaserverstärkten und teilchengefüllten Thermoplasten wird in [2] ersichtlich, dass eine Vielzahl von Polymerwerkstoffen diese Gl. 50 nicht erfüllen und somit eine unnötige Einschränkung des Betrages an stabilen Risswachstum erfolgen würde.

Der Radius der plastischen Zone ist entscheidend für die Geometrieunabhängigkeit der Kenngrößen der Risswiderstandskurve, da für diese Bedingung die plastische Zone keine Beeinflussung durch die Prüfkörperänder erfahren darf. Der Radius der plastischen Zone r_{pl} wurde zur Untersuchung des Spannungsfeldes vor der Rissspitze entsprechend Gl. 56 bzw. 57 nach dem Modell von Dugdale bestimmt. Das Modell von Dugdale wurde auf Grund des zähen, verformungsdeformierten Werkstoffverhaltens mit großen Bruchspiegeln a_S bis zu 1 mm für die Berechnung der Radien der plastischen Zone verwendet.

Für die Prüfkörper mit und ohne Seitenkerben ergeben sich keine wesentlichen Unterschiede zwischen dem Radius der plastischen Zone und dem Bruchspiegel (Bild 4.26), da sich der Spannungsintensitätsfaktor nicht wesentlich unterscheidet. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Radius der plastischen Zone, der entscheidend für die Gültigkeit der Ermittlung von Risswiderstandskurven ist, nicht wesentlich von den Seitenkerben beeinflusst wird. Der Einfluss des ESZ beschränkt sich auf die Prüfkörperänder, wo ein Fließen des Materials möglich ist. Die Bruchspiegel der PE-HD-Werkstoffe liegen im Bereich der r_{pl} -Werte des EDZ (Bild 4.26 und 4.27). Hierbei muss beachtet werden, dass der Bruchspiegel nicht mit dem Radius der plastischen Zone gleichgesetzt werden kann. In dem Moment, wo ein stabiler Riss beginnt sich auszuweiten, bewegt sich die plastische Zone mit dem Riss in den Werkstoff. Der Spannungsintensitätsfaktor wird auf Grund seiner Geometrieabhängigkeit als ungeeigneter Parameter zur Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens der untersuchten PE-HD-Werkstoffen angesehen.

Wie FEM-Untersuchungen im elastischen Fall für den Spannungs- und Dehnungsverlauf in Prüfkörpern mit und ohne Seitenkerben zeigen [121], verlaufen die Spannung und Dehnung qualitativ gleichsinnig über der Prüfkörperdicke bei Prüfkörpern mit 20 % Seitenkerben bei $B = 4$ mm. Bei Prüfkörpern ohne Seitenkerben zeigen Dehnung und Spannung dagegen qualitativ einen gegensinnigen Verlauf über der Prüfkörperdicke. Durch die Dehnungsbehinderung am Rand der Prüfkörper mit Seitenkerben stellt sich die ebene Ausdehnung des Bruchspiegels ein. Der Radius der plastischen Zone in Bildern 4.26 und 4.27 wurde für die PE-HD-Werkstoffe bestimmt, die eindeutig instabiles Risswachstum aufwiesen.

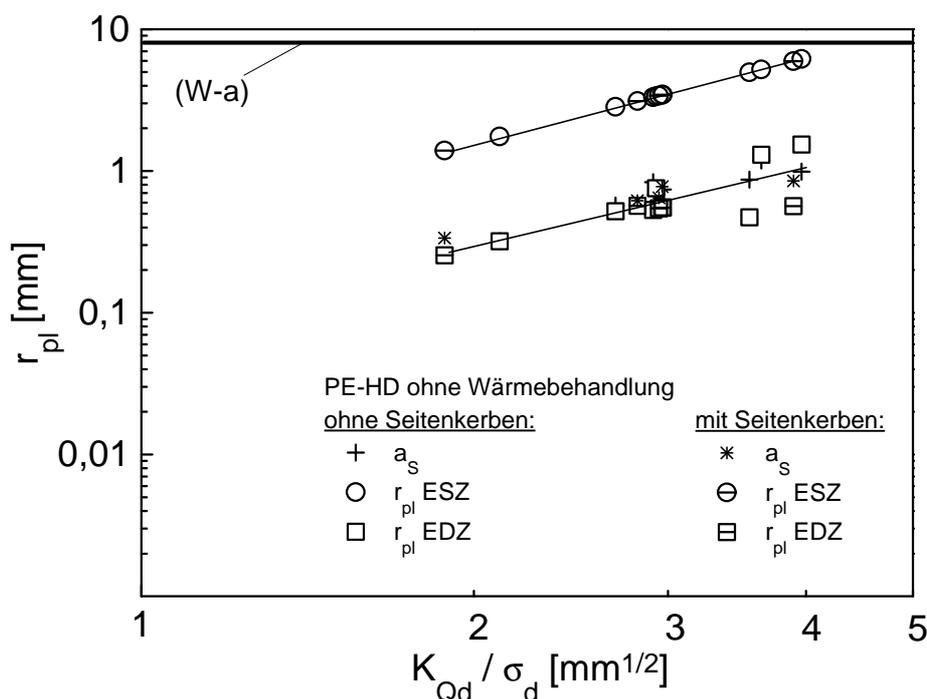


Bild 4.26: Plastische Zone und Bruchspiegel von instabil gebrochenen Prüfkörpern der PE-HD-D- und PE-HD-M-Werkstoffe mit und ohne Seitenkerben ($a/W = 0,2$)

Die Geometrieunabhängigkeit der Kennwerte der R-Kurven ist für PE-HD D550K, D360K, D360 und M36K bei einem a/W -Verhältnis von 0,45 nicht mehr uneingeschränkt gewährleistet (siehe Bild 4.27), da hier die plastische Zone im ESZ größer als die Ligamentlänge ($W-a$) ist. Dabei ist zu beachten, dass die reale plastische Zone Ausmaße zwischen den Radien der plastischen Zone im EDZ und im ESZ annimmt, da in der Mitte der Prüfkörper EDZ vorliegt, während am Prüfkörpertrand, vor allem für die Prüfkörper ohne Seitenkerben, ESZ vorherrscht.

Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass sich experimentell bedingt an der Schlagseite des Prüfkörpers eine sogenannte Hammereinflusszone (vgl. Bild 4.8) bildet, die bei den untersuchten Werkstoffen ca. 1 mm lang ist und andere physikalisch-mechanische Eigenschaften aufweist als das restliche Ligament. Die damit verbundene Verringerung des Ligamentes ($W-a$) führt

dazu, dass die Geometrieunabhängigkeit der Kennwerte der R-Kurven für PE-HD M48K, M60K und D350 ebenfalls als bedenklich (Bild 4.27) anzusehen ist. Bei den anderen Werkstoffen ist bei einem a/W -Verhältnis von 0,45 die Geometrieunabhängigkeit der Kennwerte der R-Kurven gegeben.

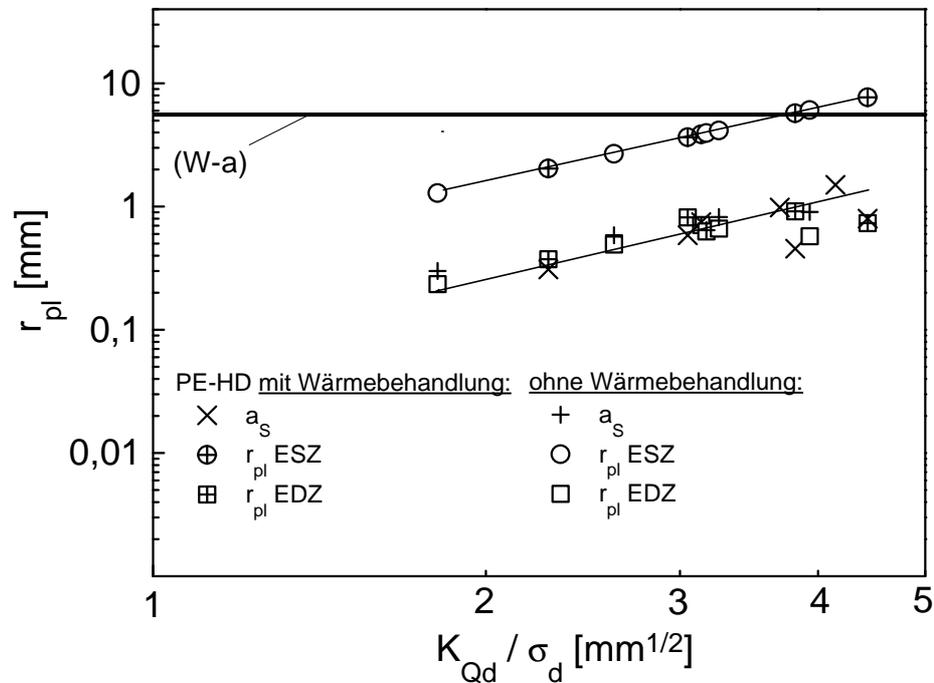


Bild 4.27: Plastische Zone und Bruchspiegel von instabil gebrochenen Prüfkörpern PE-HD-K- und PE-HD-L-Werkstoffe ohne Seitenkerben ($a/W = 0,45$)

4.7 Bruchflächenstrukturanalyse der PE-HD-Werkstoffe

4.7.1 Bruchflächenstrukturen bei instabiler Rissausbreitung

Die Bruchflächenmorphologie der PE-HD-Werkstoffe wurden mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Diese Untersuchungen dienen zur Ermittlung der Ausgangskerbtiefe a , der Bruchspiegellänge a_S bei instabil gebrochenen Prüfkörpern bzw. der stabilen Rissverlängerung Δa bei stabil gebrochenen Prüfkörpern und der Quantifizierung der Stretchzone. Die stabil angerissenen Prüfkörper wurden mit flüssigem Stickstoff gekühlt und bei tiefen Temperaturen spröde gebrochen, um die Bruchflächen mit stabilem Risswachstum zu beurteilen. Durch die mikrofraktografischen Untersuchungen können auch Rissprozesse als Bruchflächenphänomene nachgewiesen werden und es kann somit eine Charakterisierung der Deformations- und Rissausbreitungsmechanismen erfolgen.

Die Bruchflächen der PE-HD-Werkstoffe aus den bruchmechanischen Versuchen zur instabilen Rissausbreitung im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch lassen sich in drei Gruppen einteilen. Es treten eine spröde, geschuppte Bruchflächenstruktur sowie eine Bruchflächenmorphologie mit größeren Lochstrukturen, grober Fibrillierung zu Kammstrukturen und plastischer Verformung hinter dem Kerb auf. Die dritte Gruppe an Bruchflächenmorphologie wird von einer starken Weißfärbung, geringerer Lochbildung und scherfließartiger Deformation nach der plastischen Verformung gekennzeichnet.

Vertreter der sprödeartigen Bruchflächenmorphologie ist der Werkstoff mit dem geringsten Molekulargewicht von 90 kg/mol (Bild 4.28, PE-HD D90).

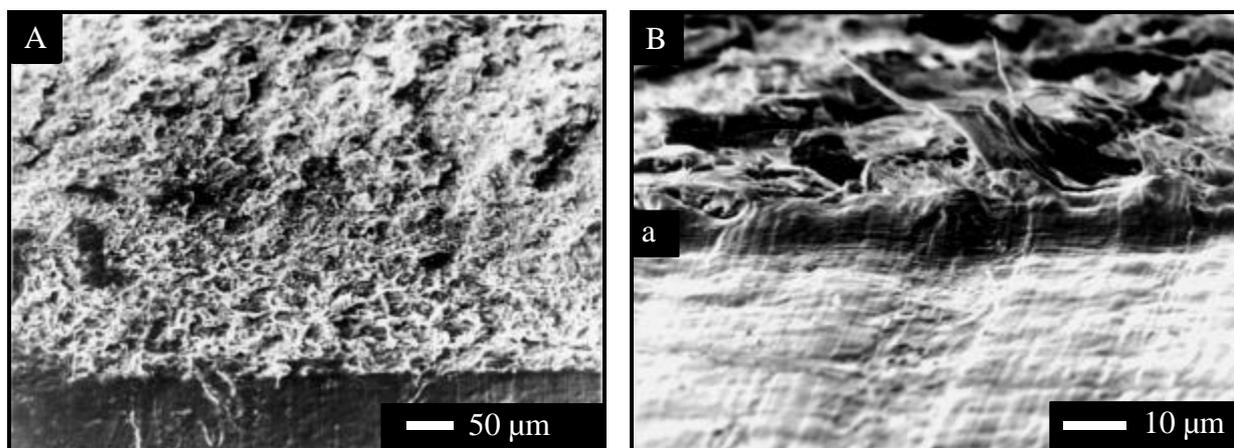


Bild 4.28: Rasterelektronenmikroskopische Bruchflächenaufnahme von PE-HD D90 (A), Abstumpfung (a) hinter dem Kerb von PE-HD D90 (B)

Zur zweiten Gruppe mit starker Lochbildung können die PE-HD-Werkstoffe mit geringer Kristallinität und einem Molekulargewicht von 350 bzw. 360 kg/mol (PE-HD M36, M48, D350 und D360) gezählt werden, während der dritten Gruppe mit starker Weißfärbung die Werkstoffe mit hoher Kristallinität von 75,1 % und hohem Molekulargewicht (PE-HD M60, D500 und D550) angehören.

Der PE-HD-Werkstoff mit dem geringsten Molekulargewicht, als Beispiel der sprödartigen Bruchflächenmorphologie weist eine spröde Bruchfläche mit einer geschuppten Struktur, kleinen Löchern hinter dem Kerb und feiner Fibrillierung auf (Bild 4.28A). Für diesen Werkstoff konnte eine geringe Abstumpfung am Kerbende mit einer Höhe von ca. 10 µm festgestellt werden (Bild 4.28B).

Als Beispiel der zweiten Gruppe an Bruchflächenmorphologie mit starker Lochbildung sind Aufnahmen der Bruchfläche von einem Werkstoff mit einem Molekulargewicht von 360 kg/mol in Bild 4.29 und von den PE-HD-Werkstoffen mit geringer Kristallinität in Bild 4.30 aufgeführt. Bei diesen PE-HD-Werkstoffen zeigt sich ein plastisch verformter Bereich hinter dem Kerb mit größeren Lochstrukturen und grober Fibrillierung zu Kammstrukturen. Diese Struktur geht zunächst in eine Lochstruktur mit kleineren Löchern und anschließend in eine klein geschuppte Struktur, die das Spröbruchgebiet charakterisiert, über.

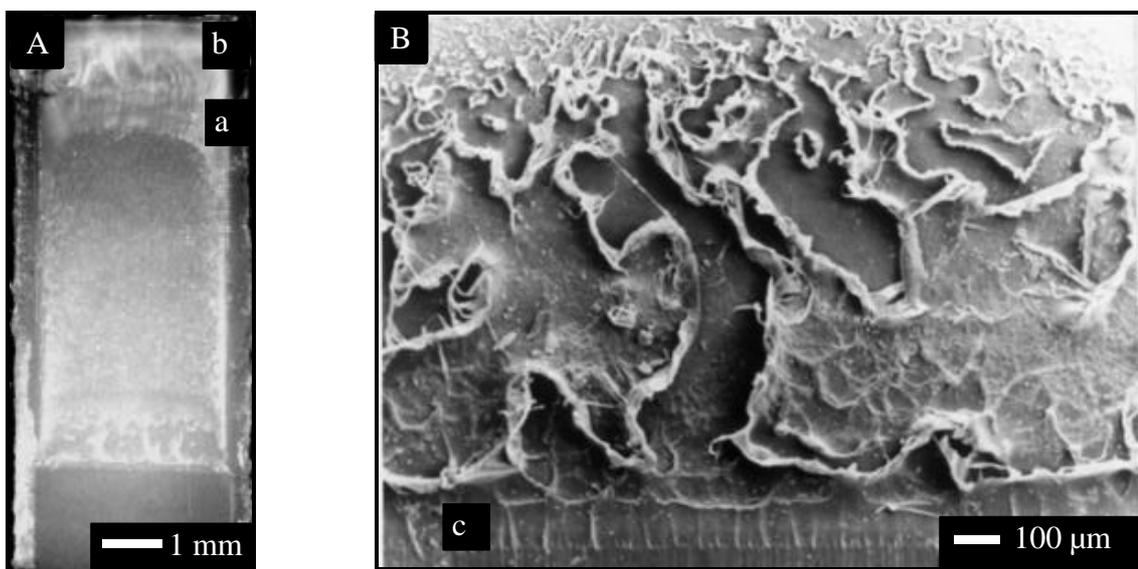


Bild 4.29: Bruchfläche von PE-HD D360 (A, Lichtmikroskop, a-Arrestlinie, b-Druckeinflusszone) und Gebiet hinter dem Kerb mit grober Fibrillierung und Kammstrukturen (B, REM, c-Gleitzone)

Am Ende des Ligamentes weisen die Bruchflächen ein Rissverzögerungsgebiet mit einer Arrest(Rissstopp)-linie und eine Druckeinflusszone vom Aufschlag des Pendelhammers auf, wie in Bild 4.29A, Bild 4.32 und Bild 4.8A in Kap. 4.3.1 deutlich wird. Die Druckeinflusszone des Pendelhammers ist experimentell begründet und tritt bei allen Prüfkörpern auf.

Bei Gruppe zwei konnte keine Stretchzone an den instabil gebrochenen Prüfkörpern nachgewiesen werden. Hinter dem Kerb befindet sich eine Gleitzone mit glatter Struktur und mit längs zur Rissausbreitungsrichtung orientierten Fibrillen. Diese Gleitzone weist jedoch weder am Anfang noch am Ende eine stretchzontentypische Querstruktur auf (Bild 4.30D).

Die beobachteten Gleitzonen weisen unterschiedlich starke Ausdehnungen auf. Die Gleitzone des Werkstoffes mit mittlerem Molekulargewicht von 360 kg/mol besitzt größere Ausmaße als bei den anderen PE-HD-Werkstoffe der zweiten Gruppe mit geringer Kristallinität und einem Molekulargewicht von 220 kg/mol (Bild 4.29B u. 4.29A/C).

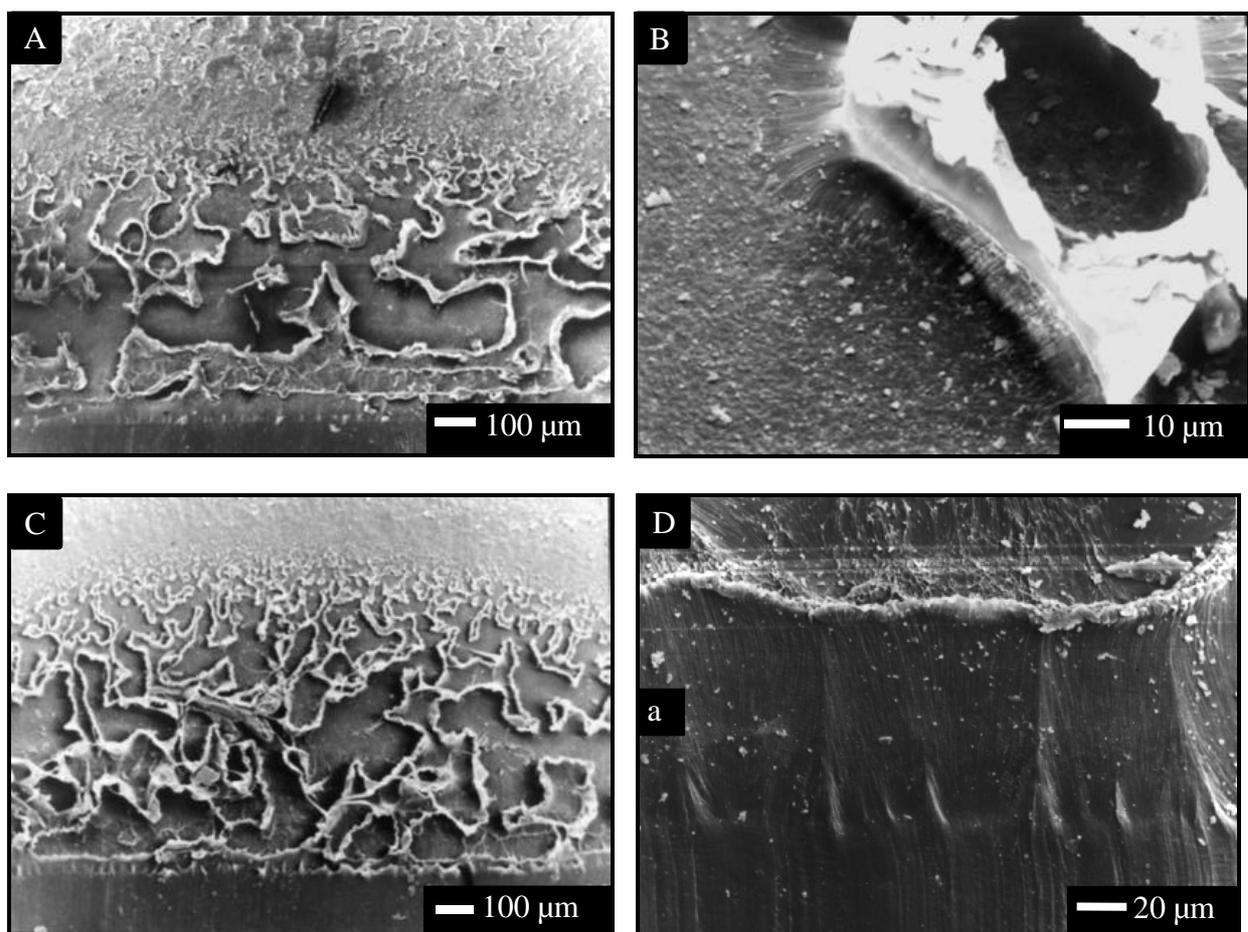


Bild 4.30: Bruchfläche von PE-HD M48 mit grober Fibrillierung und Kammstrukturen hinter dem Kerb (A), Kammerbildung der Fibrillenmembran bei PE-HD M48 (B), Kammerfibrillenbildung auf der Bruchfläche von PE-HD M36 (C), Gleitzone (a) hinter dem Ausgangskerb bei PE-HD D360 (D)

Bei einem Werkstoff mit niedrigem Molekulargewicht (Bild 4.30C, $M_w=220$ kg/mol) ist ein kleineres Gebiet der Fibrillierung gegenüber einem Werkstoff mit höherem Molekulargewicht (Bild 4.29B, $M_w=360$ kg/mol) festzustellen. In Bild 4.29B ist ein Bereich der Fibrillierung am Beispiel des PE-HD M48 bei höherer Vergrößerung dargestellt. Man erkennt die angesprochene grobe Fibrillierung in sogenannte Kammern. Die weißen Zipfelkämme sind dabei die gerissenen Fibrillenmembranen. Bei geringer Kristallinität (Bild 4.30, PE-HD M36) ist auf der Bruchfläche eine feinere Fibrillierung des Gebietes hinter dem Kerb gegenüber höherer Kristallinität (PE-HD M48, Bild 4.30A) zu beobachten, die sich jedoch über eine ähnliche Region von den Abmessungen wie bei höherer Kristallinität erstreckt.

Bei den Bruchflächen in Gruppe zwei ist bei PE-HD M48, wie in Bild 4.31A dargestellt, ein schuppenartiges Spröbruchgebiet hinter dem Bruchspiegel zu beobachten, während für PE-HD M36 (Bild 4.31B) eine leichte Fibrillenbildung und für PE-HD D360 (Bild 4.31C) eine Fibrillenverstreckung im Spröbruchgebiet zu erkennen ist.

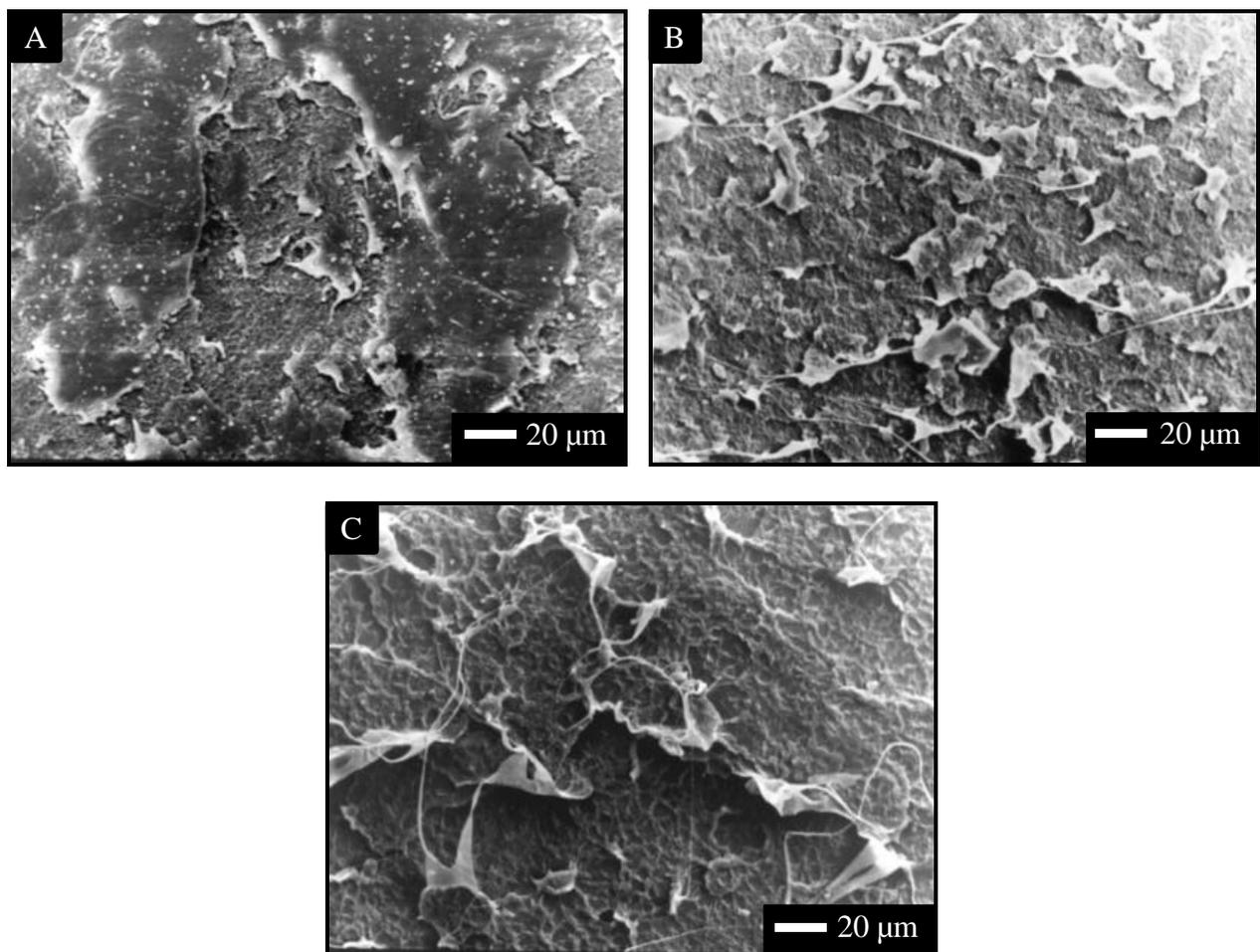


Bild 4.31: Spröbruchgebiet der PE-HD-Werkstoffe, PE-HD M48 (A), M36 (B) und D360 (C)

Die Fibrillenenden sind bei PE-HD M36 und D360 (Bild 4.30B und 4.30C) länger verstreckt, was auf eine größere Rissaufweitung durch Crazing bei niedriger Kristallinität von 54,6 % (PE-HD M36) und höherem Molekulargewicht von 360 kg/mol (PE-HD D360) gegenüber einer Kristallinität von 64 % und einem Molekulargewicht von 220 kg/mol (PE-HD M48) bei Gruppe zwei hindeutet.

Bei den Prüfkörpern ohne Seitenkerben traten 1-2 Arrestlinien im Gebiet nach dem Bruchspiegel auf. In Bild 4.32 ist eine solche Arrestlinie hinter dem Bruchspiegel am Beispiel eines Werkstoffes mit geringer Kristallinität (PE-HD M36) dargestellt. Auch bei einer solchen Arrestlinie ist zunächst eine glattere Struktur zu erkennen, hinter der dann ein grob fibrilliertes Gebiet mit Kammerstrukturen folgt. Die Arrestlinien entstehen durch Rissstopp im Bereich der Rissverzögerung.

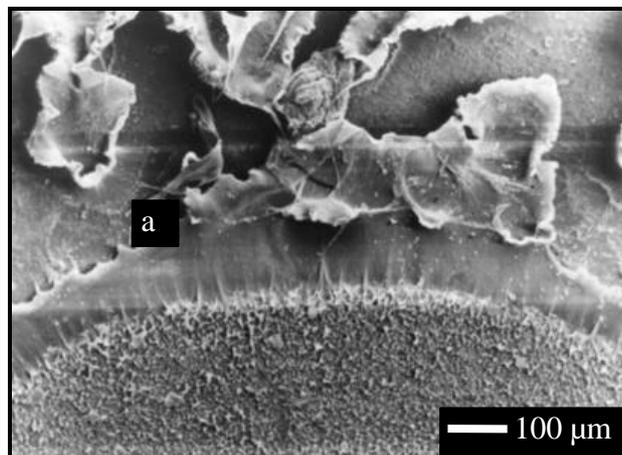


Bild 4.32: Arrestlinie (a) auf der Bruchfläche von PE-HD M36

Als Beispiel für die dritte Gruppe an Bruchflächenmorphologie mit starker Weißfärbung sind in Bild 4.33 die Bruchflächen von den PE-HD-Werkstoffen mit hoher Kristallinität und hohem Molekulargewicht für instabil gebrochene Prüfkörper mit 20 % Seitenkerben dargestellt. Auch bei den PE-HD-Werkstoffen dieser Gruppe konnten keine Stretchzonen auf den Bruchflächen der instabil gebrochenen Prüfkörper im eigentlichen Sinne mit Querstruktur gefunden werden.

Dabei zeigen die beiden PE-HD-Werkstoffe mit höherem Molekulargewicht (PE-HD D500 und D550) die größeren Ausmaße der Gleitzzone. An diese Gleitzzone schließt sich dann der Bruchspiegel und das Risswachstumsgebiet an. Das Risswachstumsgebiet ist durch starke Weißfärbung charakterisiert, diese Werkstoffe weisen bei den Untersuchungen an Prüfkörpern mit Seitenkerben noch teilweise große Rissverzögerungsenergie auf. Das weißgefärbte Gebiet ist also Ausdruck von Energiedissipation nach dem Kraftmaximum und dem eigentlichen Bruch (Kraftabfall).

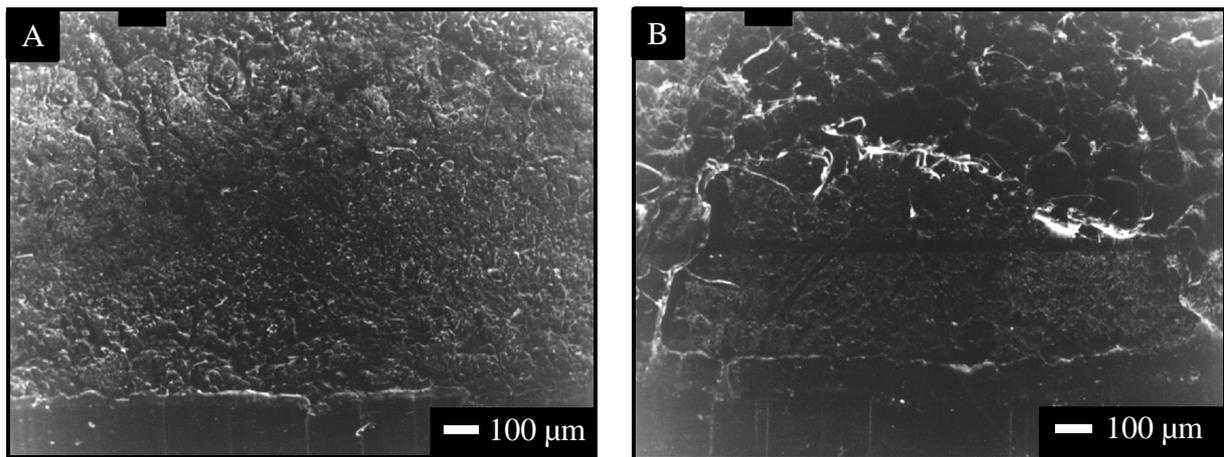


Bild 4.33: Bruchflächen von PE-HD M60 (A) und PE-HD D550 (B) (20 % Seitenkerben)

Wie an den Bruchflächen in Bild 4.33 zu erkennen ist, verläuft die Energiedissipation in Form einer Kombination von Hohlraumbildung und Scherfließprozessen, charakterisiert durch Zipfelbildung und stark plastisch deformierte Bereiche.

4.7.2 Bruchflächenstrukturen bei stabiler Rissausbreitung

Bei den Prüfkörpern, die mit der Stopp-Block-Methode auf ihr Zähigkeitsverhalten bei stabiler Rissausbreitung untersucht wurden, ergibt sich ebenfalls eine Einteilung in drei Gruppen. Es kann eine Bruchflächenmorphologie mit dunkel aussehendem Rissverlängerungsgebiet und einer schuppigen Region mit Zipfelbildung vor der Rissspitze festgestellt werden, deren Vertreter der PE-HD-Werkstoff mit hoher Kristallinität ist. Des Weiteren tritt einmal eine Bruchflächenstruktur mit weißlichem Rissverlängerungsgebiet Δa und starker Lochbildung vor der Rissspitze auf. Zu dieser zweiten Gruppe können die PE-HD-Werkstoffe mit geringerer Kristallinität und einem Molekulargewicht von 350 kg/mol gezählt werden. Diese Gruppe kann in Hinblick auf die Bruchflächenstruktur mit der zweiten Gruppe der instabil gebrochenen Prüfkörper gleichgestellt werden. Die dritte Gruppe an Bruchflächenmorphologie wird von einem glatten Rissverlängerungsgebiet und einer starken Weißfärbung sowie geringer Lochbildung vor der Rissspitze gekennzeichnet. Der dritten Gruppe mit starker Weißfärbung gehören die Werkstoffe mit einem Molekulargewicht ab 360 kg/mol an. Es lassen sich die Bruchflächenstruktur betreffend Parallelen zwischen dieser Gruppe und der dritten Gruppe der instabil gebrochenen Prüfkörper ziehen.

Der PE-HD-Werkstoff mit hoher Kristallinität von 75,1 % (Bild 4.34A, PE-HD M60) weist ein glattes, eher dunkel erscheinendes Rissverlängerungsgebiet auf, dem eine hellere, schuppige Region mit Zipfelbildung jedoch ohne Lochbildung folgt. Bei diesem Werkstoff ist keine

Stretchzone identifizierbar. Hinter dem Kerb und am Ende der Gleitzzone ist keine Querstruktur aufzufinden, wie Bild 4.34B bei einer höheren Vergrößerung der Gleitzzone verdeutlicht. Die erwähnte Gleitzzone tritt bei der zweiten Gruppe und bei diesem Werkstoff mit hoher Kristallinität in einer Größenordnung von 100 bis 200 μm auf, ihr folgt das mit Linien durchzogene Gebiet. Beide Bruchflächengebiete gehören dem Rissverlängerungsgebiet an.

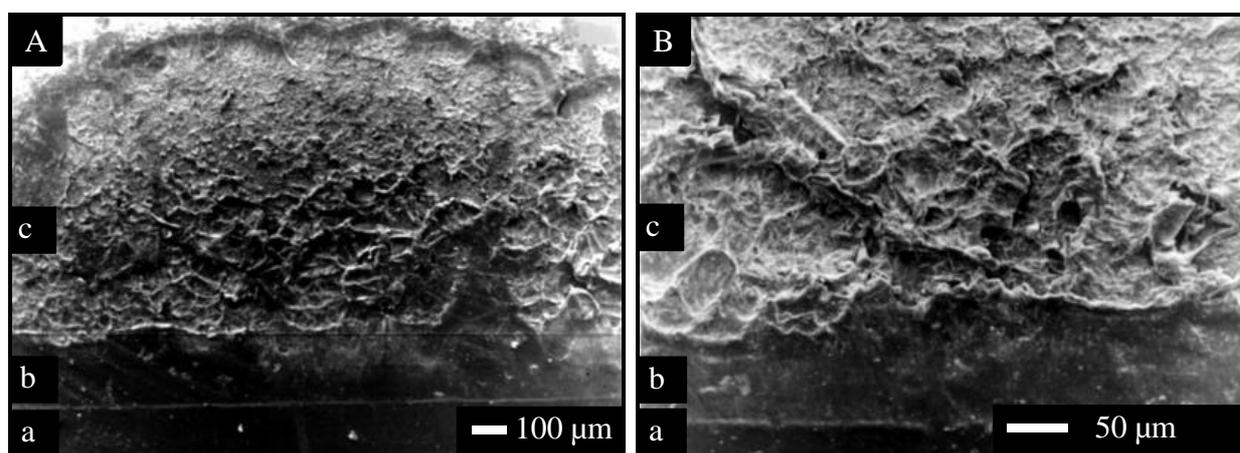


Bild 4.34: Bruchfläche von PE-HD M60 mit stabiler Rissverlängerung (A) und Gleitzonen- gebiet hinter dem Ausgangskerb *a* von PE-HD M60 (B) (*a* – Kerb, *b* – stabile Riss- verlängerung und *c* – Schädigungszone vor der Rissspitze)

Als Beispiel der zweiten Gruppe sind in Bild 4.35A die Bruchflächen des PE-HD-Werkstoffes mit geringer Kristallinität von 54,6 % und des Werkstoffes mit einem Molekulargewicht von 350 kg/mol, beide mit stabiler Rissverlängerung, aufgezeigt.

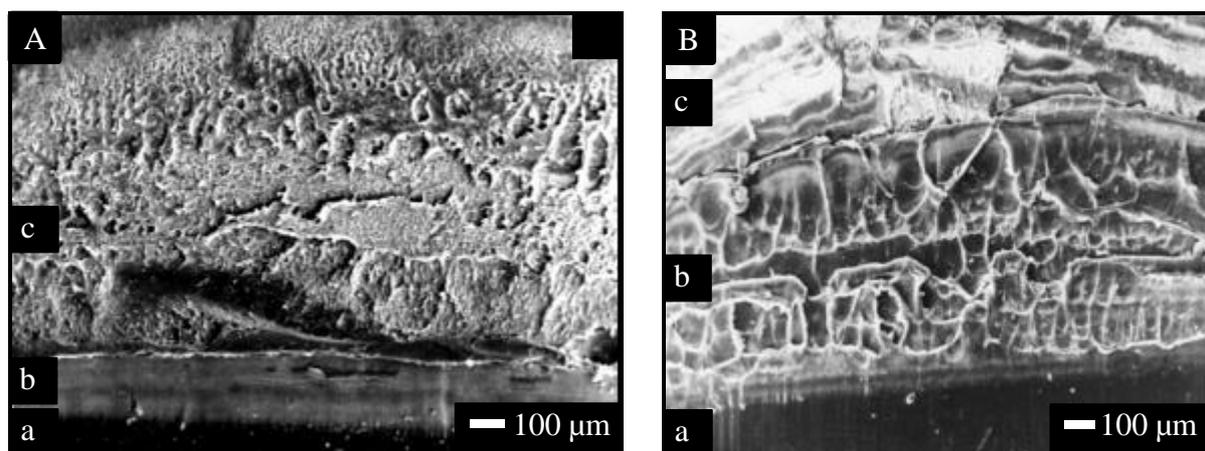


Bild 4.35: Bruchfläche von PE-HD M36 mit stabiler Rissverlängerung (A) und grobe Linien im stabilen Rissverlängerungsgebiet von PE-HD D350 (B) (*a* – Kerb, *b* – stabile Riss- verlängerung und *c* – Schädigungszone vor der Rissspitze)

Das Rissverlängerungsgebiet nach dem Kerb hat ein weißliches Aussehen und lässt sich von der restlichen, im nachhinein spröd gebrochenen Bruchfläche abgrenzen. Im stabilen Rissverlängerungsgebiet gibt es neben einer glatten Grundstruktur vor allem bei größeren Rissverlängerungen grobe Linien.

Diese groben Linien im stabilen Rissverlängerungsgebiet bei diesen Werkstoffen sind besonders stark bei größeren Rissverlängerungen um etwa 0,8 mm ausgeprägt (Bild 4.35B). Am Ende der stabilen Rissverlängerung lässt sich eine Querstruktur als Stretchzone identifizieren. Hinter dem Rissverlängerungsgebiet zeigt sich ein Gebiet mit starker Lochbildung und beginnender Fibrillierung.

Die Bruchflächenstruktur der dritten Gruppe weist ein durchgehend glattes Rissverlängerungsgebiet und nur sehr feine, geringe Lochbildung hinter der Rissspitze auf. Beispielhaft sind in Bild 4.36 die Bruchflächen der PE-HD-Werkstoffe mit einem Molekulargewicht von 360 bzw. 550 kg/mol dargestellt. Das stabile Rissverlängerungsgebiet zeigt durch ein glattes Aussehen und eine verstärkte Weißfärbung einen größeren Anteil an Scherdeformation bei diesen Werkstoffen auf. Es ist nur wenig Fibrillierung zu erkennen. Eine Stretchzone konnte am Ende der stabilen Rissverlängerung Δa lokalisiert werden.

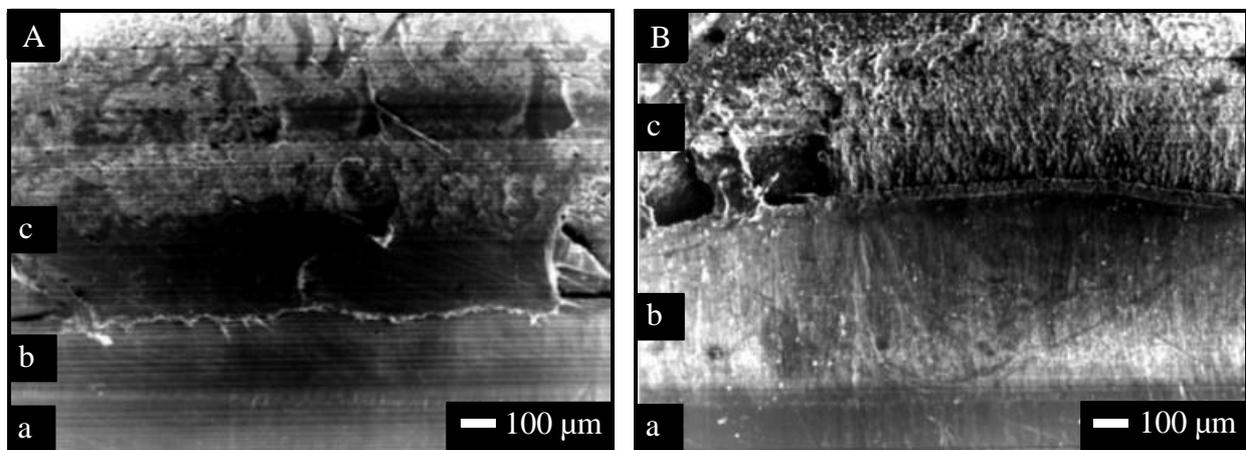


Bild 4.36: Bruchfläche mit stabiler Rissverlängerung für PE-HD D360 (A) und Bruchfläche mit stabiler Rissverlängerung für PE-HD D550 (B) (a – Kerb, b – stabile Rissverlängerung und c – Schädigungszone vor der Rissspitze)

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Einfluss der Strukturparameter auf das Zähigkeitsverhalten von PE-HD-Werkstoffen

Für eine umfassende bruchmechanische Beurteilung des Zähigkeitsverhaltens von teilkristallinen Kunststoffen ist die kombinierte Betrachtung der Einflüsse von Molekulargewicht, Kristallinität und strukturellen Größen im Nanometerbereich erforderlich. Das Molekulargewicht stellt einen stark bestimmenden Parameter für die Zähigkeit dar, jedoch haben im Bereich mittlerer Molmassen Parameter wie die Kristallinität und die kristalline Strukturausbildung einen Einfluss auf die ablaufenden Zähigkeitsmechanismen. Sie sind im Bezug auf die Optimierung der Zähigkeitseigenschaften vor allem bei stabiler Rissausbreitung im untersuchten Molmassenbereich von 100-300 kg/mol bei erwünschter günstiger Verarbeitbarkeit von entscheidender Bedeutung.

Das Zähigkeitsverhalten bei instabiler Rissausbreitung der PE-HD-Werkstoffe ist im gesamten untersuchten Molekulargewichtsbereich von 90 bis 550 kg/mol energiedeterminiert. Für die hier untersuchten PE-HD-Werkstoffe wurde gleichsinniges Verhalten vom festigkeitsbestimmten Spannungsintensitätsfaktor K_{Qd} und von der verformungsbestimmten kritischen Rissöffnungsverschiebung d_{ld} und damit auch für den energiebestimmten J-Integral-Wert J^{ST} in Abhängigkeit vom Molekulargewicht nachgewiesen (Bild 4.14). Energiedeterminiertes Zähigkeitsverhalten bedeutet, dass sich hohe Kräfte und Verformungen gleichermaßen auf die Zähigkeit auswirken.

Die Zunahme der Zähigkeit, charakterisiert durch den J-Integral-Wert und die Rissöffnungsverschiebung (Bild 4.14), mit ansteigendem Molekulargewicht unterstreicht die Bedeutung der Molmasse und damit der Länge der Molekülketten und der Anzahl der Tie-Moleküle für das Zähigkeitsverhalten von Kunststoffen. Die Entschlaufungsrate wird durch die längeren Ketten und die höhere Tie-Molekül-Dichte, die im untersuchten Molekulargewichtsbereich von 0,16 auf 1,22 ansteigt (Bild 3.8), wesentlich vermindert. Der bestimmende Strukturparameter im Nanometerbereich für die Zähigkeit der PE-HD-Werkstoffe bei instabiler Rissausbreitung ist die Tie-Molekül-Dichte. Mit zunehmender Anzahl an Tie-Molekülen wird das Zähigkeitsverhalten als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung erhöht und ist ebenfalls energiedeterminiert (Bild 4.23).

Durch die Verminderung der Entschlaufungsrate vollzieht sich bei hohen Molekulargewichten und Tie-Molekül-Dichten eine gröbere Fibrillierung im Crazegebiet vor der Risspitze und es überwiegt der Anteil an Scherdeformation (Bild 4.33B). Die Zunahme der energiedissipativen

Prozesse in Form von Scherfließen bei höheren Molekulargewichten (500 u. 550 kg/mol), die durch die Bruchflächenuntersuchungen nachgewiesen werden konnten (Bild 4.33B), wird durch das Ansteigen der dissipierten Energie und des plastischen Energieanteils bestätigt (Bild 4.4 u. 4.13).

Die Werte für die Streckgrenze bei Schlagbeanspruchung werden im untersuchten Molmassenbereich nicht beeinflusst (Bild 4.12). Dies deutet darauf hin, dass bei hohen Molekulargewichten (ab 360 kg/mol) keine Kristallit-Festigkeitsmechanismen für die Erhöhung der Zähigkeit zum Tragen kommen. In Abhängigkeit von der Tie-Molekül-Dichte liegt für den E-Modul und die Streckgrenze bei Schlagbeanspruchung ein Minimum bei etwa 0,8 vor (Bild 4.22). Bei geringeren Tie-Molekül-Dichten überwiegt der Einfluss der Langperiode auf das mechanische Festigkeitsverhalten (Bild A32), da bei großen Langperioden eine geringe Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen besteht.

Bei einem Molekulargewicht von 90 kg/mol ist die Zähigkeit bei schlagartiger Beanspruchung vergleichsweise gering. Es trat bei diesem Molekulargewicht linear-elastisches Werkstoffverhalten mit einem sehr geringen Widerstand gegenüber Rissinitiierung auf. Auf Grund des sehr geringen Anteils an stabilem Risswachstum bei diesem Molekulargewicht konnte keine Risswiderstandskurve bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1,5 m/s aufgenommen werden. Dieser Werkstoff weist wegen seiner Molmasse die geringste berechnete Tie-Molekül-Dichte und eine mittlere Kristallinität von 68,7 % auf. Die Entschlafung wird nicht wesentlich behindert und es tritt kaum Lochbildung und Crazing auf (siehe Bild 4.28). Der Werkstoff weist bei den gewählten Prüfbedingungen keine plastischen Energieanteile auf.

Während sich das Zähigkeitsverhalten bei instabiler Rissausbreitung der PE-HD-Werkstoffe im untersuchten Molekulargewichtsbereich als energiedeterminiert darstellt, ist es in Abhängigkeit von der Kristallinität verformungs determiniert. Die allgemeingültige Annahme, eine hohe Kristallinität hat eine geringe Zähigkeit bei instabiler Rissausbreitung zur Folge, wird durch die Untersuchungen im Kristallinitätsbereich a_2 von 53,3 bis 75,1 % bestätigt. Mit steigender Kristallinität nimmt die Verformungsbehinderung, charakterisiert durch die Rissöffnungsverschiebung (Bild 4.18), infolge der Vergrößerung der Lamellendicke mit zunehmender Kristallinität (siehe Tabelle A4) zu. Während der festigkeitsdeterminierte Spannungsintensitätsfaktor K_{Qd} mit steigender Kristallinität zunimmt und die verformungs determinierte Rissöffnungsverschiebung d_{ld} abnimmt, zeigt der energiedeterminierte J-Integral-Wert J^{ST} eine Abnahme mit steigender Kristallinität (Bild 4.19). Die Abnahme des J-Integral-Wertes resultiert demnach aus dem

Verformungsverhalten der Werkstoffe.

Risskriterium bei verformungsdeterminierten Bruchvorgängen ist dabei eine kritische Rissöffnungsverschiebung d_c an der Risspitze und damit eine kritische Verlängerung der Fibrillen im Grund des Risses. Die Deformierbarkeit der Lamellen ist für das Verformungsverhalten bestimmend. Eine steigende Lamellendicke bedeutet eine höhere Festigkeit der Kristallite, jedoch auch eine geringere Deformierbarkeit des teilkristallinen Phasensystems bei instabilem Risswachstum auf Grund einer geringeren Dicke der amorphen Bereiche. Die Risszähigkeiten als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung verhalten sich in Abhängigkeit von der Langperiode L_{Pexp} und der Lamellendicke L_{cTEM} wie für die Kristallinität (Bild A35), währenddessen mit zunehmender Dicke der amorphen Bereiche L_{atheo} bei gleichbleibendem Molekulargewicht von 220 kg/mol die Rissöffnungsverschiebung d_{id} als Risszähigkeit gegenüber instabiler Rissausbreitung erhöht wird (Bild A35).

Die höheren Kristallitfestigkeiten auf Grund von größeren Langperioden und größeren Lamellendicken (siehe Tabelle 3.4 u. A4) werden bei allen PE-HD-Werkstoffe unabhängig vom Molekulargewicht mit ansteigender Kristallinität und Langperiode durch die Erhöhung von E-Modul und Streckgrenze bei schlagartiger Beanspruchung (Bild 4.16 u. A32) nachgewiesen.

Für die bruchmechanischen Untersuchungen des Zähigkeitsverhaltens als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung von Polyethylen-Werkstoffen hoher Dichte wurden Seitenkerben verwendet, da durch sie eine ebene Rissfront und instabiles Risswachstum ohne große Rissverzögerungen gefördert werden.

Bei den Werkstoffen mit hohem Molekulargewicht (PE-HD D550 u. D500) und hoher Kristallinität (PE-HD M60) sind jedoch auch bei Prüfkörpern mit Seitenkerben große Rissverzögerungsenergien in den Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagrammen zu quantifizieren (Bild 4.3 und 4.4). Diese Zähigkeitsreserve zeigt sich in der Abhängigkeit der dissipierten Energie, die mit steigendem Molekulargewicht und bei hoher Kristallinität von 75,1 % ansteigt (siehe Bild 4.13 und 4.17). Die wesentlichen Zähigkeitsprozesse laufen über die Zunahme der Rissverzögerungsenergie A_R ab.

In Bild 5.1 sind die Abhängigkeiten von Duktilitäts-Index $D.I.$ und Duktilitäts-Ratio $D.R.$, die nach Gl. 45 u. 46 aus dem Verhältnis von Rissverzögerungsenergie zur totalen Energie bzw. Gesamtenergie bestimmt wurden, von der Kristallinität für die PE-HD-M-Werkstoffe mit gleicher Molmasse (220 kg/mol) im Kristallinitätsbereich von 53,3 bis 85,4 % dargestellt. Es zeigt sich eine deutliche Zunahme der Duktilität des teilkristallinen Polymers mit ansteigender

Kristallinität. Der Werkstoff mit der höchsten Kristallinität von 85,4 % weist reines, stabiles Risswachstum auf. Bei den anderen PE-HD-M-Werkstoffen ist ein Steilabfall der Kraft zu beobachten, der mit unterschiedlich starker Rissverzögerung verbunden ist und für die PE-HD-Werkstoffe mit 71,4 u. 75,1 % zu einem Risswachstumsverhalten ohne vollständigen Bruch der Prüfkörper führt.

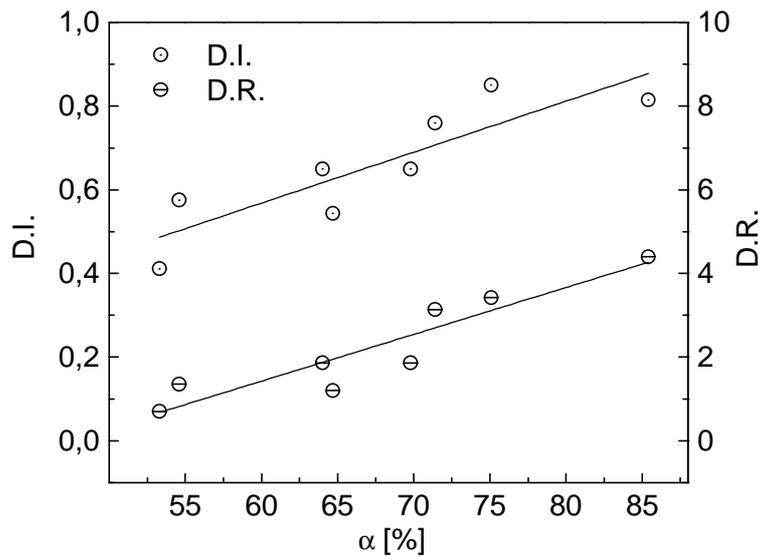


Bild 5.1: Duktilität in Abhängigkeit von der Kristallinität für die PE-HD-M-Werkstoffe ($a/W = 0,45$, ohne Seitenkerben)

Die Zunahme der Duktilität mit steigender Kristallinität wird durch die Zähigkeitskennwerte als Risszähigkeiten gegenüber instabiler Rissausbreitung nicht beschrieben (Bild 4.18 u. 4.19), findet sich jedoch im Risswiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung der **d**-R-Kurven wieder (Bild 4.21). Der Werkstoff mit höchster Kristallinität (PE-HD M60L) weist einen höheren Risswiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung auf, charakterisiert durch $T_{\delta}^{0,2}$ (Bild 4.21). Bei einer hohen Kristallinität von etwa 85 % besitzen die Kristallite höhere Lamellendicken. Der plastische Anteil an der Verformung ist gering, da die Lochbildung in den amorphen Bereichen vermindert ist. Durch die höhere Festigkeit der Lamellen bei größerer Dicke kommt es zu einem höheren Widerstand gegenüber Lochwachstum und beim Kraftmaximum zur Verfestigung der Fibrillen. Die orientierten Fibrillen beeinflussen das Risswachstum. Es tritt kein Bruch sondern dominant stabiles Risswachstum auf. Die dissipierte Energie ist sehr hoch (Bild A36).

Der Einfluss einer zweiten Phase mit anderem Schmelzpunkt oder eines Comonomers auf das Zähigkeitsverhalten lassen sich anhand der DSC-Kurven der PE-HD-Werkstoffe, die im Anhang A1 dargestellt sind, ausschließen. Alle PE-HD-Werkstoffe lassen sich als ein reines

Homopolymer mit einem Schmelzpunkt (ein Peak) identifizieren. Die Breite der Schmelzpeaks charakterisiert die Verteilung der Kristallitdicke im teilkristallinen Kunststoff.

Die technischen Rissinitiierungswerte bei stabiler Rissausbreitung werden im Kristallinitätsbereich von 64 % bis etwa 75 % nicht beeinflusst (Bild 4.20), während bei niedrigen Kristallinitäten um die 55 % die technischen Rissinitiierungswerte höher als bei hoher Kristallinität von etwa 85 % sind (Bild 4.20). Ähnlich verhalten sich die technischen Rissinitiierungswerte in Abhängigkeit von der Langperiode (Bild 4.24).

Die technischen Rissinitiierungswerte $J_{0,2}$ und $d_{0,2}$ für stabile Rissausbreitung erweisen sich auf Grund der Streuungen auch als relativ unempfindlich gegenüber Änderungen des Molekulargewichtes im Bereich von 90 bis 550 kg/mol (Bild 4.15). In Abhängigkeit von der Tie-Moleküldichte zeigt sich ebenfalls nur ein geringer Anstieg bei geringer Anzahl an Tie-Molekülen und mit zunehmender Tie-Moleküldichte eine Konstanz (Bild 4.25). Die PE-HD-Werkstoffe unterscheiden sich vor allem in ihrem Rissausbreitungsverhalten nicht in ihrem Rissinitiierungsverhalten.

Ein Einfluss auf die technischen Rissinitiierungswerte kann nur für die Dicke der amorphen Bereiche L_{amorph} nachgewiesen werden (Bild 5.2). Der Anstieg vor allem der technischen J -Rissinitiierungswerte mit zunehmender Dicke der amorphen Bereiche kann über die stärkere Lochbildung in den amorphen Bereichen erklärt werden. Bei großen Dicken der amorphen Bereiche kann durch eine größere Anzahl an Verschlaufungen und Verhakungen mehr Energie und Verformung aufgenommen werden und es kann eine größere Anzahl an Löchern entstehen. Die Verstreckung der amorphen Bereiche wird durch die Verschlaufungen behindert. Diese Verstreckung erfolgt vor dem stabilen Risswachstum und beeinflusst so die Rissinitiierungswerte für stabile Rissausbreitung.

Ab einem Molekulargewicht von 360 kg/mol wird das Energieaufnahmevermögen sowie das Verformungsaufnahmevermögen bei stabiler Rissausbreitung der PE-HD-Werkstoffe vergrößert, charakterisiert durch das Produkt JT_1 und dT_8 (Bild 4.15 u. A30). Für die Tie-Moleküldichte ist eine Zunahme des Energieaufnahme- und Verformungsaufnahmevermögens ebenfalls erst ab einer Tie-Moleküldichte von etwa 1,0 zu verzeichnen (Bild 4.25 u. A34).

Diese Zunahme an Energiedissipation ab einem Molekulargewicht von 360 kg/mol verläuft, da die Entschlaufung durch die hohe Tie-Moleküldichte behindert ist, durch scherfließartige Deformationsprozesse vor der Risspitze (Bild 4.33B u. 4.36B).

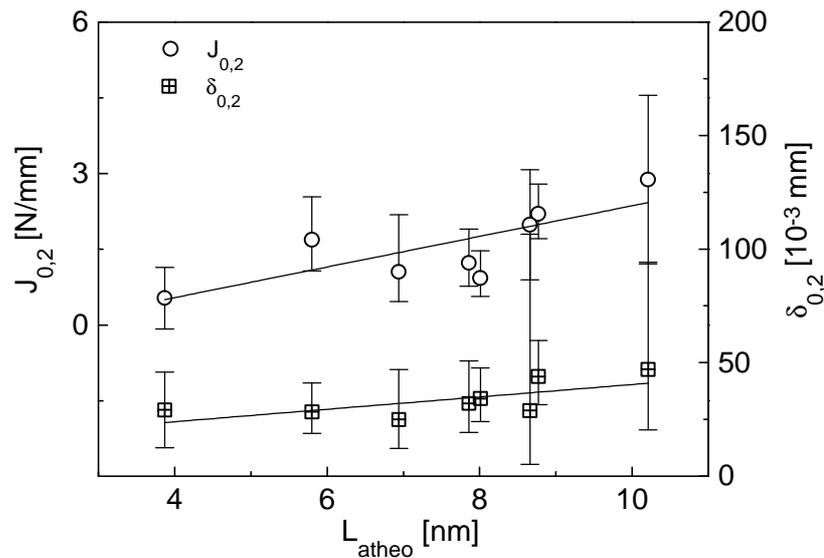


Bild 5.2: Einfluss der Dicke der amorphen Bereiche auf die technischen Rissinitiierungswerte bei stabiler Rissausbreitung

Diese scherfließartigen Deformationsprozesse zeigen sich auf den Bruchflächen als Weißfärbungszonen und sind durch geringere Lochbildung gekennzeichnet (Bild 4.33, 4.36 u. 5.3).

Bei einer hohen Tie-Molekül-Dichte (PE-HD D550) und einer geringen Anzahl an Tie-Molekülen pro Molekülkette (PE-HD M60L) wird ein größerer Risswiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung $T_{\delta}^{0,2}$ registriert (Bild A34). Im Bereich mittlerer Tie-Moleküle-Anzahl pro Molekülkette besteht kein Einfluss der Tie-Molekül-Dichte auf den Risswiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung $T_J^{0,2}$ und $T_{\delta}^{0,2}$ (Bild 4.25 u. A34). Die Erhöhung des Risswiderstandes bei stabiler Rissausbreitung $T_{\delta}^{0,2}$ bei niedrigen Tie-Molekül-Dichten wird nicht durch den $T_J^{0,2}$ -Wert bestätigt. Dies deutet darauf hin, dass das Zähigkeitsverhalten bei stabiler Rissausbreitung verformungsdeterminiert ist. Damit wird bestätigt, dass bei geringen Tie-Moleküldichten der Einfluss der Kristallinität auf das Verformungsverhalten überwiegt.

Mit steigender, experimentell ermittelter Langperiode L_{pexp} lässt sich feststellen, dass sich der Risswiderstand gegenüber einem stabil laufenden Riss, charakterisiert durch $T_{\delta}^{0,2}$, mit steigender Langperiode im untersuchten Wertebereich der Langperiode von 20 bis 35 nm erhöht (Bild A37). Das Energieaufnahmevermögen JT_J wird verringert (Bild A38), während das Verformungsaufnahmevermögen, charakterisiert durch dT_{δ} , nicht beeinflusst wird (Bild A37). Bei stabilem Risswachstum konnte kein Zusammenhang der Kennwerte mit der Lamellendicke gefunden werden. Dieser Effekt der Erhöhung des Risswiderstandes gegenüber stabiler Rissausbreitung $T_{\delta}^{0,2}$ spiegelt sich im Einfluss der Tie-Molekül-Dichte wider (Bild 4.15 u. A30), da mit zunehmender

Langperiode die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen verringert wird. Deutlich wird dies im Risswiderstandsverhalten des Werkstoffes mit höchster Kristallinität (PE-HD M60L), er besitzt bei gleichem Molekulargewicht aller PE-HD-M-Werkstoffe die größte Langperiode L_{Pexp} mit 35 nm und deshalb eine geringere, berechnete Anzahl an Tie-Molekülen $T(M_2)$ als die anderen PE-HD-M-Werkstoffe. Dieser Werkstoff weist den geringsten Widerstand gegenüber stabiler Rissinitiierung auf, jedoch die höchsten Werte für den Reißmodul $T_8^{0,2}$. Durch den geringen Anteil an amorpher Phase steigt die Festigkeit der Kristalle durch die homogenere Strukturausbildung der kristallinen Bereiche wesentlich an. Es wird mehr Kraft und Energie bei den stabilen Rissprozessen verbraucht. Dies zeigt sich, wenn man die Schlagkraft-Durchbiegungs-Kurven der PE-HD-Werkstoffe vergleicht, die bei einem a/W -Verhältnis von 0,45 dominant stabiles Risswachstum aufweisen (Bild A39).

Die Werkstoffe mit hoher Tie-Molekül-Dichte wie PE-HD D500, D550K und D550 besitzen eine hohe Zähigkeit bei stabilem Risswachstum durch die Anzahl der verschlauften Tie-Moleküle und die Behinderung der Entschlaufungsrate. Ein hohes Molekulargewicht und eine hohe Tie-Molekül-Dichte beeinflussen die kristalline Strukturausbildung und vermindern so die Kristallinität. Bei einer niedrigen Tie-Molekül-Dichte, d.h. hoher Kristallinität bei Kristallisation mit genügend Kristallitkeimen zu einer homogenen kristallinen Struktur, wie bei PE-HD M60 und M60L liegt ebenfalls eine hohe Zähigkeit mit dominant stabilem Risswachstum vor. Auf den Bruchflächen äußert sich dieses Zähigkeitsverhalten bei hohem Molekulargewicht und hoher Kristallinität unterschiedlich. Die Energiedissipation bei hohem Molekulargewicht verläuft wie erwähnt durch Scherfließdeformation und gröbere Fibrillierung vor der Risspitze ab (Bild 5.3). Während bei hoher Kristallinität ein stark zerklüftetes Rissverlängerungsgebiet mit kleinen Löchern auf einen anderen Deformationsmechanismus schließen lässt (Bild 5.3).

Der Verlauf der Risswiderstandskurven deutet darauf hin, dass bei hoher Kristallinität (PE-HD M60L) kein herkömmliches Rissabstumpfungsverhalten sondern ein Reißverhalten mit scharfer Risspitze auftritt. Für diesen Werkstoff liegt kein JT_J kontrolliertes Risswachstum vor. Zum Vergleich ist die Risswiderstandskurve des Werkstoffes PE-HD D550 mit Rissabstumpfungsverhalten und Erhöhung des Risswiderstandes mit zunehmender Rissverlängerung Δa in Bild 5.4 mit eingezeichnet.

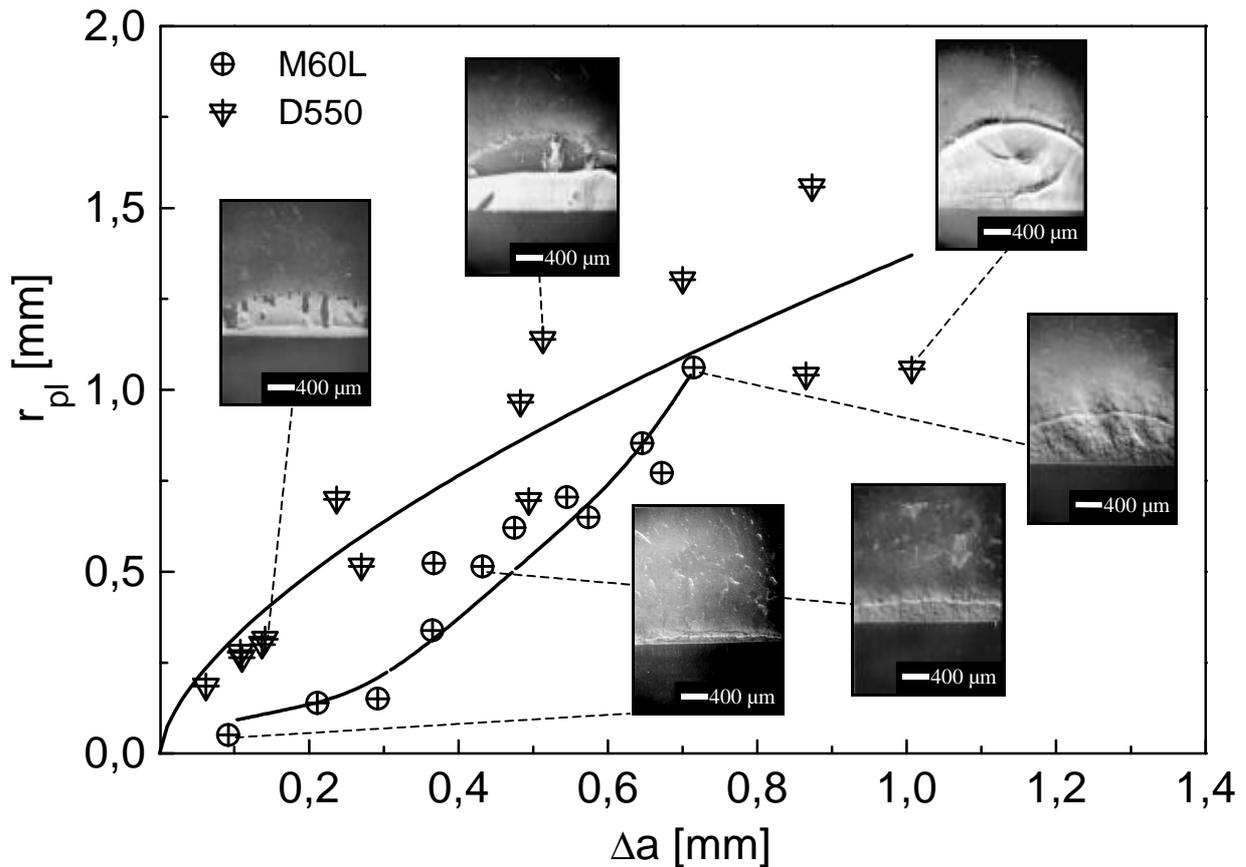


Bild 5.3: Radius der plastischen Zone (nach Gl. 57 im EDZ) in Abhängigkeit von der Rissverlängerung Δa für PE-HD-Werkstoffe mit hohem Molekulargewicht bzw. hoher Kristallinität

Unter Reißen ist dabei das Wachsen des Risses unter geringem Energieverbrauch im Anfangsstadium der Rissverlängerung zu verstehen. Bei diesem Werkstoff kann dabei ausgeschlossen werden, dass der flache Anstieg im Rissabstumpfungsbereich vom Kerben mit der Rasierklinge beeinflusst wird. Mit zunehmender Belastung wird kontinuierlich mehr Energie aufgenommen und auch die Verformung an der Rissspitze ist zunächst sehr klein und nimmt dann kontinuierlich zu. Dieses Verhalten spiegelt sich in der exponentiellen Zunahme der plastischen Zone mit ansteigender Rissverlängerung dieses Werkstoffes im Vergleich zu einem Werkstoff mit hohem Molekulargewicht in Bild 5.3 wider. Auf Grund der hohen Kristallinität und Festigkeit kommt es bei großen Rissverlängerungen zu einer größeren Festigkeit der Fibrillen und dies führt zur Zähigkeitserhöhung. Bei zunehmender Größe der plastischen Zone erfolgt eine stärkere Einbeziehung der kristallinen Phase in energiedissipative Prozesse vor der Rissspitze und das Deformationsverhalten der kristallinen Phase wird bestimmender Mechanismus für das Verformungsverhalten.

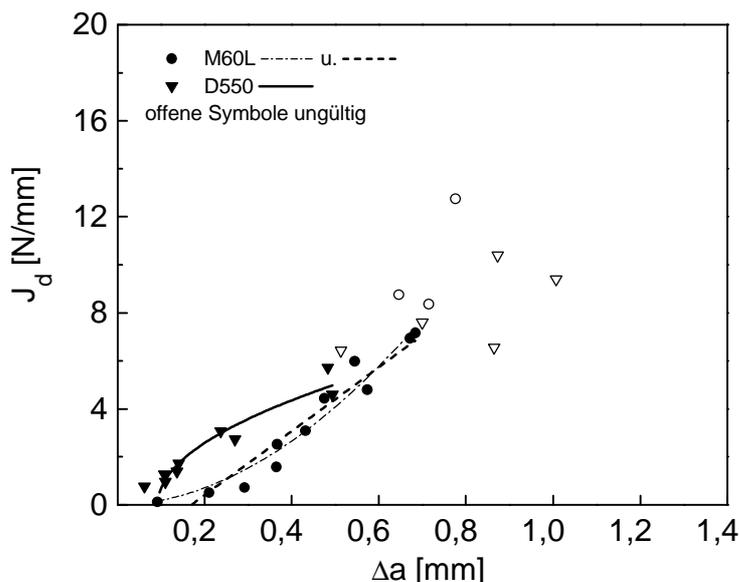


Bild 5.4: Risswiderstandskurven eines Werkstoffes mit Reißverhalten bei hoher Kristallinität von 85,1 % (PE-HD M60L) gegenüber einem Werkstoff mit Rissabstumpfungsverhalten bei hohem Molekulargewicht von 550 kg/mol (PE-HD D550)

5.2 Geometrieunabhängigkeit der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte

Durch die starke Scherlippenausbildung kann es bei PE-HD-Werkstoffen zusätzlich zu einer zunehmenden Behinderung des Risswachstums mit größeren Rissverlängerungen kommen.

Wie Berechnungen zu den Ausmaßen der plastischen Zone zeigen, reicht die plastische Zone nach Dugdale im ESZ bei einem a/W -Verhältnis von 0,45 für verschiedene PE-HD-Werkstoffe über die Ligamentlänge oder nähern sich für andere PE-HD-Werkstoffe dem Ligament an (Bild 4.25). Damit wäre die Geometrieunabhängigkeit der Kennwerte der R-Kurve nicht mehr gegeben. Die Werte der plastischen Zone im EDZ bei einem a/W -Verhältnis von 0,45 liegen im Bereich von 0,23 bis 0,91 mm und würden eine Geometrieunabhängigkeit garantieren (Bild 4.25). Die ermittelten Bruchspiegel liegen bei einem a/W -Verhältnis von 0,45, wie es bei der Messung mit der Stopp-Block-Methode realisiert wurde, im Bereich der Ausmaße der plastischen Zone im EDZ (Bild 4.25).

Die Bedingungen für die Geometrieunabhängigkeit der Kennwerte der Risswiderstandskurven nach Gl. 38 u. 40 sowie das J_{\max} - bzw. d_{\max} -Kriterium nach Gl. 51 u. 52 für J - bzw. d -kontrolliertes Risswachstum und das Anstiegskriterium $\omega \gg 1$ sind erfüllt (Tabelle A6). Bei der Berechnung des J-Integral-Wertes der R-Kurve J_d nach Gl. 47 wurde ebenfalls eine

Risslängenkorrektur berücksichtigt und für alle Risswiderstandskurven die J^2 - Δa -Anpassung (Bild 3.13) durchgeführt.

So kann vermutet werden, dass die reale plastische Zone durch die Berechnung der plastischen Zone im ESZ nach Dugdale überschätzt wird und die Kennwerte der Risswiderstandskurven geometrieunabhängig sind.

Dekker und Bakker [68] stellten für PE-HD-Prüfkörper bei schlagartiger Beanspruchung im Fallwerk bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1,5 m/s eine Geometrieunabhängigkeit für die dynamische Bruchzähigkeit K ab einer Prüfkörperdicke von 18 mm fest. Prüfkörper solcher Dicken aus PE-HD sind jedoch schwer herstellbar und schlecht handhabbar. Dekker und Bakker [68] fanden auch bei einer Prüfkörperdicke von 18 mm ESZ am Rand der Prüfkörper vor, ausgedrückt durch Scherlippen an den Prüfkörperseiten sowie eine stark gebogene Form des Bruchspiegels oder der Crazezone. Egan und Delatycki [65] führen aufgrund ihrer Untersuchungen an SENB- und SENT-Prüfkörpern unter statischer Belastung aus, dass das Mindestdickenkriterium der ASTM 813 [70] für PE-HD konservativ und ungeeignet ist.

Die dicken Prüfkörper (> 15 mm) weisen aufgrund unterschiedlicher Verarbeitung und Abkühlung im Vergleich zu dünneren Prüfkörpern eine andere Morphologie auf [64]. Die realen Bauteile besitzen jedoch hauptsächlich Dicken < 4 mm, somit sind dickere Prüfkörper einer einsatznahen Prüfung nicht zuträglich. Es muss geprüft werden, inwieweit die Geometriekriterien für sehr zähe Kunststoffe wie PE-HD und PP-Copolymere mit Kautschukphase für werkstoffspezifische Kenngrößen geeignet sind, die das Werkstoffverhalten in der Anwendung charakterisieren sollen.

5.3 Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsmechanismen in den PE-HD-Werkstoffen

Bei mittleren Molekulargewichten um 220 kg/mol und Kristallinitäten kleiner 70 % weisen die Bruchflächen der PE-HD-Werkstoffe eine stark plastisch deformierte Schädigungszone mit Lochwachstum in kleiner Form und großer Anzahl, starke Fibrillierung und Kammstrukturen auf (Bild 4.30A u. C und 4.35A).

Bei hohem Molekulargewicht (z.B. PE-HD D500 u. D550) findet grobe Lochbildung und nur wenig feine Fibrillierung vor der Risspitze statt (Bild 5.5). Die hohe Zähigkeit kann mit auftretenden Scherprozessen und größeren, stabilen Rissverlängerungen korreliert werden. Die Energiedissipation wird über ausgedehnte plastische Deformation in Form von Scherdeformation

realisiert, was sich auch in der Weißfärbung der Bruchflächen zeigt. Die Crazeausbildung bei diesen Werkstoffen ist nur gering, d.h. die Rissaufweitung durch Crazing $CTOD_{\text{Craze}}$ ist klein gegenüber der Rissaufweitung durch Materialfließen $CTOD_{\text{bulk}}$. Beim Mechanismus des Fließens kommt es nach [23] zum Pull-Out der Tie-Moleküle aus kristallinen Blöcken und zur Zerstörung der kristallinen Blöcke durch Gleiten der Mikrofibrillen aneinander. Nach dem Pull-Out der Tie-Moleküle ist demnach die Festigkeit der kristallinen Blöcke ein entscheidender Faktor für die Zähigkeit des teilkristallinen Polymers.

Auch bei hohen Kristallinitäten (PE-HD M60 u. M60L) tritt kaum Lochbildung auf und es sind scherfließartige Deformationszonen auf den Bruchflächen festzustellen. Bei dem PE-HD-Werkstoff mit hoher Kristallinität von 85,4 % (PE-HD M60L) lässt sich ein stark zerklüftetes Rissverlängerungsgebiet mit vielen kurzen Fibrillen nachweisen, während bei den anderen Werkstoffen ein glattes Rissverlängerungsgebiet zu erkennen ist (Bild 5.5).

Die glatte und zipfelige Struktur des PE-HD-Werkstoffes mit 75,1 % Kristallinität (Bild 4.34A, PE-HD M60) mit weniger Lochbildung vor der Rissspitze als die Werkstoffe mit geringer Kristallinität von 54,6 bis 64 % (PE-HD M36 in Bild 4.35A und M48) lässt auf eine Kombination von Craze- und Scherprozessen schließen.

Dies korreliert mit Aussagen von Lu und Brown [85], wonach bei feiner Fibrillenstruktur Zähbruch initiiert wird. Auch Strebel und Moet [59] treffen ähnliche Aussagen, wobei Polyethylene mit mehr verzweigten Strukturen mit schmalen Fibrillen und wenig bis gar keinen großen Löchern mehr Energie dissipieren können. Während stark durchlöcherte Strukturen vor dem Wurzelcraze eine schwache Struktur darstellen.

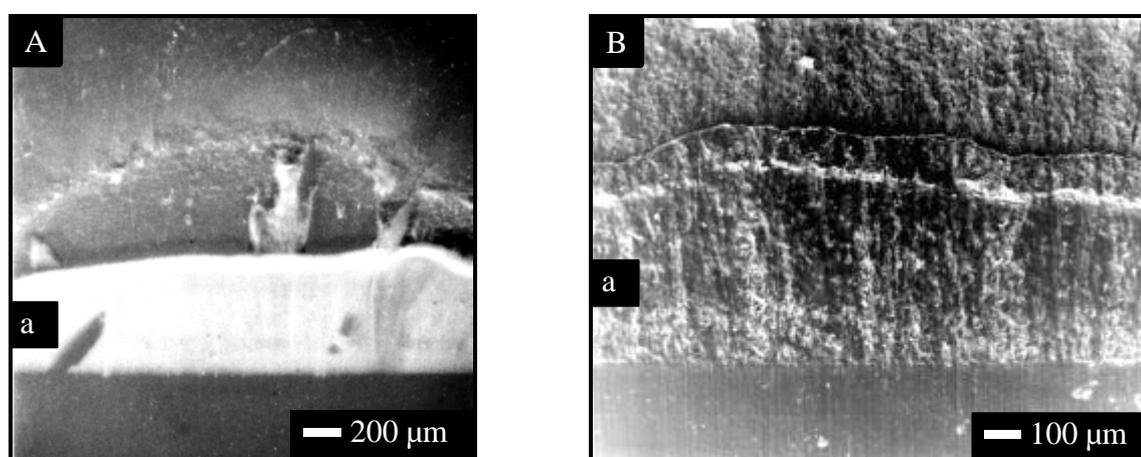


Bild 5.5: Bruchfläche eines PE-HD-Werkstoffes mit hohem Molekulargewicht (A, PE-HD D550) und hoher Kristallinität (B, PE-HD M60L), a-Rissverlängerungsgebiet

Die Werkstoffe mit geringerer Kristallinität (PE-HD M36 und D360) weisen eine stärkere Ausbildung der Kammstrukturen durch ihre leichtere Verformbarkeit auf. Diese Kammstrukturen entsprechen den fibrillierten Membranen um die Lochstrukturen, wie sie auch in [67] nachgewiesen werden. Sie zeigen längere Fibrillenenden auf der instabilen Bruchfläche direkt hinter dem stabilen Rissverlängerungsgebiet, was auf eine größere Crazedicke hinweist. Das stabile Rissverlängerungsgebiet dieser PE-HD-Werkstoffe weist keine einheitliche Struktur, sondern verschiedene Gebiete auf, die teilweise durch Linien getrennt sind.

Wie weiter aus den Bruchflächenuntersuchungen geschlossen werden kann, nimmt die Crazelänge (Schädigungszone auf der Bruchfläche) mit steigendem Molekulargewicht zu. Diese Ergebnisse können durch die Berechnung der plastischen Zone im EDZ nach Dugdale, mit der nach [18] die Crazelänge beschrieben werden kann, bestätigt werden (Bild 5.6).

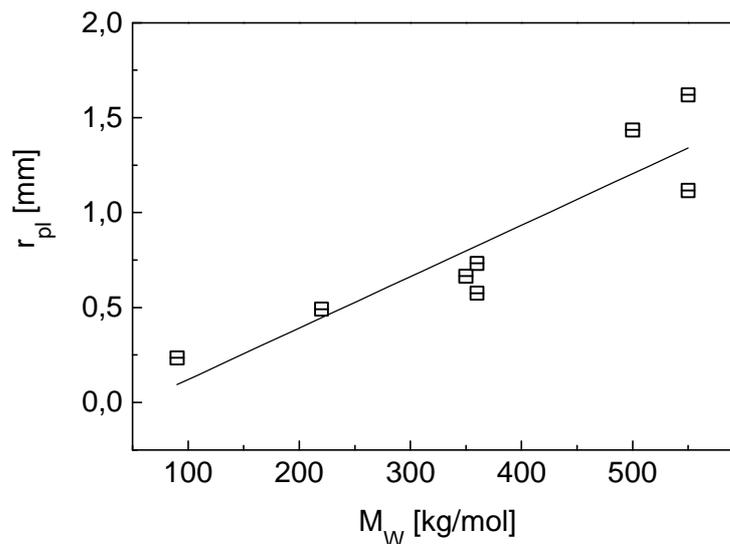


Bild 5.6: Plastische Zone im EDZ nach Gl. 57 in Abhängigkeit vom Molekulargewicht

Die Stretchzone befindet sich bei den Prüfkörpern mit stabiler Rissverlängerung am Ende des stabilen Rissverlängerungsgebietes oder ist wie bei den Prüfkörpern mit instabilem Risswachstum nicht aufzufinden. Die Stretchzone bewegt sich also ins Materialinnere, je nach Rissausbreitungsmechanismus ist sie dann auf der Bruchfläche als solche zu erkennen. Die Bruchfläche weist im Bereich des instabilen Risswachstums hinter der Risspitze eine für PE typische, mehr oder weniger stark ausgeprägte Strukturierung mit Lochbildung auf. Auf den Bruchflächen der instabil gebrochenen Prüfkörper war eine Quantifizierung der Stretchzone nur für den

PE-HD-Werkstoff mit dem geringsten Molekulargewicht von 90 kg/mol (PE-HD D90) möglich.

Die Stretchzone befindet sich hier hinter der Ausgangsrisslänge.

Die Vorstellungen zu den Rissspitzendeformationsprozessen von [56,76,77], wonach die Abstumpfung ohne Rissfortschritt verläuft, können demnach für die untersuchten PE-HD-Werkstoffe nicht bestätigt werden.

Die Kristallinität beeinflusst, wie auch schon von Fierment [56] festgestellt wurde, nicht den Ort der Stretchzone. Der Rissspitzendeformationsprozess wird, wie von Narisawa in [54] angeführt, als komplizierter Prozess mit inhomogener Crazeformation und homogener Scherdeformation angesehen. Die Anteile von Craze- bzw. Scherdeformation werden dabei von der Strukturausbildung des teilkristallinen Polymers bestimmt.

Die Gleitzzone, die an den instabil gebrochenen Prüfkörpern mit Bruchspiegel beobachtet wurde, wird der Translation der Rissfront zugeordnet, die gleichzeitig mit der Abstumpfung, Loch- und Crazeausbildung stattfindet. Durch den ESZ an den Prüfkörperperrändern fließt das Material und bildet eine zähe Membran entlang der Rissfront. Bei runder Rissspitze befindet sich das Gebiet der höchsten triaxialen Hauptspannung in einiger Entfernung vor der Rissspitze. Dort findet die Lochbildung statt, so dass direkt hinter dem Ausgangskerb eine glattere Zone, die Gleitzzone entsteht. Es wird vermutet, dass diese Translation der Rissfront in der Gleitzzone auf Grund des Rissabstumpfungsverhaltens, das durch die d - R -Kurven beschrieben wird, eher langsam verläuft und nicht, wie von Kitagawa [86] vermutet, einen Sprung darstellt.

Die Bruchflächenstrukturen der untersuchten PE-HD-Werkstoffe können mit den Modellen zu den Rissspitzendeformations- und Rissausbreitungsprozessen von Dekker und Bakker [68] und Brown u.a [14] korreliert werden.

Ein Schema des Rissprozesses in den untersuchten PE-HD-Werkstoffen ist in Bild 5.7 und 5.8 dargestellt. Die auftretenden Rissstadien sind wie folgt zu beschreiben:

Rissstadien bei der Rissinitiierung und Rissausbreitung in den untersuchten PE-HD-Werkstoffen:

1. Rissabstumpfung und Lochbildung (Bild 5.7c u. d):

Der Riss stumpft zunächst ab und bildet eine Stretchzone aus. Die Rissabstumpfung geht mit einer Translation der Rissfront einher. Gleichzeitig bilden sich in endlicher Entfernung vor der Rissspitze Löcher aus, was sich in einer Lochstruktur auf der Bruchfläche widerspiegelt.

2. Fibrillierung (Bild 5.7e):

Bei weiterer Belastung erfolgt die Fibrillierung dieses Bereiches und es bilden sich Makrocrazes aus. Die Fibrillen bilden dabei kammerartige Membranen. Je nach Werkstoff z.B. bei hohem Molekulargewicht und hoher Kristallinität bilden sich auch Gebiete des Materialfließens an den Grenzen des Crazes aus, die die Ausmaße der Crazedicke $CTOD_{\text{Craze}}$ übersteigen können.

3. Rissinitiierung (Bild 5.7f):

Die Rissinitiierung erfolgt durch Fibrillenbruch und der Riss bewegt sich als geschlossene Rissfront in das Crazegebiet hinein. Die getrennten Fibrillen stellen sich auf der Bruchfläche als kammartige oder linienartige Strukturen dar.

4. stabiles Risswachstum (Bild 5.7f):

Die Verstreckung der Fibrillen im Craze und die weitere Rissaufweitung der Rissspitze führen zu langsamem Risswachstum durch das Reißen der Fibrillen.

5. instabiles Risswachstum (Bild 5.7g):

Beim instabilen Risswachstum wird das Craze- und Lochgebiet (Schädigungszone) vor der Rissspitze durchtrennt. Das instabile Bruchgebiet weist schuppenartige Strukturen mit geringer Deformation und Löchern im Gebiet direkt hinter der stabilen Rissverlängerung auf. Bei hohem Molekulargewicht und hoher Kristallinität tritt weniger bis gar keine Lochbildung auf.

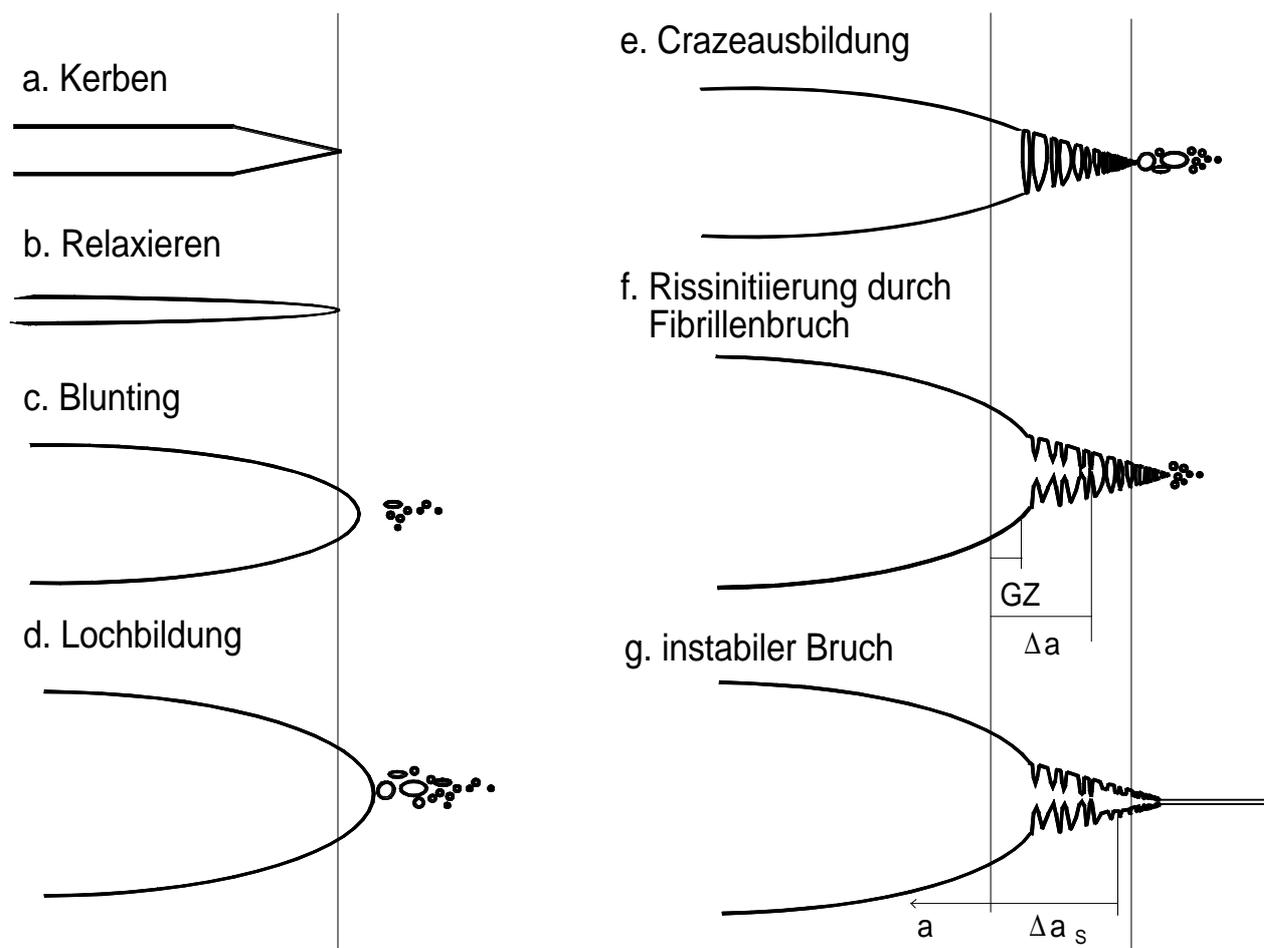


Bild 5.7: Schema des Rissprozesses in Polyethylen hoher Dichte (GZ-Gleitzone)

Der Fibrillenbruch wird, wie von Friedrich in [4] erläutert, als Risswachstumsmechanismus angesehen.

Zur Verdeutlichung der Rissprozesse sind in Bild 5.8 die Bruchflächen bei kleiner, mittlerer und großer Rissverlängerung Δa am Beispiel des Werkstoffes PE-HD D350 dargestellt. Bei kleiner Rissverlängerung zeigt sich die ausgeprägte Lochbildung bei Werkstoffen mit geringer Kristallinität und mittleren Molekulargewicht (Bild 5.8A). Bei größeren Rissverlängerungen wächst der Riss langsam (stabil) in dieses Schädigungsgebiet, was mit größerer Rissaufweitung und Fibrillierung des Materials (Bild 5.8B u. C) verbunden ist.

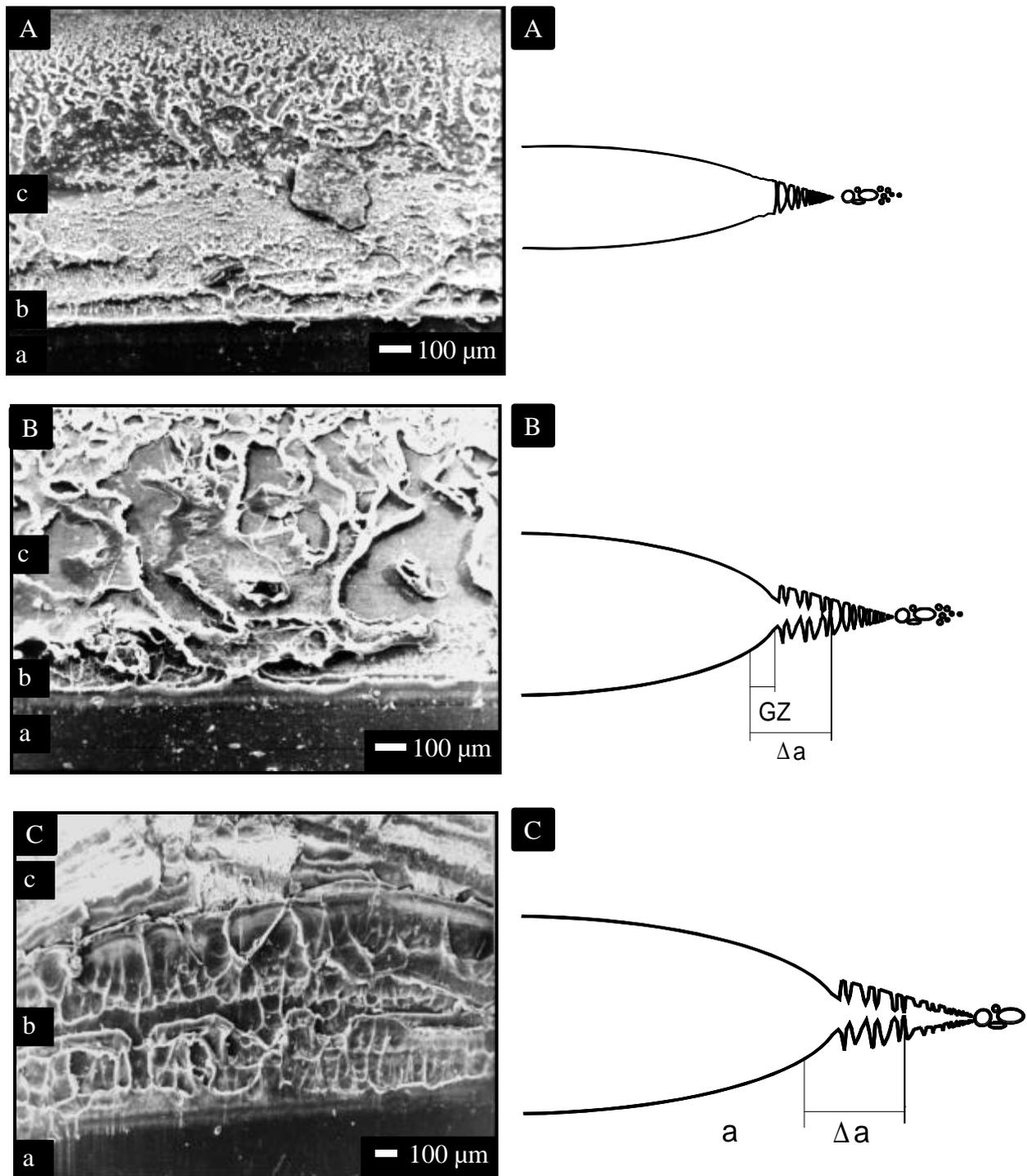


Bild 5.8 Rissprozesse der stabilen Rissausbreitung in Polyethylen hoher Dichte anhand der Bruchflächen von PE-HD D350; A- $\Delta a = 0,1$ mm; B- $\Delta a = 0,4$ mm; C- $\Delta a = 0,8$ mm; a-Kerb, b-stabile Rissverlängerung, c-Schädigungszone vor der Rissspitze, GZ-Gleitzone

Die Fibrillierung und die Lochstrukturen des ehemaligen Schädigungsgebietes spiegeln sich im stabilen Rissverlängerungsgebiet durch Linien und Strukturen wider (Bild 5.8C).

6 Zusammenfassung

Die umfassende Zähigkeitsbewertung von PE-HD-Werkstoffen auf der Grundlage von bruchmechanischen Konzepten bei schlagartiger Beanspruchung im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch war Ziel der vorliegenden Dissertation. Einen ersten Ansatzpunkt dafür lieferte das unterschiedliche Zähigkeitsverhalten von PE-HD-Werkstoffen in Abhängigkeit von der Dichte und dem Molekulargewicht. Einen zweiten Ansatzpunkt stellte das ungeklärte Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsverhalten von teilkristallinen Kunststoffen vor allem in Abhängigkeit von der Kristallinität dar. Im Vordergrund standen dabei die Korrelationen zwischen der Struktur und den Zähigkeitseigenschaften bei instabiler und stabiler Rissausbreitung und die Bestimmung der Rissinitiierungs- und Risswachstumsmechanismen in den PE-HD-Werkstoffen.

Für die bruchmechanischen Experimente wurden die PE-HD-Werkstoffe mit dem Ziel ausgewählt, einerseits eine gleiche mittlere Molmasse von 220 kg/mol bei unterschiedlichen Dichten von 934 bis 970 kg/m³ (d.h. unterschiedlichen Kristallinitäten) und andererseits bei annähernd gleicher Dichte von etwa 950 kg/m³ eine unterschiedliche mittlere Molmasse von 90 bis 550 kg/mol zu realisieren. Diese Untersuchungen dienten zur differenzierten Aufklärung der Einflüsse von Molekulargewicht, Kristallinität und strukturellen Größen im Nanometerbereich auf das Zähigkeitsverhalten von PE-HD-Werkstoffen.

Die Werkstoffe wurden nach DIN 16770 (Verfahren B) in einer Laborpresse zu Platten mit einer Dicke von 4 mm verpresst und bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 15 K/min bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Um den Kristallinitätsbereich zu erweitern wurden die PE-HD-Werkstoffe mit gleichem Molekulargewicht von 220 kg/mol zusätzlich bei unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten von 1 K/min und 55 K/min abgekühlt.

Zur Charakterisierung des Werkstoffzustandes und der Morphologie wurden umfangreiche Strukturuntersuchungen zur Bestimmung der Kristallinität und zur lamellaren Struktur durchgeführt. Der aus den DSC-Messungen ermittelte Kristallisationsgrad liegt dabei für die PE-HD-Werkstoffe mit gleichem Molekulargewicht von 220 kg/mol in einem Bereich von etwa 53 bis 85 %. Mit Röntgenkleinwinkelstreuungsuntersuchungen wurde die Langperiode bestimmt, die sich für die PE-HD-Werkstoffe mit gleichem Molekulargewicht von 220 kg/mol in einem Bereich von 20 bis 35 nm befindet. Der Bereich der Lamellendicken reicht von 7,0 bis 12,7 nm, wie anhand von transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen ermittelt wurde.

Zur quantitativen Strukturcharakterisierung wurden weiterhin Berechnungen der Lamellendicke aus den mit DSC bestimmten Schmelztemperaturen, der Langperiode und der Dicke der

amorphen Bereiche sowie der Anzahl an Tie-Molekülen der PE-HD-Werkstoffe herangezogen. Die aus der Schmelztemperatur berechnete Lamellendicke liegt für die PE-HD-Werkstoffe mit gleichem Molekulargewicht von 220 kg/mol in einem Bereich von 10,5 bis 22,6 nm. Die daraus bei Berücksichtigung des ermittelten Kristallisationsgrades bestimmte Dicke der amorphen Bereiche reicht von 3,9 bis 10,2 nm, während die berechnete Langperiode in einem Wertebereich von 19,3 bis 26,5 nm liegt. Basierend auf einem Modell von Strebel [59] wurde eine Tie-Molekül-Dichte an verschlauften Tie-Molekülen, die pro Polymerkette gebildet werden können, im Bereich von 0,16 bis 1,22 errechnet.

Auf der Grundlage von bruchmechanischen Untersuchungen bei schlagartiger Beanspruchung erfolgte die Charakterisierung des Zähigkeitsverhaltens bei instabiler Rissausbreitung und bei stabiler Rissausbreitung. Die methodische Basis stellte dabei der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch dar. Die Untersuchungen zum Zähigkeitsverhalten bei instabiler Rissausbreitung wurden an einem Pendelschlagwerk mit einem maximalen Arbeitsinhalt von 4 J bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1,5 m/s durchgeführt. Es wurden 3PB-Prüfkörper mit den Abmessungen $4 \times 10 \times 80 \text{ mm}^3$ und einem eingebrachten Rasierklingenkerb von 2 mm Länge geprüft. Für eine durchgängige Untersuchung aller ausgewählten PE-HD-Werkstoffe zum Zähigkeitsverhalten bei instabiler Rissausbreitung ,d.h. Bruch, stellte sich die Verwendung von Seitenkerben als empfehlenswert heraus.

Für die Charakterisierung des Zähigkeitsverhaltens bei stabiler Rissausbreitung wurden Risswiderstandskurven an den PE-HD-Werkstoffen ermittelt. Zur Bestimmung der Risswiderstandskurven wurde eine modifizierte Variante des instrumentierten Kerbschlagbiegeversuches - die Stopp-Block-Methode - angewendet. Die Prüfungen wurden ebenfalls bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1,5 m/s an 3PB-Prüfkörpern ohne Seitenkerben in Mehrprobentechnik durchgeführt. Die Kerblänge betrug dabei 4,5 mm. Die Auswertung der Risswiderstandskurven erfolgte nach einem Auswerteformalismus, der in Anlehnung an das ESIS TC4 Testprotokoll „A Testing Protocol for Conducting *J*-Crack Growth Resistance Curve Tests on Plastics“ erstellt wurde.

Zur Beurteilung des Zähigkeitsverhaltens wurden auf Grund des zähen Werkstoffverhaltens der PE-HD-Werkstoffe für beide Prüfmethode vor allem die Konzepte der Fließbruchmechanik (J-Integral- und COD-Konzept) verwendet.

Prinzipiell kann man dabei in bruchmechanische Kennwerte als Risswiderstand gegenüber instabiler und stabiler Risseinleitung und bruchmechanische Kennwerte als Risswiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung unterscheiden. Eine weitere bruchmechanische Kenngröße - das Produkt aus Belastungsparameter J-Integral bzw. Rissöffnungsverschiebung und Risswiderstand

gegenüber stabiler Rissausbreitung (Tearing-Modul) - beschreibt das Energie- bzw. Verformungsdissipationsvermögen des Werkstoffes.

Durch die Bestimmung von strukturellen Größen im Nanometerbereich konnte der Einfluss der Auswahlparameter Molekulargewicht und Kristallinität auf die Strukturausbildung quantifiziert werden. Die ermittelte Langperiode, Lamellendicke und Dicke der amorphen Bereiche werden von Änderungen im untersuchten Molekulargewichtsbereich bei etwa gleicher Dichte nicht beeinflusst. Die berechnete Anzahl an Tie-Molekülen nimmt auf Grund der zunehmenden Kettenlänge mit steigendem Molekulargewicht zu. In Abhängigkeit von der Kristallinität steigen die ermittelte Langperiode und Lamellendicke unabhängig vom Molekulargewicht an, während die ermittelte Dicke der amorphen Bereich geringfügig absinkt. Eine deutliche Abnahme der Anzahl an Tie-Molekülen zeichnet sich mit zunehmender Kristallinität bzw. Langperiode bei konstantem Molekulargewicht ab. Der kritische Abstand zwischen den Lamellenblöcken erhöht sich mit steigender Kristallinität bzw. Langperiode, wodurch die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen sinkt.

Im Ergebnis der bruchmechanischen Untersuchungen wurde festgestellt, dass das Molekulargewicht und die Tie-Molekül-Dichte einen entscheidenden Einfluss auf das Zähigkeitsverhalten bei instabiler Rissausbreitung ausüben. Es liegt in Abhängigkeit vom Molekulargewicht energiedeterminiertes Zähigkeitsverhalten vor. Die Duktilität und der Anteil an dissipierter Energie erhöhen sich mit zunehmendem Molekulargewicht.

Bei einem Molekulargewicht von 90 kg/mol liegt linear-elastisches Werkstoffverhalten und ein geringer Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung bei schlagartiger Beanspruchung vor. Bei diesem Molekulargewicht reicht die Verankerung der Moleküle durch Tie-Moleküle und die Molekülkettenlänge nicht aus, um die Entschlaufungsrate zu erniedrigen. Dieser Werkstoff weist die geringste Anzahl an Tie-Molekülen auf. Bei schlagartiger Beanspruchung im Kerbschlagbiegeversuch tritt dadurch instabiles Risswachstum auf, bei dem nur wenig Energie dissipiert werden kann. Dies kann auch daraus geschlossen werden, dass nur wenig Fibrillierung vor der Risspitze erfolgt.

Bei größeren Gewichtsmitteln der Molmasse ab etwa 360 kg/mol wird die Entschlaufungsrate durch längere Ketten und höhere Anzahl der Tie-Moleküle wesentlich vermindert. Dadurch wird der Risswiderstand gegenüber instabiler Rissausbreitung erhöht. Der Anteil des Scherfließens an

der Rissaufweitung der Risspitze nimmt zu. Der Anteil des Crazing an der Rissaufweitung der Risspitze wird verringert, während die Länge der plastischen Zone und damit die Crazelänge mit ansteigendem Molekulargewicht größer wird.

Im Bereich mittlerer Molmassen von etwa 220 kg/mol haben die Strukturparameter der übermolekularen Ebene wie Kristallinität und kristalline Strukturausbildung gerade im Bezug auf die Optimierung der Zähigkeitseigenschaften für die ablaufenden Rissprozesse eine Bedeutung. Im Kristallinitätsbereich ist das Zähigkeitsverhalten verformungsdeterminiert. Da die Verformungsbehinderung mit steigender Kristallinität zunimmt, sinkt die Zähigkeit bei instabiler Rissausbreitung ab, ausgedrückt durch den J-Integral-Wert. Mit zunehmender Kristallinität liegt eine geringe Deformierbarkeit des teilkristallinen Phasensystems durch eine geringe Dicke der amorphen Bereiche vor. Die Homogenität der kristallinen Strukturausbildung nimmt mit steigender Kristallinität ebenfalls zu, dies bedeutet eine hohe Festigkeit der Kristallite. Der Anteil an dissipierter Energie steigt somit auf Grund großer Rissverzögerungsenergie ab einer Kristallinität von 80 % wieder an.

Die technischen Rissinitiierungswerte als Risswiderstand gegenüber stabiler Rissinitiierung werden von strukturellen Veränderungen nur geringfügig beeinflusst, was auf die problematische Bestimmung des tatsächlichen Rissinitiierungspunktes an Risswiderstandskurven zurückgeführt werden kann. Einen Einfluss auf die technischen J-Integral-Rissinitiierungswerte über den gesamten Wertebereich kann nur für die Dicke der amorphen Bereiche festgestellt werden. Mit zunehmender Dicke der amorphen Bereiche tritt verstärkt Lochwachstum auf und es kann bei der Rissinitiierung mehr Energie dissipiert werden.

Der Risswiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung und das Energieaufnahme- bzw. Verformungsaufnahmevermögen werden erst ab einem Molekulargewicht von etwa 360 kg/mol und einer Tie-Molekül-Dichte von etwa 1,0 erhöht. Im Bereich von 0,4 bis 1,0 Tie-Molekülen pro Molekülkette kommt die Entschlaufungsbehinderung als Zähigkeitsmechanismus nicht zum Tragen. Bei niedrigen Tie-Molekül-Dichten zeigt sich dagegen ein großer Risswiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung für den Belastungsparameter Rissöffnungsverschiebung, der mit dem Einfluss einer größeren Langperiode bzw. Kristallinität in diesem Bereich erklärt werden kann.

Bei einer Kristallinität von etwa 85 % tritt dominant stabiles Risswachstum mit hoher Festigkeit auf, was in einem höheren Risswiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung resultiert. Der Risswiderstand gegenüber stabiler Rissinitiierung ist dagegen geringer als bei niedriger

Kristallinität von 80 %. Der Einfluss der Rissverzögerung auf das Zähigkeitsverhalten wird durch das Ansteigen der Duktilität mit zunehmender Kristallinität bis hin zum dominant stabilen Risswachstum deutlich. Bei stabilem Risswachstum spielt die Festigkeit der Kristallite eine bedeutende Rolle für den Risswiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung. Die Festigkeit der Fibrillen bei größeren stabilen Rissverlängerungen erhöht sich mit ansteigender Kristallinität und führt zur Zähigkeitssteigerung bei stabiler Rissausbreitung.

Dies spiegelt sich auch in der Erhöhung des Risswiderstandes gegenüber stabiler Rissausbreitung für den Belastungsparameter Rissöffnungsverschiebung mit zunehmender Langperiode wider. Das Verformungsaufnahmevermögen wird dagegen nicht von der Langperiode beeinflusst. Der Einfluss der Langperiode drückt sich auch in der erwähnten Erhöhung des Risswiderstandes gegenüber stabiler Rissausbreitung bei geringer Tie-Molekül-Dichte aus, da bei großer Langperiode die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen geringer ist.

Durch die mikrofraktografischen Untersuchungen zu den Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsprozessen kann der Rissprozess von PE-HD-Werkstoffen beschrieben werden.

Zunächst erfolgt eine Rissabstumpfung, die mit einer Translation der Rissfront einhergeht. Lochwachstum tritt nachfolgend in endlicher Entfernung vor der Risspitze auf. Dann finden die Fibrillierung des Bereiches vor der Risspitze zu einem Makrocraze und weiteres Lochwachstum statt. Bei hohem Molekulargewicht tritt zusätzlich verstärkt Scherfließen des Materials an den Grenzen des Crazes auf, das die Ausmaße der Crazedicke auch überschreiten kann. Die Rissinitiierung erfolgt durch Fibrillenbruch und der Riss bewegt sich als geschlossene Rissfront in das Crazegebiet hinein. Das stabile Risswachstum wird von dem Verstrecken der Fibrillen im Craze und der weiteren Rissaufweitung an der Risspitze bestimmt. Je nach innewohnender Festigkeit der Fibrillen, die stark von der Kristallinität und der Langperiode geprägt wird, und der Crazelänge, die stark vom Molekulargewicht beeinflusst wird, führt das Reißen der Fibrillen zu unterschiedlicher stabiler Rissverlängerung. Das Versagen der Fibrillen und eine kritische Rissöffnung an der Risspitze führen zum instabilen Risswachstum durch den Bereich vor der Risspitze.

Die PE-HD-Werkstoffe mit geringerer Kristallinität und geringem Molekulargewicht weisen mehr Anteile an Crazing auf der Bruchfläche auf, während die PE-HD-Werkstoffe mit hoher Kristallinität (bei etwa 85 %) und mit hohem Molekulargewicht (ab etwa 500 kg/mol) größere Anteile an Scherfließen erkennen lassen, was sich in einer verstärkten Weißfärbung und Zipfelbildung der Bruchfläche im stabilen Rissverlängerungsgebiet zeigt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich das Zähigkeitsverhalten von teilkristallinen Kunststoffen in Hinblick auf den differenzierten Einfluss von Strukturparametern mit Hilfe von bruchmechanischen Konzepten beurteilen lässt. Des Weiteren können Korrelationen von Struktur und Zähigkeitseigenschaften sowie den Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsmechanismen hergestellt werden. Auf Grund des zähen Werkstoffverhaltens der PE-HD-Werkstoffe mit stabilem Risswachstum ist neben der Betrachtung des Risswiderstandes bei instabiler Rissausbreitung die Beurteilung des Risswiderstandes bei stabiler Rissausbreitung als umfassende Charakterisierungsmöglichkeit des langsamen Risswachstums und der auftretenden Rissausbreitungsprozesse von besonderem Interesse.

Die Struktur des teilkristallinen Polymers beeinflusst wesentlich stärker das stabile Rissausbreitungsverhalten und weniger das stabile Rissinitiierungsverhalten. Der Tearing-Modul für den Belastungsparameter Rissöffnungsverschiebung als Kenngröße des Risswiderstandes gegenüber stabiler Rissausbreitung erweist sich dabei, als besonders geeignet zur Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens in Abhängigkeit von der Kristallinität. Zur konsequenten Optimierung der Zähigkeitseigenschaften von PE-HD-Werkstoffen ist in Hinblick auf Verarbeitbarkeit und Werkstoffeinsatz die kombinierte Berücksichtigung des Einflusses von Molekulargewicht und des Einflusses der Kristallinität auf das Zähigkeitsverhalten vor allem bei stabiler Rissausbreitung erforderlich.

Für die weitere Aufklärung des Zähigkeitsverhaltens bei hoher Kristallinität sind konkrete Untersuchungen der ablaufenden Rissprozesse von Interesse. Dabei sollte das Augenmerk auf der Fibrillierung und ihre Beeinflussung durch Strukturgrößen im Nanometerbereich gelegt werden. Mit Hilfe einer Biegeeinrichtung können dazu an Miniaturprüfkörpern In-situ-Prüfungen unter statischer Beanspruchung durchgeführt werden, bei denen eine gleichzeitige Beobachtung und Quantifizierung der Rissprozesse in einem Stereomikroskop möglich ist. Dabei ist für die Korrelation mit den Ergebnissen bei schlagartiger Beanspruchung die enorme Geschwindigkeitsabhängigkeit der ablaufenden Rissprozesse in PE-HD-Werkstoffen zu berücksichtigen.

Summary

The aim of this dissertation was the extensive toughness behaviour estimation of high-density polyethylene based on the determination of geometry-independent fracture mechanics values at impact load. High-density polyethylene shows a variable material behaviour in dependence on molecular weight and density. Because of a high crack propagation energy and a stable crack growth a great Charpy impact strength appears at a high crystallinity (i.e. density), as it is well-known for high-density polyethylene with a high molecular weight. Therefore, the influence of molecular weight, crystallinity, and lamellar structure on the toughness behaviour of high-density polyethylene were studied.

An issue not yet completely resolved is the crack initiation and the crack propagation of semi-crystalline polymers. A deciding improvement can be expected when structural aspects are included in the examination of micromechanical processes and the determination of correlation between morphology and toughness is performed. Based on the microscopic analysis of the fracture surfaces at unstable and stable crack growth, conclusions were drawn about the mechanism of crack initiation and crack propagation in high-density polyethylene.

For the fracture mechanics tests high-density polyethylenes were selected to achieve on the one hand an equal molecular weight of 220 kg/mol and different densities from 934 to 969 kg/m³ (i.e. different crystallinities) and on the other hand a nearly equal density of about 950 kg/m³ and different molecular weights from 90 to 550 kg/mol. The polymers were compression moulded into 4 mm thick plates and processed at a cooling rate of 15 K/min. In addition, the materials with the equal molecular weight of 220 kg/mol were processed at different cooling rates of 1 and 55 K/min to extend the measuring range of crystallinity.

Various methods were applied to determine the crystallinity, the morphology, and the dimensions of lamellar structure. The crystallinity was ascertained by DSC, WAXS and density measurements. These results were supported by calculations on the lamellar thickness, the long period, the amorphous thickness and the number of tie molecules. Based on a model from Strebel [59] a decisive tie molecule density were calculated describing the number of entangled tie molecules formed per polymer chain.

An instrumented Charpy impact tester with 4 J work capacity was used for the measurements and load-deflection diagrams were registered at a testing velocity of 1.5 m/s.

For the determination of toughness behaviour at unstable crack growth single edge notched bend

specimens with a crack length of 2 mm were tested. Additionally, single edge notched bend specimens with sidegrooves were investigated. Sidegrooves had a root radius of 0.25 mm and an included angle of 45°. The total reduction in thickness was 20% of the specimen thickness. It was shown that the use of sidegrooves is recommendable for the continuous characterization of toughness behaviour of all researched high-density polyethylenes.

Furthermore, crack resistance curves were established in order to characterize the toughness behaviour of the polyethylenes at stable crack growth. For the determination of the crack resistance curves the stop-block-method was used, based on the instrumented Charpy impact test. The tests were also performed at a testing velocity of 1.5 m/s, and single edge notched bend specimens without sidegrooves were tested. The crack length was 4.5 mm. The analysis of the crack resistance curves occurred following the ESIS TC4 testing protocol “A Testing Protocol for Conducting *J*-Crack Growth Resistance Curve Tests on Plastics”.

Considering the elastic-plastic material behaviour of high-density polyethylene the concepts of EPFM (i.e. the *J*-integral and the crack opening displacement concept) were used for the assessment of both testing methods. Different fracture mechanics methods were applied to determine geometry-independent fracture mechanics values for resistance against unstable and stable crack initiation and for resistance against stable crack growth. Another fracture mechanics value — the product of the load parameter *J*-integral or crack opening displacement, respectively, and the resistance against stable crack growth (tearing modulus) — characterizes the energy absorption capacity or the deformation absorption capacity, respectively, of the material.

The influence of the range parameters, molecular weight and crystallinity, on the structure was quantified by determining the structural values in the range of nanometers. The ascertained long period, lamellar thickness and amorphous thickness were not influenced by changes in the measuring range of molecular weight, when a nearly equal density was assumed. The calculated number of tie molecules increased with the molecular weight as a result of the rising chain length. Depending on the determined crystallinity the long period and the lamellar thickness increased independently of the molecular weight, whereas the amorphous thickness decreased slightly with rising crystallinity. The number of tie molecules decreased clearly with rising crystallinity and long period, respectively, because the critical distance between the lamellar blocks increased with rising crystallinity and long period, respectively.

The toughness behaviour of semi-crystalline polymers can be described by geometry-independent fracture mechanics values. Furthermore, using fracture mechanics investigations, a correlation

between the structure and the toughness properties, as well as the mechanisms of crack initiation and crack propagation is possible. From the fracture mechanics examinations of the polyethylenes, it is concluded that the molecular weight and the number of tie molecules have an important influence on the toughness behaviour at unstable crack growth. At higher molecular weight of approximately 360 kg/mol the disentanglement rate is reduced essentially by longer polymer chains and a greater number of tie molecules. Caused by this effect the resistance against unstable crack growth increases. On the other hand in the range of middle molecular weight of approximately 220 kg/mol the crystallinity and the dimensions of the crystalline structure influence the crack processes as far as the optimization of the toughness properties is concerned. Prevention of deformation increases with rising crystallinity. Consequently the toughness decreases as described by the fracture mechanics value J-integral when the crystallinity is raised. The smaller amorphous thickness indicates a lower deformability of the semi-crystalline phase system at unstable crack growth. However, the strength of crystals rises with the homogeneity of crystalline structure which increases with increasing crystallinity. So, the dissipated energy increases again of a crystallinity of approximately 80% as a result of great crack propagation energy.

Besides the characterization of the crack resistance against unstable crack growth the consideration of the crack resistance against stable crack growth is of particular interest to distinguish the running stable crack propagation process in high-density polyethylene. The technical crack initiation values for resistance against stable crack initiation were not influenced by structural changes, this can be caused by the problematic predefinition of the actual crack initiation point from the crack resistance curves. The J-tearing modulus and the energy absorption capacity and deformation absorption capacity, respectively, are increased for a molecular weight greater than approximately 360 kg/mol, and a tie molecule density exceeding a value of approximately 1.0. Stable crack growth with a high strength appears at a crystallinity of approximately 85% resulting in a high resistance against stable crack growth (tearing modulus). At stable crack growth the strength of crystals plays an important role for the resistance against stable crack propagation. The strength of the fibrils increases with rising crystallinity, this leads to an enhanced toughness at stable crack growth. From the performed examinations, it follows that the tearing modulus is suitable for the characterization of toughness behaviour at stable crack growth, especially depending on the crystallinity.

The fracture surfaces were investigated using a scanning electron microscope to find conclusions for a morphology-toughness correlation and to characterize the processes of crack initiation and propagation. Considering these examinations, the crack process in high-density polyethylene can

be described. First of all, the crack process appears over blunting, void forming, void growth and forming of fibrils. An important conclusion is that the crack front moved forward during the blunting process. Also, depending on the material, for example at higher molecular weight, shear deformation appears at the boundary to the craze zone. Thereby, the amount of shear deformation can exceed the craze thickness.

Furthermore, the crack initiation is characterized by failure of fibrils. The stable crack growth is influenced by the crack opening at the crack tip and the stretching of the fibrils. Depending on the intrinsic strength of the fibrils, which is determined by crystallinity, and the craze length, which is influenced by the molecular weight, the failure of the fibrils characterizes a different stable crack growth. Finally, a critical crack tip opening and a specific amount of failure of the fibrils implicate the unstable crack growth.

In conclusion, it can be summarized that for a consequential optimization of the toughness properties regarding the processability and material selection it is necessary to consider the influence of molecular weight and apart from that the influence of crystallinity on the toughness behaviour. Based on the tough material behaviour of the high-density polyethylene, that results in stable crack growth, the estimation of the resistance against stable crack growth is of a great importance beside the consideration of the resistance against unstable crack growth. Furthermore, the structure of the semi-crystalline polymer has a greater influence on the crack propagation behaviour than on the crack initiation behaviour.

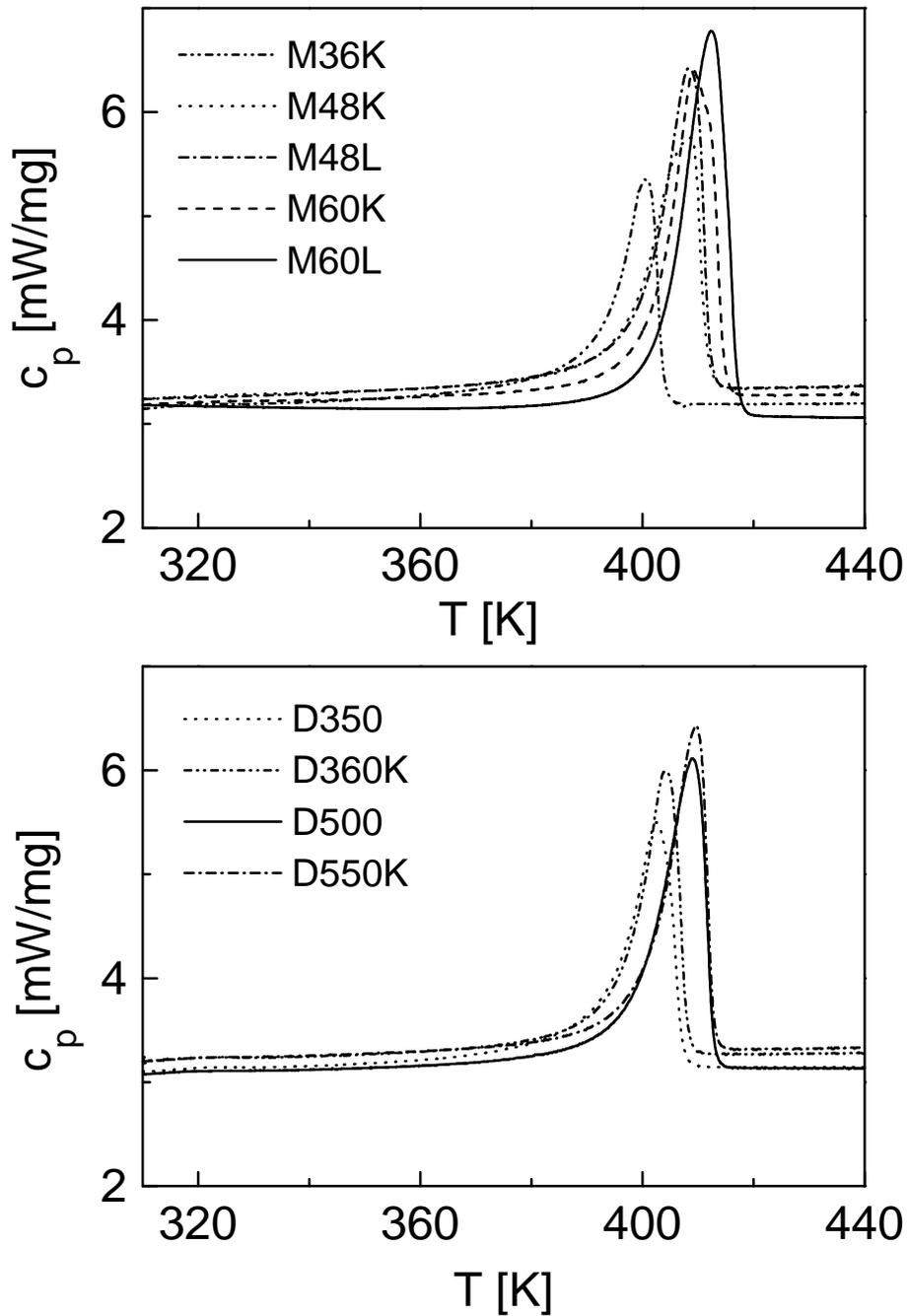


Bild A1: DSC-Kurven der PE-HD-K- und PE-HD-L-Werkstoffe sowie der PE-HD-Werkstoffe D350 und D500 (1. Heizlauf)

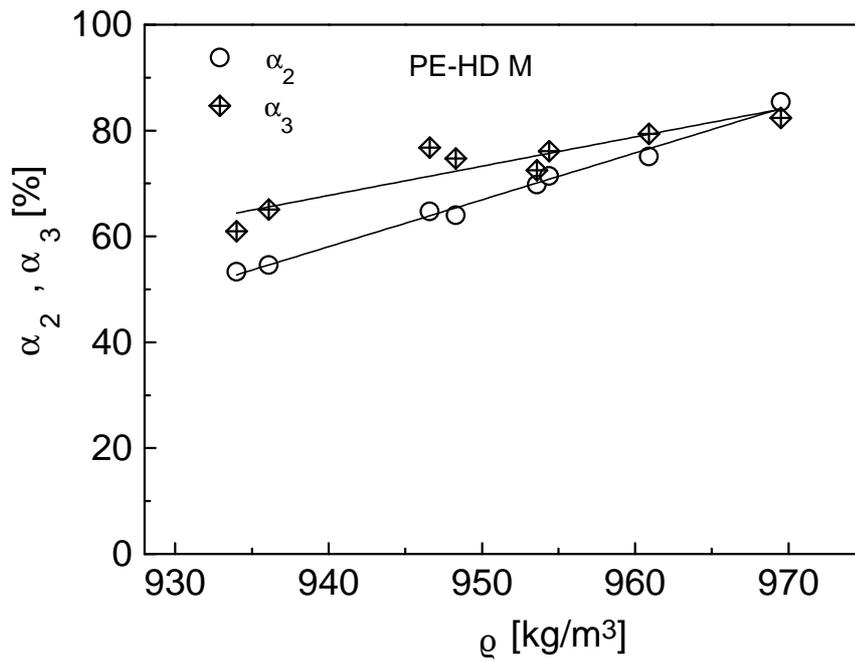


Bild A2: Kristallinitäten α_2 und α_3 für die PE-HD-M-Werkstoffe in Abhängigkeit von der Dichte

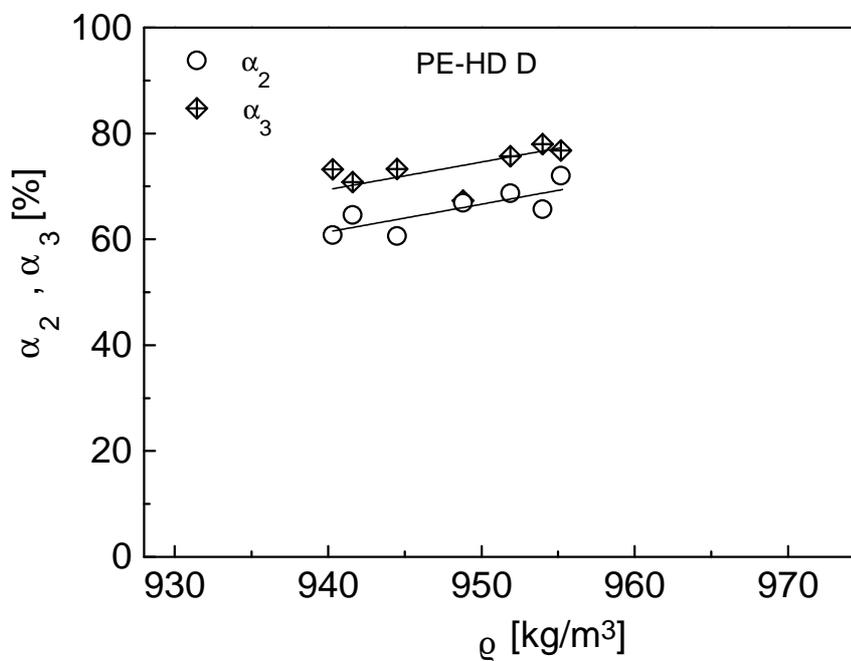


Bild A3: Kristallinitäten α_2 und α_3 für die PE-HD-D-Werkstoffe in Abhängigkeit von der Dichte



Bild A4: Lamellenstruktur des PE-HD-Werkstoffes M36

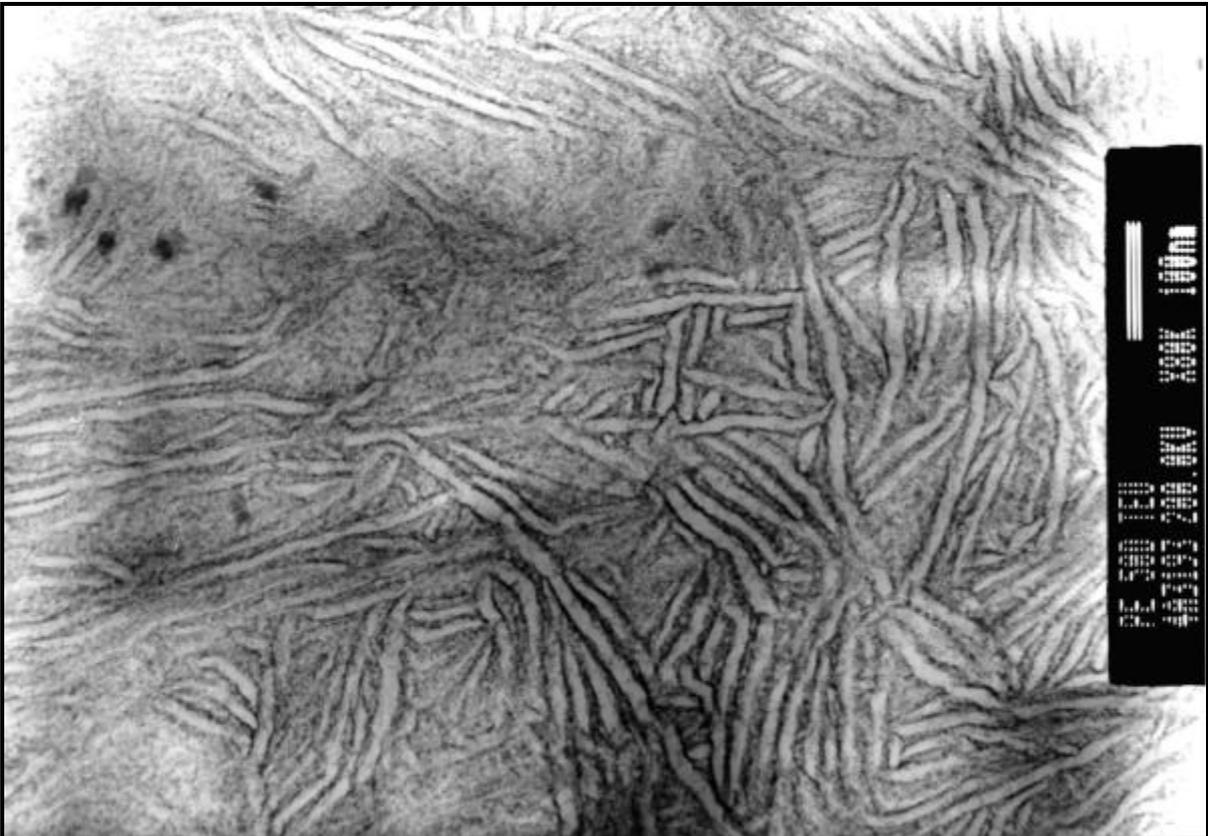


Bild A5: Lamellenstruktur des PE-HD-Werkstoffes M48

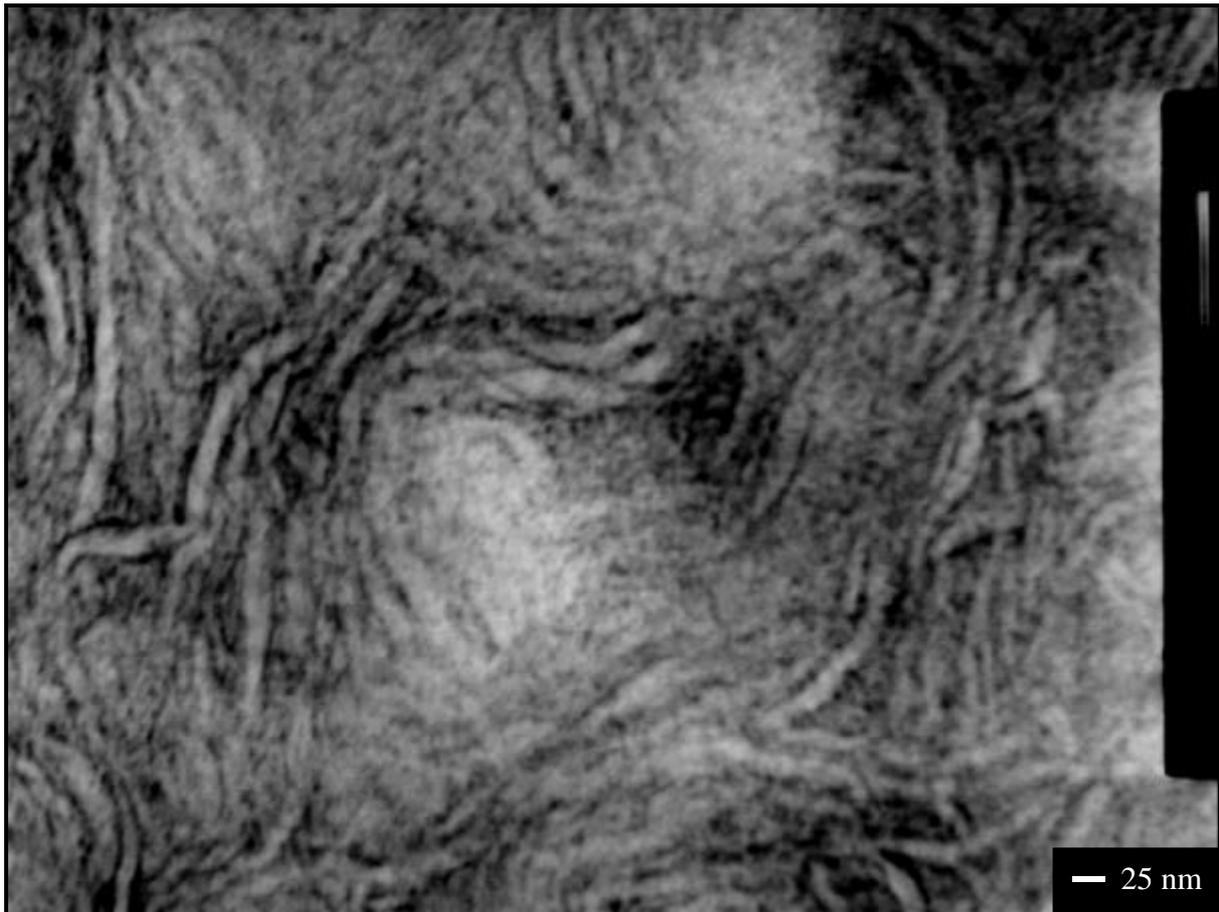


Bild A8: Lamellenstruktur des PE-HD-Werkstoffes M60L



Bild A9: Lamellenstruktur des PE-HD-Werkstoffes D90

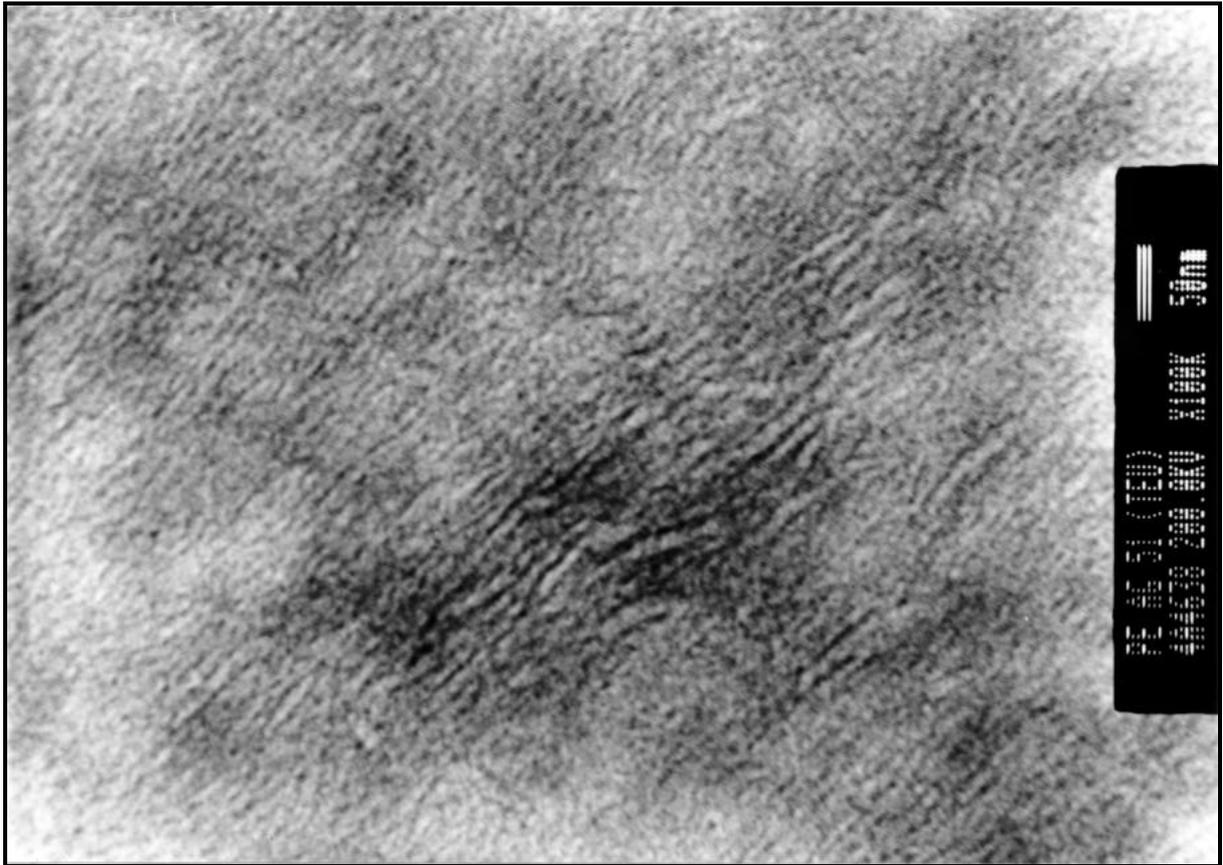


Bild A10: Lamellenstruktur des PE-HD-Werkstoffes D350

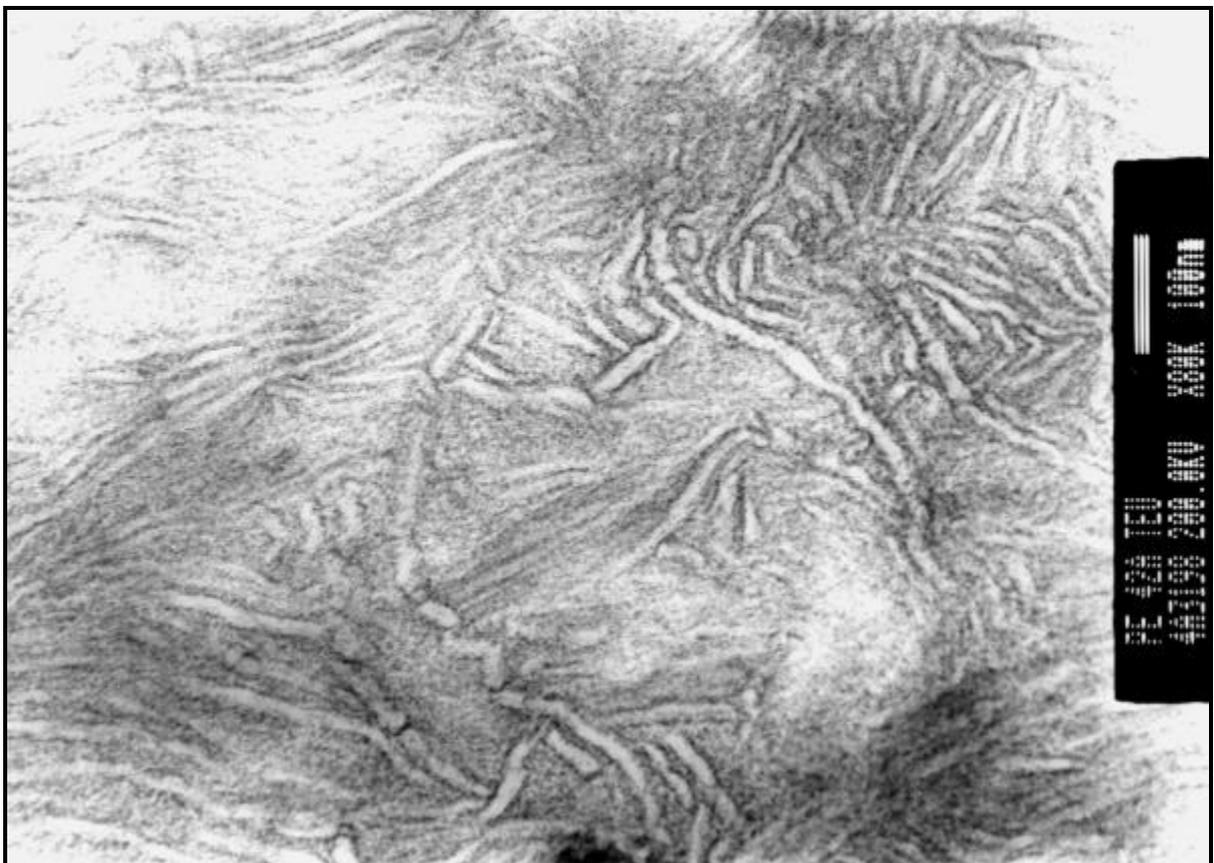


Bild A11: Lamellenstruktur des PE-HD-Werkstoffes D360

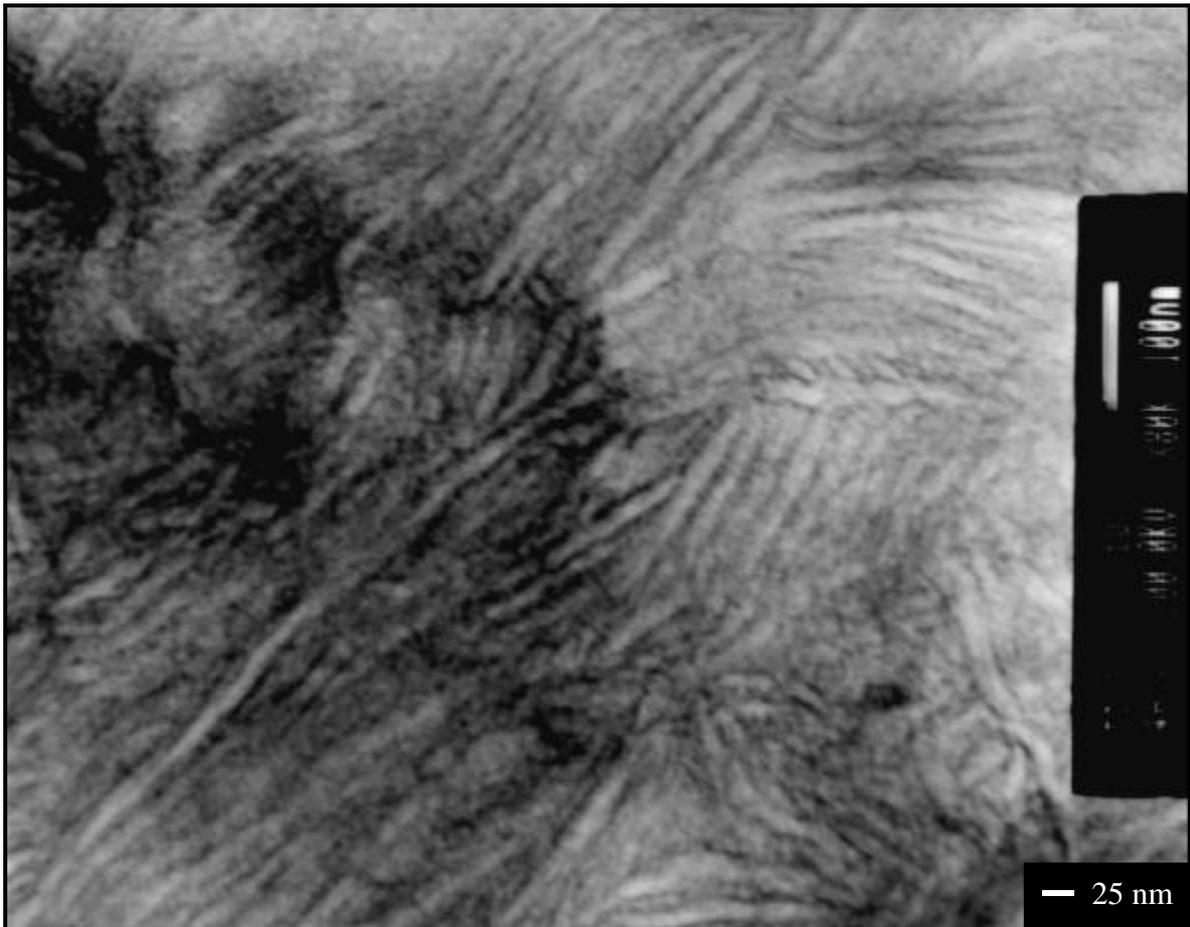


Bild A12: Lamellenstruktur des PE-HD-Werkstoffes D500

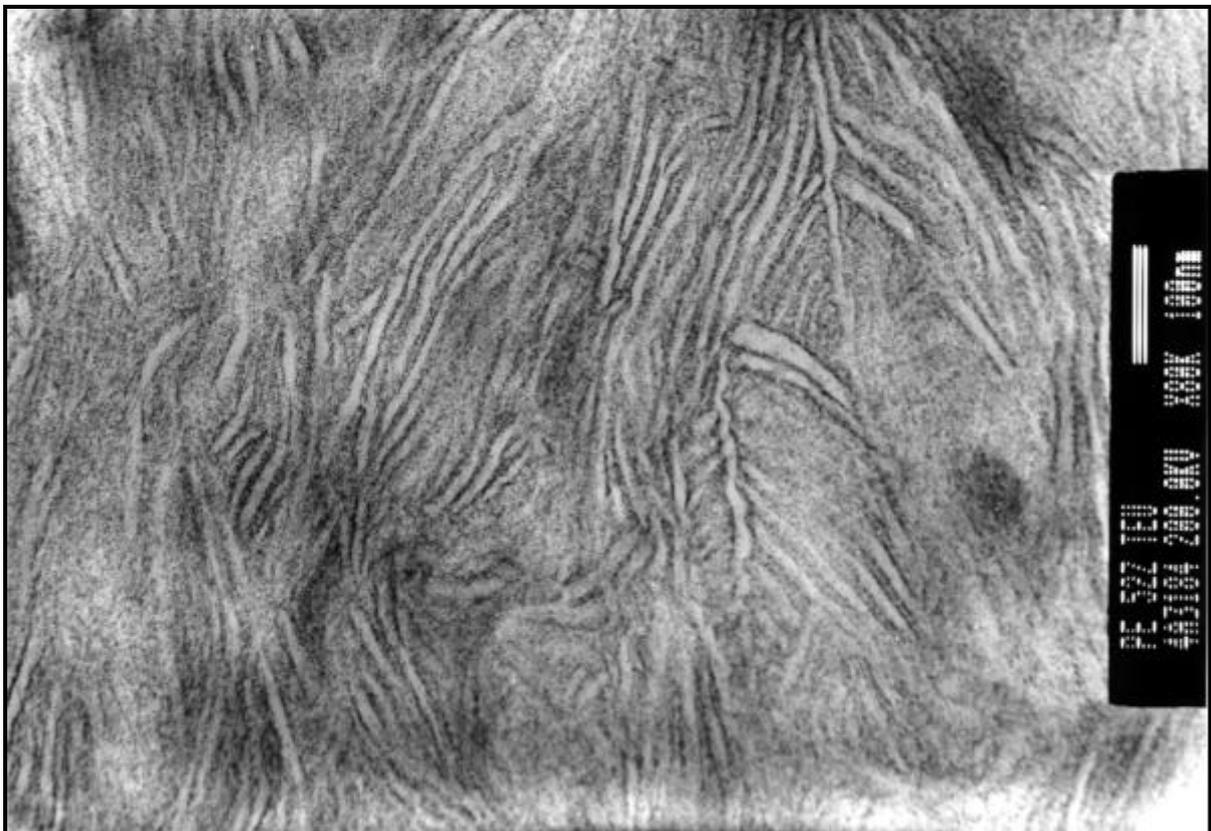


Bild A13: Lamellenstruktur des PE-HD-Werkstoffes D550

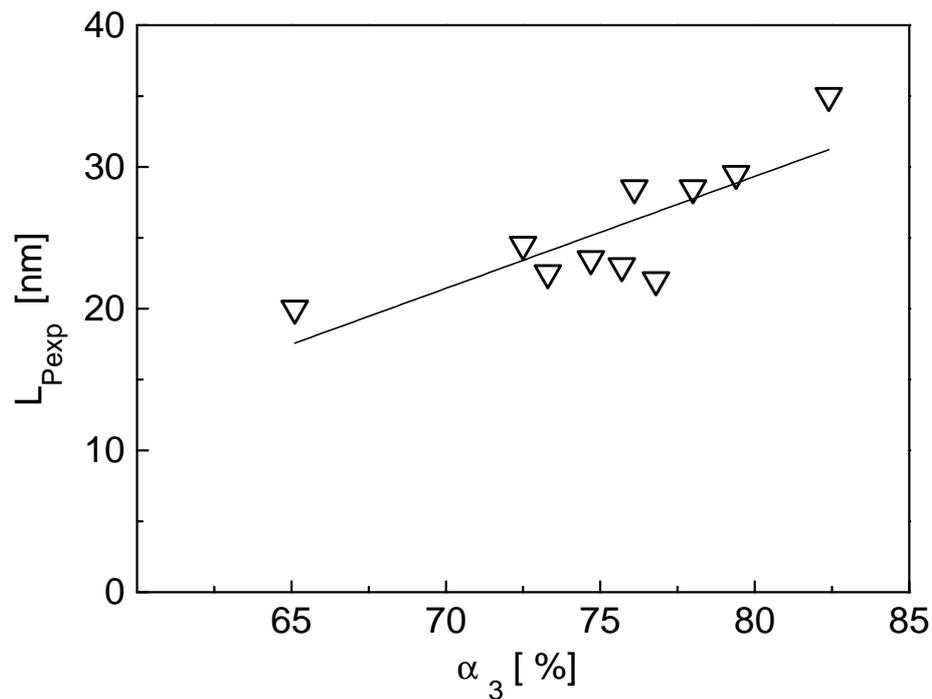


Bild A14: Langperiode in Zusammenhang mit der Kristallinität, beide mittels Röntgenmessungen bestimmt

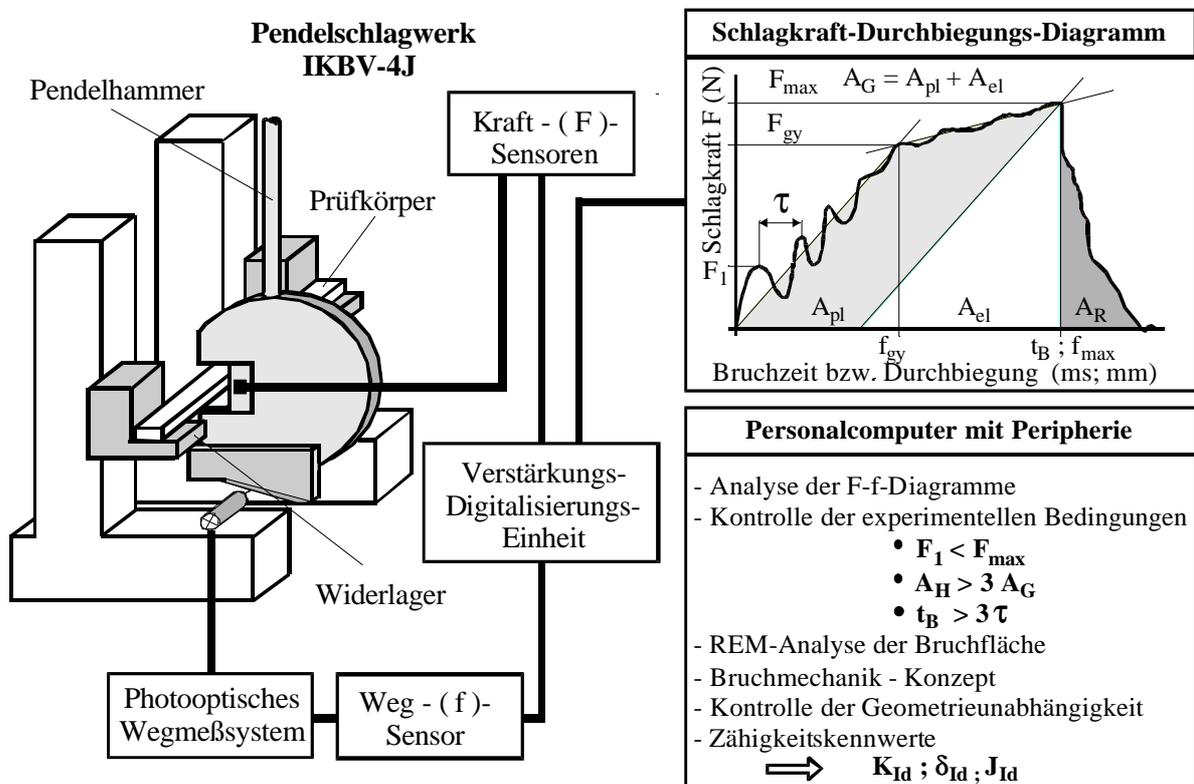


Bild A15: Schema der Prüfanordnung des instrumentierten Kerbschlagbiegeversuches

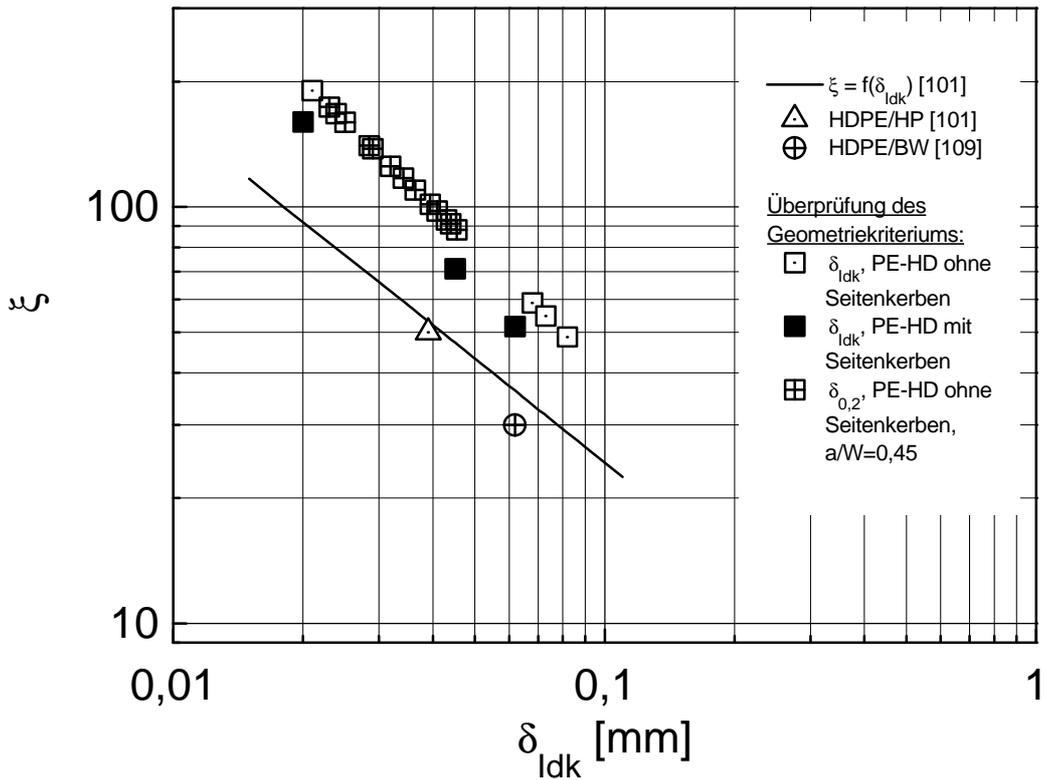


Bild A16: Anforderungen an die Prüfkörpergeometrie bei der Bestimmung von kritischen Rissöffnungsverschiebungen d_{idk} bei instabiler Rissausbreitung und $d_{0,2}$ bei stabiler Rissausbreitung

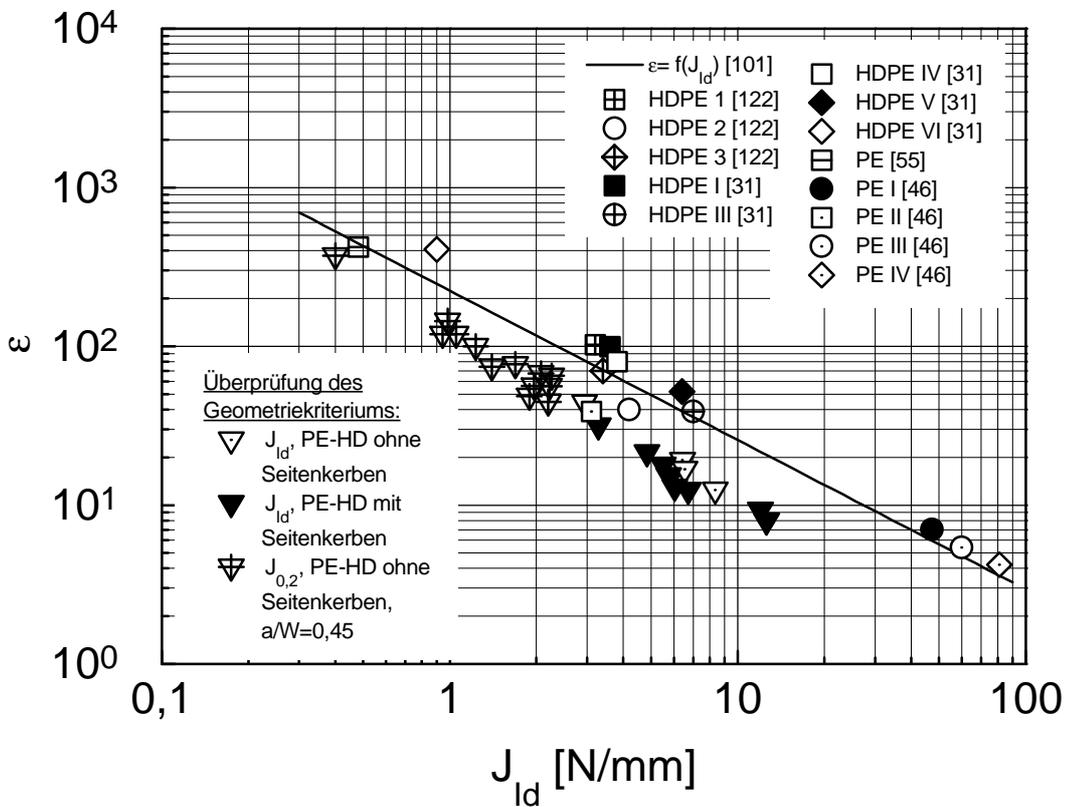


Bild A17: Anforderungen an die Prüfkörpergeometrie bei der Bestimmung von J-Integral-Werten J_{id} bei instabiler Rissausbreitung und $J_{0,2}$ bei stabiler Rissausbreitung

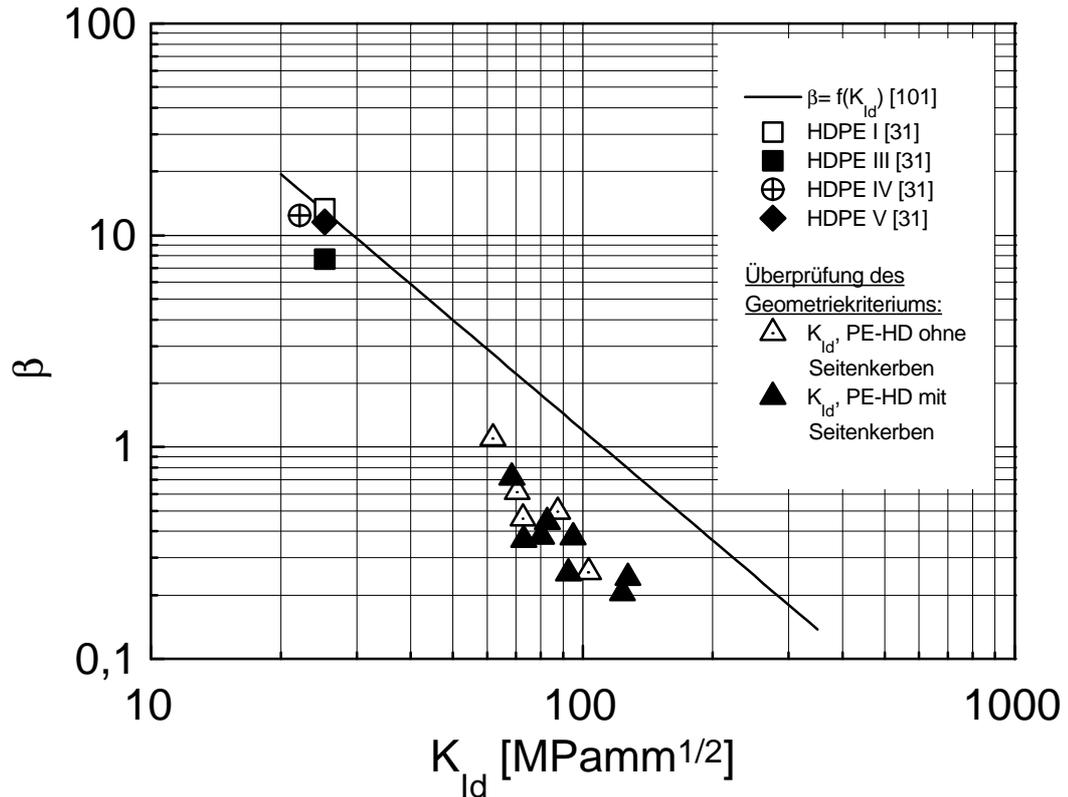


Bild A18: Anforderungen an die Prüfkörpergeometrie bei der Bestimmung der dynamischen Bruchzähigkeit K_{Id} bei instabiler Rissausbreitung

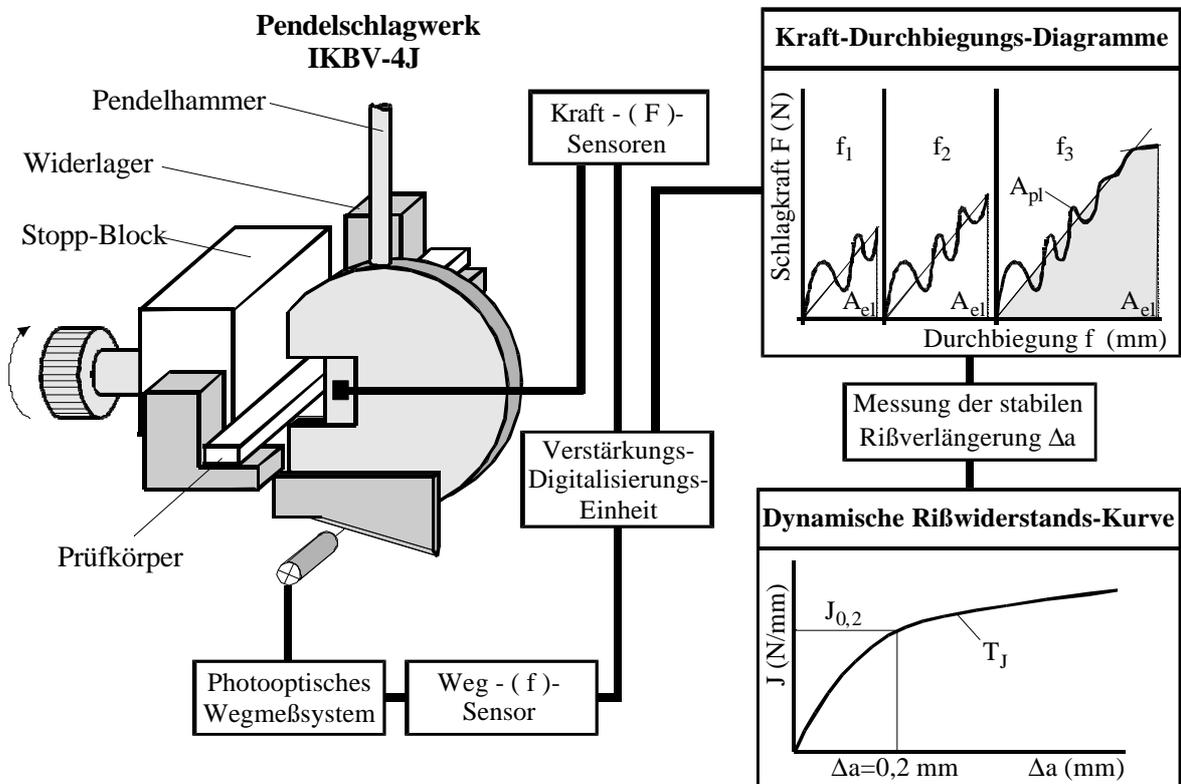


Bild A19: Schema der Stopp-Block-Prüfanordnung für den instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch

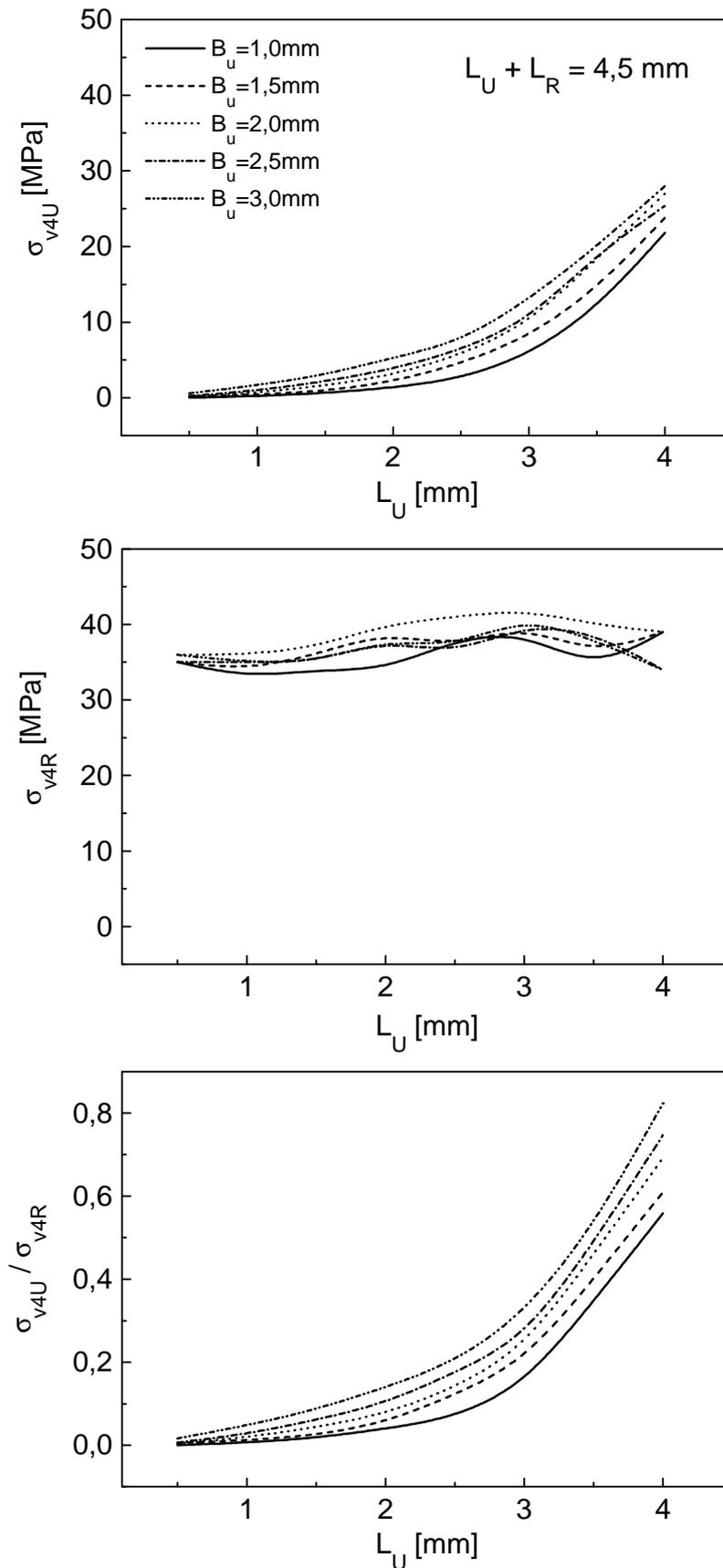


Bild A20: Einfluss von U-Kerb-Breite B_U und U-Kerb-Länge L_U auf das Spannungsverhalten vor der Rissspitze (L_R – Rasierklingenkerblänge, Vergleichsspannungen am U-Kerb σ_{v4U} und am Rasierklingenkerb σ_{v4R})

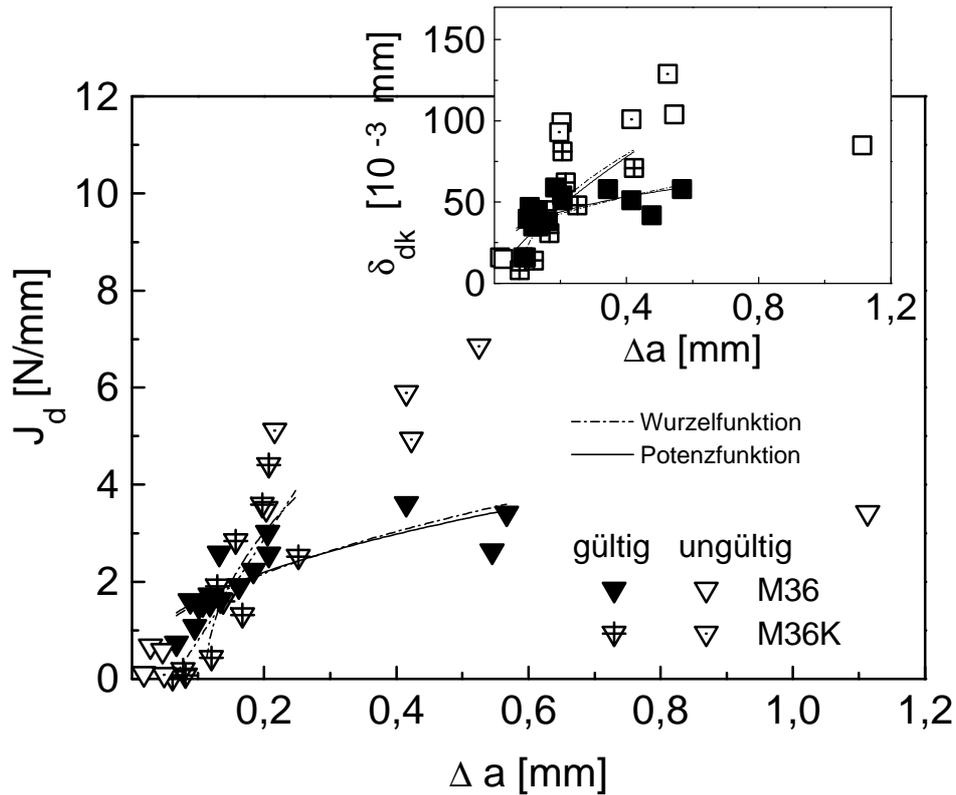


Bild A21: J_d - und d_{dk} -R-Kurven der PE-HD-Werkstoffe mit einer Kristallinität von 53,3 % und 54,6 % (PE-HD M36 und M36K) bei konstantem Molekulargewicht von 220 kg/mol

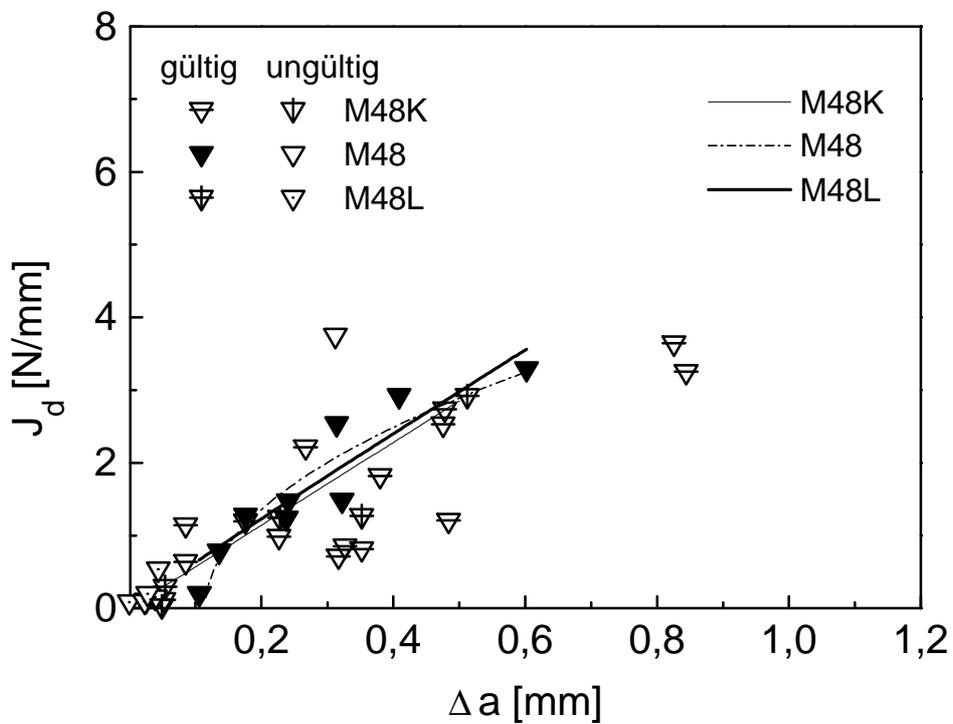


Bild A22: J_d -R-Kurven der PE-HD-Werkstoffe mit einer Kristallinität von 64,7 bis 71,4 % (PE-HD M48, M48K und M48L) bei konstantem Molekulargewicht von 220 kg/mol

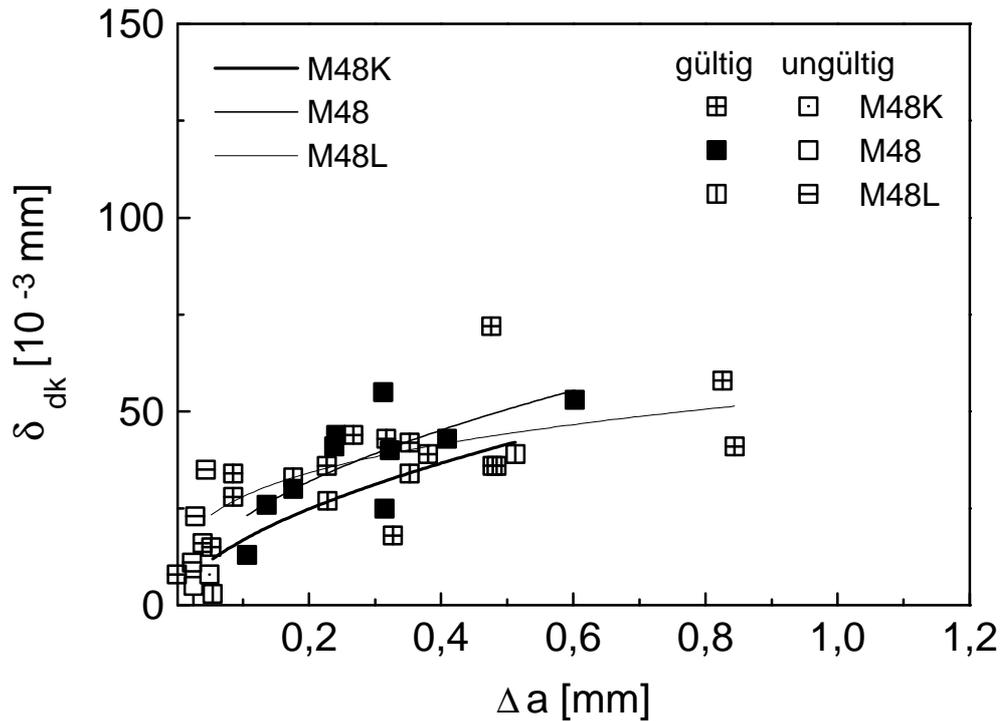


Bild A23: d_{dk} -R-Kurven der PE-HD-Werkstoffe mit einer Kristallinität von 64,7 bis 71,4 % (PE-HD M48, M48K und M48L) bei konstantem Molekulargewicht von 220 kg/mol

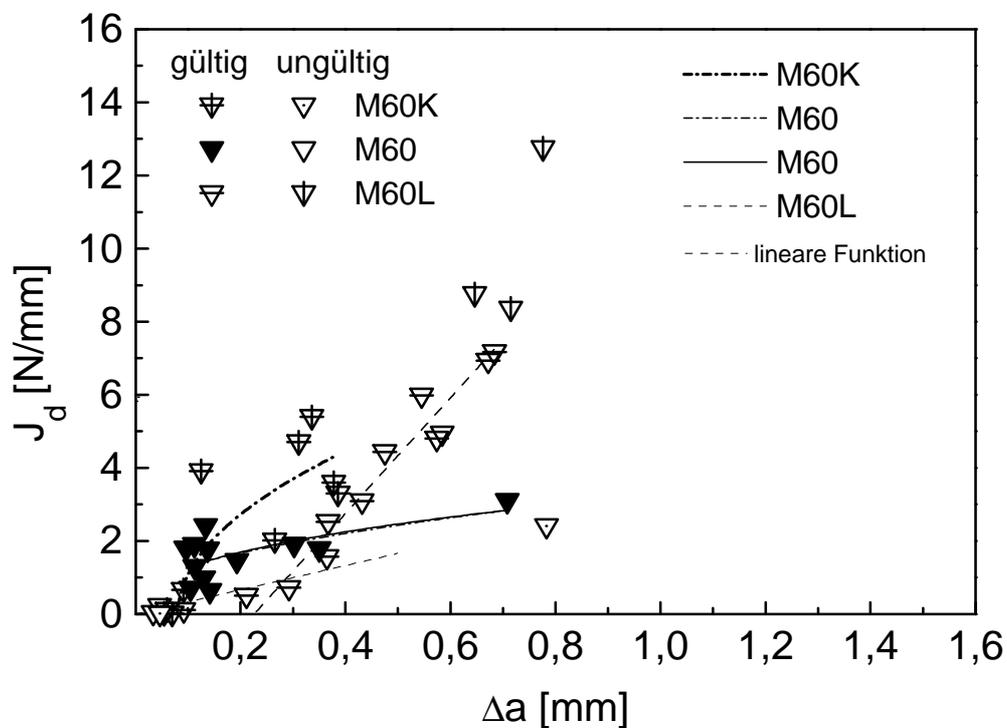


Bild A24: J_d -R-Kurven der PE-HD-Werkstoffe mit einer Kristallinität von 69,8 % bis 85,4 % (PE-HD M60K, M60 und M60L) bei konstantem Molekulargewicht von 220 kg/mol

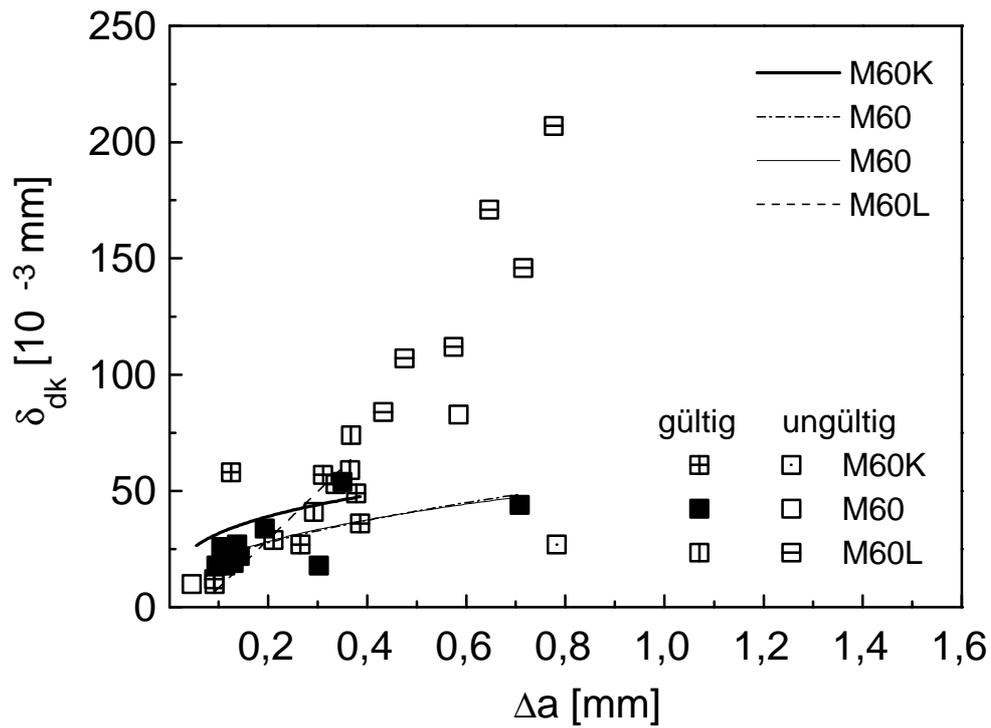


Bild A25: d_{dk} -R-Kurven der PE-HD-Werkstoffe mit einer Kristallinität von 69,8 % bis 85,4 % (PE-HD M60K, M60 und M60L) bei konstantem Molekulargewicht von 220 kg/mol

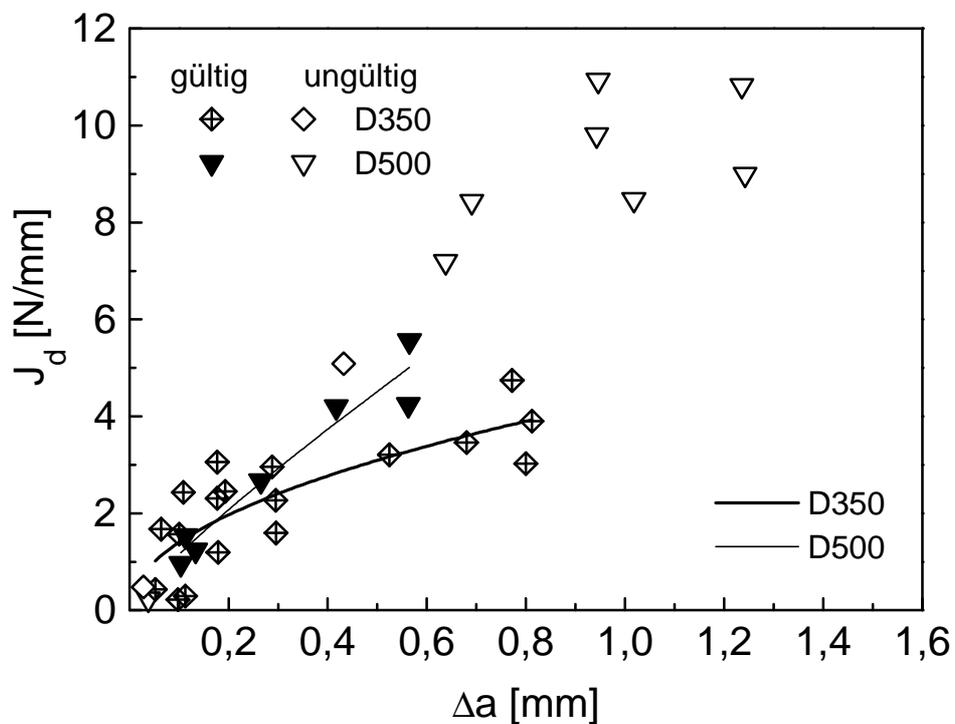


Bild A26: J_d -R-Kurven der PE-HD-Werkstoffe mit einem Molekulargewicht von 350 kg/mol bzw. 500 kg/mol (PE-HD D350 und D500)

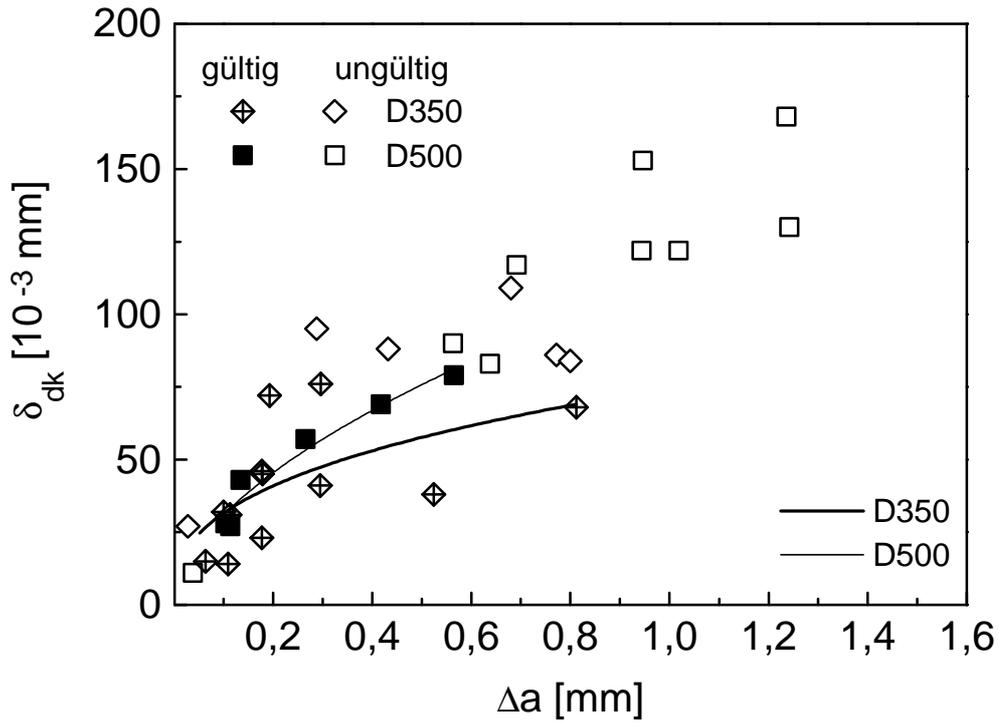


Bild A27: d_{dk} -R-Kurven der PE-HD-Werkstoffe mit einem Molekulargewicht von 350 kg/mol bzw. 500 kg/mol (PE-HD D350 und D500)

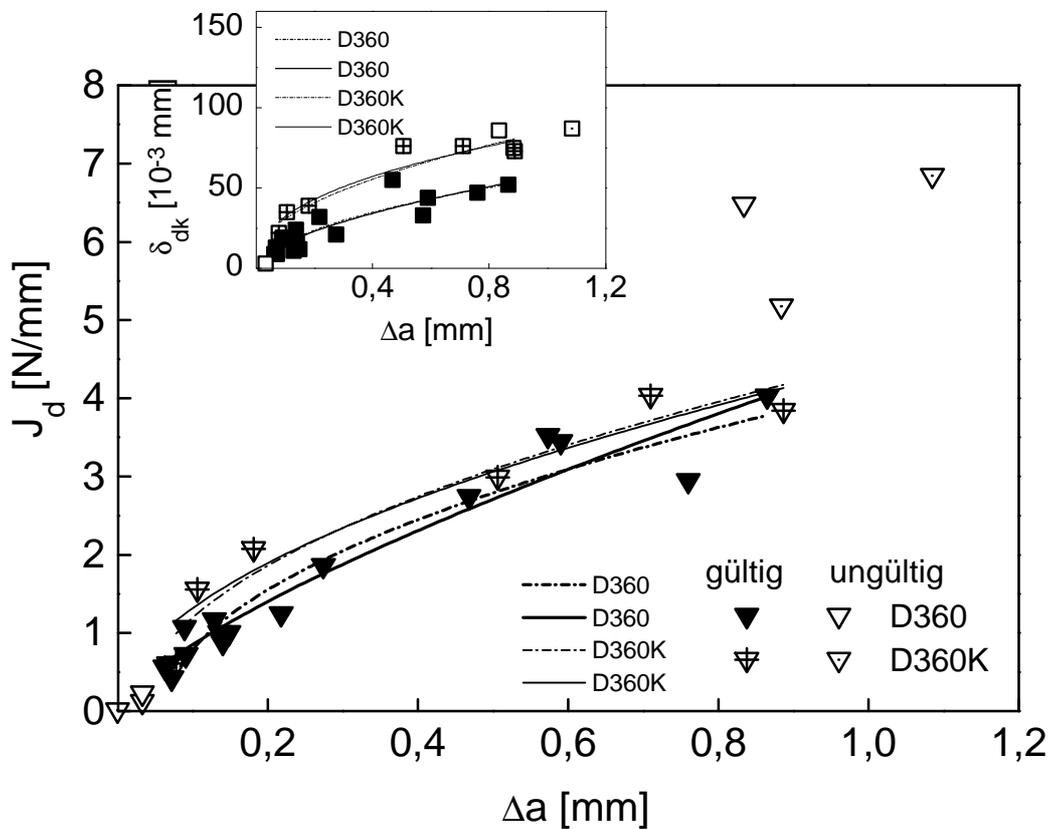


Bild A28: J_d - und d_{dk} -R-Kurven der PE-HD-Werkstoffe mit einem Molekulargewicht von 360 kg/mol (PE-HD D360 und D360K)

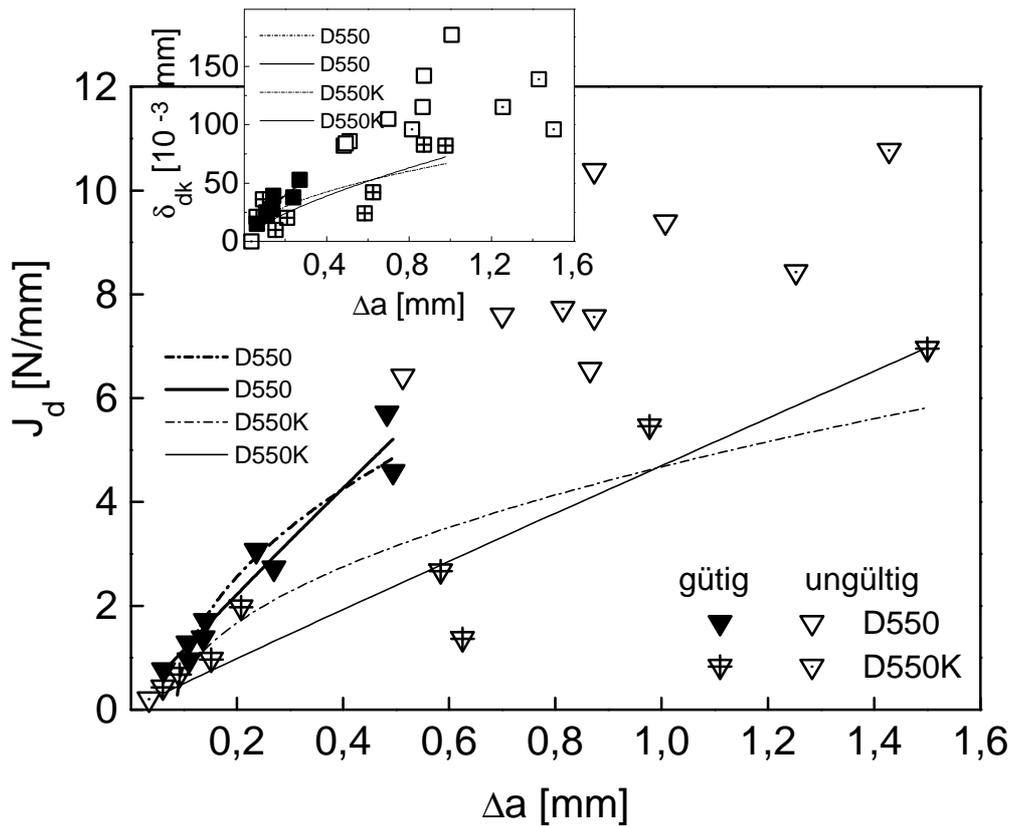


Bild A29: J_d - und d_{dk} -R-Kurven der PE-HD-Werkstoffe mit einem Molekulargewicht von 550 kg/mol (PE-HD D550 und D550K)

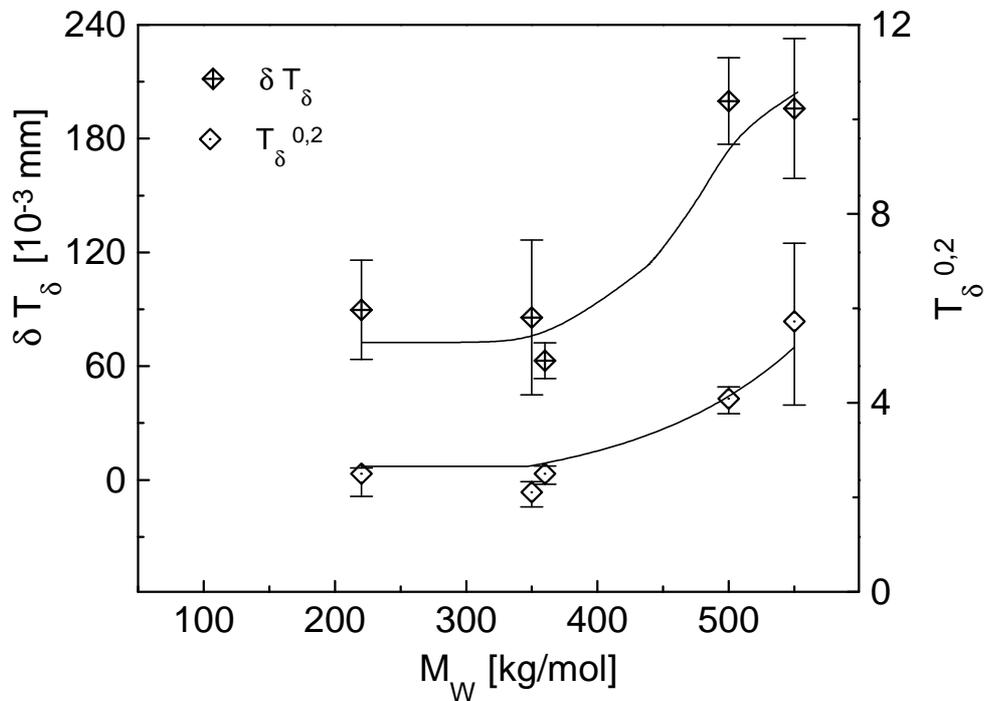


Bild A30: dT_δ -Wert und Tearing-Modul T_δ bei einer Rissverlängerung von 0,2 mm in Abhängigkeit vom Molekulargewicht

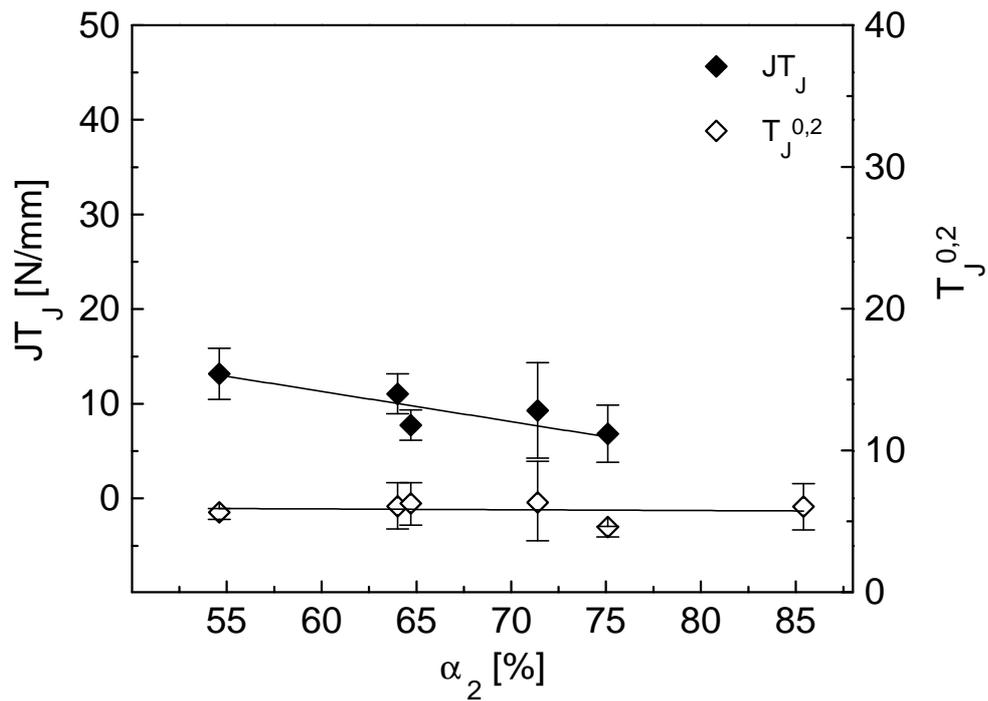


Bild A31: JT_J -Wert und Tearing-Modul T_J bei einer Rissverlängerung von 0,2 mm in Abhängigkeit von der Kristallinität a_2

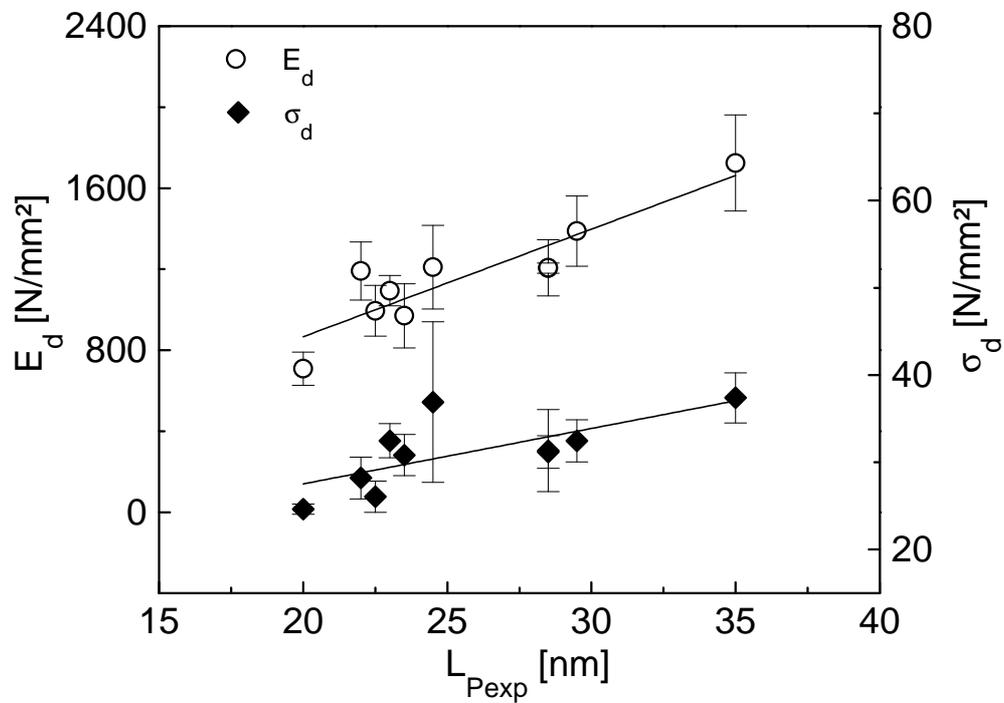


Bild A32: E-Modul und Streckgrenze bei Schlagbeanspruchung in Abhängigkeit von der Langperiode L_{Pexp}

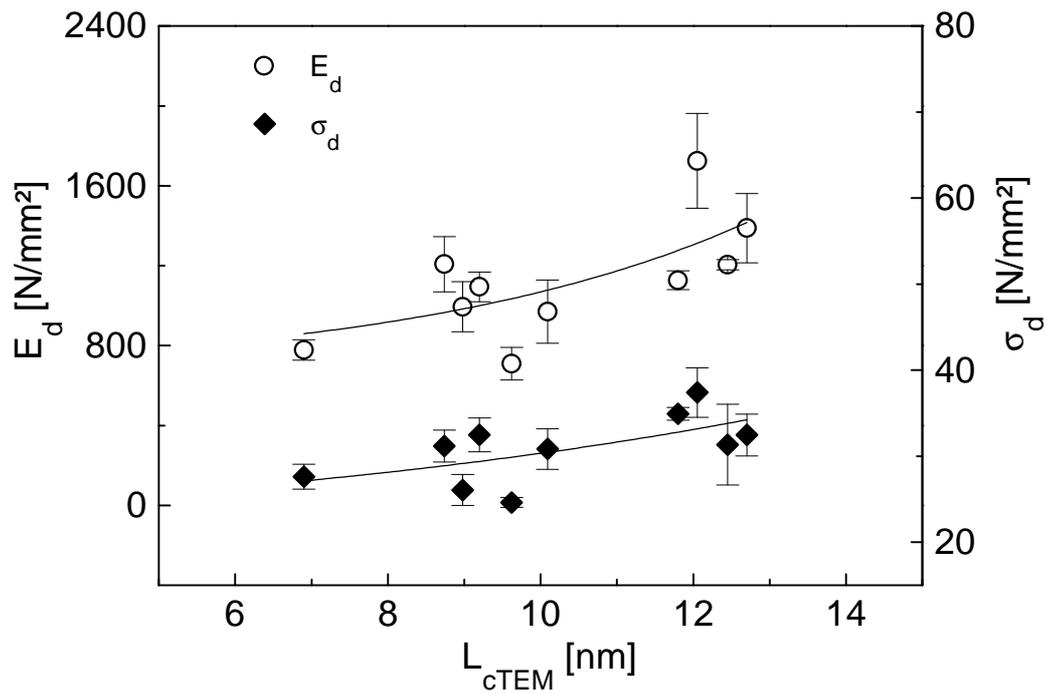


Bild A33: E-Modul und Streckgrenze bei Schlagbeanspruchung in Abhängigkeit von der Lamellendicke L_{cTEM}

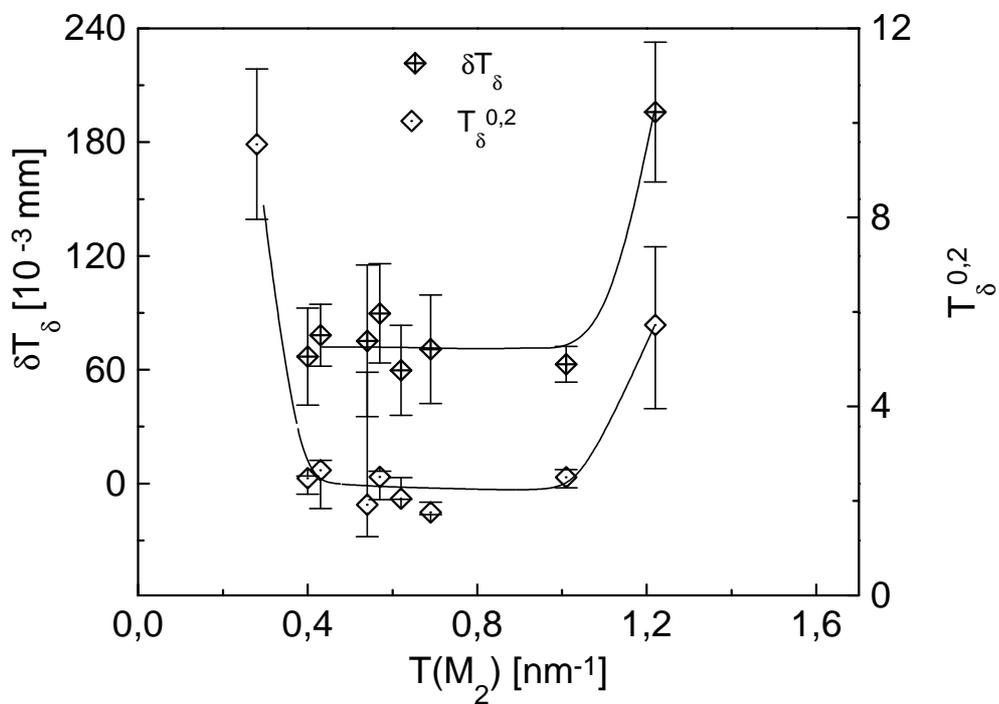


Bild A34: dT_δ -Wert und Tearing-Modul T_δ bei einer Rissverlängerung von 0,2 mm in Abhängigkeit der Anzahl der Tie-Moleküle $T(M_2)$

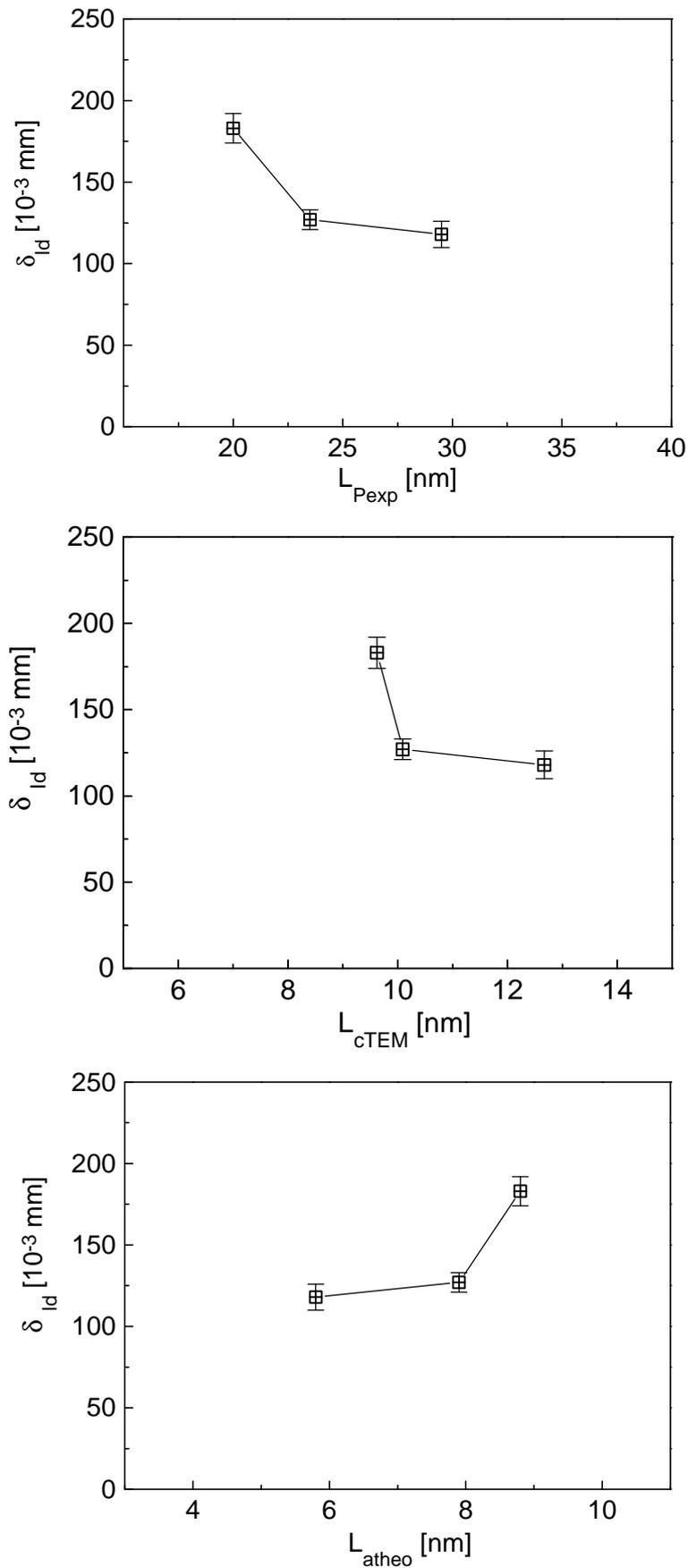


Bild A35: Rissöffnungsverschiebung d_{ld} in Abhängigkeit von strukturellen Größen im Nanometerbereich

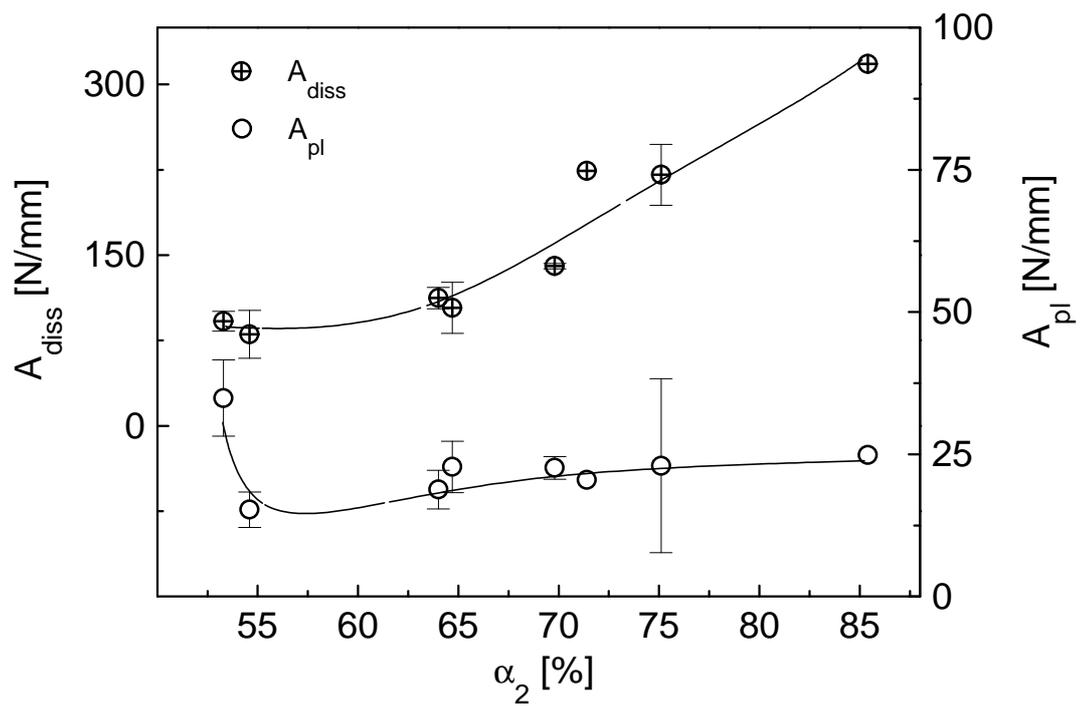


Bild A36: Dissipierte Energie und plastischer Energieanteil in Abhängigkeit von der Kristallinität ($a/W = 0,45$; ohne Seitenkerben)

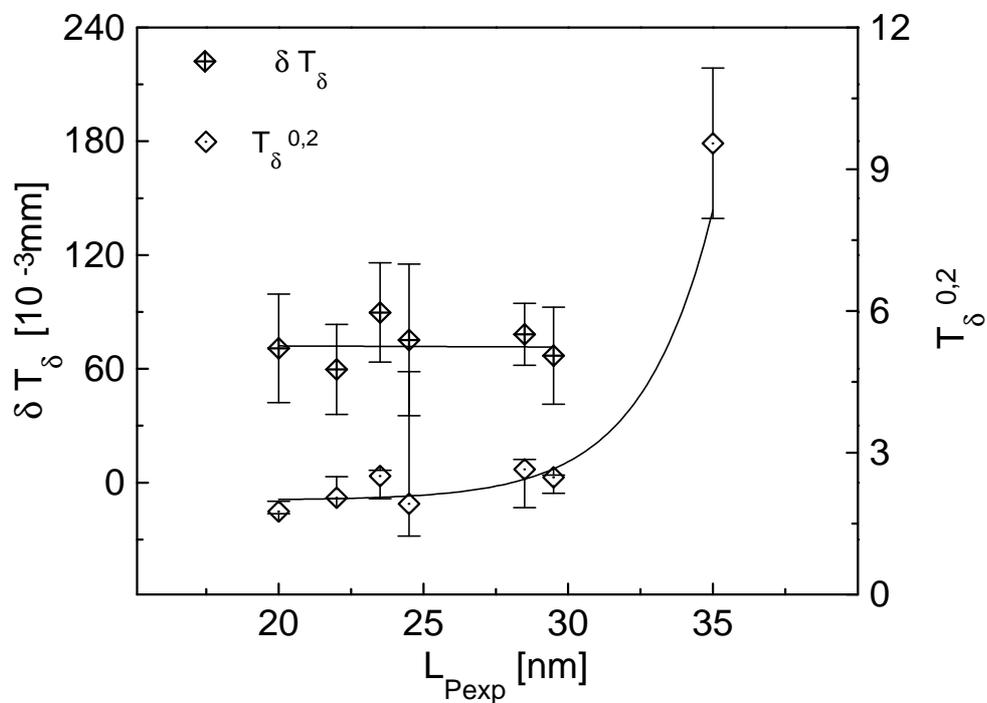


Bild A37: Verformungsaufnahmevermögen δT_δ und Risswiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung $T_\delta^{0,2}$ in Abhängigkeit von der Langperiode

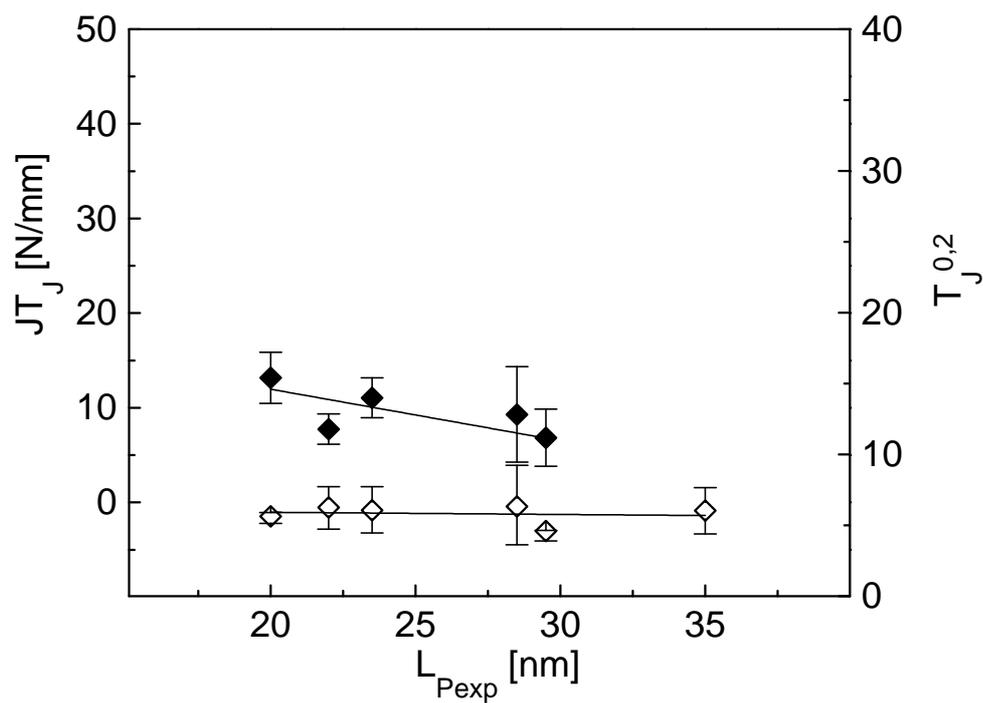


Bild A38: Einfluss der Langperiode auf das Energieaufnahmevermögen und den Risswiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung $T_J^{0,2}$ der PE-HD-Werkstoffe

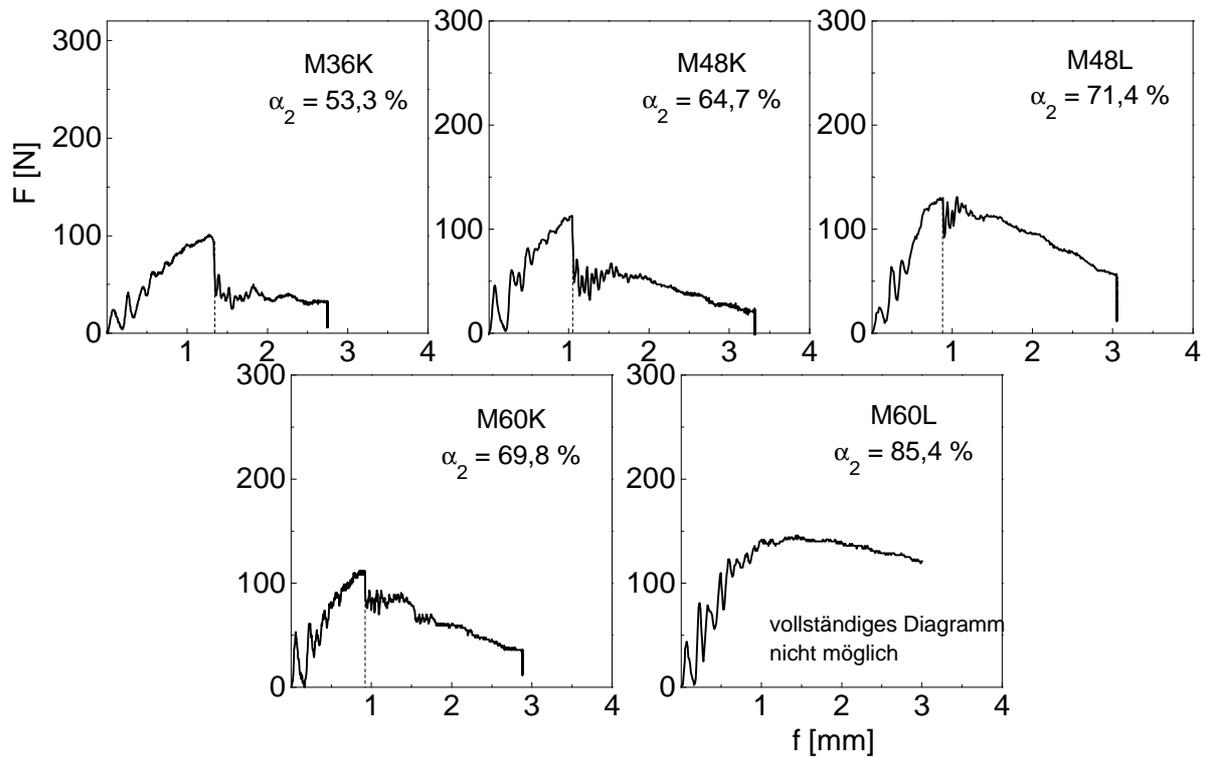


Bild A39: Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramme der PE-HD-K- und PE-HD-L-Werkstoffe in Abhängigkeit von der Kristallinität ($a/W = 0,45$; ohne Seitenkerben)

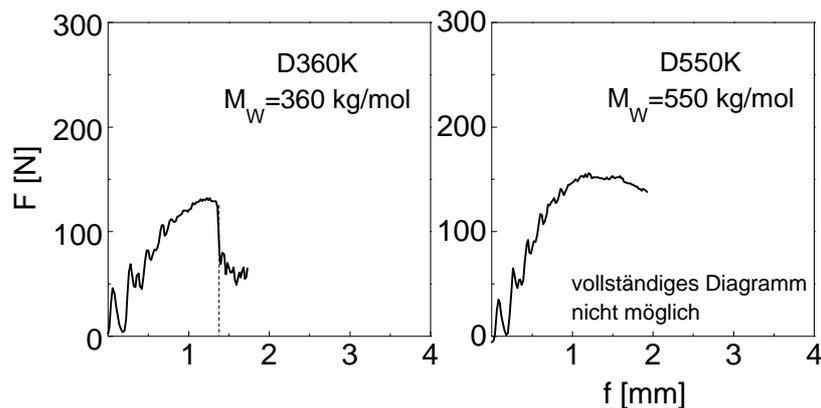


Bild A40: Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramme der PE-HD-K-Werkstoffe in Abhängigkeit vom Molekulargewicht ($a/W = 0,45$; ohne Seitenkerben)

Strukturparameter, die nach der Polymerisation beeinflusst werden können

Strukturparameter	
<i>chemische Struktur</i>	<i>physikalische Struktur</i>
nach der Polymerisation:	
nicht beeinflussbar	beeinflussbar
<ul style="list-style-type: none"> ⇒ chemischer Aufbau, Monomere ⇒ Taktizität ⇒ Verzweigungsgrad, Art der Verzweigung ⇒ mittlere relative Molmasse und deren Verteilung (durch starke mechanisch-thermische Beanspruchung z.B. Walzen und Kneten veränderbar) 	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Kristallinität ⇒ Anordnung der Lamellen, Lamellendicke, Langperiode ⇒ Größe der Sphärolithe, Ausbildung der Sphärolithgrenzen ⇒ Gitterstruktur der kristallinen Bereiche ⇒ räumliche Orientierung der Polymermoleküle

Tabelle A2: Einflüsse der Strukturparameter auf Festigkeit und Zähigkeit von Polyethylen

Strukturparameter Erhöhung von:	Festigkeit (Fließpunkt, innewohnende Festigkeit, Bruchfestigkeit)	Deformierbarkeit (Duktilität, Zähigkeit)
Molmasse	↑	↑
Molmassenverteilung breiter		↓ ↑ bimodal [43]
Verzweigungsgrad	↓	↑
Länge der Kurzketten- verzweigungen	↓	↑
Tie-Molekül-Dichte	↑ wenn Anteil tragender Tie-Moleküle ↑ ↓ weil Langperiode ↓	↑
Mobilität der Tie-Moleküle	↓	↓
Kristallinität	↑ im Temperaturbereich des Fließens [45]	↓ ↑ [41] ↑ Maximum bei 70 % [28] ↑ Risswiderstand gegenüber stabilem Risswachstum [37,47]
Abkühlrate bei Homopolymeren bei Copolymeren	↑ ↑ [36]	↓ [48,58] ↑ [59]
Lamellendicke	↑ Festigkeit der Kristalle [48,50] ↓ Festigkeit des Kristall-Tie- Molekül-Netzwerk [37]	↓ [48], ↑ [27] ↑ bei geraden, gut gepackten Lamellen [50]
Perfektion der Lamellen	↑	↓
Lamellenlänge		↑ bei geraden, gut gepackten Lamellen [50]
Dicke der amorphen Störschicht	↓	↑
Sphärolithgröße	↑ od. ↓ je nach Ausbildung der Grenzen	↑ od. kein Einfluss [53]
Kompaktheit der Sphärolithe	↑	↓
breite und schwache Sphärolithgrenzen	↓	↓

erhöht (↑) oder erniedrigt (↓) die Eigenschaft

Tabelle A3: *MFR*-Bestimmung nach DIN 53735 vor und nach dem Walzen

PE-HD	<i>MFR</i> 190/21,6 <i>vor dem Walzen</i> [g/10min]	<i>MFR</i> 190/21,6 <i>nach dem Walzen</i> [g/10min]
M36	20	14
M48	20	16
M60	20	17
D360	6,0	5,8
D550	1,7-2,3	1,3

Tabelle A4: Molekulare Strukturparameter der PE-HD-Werkstoffe

PE-HD	ρ [kg/m ³]	$L_{\text{Pexp}}^{\text{①}}$ [nm]	$L_{\text{c}}^{\text{②}}$ [nm]	$L_{\text{a}}^{\text{②}}$ [nm]	$L_{\text{Ptheo}}^{\text{④}}$ [nm]	$L_{\text{ctheo}}^{\text{a③}}$ [nm]	$L_{\text{atheo}}^{\text{④}}$ [nm]	$L_{\text{PTeM}}^{\text{⑥}}$ [nm]	$L_{\text{cTeM}}^{\text{⑤}}$ [nm]	$L_{\text{aTeM}}^{\text{⑥}}$ [nm]
<i>Ermittlung der Strukturparameter:</i>		^① mit Röntgen bestimmt ^② aus ^① und \mathbf{a}_3 berechnet			^③ mit DSC bestimmt ^④ aus ^③ und \mathbf{a}_2 berechnet			^⑤ mit TEM bestimmt ^⑥ aus ^⑤ und \mathbf{a}_2 berechnet		
M36K	934	-	-	-	21,8	11,6	10,2	-	-	-
M36	936	20,0	13,0	7,0	19,3	10,5	8,8	17,2	9,6	7,6
M48K	947	22,0	16,9	5,1	22,7	14,7	8,0	-	-	-
M48	948	23,5	17,5	5,9	21,8	13,9	7,9	15,6	10,1	5,5
M48L	954	28,5	21,7	6,8	24,2	17,3	6,9	17,6	12,6	5,0
M60K	954	24,5	17,8	6,7	28,7	20,0	8,7	-	-	-
M60	960	29,5	23,4	6,1	23,3	17,5	5,8	17,4	12,7	4,7
M60L	970	35,0	28,8	6,2	26,5	22,6	3,9	14,1	12,0	2,1
D90	952	23,0	17,4	5,6	20,7	14,2	6,5	13,4	9,2	4,2
D350	942	-	-	-	19,2	12,4	6,8	10,7	6,9	3,8
D360K	940	-	-	-	23,5	14,3	9,2	-	-	-
D360	945	22,5	16,5	6,0	21,1	12,8	8,3	14,9	9,0	5,9
D500	955	-	-	-	22,8	16,4	6,4	18,1	11,7	6,4
D550K	949	-	-	-	28,1	18,8	9,3	-	-	-
D550	954	28,5	22,2	6,3	25,1	16,5	8,6	12,8	8,7	4,1

^a berechnet nach Gl. 9 [94], - keine Messungen

Tabelle A5: Wahrscheinlichkeiten zur Bildung von Tie-Molekülen und Tie-Molekül-Dichten der PE-HD-Werkstoffe

PE-HD	ρ [kg/m ³]	P_1^b	P_2^c	$T_1(M)^d$	$T_2(M)^e$	$T(M_2)^f$
M36K	934	-	-	-	-	-
M36	936	0,24	0,20	0,14	49,6	0,69
M48K	947	0,21	0,17	0,11	47,5	0,62
M48	948	0,19	0,15	0,09	45,9	0,57
M48L	954	0,13	0,09	0,04	39,5	0,43
M60K	954	0,18	0,14	0,07	44,7	0,54
M60	960	0,11	0,08	0,03	38,2	0,40
M60L	970	0,06	0,04	0,01	30,5	0,28
D90	952	0,06	0,03	0,01	11,7	0,16
D350	944	-	-	-	-	-
D360K	940	-	-	-	-	-
D360	945	0,26	0,23	0,17	85,3	1,01
D500	954	-	-	-	-	-
D550K	949	-	-	-	-	-
D550	954	0,25	0,22	0,17	129,7	1,22

^b berechnet nach Gl. 12 [5], ^c berechnet nach Gl. 12 [98],

^d berechnet nach Gl. 20 [42], ^e berechnet nach Gl. 22 [42],

^f berechnet nach Gl. 24 [59]

- keine Berechnungen

Tabelle A6: Kenngrößen der Risswiderstandskurven für die Festlegung der Gültigkeit und Constraint-Faktoren der PE-HD-Werkstoffe

PE-HD	s_d [N/mm ²]	E_d [N/mm ²]	J_{\max}^h [N/mm]	m	w $w > 10$	w_δ	w_{\exp} $w_{\exp} \gg 1$	$w_{\exp\delta}$
M36K	23	755	4,6	0,29	28,9	7,3	19,5	7,9
M36	25	709	4,9	0,28	2,3	1,2	4,8	3,8
M48K	28	1191	5,6	0,16	5,5	1,4	3,5	2,7
M48	31	970	6,2	0,09	8,5	2,8	5,6	4,8
M48L	31	1205	6,3	0,11	10,2	3,2	6,2	5,9
M60K	37	1210	7,4	0,16	14,1	1,2	9,0	5,4
M60	32	1388	6,5	0,18	2,1	2,1	3,5	3,6
M60L	37	1725	7,5	0,09	10,7	14,4	7,9	10,3
D90	32	1094	-	-	-	-	-	-
D350	28	778	5,5	0,25	2,7	1,9	3,4	3,2
D360K	23	989	4,6	0,26	2,9	2,2	3,2	3,0
D360	26	994	5,2	0,17	4,2	3,2	3,4	3,3
D500	35	1127	7,0	0,15	7,0	3,3	6,1	5,1
D550K	35	1090	7,1	0,12	3,6	5,1	1,9	2,9
D550	31	1207	6,2	0,19	9,7	7,9	6,7	12,1

^h $\delta_{\max} = \text{konstant} = 80 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$, - nicht relevant

Tabelle A7: Anpassungsfunktionen für die Risswiderstandskurven der Belastungsparameter J_d und d_{dk} der PE-HD-Werkstoffe

PE-HD	Potenzfunktion				Wurzelfunktion			
	$J = C_1 \Delta a^{C_2}$ [N/mm]		$d_{dk} = C_6 \Delta a^{C_7}$ [10 ⁻³ mm]		$J = (C_4 + C_5 \Delta a)^{1/2}$ [N/mm]		$d_{dk} = (C_8 + C_9 \Delta a)^{1/2}$ [10 ⁻³ mm]	
	C_1	C_2	C_6	C_7	C_4	C_5	C_8	C_9
M36K	-	-	151	0,72	-	-	-	-
M36	4,5	0,44	69	0,28	0,19	22,5	846	4915
M48K	4,0	0,90	54	0,28	-0,52	10,4	513	2827
M48	5,8	0,97	71	0,50	-2,49	21,7	-170	5704
M48L	5,1	0,98	60	0,55	-1,69	15,2	-200	4064
M60K	-	-	63	0,30	-4,14	59,7	537	4588
M60	3,3	0,41	55	0,41	0,72	10,4	146	3132
M60L	-	-	-	-	-	-	-	-
D90	*	*	*	*	*	*	*	*
D350	4,4	0,49	74	0,37	-0,15	19,6	336	6077
D360K	4,4	0,52	83	0,41	-0,58	20,3	250	7050
D360	4,5	0,78	58	0,57	-1,05	17,8	-100	3299
D500	8,1	0,85	111	0,56	-6,05	53,5	-376	12373
D550K	4,7	0,98	75	0,78	-2,01	23,9	-24,6	4543
D550	10,1	0,95	132	0,75	-5,79	61,9	-433	10117
PE-HD	Lineare Funktion							
	$J = C_4 + C_5 \Delta a$ [N/mm]		$d_{dk} = C_8 + C_9 \Delta a$ [10 ⁻³ mm]					
	C_4	C_5	C_8	C_9				
M36K	-1,3	20,8	-	-				
M60K	-0,6	13,1	-	-				
M60L	-0,5	4,9	-12,3	207,0				

- nicht relevant, * R-Kurve nicht bestimmbar

Tabelle A8/A: Bruchmechanische Kennwerte als Risszähigkeiten gegenüber instabiler
Rissausbreitung der PE-HD-Werkstoffe

instabile Rissausbreitung; $a/W = 0,2$; PK mit SK			
PE-HD	$K_{Qd} \pm S$ [MPa·mm ^{1/2}]	$J^{ST} \pm S$ [N/mm]	$d_{Id} \pm S$ [10 ⁻³ mm]
M36K	-	-	-
M36	73,0 ± 3,6	6,0 ± 0,6	183 ± 9,0
M48K	-	-	-
M48	82,8 ± 2,7	5,5 ± 0,3	127 ± 6,0
M48L	-	-	-
M60K	-	-	-
M60	94,9 ± 4,1	4,8 ± 0,8	118 ± 8,0
M60L	-	-	-
D90	68,5 ± 4,9	3,3 ± 0,4	93 ± 8,0
D350	80,3 ± 5,2	5,7 ± 0,7	161 ± 11,9
D360K	-	-	-
D360	92,6 ± 4,7	6,7 ± 0,3	183 ± 25,1
D500	127,2 ± 9,0	12,0 ± 1,3	229 ± 14,9
D550K	-	-	-
D550	123,5 ± 11,1	12,6 ± 2,0	235 ± 15,0

- keine Messungen, * nicht bestimmbar

Tabelle A8/B: Bruchmechanische Kennwerte als Risszähigkeiten gegenüber stabiler
Rissausbreitung der PE-HD-Werkstoffe

stabile Rissausbreitung; $a/W = 0,45$; Prüfkörper (PK) ohne SK										
PE-HD	$J_{0,2}$ [N/mm]	$+S_o$ $-S_u$	$d_{0,2}$ [10^{-3} mm]	$+S_o$ $-S_u$	$T_J^{0,2}$	$+S_o$ $-S_u$	$T_{\delta}^{0,2}$	$+S_o$ $-S_u$	$JT_J \pm S$ [N/mm]	$dT_{\delta} \pm S$ [10^{-3} mm]
M36K	2,9	+1,7 -1,7	47	+47 -27	29,6	+6,7 -6,7	5,6	+1,9 -2,4	*	*
M36	2,2	+0,6 -0,5	44	+16 -12	5,6	+0,3 -0,5	1,8	+0,2 -0,5	$13,2 \pm 2,7$	71 ± 29
M48K	0,9	+0,5 -0,4	34	+13 -10	6,3	+1,4 -1,5	2,0	+0,4 -0,1	$7,7 \pm 1,6$	60 ± 24
M48	1,2	+0,7 -0,5	32	+19 -13	6,1	+1,7 -1,6	2,5	+0,1 -0,5	$11,1 \pm 2,1$	90 ± 26
M48L	1,05	+1,1 -0,6	25	+22 -13	6,3	+2,9 -2,7	2,6	+0,2 -0,8	$9,3 \pm 5,0$	78 ± 16
M60K	2,0	+1,1 -1,1	29	+78 -24	11,7	+2,1 -2,1	1,9	+2,8 -0,7	$26,5 \pm 7,9$	75 ± 75
M60	1,7	+0,8 -0,6	28	+13 -10	4,6	+0,1 -0,7	2,5	+0,1 -0,3	$6,8 \pm 3,0$	67 ± 26
M60L	0,5	+0,6 -0,6	29	+17 -17	6,0	+1,6 -1,6	9,6	+1,6 -1,6	*	*
D90	*		*		*		*		*	*
D350	2,0	+0,6 -0,5	41	+24 -17	5,0	+0,2 -0,4	2,1	+0,2 -0,3	$10,0 \pm 2,0$	86 ± 41
D360K	1,9	+0,5 -0,4	43	+8 -7	9,3	+0,3 -0,6	38	+65 -70	$19,0 \pm 2,6$	152 ± 23
D360	1,3	+0,2 -0,2	23	+6 -5	7,2	+0,5 -0,5	2,5	+0,2 -0,2	$13,0 \pm 1,1$	63 ± 9
D500	2,1	+0,8 -0,6	46	+10 -8	8,1	+1,4 -1,4	4,1	+0,2 -0,3	$24,7 \pm 3,8$	200 ± 23
D550K	1,0	+0,5 -0,3	22	+20 -11	4,1	+0,8 -0,9	2,6	+0,4 -0,8	$10,3 \pm 2,9$	70 ± 27
D550	2,2	+0,7 -0,5	39	+25 -17	13,0	+2,1 -2,1	5,7	+1,7 -1,8	$38,4 \pm 4,8$	196 ± 37

* nicht bestimmbar

Literaturverzeichnis

- [1] Blumenauer, H.; Pusch, G.: Technische Bruchmechanik, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig Stuttgart, 1993
- [2] Grellmann, W.; Seidler, S. (Hrsg.): Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998
- [3] Seidler, S.: Anwendung des Reißwiderstandskonzeptes zur Ermittlung strukturbezogener bruchmechanischer Werkstoffkenngrößen bei dynamischer Beanspruchung, Fortschritt-Berichte, VDI-Reihe 18: Mechanik/Bruchmechanik Nr. 231, VDI-Verlag Düsseldorf, 1998
- [4] Friedrich, K.: Crazes and Shear Bands in Semi-Crystalline Thermoplastics, *Advances in Polymer Science* 52/53 (1983), 226-274
- [5] Huang, Y.-L.; Brown, N.: Dependence of Slow Crack Growth in Polyethylene on Butyl Branch Density: Morphology and Theory, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 29 (1991), 129-137
- [6] Ewe, T.: Kehrtwende in der Chemie, *Bild der Wissenschaft* 8 (1995), 46-50
- [7] Rätzsch, M.: Polyolefines-Potentials and Chances, Tagungsband 1. Vorträge, *Polymerwerkstoffe`98*, Merseburg, 23.-25. Sept. 1998, 414-424
- [8] Domininghaus, H.: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, 4. Auflage, VDI-Verlag Düsseldorf, 1992, 73-109
- [9] Gondro, C.: Polyethylen hoher Dichte (PE-HD), *Kunststoffe* 80 (1990), 1080-1085
- [10] Michler, G.H.: Deformationsprozesse in verschiedenen teilkristallinen Polymeren, In: Michler, G.H. *Kunststoff-Mikromechanik*. Carl Hanser Verlag München Wien. 1992. 212-223
- [11] Neue, R.: Untersuchungen zum Bruchverhalten des nichtorientierten isotaktischen Polypropylens, Dissertation, Technische Hochschule Carl Schorlemmer Leuna-Merseburg, 1980
- [12] Retting, W.; Laun, H.M.: *Kunststoff-Physik*, Carl Hanser Verlag München Wien, 1991, 31-32
- [13] Brown, N.; Lu, X.; Huang, Y.-L.; Qian, R.: Slow Crack Growth in Polyethylene - A Review, *Makromolekulare Chemie: Macromolecular Symposia* 41 (1991), 55-67
- [14] Gräfen, H. (Hrsg.): *Lexikon Werkstofftechnik*, VDI-Verlag Düsseldorf, 1993, 779-785
- [15] Alberola, N.; Cavaille, J.Y.; Perez, J.: Mechanical γ - and β -Relaxations in Polyethylene - I. Glass Transitions of Polyethylene, *European Polymer Journal* 28 (1992), 935-948
- [16] Balta-Calleja, F.J.; Kilian, H.-G.: A Novel Concept in Describing Elastic and Plastic Properties of Semicrystalline Polymers: Polyethylene, *Colloid & Polymer Science* 263 (1985), 697-707
- [17] Donald, A.M.: Failure Mechanisms in Polymeric Materials, In: Collyer, A.A. (Ed.) *Rubber Toughened Engineering Plastics*. Chapman & Hall London. 1994. 1-25
- [18] Riemsag, A.C.: Crack Growth in Polyethylene, Thesis, Delft University of Technology, Delft University Press, 1997
- [19] Michler, G.H.: Mechanismen der plastischen Deformation in kautschukmodifizierten schlagzähen Polymeren, *Acta Polymerica* 36 (1985), 285-293

- [20] Kramer, E.J.: Microscopic and Molecular Fundamentals of Crazing, *Advances in Polymer Science* 52-53 (1983), 1-56
- [21] Kausch, H.H. (Ed.): *Crazing in Polymers*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1983
- [22] van der Werff, H.; Pennings, A.J.: Tensile Deformation of High Strength and High Modulus Polyethylene Fibers, *Colloid & Polymer Science* 269 (1991), 747-763
- [23] Lustiger, A.; Markham, R.L.: Importance of Tie Molecules in Preventing Polyethylene Fracture under Long-Term Loading Conditions, *Polymer* 24 (1983), 1647-1654
- [24] Egan, B.J.; Delatycki, O.: Evaluation of the Crack Shape and Activation Energy for Fracture in Double Torsion Fracture Tests of High Density Polyethylene, *Journal of Materials Science Letters* 14 (1995), 340-343
- [25] Steiner, R.: Berechnung von *J-R*-Kurven aus Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen auf Basis des Gelenkprüfkörpers, *VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 18: Mechanik/Bruchmechanik Nr. 208*, 1997
- [26] Wehner, H.: Ermittlung thermischer und mechanischer Felder am quasistationär wachsenden Riß in einer CT-Probe mittels numerischer und experimenteller Verfahren, Diplomarbeit, Technische Hochschule Carl Schorlemmer Leuna-Merseburg, 1992
- [27] Egan, B.J.; Delatycki, O.: The Morphology, Chain Structure and Fracture Behaviour of High-Density Polyethylene: Part I Fracture at a Constant Rate of Deflection, *Journal of Materials Science* 30 (1995), 3307-3318
- [28] Barry, D.B.; Delatycki, O.: The Effect of Molecular Structure and Polymer Morphology on the Fracture Resistance of High-Density Polyethylene, *Polymer* 33 (1992), 1261-1265
- [29] Mandelkern, L.: The Relation between Structure and Properties of Crystalline Polymers, *Polymer Journal* 17 (1985), 337-350
- [30] Egan, B.J.; Delatycki, O.: The Morphology, Chain Structure and Fracture Behaviour of High-Density Polyethylene: Part II Static Fatigue Fracture Testing, *Journal of Materials Science* 30 (1995), 3351-3357
- [31] Barry, D.B.; Delatycki, O.: The Strain Rate Dependency of Fracture in Polyethylene: Fracture Initiation, *Journal of Applied Polymer Science* 38 (1989), 339-350
- [32] Hoffmann, H.; Grellmann, W.; Hille, E.; Neue, R.: Ermittlung und Anwendung bruchmechanischer Kennwerte zur Beschreibung der Zähigkeitseigenschaften von isotaktischem Polypropylen, *Plaste und Kautschuk* 29 (1982), 230-237
- [33] Goldbach, G.: Bruchmechanische Kenngrößen zur Beurteilung des Festigkeitsverhaltens von Kunststoffen, *Kunststoffe* 64 (1974), 475-493
- [34] Friedrich, K.: Fracture, Bd. 3, ICF 4, Waterloo/Canada, June 19-24, 1977
- [35] Huang, Y.-L.; Brown, N.: The Dependence of Butyl Branch Density on Slow Crack Growth in Polyethylene - Kinetics, Appendix 6, 1-11
- [36] Brown, N.; Ward, I.M.: The Influence of Morphology and Molecular Weight on Ductile-Brittle Transitions in Linear Polyethylene, *Journal of Materials Science* 18 (1983), 1405-1420
- [37] Zhou, Z.; Brown, N.; Crist, B.: Slow Crack Growth in Blends of HDPE and Model Copolymers, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 33 (1995), 1047-1051
- [38] Hosoda, S.; Uemura, A.: Effect of the Structural Distribution on the Mechanical Properties of Linear Low-Density Polyethylenes, *Polymer Journal* 24 (1992), 939-949

- [39] Liu, T.M.; Baker, W.E.: The Effect of the Length of the Short Chain Branch on the Impact Properties of LLDPE, *Polymer Engineering and Science* 32 (1992), 944-955
- [40] Channell, A.D.; Clutton, E.Q.; Capaccio, G.: Phase Segregation and Impact Toughness in Linear Low Density Polyethylene, *Polymer* 35 (1994), 3893-3898
- [41] Runt, J.; Jacq, M.: Effect of Crystalline Morphology on Fatigue Crack Propagation in Polyethylene, *Journal of Materials Science* 24 (1989), 1421-1428
- [42] Yeh, J.T.; Runt, J.: Fatigue Crack Propagation in High-Density Polyethylene, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 29 (1991), 371-388
- [43] Tsui, S.W.; Duckett, R.A.; Ward, I.M.: Influence of Molecular Weight and Branch Content on the Fracture Behaviour of Polyethylene, *Journal of Materials Science* 27 (1992), 2799-2806
- [44] Fiedler, P.; Rätzsch, M.; Braun, D.; Michler, G.H.: Einfluß des Knäueldurchmessers auf die Morphologie und die Eigenschaften von Polyethylen, *Acta Polymerica* 38 (1987), 189-195
- [45] Chan, M.K.V.; Williams, J.G.: J-Integral Studies of Crack Initiation of a Tough High Density Polyethylene, *International Journal of Fracture* 13 (1983), 145-159
- [46] Braga, M.R.; Rink, M.; Pavan, A.: Variations in the Fracture Behaviour of Polyethylene Pipe Materials Induced by Thermal Treatments, *Polymer* 32 (1991), 3152-3161
- [47] Brown, N.; Zhou, Z.: Relationship between the Structure and Slow Crack Growth in Blends of High-Density Polyethylene and Model Copolymers, *Macromolecules* 28 (1995), 1807-1811
- [48] Lu, X.; McGhie, A.; Brown, N.: The Dependence of Slow Crack Growth in a Linear Polyethylene on Test Temperature and Morphology, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 31 (1993), 767-772
- [49] van der Wal, A.; Gaymans, R.J.: Conference Papers 9th International Conference On Deformation Yield and Fracture of Polymers, Churchill College, Cambridge, UK, april 11-14. 1994
- [50] Tsui, S.-W.; Duckett, R.A.; Ward, I.M.; Bassett, D.C.; Olley, R.H.; Vaughan, A.: Effects of Chain Structure and Orientation on the Morphology and Fracture Properties of Polyethylene, *Polymer* 33 (1992), 4527-4532
- [51] Ouederni, M.; Phillips, P.J.: Influence of Morphology on the Fracture Toughness of Isotactic Polypropylene, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 33 (1995), 1313-1322
- [52] Remaly, L.S.; Schultz, J.M.: Time-Dependent Effect of Spherulite Size on the Tensile Behavior of Polypropylene, *Journal Applied Polymer Science* 14 (1970), 1871-1877
- [53] Narisawa, I.: Fracture and Toughness of Crystalline Polymer Solids, *Polymer Engineering and Science* 27 (1987), 41-44
- [54] Zhang, M.J.; Dong, X.L.; Chen, Y.: Effect of Crystalline Structure on Crack Propagation Mechanism for HDPE, *Proceedings Toughness, Fracture and Fatigue of Polymers and Composites - How to Improve the Toughness of Polymers and Composites*, Yamagata, october 8-11, 1990, 195-200
- [55] Fleißner, M.: Die spezifische Bruchenergie von Polyethylen in Abhängigkeit von strukturellen Parametern, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 105 (1982), 167-185

- [56] Fierment, U.: Untersuchungen zur Charakterisierung des Reißinitiierungsverhaltens von Polypropylenwerkstoffen, Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1994
- [57] Bubeck, R.A.; Baker, H.M.: The Influence of Branch Length on the Deformation and Microstructure of Polyethylene, *Polymer* 23 (1982), 1680-1684
- [58] Lu, X.; Brown, N.: Effect of Thermal History on the Initiation of Slow Crack Growth in Linear Polyethylene, *Polymer* 28 (1987), 1505-1516
- [59] Strebel, J.J.; Moet, A.: The Effects of Annealing on Fatigue Crack Propagation in Polyethylene, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 33 (1995), 1969-1984
- [60] Zhou, Z.; Lu, X.; Brown, N.: The Effect of Blending High-Density and Linear Low-Density Polyethylenes on Slow Crack Growth, *Polymer* 34 (1993), 2520-2523
- [61] Lu, X.; Qian, R.; Brown, N.: The Effect of Crystallinity on Fracture and Yielding of Polyethylenes, *Polymer* 36 (1995), 4239-4244
- [62] Bassani, J.L.; Brown, N.; Lu, X.: J-Integral Correlation of the Initiation of Slow Crack Growth in Linear Polyethylene, *International Journal of Fracture* 38 (1988), 43-59
- [63] Wang, M.-D.; Nakanishi, E.; Hibi, S.: Effect of Molecular Weight on Rolled High Density Polyethylene: 2. Fracture, *Polymer* 34 (1993), 2792-2798
- [64] Bandyopadhyay, S.: Crack Propagation Studies of Bulk Polymeric Materials in the Scanning Electron Microscope, *Journal of Materials Science Letters* 3 (1984), 39-43
- [65] Egan, B.J.; Delatycki, O.: Double Torsion Fracture Testing of High-Density Polyethylene, *Journal of Materials Science* 29 (1994), 6026-6032
- [66] Strebel, J.J.; Moet, A.: Determining Fracture Toughness of Polyethylene from Fatigue, *Journal of Materials Science* 28 (1993), 2981-2988
- [67] Strebel, J.J.; Moet, A.: Accelerated Fatigue Fracture Mechanism of Medium Density Polyethylene Pipe Material, *Journal of Materials Science* 26 (1991), 5671-5680
- [68] Dekker, J.C.; Bakker, A.: Dynamic Fracture Testing of Polyethylene, In: Schwalbe, K.H.; Berger, C. (Eds.) *Proceedings of the 10th Biennial European Conference on Fracture. Volume I. Berlin. September 20-23. 1994.* 571-580
- [69] Will, P.; Michel, B.; Zerbst, U.: J_{TJ} -gesteuertes Reißwachstum und die Energiebilanz am duktilen Reiß, *Technische Mechanik* 7 (1986), 58-60
- [70] ASTM 813-89: Standard Test Method for J_{Ic} , a Measure of Fracture Toughness, ASTM, Philadelphia, 1989
- [71] ESIS P2-92: Procedure for Determining the Fracture Behaviour of Materials, 1992
- [72] DVM-Merkblatt 002-87: Ermittlung von Reißinitiierungswerten und Reißwiderstandskurven bei Anwendung des J-Integrals, 1987
- [73] Standard Draft ESIS TC4: A Testing Protocol for Conducting J-Crack Growth Resistance Curve Tests on Plastics, 1991
- [74] Karger-Kocsis, J.; Mouzakis, D.E.: On the Molecular and Microstructural Dependence of the Work of Fracture in Tough Polymers and Polymer Composites, *Europhysics Conference Abstracts, Vol. 221, European Conference on Macromolecular Physics, Morphology and Micromechanics of Polymers, Merseburg, Germany, September 27-October 1, 1998*

- [75] Huang, D.D.: In Situ Crack Propagation Studies of Toughened Polymers, 8. International Conference on Deformation Yield and Fracture of Polymers, Churchill College, Cambridge, UK, 1991, 24/1-4
- [76] Narisawa, I.; Takemori, M.T.: Fracture Toughness of Impact-Modified Polymers Based on the *J*-Integral, *Polymer Engineering and Science* 29 (1989), 671-678
- [77] Seidler, S; Grellmann, W.: Charakterisierung des Reißwiderstandsverhaltens von Kunststoffen mit dem J_{Tj} -Konzept, Tagungsband, „Werkstoffprüfung 1992“, Bad Nauheim, 3.12.-4.12.1992, 387-393
- [78] Huang, D.D.; Williams, J.G.: *J* Testing of Toughened Nylons, *Journal of Materials Science* 22 (1987), 2503-2508
- [79] Albrecht, M.: Untersuchungen zur Charakterisierung des Reißabstumpfungsprozesses an Kunststoffen, Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1993
- [80] Grellmann, W.; Seidler, S.: *J*-Integral Analysis of Fibre-Reinforced Injection-Moulded Thermoplastics, *Journal of Polymer Engineering* 11 (1992), 71-101
- [81] Huang, D.D.; Williams, J.G.: Comments on „Fracture Toughness of Impact Modified Polymers Based on the *J*-Integral“, *Polymer and Engineering Science* 30 (1990) 21, 1341-1344
- [82] Peterlin, A.: Molecular Model of Drawing Polyethylene and Polypropylene, *Journal of Materials Science* 6 (1971), 490-508
- [83] Juska, T.; Harrison, I.R.: A Criterion for Craze Formation, *Polymer and Engineering Science* 22 (1982), 766-776
- [84] Liu, T.M.; Harrison, I.R.: Deformation and Yield of Crystalline Polymers, *Polymer Materials Science and Engineering* 59 (1988), 430-435
- [85] Lu, X.; Brown, N.: The Transition from Ductile to Slow Crack Growth Failure in a Copolymer of Polyethylene, *Journal of Materials Science* 25 (1990), 411-416
- [86] Kitagawa, M.: Plastic Deformation and Fracture of Notched Specimens Due to Bending in Glassy Polymers, *Journal of Materials Science* 17 (1982), 2514-2524
- [87] Tung, I.C.: On the *J*-integral Blunting Line applied to Linear Amorphous Polymers, *Polymer Bulletin* 25 (1991), 253-255
- [88] Lu, X.; Qian, R.; Brown, N.: Discontinuous Crack Growth in Polyethylene under a Constant Load, *Journal of Materials Science* 26 (1991), 917-924
- [89] Chudnovsky, A.; Shulkin, Y.; Baron, D.; Lin, K.P.: New Method of Lifetime Prediction for Brittle Fracture of Polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science* 56 (1995), 1465-1478
- [90] Ramsteiner, F.; Schuster, W.; Forster, S.: Bruchmechanische Messmethoden für Polymere, In: Grellmann, W.; Seidler, S. (Hrsg.) *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1998. 35-54
- [91] Clutton, E.Q.; Channell, A.D.: Energy Partitioning in Impact Fracture Toughness Measurements, *Proceedings of ESIS European Symposium on Impact and Dynamic Fracture of Polymers and Composites*, Porto Cervo/Sardinia, Italy, september 20-22, 1993, 215-224
- [92] Batzer, H. (Hrsg.): *Polymere Werkstoffe*. Band 1: Chemie und Physik, Thieme Verlag Stuttgart, 1985, 286-288

- [93] Lohmeyer, S.: Die speziellen Eigenschaften von Kunststoffen, expert-Verlag Renningen Malsheim, 1984
- [94] Hendus, H., Schnell, G.: Röntgenografische und IR-spektroskopische Kristallinitätsbestimmung an Polyethylen, *Kunststoffe* 51 (1961), 69-74
- [95] Illers, K.-H.; Hendus, H.: Schmelzpunkt und Kristallitgröße von aus Schmelze und Lösung kristallisiertem Polyethylen, *Die Makromolekulare Chemie* 113 (1968), 1-22
- [96] Brown, R.P.: Taschenbuch der Kunststoffprüftechnik, Carl Hanser Verlag München, 1984, 121-127
- [97] Quirk, R.P.; Alsamarraie, M.A.A.: Physical Constants of Polyethylene, In: Bandrup, J.; Immergut, E.H. (Eds.) *Polymer Handbook*. 3rd Edition. Wiley-Interscience Publications New York. 1989. V/15-V/26
- [98] Hedenqvist, M.; Conde Brana, M.T.; Gedde, U.W.; Martinez-Salazar, J.: Fracture of Binary Blends of Linear and Branched Polyethylene, *Polymer* 37 (1996), 5123-5129
- [99] ISO 179-1993(D): Kunststoffe-Bestimmung der Charpy-Schlagzähigkeit, 1993
- [100] Jungbluth, M.: Untersuchungen zum Verformungs- und Bruchverhalten von PVCC-Werkstoffen, Dissertation, Technische Hochschule Carl Schorlemmer Leuna-Merseburg, 1987
- [101] Grellmann, W.; Seidler, S.; Hesse, W.: Prozedur zur Ermittlung des Reißwiderstandsverhaltens mit dem instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch, In: Grellmann, W.; Seidler, S. (Hrsg.) *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1998. 75-90
- [102] Grellmann, W.: Probleme und Ergebnisse der instrumentierten Kerbschlagbiegeprüfung von Polymerwerkstoffen, *Fracture Mechanics, Micromechanics and Coupled Fields (FMC)-Series 3* (1982), 102-111
- [103] Grellmann, W.: Probleme der Ermittlung von Bruch- und Trägheitskräften bei der Bestimmung dynamischer Bruchzähigkeiten von Polymerwerkstoffen, *Fracture Mechanics, Micromechanics and Coupled Fields (FMC)-Series 3* (1982), 142-151
- [104] Grellmann, W.: Bewertung der Zähigkeitseigenschaften durch bruchmechanische Kennwerte In: Schmiedel, H. (Hrsg.) *Handbuch der Kunststoffprüfung*. Carl Hanser Verlag München Wien. 139-183
- [105] Rice, J.R.: A Path Independent Integral and the Approximation Analysis of Strain Concentration by Notches and Cracks, *Journal of Applied Mechanics* 35 (1968), 379-386
- [106] Sumpter, J.D.G.; Turner, C.E.: *Cracks and Fracture*, ASTM STP 601, 3-18
- [107] Grellmann, W.; Jungbluth, M.: Anwendung des COD-Konzeptes zur Bestimmung geometriunabhängiger bruchmechanischer Kennwerte beim instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch, *Fracture Mechanics, Micromechanics and Coupled Fields (FMC)-Series 37* (1987), 186-192
- [108] Grellmann, W.; Lach, R.: Zähigkeit und Relaxationsverhalten von Polymethylmethacrylat, Polystyrol und Polycarbonat, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 253 (1997), 27-49
- [109] Grellmann, W.; Seidler, S.: Determination of Geometry-Independent Fracture Mechanics Values of Polymers, *International Journal of Fracture* 68 (1994), R19-R22

- [110] Grellmann, W.; Che, M.: Assessment of Temperature-Dependent Fracture Behavior with Different Fracture Mechanics Concepts on Examples of Unoriented and Cold-Rolled Polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science* 66 (1997), 1237-1249
- [111] Schierjott, U.: Bruchmechanische Bewertung des Zähigkeitsverhaltens von Polymerkombinationen auf der Basis thermoplastischer Polyurethane, Dissertation, Technische Hochschule Carl Schorlemmer Leuna-Merseburg, 1990
- [112] Savadori, A.; Bramuzzo, M.; Marega, C.: *J* Integral Analysis of Ductile Fracture of PP/EP Rubber Blends, *Polymer Testing* 4 (1984), 73-89
- [113] Grellmann, W.; Seidler, S.; Schierjott, U.; Rufke, B.: Anordnung zur Bestimmung des JT_J -gesteuerten Rißwachstums bei schlagartiger Beanspruchung, Patentschrift DD 275 113, 1988
- [114] Seidler, S.; Grellmann, W.: Application of the Instrumented Impact Test to the Toughness Characterization of High Impact Thermoplastics, *Polymer Testing* 14 (1995), 453-469
- [115] Grellmann, W.; Seidler, S.: Reißfähigkeit von Kunststoffen, *Materialprüfung* 33 (1991), 213-218
- [116] ASTM 813-81: Standard test Method for J_{IC} , a Measure of Fracture Toughness, ASTM, Philadelphia, 1981
- [117] Narisawa, I.; Nishimura, H.: Unstable Cracking of Medium Density Polyethylene, *Journal of Materials Science* 24 (1989), 1165-1165
- [118] Seidler, S.; Grellmann, W.: Zähigkeit von teilchengefüllten und kurzfaserverstärkten Polymerwerkstoffen, *Fortschritt-Berichte, VDI-Reihe 18: Mechanik/Bruchmechanik* Nr. 92, VDI-Verlag Düsseldorf, 1991
- [119] Will, P.: Integralkriterien und ihre Anwendung in der Bruchmechanik, *Fortschritt-Berichte, VDI-Reihe 18: Mechanik/Bruchmechanik* Nr. 56, VDI-Verlag Düsseldorf, 1988
- [120] Will, P.: JT_J -Konzept und dissipative Energien am Riß, In: Grellmann, W.; Seidler, S. (Hrsg.) *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. 27-34
- [121] Kotter, I.: unveröffentlicht
- [122] Agarwal, B.D.; Giare, G.S.: Crack Growth Resistance of Short Fibre Composites: I - Influence of Fibre Concentration, Specimen Thickness and Width, *Fibre Science and Technology* 15 (1981), 283-298

Wissenschaftlicher Lebenslauf

Persönliche Angaben

GEBOREN AM: 21.06.1969
IN: Berlin
FAMILIENSTAND/KINDER: ledig/keine
STAATSANGEHÖRIGKEIT: deutsch

Ausbildung

Dipl.-Ing. für Werkstofftechnik

September 88 – Juni 93 Studium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Studiengang Werkstoffwissenschaften, Studienrichtung Werkstofftechnik
September 85 - Juli 87 Abitur an der Erweiterten Oberschule „Carl von Ossietzky“ in Berlin-Pankow
September 75 - Juli 85 schulische Ausbildung an der 26. Oberschule in Berlin-Buch

Berufstätigkeit

seit Mai 2000 Ingenieurin im Qualitätsmanagement der Firma WOCO Franz Josef Wolf & Co. in Bad Soden-Salmünster

Tätigkeit in Forschung und Lehre

Januar 99 – April 2000 Wissenschaftlicher Angestellter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg am Fachbereich Ingenieurwissenschaften im DFG-Forschungsprojekt „Bewertung des Deformationsverhaltens von Kunststoffen unter Zugbelastung mittels Laserextensometrie“
Januar 97 – Dezember 98 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Polymerwerkstoffe e.V., Merseburg, beschäftigt im Forschungsprojekt „Zähigkeitsverhalten von PE-HD-Rohrwerkstoffen“ in Zusammenarbeit mit der Hewing Pro Aqua GmbH, Ochtrup
Oktober 93 – Dezember 96 Stipendiat im Graduiertenkolleg der Deutschen Forschungsgemeinschaft „Heterogene Polymere-Polymerwissenschaften“ an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

im Rahmen der Diplomarbeit

September 92 – Juni 93 Thema: „Charakterisierung des Ermüdungsverhaltens von LDF-Composites durch zerstörungsfreie Messung des Schädigungsfortschrittes“ bei der „Institut für Verbundwerkstoffe“ GmbH, Universität Kaiserslautern

im Rahmen des Ingenieurbeleges

September 91 – Dezember 91 Thema: „Faserverstärkte Kunststoffe mit einer Erosionsschutzschicht für rotierende Bauteile-Werkstoffauswahl und erste vergleichende Untersuchungen an einer Strahlverschleißprüfanlage“
im Rahmen eines BMFT-Vorhabens bei der ABB Kraftwerke AG, Mannheim in Zusammenarbeit mit der BASF AG, Ludwigshafen

Mitgliedschaft

im VDI seit Januar 1994 und
im Institut für Polymerwerkstoffe e.V. seit Oktober 1996

Merseburg, den 16.03.2000

Heike Beerbaum