



Internationale wissenschaftliche
Tagung Polymerwerkstoffe

polymertec¹⁴

gemeinsam mit dem 14. Problemseminar
„Deformation und Bruchverhalten
von Kunststoffen“ (ISBN 978-3-942703-30-7)



Kunststoff-Kompetenzzentrum Halle Merseburg
Institut für Polymerwerkstoffe e.V.
Stiftung Akademie Mitteldeutsche Kunststoffinnovationen
Hochschule Merseburg

25. – 27. Juni 2014, Hochschulcampus Merseburg

Programm

Mittwoch, 25 Juni 2014

Begrüßung (HS 9)

Prof. Dr. B. Langer

Eröffnung und Grußadressen (HS 9)

Prof. Dr. Jörg Kirbs

Rektor Hochschule Merseburg

Prof. Dr. Udo Sträter

Rektor Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Dr. Barbara Kaaden

Bürgermeisterin Stadt Merseburg

Marco Tullner

Staatssekretär, Ministerium für Wissenschaft und Wirtschaft des Landes Sachsen-Anhalt

Prof. Dr. Thomas Hahn

Förderpreise des VDI Hallescher Bezirksverein 2014

Eröffnungsvorträge (HS 9)

Major, Z.

Eligibility of experimental and numerical fracture mechanics methods for polymeric structures

Heinrich, G.

Das Merseburger Modell der Gummielastizität: Vom Molekül zum Bauteil

Kausch, H.-H.

Bruchmechanik und Kettenmoleküle – Ein historischer Rückblick

Vortragsprogramm (Mittwoch, 25 Juni 2014; HS 6)

Dahlmann, R.

Systematische Schadensanalyse für die Praxis

Kalinka, G.

Was war die Schadensursache – und was der Folgeschaden?

Laukant, U.

Schadensanalyse in der Industrie – Chancen, Risiken, Gewinn

Kotter, I./Grellmann, W.

Die Fraktografie als Hilfsmittel in der Schadensanalyse – Möglichkeiten und Grenzen

Nöth, B.

Diverse Schadensursachen an Bauprodukten aus Kunststoff

Wachtendorf, V.

Schadensanalyse im Bauwesen: Untersuchungen zu witterungsbedingten Schäden an einer polymeren Stadionverglasung

Kreynschmidt, M.

Moderne Methoden in der Polymeranalytik

Hantsch, K.-U.

Anwendungsbeispiele thermischer Analyse (DTA/DSC, TGA, STA) in Kombination mit phasenanalytischen Methoden

Von der Ehe, K.

(U)HMWPE – Structural changes induced by Gamma irradiation

Rhoades, A. M./Rhoades, D./Williams, J.

Shear-induced effects on the crystalline microstructure of Nylon 6,6.

Vortragsprogramm (Mittwoch, 25 Juni 2014; HS 8)

Schick, C./Zhuravlev, E./Wurm, A./Androsch, R.

Nucleation efficiency of carbon nanotubes – Insights from fast scanning calorimetry

Hempel, E./Schawe, J.

Influence of processing conditions on polymer crystallization measured by fast scanning DSC

Mileva, D./Gahleitner, M./Doshev, P./Androsch, R.

Effect of different nucleation on structure formation in isotactic polypropylene at rapid cooling

Labuschagne, J.

Morphology, properties and structure of LDH composites

Jůza, J./Fortelný, I.

Determination on flow-induced coalescence efficiency of matrix elasticity on the rotation of droplet pairs

Langela, M.

Entwicklung verschleißfester PTFE-Werkstoffe

Heilmann, A.

Niederdruck- und Atmosphärendruck-Plasmabehandlung von Polymerwerkstoffen

Richter, S./Kiesow, A./Heilmann, A.

Plasmabehandlung zur Verbesserung der Haftung von Beschichtungen auf Polymerfolien

Archodoulaki, V.-M.

PE-UHMW für Hüftprothesen: Einfluss der in-vivo Dauer auf das Eigenschaftsprofil

Gottschling, D./Mehle, K./Rudolph, M./Schwan, S./Heilmann, A./Knoll, W.-D.

Entwicklung einer neuartigen Rekonstruktionsplatte aus Kunststoff für Humanunterkiefer: Modell und Experiment

Vortragsprogramm (Mittwoch, 25 Juni 2014; HS 9)

Lion, A.

Zur Modellierung des thermochemischen Alterungsverhaltens von Elastomeren

Baaser, H.

Alterung von Polymerwerkstoffen – Prüfung, Modellierung und Simulation unter Berücksichtigung von Diffusion

Stoček, R.

Einwirkung des Alterungsprozesses auf die Rissausbreitung im Reifenlaufflächengummi

Cepus, V./Frank, W./Poser, S.

Charakterisierung von Elastomerwerkstoffen mit kombinierten Methoden der instrumentellen Analytik

Rabanizada, N./Johlitz, M./Lion, A.

Untersuchung chemisch gealterter Elastomere anhand analytischer Verfahren

Bandzierz, K./Bielinski, D. M./Przybytniak, G.

Comparison of peroxide and radiation crosslinking of nitrile rubber composites

Rzymiski, W. M./Smejda-Krewicka, A./Rogza, J./Ochendusko, A.

Einfluss von ausgewählten Silica-Füllstoffen auf die Eigenschaften von Mischungen und Vulkanisaten der Kautschukverschnitte

Agnelli, S./Cipoletti, V./Musto, M./Coombs, M./Conzalti, L./Pandini, S./Galimberti, M./Riccó, T.

Mechanical reinforcement promoted by hybrid nanofillers in polyisopren rubber

Ovcharov, V. I./Sokolova, L. A.

Feature of influence of layered silicate on formation properties of elastomeric composites and nanocomposites

Katzenberg, F.

Shape memory effect of natural rubber

Donnerstag, 26 Juni 2014

Vortragsprogramm (HS 6)

Michel, B./Auerswald E.

Neue Trends der Forschung zu modernen Bruchkonzepten angewendet auf Polymerwerkstoffe

Pinter, G.

Bruchmechanische Methoden zur Abschätzung der Lebensdauer von thermoplastischen Rohrwerkstoffen

Nezbedová, E./Kotek, K./Krulis, Z./Hodan, J./Lach, R.

Lifetime of PE pipe material – Prediction using strain hardening test

Kotek, J./Brus, J./Hodan J./Policianova, O.

Multiscale approach to fracture behaviour of polymeric materials

Hutař, P./Ševčík, M./Nezbedová, E./Lach, R./Frank, A./Pinter, G./Grellmann, W.

Polymer weld failure description

Lach, R./Krolopp, T./Hutař, P./Nezbedová, E./Grellmann, W.

Influence of welding and composition on the short-term stable crack propagation through polyolefin single- and bilayered structures

Arbeiter, F./Pinter, G.

Untersuchungen von stumpfgeschweißten PE-Rohren mit bruchmechanischen Methoden

Seelig, T.

Modellierung des Deformationsverhaltens partikelverstärkter und gummimodifizierter Thermoplaste

Kolupaev, V. A.

Failure of hard foams under multiaxial loading

Schlimper, R./Vecchio, I./Schladitz, K./Schäuble, R.

Modellierung des Verformungs- und Versagensverhaltens von Polymerhartschäumen mit Hilfe von RVE-Modellen der Zellstruktur

Duscher, B./Schausberger, A.

Influence of processing on the flow properties of linear and long chain brached polypropylene

Fahrenholz, H.

Spezielle prüftechnische Anforderungen an die Prüfung von faserverstärkten Verbundwerkstoffen

Giehl, A.

Die neuen Textilprüfnormen ISO 105-B-02 und B-04 für Polymere und Polymerblends

Kipscholl, C.

Reibmessung und Analyse der Schnittstelle zwischen Reifen und Fahrbahn

Schulze, S.

Verkapselungsmaterialien in der Photovoltaik – aktuelle Entwicklungstrends, Folienprüfung und Materialperformance

Ehrich, C.

GFK-basierte Trägerstrukturen für Funktionsintegration und Leichtbau in der Photovoltaik

Dietrich, S.

Interaction between polymer materials and components in solar modulus

Vortragsprogramm (Donnerstag, 26 Juni 2014; HS 8)

Kreutzbruck, M.

Modern nondestructive testing (NDT) – Methods for the inspection of polymer-based components

Holstein, P./Heuert, U./Grellmann, W./Hagner, L./Gai, S.

Hochauflösende Ultraschall-Prüftechnik zur Detektion und Klassifizierung von Fügefehlern in Kunststoffbauteilen – Ergebnisse des Projektes Kunst.US

Jenderka, K.-V.

Möglichkeiten zum Einsatz von medizinischen Ultraschallverfahren zur Charakterisierung von Kunststoffen

Kiel, M./Strauß, A./Steinhausen, R.

Der Ton macht die Musik – Frequenzabhängigkeit bei luftgekoppelter Ultraschallprüfung

Pölt, P.

3D-Reconstruction of cracks in polymers – New insight in the fracture behaviour?

Henning, S./Stehr, C./Klehm, J./Menzel, M./Heilmann, A.

Vergleichende Untersuchungen (AFM vs. SEM vs. TEM) von nanopartikelgefüllten Polymerblends

Zankel, A.

Characterization of polymers in the scanning electron microscope from low voltage surface imaging to the 3D reconstruction of specimens

Friesenbichler, W./Battisti, M./Chitu, L./Feuchter, M.

Nutzung der Dehnströmung zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von PP-Nanocomposites

Chodak, I./Komadel, P./Jankovic, L./Johec-Moskova, D./Nogellova, Z./Krajci, J.

Optimization of surface modifier of clay for a particular polymer

Fischer, B./Ziadeh, M./Breu, J./Altstädt, V.

2nd generation clay as superior nanofiller for PMMA

Schöne, J./Lach, R./Bierögel, C./Grellmann, W.

Anwendung der temperaturabhängigen registrierenden Eindringprüfung zur Beschreibung des Kriechverhaltens von Kunststoffen

Götze, C./Bürkle, R.

Entwicklung struktureller Verstärkungskonzepte im Spritzguss

Stübiger, A.

Steigerung des Leichtbaupotentials von mechanisch hoch beanspruchten, flächigen, verrippten Bauteilen

Günzel, T./Würtele, M.

2K Spritzguss – maschinenseitige Einflussfaktoren und Optimierungspotentiale

Putsch, P.

Direct Compound Injection Molding (DCIM) – Quantensprung in der Spritzgusstechnik

Höhne, G.

FTIR-Mikroskopie in der Polymeranalytik

Rohleder, M./Bledzki, A.K.

Cycling dynamic behaviour of microcellular polycarbonate depending on the applied stress ratio

Vortragsprogramm (Donnerstag, 26 Juni 2014; HS 9)

Hirth, T.

Mit Bioökonomie die Zukunft gestalten – Der Beitrag der Biopolymere

Pietzsch, M.

Proteinbasierende Werkstoffe – Bindemittel, Folien und mehr

Di Lorenzo, M. L.

Poly(lactic acid): Influence of chain structure and processing on materials properties

Behnsen, H./Siebert-Raths, A./Nentwig, K./Endres, H.-J., Müller, M.

Einfluss der Schneckengeometrie auf die spritztechnische Verarbeitung von Biopolymeren

Schneider, K.

Charakterisierung des Deformations- und Bruchverhaltens von Elastomeren unter biaxialer Deformation

Dmovska, P./Rzymiski, W. M./Pijewski, P./Smejda-Krzewicka, A.

Interelastomer reactions in chloroprene and styrene-butadiene rubber blends initiated by ZnO

Schulze, A./Heinrich, G./Gehde, M./Lombardi, R.

Vorstellung zweier Methoden zur Auswertung von Rissen in Elastomerprüfkörpern

Altstädt, V./Kothmann, M. H./Bakis, G./Zeiler, R./Köppel, A.

Ermüdungsrissausbreitungsverhalten von Epoxy-Nanocompositen – Einfluss der Partikelgeometrie

Steininger, H./Zuo, K./Blackmann, B. R. K./Williams, J. G.

The fatigue behaviour of ZnO nano-particle modified thermoplastics

Koch, T./Palmstingl, M./Salaberger, D./Arikan, M./Oberpeilsteiner, S./Klawatsch, R./Fischer, P./Karigl, J./Paier, T.

Morphologie und Ermüdungsverhalten kurzglasfaserverstärkter Kunststoffe – Simulation und Experiment

Hanke, T./Lucas, J./Heilmann, A.

Statisches und dynamisches Materialverhalten von ETFE-Folien

Rennar, N./Kirchner, P.

Master curves for ultimate mechanical properties of elastomers with regard to different test parameters

Jaunich, M./Kömmling, A./Wolff, D.

Untersuchungen an Elastomerdichtungen – Tieftemperatur und Alterung

McIntyre, J./Jerrams, S.

Developing MREs for strength and fatigue resistance

Reincke, K./Grellmann, W./Ilisch, S./Thiele, S./Ferner, U.

Struktur-Eigenschafts-Korrelationen von SSB/BR-Blends

Döring, C.

New developments in SSB: Polymer properties and compound vulcanizate

Smejda-Krzewicka, A.

Wood flour as a filler of natural rubber and epoxidised natural rubber

Freitag, 27 Juni 2014

Vortragsprogramm (HS 6)

Schlimmer, M.

Elastoplastische Berechnung von Klebverbindungen – Das Modell TAPO

Nase, M.

Bruchmechanische Charakterisierung von Peelsystemen

Rennert, M./Nase, M./Reincke, K./Grellmann, W.

Fracture mechanics characterization of low adhesive stretch films

Rudolph, M./Schwan, S./Heilmann, A.

Zyklische Belastung von PEEK-Kieferimplantaten

Walter, H.

Influence of moisture on thermomechanical properties of micro electronic relevant materials

Illing, T./Schoßig, M./Bierögel, C./Grellmann, W.

Hygrothermische Alterung von spritzgegossenen PA6/GF-Werkstoffen unter Berücksichtigung von Automotive-Anforderungen

Guttman, P./Pinter, G.

Faserverstärkte Polyamide und der Einfluss der Wasseraufnahme auf deren mechanisches und thermomechanisches Verhalten

Kroll, M./Langer, B./Grellmann, W.

Bestimmung der stabilen Rissverlängerung mit Hilfe der Fluoreszenzadsorptions-Kontrastmethode (3D-FAK-Methode)

Stampfl, J.

Schlagzähmodifizierte Photopolymere für die lithographiebasierte generative Fertigung

Thormann, A./Heilmann, A.

Nanoprägen von Polymerwerkstoffen

Schoberleitner, C./Koch, T./Archodoulaki, V.-M.

Modifizierte Epoxidharze für die Sanierung von Trinkwasserrohren

Tiefenthaller, R./Fluch, R./Strauß, B./Hild, S.

Thermal long-term stability of an epoxide adhesive system: A comparative study of mechanical properties and chemical degradation

Vortragsprogramm (Freitag, 27 Juni 2014; HS 8)

Wolff, T.

Optimierte Fließfronten durch das Konzept druckmäßig ausbalancierter Stromfäden bei Geometriesprüngen

Michel, P.

Fertigungsverfahren für thermoplastische Polymere in Strukturanwendungen für den Automobilbau

Jüttner, G./Brunner, D./Naumann, S.

Kompaktextruder mit neuartigen Plastifizierelementen

Karatzias, C./Hopmann, C./Fischer, K.

Einstufige Herstellung von Sandwichbauteilen mit endlosfaserverstärkten Deckschichten und unverstärktem Schaumkern mit Epoxidharz

Monami, A./Reincke, K./Kretzschmar, B./Grellmann, W.

Quantitative Charakterisierung des Exfolierzustandes von polymeren Nanokompositen am Beispiel von PA6/OMMTNanokompositen

Focke, W. W./Washington, M./Herminio, M./Hermanns, K./Albertus, T.

Expandable graphite as flame retardant for polymers

Hoang X. T.

Electrical properties of carbon nanotubes-based epoxy nanocomposites

Asran, A./Sänger, T./Laub, M./Michler, G. H./Henning, S./Jennissen, H. P.
Electrospinning of nanofibers and their composites with bioactive molecules for tissue engineering

Stolte, I./Androsch, R./Di Lorenzo, M. L.
Effect of random copolymerization on the crystallization of polybutene-1

Ivankova, E./Popryadukhin, P./Dresvyanina, E./Dobrovolskaya, I./Yudin, V./Elokhovskiy, V./Kasatkin, I./Morganti, P.
Investigation of bioresorbable composite fibers on the base of Chitosan with Chitin nanowhiskers

Tahir, M./Stöckelhuber, K. W./Mahmood, N./Heinrich, G.
Novel preparation method and properties of the blends based on nitrile butadiene rubber (NBR) and in-situ synthesized thermoplastic polyurethane-urea (PUU)

Hölzer, S./Schubert, U. S./Weidisch, R./Gutmann, M./Koplin, C./Beiner, M.
Controlling the mechanical and thermal behavior by blending olefin random and block copolymers

Vortragsprogramm (Freitag, 27 Juni 2014; HS 9)

Baltá-Calleja, T.
Nano and micromechanics of polymers and nanocomposites relating to nanostructure

Klüppel, M.
Theorie und Praxis der Gummireibung

Behnke, R./Kaliske, M.
Thermomechanical analysis strategies for dynamically loaded elastomeric components

Le Hong Hai/Heinrich, G./Radusch, H.-J.
Selective wetting of CNTs in rubber blends

Kučera, J./Monami, A./Langer, B.
Verhältnis zwischen Morphologie und Bruchverhalten von Polypropylen-Random-Copolymer

Boragno, L./Braun, H.
Polypropylene for pressure pipes – From polymer design to long-term performance

Gerets, B.
Langsames Risswachstum von Polyethylen: Beschleunigte und alternative Prüfmethode

Berer, M./Pinter, G.
Bruchmechanische Optimierung der Lebensdauer von POM-Rollen

Adhikari, R.
Manipulation of mechanical properties in the blends of styrenic block copolymers and epoxy resin

Schulenberg, L./Seelig, T.
Modellierung des Schädigungs- und Versagensverhaltens langfaserverstärkter Thermoplaste

Stein, M./Schneider, K.

Thermographische Charakterisierung des Deformations- und Bruchverhaltens von Polymeren mit hoher Orts- und Zeitauflösung

Großmann, L./Nase, M./Rennert, M./Langer, B.

Untersuchung des Einflusses der Rezeptur und des Alterungsverhaltens auf die Peeleigenschaften von Adhäsiven Peelfoliensystemen

Poster

1. Hoang, X. T., Che, D. B., Le, H. H.
Morphology, electric conductivity and mechanical properties of carbon nanotubes reinforced rubber composites
2. Khatiwada, S. P., Pandit, R., Lach, R., Grellmann, W., Le, H. H., Henning, S., Adhikari, R.
Effect of copolymer architecture and composition on nanostructured thermosetting resin blends
3. Pokhrel Bhattarai, S. Neupane, B., Khatiwada, S. P., Lebek, W. Godehardt, R., Lach, R., Le, H. H., Grellmann, W., Radusch, H.-J., Yadav, P. N., Adhikari, R.
Synthesis of prawn shell chitosan and characterization of mechanical and antimicrobial properties of blends with polyvinyl alcohol
4. Giri, J., Bhandari, N.I., Adhikari, R.
Preparation and characterization of nanocellulose from Bamboos
5. Krulis, Z., Rybnicek, R., Lach, R., Tondl, D., Kotek, J., Slouf, M., Grellmann, W.
Gamma ray modification of PE-HD to improve toughness
6. Reincke, K., Nase, M., Arndt, S., Rennert, M., Androsch, R., Lach, R., Grellmann, W.
Untersuchungen zum Einfluss der Dicke auf die mechanischen und bruchmechanischen Eigenschaften einer PE-LD-Folie
7. Rennert, M., Horst, T., Reincke, K., Heinrich, G., Grellmann, W.
Quantitative analysis of rough fracture surfaces on nano lengthscales
8. Rennert, M., Fiedler, S., Nase, M., Günther, S., Kressler, J., Grellmann, W.
Investigation of migration behavior of low molecular weight PIB for improved cling properties in LLDPE/ α -olefin copolymer blown stretch films
9. Achereiner, F.
Zeitraffende Bestimmung des Langzeit-Kriechverhaltens von Kunststoffen
10. Bräuer, M., Gedan-Smolka, M., Häußler, L., Kühnert, I., Lappau, U., Lehmann, D., Scheibner, H., Schneider, K., Tuschla, M.
Grenzflächenaktives Spritzgießen von Mehrkomponentenverbunden
11. Sirch, C., Arndt, S., Bierögel, C., Grellmann, W.
Korrelationen zwischen mechanischen und akustischen Eigenschaften von Kunststoffen in Abhängigkeit von der Temperatur
12. Kotter, I., Grellmann, W.
Failure Analysis of Thermoplastics Products – Practical Examples

13. *Sirch, C., Bierögel, C., Grellmann, W.*
Einfluss von Eigenspannungen auf die lokale Dehnung in Kunststoffen
14. *Krolopp, T., Lach, R., Mecklenburg, T., Grellmann, W.*
Entwicklung eines Verfahrens zur Simulation des Langzeitkriechverhaltens polymerer Werkstoffe mit Hilfe der registrierenden Makroeingriffsprüfung
15. *Schöne, J., Lach, R., Bierögel, C., Grellmann, W.*
Instrumented indentation techniques for assessment of the mechanical properties of polymers as a function of temperature
16. *Monami, A., Reincke, K., Kretzschmar, B., Grellmann, W.*
Influence of temperature on the mechanical and fracture mechanical properties of PA6/layered silicate nanocomposites
17. *Monami, A., Langer, B., Sadilek, J., Kučera, J., Grellmann, W.*
Mechanische und Bruchmechanische Eigenschaften von polymorphen Polypropylenwerkstoffen
18. *Reincke, K., Grellmann, W.*
Verfahren zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von Folien und Elastomeren
19. *Langer, B., Schmidt, A., Enderle, H.-F., Grellmann, W.*
Risswachstum in PE-Rohrwerkstoffen – Deformations- und Schädigungsmechanismen
20. *Reincke, K., Schoßig, M., Langer, B., Grellmann, W.*
Bewertung der Alterungsbeständigkeit von Folien durch künstliche Bestrahlung
21. *Sirch, C., Oluschinski, A., Bierögel, C., Grellmann, W.*
Ultrasonic testing of polymers
22. *Rudolph, M., Gottschling, D., Heilmann, A., Knoll, W.-D.*
Zyklische Belastung von Unterkiefer-Rekonstruktionsplatten aus PEEK
23. *Hessler, C., Grünhage, L., Schwan, S., Heilmann, A., Knoll, W.-D.*
Modellierungen zur Entwicklung neuer Kunststoffimplantate für Mittelgesichtsfrakturen
24. *Smejda-Krzewicka, A., Rzymiski, W. M., Dmowska, P.*
The influence of a wood flour on the cross-linking and properties of acrylonitrile-butadiene rubber
25. *Do Quang Khang, Hai Luong Nhu, Trung Sy Do, Hoa Hoang Thi, Thao Nguyen Thi*
Study on preparation and properties characterization of some rubber nanocomposites
26. *Dmowska, P., Rzymiski, W. M., Pijewski P., Smejda-Krzewicka, A.*
Influence of iron oxid(III) and silica filler on curing and properties of blends composed of chloroprene and styrene-butadiene rubber
27. *Balgová, V., Babka, M., Habrová, V., Vrátničková, Z.*
Biodegradable polymer blend – controlled degradation
28. *Staudinger, U., Krause, B., Pötschke, P., Voit, B., Thoma, P., Gordan O. D.*
Development of thin layers of electrically conductive polycarbonate/MWCNT composites with low filler content and high transparency

29. Grünhage, L., Thormann, A., Hessler, C., Knoll, W.-D., Heilmann, A.
Neue Polymermaterialien mit nanostrukturierten Oberflächen für Implantete für Mittelgesichtsfrakturen
30. Habrová, V., Balgová, V., Paravanova, G., Herecova, L.
Processing stability of halogen-free flame retarded polypropylene during multiple extrusion
31. Mujtaba, A., Keller, M., Ilisch, S., Radusch, H.-J., Thurn-Albrecht, T., Saalwächter, K., Beiner, M.
Polymer dynamics and crosslink density of SBR nanocomposites containing fillers with different surface area
32. Döhler, S., Reincke, K., Heuert, U., Grellmann, W.
Entwicklung eines hybriden Prüfverfahrens zur strukturellen Aufklärung von Deformationseigenschaften elastomerer Werkstoffe
33. Mahmood, N., Beiner, M.
Influence of shear processing on morphology orientation and mechanical properties of styrene butadiene triblock copolymers
34. Schoßig, M., Bierögel, C., Grellmann, W.
Zusammenhang zwischen Schädigungsmechanismen und Schallemissionscharakteristik in Polyolefin/GF-Verbunden unter schlagartiger Beanspruchung
35. Monami, A., Langer, B., Grellmann, W., Kaufhold, I.
Werkstoffeigenschaften von elektronenstrahlvernetzten Polyethylenwerkstoffen
36. Schmidt, N., Tesch, M., Rahener, M., Langer, B.
Wiederaufbereitung von PA-Kunststoffen
37. Höher, R., Katzenberg, F., Tiller, J. C.
Tunable multi-shape memory polyethylene
38. Palmstingl, M., Salaberger, D., Schoßig, M., Koch, T.
Acoustic emission and X-Ray computed tomography of short fibre reinforced polypropylene
39. Mehle, K., Gottschling, D., Rudolph, M., Schwan, S., Knoll, W.-D.
Modellierungen zur Entwicklung von PEEK-Rekonstruktionsplatten für Humanunterkiefer
40. Pandit, R., Lach, R., Grellmann, W., Lebek, W., Berkessel, A., Adhikari, R.
Blends of epoxy resin and SBS block copolymers: Morphology and mechanical behaviour
41. Großmann, L., Nase, M., Rennert, M., Langer, B.
Untersuchungen des Einflusses der Rezeptur und des Alterungsverhaltens auf die Peeleigenschaften von adhäsiven Peelfoliensystemen
42. Smejda-Krzewicka, A., Rzymiski W.M., Dmowska, P.
The influence of a wood flour on the cross-linking and properties of the acrylonitrile-butadiene rubber
43. Waly, Ahmed Ibrahim
Improvement of toughness of nanostructured nanofiber composites

44. *Fuhrich, R., Dietz, R., Gehde, M.*
Zeitstandfestigkeit alternativer Schweißverfahren im Apparate- und Behälterbau
45. *Littek, S., Schöppner, V.*
Berechnung und Modellierung des Materialabbaus von Thermoplasten während des Plastifiziervorganges
46. *Krugmann, J., Moritzer, E.*
Nutzung der Materialdeformation zur Entwicklung eines neuartigen Kunststoffblindniets
47. *Gorelova, S., Schneider, K., Kipscholl, C., Lombardi, R., Calabrò R., Heinrich, G.*
Methode zur mehrachsigen zerstörungsfreien und bruchmechanischen Materialcharakterisierung von Elastomeren
48. *Illing, T., Schoßig, M., Bierögel, C., Grellmann, W.*
Spezifische Zugfestigkeit und Querkontraktionszahl in Abhängigkeit der Faserorientierung in spritzgegossenen PA6/GF-Werkstoffen
49. *Zepnik, S., Kabaci, S., Radusch, H.-J.*
Influence of melt rheology on the foam extrusion behaviour of externally plasticized cellulose acetate
50. *Kučera, J., Sadílek, A., Monami, A., Nezbedová, E.*
JR curve fit (ISO/CD 28860, ASTM D6068) – The case of positive discrimination of measured data
51. *Kučera, J., Sadílek, J., Hutař, P.*
Influence of PP-RC pipe annealing on the lifetime and on the level of internal stress
52. *Sadílek, J.*
Determination of fracture characteristic of tough types of polypropylene
53. *Kalinowska, A., Gehde, M., Fuhrich, R.*
In-Mold Printing während des Spritzgießens
54. *Lach R., Satapathy, B. K., Schlegel, R., Weidisch (†), R., Grellmann, W., Knoll, K.*
Three-phase model of two-component blends consisting of a polystyrene–polybutadiene star block copolymer and a polystyrene homopolymer
55. *Lichtenberger, R.*
DIC/Flächenhafte Verformungsmessung: Mehr Kameras für mehr Nutzen
56. *Kamper, A., Posch, J., Deinert, J., Radusch, H.-J.*
Eigenschaftscharakterisierung von PVC/PLA-Blends
57. *Kolosov, I., Dolynchuk, O., Borreck, S., Radusch, H.-J.*
Morphology controlled one- and two-way shape memory behavior of polyethylene/poly(e-caprolactone) blends
58. *Keller, M., Le, H. H., Wutzler, A., Radusch, H.-J.*
Erweiterung des Benetzungskonzepts zur Charakterisierung der Füllstofflokalisierung in Kautschukblends
59. *Anton, W., Patel, K., Radusch, H.-J., Wutzler, A.*
Wirkung von Ethylvinylacetat als polymere Blendkomponente auf die Eigenschaften von Polylactidtypen

60. *Wutzler, A., Paetz, C., Radusch, H.-J.*
Charakterisierung der Stereokomplexbildung in PLLA / PDLA Blends mittels zeit- und temperaturabhängiger FTIR-Spektroskopie
61. *Benhamida, A., Kaci, M., Focke, W.W., Muiambo H., Atanasova, M., Androsch, R.*
Effect of different nanofillers on the mechanical properties of PA 11
62. *Euchler, E., M. Gehde, M., Stoček, R., Michael, H., Voldánová, J.*
Komplexe dynamische Prüfungen von Gummiqualitäten für Off-Road-Reifen
63. *Zierdt, P., Henning, S., Putsch*
Direct Blending Injection Molding of Polyamide 6 Blends
64. *Weis, N., Poser, S., Frank, W., Cepas, V.*
Untersuchungen zur Charakterisierung von Biofilmen
65. *Hohlfeld, R., Schicktanz, C., Cepas, V.*
NMR-spektroskopische Ermittlung des Verzweigungsgrads von Polyolefinen
66. *Frank, W., Poser, S., Hohlfeld, R., Schicktanz, C., Cepas, V.*
Polymercharakterisierung mit kombinierten Methoden der Instrumentellen Analytik
67. *Schawe, J.E.K., Possart, W., Krogh, L.*
Solid state rheology of polymer films and layers: Influence of the thickness on mechanical properties of a PU-adhesive between metallic substrate
68. *Giri, J., Khatiwada, S. P., Le, H. H., Radusch, H.-J., Lach, R., Grellmann, W., Bledzki, A. K., Shrestha, L. K., Adhikari, R.*
Structure–properties correlations studies in biodegradable composites comparing rice husk and microfibrillated cellulose
69. *Beinersdorf, H., Ganß, M., Kuhne, M., Hildebrand, J., Könke, C.*
Dehnungsmessung mit faseroptischen Sensoren in der polymeren Klebschicht von Verbindungen: Simulation und Experiment
70. *Stolte, I., Frohberg, P., Pietzsch, M., Ulrich, J.*
Production of protein-based materials: Interaction of functional additives and enzymatic cross-linking
71. *Alig, I., Oehler, H., Bargmann, M., Lellinger, D.*
Ultraschallmikroskopie für die Schadensanalyse von Kunststoffen und Beschichtungen
72. *Stam-Creutz, T., Seitz, Mathias*
Katalytische Spaltung von Polymeren - Eine Möglichkeit zur Depolymerisation
73. *Mertlová, O., Nezbedova, E.*
Round robin test on FNCT as a basis for ISO 16770 revision
74. *Lach, R., Reincke, K., Ruiz Zúñiga, M., Grellmann, W., Langer, B.*
Mechanische und bruchmechanische Eigenschaften von extrudiertem PE-LD in Abhängigkeit von der Prüfkörperdicke
75. *Robertson, D.*
High pressure autoclave test for measuring oxidative resistance of polyolefin based products

76. *Schöneich, M., Stommel, M.*
Kurzglasfaserverstärkter Probekörper zur Bestimmung biaxialer Werkstoffkennwerte
- S1 *Grellmann, W., Langer, B.*
Industriekooperationen der Polymer Service GmbH Merseburg
- S2 *Grellmann, W., Langer, B.*
Polymer Service GmbH Merseburg Kooperationspartner und Geschäftsfelder
- S3 *Rödel, T., Grellmann, W., Schoßig, M.*
Institut für Polymerwerkstoffe e.V. (IPW)
Kooperationspartner und Tätigkeitsfelder
- S4 *Grellmann, W., Reincke, K.*
Akademie Mitteldeutsche Kunststoffinnovationen (AMK)

Eröffnungsvorträge (Mittwoch, 25 Juni 2014; HS 9)

10.30 Uhr *Major, Z.*

Eligibility of experimental and numerical fracture mechanics methods for polymeric structures

11.15 Uhr *Heinrich, G.*

Das Merseburger Modell der Gummielastizität: Vom Molekül zum Bauteil

12.00 Uhr *Kausch, H.-H.*

Bruchmechanik und Kettenmoleküle – Ein historischer Rückblick

Vortragsprogramm (Mittwoch, 25 Juni 2014; HS 6)

- 13.30 Uhr *Dahlmann, R.*
Systematische Schadensanalyse für die Praxis
- 13.50 Uhr *Kalinka, G.*
Was war die Schadensursache – und was der Folgeschaden?
- 14.10 Uhr *Laukant, U.*
Schadensanalyse in der Industrie – Chancen, Risiken, Gewinn
- 15.00 Uhr *Kotter, I./Grellmann, W.*
Die Fraktografie als Hilfsmittel in der Schadensanalyse – Möglichkeiten und Grenzen
- 15.20 Uhr *Nöth, B.*
Diverse Schadensursachen an Bauprodukten aus Kunststoff
- 15.40 Uhr *Wachtendorf, V.*
Schadensanalyse im Bauwesen: Untersuchungen zu witterungsbedingten Schäden an einer polymeren Stadionverglasung
- 16.30 Uhr *Kreynschmidt, M.*
Moderne Methoden in der Polymeranalytik
- 16.50 Uhr *Hantsch, K.-U.*
Anwendungsbeispiele thermischer Analyse (DTA/DSC, TGA, STA) in Kombination mit phasenanalytischen Methoden
- 17.10 Uhr *Von der Ehe, K.*
(U)HMWPE – Structural changes induced by Gamma irradiation
- 17.30 Uhr *Rhoades, A. M./Rhoades, D./Williams, J.*
Shear-induced effects on the crystalline microstructure of Nylon 6,6.

Die Fraktografie als Hilfsmittel in der Schadensanalyse – Möglichkeiten und Grenzen –

Ines Kotter¹, Wolfgang Grellmann^{1,2};

¹ Polymer Service GmbH Merseburg, Deutschland

² Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Zentrum für Ingenieurwissenschaften, Professur Werkstoffdiagnostik / Werkstoffprüfung

E-Mail: Ines.Kotter@psm.uni-halle.de

1 Einleitung

Schäden an Kunststoffprodukten gehen häufig mit einem Bruch einher, d.h. mit der nicht verwendungsgemäßen Werkstofftrennung eines ursprünglich ganzen Formteils in mindestens zwei Teile.

Daher wird bei der Durchführung von Schadensanalysen der Bruchflächenuntersuchung eine besondere Bedeutung beigemessen, da bereits bei der makroskopischen Beurteilung der Bruchflächen des schadhafte Bauteils erste Aussagen zu Belastungsart, Fremdeinschlüssen oder Werkstoffverunreinigungen getroffen werden können [1]. Eine weiterführende mikroskopische Beurteilung der Bruchflächen kann Aufschluss über z.B. Temperatureinwirkung, Beanspruchungsgeschwindigkeit, Alterung, Medieneinfluss oder Verarbeitungsfehler geben. In Abhängigkeit von den Prozessen der Rissausbreitung bilden sich auf den Bruchflächen unterschiedliche Strukturen aus, so dass aus den Bruchbildern ein Rückschluss auf die Bruchprozesse möglich ist.

Es lässt sich der Ort der Rissinitiierung detektieren und es können Aussagen über den Bruchverlauf, die Rissausbreitungsrichtung, und -geschwindigkeit und über die Bruchart getroffen werden. Ein stabiles Risswachstum, bei der sich der Riss mit einer relativ niedrigen Geschwindigkeit unter Energieverbrauch ausbreitet, lässt sich z.B. durch vergleichsweise große plastische Deformationen auf der Bruchfläche detektieren. Erfolgt die Rissausbreitung dagegen instabil, d.h. mit hoher Geschwindigkeit und unter Energiefreisetzung, ist die Bruchfläche wesentlich weniger stark plastisch deformiert.

Die Fraktografie ist die Bruchflächenanalyse – es werden die Details und Strukturen auf den Bruchflächen identifiziert. Dazu werden die bildgebenden Methoden Lichtmikroskopie, Rasterelektronen-, Rasterkraft- und Konfokalmikroskopie verwendet.

Die alleinige Verwendung der Fraktografie ist zur Schadensaufklärung meist nicht zielführend. Es sollten in Abhängigkeit von der Aufgabenstellung auch Analysemethoden, die der Werkstoffidentifizierung oder der Ermittlung von Werkstoffveränderungen, wie z.B. Degradationen dienen, angewandt werden.

Insbesondere bei glasfaserverstärkten Werkstoffen oder auch dann, wenn auf den Bruchflächen eine tribologische Beanspruchung auftrat, ist der Erfolg der Fraktografie limitiert.

2 Fraktografie – Bruchflächenmerkmale

In der Schadensanalyse ist es wichtig, den Ort der Rissinitiierung und die Richtung der Rissausbreitung zu kennen, um daraus Schlussfolgerungen zum Schadenshergang, wie z.B. zu Beanspruchungsart, Beanspruchungsrichtung und -höhe ziehen zu können.

In der VDI-Richtlinie VDI 3822 Blatt 2.1.4 [2] wurden die auf Kunststoffbruchflächen charakteristischen Merkmale zusammengefasst und erläutert.

Einige typische Bruchflächenmerkmale geben Aufschluss über die Rissausbreitungsrichtung, mit Hilfe derer auch der Ort der Rissinitiierung bestimmt werden kann.

Wellen und Rastlinien

Wellen und Rastlinien sind ring- oder linienförmige Höhenunterschiede auf der Bruchfläche, die häufig vom Rissursprung ausgehen. Die Hauptverlaufsrichtung ist senkrecht zur Rissausbreitungsrichtung. Sie entstehen infolge der Änderung der Rissausbreitungsgeschwindigkeit bis hin zum Rissstopp aufgrund von Reflexionen an Stufen, Übergängen, Oberflächen oder anderen konstruktiven Heterogenitäten. Wellen und Rastlinien können aber auch die Folge von schwingenden bzw. zyklischen Beanspruchungen sein.

In **Bild 1** ist ein Beispiel für das Bruchflächenmerkmal Wellen und Rastlinien dargestellt. Es zeigt die Bruchfläche eines gekerbten Prüfkörpers aus PMMA (Fräskerb), der bei Raumtemperatur quasistatisch auf Zug beansprucht wurde. Die Rissinitiierung erfolgte im glatten halbmondförmigen Bereich auf der rechten Seite. Von hier breiten sich die Rastlinien in konzentrischen Ringen um den Ort der Rissinitiierung herum aus.

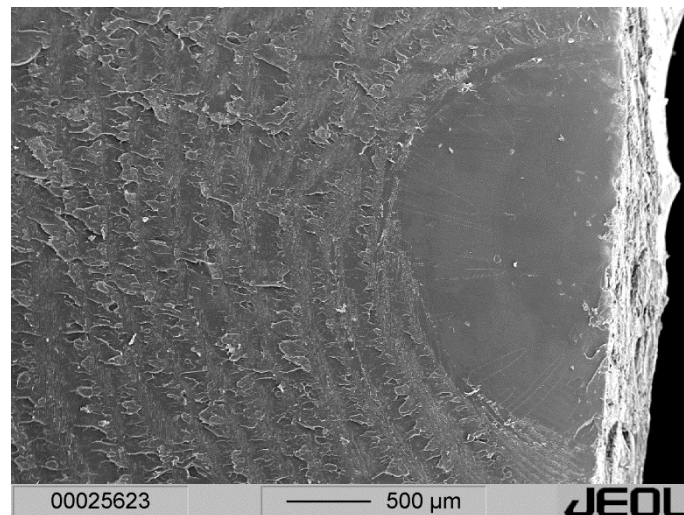


Bild 1: Bruchflächenmerkmal Welle oder Rastlinie [2]

Bruchparabeln

Die Bruchparabeln werden auch als U- oder V-förmige Rampen bezeichnet. Sie stellen Höhenunterschiede in der Bruchebene dar. Treten die Bruchparabeln vereinzelt auf und ist der Höhenunterschied vergleichsweise gering, ist das ein Indiz für ein verformungsarmes sprödes Werkstoffverhalten (vgl. **Bild 2**).

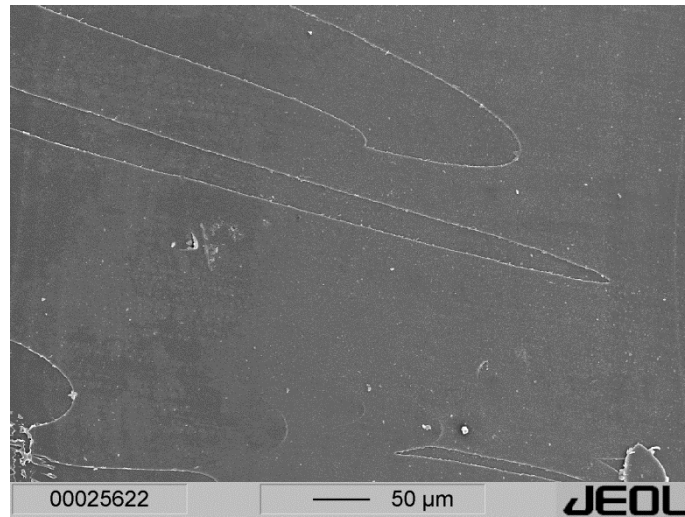


Bild 2: Bruchflächenmerkmal Bruchparabel bei sprödem Werkstoffverhalten [2], PMMA

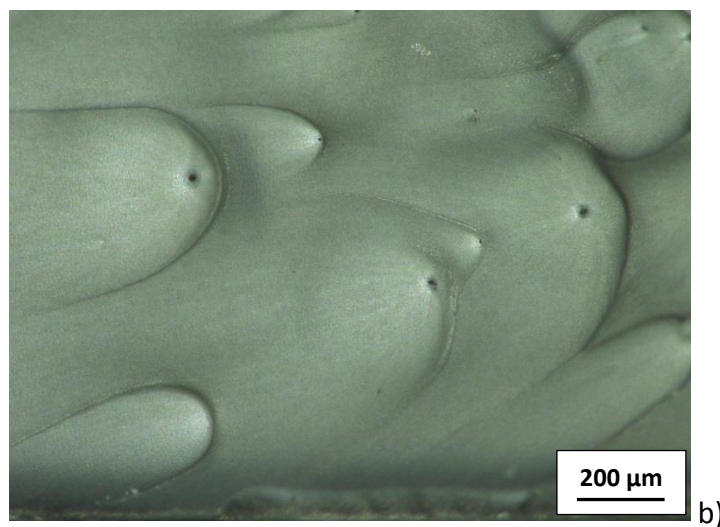
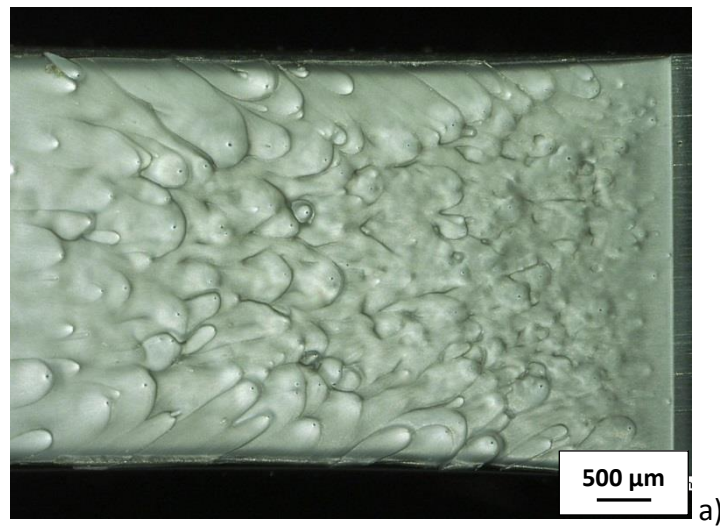


Bild 3: Bruchflächenmerkmal Bruchparabel bei duktilem Werkstoffverhalten, PA schlagzäh modifiziert in zwei Vergrößerungen

Wenn die Bruchfläche stärker strukturiert ist und die Häufigkeit der Bruchparabeln zunimmt, kann auf ein duktileres Werkstoffverhalten geschlossen werden (**Bild 3**).

Die einzeln auftretenden Bruchparabeln sind in Rissausbreitungsrichtung geöffnet, d.h. der Scheitelpunkt der Bruchparabeln zeigt in Richtung der Rissinitiierung.

Mit zunehmender Duktilität des Werkstoffverhaltens während der Rissausbreitung nimmt die Dichte bzw. Häufigkeit der Bruchparabeln zu, so dass sich die einzelnen Parabeln nicht mehr separat betrachten lassen. Die Begrenzungen der Parabeln sind dabei aufgrund der großen plastischen Deformation in diesen Bereichen meist wellenförmig deformiert. Da der Scheitelpunkt der einzelnen Bruchparabeln nicht eindeutig detektiert werden kann, lässt sich der Ort der Rissinitiierung allein mit diesem Bruchflächenmerkmal nicht eindeutig festlegen (**Bild 4**). Die Rissausbreitung erfolgt parallel zu den Parabelbegrenzungen.

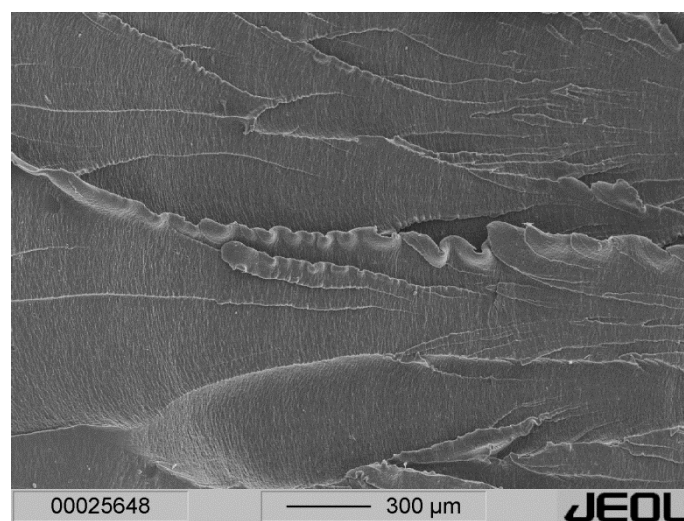


Bild 4: Bruchflächenmerkmal Bruchparabeln/U- oder V-förmige Rampen in multipler Ausführung bei duktilem Werkstoffverhalten [2], PP mit hohem Molekulargewicht

Rampen, Schollen, Stufen

Die Begriffe Rampen, Schollen und Stufen werden in [2] synonym verwendet. Sie sind Höhenunterschiede in der Bruchebene und verlaufen parallel zur Rissausbreitungsrichtung. Auch hier kann zwischen sprödem, verformungsarmem Werkstoffverhalten (**Bild 5 a**) und duktilem Werkstoffverhalten mit plastischer Deformation der Rampen mit Zipfelbildung (**Bild 5 b**) unterschieden werden.

Eine direkte Schlussfolgerung auf den Ort der Rissinitiierung kann allein mit Hilfe dieses Bruchflächenmerkmals nicht gezogen werden, wenn die einzelnen Merkmale parallel zueinander auftreten. Wenn dieses Merkmal jedoch strahlenförmig auftritt, verläuft die Rissausbreitung in Richtung der Strahlen und der Ort der Rissinitiierung befindet sich demzufolge auf der gegenüberliegenden Seite.

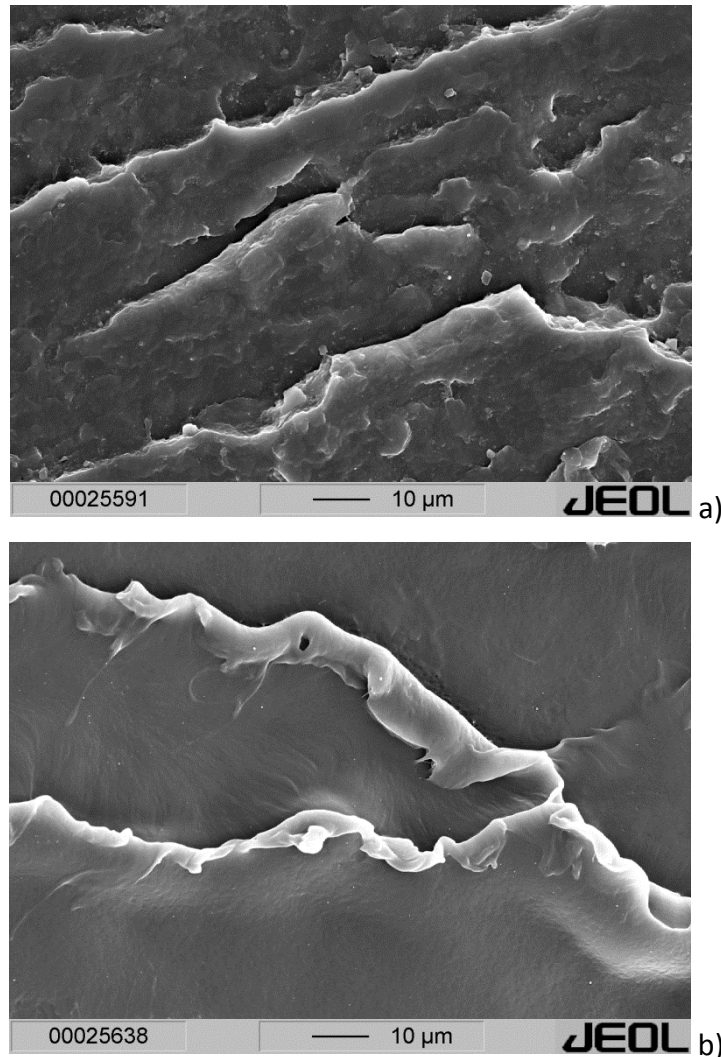


Bild 5: Bruchflächenmerkmal Rampen, Schollen, Stufen, a) sprödes Werkstoffverhalten (PP, $T = -20\text{ °C}$), b) duktiles Werkstoffverhalten mit Zipfelbildung (PP, $T = 23\text{ °C}$) [2]

Beispiel: Bruch eines Mehrschichtrohres

Auf der Bruchfläche eines Rohres, das in Mehrschichtbauweise aus Polyamid hergestellt wurde, lassen sich anhand der Bruchflächenmerkmale der Ort der Rissinitiierung und die Richtung der Rissausbreitung detektieren (**Bild 6**).

Um einen Gesamteindruck von der Bruchfläche zu erhalten, wurde in **Bild 6 a** die Bruchfläche dargestellt, ohne die einzelnen Merkmale zu markieren. In **Bild 6 b** ist der Ausschnitt mit markierten Bruchflächenmerkmalen dargestellt. Die Richtung der lokalen Rissausbreitung wurde mit weißen Pfeilen kenntlich gemacht. Vom unteren Rand ausgehend verlaufen Rampen bzw. Stufen strahlenförmig über die Bruchfläche, so dass hier der Ort der Rissinitiierung identifiziert werden kann. In der Innenschicht lassen sich linksseitig Wellen bzw. Rastlinien erkennen.

Die Mittelschicht ist im Vergleich zu den beiden anderen Schichten wesentlich stärker plastisch deformiert. Weiterhin lässt sich eine Weißfärbung beobachten, die infolge von Mikrohohlraumbildung nach lokaler Überschreitung der Streckgrenze entsteht.

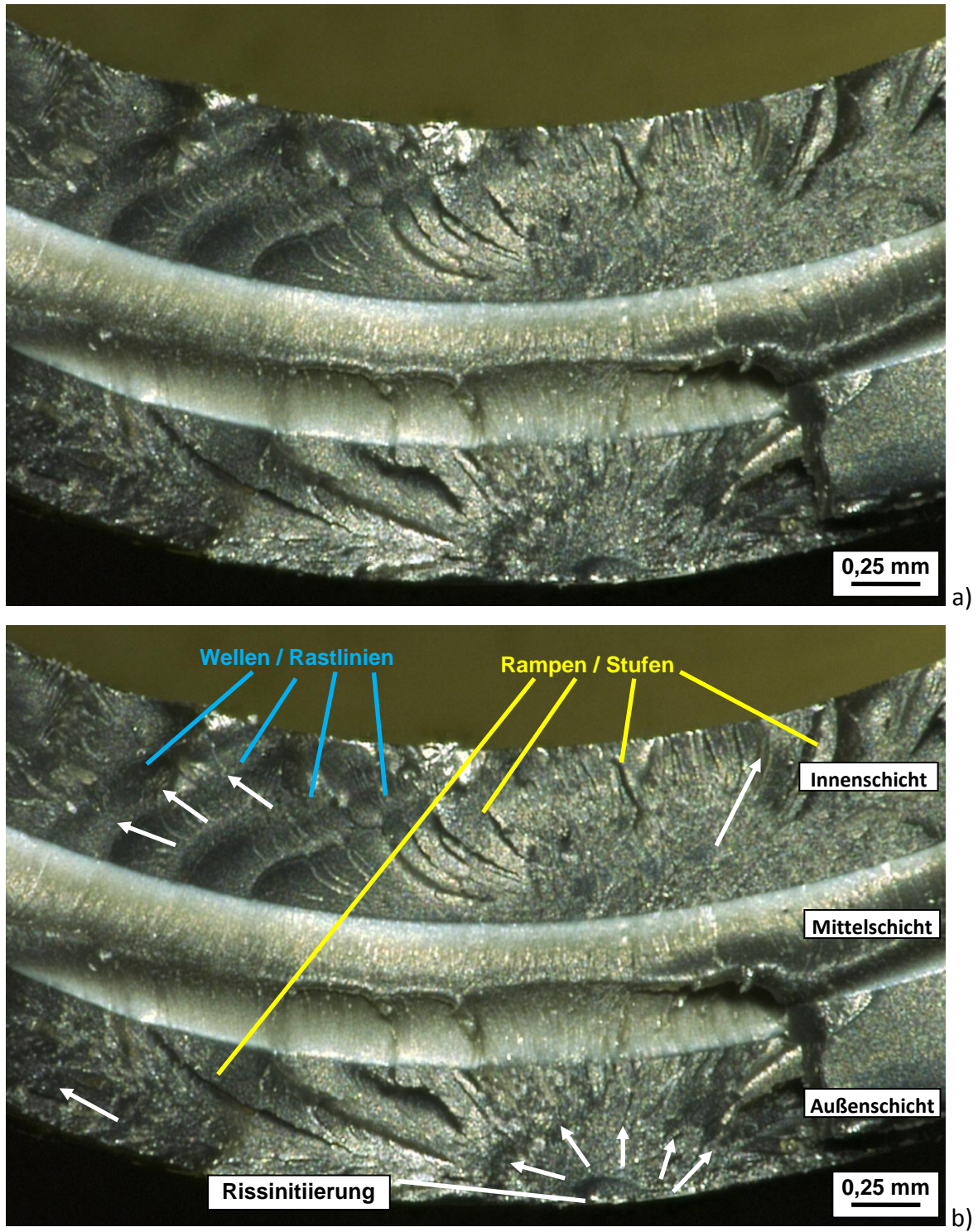


Bild 6: Bruchflächenmerkmale auf der Bruchfläche eines Mehrschicht-Polyamid-Rohres [3]

3 Grenzen der Aussagefähigkeit der Fraktografie bei gefüllten und verstärkten Kunststoffen

Anhand der Bruchflächenanalyse von gefüllten und verstärkten Kunststoffen lässt sich meist keine Aussage zum Ort der Rissinitiierung und zur Rissausbreitungsrichtung treffen. Die Füll- und Verstärkungsstoffe stellen bei der Rissausbreitung Hindernisse dar, an denen der Riss umgelenkt wird oder sich verzweigt [4, 5]. Die Bruchfläche wirkt dabei sehr zerklüftet und lässt sich nicht mehr mit Hilfe der in Abschnitt 2 vorgestellten Bruchflächenmerkmalen interpretieren.

In **Bild 7** ist die Bruchfläche eines PP-Talkum-Verbundes dargestellt. Insbesondere die niedrige Vergrößerung in **Bild 7 a** zeigt die verformungsarme Sprödbbruchfläche. Anhand der höheren Vergrößerung lassen sich Aussagen zur Orientierung der Talkumplättchen treffen. Ferner zeigt sich, dass der Matrixwerkstoff eine heterophasige Struktur aufweist, wie es z. B. von elastomermodifizierten Polypropylenwerkstoffen bekannt ist [6].

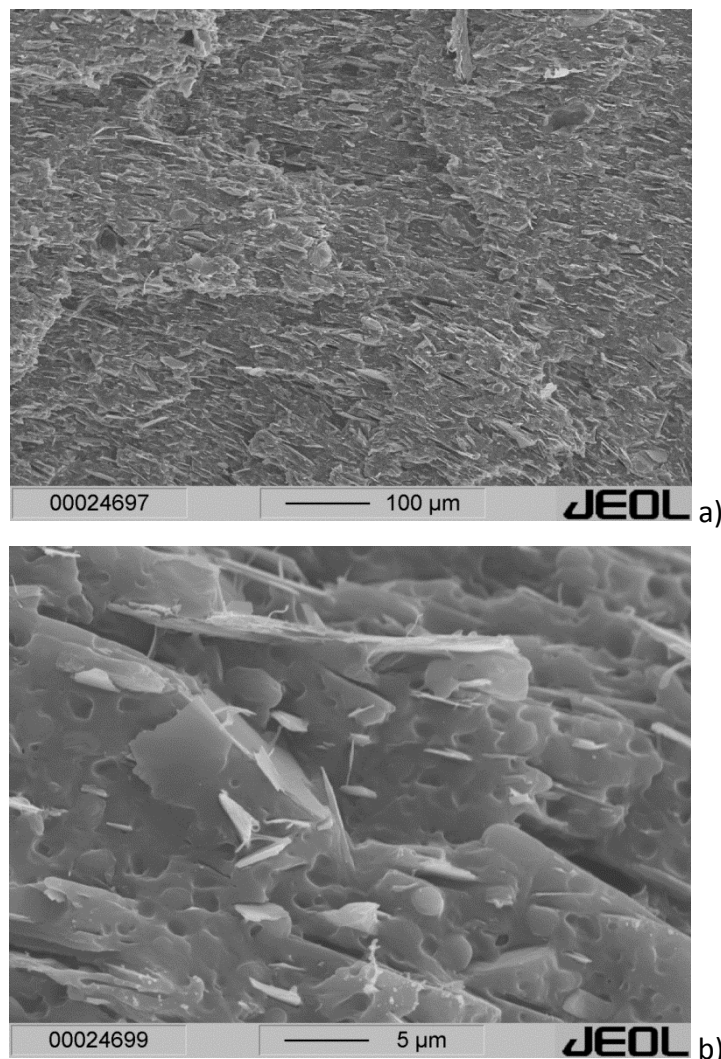


Bild 7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Sprödbbruchfläche eines PP-Talkum-Verbundes nach schlagartiger Beanspruchung in zwei Vergrößerungen

Bild 8 zeigt die Bruchfläche eines glasfaserverstärkten Polypropylenwerkstoffes, der 500 Stunden in heißem Wasser gelagert wurde und anschließend gekerbt und schlagartig auf Biegung beansprucht wurde. Auch hier lässt sich die Richtung der Rissausbreitung anhand von Bruchflächenmerkmalen nicht bestimmen (**Bild 8 a**). Anhand der glatten Oberfläche der herausgezogenen Glasfasern zeigt sich jedoch, dass die Wasserlagerung einen Verlust der Faser-Matrix-Haftung verursacht hat (**Bild 8 b**).

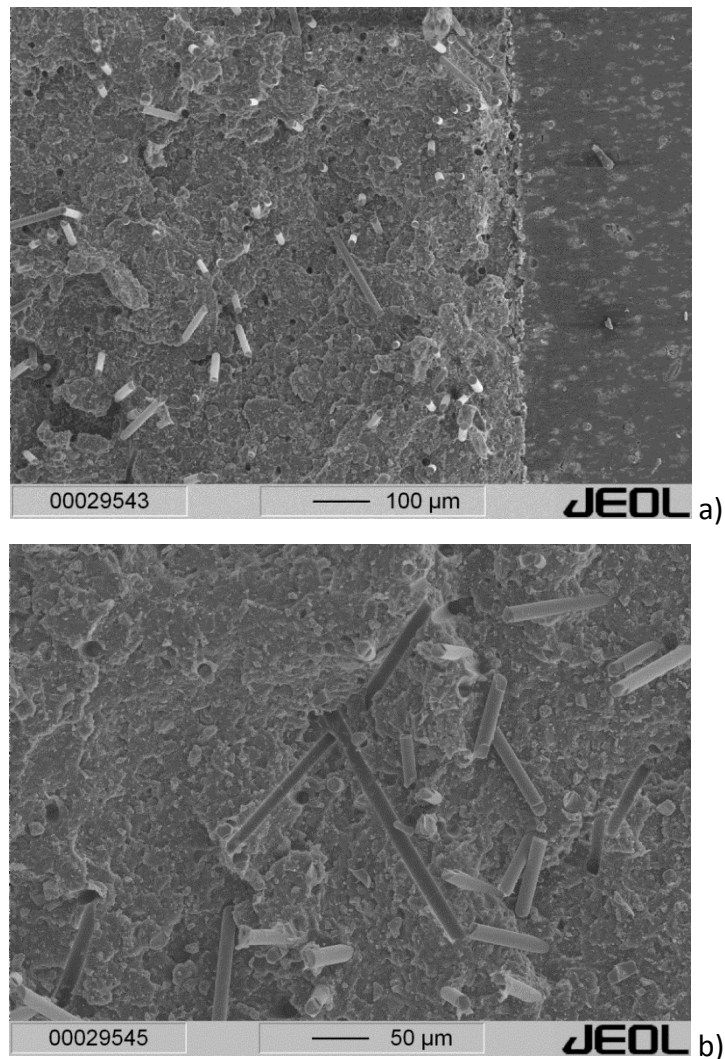


Bild 8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Sprödbbruchfläche eines PP-GF-Verbundes nach 500 Stunden Lagerung in heißem Wasser (95 °C) und anschließender schlagartiger Beanspruchung a) Übersichtsaufnahme mit Rasierklingenkerb, b) Detail mit Verlust der Faser-Matrix-Haftung

4 Zusammenfassung

Die Fraktografie ist ein sehr wichtiges Hilfsmittel in der Schadenanalyse an Kunststoffprodukten. Mit Hilfe von genormten Bruchflächenmerkmalen lassen sich Aussagen zum Ort der Risinitierung und zum Verlauf der Rissausbreitung treffen. Ferner kann z.B. der Einfluss von Temperatur, Beanspruchungsart und -geschwindigkeit oder medialer Einwirkung auf den Kunststoff detektiert werden. Die Fraktografie sollte immer in Verbindung mit anderen Diagnosemethoden als Hilfsmittel zur Schadenaufklärung herangezogen werden. Insbesondere bei der gefüllten und verstärkten Kunststoffen stößt die Fraktografie an ihre Grenzen.

5 Literaturverzeichnis

- [1] Grellmann, W., Bierögel, C., Reincke, K. (Eds.): wiki „Lexikon Kunststoffprüfung und Diagnostik“ Version 3.0 (2013)
- [2] VDI 3822 Blatt 2.1.4: Schadensanalyse – Schäden an thermoplastischen Kunststoffprodukten durch mechanische Beanspruchung (2012)
- [3] Kotter, I.: Die Fraktografie als Werkzeug in der Schadensanalyse, ihre Möglichkeiten und Grenzen. VDI-Technikforum 03FO006007 "Fehler- und Schadensanalyse an Kunststoffprodukten", Aachen, 04.-05. Dezember 2013, Seminarband S. 11.1.–11.19
- [4] Kotter, I., Grellmann, W.: Schadensanalyse an Kunststoffprodukten – Beispiele aus der Praxis. In: Borsutzki, M. und Moginger, G. (Hrsg): Fortschritte in der Werkstoffprüfung für Forschung und Praxis. Tagung Werkstoffprüfung 2012, 06. bis 07. Dezember 2012, Bad Neuenahr, Tagungsband S. 317-322, ISBN 978-3-514-00794-9
- [5] Kotter, I., Grellmann, W.: Schadensanalyse an Kunststoffprodukten – Die VDI-Richtlinie 3822 in der praktischen Anwendung. 23. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren „Technomer 2013“, Chemnitz, 14.-15. November 2013 KP V 8.6 S. 1–6
- [6] Kotter, I.: Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen von EPR-modifizierten Polypropylenwerkstoffen. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Mensch & Buch Verlag Berlin, 2003

(U)HMW-PE - Structural Changes induced by gamma irradiation

K. von der Ehe¹, D. Wolff¹;

¹ BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin (Germany),

1 Introduction

High molecular weight polyethylene (HMW-PE) and ultra high molecular weight polyethylene (UHMW-PE) are high performance materials, which are predestinated for a wide range of applications due to characteristics like high chemical resistance, low wear, and high hydrogen content. In addition to the application of (U)HMW-PE as sports equipment (sliding surface of snowboards, skis) and in mechanical engineering (materials for spur gears and chain guides) these polymers are used in two other and even more demanding areas: as implant material in medical technology (only UHMW-PE) and as a component for neutron shielding purposes in casks for storage and transport of radioactive waste. In these two cases, gamma irradiation and its impact on the molecular structure of polyethylene play an important role. In the first case, irradiation is applied for sterilization purposes and in the second one it exists as a side-effect of inserting the radioactive material in the cask.

Especially concerning their use in the field of medical technology, different types of UHMW-PE have been intensively studied. It is generally accepted that two concurrent and competitive processes, based on initial chain scission and subsequent reactions of C-centered radicals and molecular fragments, occur in PE as a consequence of radiation: radical recombination accounts for crosslinking, together with some disproportionation, formation of low molecular weight fragments, and recrystallization [1]. Furthermore, formation of oxygenated structures in the presence of traces of oxygen is a competitive process to those mentioned above. Gamma irradiation induced chain scission preferentially takes place in the amorphous phase and noncrystalline surface of crystallites and results in shorter polymer chains, fewer entanglements, and consequently, increased molecular mobility [2]. The latter enables folding of polymer segments and thus, crystal growth and increased perfection in the crystal lamellae [1,3].

With regard to the long-term application of (U)HMW-PE as implant or neutron shielding material, respectively, it is necessary to understand the influence of gamma irradiation on the material properties. For this purpose samples were investigated, which were gamma irradiated at Synergy Health Radeberg GmbH (GS) with doses from 50 kGy up to 600 kGy. Afterwards a comparison was made with untreated material. A comparison of the material irradiated at Forschungszentrum Jülich (FZJ) and Helmholtz Zentrum Berlin (HZB) with untreated samples was already discussed in [4,12].

All obtained samples were analyzed with a broad variety of methods. Besides thermo analytical and thermo mechanical methods such as Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic Mechanical Analysis (DMA), methods for structure determination like IR-spectroscopy and determination of the insoluble content were performed.

2 Results and Discussion

Determination of melting temperature (T_m) and degree of crystallinity by DSC

The untreated and irradiated samples of HMW- and UHMW-PE were characterized by DSC by determining the melting temperature T_m and melting enthalpy. An impact of gamma irradiation on these quantities and thus on the degree of crystallinity was found. The degree of crystallinity was determined via integration of the melting peak and relating it to the reference value of the melting enthalpy of 293 J/g [13]. Through irradiation the melting peak is shifted to higher values in the first DSC heating run. Recrystallization and remelting of the sample in a subsequent DSC cooling and heating run led to a shift towards lower values of T_m . This is shown in Figure 1 for the highest dose using the example of UHMW-PE.

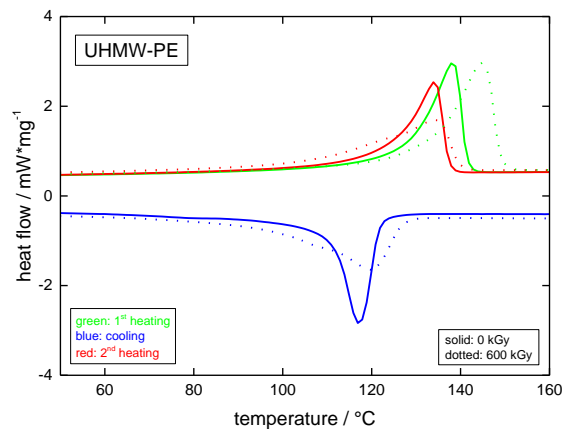


Figure 1: Heating and cooling cycles of untreated and irradiated UHMW-PE samples

The dependency of the melting temperature shift on gamma radiation dose is shown in Figure 2 for UHMW-PE. Likewise the degree of crystallinity shows the same dependency on irradiation (Figure 3). Through gamma irradiation it increased and showed a decrease after subsequent recrystallization and remelting. An explanation for the increase of degree of crystallinity is that the radiation induced chain scission, followed by improved crystallization due to higher molecular mobility of the released new free chain ends, is the predominant effect. The decrease after melting and recrystallization could be explained by a sterical hindrance of crystallization through the existence of crosslinks.

Oral et al. studied the degree of crystallinity in dependence on radiation dose and thermal treatment [5]. They also found an increase of degree of crystallinity through irradiation and a decrease after subsequent melting. Furthermore, T_m increased with increasing radiation dose and decreased with remelting. Stephens et al. analyzed the effect of dose rate on properties of UHMW-PE [6]. They observed an increase of melting temperature induced by irradiation, a crystallinity growth through irradiation and a decrease through subsequent melting.

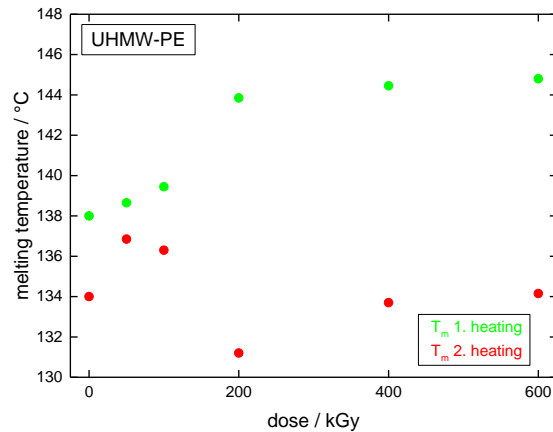


Figure 2: Melting temperature in dependence of gamma irradiation dose for UHMW-PE

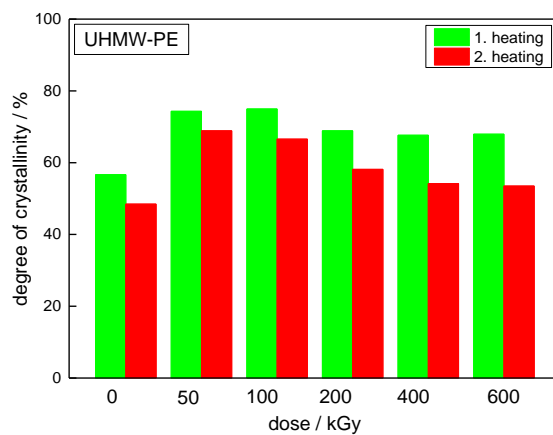


Figure 3: Degree of crystallinity in dependence of gamma irradiation dose for UHMW-PE

Dynamic Mechanical Analysis (DMA)

DMA provides information about mechanical properties of a specimen as a function of time and temperature by subjecting it to a small, usually sinusoidal, oscillating force. Measured parameters are the storage modulus, the loss modulus, and the loss factor. The measurements were performed using a free oscillating torsional pendulum at 1 Hz.

The obtained curves of shear modulus G' for HMW-PE and UHMW-PE are shown in Figures 4 and 5. The principal temperature dependency of G' is similar for the untreated and the irradiated material and for HMW-PE as well as for UHMW-PE. With regard to the degree of crosslinking of the material, the plateau value of G' is of most interest.

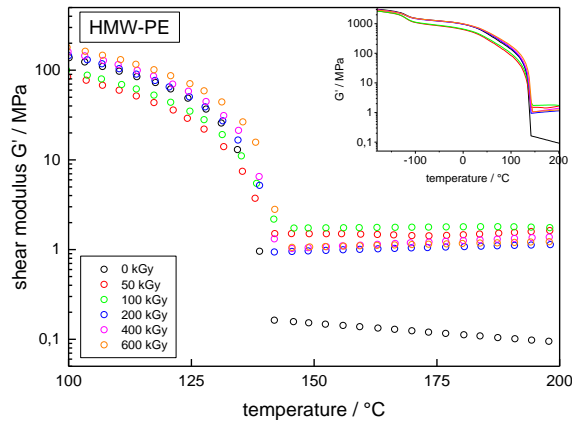


Figure 4: Shear modulus G' of HMW-PE in dependence of gamma irradiation dose

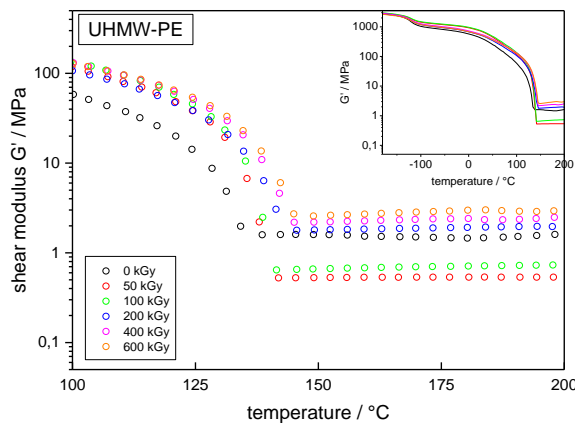


Figure 5: Shear modulus G' of UHMW-PE in dependence of gamma irradiation dose

In comparison to all irradiated samples, the untreated HMW-PE shows lower plateau values for G' . Hence it can be concluded that irradiation led to more mechanically effective crosslinks of the material. However it is not possible to identify if and how G' is dependent on the irradiation dose. Having a closer look at the slope of the plateau value with increasing temperature it can be clearly seen that the plateau value show a slight increase with increasing temperature in case of the irradiated samples. This provides an indication of chemical crosslinks, whereas the decrease of plateau value with increasing temperature for untreated sample could be understood as an indication for predominantly physical crosslinks (e.g., entanglements).

In case of UHMW-PE the relation of the plateau values is a similar one. Compared to the untreated sample the samples irradiated with a dose of 50 kGy respectively 100 kGy show lower plateau values of G' . It is assumed that low irradiation doses lead preferential to chain scission and consequently to a small number of mechanically effective crosslinks. This results in a lower plateau value of G' . From an irradiation dose of 200 kGy on and higher, the G'

plateau value is higher compared to the untreated material. This is an indication for more mechanically effective crosslinks due to irradiation. In addition the value increased with temperature (chemical crosslinks).

FT-IR Spectroscopy

Another possibility to determine the existence of crosslinks and insertion of oxygen in the structure of polyethylene is the use of FT-IR spectroscopy. IR spectra of all samples were measured in transmission mode; the samples were 100 μm thick.

For the determination of structural differences induced by irradiation, special attention is paid to the absorption bands at 965 and 1700 cm^{-1} . The former band shows the absorbance of C=C bonds (trans-vinylene, $-\text{CH}=\text{CH}-$) and might be correlated to crosslinking. The latter represents the absorbance of C=O bonds in aldehydes, ketones and carboxyls and is a sign for the oxidation of the sample. The absorption at 2922 cm^{-1} was used as reference absorption peak corresponding to methyl group stretching [8].

The obtained spectra of the analyzed untreated and irradiated samples of HMW- and UHMW-PE are shown in Figures 6 and 7. In principle all spectra of HMW-PE and also of UHMW-PE show close similarity independent of irradiation dose. The obtained spectra of the untreated (U)HMW-PE samples show neither an absorption band in the region of 965 cm^{-1} nor in the region of 1700 cm^{-1} . For HMW-PE an irradiation dose of 50 kGy leads to formation of an absorption band at 1700 cm^{-1} which intensity increases with increasing irradiation dose. An absorption band appears at a wavenumber of 965 cm^{-1} for an irradiation dose of 200 kGy and higher. The intensity of this band increases with further dose increase to values of 400 and 600 kGy. Based on the existence of the absorption band at 965 cm^{-1} it is assumed that according to IR hydrogen release and crosslinking of the sample take place for irradiation doses of 200 kGy and higher. The existence of the absorption band at 1700 cm^{-1} is an indication of sample oxidation. This oxidation is detectable for an irradiation dose of 50 kGy and higher. The obtained spectra of UHMW-PE show a similar picture. An irradiation of 200 kGy leads to a formation of an absorption band at 1700 cm^{-1} as well as an absorption band at 965 cm^{-1} . Both absorption bands get more intense with increasing irradiation dose. Consequently it is possible to detect crosslinking – and hydrogen release – as well as oxidation of the sample with IR for irradiation doses of 200 kGy and higher.

There are several publications, including Slouf et al., describing the same changes in FT-IR spectra after irradiation (gamma, e-beam) of polymers [7]. In most cases, the changes in the absorption bands were determined in dependence of the irradiation dose, and it was found that increasing the dose induced a higher intensity of the absorption bands of carbonyl and trans-vinylene groups.

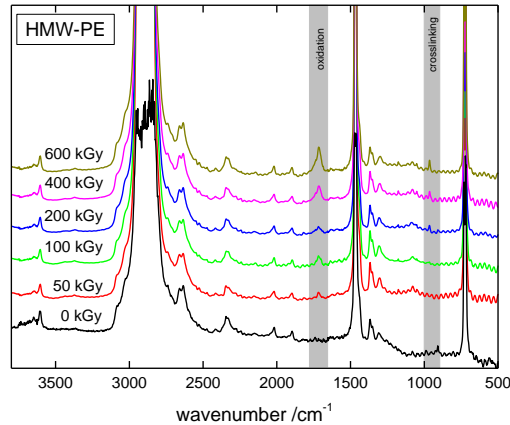


Figure 6: FT-IR spectra of HMW-PE in dependence of the irradiation dose

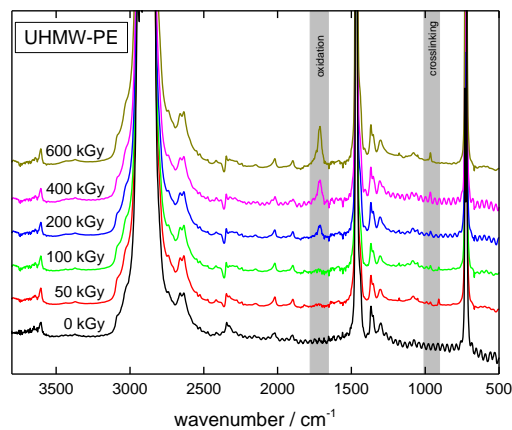


Figure 7: FT-IR spectra of UHMW-PE in dependence of the irradiation dose

Degree of crosslinking

In addition, the degree of crosslinking of the irradiated samples in comparison with the untreated ones was determined according to DIN 16892 [9], where the amount of insoluble sample content is assigned as degree of crosslinking. For the definition of the insoluble part, the sample was extracted by exposure to refluxing boiling xylene. The weight was determined before and after this treatment.

As a result an increase of crosslinks with increasing the gamma irradiation dose was determined for both HMW-PE (Figure 8) and UHMW-PE (Figure 9). In case of UHMW-PE the insoluble content of about 30 % for the untreated material is due to the entanglements of the extreme long polymer chains. These findings support the results of the FT-IR spectroscopy.

Oral et al. supported our findings with their results, although they used a different method [10]. Elzubair et al. analyzed the correlation between irradiation and its influence on the gel

fraction [11]. They also found that increasing the irradiation dose led to an increase of the gel fraction and a decrease of the swelling ratio.

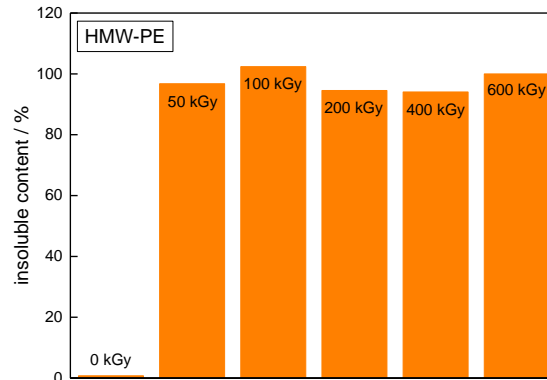


Figure 8: Insoluble content of HMW-PE in dependence of irradiation dose

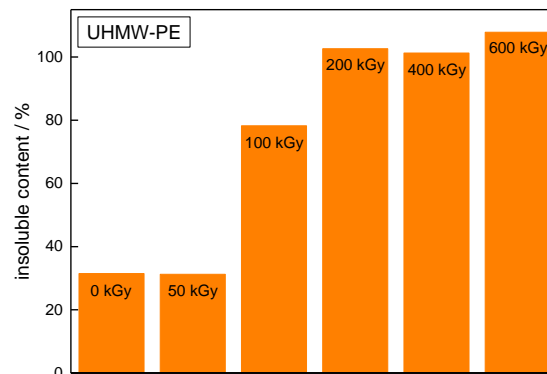


Figure 9: Insoluble content of UHMW-PE in dependence of irradiation dose

3 Conclusions

With the applied methods it is possible to detect structural changes of (U)HMW-PE induced by gamma irradiation. The gamma irradiation led to an increase of the degree of crystallinity and of the plateau value of shear modulus G' . The irradiation induced an oxidation and crosslinking of the samples and an increase of the insoluble content.

Acknowledgments

Special thanks to Thomas Rybak, Petra Fengler and Tina Garchow for performing the DSC-, DMA-measurements, and insoluble contents tests.

References

- [1] Zhao, Y, Luo, Y, Jiang, B.: Effect of Irradiation on Crystallinity and Mechanical Properties of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science* 50 (1993) 1797-1801
- [2] Fisher, W. K., Corelli, J. C.: Effect of Ionizing Radiation on the Chemical Composition, Crystalline Content and Structure, and Flow Properties of Polytetrafluoroethylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 19 (1981) 2465-2493
- [3] Bhateja, S. K., Andrews, E. H., Young, R. J.: Radiation-Induced Crystallinity Changes in Linear Polyethylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 21(1983) 523-536
- [4] Wolff, D., von der Ehe, K., Jaunich, M., Böhning, M., Goering, H.: (U)HMWPE as Neutron Shielding Materials: Impact of Gamma Radiation on Structure and Properties. *Effects of Radiation on Nuclear Materials: 25th Volume STP 1547, ASTM* (2012) 211-227
- [5] Oral, E., Godleski Beckos, C., Muratoglu, O. K.: Free Radical elimination in irradiated UHMWPE through crystal mobility in phase transition to the hexagonal phase. *Polymer* 1 (2008) 1-7
- [6] Stephens, C. P., Benson, R. S., Martinez-Pardo, M. E., Barker, E. D., Walker, J. B., Stephens, T. P.: The effect of dose rate on the crystalline lamellar thickness distribution in gamma-radiation of UHMWPE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 236 (2005) 540-545
- [7] Slouf, M., Synkova, H., Baldrian, J., Marek, A., Kovarova, J., Schmidt, P., Dorschner, H., Stephan, M., Gohs, U.: Structural Changes of UHMWPE after e-Beam Irradiation and Thermal Treatment. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 85B (2008) 240-251
- [8] Spiegelberg, Cambridge Polymer Group, Inc.: Analytical Techniques for Assessing the Effects of Radiation on UHMWPE (CPGAN # 008)
- [9] DIN 16892 (2000): Rohre aus vernetztem Polyethylen hoher Dichte (Pe-X) – Allgemeine Güteanforderungen, Prüfung
- [10] Oral, E., Godleski Beckos, C., Malhi, A. S., Muratoglu, O. K.: The effects of high dose irradiation on the cross-linking of vitamin E-blended ultrahigh molecular weight polyethylene. *Biomaterials* 29 (2008) 3557-3560
- [11] Elzubair, A., Suarez, J. C. M., Bonelli, C. M. C., Mano, E. B.: Gel fraction measurements in gamma-irradiated ultra high molecular weight polyethylene. *Polymer Testing* 22 (2003) 647-649
- [12] Wolff, D., von der Ehe, K., Jaunich, M., Böhning, M.: Performance of Neutron Radiation Shielding Material (U)HMW-PE Influenced by Gamma Radiation. *Proceedings of the PSAM11 & ESREL 2012 Conference, Helsinki, Finland, June 25-29 (2012)*
- [13] Ehrenstein, G. W., Riedel, G., Trawiel, P.: *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*. Carl Hanser Verlag, München, (1998)

Shear-induced effects on the crystalline microstructure of Nylon 6,6

A. Rhoades¹, J. Williams¹; D. Rhoades²

¹ Penn State Erie - The Behrend College, Erie (United States),

² Rhoades Innovation LLC, Erie (United States)

1 Abstract

In this work, we develop a method to evaluate the first-heat melting endotherm of samples extracted from strategic sampling depths between the skin and the core of molded nylon 66 using Flash DSC. The first-heat data is correlated with predicted shear rates seen during molding, as determined by flow-simulation analysis. Samples of nylon 66 crystallized after exposure to constant shear rates of 25 1/sec and 200 1/sec were prepared using a capillary rheometer and showed significantly higher melting temperatures, greater than the melting temperature observed in the high-shear region of the molded samples.

2 Introduction

It is readily acknowledged that the exposure of a polymer melt to shear prior to crystallization will result in crystalline structures significantly different than those developed from the quiescent melt.[1] Crystallization under shear deformation has been shown to enhance crystallization rate, sometimes increase nucleation rate, and will often result in the formation of thread-like nuclei that grow into shish-kebab structures. These flow-induced superstructures are comprised of thread-like cores (shish) with areas of lamellar crystals (kebabs) appearing along the shish. Thermodynamically, the molecules will align in the melt under the influence of the mechanical force of shear. The degree of orientation is proportional to the magnitude of the shear and to the relaxation time of the polymer. Orientation results in an increase of free energy in the melt, which ultimately results in a higher melt temperature for crystals formed under these conditions.[2]

For nylon 66 (polyhexamethylene adipamide), spherulites will develop if the melt is cooled in the absence of shear. After or during the influence of shear, shish kebab growth can develop from the melt. These shish-kebab structures have been observed via polarized light microscopy, studied with differential scanning calorimetry and small angle light scattering, as well as several other techniques[3]

Typical injection molding processes induce shear rates of up to 10000 1/sec in a polymer melt as it flows under pressure through a relatively “cool” steel mold. Against the steel mold, the polymer experiences cooling at rates as high as 1000 °C/s. The combined effects of thermal and shear gradients through the thickness of the flow channel results in differing crystalline and amorphous morphologies from the skin (edge) to the core (center) of the molded part. Polymer engineers are well acquainted with mechanical property differences that can be induced through changes in processing temperatures, pressures, and velocities – all parameters

which ultimately change the microstructure through the cross-section of the polymer piece. Gradient microstructures induced by injection molding have been studied for various polymer materials. Yalcin and Cakmak examined molded nylon 6 using WAXS and microscopy, and well as Zhu *et al*, developed 2D SAXS image patterns at different distances from the wall surface to the mid-surface, through the sample thickness of isotactic polypropylene.[4,5]

Thermal properties of semi-crystalline polymers are directly related to the developed crystalline / amorphous microstructure. In recent years, rapid heating and cooling calorimetry techniques (Flash DSC) have been employed to accurately characterize the quiescent heating, cooling, and crystallization of polymers at rates fast enough to observe the crystallization kinetics and also relevant to polymer processing [6,7,8].

However, little has been done using these rapid calorimetry techniques to quantify the effects of shear on the crystallization process and the ultimate thermal properties of the resulting microstructure. In this work, we have developed a method to evaluate the first-heat melting endotherm of samples extracted from strategic sampling depths between the skin and the core of molded nylon 66. The first-heat data is correlated with predicted shear rates seen during molding, as determined by flow-simulation analysis.

2 Materials

Nylon 66 (Zytel 101) was obtained from Dupont. The material was obtained in pellet form, and was dried at 125°C for five hours before molding.

3 Experimental

3.1 Injection molding of tensile test bars

A two-cavity tensile bar mold designed to produce parts of 4mm thickness was used for molding nylon 66. The tensile bar mold has a full-part width gate, which results in a linear flow front and eliminates radial flow effects. The molding machine used for sample production was a Sodick Plustech equipped with a V-LINE two-stage plunger system. Prior to molding, the nylon was dried at 82°C. Extreme settings were chosen to amplify shear effects in the process,

including a relatively „cold“ mold, a „short“ cooling time and a „very slow“ injection speed. The settings used for molding were as follows:

Table 1: Injection molding parameters

Parameter	Setting
Injection Speed	8 cm ³ /sec
Barrel Zone Temperatures	250° C → 290° C
Mold Temperature	21° C
Cooling	2 seconds

3.2 Preparation of controlled-shear samples

A capillary rheometer (CEAST SR20 Rheosmart) was used to prepare samples of a known shear history. Shear rates were set, and the material was extruded from a 1mm x 30mm die assembled within the capillary rheometer. In an attempt to freeze-in the shear induced morphology the extrudate was immediately captured in liquid nitrogen to quench the oriented melt after the process reached constant pressure.

3.3 Evaluation of as-molded and as-quenched microstructure via DSC

Using a microtome equipped with a tungsten carbide blade, samples of 30 micron thickness were extracted from the cross section of the molded tensile bar. This cross section was then sectioned into 0.3mm x 0.3mm segments from the external skin to the core of the tensile bar, for a total of ten sample strips to be analyzed via Flash DSC. Similarly, cross sections of the quenched extrudate prepared via the capillary rheometer were prepared using a razor blade. A Flash DSC1 (Mettler Toledo) was used to observe the first-heat behavior of the samples.

3.4 Evaluation of as-molded and as-quenched microstructure via Flash DSC

Using a microtome equipped with a tungsten carbide blade, samples of 30 micron thickness were extracted from the cross section of the molded tensile bar. This cross section was then sectioned into 0.3mm x 0.3mm segments from the external skin to the core of the tensile bar, for a total of ten sample strips to be analyzed via Flash DSC. Similarly, cross sections of

the quenched extrudate prepared via the capillary rheometer were prepared using a razor blade.

A Flash DSC1 (Mettler Toledo) was used to observe the first-heat behavior of the samples. Heating studies were carried out on samples of the same size and material to establish an appropriate first-heating rate that would prohibit rearrangement upon heating. A first-heat rate of 1000 K/s was determined to be appropriate. A layer of silicone oil was used on the FDSC chip for all first-heat studies to facilitate good thermal contact between the sample and the FDSC chip.

3.5 Flow simulation

Autodesk Moldflow Synergy 2014 was used to create a 3D mesh of the tensile bar part, runner, and sprue geometry. The 3D mesh was designed to create 20 elements through the thickness of the part, each of which correlate with the 0.3mm x 0.3mm strips analyzed via experimental techniques. A cooling mold-mesh was modeled, and cool FEM analysis was run as transient (in-cycle) with the fill and pack phase analyses.

4 Results and Discussion

4.1 Prediction of shear rate distribution through the thickness of a molded part

To ascertain the accuracy of current shear rate prediction models used in predictive flow simulation, Moldflow analysis was completed using process inputs that accurately reflect the process used during laboratory molding. The results were then used to identify extractions that would then be analyzed via Flash DSC, based on the estimated shear history of ten discrete shear laminates from the skin to the center of the part. As shown in Figure 1, the shear rate distribution through the cross section of the molded part reaches a maximum at 0.75mm into the part thickness. Minimum shear rates are predicted in the center of the

part. This is consistent with known “fountain flow” behavior of a polymer melt under pressure.

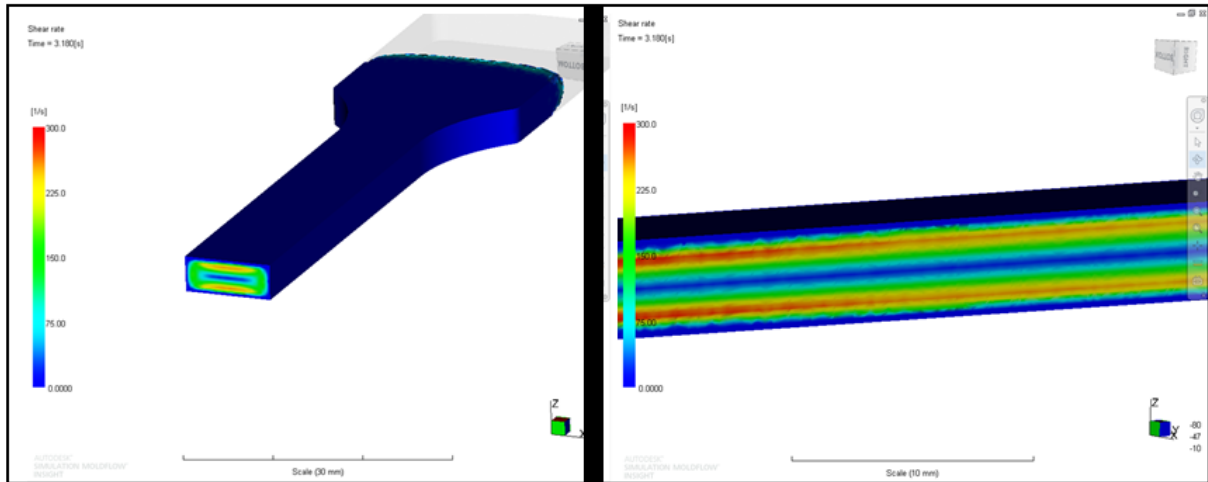


Figure 1: Distribution of shear throughout the cross section of a tensile bar molded at the injection rate of 8cc/sec. Maximum rates are 250 1/sec, while minimum rates approach zero.

From the flow analysis, quantitative shear rate values can be estimated for each node through the thickness of the part. For the above analysis, Table 2 details the following shear rates are predicted for the stated depth into the part thickness.

Table 2: Shear rate prediction at a given part depth

Depth below surface (mm)	Predicted Shear rate (1/sec)
0.2	0
0.4	120
0.6	205
0.8	250
1.0	240
1.2	200
1.4	150
1.6	100
1.8	50
2.0	25

4.2 Melting behavior of sectioned tensile bar samples

To evaluate the thermal properties of the polymer that solidified after being subject to the shear rates predicted in Table 2, the molded tensile bar was sectioned and evaluated via first-heat analysis in Flash DSC. Results for the first heats analysis of the first three samples,

taken from the outer skin and then at depths of 0.4 and 0.6 mm towards the center, are shown in Figure 2.

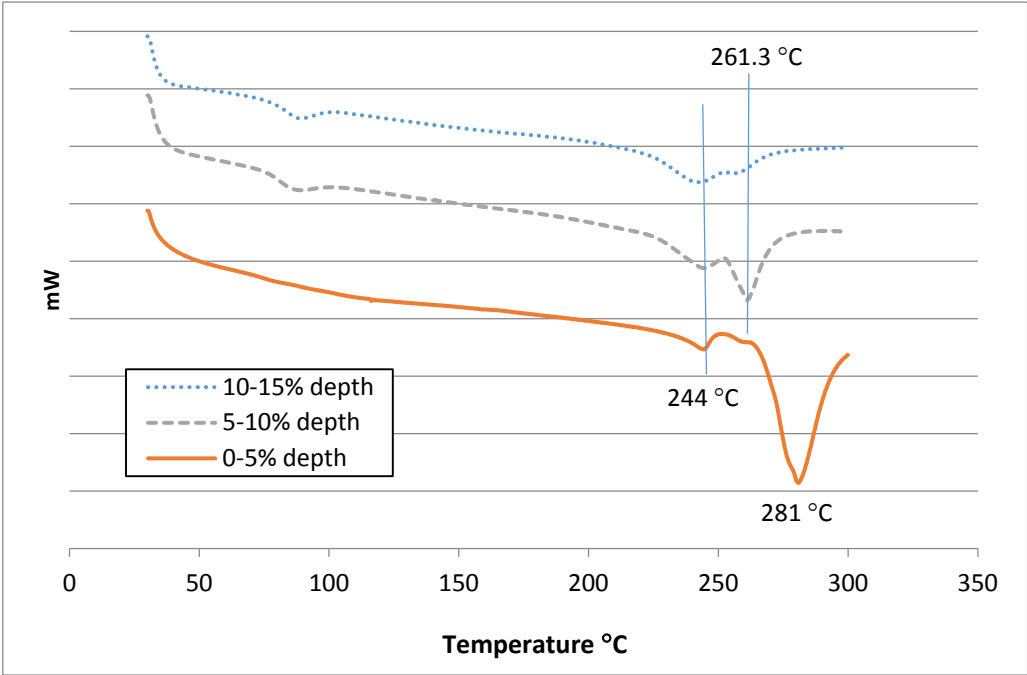


Figure 2: First heats of molded tensile bar skin (first 30 micron or 0-5% depth thickness), 0.4-0.6mm depth (5-10%), and 0.6-0.8mm (10-15%) depth.

Examination of the first heat data for the first three depths analyzed reveals different melting behaviors for each layer. For each sample depth, a melting peak is identified at 245°C. Considering the 0-5% depth data, this 244°C melting peak contains a minor portion of the crystalline fraction, as evidenced by the much larger melting peak at 285°C. This 280°C melting peak is not present in the sample taken at 0.4mm depth. A summary of the identified melting peaks and is shown in Table 3. It is also noteworthy that the sample taken from the first 0.25 mm thickness does not display a discernable Tg, while the other layers display a Tg in the range of 90°C.

Table 2. First heat melting data for the first three laminates of PA66 tensile bar.

Depth below surface (mm)	Predicted Shear rate (1/sec)	First melting peak detected via FDSC (°C)	Max melting peak detected via FDSC (°C)
0.2	0	262	282
0.4	120	262	262
0.6	205	262	260

Considering the accepted theory with regard to shear-induced crystallization, there seems to be a discrepancy between the reported shear rate as predicted by the flow simulation software and the maximum melt temperature observed via FDSC for the sample take from the

surface laminate of the injection molded tensile bar. Observation of the microstructure visible by polarized light microscopy shows a clear „skin“ layer.



Figure 3. Polarized light microscopy image of injection molded cross section, before sectioning samples for FDSC.

The sample for FDSC was taken such that it included a portion of the skin layer, but also contained the adjacent crystalline layer. Upon close observation of the flow simulation model in Figure 1, it can be seen that no meaningful shear is predicted to occur in the outer 0-5% of thickness (Table 2).

4.2 Melting behavior of constant shear samples

When considering an injection molded specimen, the effects of both shear and differential cooling rate must be considered before any conclusions about crystalline kinetics can be postulated.[9] For this discussion, we focus only on the effects of short-term shearing on crystallization. To decouple the shear and cooling rate effects samples were prepared using a capillary rheometer to induce a constant shear rate through a 1mm die, and then quenched immediately after exiting the die in liquid nitrogen. The process was designed to mimic as closely as possible the fast cooling rates seen near the edge of an injection molded specimen (~1000 K/s).

First-heat analysis of samples prepared at 25 1/s and 200 1/s are detailed in Figure 4.

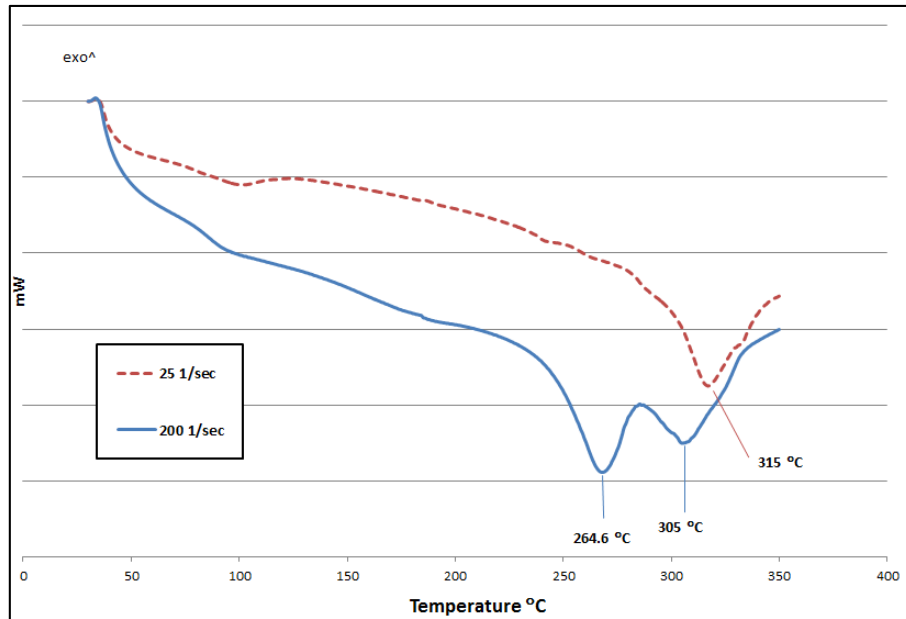


Figure 4. First heat analysis of samples prepared by quenching extrudate from capillary rheometer at target shear rates of 25 $1/s$ (dotted line) and 200 $1/s$ (solid line) approximately one second after the melt exited the die.

Interestingly, the sample prepared in the capillary rheometer at 200 $1/sec$ shows a melting peak at 305°C, which is melting temperature range of the skin (0-5% depth) sample analyzed via FDSC. Flow simulation analysis predicts shear rates between 200-300 $1/s$ in this depth range as well. Samples prepared with a constant shear rate, thin cross section (1mm) and rapid quenching also display melting temperatures above 300°C. These values are above the equilibrium melting temperatures frequently reported for nylon 66 (280°C).[10] This may be indicative of shish-kebab type structures induced during the shearing process.

5 Conclusion

The melting behavior of discreet laminates within a molded nylon 66 tensile bar have been determined by Flash DSC and considered in light of predictive shear rates as calculated using Autodesk Moldflow simulation software. Thermal analysis indicates shear-induced crystallinity in the outer 5% (skin and sub-skin region), as evidenced by a strong melting peak near 281°C. Moving towards the core, multiple melting peaks are observed through the first fifteen percent of the thickness, but the maximum melting is in the range of the spherulitic microstructure melting point at 261°C.

Samples prepared with a constant shear rate, thin cross section (1mm) and rapid quenching also display melting temperatures above 300°C. These values are above the equilibrium melting temperatures frequently reported for nylon 66. Quantifying the effects of shear rate on the crystalline melting behavior of semicrystalline polymers could greatly improve predictive modeling methods, which could have a significant impact on polymer engineering practices and understanding in the future.

Acknowledgments

The authors wish to thank John Beaumont and Beaumont Technologies for assistance with injection molding. For helpful discussions, we thank Michael Zemo of Mettler Toledo, and Dr. Rene Androsch of Martin-Luther-University Halle-Wittenberg. We are also very grateful for financial support from General Motors Company, and Mr. Dave Okonski of GM for his interest and support.

Literature

- [1] Shuichi, K., Sakurai, T., Nozue, Y., Kasahara, T., Yamaguchi, N., Karino, T., Shibayama, M., Kornfield, J. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization. *Science* 316 (2007) 1014-1015.
- [2] Gedde, U. *Polymer Physics*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1999).
- [3] Somani, R., Yang, L., Zhu, L., Hsiao, B. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts. *Polymer* 46 (2005) 8587-8623.
- [4] Yalcin, B., Cakmak, M. Superstructure hierarchy developed in coupled high shear/high thermal gradient conditions of injection molding in nylon 6 nanocomposites. *Polymer* 45 (2004) 2691-2710.
- [5] Zhu, P., Phillips, A., Edward, G., Zheng, R. Flow distribution in shear-induced crystallization of melt polymer: A prediction from morphological distribution of solid polymer. *Polymer* 53 (2012) 2274-2282.
- [6] Mileva, D., Kolesov, I., Androsch, R. Morphology of cold-crystallized polyamide 6. *Colloid and Polymer Science* 290 (2012) 971-978.
- [7] Mileva, D., Monami, A., Cavallo, D., Alfonso, G., Portale, G., Androsch, R. Crystallization of a polyamide 6/montmorillonite nanocomposite at rapid cooling. *Macromolecular Materials and Engineering* 298 (2013) 938-943.
- [8] Koesov, I., Mileva, D., Androsch, R., Schick, C. Structure formation of polyamide 6 from the glassy state by fast scanning chip calorimetry. *Polymer* 52 (2011) 5156-5165.
- [9] Kennedy, P., Zheng, R. *Flow Analysis of Injection Molds* (2nd Edition). Hanser Publications, Cincinnati (2013).
- [10] Wunderlich, B. *Macromolecular Physics: 3. Crystal Melting*. Academic Press, New York and London (1980).

Vortragsprogramm (Mittwoch, 25 Juni 2014; HS 8)

- 13.30 Uhr Schick, C./Zhuravlev, E./Wurm, A./Androsch, R.
Nucleation efficiency of carbon nanotubes – Insights from fast scanning calorimetry
- 13.50 Uhr Hempel, E./Schawe, J.
Influence of processing conditions on polymer crystallization measured by fast scanning DSC
- 14.10 Uhr Mileva, D./Gahleitner, M./Doshev, P./Androsch, R.
Effect of different nucleation on structure formation in isotactic polypropylene at rapid cooling
- 15.00 Uhr Labuschagne, J.
Morphology, properties and structure of LDH composites
- 15.20 Uhr Jůza, J./Fortelný, I.
Determination on flow-induced coalescence efficiency of matrix elasticity on the rotation of droplet pairs
- 15.40 Uhr Langela, M.
Entwicklung verschleißfester PTFE-Werkstoffe
- 16.30 Uhr Heilmann, A.
Niederdruck- und Atmosphärendruck-Plasmabehandlung von Polymerwerkstoffen
- 16.50 Uhr Richter, S./Kiesow, A./Heilmann, A.
Plasmabehandlung zur Verbesserung der Haftung von Beschichtungen auf Polymerfolien
- 17.10 Uhr Archodoulaki, V.-M.
PE-UHMW für Hüftprothesen: Einfluss der in-vivo Dauer auf das Eigenschaftsprofil
- 17.30 Uhr Gottschling, D./Mehle, K./Rudolph, M./Schwan, S./Heilmann, A./Knoll, W.-D.
Entwicklung einer neuartigen Rekonstruktionsplatte aus Kunststoff für Humunterkiefer: Modell und Experiment

Effect of Different Nucleation on Structure Formation in Isotactic Polypropylene at Rapid Cooling

D. Mileva¹, M. Gahleitner¹, P. Doshev¹, R. Androsch²;

¹ Borealis Polyolefine GmbH, St Peter Straße 25, 4021 Linz, Austria

² Martin Luther University Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Germany

Isotactic polypropylene (iPP) shows rapid industrial growth since its introduction to the market. A wide range of iPP materials with various molecular characteristics have been developed for numerous and versatile applications. Each application field is connected with specific processing parameters which influence the final material properties. Figure 1a shows some processing technologies with their characteristic cooling rates. Each technique offers a range of cooling rates which can be controlled by variation of parameters like mould/film thickness, melt temperature, mould or chill roll (cooling) temperature, etc.

The cooling rate at which the quiescent melt is solidified is a crucial technological parameter which controls the final crystal structure, morphology, and eventually material properties like stiffness and transparency. Figure 2b presents the change of modulus of elasticity as a function of the final cooling temperature of a 50 µm thick cast film of an iPP homopolymer. Decreasing the chill roll temperature, *i.e.* the final temperature of solidification, results in an increase of the supercooling of the material. The higher the supercooling ($T_m - T_c$), the faster the crystallization rate which results in formation of thinner and less perfect crystals.

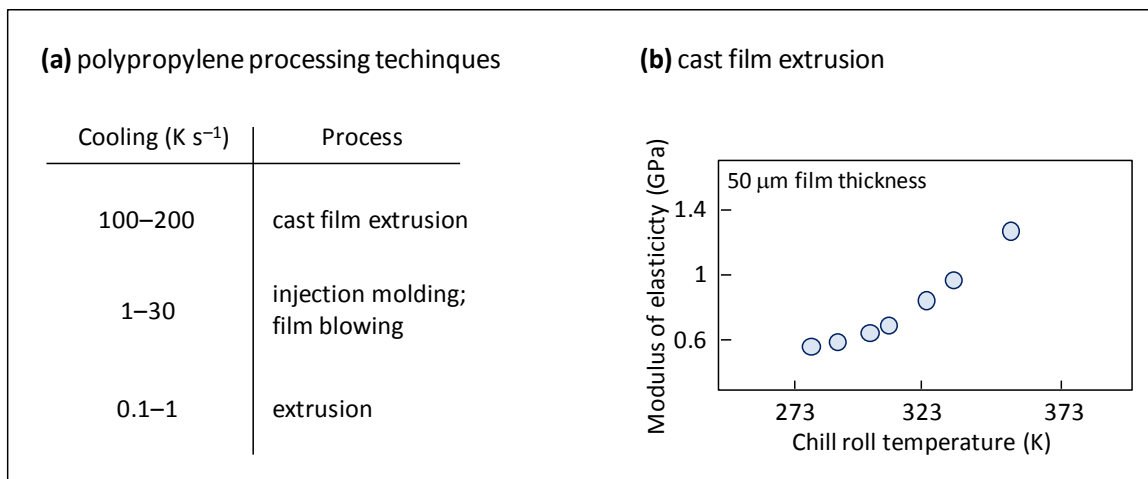


Figure 1: Processing technologies used for iPP (a); modulus of elasticity as a function of chill roll temperature of iPP cast films (b) [1].

Conditions of melt-crystallization and presence of chain defects in macromolecules control the evolution of the crystal phase in iPP. In absence of special nucleating agents, quenching at rates higher than $160 K s^{-1}$ suppresses the crystallization of monoclinic phase and allows formation of mesophase [2,3], which remains on cooling at rates up to $300 K s^{-1}$ [4]. Melt-crystallization at rates higher than $1000 K s^{-1}$ yields completely amorphous iPP, as long as the

temperature is kept below the glass transition temperature of the mobile amorphous phase [2,4].

Besides the different cooling rates, the crystallization behaviour can be controlled by various nucleating agents [5]. The present work summarizes a study about the crystallization behavior and structure formation of isotactic polypropylenes influenced by different nucleating agents analyzed in a wide range of cooling rates. Fast scanning chip calorimetry (FSC) was employed to study the kinetics of structure formation in the range of cooling rates from 10^{-1} to 10^3 K s⁻¹. The efficiency of a sorbitol based clarifier and poly(vinylcyclohexane) (PVCH) was studied in iPP [6]. The aim of the study was to identify the critical rates of cooling for suppression of crystallization and structure formation in nucleated iPP.

References

- [1] D. Malpass, E. Band. Introduction to industrial polypropylene. Properties, catalysts, processes. J. Wiley & Sons, Scrivener Publishing (2012).
- [2] S. Piccarolo, Morphological changes in isotactic polypropylenes as a function of cooling rate, J. Macromol. Sci. Phys. B31, 501–511 (1992).
- [3] Q. Zia, R. Androsch, H.-J. Radusch, S. Piccarolo, Morphology, reorganization and stability of mesomorphic nanocrystals in isotactic polypropylene, Polymer 47, 8163–8172 (2006).
- [4] F. De Santis, S. Adamovsky, G. Titomanlio, C. Schick, Scanning nanocalorimetry at high cooling rate of isotactic polypropylene, Macromolecules 39, 2562–2567 (2006).
- [5] M. Gahleitner, C. Grein, S. Kheirandish, J. Wolfschwenger. Nucleation of polypropylene homo- and copolymers. International Polymer Processing 26, 1–19 (2011).
- [6] A. Menyárd, M. Gahleitner, J. Varga, K. Bernreitner, P. Jääskeläinen, H. Øysæd & B. Pukánszky, The influence of nucleus density on optical properties in nucleated isotactic polypropylene, Eur.Polym.J. 45, 3138-48(2009)

Determination of flow-induced coalescence efficiency and effect of matrix elasticity on the rotation of droplet pairs

J. Jůza, I. Fortelný;

Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Heyrovského nám 2, 162 06 Praha 6, Czech Republic

1 Introduction

Coalescence is one of processes that take place during mixing and processing of immiscible polymer blends. To predict and control the phase structure evolution during mixing and processing of immiscible polymer blends, reliable coalescence modelling is important. This communications deals with such coalescence, where the driving force is a gradient of flow velocities of matrix – flow induced coalescence.

2 Theory

The influence of matrix resistance is expressed using the probability, P_c , that the droplet collision will be followed by their fusion [1,2]; this quantity is also called collision efficiency by other authors [3]. The basic step of this probability determination is a calculation of droplet pair trajectories from the range of possible start positions. Calculations have been performed by the method of switching between the equations for drainage of the matrix trapped between spherical or highly flattened droplets. The matrix viscoelasticity is involved by replacing of the coalescence driving force F with $F + \tau_m dF/dt$, where τ_m is relaxation time of the matrix, in relating equations for systems with a Newtonian matrix [4]. The equation for droplets approaching becomes then

$$-\left(\frac{dh}{dt}\right)_{sp} = \frac{2h(F + \tau_m dF/dt)}{3\pi\eta_m R^2 g(m)} \quad (1)$$

for spherical droplets, where

$$g(m) = \frac{1 + 0.402m}{1 + 1.711m + 0.461m^2} \quad (2)$$

with

$$m = \frac{\eta_m}{\eta_d} \left(\frac{R}{2h}\right)^{1/2} \quad (3)$$

where h is distance between droplet surfaces, t time, R an equivalent droplet radius, η_m matrix viscosity, η_d droplets viscosity. The highly-flattened-droplets trajectory is expressed analogically using more complicated expression published in ref. [4]. The driving force (component of the force in radial direction) for extensional flow can be expressed as

$$F + \tau_m \frac{dF}{dt} = K\pi\eta_m \dot{\epsilon} R^2 [Q_e(\theta) + \tau_m \dot{\epsilon} S_e(\theta)] \quad (4)$$

where K is a parameter dependent on viscosities ratio and droplet sizes ratio, $\dot{\epsilon}$ is rate of extension, θ is angle between extension direction and connecting line of the droplets. Auxiliary functions Q and S are chosen as

$$Q_e(\theta) = 1 - 3(\cos \theta)^2 \quad (5)$$

$$S_e(\theta) = -\frac{9}{2}(1 - \beta)(\sin(2\theta))^2 \quad (6)$$

The second decisive motion of droplets is their rotation about their common centre of inertia. Its velocity is expressed using the tangential component of the force. While in past we [4] as well as other authors using similar models [5] supposed Newtonian rotation, the effect of the matrix elasticity on the rate of rotation of colliding droplets has been studied in our recent paper [6]. For an extensional flow, the rotation was described by an equation

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{3\dot{\epsilon}(1 - \beta)\sin(2\theta)}{2(1 + 3\tau_m\dot{\epsilon}(1 - \beta)\cos 2\theta)} \quad (7)$$

where β is a function of the ratio of the distance between droplets centres to the droplet radius, however we have used it as a constant $\beta=0.075$ or $\beta=0$ in our numerical calculations. With $\tau_m=0$, the equation gives that used previously for rotation in Newtonian systems. The time dependence of all coordinates is transformed into the dependence of the distance between droplets surfaces on the angle. The validity condition of this simplification is that the angular velocity is monotonic.

The equation for spherical droplets pairs has become

$$\left(\frac{dh}{d\theta}\right)_{sp} = \frac{2K}{3} \frac{h}{g(m)} \frac{[1 + 3\tau_m\dot{\epsilon}(1 - \beta)\cos(2\theta)]Q_e(\theta) + \tau_m\dot{\epsilon}S_e(\theta)}{1.5(1 - \beta)\sin(2\theta)} \quad (8)$$

and that for the pair of highly flattened droplets using procedure described recently [7]

$$\left(\frac{dh}{d\theta}\right)_F = \frac{8h^3}{3KCa_e^2R^2} \frac{[1 + 3\tau_m\dot{\epsilon}(1 - \beta)\cos(2\theta)]^2 \{1 + 3p^{-1}H_e(\tau_m\dot{\epsilon}, \theta)\}}{1.5(1 - \beta)\sin(2\theta)\{Q_e(\theta)[1 + 3\tau_m\dot{\epsilon}(1 - \beta)\cos(2\theta)] + \tau_m\dot{\epsilon}S_e(\theta)\}} \quad (9)$$

where

$$H_e(\tau_m\dot{\epsilon}, \theta) = a \left[1 - \exp \left\{ -\frac{p}{3a} \frac{KCa_eR^2}{4h^2} \left[Q_e(\theta) + \frac{\tau_m\dot{\epsilon}S_e(\theta)}{1 + 3\tau_m\dot{\epsilon}(1 - \beta)\cos(2\theta)} \right] - 1 + bp \right\} \right] \quad (10)$$

and

$$Ca_e = \frac{\eta_m\dot{\epsilon}R}{\sigma} \quad (11)$$

Analogical equations as (8) and (9) have been derived for shear flow [6]. Since they are significantly more complicated, we do not state them here, however results obtained using them are presented.

Under extensional flow, droplets fuse for initial angles ranging between the right angle and an acute limit angle $\theta_0^{(m)}$. The following equation is valid for P_c

$$P_c = 1.5\sqrt{3}(\cos \theta_0^{(m)} - \cos^3 \theta_0^{(m)}) \quad (12)$$

Under shear flow, for each initial polar angle, droplets fuse for initial azimuths ranging between zero and a maximum initial azimuth $\phi_M(\theta_0)$. P_c is then expressed as

$$P_c = 3 \int_0^{\pi/2} \frac{1 - \cos(2\phi_M(\theta_0))}{4} \sin^3 \theta_0 d\theta_0 \quad (13)$$

3 Calculations and results

The efficiency of coalescence, P_c , calculated using theory considering the effect of elasticity on the droplet approach and rotation, has been compared with the results of the theory considering the effect of elasticity on the droplet approach but describing their rotation with equations for a Newtonian matrix.

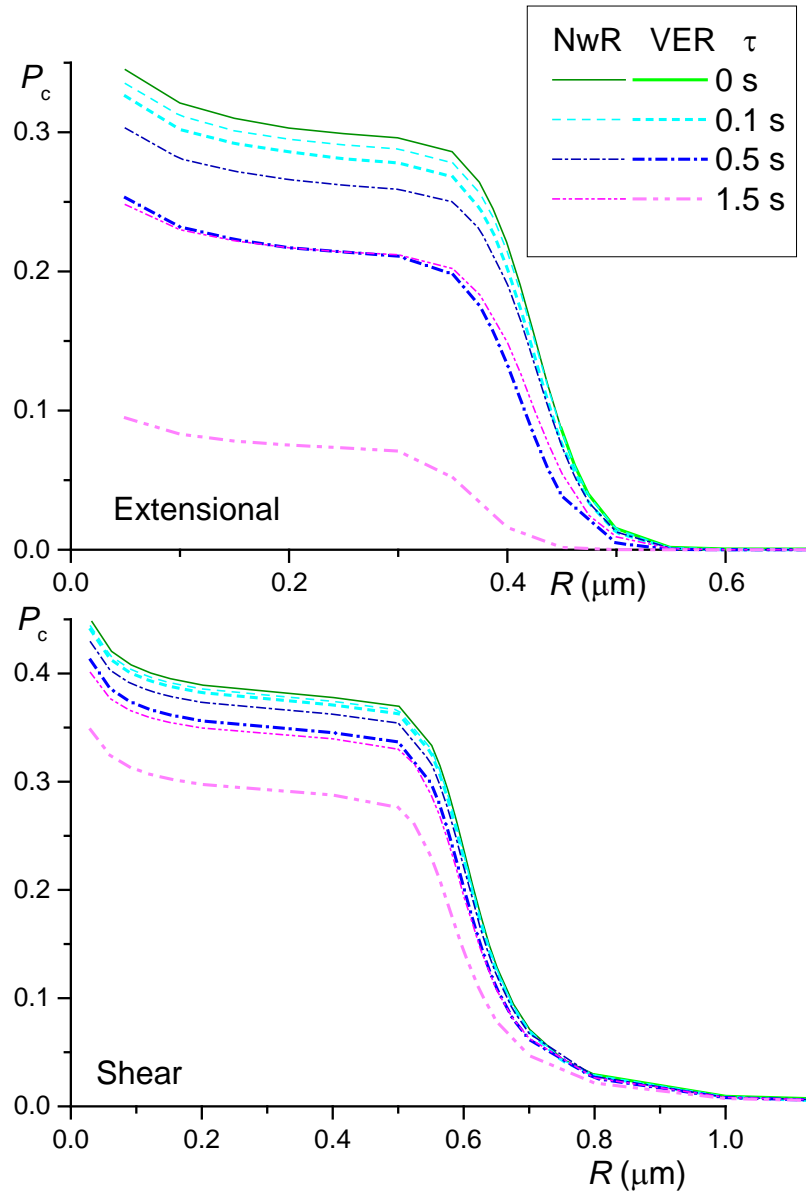


Figure 1: Dependence of coalescence probability, P_c , on droplet radius, R , for different relaxation times τ with Newtonian (NwR) and viscoelastic (VER) rotation. Viscosities of both matrix and droplets 1 kPa.s, interfacial tension 1 mN/m, $\beta = 0$, $h_0 = 10 R$, $h_c = 5$ nm, AMI parameters $a=8$, $b=1$.

The viscoelastic rotation (VER) results are calculated using equations (1) – (10) for extensional flow and analogical equations for shear flow, both with nonzero relaxation time τ_m . The results for Newtonian matrix are represented by curves with zero relaxation time τ_m . The Newtonian rotation (NwR), which was supposed in our previous papers, uses equations (1) and (4) with $\tau_m > 0$, but equation (7) with $\tau_m = 0$. Therefore, resulting simpler equations published previously [7] have represented this model instead of equations (8) – (10).

The dependences of the coalescence efficiency on relaxation time of the matrix are qualitatively the same, but P_c predicted by this theory is smaller. The difference in P_c between the theories is quite slight for shear-flow-induced coalescence, but it is strong for extensional-flow-induced coalescence. It also has appeared that the simplification to the dependence of other coordinates on azimuth under shear flow is unusable for longer relaxation times, since azimuth need not grow with the time during the whole time.

4 Conclusions

The efficiency of coalescence, P_c , calculated using theory considering the effect of elasticity on the droplet approach and rotation, has been compared with the results of the theory considering the effect of elasticity on the droplet approach but describing their rotation with equations for a Newtonian matrix. The dependences of the coalescence efficiency on relaxation time of the matrix are qualitatively the same, but P_c predicted by this theory is smaller. The difference in P_c between the theories is quite slight for shear-flow-induced coalescence, but it is strong for extensional-flow-induced coalescence. It also has appeared that the simplification to the dependence of other coordinates on azimuth under shear flow is unusable for longer relaxation times, since azimuth need not grow with the time monotonically.

The research has been financially supported by the Grant Agency of the Czech Republic, grant No. P106/11/1069.

Literature

- [1] Janssen, J., Meijer, H.: Dynamics of liquid-liquid mixing: A 2-zone model. *Polym. Eng. Sci.* 35 (1995) 1766–1780
- [2] Janssen, J.M.H.: Dynamics of liquid-liquid mixing. PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, 1993
- [3] Wang, H., Zinchenko, A.Z., Davis, R.H.: The collision rate of small drops in linear flow fields. *J. Fluid Mech.* 265 (1994) 161-188
- [4] Fortelný, I., Jůza, J.: Modeling of the influence of matrix elasticity on coalescence probability of colliding droplets in shear flow. *J. Rheol.* 56 (2012) 1393-1411
- [5] Janssen, P. J. A., Anderson P. D.: Modeling film drainage and coalescence of drops in a viscous fluid., *Macromol. Mater. Eng.* 296 (2011) 238-248
- [6] Fortelný, I., Jůza, J.: Consequences of the effect of matrix elasticity on the rotation of droplet pairs for coalescence efficiency. *Rheologica Acta*,
- [7] Fortelný, I., Jůza, J.: Modeling of interface mobility in the description of flow-induced coalescence in immiscible polymer blends. *Colloid Polym. Sci.* 291 (2013) 1863-1870

Niederdruck- und Atmosphärendruck-Plasmabehandlungen von Polymerwerkstoffen

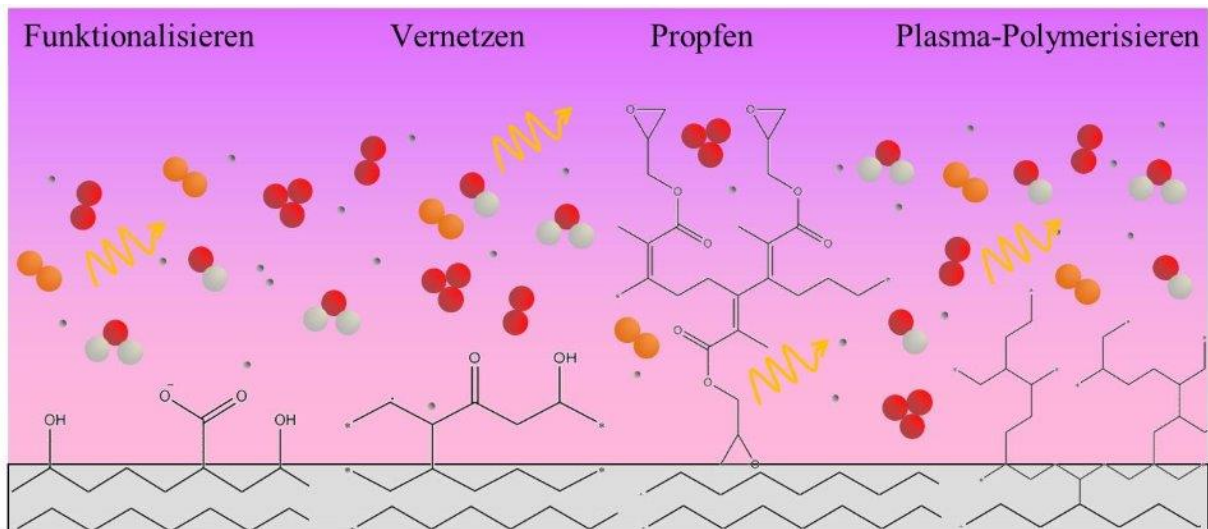
S. Richter, N. Teuscher, A. Kiesow, A. Heilmann¹

¹Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM Halle, D-06120 Halle

¹andreas.heilmann@iwmh.fraunhofer.de

Mit der Anwendung von Niedertemperatur-Plasmen werden die physikalischen und chemischen Oberflächeneigenschaften von Polymerwerkstoffen (Oberflächenenergie, Oberflächenrauheit, funktionelle Gruppen) gezielt verändert. Durch die Auswahl der Prozessgase und der Prozessparameter kann die Polymeroberfläche funktionalisiert oder nachträglich vernetzt werden (s. Abb.). Mit der Verwendung von Prekursoren oder Monomeren ist es möglich, funktionelle Gruppen an die Oberfläche anzupropfen oder eine dünne Beschichtung zu realisieren (Plasmapolymerisation).

Bei der Prozessentwicklung ist frühzeitig zu berücksichtigen, ob die Oberflächenbehandlung unter Niederdruck-Bedingungen oder mit Atmosphärendruck-Plasmen erfolgen soll. Die Plasmabehandlung unter Vakuumbedingungen ermöglicht die gezielte Steuerung der Gasphasenchemie. Es besteht die Möglichkeit, unterschiedliche Plasmaquellen (Gleichstrom, Hochfrequenzquellen, Mikrowellenentladung) zu verwenden. Es kann eine Vielzahl an Monomeren bzw. Prekursoren verwendet werden, deren Zufuhr, Konzentration und Ableitung ist exakt kontrollierbar. Die Abgabe von Prozessgasen in die Raumluft wird vermieden.



Im Vergleich zu den Niederdruck-Plasmabehandlungen können Atmosphärendruck-Plasmen vergleichsweise einfach in die Folienherstellung integriert werden und werden daher, trotz gravierender Nachteile, vorrangig eingesetzt. Bei der Modifizierung unter Normaldruckbedingungen hat sich die dielektrische Barrierentladung (Coronaentladung) als eine Möglichkeit durchgesetzt, die Oberflächen bereits während einer sehr kurzen Einwirkzeit (<1 s) in line zu aktivieren. Hierbei werden funktionelle Sauerstoffgruppen (Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxylgruppen) an die Oberfläche gebunden, die zu einer Erhöhung der Oberflächenenergie

führen. In letzter Zeit wurden technologische Lösungen gefunden, durch eine zusätzliche Zufuhr von Prekursoren die Gaszusammensetzung im Plasmabereich gezielt zu verändern. Damit können auch andere funktionelle Gruppen (z. B. Acrylate, Amide) angebunden werden. Die morphologischen, physikalischen und chemischen Veränderungen der Kunststoffoberflächen durch Plasmen werden durch festkörperanalytische und chemische Untersuchungsmethoden nachgewiesen. Besonders eignet sich dabei die Rasterkraftmikroskopie (AFM), die Kontaktwinkelmessung und die Photoelektronenspektroskopie (XPS).

Plasmabehandlung zur Verbesserung der Haftung von Beschichtungen auf Polymerfolien

**S. Richter^{1*}, N. Teuscher¹, R. Komoll¹, J. Wang¹, M. Menzel¹, M. Rennert²,
M. Nase³, A. Kiesow¹, A. Heilmann¹;**

¹Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM Halle, D-06120 Halle;

²POLIFILM Extrusion GmbH, D-06369 Südliches Anhalt, OT Weißandt-Göolzau;

³Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hof, D-95028 Hof *sandra.richter@iwmh.fraunhofer.de

Das Atmosphärendruck-Plasma der dielektrischen Barrierenentladung (DBE), bekannt als Coronaentladung, ist industriell zur Aktivierung von Folienoberflächen etabliert. Die damit erreichbaren polaren und adhäsiven Oberflächeneigenschaften sind zum Teil für Weiterverarbeitungsschritte (Bedruckung, Verklebung) nicht ausreichend. Die seither entwickelten technologischen Lösungen ermöglichen die Behandlungsatmosphäre gezielt gaschemisch zu verändern, um zusätzlich funktionalisierte oder beschichtete Polymerfolienoberflächen zu erhalten. Über die Zugabe flüssiger Mono-, Oligo- oder Polymere [1] lassen sich chemisch fest gebundene, dreidimensional vernetzte, funktionelle Plasmapolymerschichten [2] erzeugen und damit die Folienoberflächen gewünscht anpassen, für biofunktionelle [3], anti-Beschlag [4] sowie antistatische [5] Oberflächeneigenschaften.

Im vorgestellten Forschungsvorhaben wurde die Aerosol-unterstützte DBE zur Erzeugung sehr dünner funktioneller Primerschichten [6] auf Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) untersucht. Ziel war es den für die Haftung einer Flexodruck- sowie einer UV-Druckfarbe notwendigen zwei-stufigen Vorbehandlungsprozess von Aktivierung und nasschemischem Primerauftrag durch eine Aerosol-unterstützte DBE zu ersetzen.

Im Prozess wurden hierfür kommerzielle Primerlösungen als wässrige Dispersionen mittels Ultraschall vernebelt, über Druckluft der Entladung zudosiert und auf den LDPE-Folien abgeschieden. Die Schichtabscheidung wurde über die Variation der Behandlungszeit für den nachfolgenden Farbauftrag optimiert. Die resultierenden Oberflächeneigenschaften wurden morphologisch (REM, AFM, Profilometer) und chemisch (FTIR, XPS) untersucht und die Oberflächenenergie bestimmt. Die Adhäsion der Druckfarben wurde qualitativ und quantitativ bewertet.

Die Ergebnisse zeigen, dass mittels der Aerosol-unterstützten DBE in Abhängigkeit der Abscheidebedingungen und der Behandlungszeit homogene Primerschichten auf den LDPE Substraten realisiert werden können, die die Farbhaftung signifikant verbessern. Mittels der Aerosol-Plasmen kann somit der Einsatz von Chemikalien reduziert und die Prozesszeiten können deutlich verkürzt werden.

Dadurch gewinnt diese Technologie an Attraktivität für industrielle Anwendungen. Jedoch müssen für eine zukünftige industrielle Umsetzung Versuche in Anlehnung an die Anforderungen und Dimensionen der Industrieanlagen durchgeführt werden.

Das Forschungsvorhaben wurde im Rahmen des Projektes „Verbesserte Farbhaftung und effizientere Folienherstellung durch Gasphasenprimerung“ durch die Investitionsbank Sachsen-Anhalt gefördert. (FuE 45/12 „Gasphasenprimerung“).

Literaturverzeichnis

- [1] R. Mix, J. Friedrich, N. Inagaki; Plasma Process and Polymers: Modification of Branched Polyethylene by Aerosol-assisted Dielectric Barrier Discharge; Wiley VCH; 2012; 9; S. 406-416.
- [2] J. Friedrich; The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces. Wiley-VCH, 2012
- [3] L.-A. O'Hare, L. O'Neill, A. Goodwin; Surface and Interface Analysis: Anti-microbial coatings by agent entrapment in coatings deposited via atmospheric pressure plasma liquid deposition; Wiley VCH; 2006; 07; S. 1519-1524.
- [4] L. Introzzi, J. M. Fuentes-Alventosa, C. A. Cozzolino, S. Trabattoni, Silvia Tavazzi, C. L. Bianchi, A. Schiraldi, L. Piergiovanni, Stefano Farris; Appl. Mater. Interfaces: Wetting Enhancer" Pullulan Coating for Antifog Packaging Applications; ACS; 2012; 4 (7); S. 3692–3700.
- [5] R. Dams, D. Vangeneugden, D. Vanderzande; Chemical Vapor Deposition: Plasma Deposition of Thiophene Derivatives Under Atmospheric Pressure; Wiley VCH; 2006; 12 (12); S. 719–727.
- [6] K. Kalwar; DE 202010008435: Mit einer Beschichtung versehenes Substrat; 2011.

Mechanical and physical properties of conventional and crosslinked PE-UHMW retrieved acetabular liners

Vasiliki-Maria Archodoulaki¹, Anna Laska¹, Alexander Kolb²

¹ Institute of Material Science and Technology, Vienna University of Technology, ²Department of Orthopaedics, Medical University of Vienna

1 Introduction

Manufacturing processes, sterilization using irradiation and thermal treatment significantly alter the microstructure of implants, resulting in changes of the mechanical properties of the material. During implants' life-time mechanical loads lead to re-arrangements in the polymer as well, which also alters micro- and macro-mechanical properties. Crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) has been viewed as a solution to the device failure problem, due to improved wear characteristics. Wear of PE-UHMW acetabular cup is a well-known cause of osteolysis and aseptic loosening of the components. Thus, substantial improvement to the wear resistance of PE-UHMW could extend the clinical life span of total hip replacements. Crosslinking of PE-UHMW was first used clinically in 1971 [1], since crosslinking increases in general the tensile strength, improves the creep properties, and enhances the resistance against environmental stress cracking. Crosslinking seems to improve resistance to wear by a mechanism involving reduction of plastic deformation [2]. This reduction in plastic deformation also reduces the ability of the polymer to dissipate stresses from locations where stress is concentrated and cracks may be formed and propagated. In fact, the mechanical strength, elongation-at-break, impact strength and fatigue crack propagation resistance of PE-UHMW are all decreased as a function of increasing absorbed radiation dose used for crosslinking [2]. According to Baker et al. [3] an increasing of the crosslink density in the polymer results in a decreased resistance to crack propagation.

On the other hand, melted highly cross-linked polyethylene may be susceptible to fatigue cracking [4], and annealed highly cross-linked polyethylene may be susceptible to in-vivo oxidation [2]). Furthermore, very few reports have appeared on the effect of crosslinking on the polymer's in vitro fatigue, fatigue crack propagation rate, and fracture toughness properties [1]. There have been reports of the catastrophic fracture of highly crosslinked acetabular liners of four different designs [5-7]. Two of those case reports [5,6] support the importance of large diameter heads and malpositioning for rim fracture, while the work of Furmanski et al. [7] questioned whether material and design factors were more indicative of fracture risk than femoral head diameter or surgical placement. The present study evaluates retrieved acetabular liners in respect to crosslinking and conventional gamma-sterilisation and their in-vivo performance concerning alteration of the physical and mechanical properties over time.

2 Materials and Methods

Eighteen [nine crosslinked PE-UHMW (6 cups – Durasul[®]) and nine conventional gamma-sterilized PE-UHMW] acetabular liners were retrieved during revision surgery at the Depart-

ment of Orthopaedics, Medical University of Vienna. The main reasons of revision were infection and aseptic loosening. The in-vivo duration varied for the crosslinked liners between 9 days and 7 years, while for the conventional between 19 months and 23 years.

The failure analysis of the retrieved acetabular cups was conducted in terms of optical damage scoring and confocal scanning microscopy. Optical damage scoring rateable characteristics are cracks, scratches, grooves, burnishing, pitting, delamination and machining marks. The scoring was done according to Brant et al. [8]. In order to evaluate failures and visual changes on the explants, a stereo microscope (Zeiss Stemi 2000-C, Germany) was used. In each explant two areas were under investigation (the inner surface and the outer one). The inner surface evaluation involved also the analysis of the rim area. Surfaces were divided into 4 regions (4 quarters) and each region was evaluated separately. In every category a quarter may get the score between 0 and 3 (0 – if there was no sign of a damage from a category, 1 – when it covered less than 20% of surface, 2 – between 20-50%, 3 – more than 50% of investigated area). Then, the points were added and the final results for the inner surface and the outer one were calculated. The total damage scores 1 gives 1 for “almost no changes”, 2 for “small changes” and 3 for “visible material destruction”. Surface topography for some implants was evaluated by means of confocal microscopy (CSM) (Zeiss Axio CSM 700, Germany).

Furthermore, Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) was used to define the extent of oxidative degradation in the polyethylene implants. “Mapping” of normalized FTIR spectra gave semi-quantitative information on the local distribution of the oxidative degradation. FTIR spectroscopy was performed with an FTIR spectrometer (Tensor 27, Bruker Optics, Germany). The line-scan spectra were based on 32 scans and a resolution of 4 cm^{-1} . The scanned wave-number range was from 4000 to 600 cm^{-1} . The measurements were performed in transmittance modus in samples cut to a $180\text{ }\mu\text{m}$ thickness with a microtome (Microtom HM 360, Microm Laborgeräte, Germany); for the purpose of reducing interference, a metal knife was used. The samples were cut over the cross section of the implant, rectangular from the two worn surfaces, for all samples the inner and the outer surface were investigated. The carbonyl peak was quantified in every spectrum based on ISO 5834-4 [9], which describes the technique that determines the oxidation index (OI). The carbonyl peak was defined as the ratio of the area of the absorption peak between 1650 and 1850 cm^{-1} [oxidation peak area (OA)] to the area of the absorption peak between 1330 and 1396 cm^{-1} [normalization peak area (ON)].

The crystallinity of the PE-UHMW samples and the information on the polymer morphology was allocated by using differential scanning calorimetry (DSC). For the DSC experiments the same samples (after evaluation of the FTIR) were used. The DSC experiments were performed with a DSC Q 2000 instrument (TA Instruments, New Castle, USA), with nitrogen as a purge gas at a flow rate of 50 mL/min , heating and cooling rates of 10 K/min , and sample masses of about $1\text{-}2\text{ mg}$. The sample was sealed in an aluminium sample pan and used for the measurement in the standard DSC mode. A typical procedure was executed as follows: the sample was heated from ambient temperature to 220°C and held at this temperature for 5 min . Then, it was cooled down to ambient temperature at a cooling rate of 10 K/min . After it was held at this temperature for 5 min , the sample was reheated to 220°C with the usual heating rate (10 K/min). Sample crystallinity (X_{DSC}) was determined by comparing the total heat of melting ΔH (the area under the endotherm) to the total heat of fusion of fully crystal-

line PE-UHMW ($\Delta H_f = 288 \text{ J/g}$) [10]. Each denoted value is the mean of two individual measurements.

For the purpose of indentation measurements, the specimens were embedded in a resin, water-cooled grinded, and polished by application of only a very low pressure. The cross-section, rectangular from the two worn surfaces, was prepared for nanoindentation measurements. Indentation measurements with a Nanoindentation tester (CSM Instruments, CH) were carried out with a rate of 120 mN/min up to a maximum depth of 5 μm ; samples were then held at maximum load for 30 s followed by unloading. A holding time of 30 s minimized the effect of creep on the unloading curve. The indentation modulus (E_{IT}) of the test material is calculated with the expression (1) [11]:

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

where ν is the Poisson's ratio for the test material (in the case of PE-UHMW, it is 0.43 [12]) and E_i and ν_i are the elastic modulus and Poisson's ratio, respectively, of the indenter. For diamond, these constants were $E_i = 1141 \text{ GPa}$ and $\nu_i = 0.07$ [11]. The nanoindentation experiments were conducted along with the cross-section of the cups. In order to generate a depth profile of the samples, the hardness (H_{IT}) and indentation modulus (E_{IT}) were mapped along with a line perpendicular to the worn surface. Each denoted value is the mean of 5 individual measurements.

3 Results

According to Hood et al. [13], there are seven surfaces wear damage modes on the articulating surface of retrieved tibial insert. The wear damage modes are pitting, scratching, burrishing, and embedded particulate debris, abrasion, permanent deformation and surface delamination. A correlation between implantation time and presence of delamination was found by Collier et al. [14]. Retrieved samples with short implantation duration (less than 4 years) displayed signs of delamination or cracking on 17- 27% of cases. In contrast, 65% of the retrieved tibial components displayed signs of delamination or cracking for durations greater than 4 years.

The results of the optical microscopy in our study, showed that the investigated implants can be divided into 3 categories (total damage score 1 to 3): "almost no changes" with 1-5 points; "small changes", with 6-22 points and "visible material destruction" with points >22. For example, retrieved samples with short implantation duration (less than 1 month) were evaluated with total damage score 1 (category almost no changes) where some machining marks were visible, but no delamination. Further, 2 implants with long implantation duration (17 and 23 years) and an implant with almost 5 years in-vivo were examined with the total damage score 3 (visible material destruction). The investigations by means of CSM enabled us to assess the magnitude of the impairment and to describe it qualitatively, by evaluating the scratch depth. Our results from the CSM correlate with the optical microscopy findings of this study. The scratch depth for retrieved samples with short implantation duration was estimated with 5-6 μm , the scratch depth for the implant with almost 5 years in-vivo duration was found to be 50 μm . It turns out, that no correlation between implantation duration and deterioration exists. Also, no correlation can be found between the material state (crosslinking or conventional PE-UHMW) and implantation duration and damage. Apparent-

ly, the spectrum of destruction as discussed by Collier et al. [14] is very broad, and 5 years in vivo are critical for material destruction. Nevertheless, the author's opinion is that measuring the scratch depth in different regions of the implant by means of confocal microscopy is a reliable instrument for characterisation of the material damage.

The profiles of the calculated OI values (in dependence of the distance to surface) measured by means of FTIR are presented in the figures 1a and 1b. According to Kurtz [10], a critical value of oxidation can be determined; an $OI < 1$ indicates low oxidation, $1 < OI < 3$ moderate oxidation and $OI > 3$ critical oxidation. The results showed that in-vivo duration of less than 1 year does not significantly alter the oxidation index along the cross section of the implant for both material states (conventional and crosslinked). Comparing the 4 years in-vivo implants, the oxidation index value of the conventional implant is higher than of the crosslinked material. A typical "white band" with an increase of the OI in 0.75 mm from the surface as reported in [15] is also visible in the profile of the conventional implant. After 4 years, moderate oxidation (according to Kurtz-scale) emerges. The oxidation level does not change significantly after 7 years in-vivo (comparing to 4 years duration) for both material states (fig. 1a and 1b). An extension of the in-vivo duration to 23 years (data only for conventional gamma-sterilized implants available), elevates the OI in values over 3 (critical oxidation) for a great part of the cross section (figure 1b). This implant showed visible material destruction (damage scoring, category 3) and scratches with 38 μm depth (confocal microscopy). When comparing the two material states, all conventional gamma-sterilized samples showed a higher OI level than the crosslinked materials. In all crosslinked materials the OI is below 1 (fig. 1a).

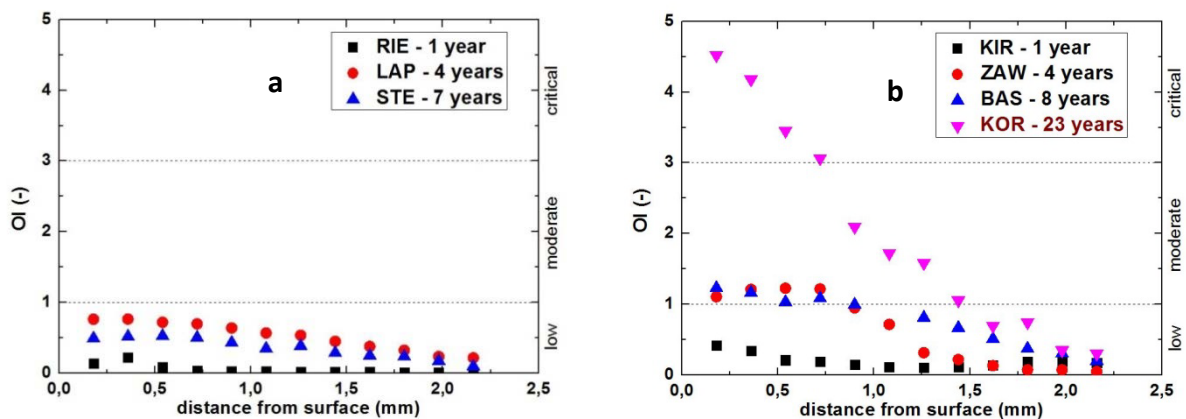


Figure 1: FTIR-Results (OI vs. distance from the surface), comparison crosslinked liner after different in-vivo durations (a) and comparison conventional liner after different in-vivo durations (b), dashed line show the critical value of oxidation (according to Kurtz)

At this point it should be noted that inner surfaces have always higher OI values than the outer ones. Therefore, for both material states a dependence of the oxidation index on in-vivo duration is given. In our case, the Kurtz-scale is suitable to judge the oxidation state of the implants. Two implants had a sandwich design, where an additional metal layer (in the inner surface) presumably increases protection of the polymer liner from oxidation. In fact, the evaluated OI for the inner surface was for both implants very low (0.16 and 0.19). These evaluated OI values correspond to work-related values for implants with in-vivo duration of

approximately 1 year. Since both acetabular components were comparable time in the body (10 and 11 years), is interesting to note that one implant (in-vivo duration 11 years) showed a high oxidation level in the outer surface compared to all the conventional implants. This direct comparison between two products, which share similarities in-vivo duration and gender, shows that obviously other factors (such as patient age and activity level, one patient is 53 and the other one 74 years old) affect the oxidation level.

The crosslinked material showed a lower degree of crystallinity than conventional gamma-sterilized PE-UHMW while comparing the results of the DSC. Obviously, the formation of crosslinks hinders the crystallization and leads to a reduced degree of crystallinity. According to Archodoulaki et al. [16], the crystallinity of conventional gamma sterilised UHMWPE is estimated with 60-65%, whereas for crosslinked PE-UHMW a crystallinity of 50% was found. The reduction of the crystallinity is also reported in [2]. As stated in [2], one downside of post-irradiation melting is that it further decreases the fatigue strength of PE-UHMW, which is already reduced by radiation crosslinking. This occurs due to a decrease in crystallinity accompanying with the melting step; crosslinked PE-UHMW is not able to crystallize to the same levels as non-crosslinked PE-UHMW. The same effects can be observed by comparing implants with elevated implantation duration; a lower crystallinity for the crosslinked materials after 7 years in vivo duration is provable.

Furthermore, for both material states an increase on the crystallinity in dependence of the in-vivo duration is evaluated. As referred in [15] if oxidative degradation takes place, elevated degrees of crystallinity are detectable. A very high crystallinity for one conventional gamma sterilised implant is measured. It appears that due to different origin, the crystallinity for conventional implants can differ significantly. This liner with the higher crystallinity (by short in-vivo duration) can be recognized as a Hi-Wall liner (ArCom). Older implants (1993-2002) processed by this company are made of Himont 1900 resin, isostatically moulded or direct compression moulded [10]. In [17] is mentioned that the type 1900 from Himont, is described with crystallinities of 75%.

The depth profile of the crystallinity has always been detected over the cross-section (in 180 μm steps) of the PE-UHMW liners in order to figure out the influences of oxidation on the morphology of the retrieved liners. For all liners with low oxidation profiles, no differences in the crystallinity over the profile can be found. In case of middle to severe degradation (for 4 explants) the crystallinity profiles show elevated values of crystallinity in the areas of the surface and subsurface compared to the bulk material. In all the above-mentioned cases, the crystallinity shows a maximum in 0.75-1 mm from the surface as reported in [15].

The results of the nanoindentation are shown in Figure 2. A depth profile of the nanoindentation modulus (E_{IT}) and micro-hardness (H_{IT}) was taken over the cross-section of the PE-UHMW liners in order to figure out the influences of chemical constitution and morphology on the micro-mechanical properties. Due to the calculated lower crystallinity of the cross-linked product, one could assume that the ductility and toughness increased. The crosslinked material shows the lowest H_{IT} and E_{IT} values, whereas the conventional material shows the highest values, which is also found by Archodoulaki et al. [16]. The increase of indentation modulus and micro-hardness due to the in-vivo duration is detectable for both material types. The results presented in this article follow principally the general rule that a higher crystallinity leads to a higher nanoindentation modulus. Consequently, a brittle behavior of the material due to longer in-vivo duration is obvious and not negligible.

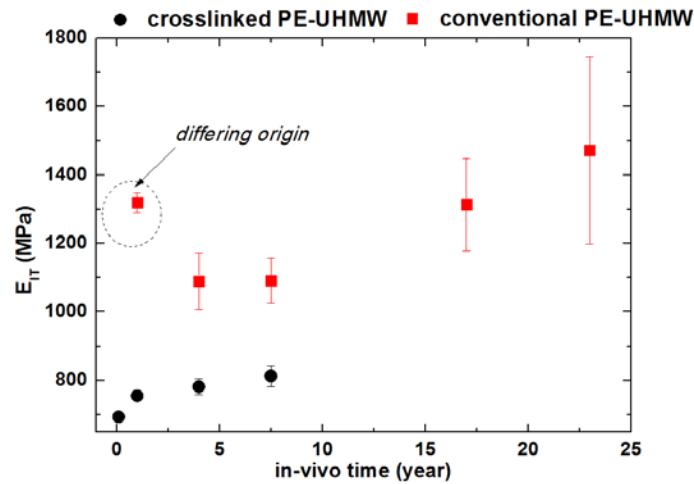


Figure 2: Nanoindentation results, modulus of elasticity in dependence of the in-vivo duration, comparison between conventional and crosslinked liners

Nevertheless, it should be pointed out that no crosslinked implant with in-vivo duration of about 20 years was available for this study. Hence, the implications of the in-vivo duration on the mechanical properties have not been known until now. The higher values for the indentation modulus and the micro-hardness, in spite of very short duration of one implant as described in figure 2, can be ascribed to differing origin (as discussed by the DSC results) from this implant.

4 Conclusions

Eighteen different PE-UHMW materials were studied by Fourier transform infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, nanoindentation and optical evaluation. The investigated crosslinked acetabular cups showed, in general, a lower oxidation index (OI) than the conventional gamma-sterilized PE-UHMW. The OI increased with the implantation duration (for both material states) and the results can be confirmed by the Kurtz-scale [10]. Nevertheless, oxidation occurred for both types of the material due to in-vivo duration. Comparing the in-vivo time and the crystallinity, a higher implantation time leads to an increase of the crystallinity. Further, a higher oxidation index correlates with higher degrees of crystallinity. Moreover, when comparing the cross-linked samples with the conventional (gamma sterilized) samples, different morphological parameters had been apparent. Noticeably the formation of crosslinks hinders the crystallization and lead to a reduced degree of crystallinity. As reported in [16] the degree of crystallinity, melting and crystallisation behaviour and also the lamellae thickness distribution differ strongly due to the different thermal and sterilisation history. It could also have been revealed that crosslinking and oxidative degradation influence the degree of crystallinity of the polymer. Oxidative degradation leads to chain scission followed by recrystallization. The resulting higher degree of crystallinity can be correlated to higher hardness and indentation modulus values. These dependencies can be proved in non-crosslinked and highly crosslinked materials. In figure 3, such a dependence of

nanoindentation modulus, hardness and crystallinity for a conventional implant (17 years in-vivo) is depicted. Crystallinity, modulus and hardness are very high at the surface and regions near the surface, the values decrease linearly in dependence of the distance to the surface.

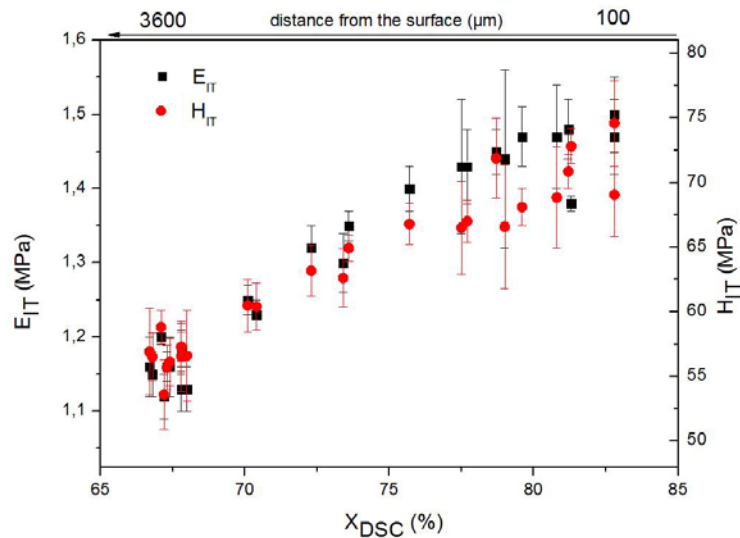


Figure 3: Nanoindentation results, nanoindentation modulus (E_{IT}) and micro-hardness (H_{IT}) in dependence of the crystallinity (X_{DSC}), conventional liner 17 years in-vivo

Some of the conventional gamma-sterilized implants showed oxidative degradation and a higher degree of crystallinity in a region of elevated micro-hardness and indentation modulus. However, the crosslinked PE-UHMW implants showed no maximum of hardness, degree of crystallinity and oxidative degradation in their depth profiles. The estimated lower hardness and indentation modulus of the crosslinked samples can be explained by the thermal after-treatment (remelting) reduced crystallinity and higher amount of thinner lamellae. Regarding the optical evaluation, the implants could be divided into 3 categories (concerning the damage score). These results were complemented with investigations by means of confocal microscopy. It turns out, that no distinct correlation between damage magnitude and implantation duration could be made. Also, no correlation could be found between the material state (crosslinking or conventional PE-UHMW), implantation duration and damage. Concerning the eighteen investigated acetabular liners, no unequivocal superiority of cross-linked materials over conventional gamma-sterilized liners could be proved.

Literature

- [1] G. Lewis: Properties of crosslinked ultra-high-molecular-weight polyethylene. *Biomaterials* 22(2001)371-401.
- [2] E. Oral, O.K. Muratoglu: Radiation cross-linking in ultra-high molecular weight polyethylene for orthopaedic applications. *Nucl. Instrum. Meth. B.* 265(1) (2007)18-22.

- [3] D. A. Baker, A. Bellare, L. Pruitt: The effects of degree of crosslinking on the fatigue crack initiation and propagation resistance of orthopedic-grade polyethylene, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 66A(1)(2003)146-154.
- [4] S. J. Gencur, C.M. Rimnac, S.M. Kurtz: Fatigue crack propagation resistance of virgin and highly crosslinked, thermally treated ultra-high molecular weight polyethylene. *Biomaterials* 27(8)(2006)1550-1557.
- [5] D. Halley, Glassman, R.D. Crowninshield: Recurrent dislocation after revision total hip replacement with a large prosthetic femoral head. A case report. *J. Bone Joint Surg. Am.* 86-A (2004) 827-830.
- [6] S. S. Tower, J.H. Currier, B.H. Currier, K.A. Lyford, D.W. Van Citters, M.B. Mayor: Rim cracking of the cross-linked longevity polyethylene acetabular liner after total hip arthroplasty. *J Bone Joint Surg Am.* 10(2007)2212-2217.
- [7] J. Furmanski, B.S. Bal, M.R. Anderson, B.L. Penenberg, D.K. Halley, A.S. Greenwald, M.D. Ries, L.A. Pruitt: Clinical fracture of cross-linked UHMWPE acetabular liners. *Biomaterials* 30(2009)5572-5582.
- [8] J. M. Brant, C.M. Haydon, E.P. Harvey, R.W. McCalden, J.B. Medley: Semi-quantitative assessment methods for backside PE damage in modular total knee replacement. *Tribol. Int.* 49(2012)96-102.
- [9] ISO 5834-4:2005, Implants for surgery -- Ultra-high-molecular-weight polyethylene -- Part 4: Oxidation index measurement method.
- [10] S. M. Kurtz, (Ed): *The UHMWPE Handbook. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement.* 2nd ed. Elsevier, (2009).
- [11] W.C. Oliver, G.M. Pharr: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mat. Res.* 7(6)(1992)1564-1583.
- [12] K. Park, S. Mishra, G. Lewis, J. Losby, Z. Fan J.B. Park: Quasi-static and dynamic nanoindentation studies on highly crosslinked ultra-high-molecular-weight polyethylene. *Biomaterials* 25(12) (2004) 2427-2436.
- [13] R.W. Hood, T.M. Wright, A.H. Burstein: Retrieval analysis of total knee prostheses: a method and its application to 48 total condylar prostheses. *J. Biomed. Mater. Res.* 17(1983)829-842.
- [14] J.P. Collier, D.K. Sperling, J.H. Currier, L.C. Sutula, K.A. Saum M.B. Mayor: Impact of gamma sterilization on clinical performance of polyethylene in the knee. *J. Arthroplast.* 11(4)(1996)377-389.
- [15] R. Markut-Kohl, V.M. Archodoulaki, S. Seidler; G. Skrbensky: PE-UHMW in Hip Implants; properties of conventional and crosslinked prosthetic components. *Adv. Eng. Mater.* 11(2009)148-154.
- [16] V. M. Archodoulaki, T. Koch, A. Rodriguez, S. Seidler: Influence of different sterilization procedures on the morphological parameters and mechanical properties of ultra-high-molecular-weight polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 120(2011)1875-1884.
- [17] J. Jerosch, S. Fuchs, T. Schmidt: Is Hylamer adequate for use in alloarthroplasties? *Arch. Orthop. Trauma. Surg.* 117(1998)79-83.

Entwicklung einer neuartigen Rekonstruktionsplatte aus Kunststoff für Humanunterkiefer: Modell und Experiment

**D. Gottschling¹, K. Mehle¹, M. Rudolph², S. Schwan²,
A. Heilmann², W.-D- Knoll¹;**
¹Hochschule Merseburg, Merseburg (Germany),
²Fraunhofer IWM, Halle (Germany)

1 Motivation

Die Verwendung von Kunststoffen in der Medizin und Medizintechnik ist heutzutage nicht mehr wegzudenken. Sie finden nicht nur Anwendung als hygienische Einwegspritzen, Blutbeutel, Infusionsflaschen oder Handschuhe, sondern auch als Implantate und selbst künstliche Herzklappen sind aus Kunststoff. Eigenschaften, die von den Medizinern geschätzt werden, sind unter anderem, dass diese Kunststoffe biokompatibel sind und zu keinen allergischen Reaktionen führen.

In dem vom BMBF geförderten Projekt: „Individuell anpassbare PEEK- Rekonstruktionsplatten zur Überbrückung von Unterkieferdefekten“ geht es um die Verwendung des thermoplastischen Kunststoffes Polyetheretherketon (PEEK) als Implantatmaterial. Hierbei liegt der Fokus darauf, dass PEEK bezüglich seiner Festigkeit und Elastizität dem menschlichen Knochen ähnlicher ist, als das bisher eingesetzte Titan. Ein häufig auftretender Nebeneffekt der Titan-Implantate ist das sogenannte Stress-shielding. Dabei entlasten die Implantate durch ihre hohe Steifigkeit den Knochen, wodurch dieser nicht wieder seine vorherige Festigkeit erhält und es im weiteren Verlauf auch zum Knochenabbau kommen kann. Der E-Modul von PEEK liegt näher an dem des Knochen, somit wird davon ausgegangen, dass der Stress-shielding-Effekt nicht auftritt, da das Implantat die auftretenden Kräfte an den Knochen weiterleitet und dieser die Belastung zur vollen Regeneration während des Heilungsprozesses benötigt. Des Weiteren kommt es bei den bisher eingesetzten Titan-Implantaten häufig zur Lockerung der Schrauben oder gar zum Bruch der eingesetzten Platten, ebenfalls bedingt durch die erhöhte Steifigkeit [1]. Dies hat für den Patienten meist einen erneuten operativen Eingriff zur Folge, verbunden mit Operationsrisiken und Schmerzen.

Ziel des Projektes ist es, ein Unterkiefer- Rekonstruktionsplatten- System aus dem unverstärkten thermoplastischen Kunststoff PEEK zu entwickeln, dessen Design zugleich so gestaltet wird, dass die Beanspruchungen zu keinerlei Komplikationen nach der Implantierung führen.

2 Entwicklung eines numerischen Modells

Voraussetzung für das Finite-Elemente-Modell (FE-Modell) des Unterkiefers ist ein zweckmäßiges Geometriemodell, eine Beschreibung des auftretenden Lastfalls (bestehend aus wirkenden Kräften und Randbedingungen) sowie ein geeignetes Materialgesetz.

Anonymisierte computertomografische Datensätze, welche im DICOM-Format vorliegen (**D**igital **I**maging and **C**ommunications in **M**edicine), sind Grundlage für die Erstellung der Unterkiefer-Geometrie. Hierbei wurden die Knochenbestandteile Kompakta und Spongiosa getrennt selektiert und als STL-Datei (**S**urface **T**esselation **L**anguage) ausgegeben (s. Bild 1).

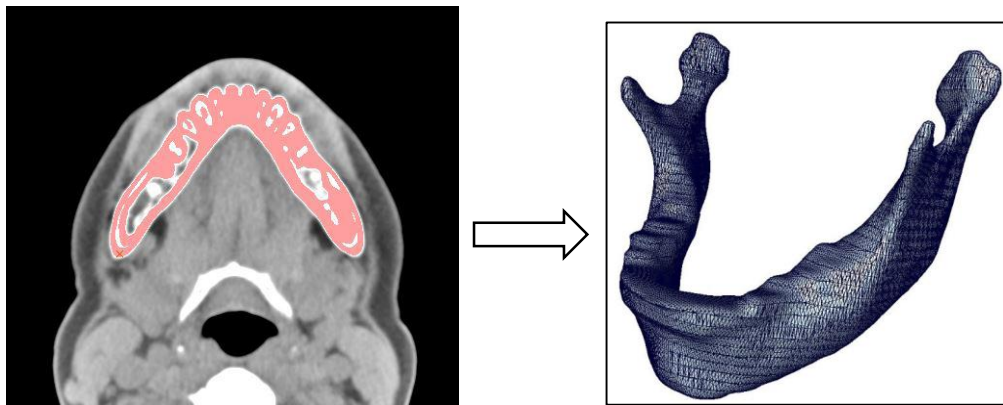


Bild 1: Bearbeitung der DICOM-Daten, Ausgabe als STL-File

Dieser Datensatz wurde in das CAD-Programm Catia V5 importiert und mit Hilfe des Flächen-tools eine einheitliche Oberfläche erzeugt sowie an der Symmetrielinie gespiegelt, um die Aufgabe symmetrischer Randbedingungen gewährleisten zu können. Im Modul „Part-Design“ wird hieraus ein Volumenkörper generiert. Die Einarbeitung der Spongiosa erfolgt über Boole'sche Operationen, wodurch im Resultat die in Bild 2a dargestellte Geometrie aus zwei Volumenkörpern entsteht.

Den Ausgangspunkt für die Simulation bildet die Analyse der bisher eingesetzten Titan-Rekonstruktionsplatte. Diese wird im Catia V5 modelliert und an den Unterkiefer angepasst (Bild 2b). Im Anschluss wird ein Defekt eingearbeitet, welcher den Kieferwinkeldefekt repräsentiert.

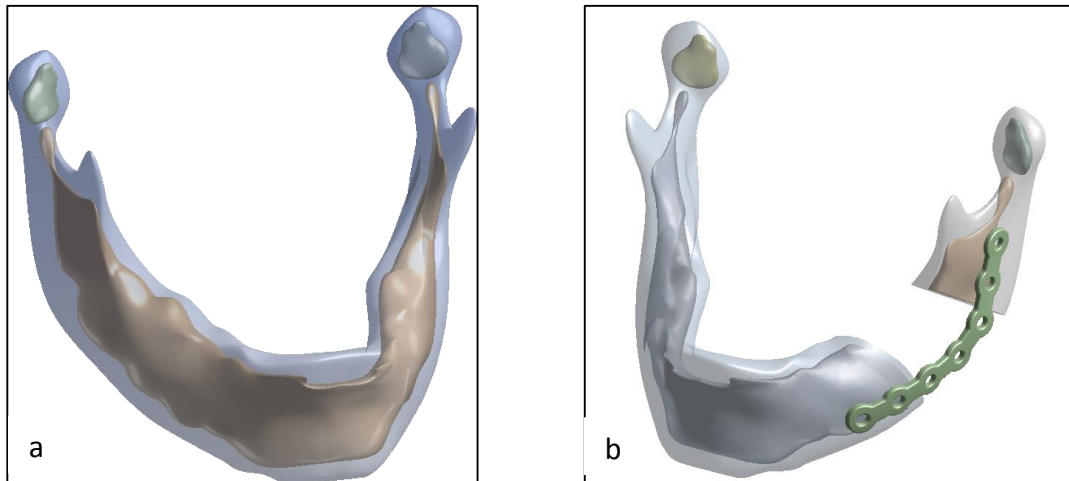


Bild 2: a) Kiefermodell, bestehend aus Kompakta und Spongiosa b) Modell mit angepasster Standard-Rekonstruktionsplatte und eingearbeitetem Defekt

Bei der Modellbildung biomechanischer Simulationen ist neben der Geometrierstellung die Ermittlung und Einarbeitung der Randbedingungen und Belastungen in hinreichend genauer Komplexität zu beachten. Im vorliegenden Fall geht es um die numerische Nachbildung einer muskuloskeletalen Belastungssituation. Hierfür eignen sich grundlegend die Ansätze der Finiten-Elemente-Methode und der Methode der Mehr-Körper-Systeme (MKS). Der menschliche Körper wird dabei als eine durch Zwangsbedingungen gebildete kinematische Kette mehrerer Starrkörper definiert.

Zur Anwendung kam die Software AnyBody, ein biomechanisches Muskelmodell- System zur Nachbildung und Berechnung des menschlichen Bewegungsapparates unter Berücksichtigung der wirkenden Muskel- und Gelenkkräfte. In dem hierin enthaltenen Human Model Repository ist ein entsprechendes Unterkiefermodell implementiert [2], welches an die vorliegende Problemstellung angepasst werden muss. Die in diesem Modell vordefinierten Lastfälle dienen als Grundlage für die Belastungssituation des numerischen Unterkiefermodells. Es werden zwei Fälle unterschieden, das „Clenching“ und das „Chewing“. Die Simulation des Clenching behandelt das Zusammenpressen der Zähne, wobei im Bereich der rechten Prämolaren eine maximale Beißkraft bei Defektüberbrückung von 180N [3] aufgegeben wurde. Der zweite Lastfall simuliert den eigentlichen Kauvorgang, die Kaukraft wird dabei als Funktion der Zeit an einem definierten Punkt aufgebracht. Nach Durchsicht der generierten Ergebnisse beider Lastfälle wird für die weiteren Betrachtungen der Fall des „Clenching“ herangezogen, da hier die größten resultierenden Muskelkräfte ermittelt wurden und somit ein Worst- Case- Szenario abgebildet werden kann.

Ausgang für eine FE-Simulation ist unter anderem die Definition des Materialgesetzes. Es wurde isotropes Materialverhalten angenommen. Die Tabelle 1 zeigt die verwendeten Material- und Werkstoffkennwerte.

Tabelle 1: Materialdaten für die statisch- mechanische Analyse

Material	Dichte [kg/m ³]	E-Modul [MPa]	Querkontraktions- zahl
Kompakta [6]	1624,8	9253,2	0,36
Spongiosa [6]	451,1	516	0,30
ASTM Grade 2 [8]	4505	105000	0,34
ASTM Grade 5 (TiAl6V4) [8]	4420	114000	0,34
PEEK [7]	1300	3700	0,42

Das erstellte Geometriemodell wird in das FE-Simulationsprogramm ANSYS Workbench importiert und bildet die Grundlage für weitere Berechnungen. Für den Lastfall des „Zusammenbeißen“ werden die im AnyBody ermittelten Muskelreaktionskräfte als Kräfte an den jeweiligen Muskelansatzpunkten aufgegeben. Des Weiteren wurde Verbundkontakt zwischen Spongiosa und Kompakta sowie zwischen den eingesetzten Bolzen und Kompakta bzw. Spongiosa definiert.

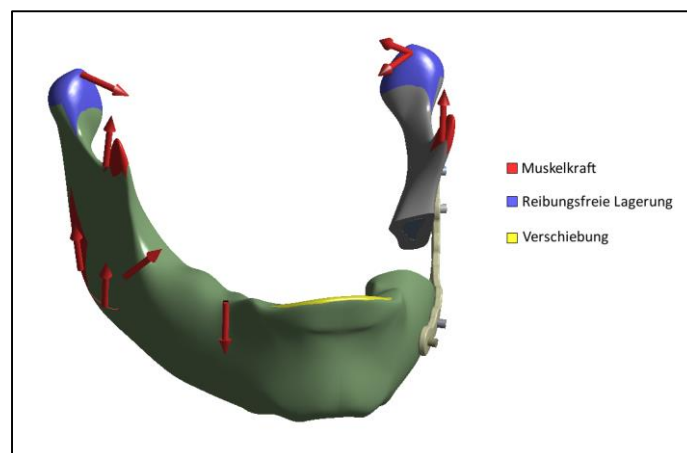


Bild 3: Belastungsszenario des Kiefers mit Standard - Rekonstruktionsplatte

In Bild 3 ist das Belastungsszenario für die Standard- Rekonstruktionsplatte aus Titan ASTM Grade 2 dargestellt. Die Condylis¹ sind reibungsfrei gelagert, des Weiteren wurde an den Zähnen die Verschiebung in zwei Richtungen verhindert, da durch den Formschluss keine Relativbewegungen beim Zusammenbeißen auftreten können.

¹Condylus (Mehrzahl Condylis) lat. Gelenkfortsatz

3 Designstudien

Anhand des numerischen Modells der Standard- Rekonstruktionsplatte aus ASTM Grade 2 wurden kritische Stellen identifiziert und somit konstruktive Anforderungen an die neu zu entwickelnden Implantate aus PEEK abgeleitet. In Bild 4 sind die kritischen Stellen dieser Platte in Form von Spitzenwerten der Vergleichsspannung nach v. Mises dargestellt.

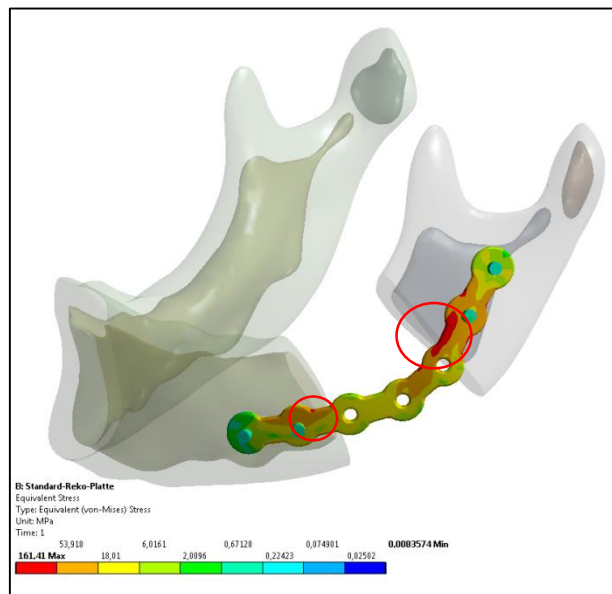


Bild 4: Darstellung der Vergleichsspannung (v. Mises) in der Standard-Rekoplatte (ASTM Grade 2), Plattendicke 2mm

Es ist ersichtlich, dass vor allem an Unstetigkeitsstellen und Steifigkeitssprüngen erhöhte Spannungen im Implantat auftreten, welche im weiteren Verlauf der Neuentwicklung vermindert oder gar vermieden werden sollten.

Mit lokalen Spannungsspitzen von ca. 160 MPa ist dieses Design vergleichsweise kerbintensiv. Mittels DoE-Schema² wurde der Einfluss der Plattendicke untersucht (s. Tabelle 2).

Tabelle 2: Parameterstudie der Standard-Reko-Platte aus ASTM Grade 2 [9]

Plattendicke [mm]	σ_v [MPa]	ϵ_v [-]	m [g]
1,500	208,2	0,0020	2,5
1,875	187,9	0,0018	3,1
2,000	161,4	0,0016	3,3
2,250	157,7	0,0015	3,8
2,625	147,1	0,0014	4,4
3,000	138,8	0,0013	5,0

² DoE - Design of Experiments engl. Statistische Versuchsplanung

Bei einer Plattendicke von 3 mm wird ein Sicherheitsfaktor von 2 gegenüber Gewaltbruch erreicht [9]. Zu beachten ist jedoch die zyklische Belastung des Designs, welche trotz statischer Sicherheit zu einem vorzeitigen Ausfall führen kann.

Im Hinblick auf die zu entwickelnde Platte aus PEEK wurde für die Standard- Rekonstruktionsplatte eine Vergleichsrechnung mit dem Plattenwerkstoff PEEK durchgeführt.

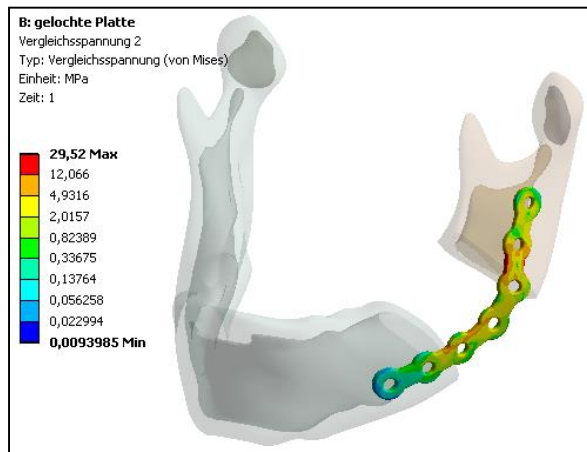


Bild 5: Vergleichsspannung Standard-Reko-Platte aus PEEK [9]

In Bild 5 ist die Vergleichsspannung (v. Mises) dargestellt. Tabelle 3 zeigt den Einfluss der Plattendicke auf Spannung (σ_v), Dehnung (ϵ_v) und Masse (m).

Tabelle 3: Parameterstudie der Standard-Reko-Platte aus PEEK [9]

Plattendicke [mm]	σ_v [MPa]	ϵ_v [-]	m [g]
1,500	23,9	0,0055	0,7
1,875	23,4	0,0053	0,9
2,000	22,6	0,0052	1,0
2,250	21,6	0,0052	1,1
2,625	20,8	0,0058	1,3
3,000	20,6	0,0049	1,5

Abgesehen von der nach wie vor großen Kerbintensität liegen die Spannungen weit unter denen der Titanplatte. Begründet wird dies u.a. mit der wesentlich größeren Verformbarkeit der PEEK-Platte.

Auf Grundlage der Vorbetrachtungen und der Analyse des Standard- Plattendesigns wurde nun ein Implantat entwickelt, bei dem es gelungen ist, die vorher aufgezeigten Schwachstellen zu minimieren.

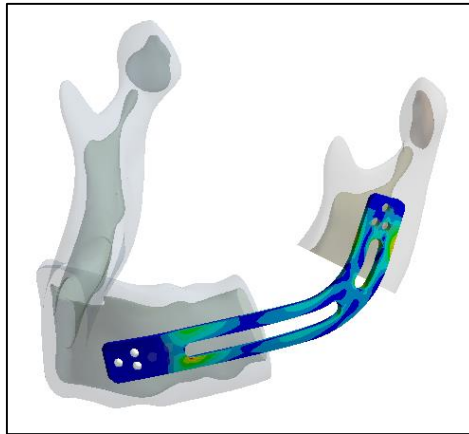


Bild 6: Vergleichsspannung (v. Mises) Platte mit zwei Langlöchern

Die Spannungsverteilung in der PEEK- Platte zeigt, wie in Bild 6 dargestellt, eine verminderte Belastung aufgrund der gewachsenen freien Verformungsfläche. Ein Auszug aus der durchgeführten Parameterstudie bzgl. des Einflusses der Plattendicke auf die Spannungen wird in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Parameterstudie am PEEK-Langlochdesign [9]

Plattendicke [mm]	σ_v [MPa]	ε_v [-]	m [g]
1,500	19,5	0,0053	1,4
1,875	16,6	0,0045	1,7
2,000	16	0,0043	1,8
2,250	15,1	0,0040	2,1
2,625	14,2	0,0038	2,4
3,000	13,2	0,0036	2,8

Es ist erwartungsgemäß ersichtlich, dass die Vergleichsspannung (v. Mises) mit zunehmender Plattendicke abnimmt. Im weiteren Verlauf der Studie wurde dieses Langloch- Plattendesign als optimal bewertet und anschließend die Anordnung der Schrauben untersucht. Die monokortikale Befestigung (Schraubenmaterial ASTM Grade 5) im „Dreieck“ hat sich dabei als die geeignetste erwiesen, wie in Bild 7 dargestellt.



Bild 7: Langlochdesign; Befestigung mit drei Bolzen

4 Anformung der Implantate

Das Anpassen der Rekonstruktionsplatte an den jeweiligen Kieferdefekt und die Kieferform soll unmittelbar während des operativen Eingriffs möglich sein, ohne dass durch die finale Formgebung ihre positiven mechanischen Eigenschaften verloren gehen. Hierfür sind mögliche Wirkprinzipien aufgestellt und deren technische Realisier- bzw. Anwendbarkeit im OP betrachtet worden.

Um eine bleibende plastische Verformung von PEEK zu erreichen, muss es über die Glasübergangstemperatur erwärmt werden. Folglich ist von einer erforderlichen im Bereich von 140 °C bis 200 °C auszugehen, was die Beheizbarkeit des Biegewerkzeuges erfordert. Weitere Voraussetzungen für die Umformung sind neben der einfachen Handhabbarkeit eine kurze Aufheizphase der Platten und die Eignung des Werkzeuges im Operationssaal.

Im Folgenden werden ausgewählte und experimentell getestete Erhitzungsverfahren für das PEEK kurz vorgestellt.

Ultraschallerwärmung

Das Prinzip der Ultraschallerwärmung beruht auf der Erwärmung eines Objektes durch erhöhte Teilchenbewegung. Die Schallwellen regen die Teilchen zum Schwingen an, wodurch die Temperatur im Inneren ansteigt. Zur Übertragung der Ultraschallwellen ist ein Koppelmedium erforderlich. Es stellt die Verbindung zwischen den beiden Objekten her, da die Schallwellen aufgrund der hohen Impedanz-Unterschiede an den Grenzflächen zur Luft reflektiert würden.

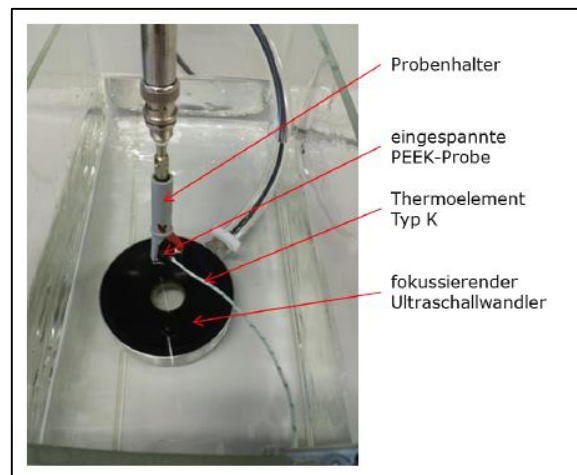


Bild 8: Aufheizversuch mittels Ultraschall [10]

Zur Erwärmung des PEEK ist der in Bild 8 dargestellte Versuchsaufbau verwendet worden. Der Ultraschall- Wandler lag versenkt im Wasserbad, wobei die Höhe des Wasserspiegels der Fokusslage des Wandlers angepasst wurde. Im Fokuspunkt des Wandlers befand sich die PEEK-Probe, diese war nicht gänzlich eingetaucht. Die Aufnahme der Proben-Innentemperatur erfolgte mittels Thermoelement Typ K (Ni-CrNi). Die anfangs aufgegebene Schalleistung erwies

sich als zu gering, wodurch nur eine Temperatur von 110°C in der Probe erreicht werden konnte. Daraufhin wurde die Leistung erhöht, allerdings führte dies zu einer Oberflächenzerstörung der PEEK- Probe.

Widerstandsheizung

Die Widerstandsheizung beruht auf dem Prinzip des ohmschen Widerstandes elektrischer Bauelemente. Um die PEEK- Rekonstruktionsplatte auf die erforderliche Umformtemperatur zu erwärmen, wurde eine Heizpatrone verwendet, deren Temperatur über ein Zusatzelement geregelt wird. In Bild 9a ist ein solches Heizelement dargestellt. Der Vorteil dieses Kontaktheizverfahrens ist neben der Regelbarkeit die Möglichkeit des lokalen Aufheizens.

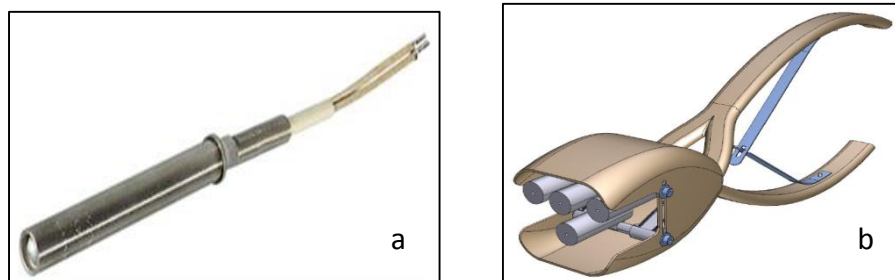


Bild 9: a) Heizpatrone (Türk+Hillinger GmbH, 2012); b) Biegezange [10]

Bei Verwendung der Heizpatrone sollte die Verformung durch eine 3-Punkt-Biegung erzeugt werden. Hierfür entstand der in Bild 9b dargestellte konstruktive Entwurf einer Biegezange [10], in welcher die aufgeführten Heizelemente zum Einsatz kommen sollen. Im Versuch mit einem eigens angefertigten Demonstrators konnte gezeigt werden, dass das Prinzip dieser Verformung funktioniert, allerdings die Handhabung und Temperaturregelung eine Herausforderung darstellen.

Glaskugelerhitzer

Der Glaskugelerhitzer (s. Bild 10) ist ein Wärmespeichergerät mit heißen Glaskugeln. Für die Verformung der Rekonstruktionsplatten ist hierbei von Vorteil, dass diese gleichmäßig und schnell erwärmt werden können. Weiterhin besitzt das Gerät eine Regelung, wodurch die Möglichkeit besteht, die Glaskugeln schrittweise bis 200°C zu erhitzen.



Bild 10: Glaskugelerhitzer (Western Optical Supply .INC)

Nachdem die Platten in dem Gerät auf die gewünschte Temperatur gebracht wurden, können diese per Hand, welche durch einen ausreichenden temperaturbeständigen Handschuh geschützt ist, problemlos an die jeweilige Geometrie angeformt werden.

5 Fazit

Als Gründe für den Bruch der Titan- Rekonstruktionsplatten werden in der Literatur das kerbintensive Design sowie die Mikrorissausbildung und -ausbreitung infolge einer Vorschädigung beim Ankonturieren sowie die mechanische Überbelastung und beanspruchungsmäßig ungünstige Befestigung benannt. Durch die Auswahl eines geeigneten biokompatiblen Werkstoffs können die Erfolgsrate sowie die medizinische Folgediagnostik verbessert werden. Mit Hilfe von numerischen Methoden und unter Berücksichtigung aller zum Versagen beitragenden Einflüsse, ist ein Rekonstruktionsplattensystem aus PEEK zur Überbrückung von Kieferwinkelfrakturen entwickelt worden. Im Konstruktionsprozess konnte durch Design- Studien der Einfluss der Plattengeometrie, insbesondere die Plattendicke, auf die Spannungssituation gezeigt werden. Im Verlauf dieses Prozesses hat sich die Variante mit zwei Langlöchern und einer „Dreieck“- Schraubenanordnung als geeignetste herausgestellt, wobei hier eine Plattendicke von 2,5 mm gewählt wurde, da dies für die Patienten als gerade noch zumutbar erscheint.

In den ausgewählten Versuchen konnte gezeigt werden, dass die Verformung der Platten prinzipiell funktioniert, allerdings ist neben der Rückverformung auch die Handhabung der einzelnen Varianten zu beachten. Die Umformung mittels Ultraschall ist zwar möglich, es bedarf aber weiterer aufwändiger Versuche, denn neben der Auswahl eines geeigneten Übertragungsmediums ist auch die Konstruktion eines Wandlers notwendig. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt werden die Verformungen mittels Biegezange und Glaskugelerhitzer favorisiert. Beide Methoden sind in ihrer Handhabung OP tauglich, wobei bei der Umformung mit Hilfe des Glaskugelerhitzers der Vorteil für den Operateur darin liegt, dass dieser ein besseres Gefühl für den Umgang mit dem Material bekommt.

Das favorisierte Plattendesign wird gegenwärtig im Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik in Halle in einem dynamischen Versuchsstand auf Dauerfestigkeit untersucht. Als finales Schlüsselexperiment ist die Implantierung des Labormusters einer gebogenen PEEK- Rekonstruktionsplatte im Tierkiefer (Schaf) vorgesehen. Mit diesem in vivo- Modell soll die Machbarkeit der neuen Idee nachgewiesen werden.

Literatur

- [1] Furuya Y., Takaki R., Shibahara T., Noma H.: Fracture of mandibular reconstruction plates used after tumor resection. *J Oral Maxillofac Surg*, 60:182-185, 2002.
- [2] Cattaneo P., Rasmussen J., Svensson P., Melsen B., de Zee M., Dalstra M.: Validation of a musculoskeletal model of the mandible and its application to mandibular distractionosteogenesis. *Journal of Biomechanics*, 40:1192-1201, 2007
- [3] Maurer, P.: Klinische und computergestützte Studie zur Designoptimierung von Unterkieferrekonstruktionsplatten. Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, 2004
- [4] Arendts F.J., Sigolotto C.: Standardmessungen, Elastizitätskennwerte und Festigkeitsverhalten des Human- Unterkiefers, ein Beitrag zur Darstellung der Biomechanik der Unterkiefer-Teil1. *Biomechanische Technik*, 34:248-255, 1989
- [5] Terheyden H., Mühlendyck C., Feldmann H., Ludwig K., Härle F.: The self adapting washer for lag screw fixation of mandibular fractures: finite element analysis and preclinical. *J Cranio Max FacSurg*, 27:58–67, 1999
- [6] Schuuter P., Krone R.: An investigation on the importance of material anisotropy infinite element modeling of human femur. SAE International, 2006.
- [7] Victrex. Material Eigenschaften. Technical report, Victrex Europa GmbH, 2010.
- [8] BIBUSMetals. Titan/Titanlegierungen. Technical report, 2005.
- [9] Mehle, K.: Numerische Simulation der Betriebsfestigkeit und Designstudien von Osteosynthese- Plattensystemen zur Überbrückung von Unterkieferkontinuitätsdefekten mittels Finite- Elemente- Methode, Masterthesis, Hochschule Merseburg, 2013
- [10] Götze, R.: Numerische Simulation des Biegevorganges von Kunststoff- Rekonstruktionsplatten, Masterthesis, Hochschule Merseburg, 2013

Vortragsprogramm (Mittwoch, 25 Juni 2014; HS 9)

- 13.30 Uhr *Lion, A.*
Zur Modellierung des thermochemischen Alterungsverhaltens von Elastomeren
- 13.50 Uhr *Baaser, H.*
Alterung von Polymerwerkstoffen – Prüfung, Modellierung und Simulation unter Berücksichtigung von Diffusion
- 14.10 Uhr *Stoček, R.*
Einwirkung des Alterungsprozesses auf die Rissausbreitung im Reifenlaufschengummi
- 15.00 Uhr *Cepus, V./Frank, W./Poser, S.*
Charakterisierung von Elastomerwerkstoffen mit kombinierten Methoden der instrumentellen Analytik
- 15.20 Uhr *Rabanizada, N./Johlitz, M./Lion, A.*
Untersuchung chemisch gealterter Elastomere anhand analytischer Verfahren
- 15.40 Uhr *Bandzierz, K./Bielinski, D. M./Przybytniak, G.*
Comparison of peroxide and radiation crosslinking of nitrile rubber composites
- 16.30 Uhr *Rzymiski, W. M./Smejda-Krewicka, A./Rogza, J./Ochendusko, A.*
Einfluss von ausgewählten Silica-Füllstoffen auf die Eigenschaften von Mischungen und Vulkanisaten der Kautschukverschnitte
- 16.50 Uhr *Agnelli, S./Cipoletti, V./Musto, M./Coombs, M./Conzalti, L./Pandini, S./Galimberti, M./Riccó, T.*
Mechanical reinforcement promoted by hybrid nanofillers in polyisopren rubber
- 17.10 Uhr *Ovcharov, V. I./Sokolova, L. A.*
Feature of influence of layered silicate on formation properties of elastomeric composites and nanocomposites
- 17.30 Uhr *Katzenberg, F.*
Shape memory effect of natural rubber

On the constitutive representation of the thermochemical ageing behaviour of elastomers

A. Lion¹, M. Johlitz¹;

¹ Institut für Mechanik, Universität der Bundeswehr München, Neubiberg
(Deutschland)

1 Introduction

In order to represent chemical ageing of rubber a three-dimensional approach is developed. The model is based on decompositions of the deformation gradient in combination with a split of the specific Helmholtz free energy into the sum of three parts. Its first part is attributed to the volumetric material behaviour. The second part is a temperature-dependent model of nonlinear finite elasticity which depends on an internal variable to consider the degradation of the original rubber network. The third part is a functional of the deformation process and a further internal variable. It describes the formation of a new network which remains free of stress when the deformation is constant. The constitutive relations for the stress tensor and the internal variables are derived in a standard manner using the Clausius-Duhem inequality. The model allows the derivation of relations in closed form with respect to permanent set, continuous and intermittent relaxation tests.

In countless technical applications, both the constitutive representation and the numerical simulation of the long-term behaviour of elastomer components are of great interest. A representative example is the lifetime estimation of engine mounts under thermomechanical loads and environmental influences. If only the mechanical loads are in the centre of interest, the subject matter is known as fatigue or durability but if thermal or environmental influences are considered the topic is denoted as ageing. In order to categorise the phenomena, it is common practice to distinguish between physical and chemical ageing. Physical ageing is related to changes in the molecular configuration of the polymer that leave the chemical structure unaffected. Chemical ageing is an irreversible process such that existing chemical bonds can be cracked and new bonds can be created. It takes place under sufficient high temperatures or under the influence of radiation or chemicals (e.g. [1, 2, 3, 4, 5 or 6]). The presence of oxygen is a prerequisite for chemical ageing of elastomers (see [6, 7]). In order to rule out that the diffusion of oxygen becomes the limiting factor for the ageing process the test specimens have to be sufficiently thin. If this condition is not satisfied, the oxygen diffusion must be taken into account as realized, for example, by [7]. A multiphase continuum mechanical approach to model this type of behaviour is proposed in [12].

In order to investigate chemical ageing of rubber, there are traditional tests: the continuous relaxation test, the permanent set test and the intermittent relaxation test. The continuous relaxation test is a standard relaxation test with a much larger duration. The temperature and the deformation of the specimen are kept constant and the stress is recorded as a function of the time. Typical durations of such experiments are about several weeks or months. The first segment of the permanent set test is similar to the continuous relaxation test. The permanent set which belongs to given values of ageing time, temperature and strain is de-

terminated when the specimen is mechanically unloaded after the relaxation. The intermittent relaxation test is the most complicated test. At first, the specimen is aged for a given time under stress-free conditions. Then, the specimen is deformed rapidly just until the prescribed strain is reached. It is kept constant, the short-term relaxation is measured and the equilibrium stress is determined (see Figure 1). After this, the ageing process is continued and the relaxation is measured again. This procedure is repeated several times. The ideas behind these tests as well as their interpretation go back to [1] or [6] and others which were active in this epoch.

Since chemical ageing is the result of both chain-scission and the creation of new crosslinks, elastomers can become harder or softer during the ageing process. Normally, a monotonic stress change is observed during the continuous relaxation test. The reason is the circumstance, that the change in stress is primarily determined by chain-scissions. This process is thermally activated and described by Arrhenius functions (see e.g. [4]). However, a pure decrease in stress is only observed when the formation of the second newly formed network does not lead to shrinkage in volume. The mechanical behaviour of aged rubber under short-term loads, i.e. during intermittent relaxation tests, is determined by both the newly created and the degenerating initial network. Following [4] or [6], the newly created network is free of stress when the stretch is constant and the crosslink creation is not accompanied by any shrinkage.

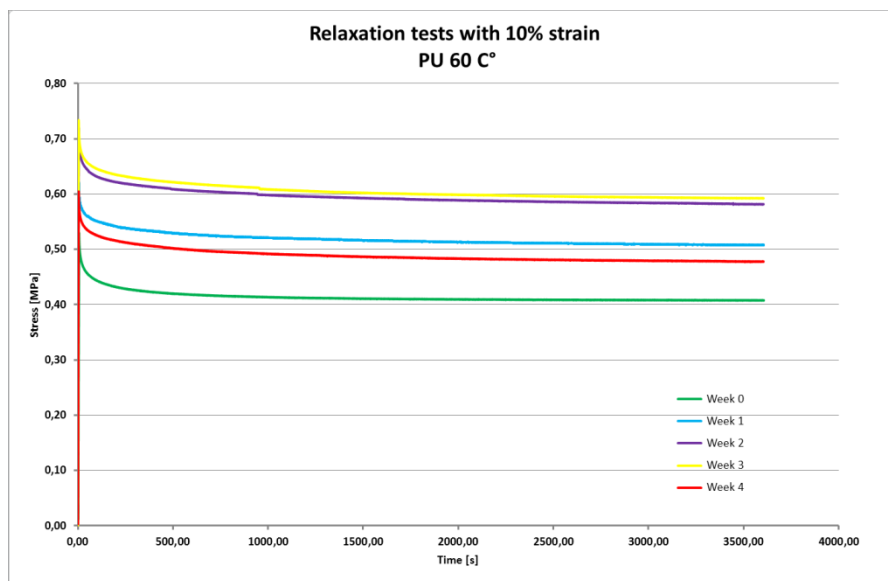


Figure 1: Intermittent relaxation tests on polyurethane-based rubber (ageing at 60°C)

In order to represent chemical ageing in continuum mechanics there is a limited number of constitutive models. They are mainly based on the original idea proposed in [1] and assume the coexistence of two networks in combination with the assumption of incompressibility. In the references [8, 9], the concept of the relative deformation gradient was applied. A deficit of this model is the free energy and the stress because both are expressed as sums over discrete time steps. Such a deficit does not appear in the models published by [3, 4 or 10] in

which the stress is a functional which depends on the continuous time variable. In order to model network creation processes, a relation of hypoelasticity was applied by [3]. Its motivation goes back to [11] in which curing processes are modelled and an application can be found in Steinke et al. (2011). The advantage of this idea is the explicit formulation of the specific Helmholtz free energy and the proof of the thermodynamic consistency.

2 Methods

In order to model chemical ageing, chain scission and crosslinking reactions are considered such that two internal variables are introduced. Their temporal evolution is defined by differential equations: $\dot{q}(t) = f_q(\mathbf{E}, \theta, q, p)$, $\dot{p}(t) = f_p(\mathbf{E}, \theta, q, p)$. The variable q describes the scission reactions and p the crosslinking. As already discussed by Tobolsky (1967) the chain-scissions become strain-dependent when the strains are larger than about 200%. Since the scission and crosslinking reactions can depend on each other, a coupling is considered. If the chemical ageing is limited by the oxygen concentration, its temporal evolution depends also on the oxygen concentration (cf. [12]). Taking the interpretation of chemical ageing into account, the specific Helmholtz free energy is the sum of three parts: $\psi = \psi_{\text{vol}} + \psi_- + \psi_+$. Its first part depends on the volume change and the temperature: $\psi_{\text{vol}} = \psi_{\text{vol}}(J, \theta, q, p)$. In order to describe changes in volume during the chemical reactions, a dependence on q and p is introduced. The second contribution is the free energy of the original network. It decreases during the ageing and depends on the isochoric part of deformation, the temperature and the variable q which considers the influence of chain-scissions:

$$\psi_- = \psi_-(\hat{\mathbf{E}}, \theta, q) \quad \text{with} \quad \frac{\partial \psi_-}{\partial q} \leq 0$$

The third part is a functional which is attributed to the newly created network and remains free of stress when the deformation is constant in time:

$$\psi_+(t) = - \int_{-\infty}^t \left(G_+^A(\theta(t), p(s)) \frac{d}{ds} \text{tr}(\hat{\mathbf{e}}_t(s)) + G_+^B(\theta(t), p(s)) \frac{d}{ds} \text{tr}(\hat{\mathbf{E}}_t(s)) \right) ds$$

The increasing stiffness of this network is modelled by the functions G_+^A and G_+^B . They depend on the temperature and on the variable p . Evaluating these expressions with standard methods as applied in [3], the stress-strain relation is obtained:

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{\mathbf{T}}}{\rho_R} &= J \frac{\partial \psi_{\text{vol}}}{\partial J} \mathbf{C}^{-1} + \frac{\partial \psi_-}{\partial \mathbf{E}} - 2 \left(\mathbf{P}_A \int_{-\infty}^t G_+^A(\theta, p(s)) \hat{\mathbf{e}}'(s) ds + \mathbf{P}_B \int_{-\infty}^t G_+^B(\theta, p(s)) \hat{\mathbf{E}}'(s) ds \right) \\ \frac{\partial \psi_-}{\partial q} + \frac{\partial \psi_{\text{vol}}}{\partial q} &\leq 0, \quad f_q \geq 0, \quad \frac{\partial \psi_{\text{vol}}}{\partial p} \leq 0, \quad f_p \geq 0 \end{aligned}$$

In order to take the entropy elasticity of the networks in a simplified manner into account the following functions are assumed to depend linearly on the absolute temperature:

$$\psi_-(\hat{\mathbf{E}}, \theta, q) = \frac{\theta}{\theta_R} \varphi_-(\hat{\mathbf{E}}, q)$$

$$G_+^A(\theta, p) = \frac{\theta}{\theta_R} g_+^A(p) \quad \text{and} \quad G_+^B(\theta, p) = \frac{\theta}{\theta_R} g_+^B(p)$$

The constant θ_R is an arbitrary reference temperature. For details and further evaluations the reader is referred to the articles [3] as well as to [5] in which the theory is formulated and discussed.

3 Results

The three-dimensional theory to describe the chemical ageing behaviour of rubber allows the representation of a large number of relevant phenomena: continuous and intermittent stress relaxation as well as permanent set and ageing-induced changes in the specific volume. The numerically simulated intermittent relaxation behaviour is plotted in Figure 2 for different temperatures on a logarithmic time scale.

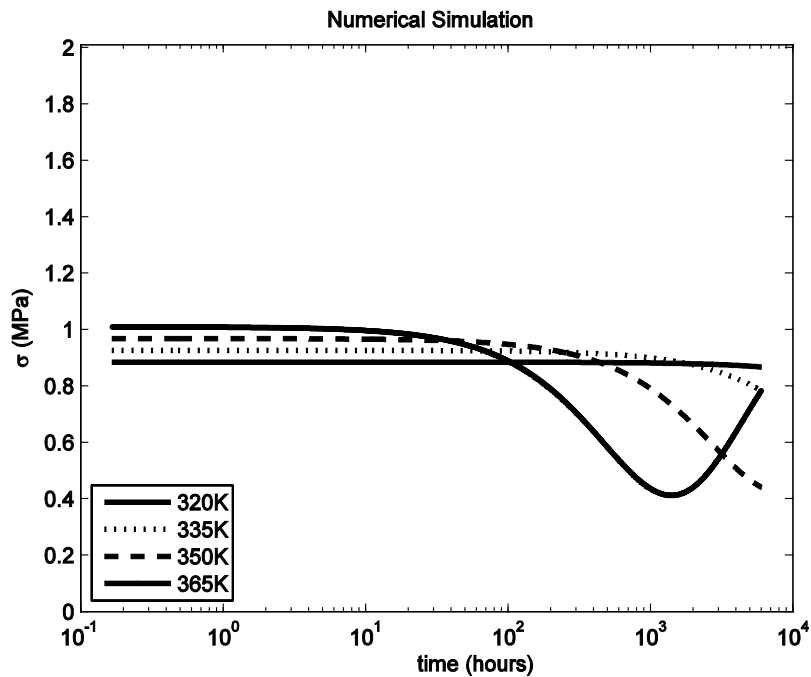


Figure 2: Simulation of intermittent relaxation behaviour

The responses are physically reasonable and can be easily understood. The statement, that the developed theory allows the calculation of the stress responses under continuous and intermittent relaxation as well as the permanent set, simplifies the identification procedure extremely. In a forthcoming paper, the theory will be extended to consider the diffusion of oxygen and temperature by partial differential equations.

References

- [1] Andrews, R.D., Tobolsky, A.V., Hanson, E.E., 1946. The Theory of Permanent Set at Elevated Temperatures in Natural and Synthetic Rubber Vulcanizates. *Journal of Applied Physics*, 17, 352-361.
- [2] Baaser, H., Ziegler, C., 2006. Simulation von Setz- und Relaxationsvorgängen von Elastomerbauteilen mit Hilfe des mehrachsigen formulierten Freudenberg-Alterungsmodells. 14. Internat. Dichtungstagung Stuttgart, 537-546.
- [3] Lion, A., Johlitz, M., 2012. On the representation of chemical ageing of rubber in continuum mechanics. *International Journal of Solids and Structures*, 49, 1227–1240.
- [4] Duarte, J., Achenbach, M., 2007. On the modelling of rubber ageing and performance changes in rubbery components. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 60, 172-175.
- [5] Johlitz, M., Retka, J., Lion, A., 2011. Chemical ageing of elastomers: experiments and modelling. *Constitutive Models for Rubber VII - Jerrams & Murphy (eds)*. Taylor and Francis Group London, 113-118.
- [6] Tobolsky, A.V., 1967. *Mechanische Eigenschaften und Struktur von Polymeren*. Berliner Union Stuttgart.
- [7] Steinke, L., Weltin, U., Flamm, M., Lion, A., Celina, M., 2011. Numerical Analysis of the heterogeneous ageing of rubber products. *Constitutive Models for Rubber VII - Jerrams & Murphy*. Taylor and Francis London, 113-118.
- [8] Septanika, E.G., Ernst, L.J., 1998. Application of the network alteration theory for modelling the time-dependent constitutive behaviour of rubbers. Part I. General theory. *Mechanics of Materials*, 30, 253-263.
- [9] Septanika, E.G., Ernst, L.J., 1998. Application of the network alteration theory for modelling the time-dependent constitutive behaviour of rubbers. Part II. Further evaluation of the general theory and experimental verification. *Mechanics of Materials*, 30, 265-273.
- [10] Wineman, A., 2005. Some comments on the mechanical response of elastomers undergoing scission and healing at elevated temperatures. *Mathematics and Mechanics of Solids*, 10, 673-689.
- [11] Hossain, M., Possart, G., Steinmann, P., 2008. A small-strain model to simulate the curing of thermosets. *Computational Mechanics*, 43, 769-779.
- [12] Johlitz, M., Lion, A., 2013. Chemo-thermomechanical ageing of elastomers based on multiphase continuum mechanics. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, 25, 605-624.

Alterung von Polymerwerkstoffen Prüfung, Modellierung & Simulation unter Berücksichtigung von Diffusion

H. Baaser

Freudenberg Forschungsdienste SE & Co. KG, 69465 Weinheim

Herbert.Baaser@Freudenberg.de

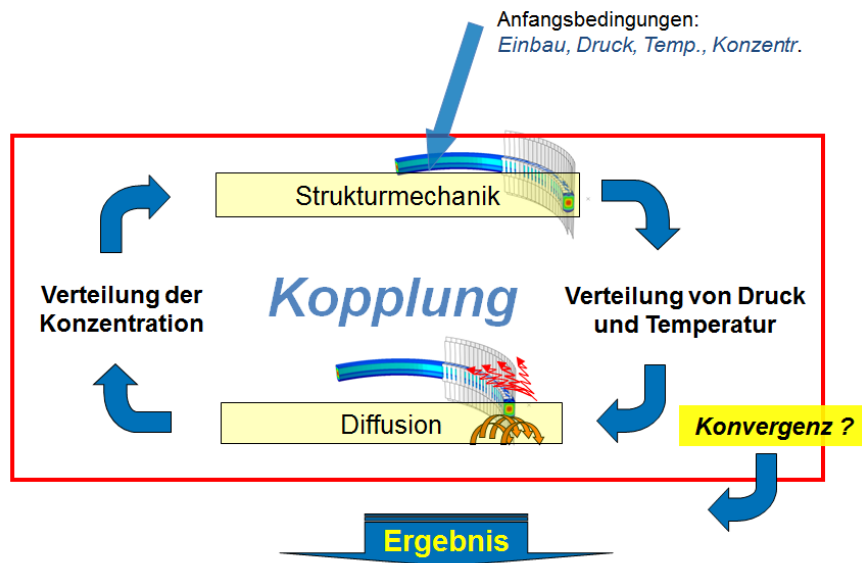
1 Einleitung & Übersicht

Dieser Beitrag befasst sich mit der Modellierung von Diffusionsprozessen und deren Auswirkung auf den Alterungsvorgang in Elastomerkomponenten. Die numerische Simulation mithilfe kommerzieller FEM-Software-Pakete wie beispielsweise ABAQUS oder ANSYS soll hier exemplarisch diskutiert werden. Solche Diffusionsprozesse sind dafür bekannt, abhängig von den Temperatur- und Umgebungsbedingungen die chemischen Reaktionen beim Altern von Elastomeren und den Durchgang von Fluiden in Dichtungsanwendungen zu beeinflussen.

Dabei ist die mathematische Struktur der beschreibenden (Differenzial-)Gleichung der Diffusion die gleiche wie die der Wärmeübertragung: Es handelt sich dabei um eine sogenannte *parabolische* DGL, die in der zunächst unbekanntem Feldvariable c für die Konzentration nur 1. Ordnung bzgl. der Zeit t ist. Dagegen ist die strukturmechanische Aufgabenstellung zur Berechnung des mechanischen Gleichgewichts bei statischen Problemen von 0. Ordnung ("*elliptisch*") oder von 2. Ordnung in t bei dynamischen Problemen ("*hyperbolischer Typ*"). Die zweite gesuchte Größe zur Beschreibung des Verschiebungsfelds u ist in diesen Fällen jeweils von 2. Ordnung in den Raumrichtungen x . Weiterhin tritt bei der hier betrachteten Aufgabe u.a. eine Abhängigkeit der Konzentration $c = c(\vartheta, \dots)$ und der Werkstoffsteifigkeit $G = G(\vartheta, \dots)$ vom Temperaturfeld ϑ auf.

Damit wird die Herausforderung für solche Simulationsansätze deutlich: Die "klassische" Methode der finiten Elemente ("FEM") ist mit Ihren Lösungsalgorithmen für die Strukturmechanik in der Art aufgebaut, dass damit elliptische (oder hyperbolische) Systeme gelöst werden können. Treten in den Gleichungen nun auch Ableitungen 1. Ordnung aus den parabolischen Systemen auf, passen die gewählten mathematischen Ansätze nicht mehr. Es liegt ein "Mehrfeld-Problem" vor, das anderer Lösungsmethoden bedarf. Weiterhin sprechen wir in diesem Fall auch andere Zeitskalen an: Bei der Beschreibung von Diffusion liegen Prozesse vor, die über "lange" Zeiträume vonstatten gehen. Auch dies muss in der Simulation entsprechend berücksichtigt werden.

Für die rechnergestützte Modellierung hat sich in diesen beschriebenen Fällen ein *gestaffelter Algorithmus* bewährt, der die genannten Teilprobleme "Diffusion" und "mechanisches Gleichgewicht" jeweils unabhängig voneinander löst und dabei auf die Ergebnisse des anderen Problems als Anfangs- oder Randbedingung zurückgreift, siehe Abb. 1. Dieses Vorgehen beschreibt im mathematischen Sinn eine *schwache Koppelung* der Gleichungen und führt i.d.R. nach einigen wenigen geschachtelten Abfolgen zu einer stabilen Antwort und damit zu einer konvergenten Lösung, siehe [7].



**Abbildung 1 - Vorgehen in der numerischen Umsetzung - "schwache Kopplung":
Berücksichtigung der unterschiedlichen Zeitskalen**

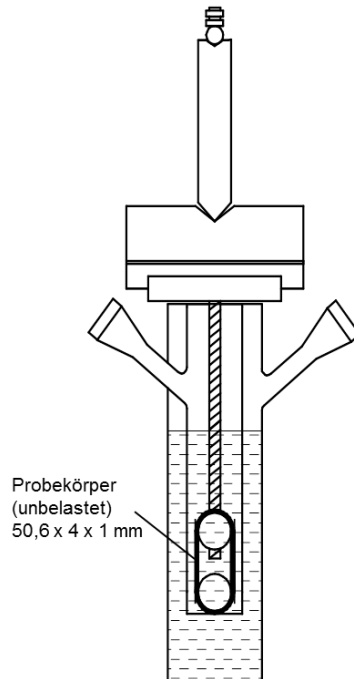
Allerdings stellt die Bestimmung geeigneter Materialkennwerte für solche gekoppelten Simulationen aus Sicht des Autors noch immer eine Schwierigkeit dar: Hier möchten wir ebenfalls diskutieren, auf welchem Weg die einzelnen Effekte aus Sicht der Prüftechnik sinnvoll bestimmt werden können, um daraus die jeweiligen physikalischen Effekte beschreiben zu können. Während die numerische Simulation der Elastomeralterung auf einer phänomenologischen Beschreibung der Relaxation beruht, siehe [1] oder [3], zeigen neuere Untersuchungen die Notwendigkeit, auch Diffusionsprozesse miteinzubeziehen, die in Gummimaterialien stark mit der lokalen Temperatur und Spannung gekoppelt sind, siehe [2], [6] und [8]. Hierfür stehen Permeationsmessungen zur Verfügung. Die Koppelung beider maßgeblichen Phänomene - *Relaxation* und *Permeation* - wird in der Simulation durch den oben beschriebenen Algorithmus umgesetzt, wobei wir hier einen direkten Einfluss der Werkstoff-Steifigkeit von der aktuellen, lokalen Konzentration c einer chemischen Substanz im Gummi annehmen. Wir zeigen dies am Beispiel eines verpressten O-Rings zur Abdichtung eines Fluiddrucks.

2 Prüfmethodik

Steifigkeitsänderung über lange Zeit

Die Bestimmung der Relaxationseigenschaften erfolgt mit einfachen Probekörpern unter uniaxialer Belastung im Langzeitversuch. Zur Unterscheidung von Kettenabbau und Neuvernetzung sind zwei unterschiedliche Versuchsarten notwendig: Während der „kontinuierlichen Spannungsrelaxation“ wird der Probekörper durch eine konstante Dehnung belastet – in der Regel 20% Dehnung unter Zug, siehe Abb. 2 – und der zeitliche Verlauf der Kraft gemessen. Aufgrund des alterungsbedingten Kettenbruchs nimmt die Kraft im Laufe der Zeit ab und führt zur Relaxation. Demgegenüber verbleibt der Probekörper bei der „diskontinuierlichen Spannungsrelaxation“ fast immer im unbelasteten Zustand und wird nur zur Messung kurz um den

oben genannten Wert gedehnt. Da Kettenab- und -aufbau während der Alterung parallel ablaufen, ist die gemessene Kraft die Resultierende des Beitrags des noch vorhandenen ursprünglichen Polymernetzwerks und der im Laufe der Zeit neu gebildeten Polymerketten, siehe [5] und [9]. Je nachdem, ob der Abbau- oder der Neubildungsprozess dominiert, kann es im Werkstoff zu einer Abnahme oder einer Zunahme der Steifigkeit kommen. Dies ist ausführlicher in [3] beschrieben und zur numerischen Umsetzung aufbereitet.



**Abbildung 2 - Kraftmessdose zur Messung der Relaxation.
Der Probekörper kann bei Bedarf mit Medium umspült werden.**

Diffusion

Zur Bestimmung der Permeationseigenschaften der betrachteten Werkstoffe verwenden wir einen Prüfstand wie in [4] beschrieben und wie er in ähnlicher Form auch in [6] verfügbar ist: Bei dieser Versuchsführung wird eine Gummiplatte einseitig mit einem Druck p bei einer Gaskonzentration c beaufschlagt und auf der Gegenseite das durchtretende Gasvolumen m über der Zeit gemessen, siehe Abb. 3.

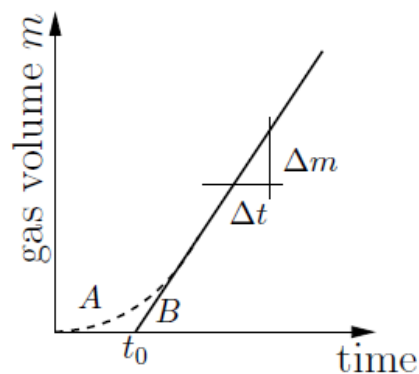


Abbildung 3 - Permeationsmessung: t_0 als charakteristische Induktionszeit für das beobachtete System

Daraus kann - wie abgebildet - zum einen der *Diffusionskoeffizient* $D = L^2/6t_0$ bestimmt werden, wobei mit L die Probendicke und t_0 die *charakteristische Zeit* benannt sind, siehe [4]. Zum anderen ergibt sich der *Permeations-* oder *Durchlässigkeitskoeffizient* P aus dem experimentellen Befund als Steigung $P = \Delta m / \Delta t$ im linearen Bereich der Kurve für hinreichend große Zeiten t . Aus diesen beiden Größen erhält man weiterhin direkt die Löslichkeit zu $S = P/D$. Alle drei Parameter werden für diesen Teil der Simulation benötigt.

3 Mechanische Aufgabenstellung & numerische Umsetzung

Der strukturmechanische Teil des Modells wird durch die Lösung der CAUCHY-Bewegungsgleichung

$$\text{div}(\boldsymbol{\sigma}) = \mathbf{0}$$

unter Vernachlässigung von Volumenkräften und Beschleunigungstermen beschrieben. Dabei erhält man die Spannungsverteilung $\boldsymbol{\sigma}$ für die Gummikomponente als Funktion des Verschiebungsfelds \boldsymbol{u} und abhängig von den Randbedingungen aus dem Montagevorgang und beispielsweise anliegender Druckbelastungen. Eine zusätzliche Abhängigkeit von der Temperaturverteilung ϑ kann dabei ebenfalls berücksichtigt werden.

Das Konzentrationsfeld c innerhalb des Körpers wird durch die Lösung der Diffusionsgleichung in Form des 2. FICKSchen Gesetzes

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c$$

erzielt, wobei sich hier die zeitliche Ableitung von c als Funktion der räumlichen Ableitung (Δ als LAPLACE-Operator) und des Diffusionskoeffizienten D darstellt.

Die dritte Feldgröße, die Temperaturverteilung ϑ wird durch das FOURIER-Gesetz

$$\mathbf{q} = -\lambda^* \text{grad } \vartheta$$

beschrieben, mit \mathbf{q} als Wärmefluss(-vektor) und λ^* als (Temperatur-)Leitfähigkeit und den jeweiligen Randbedingungen.

Anmerkung: Das 1. FICKSche Gesetz hat die gleich Struktur wie das FOURIER-Gesetz und ist hier als Konstitutivannahme im 2. FICKSche Gesetz enthalten.

Zur Vereinfachung - aber ohne die Allgemeingültigkeit des Vorgehens zu beeinträchtigen - nehmen wir hier die Koppelung der Feldgrößen für die Verschiebungen \boldsymbol{u} und der Konzentration c über das Werkstoffmodell für die Elastomerkomponente in Form des neo-HOOKE-Gesetz an, indem wir die Werkstoffsteifigkeit als Funktion der Konzentration $G = G(c)$ auffassen. Ein Abhängigkeit von der Temperatur - wie oben erwähnt - kann hier ebenfalls ohne weiteres mit einbezogen werden: $G = G(\vartheta, c)$.

Als Beispiel betrachten wir das axialsymmetrische Modell eines O-Rings als statische Dichtung zwischen einer Stange und einem Gehäuse. Dieses System ist - wie in Abb. 4 dargestellt - einseitig durch den Druck p_I eines Mediums mit einer Konzentration c_I beaufschlagt.

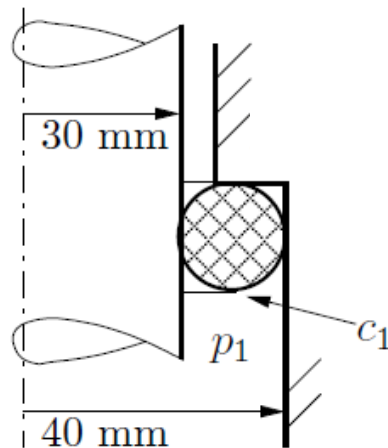


Abbildung 4 - Axialsymmetrisches Modell einer O-Ring-Dichtung mit Druckbeaufschlagung

Für die Diskussion in diesem Beitrag nehmen wir dazu zwei Szenarien an: Einen Anstieg des Moduls G mit c und einen Abfalls von G mit steigender Konzentration c . Jeweils betrachten wir dafür die Verteilung der Anpresskraft des Dichtrings an die Stange und an das Gehäuse.

4 Schlussfolgerungen & Diskussion

In diesem Beitrag zeigen wir die Grundlagen und das prinzipielle Vorgehen zur Lösung geschachtelter Berechnungen durch einen mehrstufigen Ablauf am Beispiel eines strukturellen Problems, das durch Diffusionsvorgänge beeinflusst wird. Durch dieses Vorgehen ist es möglich, stabile Lösungen von Mehrfeld-Problemen zu erzielen, die zudem noch durch unterschiedliche Zeitskalen und Prozesse dominiert werden.

Es wird weiterhin diskutiert, wie es in diesem Beispiel gelungen ist, geeignete Parameter für die Simulation zu erhalten. Offen bleibt allerdings eine endgültige Klärung, inwieweit sich die erzielten Größen gegenseitig beeinflussen und welche Auswirkung dies auf die Gesamtlösung hat. Dafür sind entsprechende Versuchsprogramme abzustimmen und mit der numerischen Lösung abzugleichen.

Literaturverzeichnis

- [1] Achenbach, M.: Sichere Dichtungen – Alterungsmodell für Gummi. NAFEMS-Magazin. online, 2011
- [2] Baaser, H., Gross, C.: Temperature dependent diffusion processes treated by finite elements. Kautschuk-Kolloquium, Hannover, 2012
- [3] Baaser, H. & Ziegler, C. (2006). Simulation von Setz- und Relaxationsvorgängen von Elastomerbauteilen mit Hilfe des mehrachsigen formulierten Freudenberg-Alterungsmodells. Kautschuk-Kolloquium, Hannover, 2006
- [4] Beckmann, W.: 'Gasdurchlässigkeit von Elastomeren'. Kautschuk – Gummi – Kunststoffe 04, 323–329, 1991

- [5] Green, M. S.; Tobolsky, A. V.: A new approach to the theory of relaxing polymeric media; Journal of Chemical Physics 14, 80-92 (1946)
- [6] Kautz, S. & Giese, U.: Characterisation of diffusion limited ageing processes of rubbers. In 'Deutsche Kautschuktagung'. DKG, Nürnberg. University Session, 2012
- [7] Mehling, V. & Baaser, H.: Simulation of self-heating of dynamically loaded elastomer components. In 'ECCMR'. ISBN 978-0-415-56327-7, 2009
- [8] Steinke, L. , Weltin, U. , Flamm, M. , Lion, A. & Celina, M.: Numerical analysis of the heterogeneous ageing of rubber products. In 'ECCMR'. Vol. 7. pp. 227–231. Dublin, 2011
- [9] Tobolsky, A. V.: Properties and Structures of Polymers. Wiley, New York, 1960.

Influence of thermal aging process on the crack propagation of rubber used for tire tread

(Einwirkung des thermischen Alterungsprozesses auf die Rissausbreitung im Reifenlaufflächengummi)

R. Stoček^{1,2}, R. Kipscholl³, E. Euchler⁴, P. Ghosh⁵;

¹ PRL Polymer Research Lab., Zlín (Czech Republic), ² Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, Zlín (Czech Republic), ³ Coesfeld GmbH & Co. KG, Dortmund (Germany), ⁴ Chemnitz University of Technology, Chemnitz (Germany), ⁵ Hari Shankar Singhania Elastomer & Tyre Research Institute, Kankroli, Rajasthan (India)

1 Introduction

Tire tread, transferring the car forces on the road, is fundamentally based on highly filled, cross-linked and topologically entangled rubber blends, which show an excellent damping behavior. Thus the tire tread commonly is exposed to high dynamic loading conditions, furthermore the tire tread is naturally influenced with physical processes caused due high temperature fluctuation, ozone concentration, solar radiation, influence of fluid medium, etc. These extreme requirements have a significant effect on the fatigue and failure tire tread behaviors, whereas these processes particularly lead to the degradation of the mechanical behavior of rubber matrix. The initiation of local instability in tire tread due to failure is particularly caused by micro-crack initiation. Its propagation could have fatal consequences because of the resulting global tire's instability and thus high potential danger caused due to car accident. Hence the understanding of the crack initiations and its propagation in rubber regarding to the applied physical processes as well as loading conditions is a subject of high scientific interest. Its description will improve the safety, higher durability and life service of the tire as well.

It is well known, that the mechanical and specially fracture behaviors depend on the structure of rubber matrix. Particularly the characteristic behavior are based on the filler network build with the nanoparticles, size of filler cluster, interaction of filler-filler- and polymer-filler-bonds and the specific surface of filler under the identical compounding conditions [1, 2]. The effect of rubber reinforcement caused due to rubber modification with various fillers on crack or fatigue resistance has been studied in a lot of publications [1, 3, 4] and are well described.

The naturally applied physical processes, which the tire tread is exposed, cause the aging of rubber matrix. The main importance has oxidative attack with simultaneously actuating thermal processes. The oxidative degradation of a sulphur cured rubber proceeds via at least one chain reaction sequence which introduces C-C and C-O-O-C crosslinks between polymer chains and another sets of chain reactions between oxygen and the sulphur atoms. If the thermal processes take an influence, it is necessary to balance the rate of reaction of oxygen with the elastomer and the rate of diffusion of the oxygen into the bulk material. If the temperature is relatively low, it has been evaluated that for cured rubber diffusion predominates and therefore there is slow oxidation throughout the product. Contrariwise as the thermal activity rises,

the rate of oxidation increases significantly than the rate of diffusion. Thus a substantial oxidation occurs on the surface at higher temperature and a brittle oxidized surface is formed. The critical stress of polymer chains in an oxidized rubber surface occurs in a lower strain compared to the not oxidized material, thus the mechanical properties of rubber degrade.

Generally the aging is interconnected to loss of mechanical properties over the whole life-time of the tire tread [5]. The most efforts in this field of research were only investigated to the observation of crack propagation respectively rupture of rubber test specimens under quasi-static loading conditions with no relationship to the fatigue behavior of rubber matrix. Huang et al. [6] studied the phenomenon of cyclic ageing on Natural Rubber (NR). They found, that for NR, aging at lower temperatures leads to a decrease in modulus, while at higher temperatures it leads to an increase in modulus. Bauer et al. [7] studied the mechanical properties of skim tire based on Butadiene Rubber (BR) under the oxidative aging with fill gases 50/50 blend of N₂/O₂ at various temperatures in the range from 50 to 70°C. They demonstrated the decreasing of elongation-to-break and increasing of modulus versus time of aging in the whole range of temperatures. This decreasing in mechanical behavior leads to high inclination of rubber material to the failure and proves the initiation of micro-cracks.

The micro-cracks in tire tread caused due to natural physical aging are initiated at tire steady state because while rolling the stress states in tire under dynamic loading condition have a predominant influence on micro-crack initiation.

The aim of this study is to determine the influence of thermal aging processes at common atmosphere in dependence on exposing time as well as the varied temperature directly influencing the loaded rubber test specimen on fatigue crack growth (FCG) behavior under dynamic loading condition. In the present study, FCG behavior of Natural Rubber (NR) and Styrene-Butadiene Rubber (SBR) blends suitable for tire tread application has been investigated.

2 Theoretical background

An important quantity for fracture mechanical investigations is the tearing energy T , i.e. the energy released per unit area of crack surface growth. It was first introduced by Griffith [8] for metallic materials and Rivlin & Thomas [9] formulated the tearing energy for elastomers. It proposes that the strain energy release rate is the controlling parameter for crack growth and it is mathematically defined as,

$$T = -(\partial W / \partial A). \quad (1)$$

Where, T is tearing energy, W is the elastic strain energy, A is the interfacial area of crack and partial derivative denotes that no external work is done on the system.

In the language of geometry they defined the tearing energy for rubber material in Single Edge Notched Tensile (SENT) test specimen as well as in pure-shear test specimens. For SENT test specimens with a notch on one side, it is determined as follows:

$$T_t = 2 \cdot k \cdot w \cdot a, \quad (2)$$

Where w is the strain-energy-density stored in the un-notched test specimen; a is crack length; k is strain-dependent term, thus the tearing energy determined by SENT test specimen is dependent on crack length.

For a pure-shear (PS) test specimen's geometry, the tearing energy T_p is considered by Rivlin & Thomas [9] to be independent of the crack length:

$$T_p = w \cdot L_0, \quad (3)$$

where w is the strain-energy-density stored in the un-notched test specimen and L_0 is the sample length at not-strained state.

Because of the fatigue dynamic loading conditions, which is applied on tire tread Gent, Lindley and Thomas [10] determined experimentally the crack growth rate da/dn in dependence on the tearing energy T for rubber materials. Whereas the most important state for the dynamic fracture behavior is the stable crack propagation, which is defined as follows:

$$\frac{da}{dn} = B \cdot \Delta T^m, \quad (4)$$

where B and m are material constants.

3 Material and experimental details

The detailed composition of the blend studied is given in Table 1. The rubber compounds were prepared using a laboratory Banbury mixture of 1.5 liter capacity in three stages. In the first stage, rubbers and all chemicals except curatives were mixed at 60 RPM for 4 minutes time at 140°C. Then the mixed compound is re-milled at 30 RPM for 3 minutes time at about 120°C. The final batch containing curatives is mixed at 30 RPM for 3 min at about 100°C. The rheometric properties were measured using a Moving Die Rheometer (Monsanto MDR 2000E) at 141°C for 1 hr. The test specimens for characterizing FCG behaviors were prepared by curing rubber compounds for 60 minute at 141°C in a compression mold.

Table 1: Composition of NR/SBR Blends

Ingredients	NR/SBR [phr]
NR	60
SBR	40
Carbon Black	50
Other chemicals and curatives	28

FCG measurements were carried out using Tear Analyser (Co. Coesfeld GmbH) under sinusoidal loading conditions. The schematic diagram is shown in Figure 1. In this study, two double notched and one not-notched PS test specimens were simultaneously analyzed, whereas the un-notched test specimen was used for determination of tearing energy [9]. The standard PS test specimen with the geometry ratio L_0 (length)/ Q (width) = 1:8 was used [11]. Two of the PS test specimen were notched with notch length $a_0 = 21$ mm on both sides of test specimen. The value a_0 was calculated from the definition of minimal notch length a_{0min} in dependence on geometry ratio L_0/Q [12].

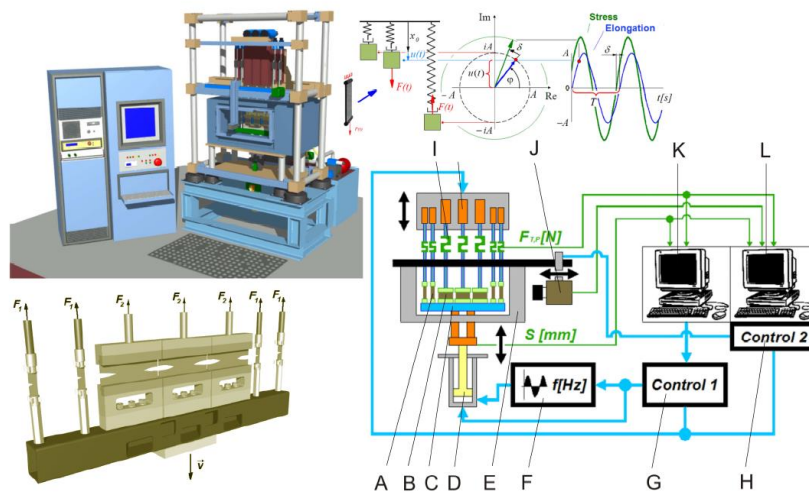


Figure 1: Schematic and functional diagram of the test machine: A - SENT test specimen; B - PS test specimen; C - traverse; D - hydropulser; E - isolated test chamber; F - frequency generator; G - control unit 1; H - control unit 2; I - load cells; J - CCD monochrome camera; K - PC 1; L - PC 2.

Table 2 lists the detailed test conditions used in this investigation. The loading frequency was set on 10 Hz. The strain was varied between 13% and 25 %. The influence of thermal aging on FCG was observed for the materials affected with 70°C, firstly for the time duration of 3 days, secondarily of 9 days. The temperature of testing conditions was given by 28°C. Finally the FCG behaviors were investigated for not aged test specimens at direct varied measuring temperature given by 70°C.

Table 2: Test condition details

No.	Type of loading condition	Frequency [Hz]	Strain [%]	Aging temperature [°C]	Aging duration [days]	Testing temperature [°C]
1.	sinusoidal	10	13 - 25	-	-	28
2.				-	-	70
3.				70	3	28
4.				70	9	28

4 Results and discussion

Figure 2 represents the double logarithmic plot of tearing energy vs. crack growth rate (da/dn) of the materials in dependence of thermal oxidative aging. This plot clearly shows that crack growth behavior is entirely dependent on tearing energy and Power law dependency is observed. It is clearly shown that the thermal aging process has a high influence on the crack growth behavior. The higher crack growth rate has been observed in a thermal aged test specimen (test condition 3 and 4, see Table 2) as well as during the analysis thermal influenced

test specimen (test condition 2, see Table 2) in comparison to the not aged (test condition 1, see Table 2). Interestingly, crack growth rate of the, during analysis, thermal influenced material (test condition 2, see Table 2) is higher in comparison to the crack growth rate of the thermal aged test specimens (test condition 3 and 4, see Table 2). The test specimens, which were thermal aged over 3 days (test condition 3, see Table 2) show higher crack growth rate in comparison to the test specimens thermal aged over 9 days (test condition 4, see Table 2). Thus it could be expected that the increase of the aging time does not degrade the fracture behavior of the given rubber any more. The observation of the tearing energy at given strain shows that the values of tearing energies decrease in dependence on thermal influence. The tearing energy significantly decreases in the thermal aged materials (test condition 3 and 4, see Table 2) and slightly decreases in the, during analysis, thermal influenced material (test condition 2, see Table 2). Generally it was found that the crack growth exponent m slightly decreases with a thermal effect applied on the rubber material. These could be explained with the phenomena of lower critical stress of polymer chains in a thermal aged rubber surface, which occurs in a lower strain compared to a not thermal aged material. Thus both the mechanical properties of rubber and the tearing energy decrease. Because of the micro-cracks in rubber caused due to thermal aging are initiated at the natural steady state, their presence influences the mechanical behavior as well as tearing energy.

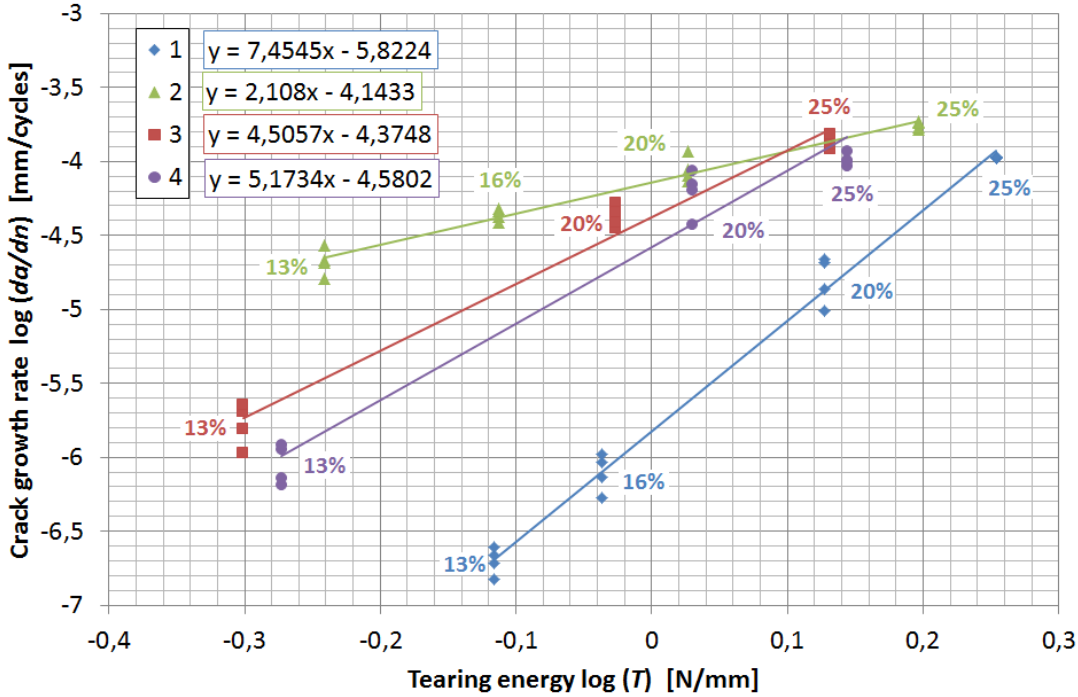


Figure 2: Variation of crack growth rate with tearing energy (log-log plot)

5 Conclusion

The present work discusses the effect of thermal aging on fatigue crack growth of rubber compound based on NR/SBR using Tear Analyser. The FCG behavior of NR/SBR blends were investigated over a wide range of tearing energy. It has been clearly shown that the thermal aging process has a high influence on the crack growth behavior of rubber. The significantly higher crack growth rates have been observed in the thermal aged test specimens as well as during the analysis thermal influenced test specimen in comparison to the material which has not been thermally affected. We suppose that these phenomena could be explained due to lower critical stress of polymer chains in a thermal aged rubber surface, which occurs in a lower strain compared to a not thermal aged material. Thus both the mechanical properties of rubber and the tearing energy decrease. . Therefore the dependence of FCG on thermal aging may be the very important criterion for the selection of tire tread compound.

Acknowledgement

This paper was written with the support of the Education for Competitiveness Operational Program co-funded by the European Social Fund (ESF) and the government of the Czech Republic, in the project entitled 'Advanced Theoretical and Experimental Studies of Polymer Systems' (reg. number: CZ.1.07/2.3.00/20.0104), and with the support of the Research and Development for Innovations Operational Programme, co-funded by European Regional Development Fund (ERDF) and the government of the Czech Republic, in the project entitled 'Centre of Polymer Systems' (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/03.0111).

Literature

- [1] Heinrich, G.; Klüppel, M.; Vilgis, T. A.: Reinforcement of Elastomers, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol 6 (2002) 195-203
- [2] Klüppel, M.: The Role of Disorder in Filler Reinforcement of Elastomers on Various Length Scales, *Advances in Polymer Science* (2003) 164
- [3] Dannenberg, E. M.: The effect of surfacechemical interactions on the properties of filler reinforced rubbers, *Rubber Chem. Technol.*, 44 (1975), pp. 440–478
- [4] Klüppel, M.; Schramm, J.: An advanced micro-mechanical model of hyperelasticity and stress softening of reinforced rubbers. In: Dorfmann, Muhr, editors, *Constitutive models for rubber I*, Lisse: A.A. Balkema, 2000, pp. 211-220
- [5] Baldwin, J. M.; Bauer, D. R.; Ellwood, K. R.: Rubber aging in tires. Part 1: Field results, *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 103-109
- [6] Huang, D.; LaCount, B. J.; Castro, J. M.; Ignatz-Hoover, F.: Development of a service-simulating, accelerated aging test method for exterior tire rubber compounds I. Cyclic aging, *Polymer Degradation and Stability* 74 (2001) 353-362
- [7] Bauer, D. R.; Baldwin, J. M.; Ellwood, K. R.: Rubber aging in tires. Part 2: Accelerated oven aging tests, *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 110-117
- [8] Griffith, A.A.: The phenomena of rupture and flow in solids, *Philos. Trans. R. Soc. Lond., Ser. A* 221, 1920, p. 163.

- [9] Rivlin, R.S., Thomas, A.G.: Rupture of rubber. I. Characteristic energy for tearing, *Journal of Polymer Science*, 1953, 10, p. 291-318.
- [10] Gent, A.N., Lindley, P.B., Thomas, A.G.: Cut Growth and Fatigue of Rubbers. I. The Relationship between Cut Growth and Fatigue, *Journal of Applied Polymer Science*, 1964, p. 455-466
- [11] Stoček, R. & Heinrich, G. & Gehde, M. & Kipscholl, R.: A New Testing Concept for Determination of Dynamic Crack Propagation in Rubber Materials, *Kautschuk-Gummi-Kunststoffe*, 65 (2012) 49-53.
- [12] Stoček, R. & Heinrich, G. & Gehde, M. & Rauschenbach, A.: Investigations about notch length in pure-shear test specimen for exact analysis of crack propagation in elastomers, *Journal of Plastics Technology*, 01 (2012) 2-22.

Untersuchung chemisch gealterter Elastomere anhand analytischer Verfahren

Nabila Rabanizada, Michael Johlitz und Alexander Lion;
Universität der Bundeswehr München, Institut für Mechanik, Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik, Deutschland

Zusammenfassung

Seit mehr als hundert Jahren ist der Einsatz von Elastomerbauteilen in der Praxis üblich, allerdings bleibt der Kenntnisstand über das Alterungsverhalten dieser Materialien weit hinter den Ansprüchen der Industrie zurück. Auf einer breiten Skala erstrecken sich die Einsatzmöglichkeiten von Elastomerbauteilen. Sie schließen die Gebiete Luftfahrt-, Automobil-, Maschinen-, Anlagen-, Schiff- und Ingenieurbau mit ein. Aufgrund der Eigenschaften von Elastomeren hinsichtlich Formbarkeit, Verarbeitbarkeit sowie Flexibilität und Klebkraft ist es unmöglich auf den Einsatz dieser Werkstoffe zu verzichten. Obwohl Elastomere in vielen Bereichen verwendet werden, wurde im Vergleich zu Metallen bisher deutlich weniger Grundlagenforschung betrieben. Daher sind in der Zukunft intensive Untersuchungen in dieser Richtung notwendig. Im Bereich des Alterungsverhaltens von Elastomeren sind derzeit ebenfalls nur relativ wenige experimentelle Untersuchungen bekannt. Dies betrifft insbesondere lange Alterungszeiträume.

Forschungserfahrungen mit Gummiwerkstoffen zeigen, dass diese Werkstoffe im Laufe der Zeit ihre Eigenschaften verändern. Diese Erkenntnisse machen eine intensive Forschung zum Langzeitverhalten von Elastomeren mit gezielten experimentellen Methoden unabdinglich. Im Bereich chemischer Alterung können sich die molekulare Struktur sowie die Vernetzung des Werkstoffes irreversibel verändern. Dies führt auf makroskopischer Ebene dazu, dass sich z.B. das Bruchverhalten, die frequenzabhängigen viskoelastischen Eigenschaften oder auch das Spannungs-/Dehnungsverhalten ändert. Um genauere Prognosen der Lebensdauer und Betriebsfestigkeit eines Elastomerbauteils machen zu können, sollten alle möglichen Umwelteinflüsse, wie z.B. Umgebungstemperaturen und -medien intensiv experimentell untersucht werden. Auf Basis dieser Ergebnisse ist es erst möglich, geeignete Modellierungsansätze zu entwickeln. Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wird das chemische Alterungsverhalten eines technischen Naturkautschukvulkanisats in den Medien Luft, destilliertes Wasser, sowie in Streusalzlösungen mit 3% und 6% Salzgehalt experimentell untersucht und ausgewertet.

Einleitung

Ein Großteil der natürlichen Welt-Ressourcen, wie z.B. Erdöl, ist nur in begrenztem Umfang vorhanden und nicht erneuerbar, so dass bereits seit Jahren eine Steigerung des Umweltbewusstseins stattfindet. Dies hat relativ starke Auswirkungen auf die Produktforschung und -herstellung sowie auf die Rohstoffpreise [1]. Elastomerbauteile haben seit Jahren enorm an Bedeutung gewonnen. Demzufolge nahm natürlich auch die Relevanz von Elastomeren in der Forschung zu. Preiswerte Massenfertigung sowie ihre schwingungsentkoppelnden Eigenschaften ermöglichen ein vielseitiges Einsatzspektrum in der Industrie [2]. Viele Anwendungen in der heutigen Gesellschaft wären ohne die Ausnutzung der speziellen Materialeigenschaften von Elastomeren nicht möglich. So finden sie unter anderem in der Medizin- und Dichtungstechnik oder als komplex aufgebaute Hydrolager in der Fahrzeugtechnik ihren Einsatz.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Elastomere Werkstoffe aus dem heutigen Industriealltag nicht mehr wegzudenken sind. Allerdings ist der Stand der Technik noch nicht so weit fortgeschritten, dass präzise Aussagen über die Haltbarkeit, Lebensdauer und Betriebsfestigkeit von Elastomerbauteilen möglich sind. Wenn beispielsweise Reifen, Riemen, Dichtungen und Motorlager realen Umweltbedingungen ausgesetzt sind, finden komplizierte thermochemische Alterungsprozesse statt. Diese können zu Änderungen der Materialeigenschaften führen wie z.B. zu Versprödung, Quellung, Schrumpfung, Versteifung oder Enthärtung. Hierbei spielen neben den chemischen Eigenschaften des Elastomers sowie seiner Füll- und Zusatzstoffe auch die Umgebungsparameter wie z.B. die Temperatur oder das umgebende Medium eine entscheidende Rolle. Trotz guter Kenntnisse in vielen Forschungsbereichen sind vor allem auf dem Gebiet der Alterung von Elastomeren relativ wenig akkurate Informationen in der Literatur publiziert. Daher sind zukünftig intensive experimentelle Untersuchungen notwendig. Um präzise Aussagen über die Einflüsse dieser Faktoren auf das Alterungsverhalten zu ermöglichen, wird im Rahmen dieser Forschungsarbeit ein spezieller Naturkautschuk an Luft sowie in zwei Streusalzlösungen künstlich gealtert und experimentell untersucht. Streusalz wurde ausgewählt, da er im Straßenverkehr gegen Glätte eingesetzt wird. Die im Projekt verwendeten Lösungen haben Salzgehalte von 3% und 6%, um Abhängigkeiten vom Salzgehalt zu ermitteln. Das verwendete Streusalz basiert auf Natriumchlorid und besitzt unterschiedliche Zusatzkomponenten, wobei deutschlandweit dieselben Grenzwerte eingehalten werden müssen.

Experimentelle Randbedingungen

Trotz des steigenden Einsatzes von Elastomeren, gibt es auf dem Forschungsgebiet des Alterungsverhaltens solcher Materialien noch viele Lücken im Verständnis und in der Dokumentation. Die Erforschung des mechanischen Alterungsverhaltens von Elastomeren wird vor allem durch die Automobilindustrie gefördert und gefordert. Im Rahmen dieser Arbeit werden künstlich gealterte Elastomere mechanisch untersucht. Das Ziel besteht darin, zu analysieren und zu verstehen, wie sich die Eigenschaften chemisch gealterter Elastomere mit zunehmendem Alterungsgrad ändern.

Die Alterung des gewählten Naturkautschuks erfolgt an Luft, in destilliertem Wasser sowie in 3%- und 6%-igen Streusalzlösungen. Die Proben werden in den jeweiligen Medien bei verschiedenen Temperaturen von 23°C, 60°C, 80°C und 100°C für jeweils 16 Wochen gelagert. Durch die Beeinflussung der Proben durch die vier verschiedenen Medien sollen zunächst die Diffusivität und, daraus resultierend, die osmotischen Einflüsse, die aufgrund von Konzentrationsunterschieden auftreten, untersucht werden. Nach der Lagerungszeit werden die Proben aus den jeweiligen Medien entnommen und mechanisch untersucht.

Material

Das zu untersuchende Probenmaterial wurde in Form von 2mm dicken Matten der Größe 20cm x 20cm zur Verfügung gestellt. Das für die Versuche verwendete Elastomer besteht aus einem Naturkautschuk NR mit der Bezeichnung NR SVR CV69 und wurde von der Firma ZF Friedrichshafen AG bereitgestellt.

Experimentelle Methoden

Wasseraufnahme

Die Wasseraufnahme von Elastomerproben, die im Verlauf dieser Arbeit dokumentiert wird, richtet sich nach den Vorgaben der DIN ISO 175 und erfolgt über einen Zeitraum von vier Monaten. Dazu werden die Proben in Quadrate der Größe 50mm x 50mm zugeschnitten. Um die verschiedenen Umgebungseinflüsse auf das Elastomer zu untersuchen, erfolgt die Alterung in unterschiedlichen Medien bei verschiedenen Temperaturen. Die Lagerung der Proben erfolgt in Gläsern, wobei für eine bessere Statistik pro Medium und Temperatur jeweils sechs Proben angefertigt und getrennt voneinander in die Gläser gehängt wurden. Bevor die Versuche gestartet wurden, wurden alle Proben für 24 Stunden in einem Raum bei 23°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) gelagert. Danach wurde jede einzelne Probe gewogen und in dem jeweiligen Medium bei der vorgesehenen Temperatur aufgehängt. Zur bestimmten Messzeiten wurden die Proben einzeln aus dem Medium entnommen und die Oberfläche mit einem Papiertuch getrocknet sowie anschließend gewogen, danach kamen die Proben wieder in die jeweiligen Gläser. Nach definierten Zeitintervallen wurde dieser Prozess wiederholt [3].

Das in der DIN ISO 175 beschriebene Verfahren II (prozentuale Veränderung der Masse) wurde für diese Veröffentlichung ausgewählt. Hierzu wurde der Prozentsatz ΔG der gewonnen oder verlorenen Masse für jede Probe mit Hilfe der folgenden Beziehung berechnet:

$$\Delta G = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) * 100[\%]$$

Die Masse jeder Probe wird in Milligramm aufgeführt; m_1 repräsentiert die Masse vor der Lagerung und m_2 die Masse unmittelbar nach der Entnahme aus der Flüssigkeit. Die Mittelwerte der korrelierenden Proben werden in Abhängigkeit von der Lagerzeit dargestellt.

Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarot-Spektroskopie (ATR-FTIR)

Die abgeschwächte Totalreflexions-Infrarot-Spektroskopie (ATR), Attenuated Total Reflection - Infrarotspektroskopie, ist ein Messverfahren, mit dem Infrarotspektren von Proben in kurzer Zeit ermittelt werden können. Das Prinzip dieses Messverfahrens beruht auf der Totalreflexion eines Lichtstrahls beim Übergang von einem dichteren in ein weniger dichtes Medium. Voraussetzung ist die physikalische Tatsache, dass der reflektierte Anteil eines Lichtstrahls mit größer werdendem Einfallswinkel zunimmt bis er schließlich ab einem bestimmten Winkel vollständig reflektiert wird. Der Einfallswinkel bezeichnet dabei den Winkel zwischen dem einfallenden Lichtstrahl und dem Lot der Probenoberfläche. Dabei dringt der Lichtstrahl bei einer Totalreflexion geringfügig in das weniger dichte Medium ein. Die Eindringtiefe ist abhängig vom Einfallswinkel, dem Brechungsindex der Materialien sowie von der Wellenlänge und liegt bei der Infrarotspektroskopie im μm -Bereich. Anhand der Spektren kann die Zusammensetzung der Proben an der untersuchten Oberfläche analysiert werden. Ziel dieser Versuchsmethode ist es, Informationen über eine mögliche Oxidation der Proben im Verlauf der Auslagerung zu erhalten [4].

Kontinuierlicher Relaxationsversuch

Das Ziel der kontinuierlichen Relaxationsversuche ist es, das Langzeitrelaxationsverhalten von Elastomeren zu untersuchen. In der Fachliteratur wird dies auch als chemische Spannungsrelaxation bezeichnet, deren Ursache im chemischen Abbau des Elastomernetzwerks begründet liegt. Sie ist grundsätzlich von der physikalischen bzw. viskoelastischen Spannungsrelaxation zu

unterscheiden, die auf erheblich kürzeren Zeitskalen von wenigen Stunden bis zu einigen Tagen stattfindet. Die Durchführung der Versuche findet nur bei den drei erhöhten Temperaturen von $T_1 = 60^\circ\text{C}$, $T_2 = 80^\circ\text{C}$ und $T_3 = 100^\circ\text{C}$ an Luft statt, um die Alterung künstlich zu beschleunigen. Da bei der tiefsten Temperatur von 23°C im gewählten Zeitfenster praktisch keine chemische Alterung stattfindet, wurde diese Temperatur ausgelassen. Aus zeitlichen Gründen wurde auf Relaxationsmessungen in den beiden Streusalzlösungen sowie in destilliertem Wasser verzichtet. Für die kontinuierlichen Relaxationsversuche werden die Elastomerproben jeweils für einen Zeitraum von sechs Wochen ununterbrochen in einem Relaxationsmesssystem der Herstellerfirma Elastocon bei Dehnungen von 25%, 50%, 100% und 200% unter isothermen Bedingungen ausgelagert. Dabei erfolgt eine kontinuierliche Aufzeichnung der anliegenden Kraft mit Hilfe von 50N-Messsensoren. Nach Ablauf der Prüfzeit von sechs Wochen werden die Messdaten in Kraft-Zeit-Diagrammen dargestellt, mit deren Hilfe auf den Alterungsmechanismus geschlossen werden kann [5].

Ergebnisse und Diskussion

Wasseraufnahme

Elastomere können aufgrund der amorphen Struktur der vernetzten Polymerketten und den dadurch verursachten mikroskopischen Zwischenräumen Flüssigkeiten aufnehmen, mit denen sie in Kontakt kommen. Bemerkbar macht sich dieser Effekt durch eine Gewichts- und Volumenzunahme. In dieser Arbeit wurde zur Quantifizierung die relative Gewichtsveränderung des Elastomers betrachtet. Durch die Lagerung der Elastomere in verschiedenen Flüssigkeiten und bei unterschiedlichen Temperaturen ist diese unterschiedlich ausgeprägt. Aus der Ermittlung dieser Werte folgen die in Bild 1, 2 und 3 dargestellten Kurvenverläufe. Anhand der Achsenskalierung wird zunächst ersichtlich, dass mit zunehmendem Streusalzgehalt eine geringere Massenzunahme auftritt. Während das Elastomer in destilliertem Wasser nach der einer Auslagerungszeit von siebzehn Wochen eine Gewichtszunahme von ca. 36,1% bei einer Temperatur von 100°C aufweist, so beträgt diese nach gleicher Lagerungsdauer in 3%-iger Streusalzlösung lediglich ca. 4,2% und in 6%-iger Streusalzlösung nur ca. 1,2%. Mit steigendem Streusalzgehalt in der umgebenden Lösung wird also eine weniger stark ausgeprägte Gewichtszunahme beobachtet. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in einer unterschiedlichen Polarität der Flüssigkeiten. Die Polarität der Flüssigkeiten nimmt mit steigendem Streusalzgehalt zu, wodurch die Diffusion des Wassers in das Elastomer reduziert wird. Je höher dabei die Temperatur liegt, umso deutlicher ist dieser Zusammenhang ausgeprägt. Bei einer Temperatur von 23°C kann die Gewichtszunahme über einen Zeitraum von siebzehn Wochen als nahezu unabhängig vom Streusalzgehalt angesehen werden. Des Weiteren lässt sich aus Bild 3 ableiten, dass bei der 6%-igen Streusalzlösung die Gewichtszunahme nahezu unabhängig von der Temperatur ist. Während sich die Verläufe der relativen Massenzunahme bei den verschiedenen Temperaturen in Bild 1 und 2 in destilliertem Wasser und in der 3%-igen Streusalzlösung aufgrund der unterschiedlichen Steigungen gut unterscheiden lassen, so ist dies bei der 6%-igen Streusalzlösung nur begrenzt möglich. Bei Lagerung in destilliertem Wasser ist die Gewichtszunahme am deutlichsten ausgeprägt und am stärksten von der Temperatur abhängig. In den beiden Salzlösungen ist die Gewichtszunahme zu Beginn zunächst etwas stärker ausgeprägt und wird mit steigender Auslagerungsdauer schwächer. Die Steigung der Kurven wird in destilliertem Wasser und in der 3%-igen Streusalzlösung tendenziell mit höherer Temperatur größer. Die Gewichtszunahmekurven bei Alterung in der 3%-igen Streusalzlösung nä-

hern sich bei 80°C und 100°C nach längerer Auslagerungszeit an. Bei Lagerung in 6%-iger Streusalzlösung kann ein einfacher Kurvenverlauf lediglich bei einer Auslagerungstemperatur von 23°C bestätigt werden.

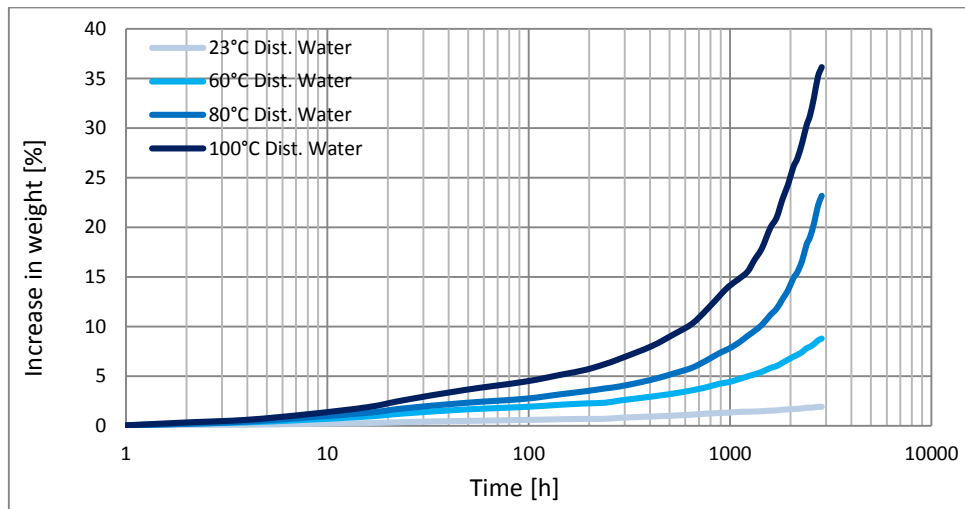


Bild 1. Wasseraufnahme von Naturkautschuk

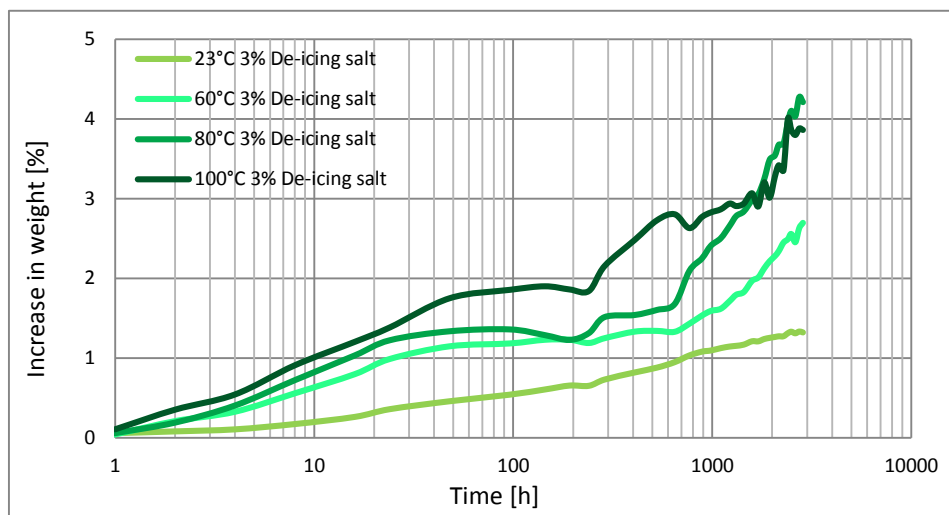


Bild 2. Wasseraufnahme von Naturkautschuk

Bei den höheren Temperaturen von 60°C, 80°C und 100°C sind starke Abweichungen von dem einfachen Verlauf festzustellen. Zwar findet anfangs ebenfalls eine ausgeprägte Gewichtszunahme statt, allerdings kann hier nicht von einem Übergang zu einem Verlauf mit geringerer Steigung gesprochen werden, da nach der Zunahme zunächst eine Gewichtsabnahme erfolgt und relativ große Schwankungen auftreten. Bei den Temperaturen von 60°C, 80°C und 100°C ist das Verhalten der Gewichtsveränderung relativ kompliziert und im Detail noch nicht verstanden.

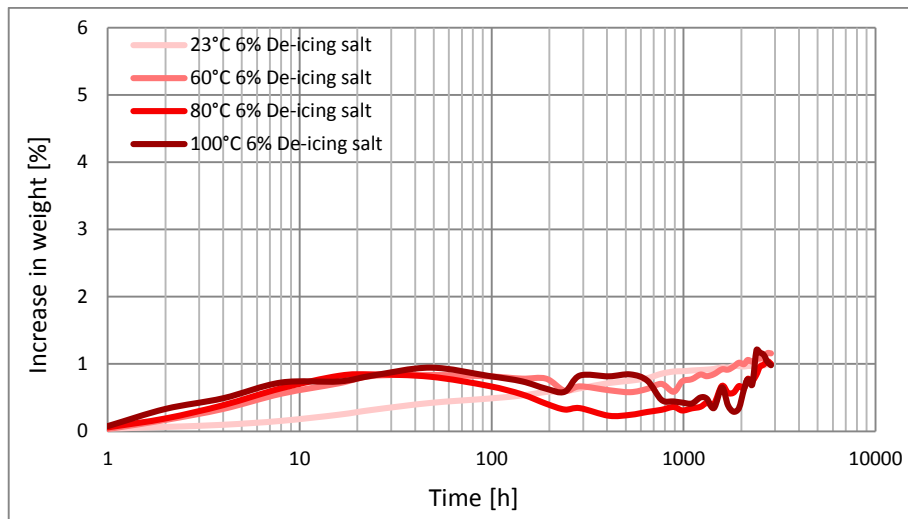


Bild 3. Wasseraufnahme von Naturkautschuk

Der Grund für die anfangs starke Gewichtszunahme kann in der Ausfüllung der Zwischenräume im Elastomer mit Wasser liegen. Erst wenn diese mit Wasser gefüllt sind, kommt es zu einer Aufweitung der Makromoleküle. Hierbei kann durch den folgenden linearen Verlauf angenommen werden, dass der Prozess der Wasseraufnahme durch die Aufweitung langsamer abläuft. Ursache hierfür kann die rücktreibende Kraft der Makromoleküle sein, welche die Dehnungscharakteristik des Elastomers verursacht und der Wasseraufnahme entgegenwirkt. Aus dieser Annahme würde folgen, dass erst ab dem Übergang zwischen dem Anfangsbereich mit hoher Steigung und dem schwächer ausgeprägten weiteren Verlauf eine Verformung des Elastomers bzw. eine Volumenzunahme stattfindet.

Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarot-Spektroskopie (ATR-FTIR)

Eine Oxidation der Probenoberfläche kann mittels ATR-FTIR-Spektroskopie überprüft werden. Im Ausgangszustand ist im Spektrum der Oberfläche lediglich die Wachsicht zu sehen. Bei einem Vergleich dieses Spektrums mit denen nach 16 Wochen Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen an Luft können Unterschiede festgestellt werden (siehe Bild 4). In dieser Abbildung ist der relevante Bereich der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen (CO-Bindungen) als Oxidationsbereich gekennzeichnet und erstreckt sich über einen Bereich von ca. 1590cm^{-1} bis 1840cm^{-1} . Unterschiede bei den Spektren sind dabei bis auf die Lagerung bei 100°C kaum erkennbar. Betrachtet man das Spektrum im Oxidationsbereich genauer, so können bei den Temperaturen von 23°C , 60°C und 80°C nur geringfügig ausgeprägte Anstiege der Intensität beobachtet werden. Neben dieser verhältnismäßig geringen Änderung des Oxidationsbereichs taucht nach der Lagerung bei 80°C eine weitere Bande auf. Es handelt sich dabei um Zinkstearat $\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$, welches als Salz durch eine Reaktion von Zinkoxid und Stearinsäure an der Oberfläche ausfällt. Lediglich nach der Lagerung bei 100°C ist ein größerer Anstieg im Oxidationsbereich zu erkennen. Gleichzeitig kann nach der Lagerung bei 100°C ein Abbau von CH-Bindungen im Bereich von 2800cm^{-1} bis 300cm^{-1} in dem Maße beobachtet werden, dass teilweise keine CH-Bindungen mehr nachweisbar sind. Da diese Bande charakteristisch für die CH-Bindungen des Schutzwaxes ist, bestätigt das Fehlen dieser Bande, dass bei 100°C kaum Schutzwachs auf der Oberfläche vorhanden ist. Aufgrund dieser Beobachtung wird bei diesen Proben eine Oxidation der Oberfläche im Laufe der Auslagerung erwartet. Da sich die Intensi-

tätsverhältnisse der CH-Bindungen bei den anderen Temperaturen nur geringfügig unterscheiden, kann eine Abnahme des Wachses auf der Oberfläche nach der Lagerung bei 60°C und 80°C mit der ATR-FTIR-Spektroskopie nicht bestätigt werden.

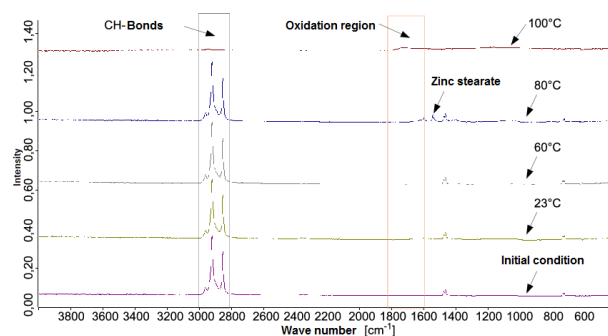


Bild 4. ATR-FTIR-Spektren nach 16 Wochen Auslagerung in Luft

Bei der Betrachtung der Ergebnisse der ATR-FTIR-Analyse lässt sich zunächst feststellen, dass eine Auswertung der Streusalzschicht mit diesem Verfahren nicht vorgenommen werden kann, da Natriumchlorid nicht infrarot-aktiv ist und den Hauptbestandteil des Streusalzes darstellt. In Bild 5 sind beispielhaft Ergebnisse nach 16 Wochen Auslagerung in 3%-iger Streusalzlösung mit den chemischen Verbindungen auf der Oberfläche dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Banden in Abbildung 5 wurden alle Spektren auf die Höhe der CH-Banden normiert. Hierbei treten neben den CH-Bindungen ein Silikat, Zinkstearat sowie CO-Bindungen und OH-Bindungen auf. Die Spektren der Proben, die in der 6%-igen Streusalzlösung gelagert wurden, weisen die gleichen chemischen Verbindungen auf der Oberfläche auf.

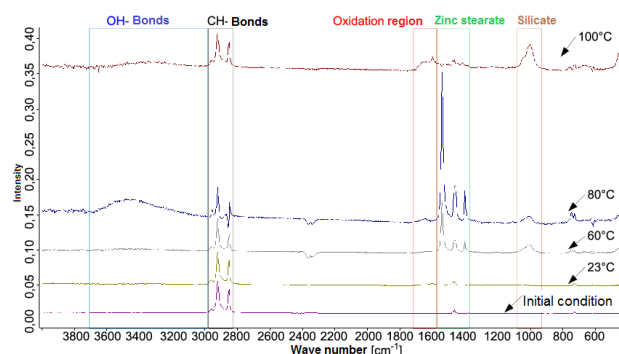


Bild 5. ATR-FTIR-Spektren nach 16 Wochen Auslagerung in 3%-iger Streusalzlösung

Ein Vergleich nach 16 Wochen Auslagerung der beiden Streusalzlösungen ist in den unteren Abbildungen ersichtlich. Hier kann eine Zunahme der Intensität im Oxidationsbereich bei höheren Temperaturen festgestellt werden. Das Verhältnis der maximalen Intensität der CO-Bindungen zur maximalen der CH-Bindungen liefern hier vor allem die Proben, welche bei 100°C ausgelagert worden sind. Deren Werte liegen deutlich unterhalb der Werte der an der Luft ausgelagerten Proben. Allerdings können nach der Lagerung in Streusalzlösungen vereinzelt auch bei niedrigeren Temperaturen erhöhte Verhältnisse festgestellt werden. Generell liegen die Werte in derselben Größenordnung wie nach der Lagerung an Luft. Daraus folgt, dass die Oxidation in diesen Fällen vergleichsweise ähnlich ausgeprägt ist. Durch die vereinzelt erhöhten Werte lässt sich bei diesen Proben eine geringfügige höher ausgeprägte Oxidation feststellen.

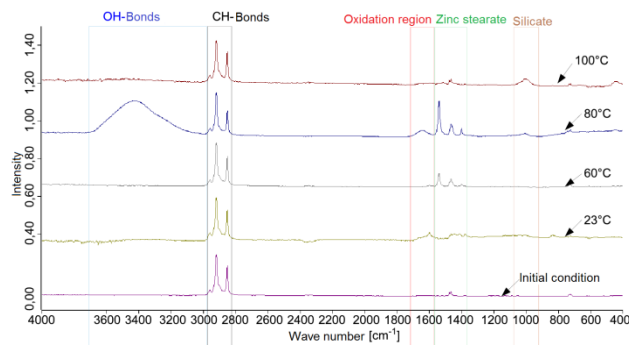


Bild 6. ATR-FTIR-Spektren nach 16 Wochen Auslagerung in 6%-iger Streusalzlösung

Kontinuierlichen Relaxationsversuches

Für die kontinuierlichen Relaxationsversuche werden Stabproben in Anlehnung an DIN ISO 50125 [6] verwendet. Die zu untersuchenden Proben werden aus 2mm dicken Elastomerplatten ausgeschnitten. Die Probenbreite beträgt 4mm und die Probenlänge 20mm. Die Einspannlänge beträgt 20mm zwischen den Probenaufnehmern. Die Messreihen der kontinuierlichen Relaxationsversuche bestehen aus 12 verschiedenen Versuchsumgebungen. Für alle Versuche werden die Messwerte erst ab einer Zeit von $t = 1000s$ aufgetragen, da die physikalische Spannungsrelaxation nicht von Interesse ist. Bei der Entnahme der Proben am Ende der Untersuchung war eine ausgeprägte Festigkeitszunahme auffällig. Alle Proben wiesen eine fühlbare Verhärtung auf. Diese war bei den bei 100°C untersuchten Proben sogar so stark ausgeprägt, dass jegliche elastische Eigenschaften verloren gegangen waren. Von diesem extremen Beispiel abgesehen, haben sich alle Proben in ihren Abmessungen verändert. Sie sind im Querschnitt geschrumpft und haben an Länge zugenommen. Im Fall der 80°C und 100°C Versuchsumgebungen haben die Proben die während des Langzeitversuches aufgeprägte Dehnungslänge komplett dazu gewonnen. Die 60°C Proben kehrten am ehesten in den Ausgangszustand zurück, aber auch sie waren zum Schluss länger als zu Beginn des Versuchs. In Bildern 7, 8 und 9 ist jeweils die normierte bzw. relative Kraft über der Zeit aufgetragen.

In Bild 7 ist der, in den sechs Versuchswochen aufgetretene, relative Kraftverlauf für Temperaturen von 60°C, 80°C und 100°C bei 25%-Dehnung dargestellt. Der Verlauf der 60°C Kurve weist vornehmlich einen stetigen und nicht so steilen Abfall auf. Nur zu Beginn ist ein größerer Abfall des Kraftverhältnisses zu erkennen. Der für chemische Alterung typische starke Abfall nach langer Versuchsdauer ist ausgeblieben.

Im Vergleich dazu ist bei den höheren Temperaturen von 80°C und 100°C ein sehr stark ausgeprägter Abfall zum Ende der Messung hin zu erkennen. Bei diesen beiden Versuchstemperaturen ist die chemische Alterung demzufolge ausgeprägter. Gut zu sehen ist auch, dass mit größer werdender Temperatur der Zeitpunkt des Einsetzens der chemischen Alterung früher stattfindet.

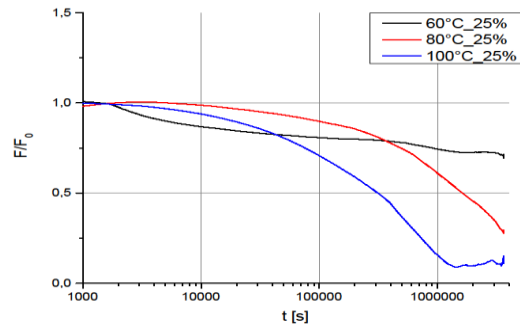


Bild 7. Kontinuierlicher Relaxationsversuch: Kraft-Zeit-Diagramm für 25% Dehnung

Vergleicht man die Abbildungen 7 und 8 miteinander, so fällt auf, dass die unterschiedliche mechanische Belastung, d.h. die Deformation, anscheinend keinen bzw. nur einen sehr geringen Einfluss auf das Alterungsverhalten hat. Der einzige Unterschied tritt bei der Temperatur von 60°C auf. Im Vergleich fällt das Kraftverhältnis nicht erst stark und sinkt dann stetig weiter, sondern verläuft von Anfang an eher gleichmäßig und fällt zum Ende hin ein wenig stärker. Das deutet auf eine stärkere chemische Alterung hin. Die zu 80°C und 100°C gehörigen Kurven bleiben aber trotz stärkerer Belastung annähernd gleich. Betrachtet man jetzt noch die Verläufe der Abbildung 9 und 10 und vergleicht sie mit den beiden vorherigen Abbildungen 7 und 8, so ist der Einfluss der Deformation sehr deutlich zu erkennen. Allgemein verändert sich aber nichts Wesentliches an den Kurvenverläufen. Die zu 60°C gehörigen Kurven weisen weiterhin keine stark ausgeprägte chemische Alterung auf und die Kurven der höheren Temperaturen verlaufen fortwährend in den zwei Phasen aus physikalischer Spannungsrelaxation und chemischer Alterung. Die einzige Besonderheit ist, dass die Dehnung von 200% den Einfluss der Temperatur auf die Alterung vermindern zu scheint.

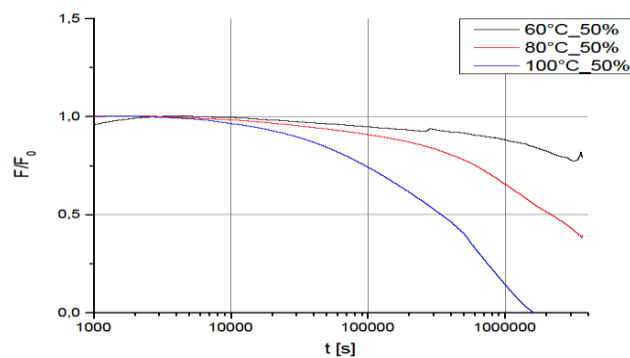


Bild 8. Kontinuierlicher Relaxationsversuch: Kraft-Zeit-Diagramm für 50% Dehnung

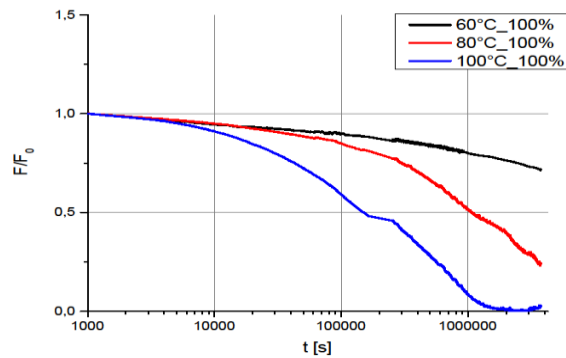


Bild 9. Kontinuierlicher Relaxationsversuch: Kraft-Zeit-Diagramm für 100% Dehnung

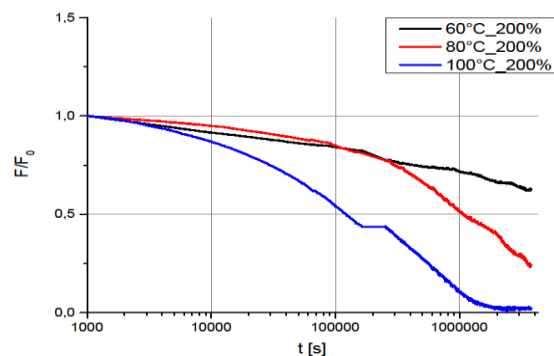


Abbildung 10. Kontinuierlicher Relaxationsversuch: Kraft-Zeit-Diagramm für 200% Dehnung

Schlussfolgerungen

Die Versuchsergebnisse zur Wasseraufnahme haben gezeigt, dass die Wasseraufnahme des NR-basierten Elastomers mit sinkendem Streusalzgehalt und steigender Temperatur begünstigt wird. Der Verlauf der Massenzunahme im Laufe der Alterung weist zunächst einen relativ starken Anstieg auf und geht anschließend in einen weniger ausgeprägten Verlauf über, wobei vermutet wird, dass der anfängliche starke Anstieg durch das Füllen der Elastomermatrix mit Wasser und der weitere Verlauf durch die Aufweitung der Makromoleküle während der Wasseraufnahme verursacht wird. Ebenso scheinen teilweise Sättigungspunkte durchlaufen zu werden, die auf eine plastische Verformung der Makromoleküle im Laufe der Auslagerungszeit hindeuten. Bei den Proben im destilliertem Wasser, welche die größten Massenänderungen aufweisen, kann zudem makroskopisch eine Vergrößerung und Verformung beobachtet werden.

Zur gezielten Untersuchung der Oberflächenveränderungen der ausgelagerten Proben wurden diese mittels ATR-FTIR-Spektroskopie analysiert. Das Verhalten des im Elastomer befindlichen Schutzwachses wurde nur im Laufe der Alterung an Luft analysiert. Es verteilt sich durch Diffusion als Schutzfilm über die Oberfläche des Elastomers. Dabei wurde erkannt, dass dieses Wachs ab Auslagerungstemperaturen von 60°C mit der Zeit von der Oberfläche verschwindet. Besonders bemerkbar macht sich dieser Effekt bei Proben, die bei 100°C an Luft ausgelagert waren. Diese erfahren starke Oxidationsvorgänge an der Oberfläche, welche mit Hilfe der ATR-FTIR-Spektroskopie nachgewiesen werden können. Alle weiteren Auslagerungsbedingungen verursachen eine weniger stark ausgeprägte Oxidation, wobei bei diesen dennoch beobachtet werden kann, dass die Oxidation an der Oberfläche auch im flüssigen Medium stattfindet. Des

Weiteren wurden an den Oberflächen Zinkstearat, welches aus den im Elastomer vorhandenen Verbindungen Zinkoxid und Stearinsäure gebildet wird, und ein Silikat, vermutlich ebenfalls ein Inhaltsstoff eines Additivs, entdeckt. Einige Proben zeigen sowohl weißliche als auch rötliche Oberflächen. Es konnte gezeigt werden, dass eine rötliche Verfärbung charakteristisch für das Silikat ist, während das Zinkstearat die Ursache für eine weißliche Verfärbung der Oberfläche ist. Der Nachweis von Wasser an der Oberfläche, welches von einer Wasseraufnahme herrührt, konnte außerdem erbracht werden.

Um die künstliche Alterung zu erzeugen, wurden die Elastomerproben bei drei unterschiedlichen Temperaturen und vier Dehnungen im Relaxationsmesssystem Elastocon gelagert. Außerdem wurden drei Proben pro Auslagerungstemperatur und Belastung untersucht, damit eventuell auftretende Fehler erkannt und etwaige Messunsicherheiten reduziert werden. Mit Hilfe des kontinuierlichen Relaxationsversuches sollte vor allem der Einfluss der chemischen Alterung auf die mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Alle Proben wiesen hier eine fühlbare Verhärtung des Materials auf. Diese war bei den 100°C Proben an der Luft sogar soweit ausgeprägt, dass jegliche elastische Eigenschaften verloren gegangen waren. Mit dem bedingten bis totalen Verlust der Elastizität haben sich alle Proben in ihren Abmessungen verändert. Sie sind im Querschnitt geschrumpft und haben dafür die Länge der Versuchsdehnung dazu gewonnen. Auffällig war, dass die Alterungstemperatur – für geringe Belastungen – sehr großen Einfluss auf den Beginn des Einsetzens der chemischen Alterung hat. Die bei 60°C untersuchten Proben wiesen beispielsweise kaum chemische Alterung auf, wohingegen die bei einer Temperatur von 100°C geprüften Proben sehr früh von physikalischer Spannungsrelaxation in chemische Alterung übergingen. Mit zunehmend größerer Belastung (200% Dehnung) nimmt dieser Einfluss der Temperatur aber ab. Dies ist am Beispiel der bei 60°C und 80°C untersuchten Proben bei 200% Dehnungsbelastung zu sehen.

Im Hinblick auf die in dieser Arbeit erhaltenen Resultate der mechanischen Untersuchungen kann nicht, wie Röthmeyer [7] dargestellt hat, davon ausgegangen werden, dass sich die dynamisch-mechanischen Eigenschaften von chemisch gealterten Elastomeren mit zunehmender Alterung nicht ändern. Petrikova, Marvalova und Nhan konnten in ähnlichen Versuchen ebenfalls geringe Änderungen feststellen [8]. Im Gegensatz zur zehnwöchigen Alterung wurden die Proben in [8] lediglich über drei Wochen ausgelagert. Daher konnten sie die erst zu einem späteren Zeitpunkt einsetzenden deutlichen Alterungseffekte, die im Rahmen dieser Arbeit erfasst wurden, nicht erkennen. Beim solchen Vergleichen muss natürlich bedacht werden, dass die Aussagen immer auch materialabhängig sind.

In der Vergangenheit wurden in ähnlichen Forschungsarbeiten (siehe Johlitz et al. [9]) die mechanischen Eigenschaften von gealterten Elastomerproben in Bezug auf ihre Spannungs-Dehnungs-Eigenschaften untersucht. Dabei wurden auch kontinuierliche und intermittierende Versuche durchgeführt. 1944 haben bereits Tobolsky et al. [10, 11] die thermo-oxidative Alterung untersucht. Die Autoren haben experimentell sowohl die Abhängigkeit des Spannungsrelaxationsprozesses vom Sauerstoff als auch von der Temperatur festgestellt. Colin et al. [12] erforschte ebenfalls die thermischen Oxidationen, um kinetische Parameter für nachvernetzende Elastomere zu identifizieren.

Aufgrund dieser Untersuchungsergebnisse werden momentan zusätzliche Untersuchungen bis zu einer Auslagerungsdauer von bis zu 1 Jahr durchgeführt, um mögliche weitere Alterungseffekte zu erkennen.

Literaturverzeichnis

- [1] Ruder, V., Geisberger, P.: Gute Planung stellt Qualität sicher, International Technical Journal for Polymer Materials, Nürnberg (2012]
- [2] Domininghaus, H.: Kunststoff-Fibel, Speyer (1970)
- [3] N.N, DIN ISO 175, Beuth Verlag (1989)
- [4] Skoog, D.A., Leary, J.J.: Grundlagen-Geräte-Anwendung, Instrumentelle Analytik, Berlin Heidelberg (1996)
- [5] Johlitz, M.: On the Representation of Ageing Phenomena, The Journal of Adhesion (2012)
- [6] N.N, DIN ISO 50125, Beuth Verlag (2009)
- [7] Röthmeyer, F., Sommer, F.: Kautschuk Technologie, Carl Hanser Verlag, München (2006)
- [8] Petrikova, I., Marvalova, B., Nhan, P.T.: influence of thermal ageing on mechanical propierties of styrene-butadiene rubber, Taylor & Francis Group, London (2012)
- [9] Johlitz, M., Retka, J., Lion, A.: Chemical Ageing of Elastomers: Experiments and Modelling, Universität der Bundeswehr München, Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik, Institut für Mechanik, Neubiberg (2011)
- [10] Tobolsky, A.W., Prettyman, I.B., Dillon, J.H.: J. Appl. Phys. 15, (1944)
- [11] Tobolsky, A.W.: Mechanische Eigenschaftfen und Struktur von Polymeren, Stuttgart, (1967)
- [12] Colin, X., Audouin, L., Verdu, J.: Kinetic modeling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part 3: Oxidation induced changes of elastic properties, Polymer Degradation and Stability 92, (2007)

Comparison between Peroxide and Radiation Crosslinking of Nitrile Rubber

K. Bandzierz¹, D. M. Bielinski^{1,2}, G. Przybytniak³, M. Jaszczak¹,
M. Marzec¹

¹ Lodz University of Technology, Faculty of Chemistry, Institute of Polymer & Dye Technology, Lodz (Poland), ² Institute for Engineering of Polymer Materials & Dyes, Division of Elastomers & Rubber Technology, Piastow (Poland), ³ Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warsaw (Poland)

1 Introduction

Peroxide crosslinking is the most common method leading to formation of carbon–carbon (C–C) crosslinks. They characterize themselves with short length and high bond energy (approx. 350 kJ/mole), what makes them durable and resistant to thermooxidative aging. C-C crosslinks provide good elastic properties, but due to limited extensibility, they are not good for dynamic loading application.

The basic mechanism of peroxide crosslinking involves three steps. In the first step, thermal energy causes homolytic cleavage of oxygen-oxygen (O-O) bond, which has a very low bond energy (approx. 150 kJ/mole), into two radicals. The generated radicals remove hydrogen atom from macromolecular chain, what leads to formation of a polymer radical. This step is called radical abstraction. Then, two polymer radicals recombine (radical coupling), forming a covalent C-C crosslink. The general three-step mechanism is relatively simple and well understood, but in polymer systems, numerous side reactions can occur, making the whole process much more complex [1].

One of the side reactions, which accompanies crosslinking and is counterproductive to this process, is chain scission. The chain scission occurs, when macroradical is broken, leaving a double bond and a radical, what leads to polymer degradation. It lowers the crosslinking effectiveness and causes deterioration of mechanical properties. Polymer structure is the main factor, which determine the occurrence of scission reactions, but temperature and peroxide concentration can also contribute to the process [1].

An interesting alternative for peroxide crosslinking, which leads to formation of the same crosslink type (C–C) is radiation crosslinking. This curing process has been successfully transferred from research laboratories into industrial applications [2-4] and is gaining increasing popularity. In this method, activation energy, required for crosslinking initiation, is not transferred in a form of heat (like in thermal peroxide crosslinking), but as high–energy ionizing radiation, which carries enough energy to generate radicals directly on polymer chains. These radicals, recombining with each other, form C–C crosslinks between the polymer chains, and, as a result, a durable three–dimensional structure is developed. The radiation crosslinking occurs via free radical process and its mechanism is often compared to peroxide crosslinking [5-6]. However, ionizing radiation is able to initiate itself particular reactions and processes in the modified material. The radiation crosslinking does not require

initiators nor high temperature – the process of crosslinking initiation is therefore regarded to be of physical nature, not chemical, like in peroxide curing.

The crosslink density is an increasing linear function of absorbed dose, what makes the process and material properties easy to control [7].

Radiation crosslinking is known to considerably improve, among others, thermal stability, comparing to peroxide and sulphur vulcanizates [8-9]. Additionally, according to Bik [10] the presence of oxygen during irradiation does not influence the crosslinking density and radiation yield. However, the reactions occurring during irradiation are highly complicated and the process is very sensitive to additives incorporated into polymer matrix. The reason of this phenomenon is the fact, that ionizing radiation affects all components of the material, which can also undergo chemical changes and influence the process [11-13]. During the crosslinking processes – radiation curing and thermal treatment in peroxide method, both crosslinks formation and chain scission occur. To calculate the ratio between these two competing processes, Charlesby – Pinner equation can be implemented [14].

The acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) samples, unfilled, and filled with silica, carbon black, organoclay and graphene nanoplatelets, were the object of study. The NBR was chosen due to the fact, that it effectively crosslinks upon irradiation, rather than degrades. The rubber samples were crosslinked to the same crosslink density, by either dicumyl peroxide (DCP) or irradiation with electron beam (EB). The ratio between crosslinking and chain scission was calculated for unfilled samples. The mechanical properties were determined in static tensile tests. The samples, characterized by the same crosslink type and crosslink density, obtained by the above-described different methods, were compared.

2 Experimental

Materials and samples preparation

Acrylonitrile – butadiene rubber Europrene N3325 (bound ACN content 33%) was supplied by Polimeri Europa (Italy). Fumed silica Aerosil was obtained from Evonik Industries (Germany), carbon black HAF N-330 from Kunshan Jasmine Intl Trading (China), organoclay Cloisite 93A (montmorillonite modified with a quaternary ammonium salt) from Southern Clay Products (USA) and graphene Nano Platelets Grade 4 from Cheap Tubes (USA). Dicumyl peroxide ($\geq 98\%$) was provided by Merck (Germany).

Rubber mixes were prepared with the use of Brabender Plasticorder internal micromixer (Germany) at temperature of mixing chamber of 100°C. To the plastified NBR, the fillers in appropriate quantity were incorporated with rotors speed of 20 RPM, and 60 RPM, during 25 min lasting homogenization process. In case of samples with DCP in composition, the curative was incorporated after cooling a mixing chamber to 60°C and homogenized for 10 min. The samples compositions and their designations are given in **Table 1**.

Table 1: Compositions and designations of the samples given for 100 phr of NBR. “0” stands for rubber mix without filler, “S” for composite filled with silica, “N” – with organoclay, “CB” – carbon black, “G” – graphene nanoplatelets. The samples designated with ‘ , ’ and ’’ are auxiliary ones, for chain scission and crosslinking ratio determination.

Rubber mix	Irradiation dose [kGy]	DCP [phr]	Silica [phr]	Organo-clay [phr]	Carbon black [phr]	Graphene nano-platelets [phr]
0'	75	-	-	-	-	-
0	150	-	-	-	-	-
0''	200	-	-	-	-	-
0'''	250	-	-	-	-	-
0/DCP'	-	0.50	-	-	-	-
0/DCP	-	1.00	-	-	-	-
0/DCP''	-	1.50	-	-	-	-
0/DCP'''	-	2.00	-	-	-	-
S	150	-	40	-	-	-
S/DCP	-	1.84	40	-	-	-
N	150	-	-	10	-	-
N/DCP	-	1.24	-	10	-	-
CB	150	-	-	-	40	-
CB/DCP	-	1.18	-	-	40	-
G	150	-	-	-	-	10
G/DCP	-	1.06	-	-	-	10

Radiation crosslinking

For radiation crosslinking, 1 mm rubber mixes (0', 0'', 0''', 0, S, N, CB and G) sheets were compression moulded in an electrically heated press at temperature of 110°C under pressure of 150 bar for 4 min. The moulded rubber sheets were subjected to electron beam (EB) irradiation at Elektronika 10/10 linear electron accelerator (Russia), located at the Institute of Nuclear Chemistry and Technology (Poland). The absorbed dose was 150 kGy. Irradiation process was carried out in air atmosphere at room temperature. The rubber sheets were placed horizontally in the front of pulsed, scanned beam. The total doses were obtained by multi-pass exposure (approx. 25 kGy per pass).

Peroxide thermal crosslinking

The corresponding samples with DCP in composition (0/DCP', 0/DCP'', 0/DCP''', 0/DCP, S/DCP, N/DCP, CB/DCP and G/DCP), characterized with the same crosslink density as samples obtained by irradiation of rubber mixes without DCP, were prepared by calculation of DCP amount, needed to form the same amount of crosslinks in polymer network. The samples with DCP were crosslinked thermally in an electrically heated press at temperature of 160°C under pressure of 150 bar. The crosslinking time was determined rheometrically,

using Monsanto vulcameter with oscillating disc rotor, according to ISO 3417. The crosslinking time $\tau_{0.9}$ was 38 min for O/DCP', O/DCP'', O/DCP''' and O/DCP, 18 min for S/DCP, 20 min for N/DCP, 33 min for CB/DCP and 35 min for G/DCP.

Crosslink density determination

Total crosslink density of the samples was determined using method of equilibrium swelling in toluene and calculated on the basis of Flory – Rehner equation [15]. The swelling time was 3 days and following drying time to constant weight was 24 hours at 60°C. The Flory – Huggins interaction parameter used in the calculations for toluene – NBR rubber was 0.435 [16].

Chain scission and crosslinking ratio determination

The chain scission and crosslinking ratio was calculated on the basis of gel – sol analysis, taking advantage of equilibrium swelling in methyl ethyl ketone at room temperature for 3 days, followed by drying for 24 hours at 60°C.

The gel content was calculated as:

$$g = \frac{W_2}{W_1} \quad s = 1 - g$$

g – gel fraction;

s – sol fraction;

W_1 – weight of sample before swelling;

W_2 – weight of dried sample after swelling.

Assuming that crosslinking and chain scission occur at random and proportionally to the radiation dose, to determine to what extent chain scission, beside crosslinking, occurs during irradiation, Charlesby – Pinner equation [14] can be used. This simple equation relates sol fraction to the ratio between chain scission and crosslinking.

$$s + \sqrt{s} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 u r}$$

s – sol fraction;

p_0 – chain scission per radiation unit dose;

q_0 – crosslink density per radiation unit dose;

u – average degree of polymerisation of the primary polymer chains;

r – radiation dose.

The ratio between chain scission and crosslinking p_0/q_0 can be then determined by plotting $s + \sqrt{s}$ vs $1/r$.

To calculate the p_0/q_0 for peroxide cured samples, Barton [17] modified the Charlesby – Pinner equation:

$$s + \sqrt{s} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{2M_n[I]\varepsilon}$$

[I] – peroxide concentration;
 ε – crosslinking efficiency.

To obtain the p_0/q_0 ratio for peroxide cured systems, $s + \sqrt{s}$ vs $1/[I]$ has to be plotted.

Mechanical properties test

Mechanical tests were carried out with the use of “Zwick 1435” universal mechanical testing machine (Germany), according to ISO 37. The crosshead speed was 500 mm/min and the temperature was $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Five dumbbell specimens were tested for each sample and the average is reported here.

3 Results and discussion

In **Figure 1** and **Figure 2**, $s + \sqrt{s}$ vs the reciprocal radiation dose and reciprocal peroxide concentration is plotted, for unfilled samples cured with radiation and peroxide, respectively. The ratio between chain scission and crosslinking acts (p_0/q_0), is determined as the intercept of the linear function with ordinates.

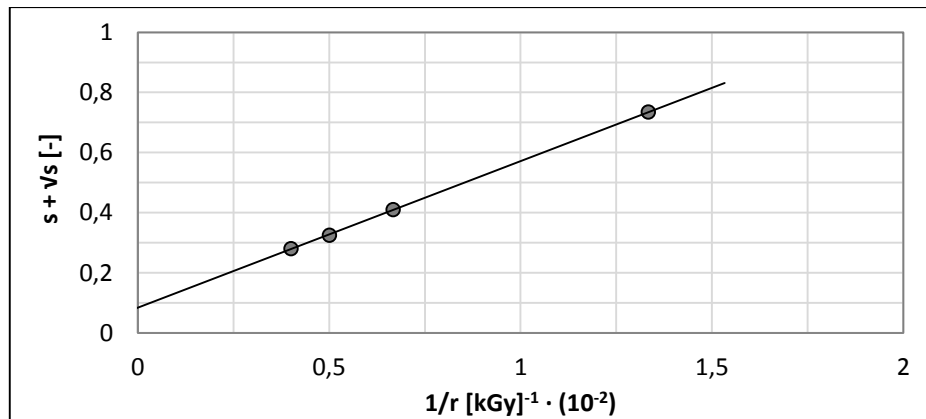


Figure 1: $s + \sqrt{s}$ vs the reciprocal radiation dose for unfilled, radiation cured samples.

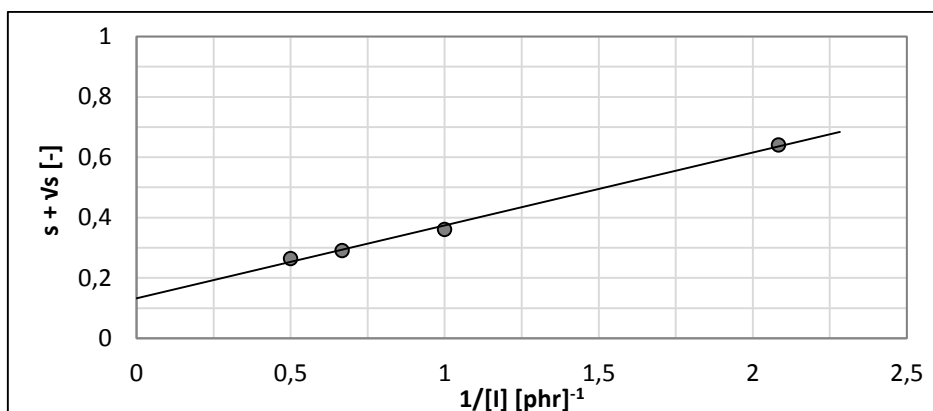


Figure 2: $s + \sqrt{s}$ vs the reciprocal peroxide concentration for unfilled, peroxide cured samples.

For the electron beam irradiated and peroxide cured samples, the p_0/q_0 is 0.08 and 0.13, respectively. The difference between the ratios shows, that although the mechanisms of crosslinking are considered to be very similar and they both lead to C-C crosslinks formation, different processes can occur beside the crosslinking reactions induced by either high-energy radiation, or chemical processes initiated with DCP radicals. Another reason of this phenomena can be the fact, that radiation crosslinking was carried out at room temperature, whereas peroxide curing had to be performed at high temperature (160°C). The thermal curing time in the experimental work was relatively long – 38 min for the unfilled samples. High temperature action during this time probably gave contribution to increased chain scission in case of peroxide curing.

The data representing mechanical properties of all the samples are presented in **Table 2**.

Table 2: Mechanical properties (TS, SE₁₀₀, SE₂₀₀, SE₃₀₀, E_b) of all the samples studied.

Sample	Crosslink density [mole/cm ³]	Mechanical properties				
		TS [MPa]	SE ₁₀₀ [MPa]	SE ₂₀₀ [MPa]	SE ₃₀₀ [MPa]	E _b [%]
0	$2.0 \cdot 10^{-4}$	3.5	1.1	1.5	2.1	424
0/DCP	$2.0 \cdot 10^{-4}$	2.5	1.1	1.4	1.9	290
S	$4.4 \cdot 10^{-4}$	27.4	5.0	8.2	12.6	451
S/DCP	$4.3 \cdot 10^{-4}$	21.2	3.6	7.5	14.0	360
N	$2.0 \cdot 10^{-4}$	10.3	2.7	4.1	5.4	519
N/DCP	$2.1 \cdot 10^{-4}$	8.1	2.2	3.6	5.0	453
CB	$2.7 \cdot 10^{-4}$	20.5	4.3	10.7	17.6	327
CB/DCP	$2.7 \cdot 10^{-4}$	21.3	2.6	7.7	15.8	365
G	$2.1 \cdot 10^{-4}$	5.4	1.5	2.7	3.8	418
G/DCP	$2.1 \cdot 10^{-4}$	4.8	1.6	3.1	4.4	341

Tensile strength of the samples studied is presented in **Figure 3**.

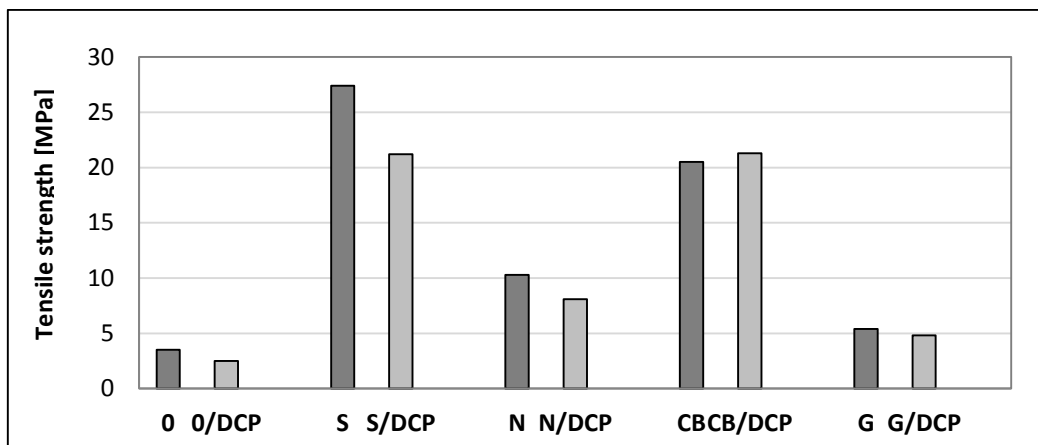


Figure 3: Tensile strength of the samples crosslinked radiationally and thermally.

As can be seen from the above graph, tensile strength of the samples crosslinked with ionizing radiation is in general slightly higher than for the peroxide cured samples. Only in case of composite with carbon black, the determined respective TS value is lower, but the difference is not large. It can be the result from the fact, that carbon black is an effective scavenger of free radicals. The differences between the mechanical properties of radiation and peroxide cured samples, can be caused by increased chain scission acts in the latter. Apart from that, side reactions of DCP, such as addition and oxygenation, or partial embedment of the DCP on the filler surface could occur. Additionally, presence of crosslinks clusters, which result from poor solubility of DCP in the rubber matrix and higher localized concentration of DCP, could also negatively influence the rubber structure. This all could give contribution to slightly lower mechanical properties of peroxide cured samples.

4 Conclusion

The object of study were nitrile rubber samples, unfilled, and filled with silica, carbon black, organoclay and graphene nanoplatelets. For the unfilled samples, crosslinked by either dicumyl peroxide or ionizing radiation and having the same crosslink density, the ratio between chain scission and crosslinking (p_0/q_0) was calculated using Charlesby–Pinner equation. The results showed that the p_0/q_0 is 0.08 and 0.13 for radiation and peroxide cured samples, respectively. The mechanical properties of the samples crosslinked radiationally are in general slightly higher than for the corresponding, peroxide cured samples.

Due to the fact, that the process of radiation crosslinking of elastomers is gaining increasing popularity in industrial applications, these results are noteworthy. The radiation crosslinking does not require elimination of oxygen during curing, additional heat treatment (postcuring), incorporation of curatives, which are often expensive, give an unpleasant odour and have volatile decomposition products. This is particularly important in case of e. g. seals working under high vacuum, which requires very high purity and can suck in the residues of curatives, or in case of rubber products which have contact with food. Moreover, the radiation crosslinking can ensure very good mechanical properties. This all makes radiation crosslinking “green technology”.

5 References

- [1] Dluzneski, P. R.: Peroxide Vulcanization of Elastomers. *Rubber Chem. Technol.* 74 (2001) 451-492
- [2] Bohm, G. G. A., Tveekrem, J. O.: The Radiation Chemistry of Elastomers and Its Industrial Applications. *Rubber Chem. Technol.* 55 (1982) 575-668
- [3] Clough, R. L.: High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications. *Nucl. Instrum. Meth. B.* 185 (2001) 8-33
- [4] Cleland, M. R.: Industrial applications of electron accelerators. *CAS Proc. Yellow reports CERN* (2006) 383-416
- [5] Loan, L. D.: Peroxide crosslinking reactions of polymers. *Pure Appl. Chem.* 30 (1972) 173-180
- [6] Manaila, E., Stelescu, M. D., Craciun, G.: Advanced Elastomers – Technology, Properties and Applications. *InTech* (2012) 3-34
- [7] Bandzierz, K., Bielinski, D., Korycki, A., Przybytniak, G.: Radiation Crosslinking of Acrylonitrile-Butadiene Rubber: The Influence of Sulphur and Dibenzothiazole Disulphide on the Process. *High Performance Elastomer Materials*. Apple Academic Press. Waretown (2014) (in press)
- [8] Basfar, A. A., Silverman, J.: Improved ozone resistance of styrene butadiene rubber cured by a combination of sulfur and ionizing radiation. *Polym. Degrad. Stab.* 46 (1994) 1-8
- [9] Ahmed, Shamsad, Basfar A. A., Abdel Aziz M. M.: Comparison of thermal stability of sulfur, peroxide and radiation cured NBR and SBR vulcanizates. *Polym. Degrad. Stab.* 67 (2000) 319-323
- [10] Bik, J. M., Rzymiski, W. M., Gluszewski, W., Zagorski, Z. P.: Electron Beam Crosslinking of Hydrogenated Acrylonitrile-Butadiene Rubber. *Kaut. Gummi Kunstst.* 57 (2004) 651-655
- [11] Gluszewski, W., Zagorski, Z. P.: Radiation sterilization of healthcare products. *Contemp. Oncol.* 7 (2003) 787-790
- [12] Panta, P. P., Gluszewski, W.: Dosimetric control of high energy EB. *Contemp. Oncol.* 8 (2004) 342-346
- [13] Podrez-Radziszewska, M., Gluszewski, W.: Radiation modification of polyethylene surgical implants. *Contemp. Oncol.* 9 (2005) 365-357
- [14] Charlesby, A., Pinner, S. H.: Analysis of the Solubility Behaviour of Irradiated Polyethylene and Other Polymers. *Proc. Roy. Soc. London A*249 (1959) 367
- [15] Flory, P. J., Rehner, J.: Statistical Mechanics of Crosslinked Polymer Networks II. Swelling. *J. Chem. Phys.* 11 (1943) 521-526
- [16] Hwang, W.-G., Wei, K.-H., Wu, C.-M.: Mechanical, Thermal, and Barrier Properties of NBR/Organosilicate Nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 44 (2004) 2117-2124
- [17] Barton, J.: Peroxide crosslinking of poly(n-alkyl methacrylates). *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 6 (1968) 1315-1323

Einfluss von ausgewählten Silika-Füllstoffen auf die Eigenschaften von Mischungen und Vulkanisaten der Kautschukverschnitte

W. M. Rzymiski¹, A. Smejda-Krzewicka¹, J. Rogoża², A. Ochendusko²;

¹ Technische Universität Lodz, Chemische Fakultät, Łódź (Polen),

² Synthos SA, Oświęcim (Polen)

1 Einleitung

Nach dem Jahre 1980 nimmt die Anwendung von Silika-Füllstoffen, besonders der gefällten Nano-Kieselsäure, in der Reifenindustrie wesentlich zu. Es ist mit industrieller Einführung und Realisierung von „*Green Tire Concept and Technology*“ verbunden [1]. Durch die Anwendung dieser Füllstoffe als wesentlicher Bestandteil des Gummis in Reifenlaufflächen, bei gleicher Nutzung notwendiger Menge und Qualität des Kopplungsmittels und viel geringerer Menge des aktiven Rußes, ergab sich möglich die Reifen mit erniedrigtem Rollwiderstand und akzeptierbarem Eis- und Nassgriff herzustellen. Dadurch war es auch möglich einen Brennstoffverbrauch durch PKW und LKW deutlich erniedrigen [2-4]. Neben der entsprechenden Menge und Qualität dieser Füllstoffe ist es auch notwendig eine elastomerische Matrize mit entsprechendem Eigenschaftsbild anzuwenden, die in PKW-Reifen meistens ein Verschnitt aus dem Butadien-Styrol- und Butadien-Kautschuk (SBR, BR) [5, 6] ist.

Mit dem Ziel starke Wechselwirkungen elastomerischer Matrize mit den Silanol-Gruppen an der Oberfläche von Silika-Füllstoffteilchen und dadurch die Gummiquitäten mit bei Reifen erwünschtem Eigenschaftsbild erreichen zu können wurde in letzten Jahren vorgeschlagen die an Kettenenden oder in den Ketten mit ausgewählten Seitengruppen funktionalisierten Emulsions- bzw. Lösungs-SBR [5-10] oder die SBR mit unterschiedlicher Mikrostruktur der Ketten [11] anzuwenden. Schwerpunkt der gegenwärtig vorgeschlagenen Lösungen besteht aber darin, dass zur Zeit keine vergleichenden Untersuchungen über die Wirkung von Silika-Füllstoffen mit unterschiedlicher, spezifischer Oberfläche, bei gleicher Anwendung des Kopplungsmittels und thermomechanischer Behandlung, oder ohne solche, der Vormischungen Kautschuk-Füllstoff-Kopplungsmittel durchgeführt wurden. In veröffentlichten Arbeiten aus diesem Gebiet werden oft widersprüchliche Ergebnisse vorgestellt. Es bezieht sich u.a. auf die Menge und Art des anzuwendenden Kopplungsmittels in Verbindung mit der Qualität und Menge der eingeführten Füllstoffe, sowie auf die Bedingungen der thermomechanischen Behandlung von Vormischungen Kautschuk-Füllstoffe-Kopplungsmittel [10, 12-17].

Ziel unserer Untersuchungen war es den Einfluss nur des ausgewählten Kopplungsmittels (K), der thermomechanischen Behandlung (B) von Kautschuk, Füllstoffe und Kopplungsmittel enthaltenden Vormischungen, bei Anwendung der gefällten Silika-Füllstoffe mit unterschiedlicher BET-Oberfläche (130, 160, 175 und 235 m²/g, Primärteilchengröße < 25 nm) auf die bei der Herstellung von Reifen wichtigen Eigenschaften der Mischungen und Vulkanisaten aus SBR/BR-Verschnitten, d.h. Viskosität, Vulkanisationsverlauf, Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Abriebbeständigkeit, Tangens des Verlustwinkels bei der Temperatur von -10, 0 und +60 °C als ein Maß für den Eis- und Nassgriff (je höher desto besser) sowie den Rollwiderstand (je

geringer desto besser), zu untersuchen. Es wurde auch den Einfluss der Funktionalisierung des SBR mit Seiten-Ester-Gruppen auf die genannten Eigenschaften untersucht.

2 Experimentelles

Zur Herstellung von Mischungen wurde Standard-Butadien-Styrol-Kautschuk (Kralex 1500 der Firma Synthos SA, weiter als SBR bezeichnet), oder mit Seiten-Ester-Gruppen funktionalisiertes Versuchsprodukt der Firma Synthos SA (Butadien-Styrol-Butylakrylat-Emulsionsmischpolymerisat; ca. 60:20:20 nach Gewicht der gebundenen Monomeren im Produkt, weiter als FSBR bezeichnet) und *cis*-Butadien-Kautschuk (Synteca 44 der Firma Synthos SA, weiter als BR bezeichnet) benutzt. Als Silika-Füllstoffe wurden Ultrasil VN2 GR, Zeosil 1165 MP, Ultrasil 7000 GR oder Ultrasil 9000 GR mit BET-Oberfläche von 130, 160, 175 oder 235 m²/g, weiter als S130, S160, S175 und S235 bezeichnet; Primärteilchengröße < 28 nm, ausgewählt. Bis-Triäthoxysilylpropyltetrasulfan ($[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_4(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3]$; Produkt Si 69 der Firma Evonic Industries AG) wurde als Kopplungsmittel (K) ausgewählt. Andere Mischungsbestandteile (Alterungsschutzmittel, Vulkanisationsbeschleuniger und –Aktivatoren, Schwefel, Ruß N234, Öl Quantilus 50 TDAE als Weichmacher) waren typische, in der Gummiindustrie benutzten Rohstoffe. Die Vormischungen und Mischungen wurden auf einem Laborwalzwerk mit gekühlten Walzen in entsprechender Zeit hergestellt. Dem bestimmten Teil der Kautschuke, Alterungsschutzmittel, Füllstoffe und Weichmacher enthaltenden Vormischung, aber ohne Beschleuniger und Schwefel, wurde das Kopplungsmittel auf dem Walzwerk zugemischt, und danach wurde diese Vormischung im Plasti-Corder-Laborknetter bei der Temperatur von 138-145 °C in der Zeit von 4 – 5 min thermomechanisch behandelt (B) und nach Abkühlung mit den Beschleunigern und Schwefel auf dem Walzwerk vermischt.

Vulkametrische Untersuchungen von Mischungen wurden unter Anwendung des Vulkameters WG-02 nach ISO 3417: 1994 durchgeführt. Die zu weiteren Untersuchungen benötigten Probekörper wurden durch die Vulkanisation von Mischungsplatten in geschossener Form unter Druck, bei der Temperatur von 433 K und vulkametrisch bestimmten Zeit vorbereitet. Typische, mechanische Eigenschaften wurden nach in entsprechenden ISO-Normen genannten Bedingungen bestimmt. Die Werte des Verlustwinkels δ unter dynamischer Scherbeanspruchung von 2 mm dicken Probekörpern wurden bei der Temperatur von -10, 0 und +60 °C mit Hilfe der DMTA-Einrichtung (Metravib DMA + 450 DMA Analyser) bei relativer Verformungsamplitude und –Frequenz von 3 % und 10 Hz, mit der Temperaturzunahme von 2,5 K/min, bestimmt.

3 Untersuchungsergebnisse und Diskussion

Am Anfang wurde versucht wie es die Zugabe nur des Kopplungsmittels (K), danach getrennt die thermomechanische Behandlung der Vormischung Kautschuke-Füllstoffe-Weichmacher mit dem Kopplungsmittel (B) die Eigenschaften der Mischungen und Vulkanisate beeinflusst, Tabelle 1. Die Analyse der ermittelten Werte deutet darauf hin, dass die Einführung des flüssigen Si 69 Kopplungsmittels, ohne thermomechanische Behandlung der Vormischung, geringe Verkürzung der Anvulkanisationszeit, wesentliche Abnahme der Viskosität der Mischung, dadurch ihre bessere Verarbeitung, und deutliche Zunahme des erreichbaren Vernetzungsgrades, der Steifigkeit, Zugfestigkeit und der Abriebfestigkeit der vernetzten Kom-

position mitbringt, bewirkt aber keine bedeutende Verbesserung des Eis- und Nassgriffes und des Rollwiderstandes der Vulkanisate, vgl. Daten für SBR-S130, SBR-S130-K und Abb. 1.

Tabelle 1: Eigenschaften von Mischungen und Vulkanisaten des Verschnittes Standard-SBR/BR; Silika-Füllstoff mit der BET-Oberfläche von 130 m²/g

Eigenschaft/Probekörper	SBR-S130	SBR-S130-K	SBR-S130-K-B
L _{min} , dNm	24,2	12,2	14,3
t ₀₂ , min	3,8	3,2	2,8
t _{vulk.} , min bei 433 K	15	15	15
S _{e300} , MPa	4,3 (±0,2)	12,8 (±0,5)	16,9 (±0,5)
TS _b , MPa	14,6 (±0,3)	18,8 (±2,0)	19,7 (±2,8)
E _b , %	660 (±21)	402 (±26)	340 (±43)
ARI, %	60,2	119,7	125,9
Q _v , ml/ml (im Toluol)	2,93	2,11	2,12
tgδ ₍₋₁₀₎ (Eisgriff)	0,534	0,560	0,483
tgδ ₍₀₎ (Nassgriff)	0,462	0,503	0,372
tgδ ₍₆₀₎ (Rollwiderstand)	0,225	0,246	0,152

Rezeptur (in Massenteilen):

SBR: 75; BR: 25; Stearin: 2,0; ZnO: 3,0; 6PPD: 2,0; Beschleuniger: TBBS + DGP - 3,7; Schwefel: 1,5; S130: 80; Ruß N234: 10; Poly(ethylene glycol) PEG 4000S: 2,6; Quantilus 50 TDAE:37,5; Si69: 6,4.

Symbolerläuterung:

SBR-S130: ohne Kopplungsmittel; SBR-S130-K: alle Bestandteile, aber ohne thermomechanische Behandlung; SBR-S130-K-B: alle Bestandteile und thermomechanische Behandlung; L_{min}: vulkametrisches Minimaldrehmoment; t₀₂: Anvulkanisationszeit; t_{vulk.}: Vulkanisationszeit; S_{e300}: Spannung bei 300 % Dehnung; TS_b: Zugfestigkeit; E_b: Bruchdehnung; ARI: Koeffizient der Abriebfestigkeit; Q_v: Gleichgewichtsquellung im Toluol; tgδ₍₋₁₀₎: Tangens des Verlustwinkels bei -10 °C, ein Maß des Eisgriffes; tgδ₍₀₎: Tangens des Verlustwinkels bei 0 °C, ein Maß des Nassgriffes; tgδ₍₆₀₎: Tangens des Verlustwinkels bei +60 °C, ein Maß des Rollwiderstandes.

Thermomechanische Behandlung der Vormischung mit dem Kopplungsmittel (SBR-S130-K-B) bringt weitere, leider unerwünschte Abnahme der Anvulkanisationszeit, erwünschte Zunahme der Steifigkeit und Abriebfestigkeit, mit jedoch unerwünschter Verschlechterung des Eis- und Nassgriffes, aber positive und sichtbare Abnahme des Rollwiderstandes der Vulkanisate mit, vgl. Abb. 1. Es heißt somit, dass die Tetrasulfan-Gruppen des Kopplungsmittels in die Bildung des Netzwerkes und die Entstehung von chemischen Brückenbindungen zwischen der Silika-Teilchenoberfläche und den Kautschuken teilnehmen, als es nach [2, 4, 11, 13-15] zu erwarten war. Zusammenfassend es heißt somit, dass die Anwendung des Kopplungsmittels und die thermomechanische Behandlung der Vormischung mit Standard-SBR einige von erwünschten Ergebnissen ergab.

Im nächsten Schritt wurde analysiert ob das Ersetzen des Standard-SBR mit dem durch Seiten-Ester-Gruppen funktionalisierten Kautschuk (FSBR), bei gleicher Menge und Art anderer Mischungsbestandteile, erwünschte Ergebnisse mitbringt, Tabelle 2. Es ergab sich, dass die FSBR enthaltende Mischung, bei praktisch gleicher Viskosität, durch die längere Anvulkanisationszeit als die SBR-Mischung sich kennzeichnet. Abgesehen von der Art des eingesetzten Kautschuks (SBR oder FSBR) die Vulkanisate beider Mischungen zeigen miteinander gleiche Bruchdehnung, Steifigkeit, Zugfestigkeit, Abriebfestigkeit und den Vernetzungsgrad. Ein Vorteil des FSBR besteht darin, dass seine Anwendung die Produkte ergab, die sich mit verbes-

sertem Eis- und Nassgriff kennzeichnen, bei leider etwas erhöhtem Rollwiderstand, Abb. 2. Diese Erscheinungen können auf die zusätzlichen, stärkeren Wechselwirkungen von polaren

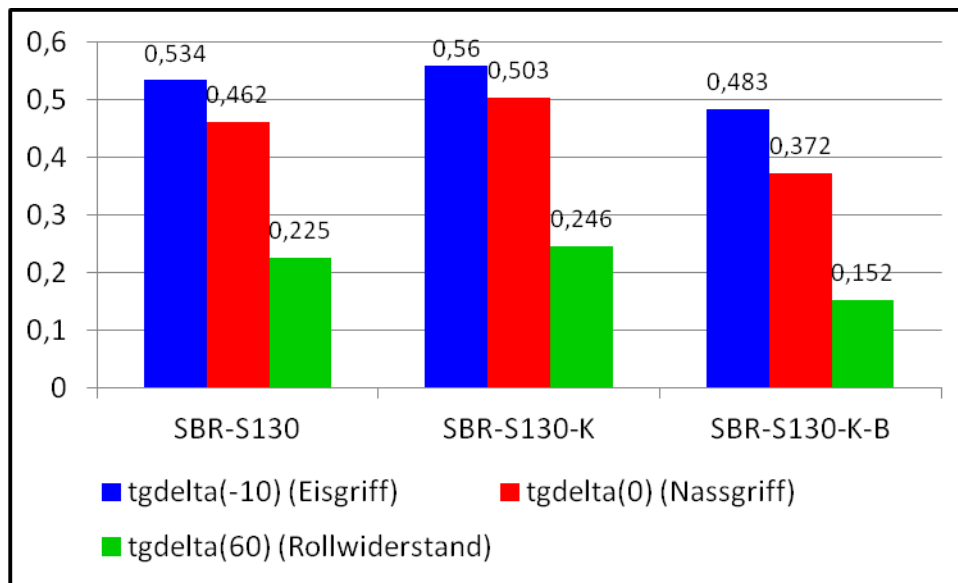


Abb. 1: Werte von $\text{tg}\delta_{(-10)}$, $\text{tg}\delta_{(0)}$ und $\text{tg}\delta_{(60)}$ – das Maß des Eis- und Nassgriffes (je höher desto besser) sowie des Rollwiderstandes (je kleiner desto besser) der Vulkanisate mit dem Standard-SBR; Silika-Füllstoff mit der BET-Oberfläche von $130 \text{ m}^2/\text{g}$; SBR-S130: nur Füllstoffe; SBR-S130-K: mit Kopplungsmittel, ohne Behandlung; SBR-S130-K-B: mit Kopplungsmittel, thermomechanisch behandelt; vgl. Tab. 1

Tabelle 2: Vergleichung der Eigenschaften von Mischungen und Vulkanisaten, die den mit Seiten-Ester-Gruppen funktionalisierten Kautschuk (FSBR) oder den Standard-SBR enthalten; Silika-Füllstoff mit der BET-Oberfläche von $130 \text{ m}^2/\text{g}$

Eigenschaft/Probekörper	FSBR-S130-K-B	SBR-S130-K-B
L_{\min} , dNm	15,8	14,3
t_{02} , min	3,7	2,8
$t_{\text{Vulk.}}$, min bei 433 K	15	15
S_{e300} , MPa	16,1 ($\pm 0,9$)	16,9 ($\pm 0,5$)
TS_b , MPa	19,9 ($\pm 0,9$)	19,7 ($\pm 2,8$)
E_b , %	360 (± 17)	340 (± 43)
ARI, %	117,2	125,9
Q_v , ml/ml (im Toluol)	2,12	2,11
$\text{tg}\delta_{(-10)}$ (Eisgriff)	0,525	0,483
$\text{tg}\delta_{(0)}$ (Nassgriff)	0,427	0,372
$\text{tg}\delta_{(60)}$ (Rollwiderstand)	0,194	0,152

Symbolerläuterung:

FSBR-S130-K-B: Mischung und Vulkanisat mit dem durch Seiten-Ester-Gruppen funktionalisierten Kautschuk, mit allen Bestandteilen; thermomechanisch behandelte Vormischung;

SBR-S130-K-B: Mischung und Vulkanisat mit dem Standard-SBR, mit allen Bestandteilen und thermomechanisch behandelte Vormischung. **Rezeptur und andere Symbole wie in der Tabelle 1**

Seiten-Ester-Gruppen des FSBR mit den polaren $\equiv\text{Si-OH}$ -Gruppen an der Oberfläche des Silika-Füllstoffes zurückgeführt werden. Es deutet darauf hin, dass die Anwendung des mit Seiten-Ester-Gruppen funktionalisierten Kautschuks, in bezug auf die für die Reifenlaufflächen erwünschten Eigenschaften, zweckmäßig ist.

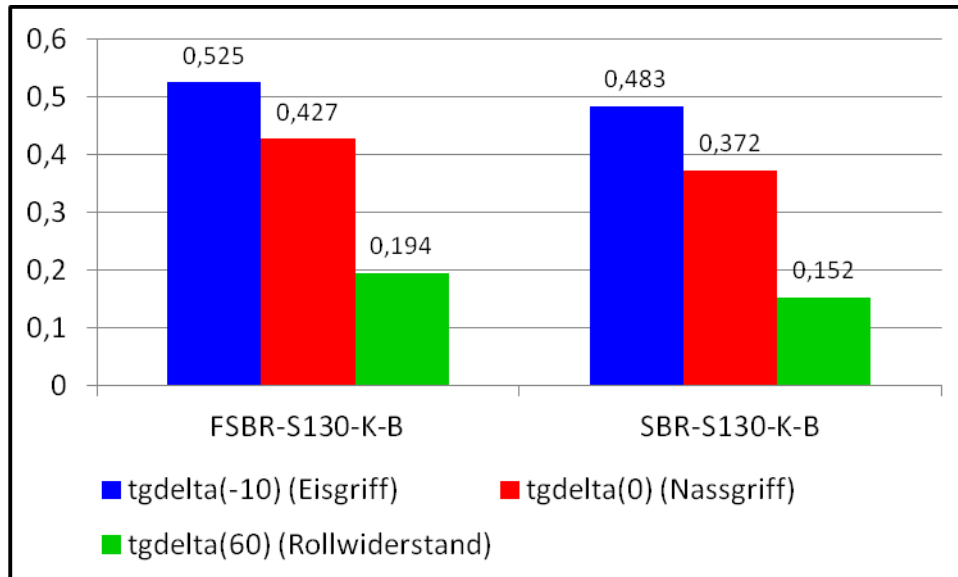


Abb. 2: Werte von $\text{tg}\delta_{(-10)}$, $\text{tg}\delta_{(0)}$ und $\text{tg}\delta_{(60)}$ – das Maß des Eis- und Nassgriffes sowie des Rollwiderstandes der Vulkanisate mit dem funktionalisierten Kautschuk (FSBR) oder dem Standard-SBR; Silika-Füllstoff mit der BET Oberfläche von $130 \text{ m}^2/\text{g}$; thermomechanisch behandelte Vormischungen mit Kopplungsmittel; vgl. Tab. 1, 2

Auf Grund der schon ermittelten Ergebnisse haben wir den Einfluss von Silika-Füllstoffen mit unterschiedlicher BET-Oberfläche ($130, 160, 175$ und $235 \text{ m}^2/\text{g}$), und dadurch mit erwarteter, unterschiedlicher Verstärkungswirkung, auf die Eigenschaften von hergestellten Mischungen und Vulkanisaten untersucht, Tabelle 3. Die bei gleichen Mischbedingungen hergestellten Mischungen, abgesehen von der Art des zugegebenen Silika-Füllstoffes, zeigen praktisch gleiche Viskosität, aber etwas unterschiedliche Anvulkanisationszeit, besonders im Falle des Füllstoffes mit der BET-Oberfläche von 160 und $175 \text{ m}^2/\text{g}$, und erniedrigte Vulkanisationsgeschwindigkeit. Die Vulkanisate von diese Füllstoffe enthaltenden Mischungen zeigen auch den geringeren Vernetzungsgrad, die Steifigkeit und Abriebfestigkeit, aber erhöhte Bruchdehnung. Diese Erscheinung kann höchstwahrscheinlich mit spezifisch erhöhter Adsorption der Bestandteile des Vernetzungssystems an der Oberfläche dieser Füllstoffe und mit dadurch verursachtem, geringerem Vernetzungsgrad verbunden sein. Als andere Möglichkeit kann nach [18] auch eine mit dem Wirkung des Kopplungsmittel-Silika-Systems verbundene Änderung der chemischen Struktur von Brückenbindungen genannt werden.

Es wurde gefunden, dass die zunehmende BET-Oberfläche untersuchter Silika-Füllstoffe keinen wesentlichen Einfluss auf den Eis- und Nassgriff und den Rollwiderstand der Vulkanisate ausübt, Abb. 3. Es heißt somit, dass es nicht zweckmäßig ist die Silika-Füllstoffe mit sehr höher BET-Oberfläche ($> 160 \text{ m}^2/\text{g}$) in den Mischungen für die Reifenlaufflächen anzuwenden, vgl. auch Abb. 4.

Tabelle 3: Einfluss der unterschiedlichen BET-Oberfläche von Silika-Füllstoffen auf die Eigenschaften von Mischungen und Vulkanisaten der Verschnitte aus dem mit Seiten-Ester-Gruppen funktionalisierten FSBR und BR; Mischungen und Vulkanisate mit Kopplungsmittel; Vormischungen thermomechanisch behandelt

Eigenschaft/Probekörper	FSBR-S130	FSBR-S160	FSBR-S175	FSBR-S235
L_{min} , dNm	15,8	13,5	13,0	18,1
t_{O_2} , min	3,7	2,6	3,4	3,9
$t_{Vulk.}$, min bei 433 K	15	30	30	15
S_{e300} , MPa	16,1 ($\pm 0,9$)	3,9 ($\pm 0,4$)	6,2 ($\pm 0,9$)	11,0 ($\pm 0,5$)
TS_b , MPa	19,9 ($\pm 0,9$)	18,2 ($\pm 1,8$)	15,5 ($\pm 2,8$)	17,1 ($\pm 2,8$)
E_b , %	360 (± 17)	795 (± 43)	562 (± 43)	423 (± 43)
ARI, %	117,2	106,2	73,7	97,0
Q_v , ml/ml (Toluol)	2,33	3,13	3,17	2,61
$tg\delta_{(-10)}$ (Eisgriff)	0,525	0,505	0,547	0,513
$tg\delta_{(0)}$ (Nassgriff)	0,427	0,468	0,485	0,422
$tg\delta_{(60)}$ (Rollwiderstand)	0,194	0,231	0,240	0,215

Symbolerläuterung:

FSBR-S130; FSBR-S160; FSBR-S175; FSBR-S235: Mischung und Vulkanisat mit dem durch Seiten-Ester-Gruppen funktionalisierten FSBR und Silica-Füllstoffen mit einer BET-Oberfläche von 130, 160, 175 und 235 m²/g; Mischungen mit allen Bestandteilen, Vormischungen thermomechanisch behandelt.

Rezeptur und andere Symbole wie in der Tabelle 1

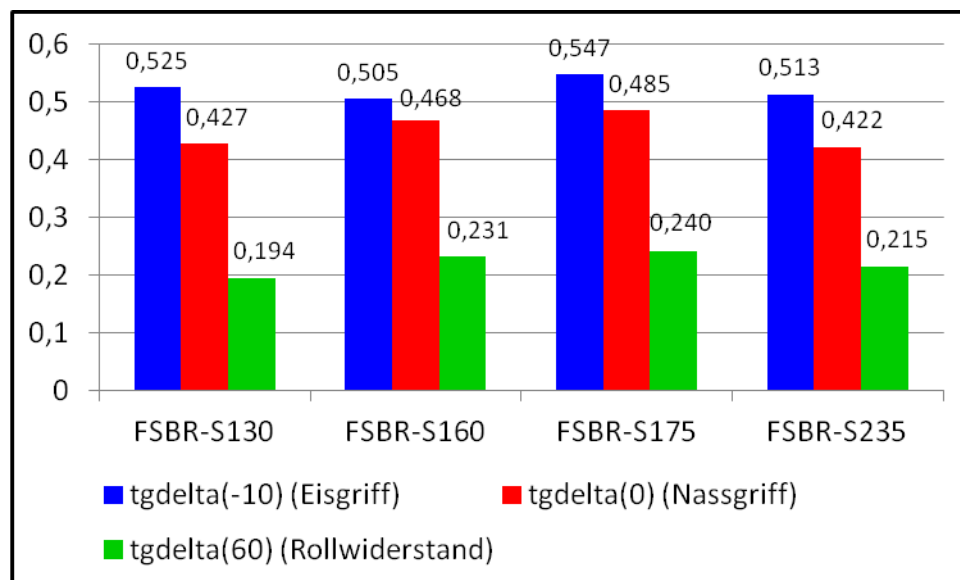


Abb. 3: Einfluss der Silika-Füllstoffoberfläche (130, 160 175 oder 235 m²/g) auf die Werte von $tg\delta_{(-10)}$, $tg\delta_{(0)}$ und $tg\delta_{(60)}$ – das Maß des Eis- und Nassgriffes sowie des Rollwiderstandes der Vulkanisate mit dem funktionalisierten Kautschuk (FSBR);

Vormischungen mit dem Kopplungsmittel, thermomechanisch behandelt

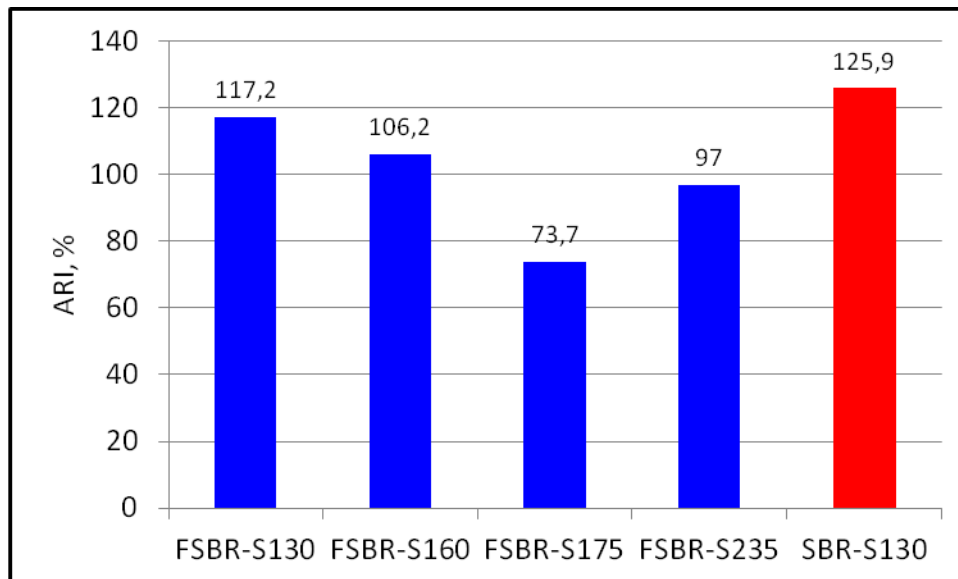


Abb. 4: Relative Abriebfestigkeit der Vulkanisate mit dem funktionalisierten Kautschuk (FSBR) oder dem Standard-SBR; Mischungen mit Kopplungsmittel, thermomechanisch behandelt; Silika-Füllstoffoberfläche 130, 160, 175 und 235 m²/g; vgl. Tab. 1-3

4 Folgerungen

Die vorgestellten Untersuchungsergebnisse zeigen eindeutig, dass es zweckmäßig ist den Standard-SBR mit dem durch Seiten-Ester-Gruppen funktionalisierten Butadien-Styrol-Kautschuk (FSBR) ersetzen. Die Anwendung dieses Kautschuks in den Silika-Füllstoffe enthaltenden Mischungen, in Verbindung mit dem Kopplungsmittel und einer thermomechanischen Behandlung der Vormischungen ergibt Vulkanisate mit verbessertem Eis- und Nassgriff, bei akzeptierbarer Abriebfestigkeit und des Rollwiderstandes. Bei genannten Bedingungen der Herstellung von Kautschuk-Mischungen es ist nicht zweckmäßig die Silika-Füllstoffe mit sehr großer BET-Oberfläche, d. h. > 160 m²/g, anzuwenden.

Literatur

- [1] Flanigan, C. M., Bezer, L., Klekamp, D., Rohweder D.: Comparative study of silica, carbon black and novel fillers in tread compounds. Rubber World, 243, (February 2012), 15-30
- [2] Jacobson, M., Cameron, P., Neilsen, J., Nikiel, L., Wampler, W.: Improving hysteresis through filler modifications and smart compounding. Rubber World, 244, (February 2013), 22-26
- [3] Gersler, M., Faguori, C., Peregi, E.: Novel coupling agents for silica-filled rubbers with superior processing safety and improved hysteresis of the vulcanizates. Tire Science and Technology, 38 (2010), 80-98

- [4] Chakraborty, S., Shah, D.: Precipitated silica in tires. *Rubber World*, 244, (September 2013), 37-41
- [5] Kloppenburg, H., Gross, Th., Hardy D. u. a.: Standard and modified NdBR for high-performance tires. *Rubber World*, 244, (September 2013), 24-27
- [6] Douglas, J. E., Crossley, S., Curtis, J. u. a.: The use of a surface-modified carbon black with an in-chain functionalized SSBR as an alternative to higher cost green tire technology. Meeting of the ACS Rubber Division, October 12, 2011; <http://www.rubber.org/meetings/fall.html>
- [7] Steinhauser, N., Lucassen, A.: New functionalised S-SBRs to meet future tire performance demands. *Belgian Plastics @ Rubber Institute Conference*, Brussels, 25.11.2009
- [8] Hardy, D., Steinhauser N., Gross, Th.: Compounding functionalized carbon black with along-the-chain functionalized SSBR. *Tire Technol. Intern., Annual Edition (2011)*, 96-98
- [9] Thiele, S., Knoll, S.: SSBR chain and structure determination @ Cured silica formulation properties. Meeting of the ACS Rubber Division, October 12, 2011; <http://www.rubber.org/meetings/fall.html>
- [10] Martin, J. J., Okel, T. A.: Functionalized silicas for improved natural rubber truck tire vulcanisates. *Rubber World*, 244, (November 2013), 19-24, 32
- [11] Agrawal, S. L., Parmar, B. S.: SBR structure properties with reference to rolling resistance, wet grip, and mileage. *Tire Technol. Intern., Annual Edition (2011)*, 54-60
- [12] Reuvekamp, L. A. E. M., ten Brinke, J. W., van Swaaij, P. J., Noordermeer, J. W. M.: Effect of the time and temperature on the reaction of TESPT silane coupling agent during mixing with silica filler and tire rubber. *Rubber Chem. Technol.* 75 (2002), 187-198
- [13] Morris, M. D.: Fillers for reduced thread hysteresis. Meeting of the ACS Rubber Division, October 14, 2009
- [14] Miyatake, K., Ohama, O., Kawahara Y., Urano, A., Kimura, A.: Study on analysis method for reaction of silane coupling agent on inorganic materials. *Sei Technical Review*, 65 (October 2007), 21-24
- [15] Ren, H., Qu, Y., Zhao S.: Reinforcement of styrene-butadiene rubber with silica modified by silane coupling agents: experimental and theoretical chemistry study, *Chinese J. Chem. Eng.* 14(1) (2006), 93-98
- [16] Okel, T. A.: Improvements in tire productivity and performance with performance silicas. *Rubber World*, 242, (September 2011), 30-40
- [17] Wang, L., Zhao, S.: Study on the structure-mechanical properties relationship and anti-static characteristics of SSBR composites filled with SiO₂/CB. *J. Appl. Polymer Sci.* 118 (2010), 338-345
- [18] Choi, Sung-Seen, Choi, Seok-Ju: Influence of silane coupling agent content on crosslinking type and density of silica-filled natural rubber vulcanizates. *Bull. Korean Chem. Soc.* 27 (2006), 1473-1476

Die vorgestellte Arbeit entstand im Rahmen der Zusammenarbeit des Institutes für Technologie von Polymeren und Farbstoffen der Technischen Universität Lodz mit der Firma SYNTHOS SA, bei finanzieller Unterstützung dieser Firma.

Mechanical reinforcement promoted by hybrid nanofillers in polyisoprene rubber

Silvia Agnelli¹, Valeria Cipolletti², Sara Musto², Michele Coombs³, Lucia Conzatti⁴, Stefano Pandini¹, Maurizio Galimberti^{2,5}, Theonis Riccò¹;

¹ Università degli Studi di Brescia, Brescia (Italy), ² Politecnico di Milano, Milano (Italy), ³ Pirelli Tyre, Milano (Italy), ⁴ Consiglio Nazionale delle Ricerche, ISMAC UOS Genova, Genova (Italy), ⁵ Consiglio Nazionale delle Ricerche, ISMAC, Milano (Italy)

1 Introduction

Nanofillers have attracted great attention in the research of the last decades on polymer- and rubber-based nanocomposites. Provided that a good filler dispersion is achieved, the nano-size of such particles allows extensive interaction with the matrix and the formation of networks at lower concentration in comparison with conventional fillers, with large influence on nanocomposite properties. The use of different (nano-)fillers combined in the same rubber matrix constitutes a strategy, recently investigated, to tailor a profile of properties suitable for specific applications. In particular, the addition of such hybrid nanofillers to rubber matrices by melt blending could make rubber nanocomposites (RNC) more attractive for industrial applications.

Recently, the most investigated nanofillers are carbon nanotubes (CNT), graphene, and graphitic nanofillers. Several literature works have shown synergistic effects between such carbon-nanofillers and the so-called nano-structured filler, i.e. carbon black (CB), on mechanical and electrical properties of the ensuing polymer-based nanocomposites [1-5].

In particular, synergistic effects promoted by hybrid fillers were found by the authors in systems based on poly(1,4-cis-isoprene) (IR) matrix containing a prevailing amount of CB (N326, 60 phr) and small contents of either CNT [3] or nano-graphite with a high shape anisotropy (nanoG) [4-5]. In both cases, hybrid networks of nanofillers and CB (i.e. CNT-CB and nanoG-CB) were observed by transmission electron microscopy (TEM) analysis already at low nanofiller contents. Moreover, the initial modulus values of the nanocomposites with the hybrid filler network were found to be much higher than those calculated through the simple addition of the initial moduli of the composites containing only CB and only the nanofiller, which was interpreted as a synergism between the different fillers.

In this work a more systematic investigation on the interaction between CB and either CNT or nanoG in IR matrix was performed in the attempt to identify which filler parameters promote filler network formation and thus increase the dynamic modulus at low strain amplitudes of the material. Different IR based composites were prepared by melt blending: single-filler systems, obtained by adding only CB, CNT or nanoG, and hybrid filler systems, obtained by adding CB with CNT or with nanoG. Dynamic storage modulus at low strain amplitude (G'_{ymin}) was determined through dynamic-mechanical measurements in the torsion mode. The experimental values were elaborated according to models available in literature. The results were analyzed in the light of findings from TEM and X-ray diffraction (XRD) analyses of the nanocomposites structure.

2 Experimental

The matrix of the investigated composites was a synthetic poly(1,4-cis-isoprene) (IR), SKI3, from Nizhnekamskneftechim Export, with 70 Mooney Units (MU) as Mooney viscosity (ML(1+4)100°C).

Carbon Black N326 (CB) was from Cabot, Multiwall Carbon Nanotubes (CNT) were Baytubes® C150 P from Bayer Material Science and NanoGraphite (nanoG) was Synthetic Graphite 8427® from Asbury Graphite Mills Inc. To allow a direct comparison among the three fillers, BET surface areas and DBP absorption numbers were determined with ASTM D6556 and ASTM D2414 methods, respectively. Values are reported in Table 1.

Table 1: Measured BET surface area and DBP absorption number for carbon fillers

Carbon filler	BET surface area (m ² /g)	DBP absorption number (ml/100g) ^a
CB	77.0	85.0
CNT	199.9	316.3
nanoG	330.3	162.4

^a ml of absorbed DBP / 100 grams of CB

Peroxide cured composites were prepared by melt blending using a Brabender® type internal mixer, with 50 mL mixing room; their formulations are reported in Table 2.

Table 2: Formulations of composites with different fillers^{a,b}

<i>Label</i>	<i>CB-0</i>	<i>CB-2.5</i>	<i>CB-5</i>	<i>CB-10</i>	<i>CB-20</i>	<i>CB-30</i>
CB	0	2.50	5.00	10.00	20.00	30.00
<i>Label</i>	<i>CNT-0</i>	<i>CNT-2.5</i>	<i>CNT-5</i>	<i>CNT-10</i>	<i>CNT-20</i>	<i>CNT-30</i>
CNT	0	2.50	5.00	10.00	20.00	30.00
<i>Label</i>	<i>nanoG-0</i>	<i>nanoG-3</i>	<i>nanoG-6</i>	<i>nanoG-11</i>	<i>nanoG-22</i>	<i>nanoG-33</i>
nanoG	0	2.78	5.56	11.11	22.22	33.33
<i>Label</i>	<i>CB-0-CNT</i>	<i>CB-1.25-CNT</i>	<i>CB-2.5-CNT</i>	<i>CB-5-CNT</i>	<i>CB-10-CNT</i>	<i>CB-15-CNT</i>
CB	0	1.25	2.50	5.00	10.00	15.00
CNT	0	1.25	2.50	5.00	10.00	15.00
<i>Label</i>	<i>CB-0-NanoG</i>	<i>CB-1.25-NanoG</i>	<i>CB-2.5-NanoG</i>	<i>CB-5-NanoG</i>	<i>CB-10-NanoG</i>	<i>CB-15-NanoG</i>
CB	0	1.25	2.50	5.00	10.00	15.00
nanoG	0	1.39	2.78	5.56	11.11	16.67

^a Labels and amount of ingredients (expressed in phr) are indicated

^b Other ingredient: IR 100 phr, Dicumylperoxide 1.4 phr

Samples are labelled CNT, nanoG or CB, with reference to fillers, with a number indicating the filler content, expressed in parts per hundred rubber (phr). In all composites with single

filler, the phr values are adjusted in order to have the same filler volume fraction, so to help the comparison of the reinforcement effect. Formulations of samples containing hybrid filler systems, CB-CNT or CB-nanoG, are labelled CB-CNT or CB-nanoG, with reference to the fillers, with a number indicating the CB content. CB and the nanofiller have the same volume fraction in each hybrid filler composite.

Dynamic-mechanical measurements on crosslinked composites were performed with a Monsanto R.P.A. 2000 rheometer in the torsion mode, at 50°C at increasing strain amplitude (0.1 - 25% shear strain amplitude) with a frequency of 1 Hz.

TEM analysis was performed with a Zeiss EM 900 microscope applying an accelerating voltage of 80 kV. Ultrathin sections (about 50 nm thick) were obtained by using a Leica EM FCS cryoultramicrotome equipped with a diamond knife (sample temperature: -130 °C).

Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) patterns were taken with an automatic Bruker D8 Advance diffractometer, in reflection, with nickel filtered Cu- K α radiation (1.5418 Å), at 35 KV and 40 mA.

3 Results and discussion

Electron microscopy analyses

The microstructure of composites with the highest filler contents was investigated by transmission electron microscopy (TEM).

Both carbon nanotubes in CNT-30 sample and nano-graphite in nanoG-33 sample were found to be evenly distributed, giving rise to an almost continuous network throughout the IR matrix. Also carbon black in CB-30 sample was found to be distributed in sub-micrometric aggregates, although the filler network was not evenly continuous.

Figure 1 shows representative TEM micrographs of composites with the highest contents of the hybrid filler systems: CB-15-CNT (Fig. 1a) and CB-15-nanoG (Fig. 1b).

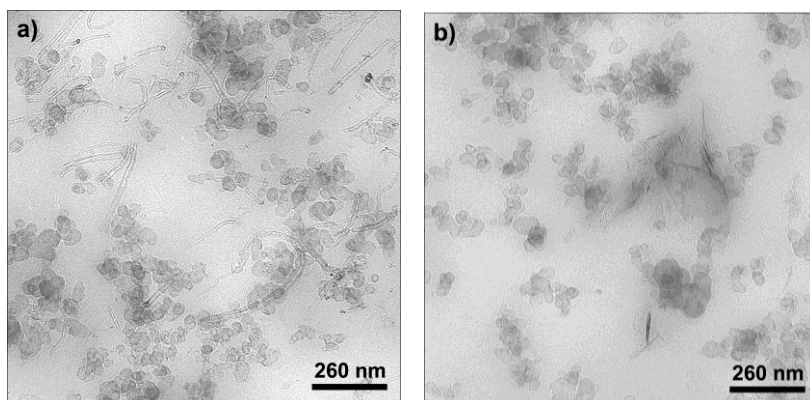


Figure 1: TEM micrographs of a) CB-15-CNT and b) CB-15-nanoG

A continuous hybrid CNT-CB network is clearly visible at high magnification in Fig. 1a. CNT lie very close to CB aggregates, thanks to the good interaction between the two carbon allotropes. The high aspect ratio of CNT tubes and their ability to wrap around CB aggregates appear to play a key role in creating the hybrid filler network.

Distribution and dispersion of nanoG appear to be improved by the presence of CB, since, in Fig. 1b, nanoG agglomerates appear smaller than those observed for nanoG-33, with a larger amount of single graphite layers or of stacks of few of them. However, no continuous hybrid filler network is observed even in the sample containing a total amount of filler above the percolation threshold of nanoG and close to the percolation threshold of CB. NanoG tends to remain stacked and, in most cases, appears preferentially adhered to the CB particles.

Mechanical behavior

The reinforcing effects of fillers were studied by means of dynamic-mechanical tests. Although the storage shear modulus (G') was measured as a function of strain amplitude, in this work the attention is focused on G' values taken at the minimum shear strain amplitude, G'_{ymin} .

Figure 2 shows G'_{ymin} values as a function of the total filler volume fraction, i.e. $\phi_{nanofiller} + \phi_{CB}$, for all the investigated systems. CNT is found to be the filler with the highest reinforcing efficiency. Storage moduli of the hybrid composites, obtained by replacing half of the nanofiller with the same amount of CB, lie between the values of single filler composites.

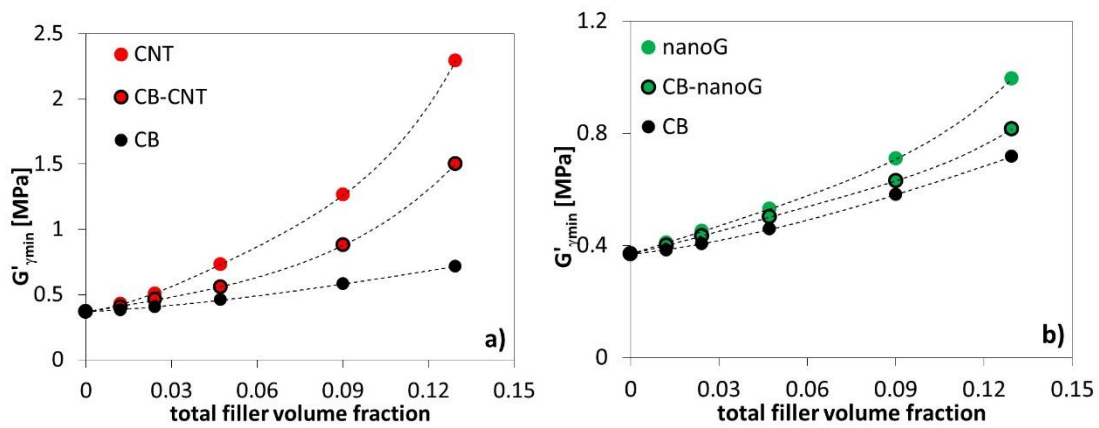


Figure 2: Experimental values of G'_{ymin} vs. total filler volume fraction (nanofiller: a) CNT, b) nanoG)

In this work we have attempted to quantify, for the hybrid composites, the amount of modulus enhancement raised by the interaction between different fillers. To this aim, it was applied an approach proposed by Sternstein et al. [6], who studied the influence of the mutual interaction of two different fillers on the mechanical reinforcement of an elastomeric matrix. This effect was quantified by an interactive term ($\Delta G'_{int}$), calculated, as Equation 1 shows, as the difference between the measured modulus value of the composite (G'_c) and that predicted by an “additive model”, which establishes a sort of lower benchmark of values obtained under the hypothesis that no interaction occurs between two different fillers:

$$\Delta G'_{int}(\phi_{nanofiller}, \phi_{CB}) = G'_c(\phi_{nanofiller}, \phi_{CB}) - G'_{nanofiller}(\phi_{nanofiller}) - G'_{CB}(\phi_{CB}) + G'_m \quad (1)$$

In Equation 1 G'_m , $G'_{nanofiller}$, and G'_{CB} are the moduli of the neat IR matrix, of composites with only a nanofiller (either only CNT or only nanoG) and of composites with only CB, respectively. In order to obtain reference values, auto-interactive terms were evaluated for the single

filler composites by Equation 2, which is derived from Equation 1 by considering the total amount of filler as composed by two equal parts of the same filler, rather than two equal parts of different fillers:

$$\Delta G'_{int}(\phi/2, \phi/2) = G'_c(\phi) - 2 * G'_c(\phi/2) + G'_m \quad (2)$$

Figure 3 shows the dependence of both the interactive and auto-interactive terms on the total filler volume fraction. The results shown in Fig. 3 and the model used to evaluate them are more extensively described and discussed in [7].

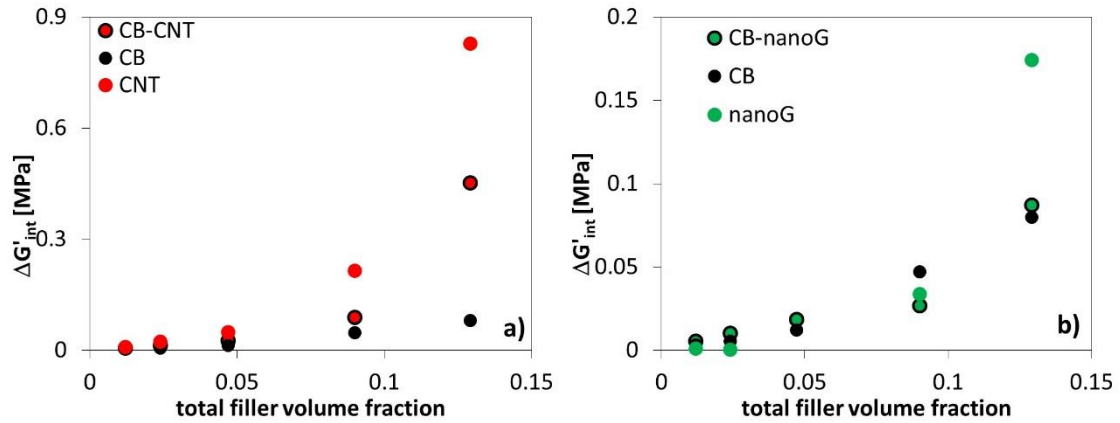


Figure 3: Interactive and auto-interactive terms as a function of the total filler volume fraction for the investigated systems; a) CB and/or CNT filled IR, b) CB and/or nanoG filled IR

Some comments can be spent on Fig. 3:

- i) the auto-interactive terms are related to the non-linearity of the G' vs filler content curve (see Fig. 2), and in particular it was observed in [7] that they become appreciable only when the nanofiller content is above the mechanical percolation threshold;
- ii) CNT not only promotes high auto-interactive terms, but imparts the non-linearity of filler reinforcement to the hybrid filler system as well;
- iii) most interesting results seem to arise from the comparison of the composites with the hybrid filler systems CB-CNT and CB-nanoG. In fact, while values of $\Delta G'_{int}$ for the hybrid CB-CNT system (red circles with black contour in Figure 3a) are between those of composites with either only CNT or only CB, values of $\Delta G'_{int}$ for the hybrid CB-nanoG system (green circles with black contour in Figure 3b) are overlapped with the values of the system containing only CB.

Modulus reinforcement has been evaluated also by another approach, i.e. as the ratio of the composite modulus over the matrix modulus. The relative modulus enhancement is expressed by a k factor, defined as follows: for single nanofiller composites, $k = G'_{nanofiller}/G'_m$, whereas for hybrid filler composites $k = G'_c(\phi_{nanofiller}, \phi_{CB})/G'_{CB}(\phi_{CB})$. Figure 4 shows the k factor of the investigated composites, as a function of the nanofiller volume fraction. It is interesting to note that, in agreement with the results shown in previous work by some of the authors [3], in the investigated range of filler content, nanofillers enhance the matrix modu-

lus by a multiplication factor, k , that depends only on the nanofiller type and content, no matter if the matrix is a neat or a CB filled polymer. k factor is evidently higher for CNT than for nanoG, thus confirming the results obtained by the interactive term.

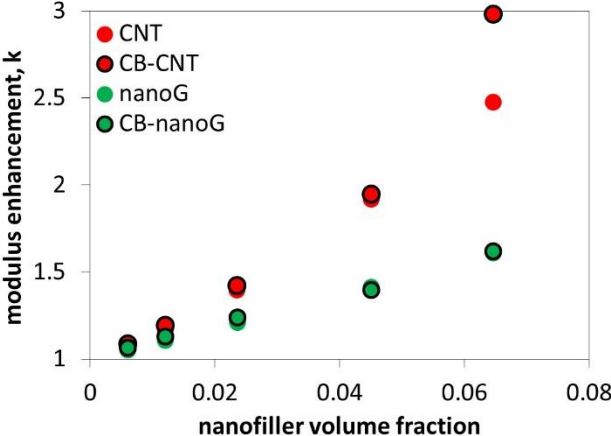


Figure 4: k factor vs. nanofiller volume fraction; colored circles: single nanofiller compounds, black contour circles: hybrid compounds (nanofiller-CB)

Finally, the role played by surface area and, in particular, by filler-polymer interfacial area in determining the initial modulus of the composite was investigated, since recent literature [8,9] attributes a key role to this parameter. In Figure 5, $G'_{\gamma_{min}}$ data are plotted versus the specific filler surface area (the interfacial area normalized over the composite volume), evaluated as $A_i * \rho * \phi$, where A_i is assumed to be equal to BET surface area (see Table 1) and ρ is the filler density. For hybrid filler systems, the specific filler – matrix interfacial area is evaluated for each filler at the corresponding volume fraction and the results are simply added to give the overall area.

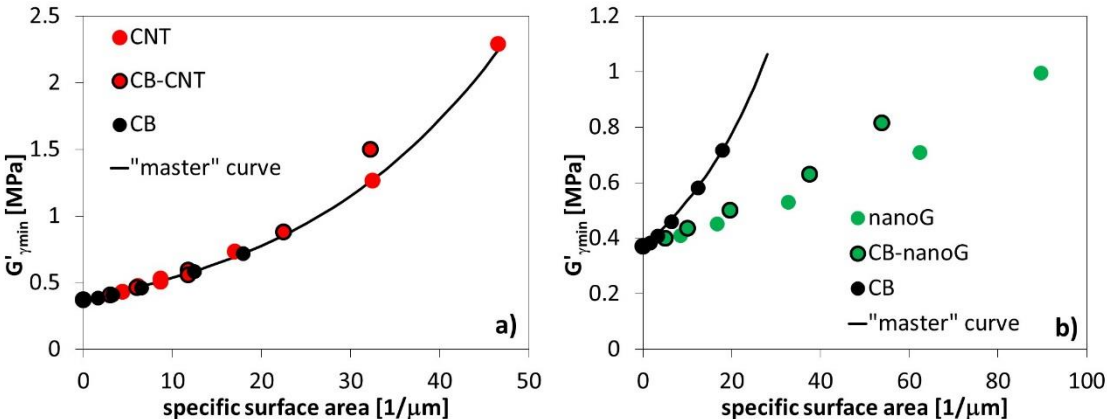


Figure 5: $G'_{\gamma_{min}}$ values as a function of the specific filler surface area for the different compounds; the “master” curve averaging the three fitting curves of the systems in Fig. 5a is shown as well.

Points in Fig. 5a, for the composites containing only CNT, only CB and the hybrid CB-CNT system, appear to lie on a common “master” curve (solid line in both Fig. 5a and 5b), evaluated by averaging the three best fitting curves of each system.

This elaboration, applied to CNT and CB filled systems, indicates that the filler surface and thus the filler-matrix interfacial area are the key features that affect the initial modulus values of the composites. This comment is simply in line with the basic theory of elastomer reinforcement. However for the first time, a common elaboration seems to be possible for nano- (CNT) and nano-structured (CB) fillers.

It is evident from Fig. 5b that points arising from nanoG filled composites are well below the “master” curve. To justify this finding, it could be hypothesized that the filler surface area of nanoG is not totally accessible to the polymer chains. In fact, Table 1 shows that, although the BET surface area of nanoG is higher than that of CNT, DBP absorption for nanoG is lower than for CNT. It is known that the DBP absorption is correlated with the volume of the polymer occluded by the filler. Points in Figure 5b could be brought on the “master” curve, by assuming for nanoG a surface area of about 90 m²/g. It could be thus hypothesized that the surface areas experimentally determined for CB and CNT are prevalently accessible to polymer chains, whereas nanoG layers seem to be accessible to the small Helium atoms used for the BET measurement but not to the bulky chains. This leads to hypothesize that nanoG layers are stacked, forming crystalline aggregates. To investigate the aggregation of layers in nanoG, XRD analysis was performed on composite CB-15-nanoG and the number of layers stacked in a crystalline domain was calculated to be about 72, which is even higher than the one detected in the pristine nanoG sample [4]. It could be commented that the high pressure applied in the crosslinking step brings nanoG to a minimum of energy, that means to a higher crystallinity. This relatively high number of stacked layers confirms that the surface area measured through BET technique is not accessible to the polymer chains and justifies what shown in Figure 5b.

4 Conclusions

This work is focused on the interactive effects of carbon allotropes on the mechanical reinforcement of poly(1,4-cis-isoprene) from Ziegler-Natta catalysts. So called nano-fillers such as CNT or nano-G are used, in the neat polymer matrix, or combined with a nano-structured filler such as CB.

Low amplitude dynamic shear modulus of the composites was interpreted on the basis of a simple model for binary filler mixtures, and the part of such modulus related to the interaction between different fillers in the hybrid composites could be quantified by an interaction term. CNT were found to have the largest values of the interaction term and to form filler networks at low CNT concentrations, also in presence of CB.

A sort of fingerprint is identified for the carbon nanofillers. In fact, the relative increase of modulus, defined as k factor, brought about by a given nanofiller in the pure matrix is the same as in the system with CB.

Finally, an approach based on the filler-polymer interfacial area was applied, and for CB-CNT composites the behaviour of the nanofiller could be correlated with that of the nano-structured filler: experimental storage modulus values lie on the same “master curve” when plotted versus the specific surface area. However, this correlation was not found for nanoG

filled systems, probably because the measured surface area is not actually accessible to the polymer. The definition of such a “master curve” could be seen as a tool to investigate the polymer-filler interfacial area actually available. Moreover, these findings seem to highlight the importance of CNT shape, which allows high values of accessible surface area and the easy formation of networks.

Literature

- [1] Lorenz, H., Fritzsche, J., Das, A., Stoeckelhuber, K. W., Jurk, R., Heinrich, G., Klüppel, M.: Advanced elastomer nano-composites based on CNT-hybrid filler systems. *Comp. Sci. Tech.* 69 (2009) 2135 – 2143
- [2] Malas, A., Das, C.K., Das, A., Heinrich, G.: Development of expanded graphite filled natural rubber vulcanizates in presence and absence of carbon black: Mechanical, thermal and morphological properties. *Mater. Design*, 39 (2012) 410 – 417
- [3] Galimberti, M., Coombs, M., Cipolletti, V., Riccio, P., Riccò, T., Passera, S., Pandini, S., Conzatti, L., Ravasio, A., Tritto, I.: The Role of CNTs in Promoting Hybrid Filler Networking and Synergism with Carbon Black in the Mechanical Behavior of Filled Polyisoprene. *Macromol. Mater. Eng.*, 298 (2012) 241–251
- [4] Mauro, M., Cipolletti, V., Galimberti, M., Longo, P., Guerra, G.: Chemically Reduced Graphite Oxide with Improved Shape Anisotropy. *J. Chem. Phys.: C*, 116 (2012) 24809 – 24813
- [5] Galimberti, M., Kumar, V., Coombs, M., Cipolletti, V., Agnelli, S., Pandini, S., Conzatti, L.: Filler Networking of a nanographite with a high shape anisotropy and synergism with carbon black in poly(1,4-cis-isoprene) based nanocomposites. *Rubber Chem. Technol.*, in press (2014)
- [6] Sternstein, S.S., Ramorino, G., Jang, B., Zhu, A.-J.: Reinforcement and Nonlinear Viscoelasticity of Polymer Melts Containing Mixtures of Nanofillers. *Rubber Chem. Technol.* 78 (2005) 258 – 270
- [7] Agnelli, S., Cipolletti, V., Musto, S., Coombs, M., Conzatti, L., Pandini, S., Riccò, T., Galimberti, M.: Interactive effects between carbon allotrope fillers on the mechanical reinforcement of polyisoprene based nanocomposites. *Express Polym. Lett.*, 8 (2014) 436-449
- [8] Heinrich, G., Klüppel, M.: Recent advances in the theory of filler networking in elastomers. *Adv. Polym. Sci.* 160 (2002) 1-44
- [9] Kalfus, J., Jancar, J.: Elastic response of nanocomposite poly(vinylacetate)-hydroxyapatite with varying particle shape. *Polym. Composite.*, 28 (2007) 365-371

Shape Memory Effect of Natural Rubber

F. Katzenberg, R. Hoeher, J. C. Tiller;
Biomaterials & Polymer Science, Department of Bio & Chemical Engineering,
TU Dortmund, 44221 Dortmund, (Germany)

1 Introduction

The ability of materials, especially polymers, to change one or more properties significantly in a controlled manner upon an external stimulus is of high technological and scientific relevance. Shape memory polymers (SMPs) are attributed to a huge innovation potential for different applications such as medical devices (e.g., stents or sutures for wound closure), sensors, or artificial muscles [1-3]. They can be deformed and fixed in a temporary shape (referred to as programming) until a suitable external trigger induces the recovery process and the original, permanent shape is reformed.

Vulcanized natural rubber (NR) is typically crosslinked to a degree above 1% (percent of cross-linked monomers) and still distinguishes itself from other rubber materials by its long range elasticity and capability to support large stress near its fracture strain. This is due to a self-reinforcement effect caused by strain-induced crystallization that occurs upon stretching NR. After removing the stretching force these crystals typically vanish during retraction and the original amorphous state is restored.

Recently we found a shape memory effect for NR networks, which are crosslinked below a degree of 0.4%. In this case the strain-induced crystals do not vanish after releasing the stretching force but stabilize the network in a highly elongated state of up to 1000%. Such lightly cross-linked natural rubber networks, referred to as shape memory natural rubbers (SMNRs), fascinate by a variety of superior properties.

Firstly, SMNR is one of a few materials that can be programmed without additional heating (cold programmability) [4]. Secondly, SMNR is capable for storing extremely large strains, significant amounts of deformation energies and even “cold” [4]. Thirdly, SMNR is the first example of a semi-crystalline SMP with a significantly tunable trigger temperature [5] during as well as after programming [6,7]. Finally, constraint SMNR shows a reversible solvent specific mechanical stress-response [8] that allows sensing solvent gas pressures and, moreover, memorizes information about the maximal solvent gas pressure that was applied to it in the past [9].

In the following we give a brief overview on these exceptional properties of SMNR.

2 Properties of Shape Memory Natural Rubber (SMNR)

First of all, SMNR impresses by its cold-programmability. It is one of a few materials that can be programmed without applying any temperature cycle [4]. Since natural rubber is crystallization-inhibited, it stays completely amorphous at room temperature. Depending on the degree of crosslinking but also on physical parameters like stretching rate, stretching temperature and maximal strain, strain-induced crystals can be formed that are capable to stabilize the network in a highly elongated state at room temperature. Upon melting these crystals by

adding a suited external trigger, like temperature, mechanical stress or suited solvents, the NR network recovers its original shape.

In contrast to most other shape memory polymers, SMNR is capable for storing extremely large strains of up to 1000%. Figure 1 shows the development of the storable strain ϵ_{stored} of SMNR over ten shape memory cycles in dependence on the degree of crosslinking and stretching temperature [5].

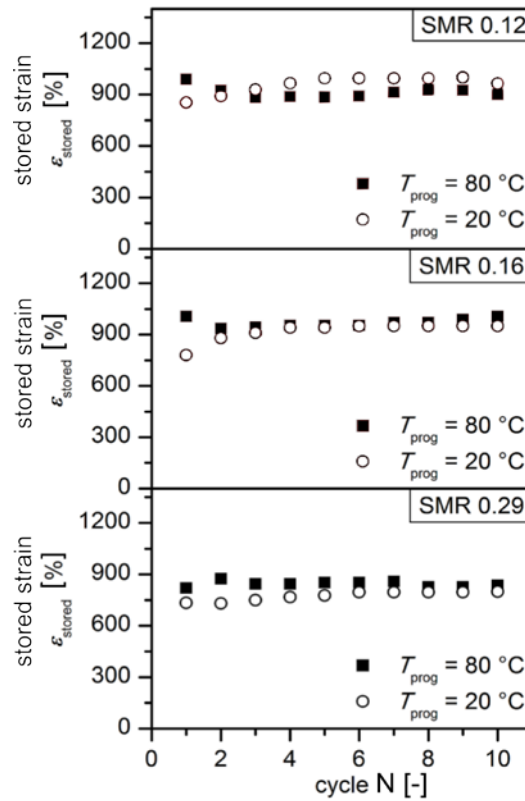


Fig. 1: Development of stored strain ϵ_{stored} over ten shape memory cycles for differently crosslinked SMNRs programmed at 20 and 80 °C. The numbers in the sample names refer to the degrees of crosslinking in percentage.

The stored strains ϵ_{stored} show nearly constant values after a few conditioning cycles. Obviously, ϵ_{stored} decreases with greater degree of crosslinking. The greatest stored strain was found for 0.12% crosslinked SMNR with 990%.

In order to characterize the shape memory effect of SMNR, the strain fixity ratio R_f and strain recovery ratio R_r were derived from 10 thermomechanical cycles for each network. The programming strain $\epsilon_{m,95}$ (95% of fracture strain) was determined for each programming cycle. Figure 2 shows the development of $\epsilon_{m,95}$, permanent strain ϵ_p , and the parameters fixity ratio R_f as well as recovery ratio R_r , for differently crosslinked SMNRs. The programming strain at both programming temperatures of 20 and 80 °C increases with decreasing degree of crosslinking, whereas the programming strains at 80 °C are slightly higher. After about six cycles, the programming strain as well as the shape-memory parameters remain constant for all sam-

ples programmed at $T_{\text{prog}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Even at the programming temperature of $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, the programming strain of the highest cross-linked sample SMR 0.29 keeps constant after about six cycles, whereas both of the lower cross-linked samples show slightly increasing programming strain with the number of cycles. This indicates a need of a certain degree of cross-linking to avoid plastic deformation within the cycles for high temperature programmed SMNRs. The fixity ratios for both temperatures are above 90% and remain almost constant for all samples during 10 cycles. The recovery ratios show excellent values of up to 100% except from the first cycle. Because of the higher plastic deformation at $T_{\text{prog}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, the recovery values are marginally lower than those determined at $T_{\text{prog}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

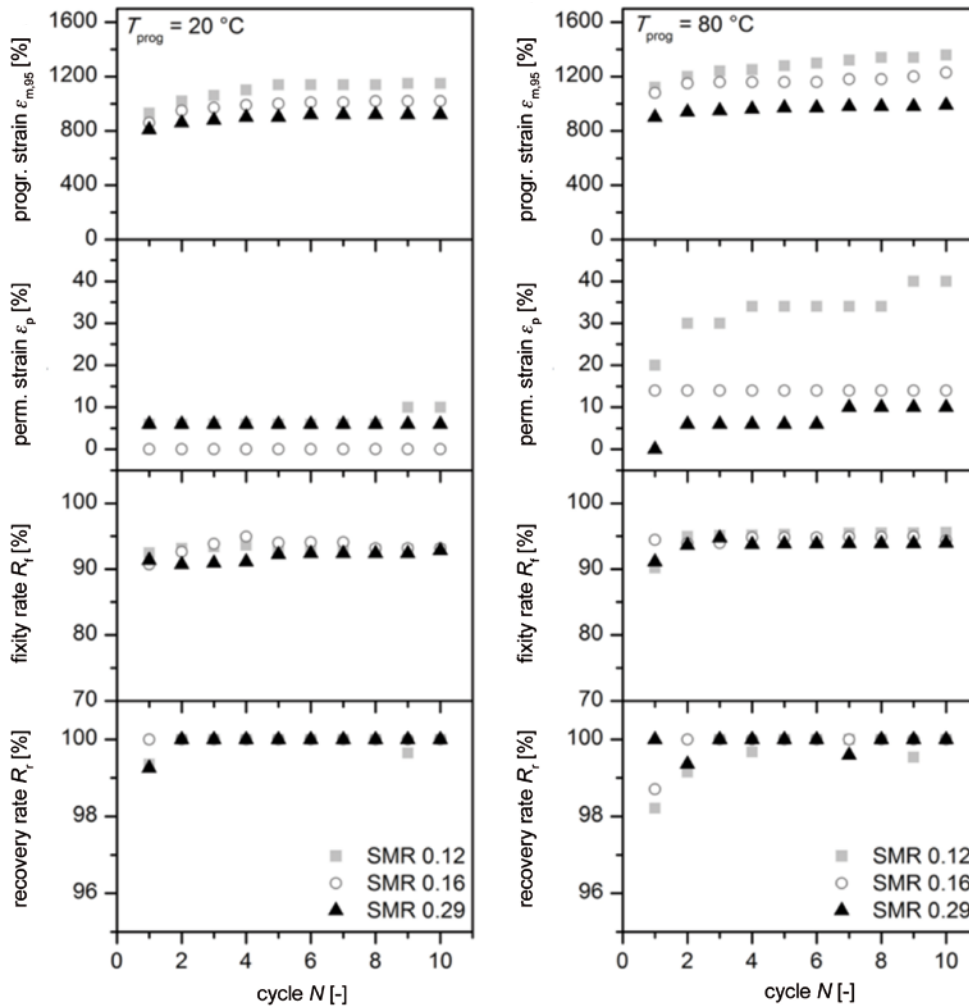


Fig. 2: Development of the shape-memory parameters (programming strain $\epsilon_{m,95}$, permanent strain ϵ_p , fixity ratio R_f , recovery ratio R_r of SMNRs programmed at (left) $T_{\text{prog}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and (right) $T_{\text{prog}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Since the internal energy ΔU of a rubber remains nearly unchanged during deformation, the performed work, ΔW , is directly released as heat, ΔQ , during the stretching process and is taken up during its relaxation. Due to this effect and large storable strains, SMNR supercools up to 20 K during retraction, which makes it capable for time-independently storing a significant amount of “cold” [4].

According to large storable strains SMNR is also suited to absorb significant amounts of deformation energy W_{stored} that already range above those known from spring steel (~ 0.13 J/g). We found that the stored mechanical energy W_{stored} as well as the energy storage efficiency η increases with the degree of crosslinking of SMNR [4]. The obtained maximally applicable deformation energies W_{stretch} , stored energies W_{stored} and respective efficiencies η are listed in Table 1 in dependence on the degree of crosslinking. We found that the stored energy as well as the efficiency increases with the degree of crosslinking.

Table 1: Maximal stretching W_{stretch} and stored energy W_{stored} as well as efficiency η for differently crosslinked SMNRs. The numbers in the sample names refer to the degrees of cross-linking in percentage.

sample name	W_{stretch} [J/g]	W_{stored} [J/g]	η [%]
SMR 0.12	5.08	1.34	26.38
SMR 0.16	8.63	3.17	36.73
SMR 0.29	7.91	3.18	40.20
SMR 0.54	10.10	4.88	48.32

Moreover, SMNR is the first semi-crystalline SMP with a significantly tuneable trigger temperature for one and the same sample which can be adjusted during as well as after programming. As shown in Figure 3 exemplary for a 0.20% crosslinked SMNR the trigger-temperature can be adjusted in the range from 15 to 40 °C depending on the stretching parameters during programming, like strain rate and stretching temperature.

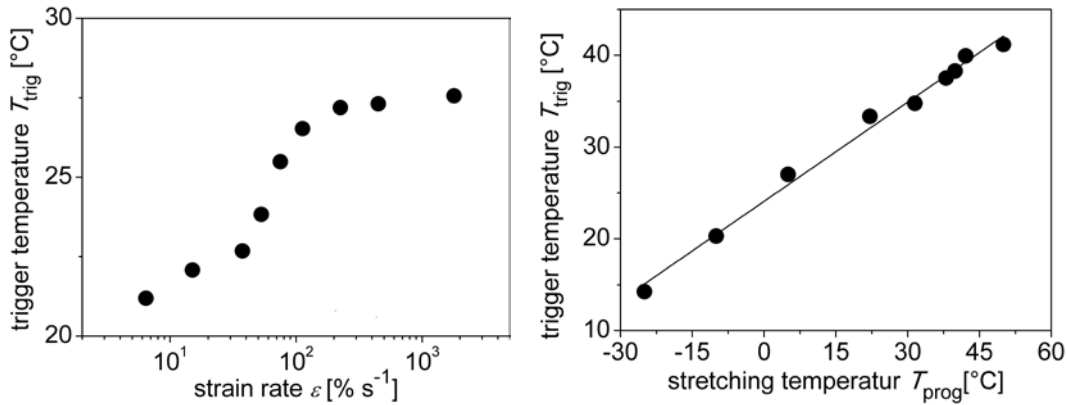


Fig. 3: Trigger temperature in dependence on (left) strain rate and (right) stretching temperature during programming exemplary for SMR 0.20.

Furthermore, we found that the trigger temperature can be mechanically manipulated after programming. As seen in Figure 4, the trigger temperature is decreased linearly by applying stress transverse to the elongation-stabilized direction, which is referred to as stress-induced melting (SIM) [6]. Vice versa, the trigger temperature is increased linearly by applying stress parallel to the elongation-stabilized direction, which is referred to as stress-induced stabilization (SIS) [7]. For SIM we found that the stress sensitivity $\Delta T_{\text{trig}}/\Delta\sigma_t$ (slope in Fig. 4 a)) strongly depends on the initially programmed trigger temperature of SMNR.

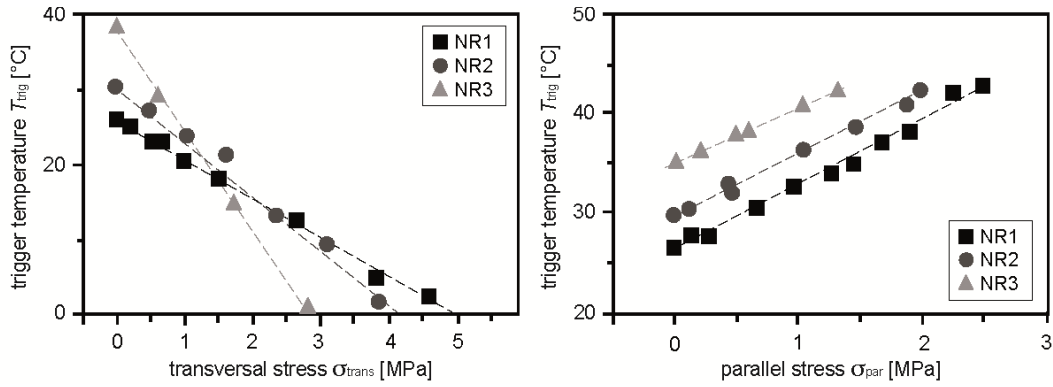


Fig. 4: Trigger temperature dependence on mechanical stress (left) transverse and (right) parallel to the elongation stabilized direction after programming for a SMNR crosslinked to 0.20% and programmed to different trigger temperatures of $T_{\text{trig,NR1}} = 25.8 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{trig,NR2}} = 30.5 \text{ }^\circ\text{C}$ and $T_{\text{trig,NR3}} = 38.4 \text{ }^\circ\text{C}$.

Besides mechanical triggering (SIM) the recovery process of a programmed SMNR can also be triggered by exposing it to liquid or gaseous solvents. Moreover we found, that a programmed SMNR, which is fixed between two clamps, cannot recover its original shape but responds with a tensile-stress when exposed to suited solvent gases. This stress-answer is composed of a reversible stress $\Delta\sigma_{\text{rev}}$ and an irreversible stress $\Delta\sigma_{\text{irr}}$ that remains when the solvent is removed (see Figure 5) [8].

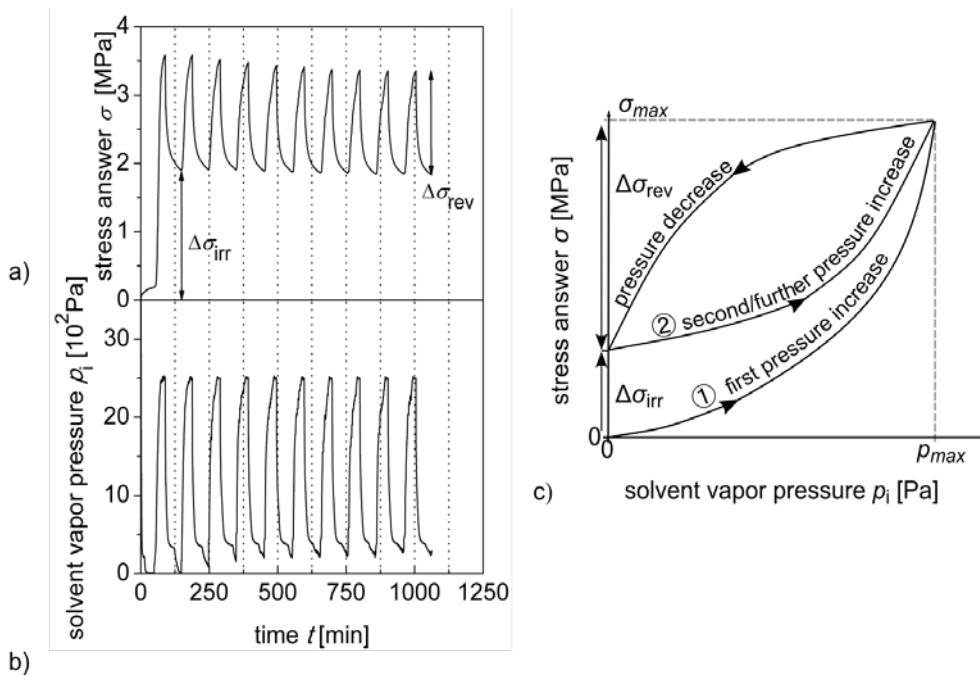


Fig. 5: Temporal progress of a) stress-answer σ of constrained SMNR with b) changing vapour pressure p_i plotted. c) Schematic illustration of the irreversible and reversible stress answer caused by toluene vapour pressure during the first ($\Delta\sigma_{\text{irr}}$) and all following cycles ($\Delta\sigma_{\text{rev}}$).

The reversible stress-answer $\Delta\sigma_{rev}$ is highly sensitive to the applied vapour pressure p_i and follows a parabolic-like progression for the solvents toluene, chloroform, n-heptane, cyclohexane and tetrahydrofuran (THF).

Besides the reversible stress-answer of constrained SMNR, which allows in-situ solvent vapour pressure measurement, also the irreversible stress-answer $\Delta\sigma_{irr}$ carries valuable information. We found that $\Delta\sigma_{irr}$ depends linearly on the maximally applied solvent gas pressure $p_{i,max}$ to that the sample was exposed to in the past (see Figure 6) [9]. This stored information can only be deleted by temperature treatment.

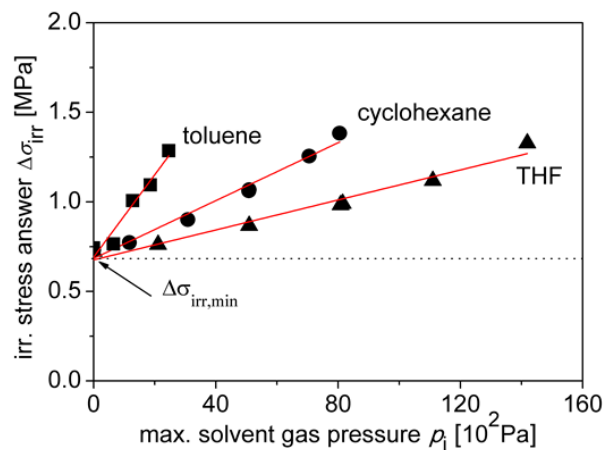


Fig. 6: Plot of irreversible stress-answer $\Delta\sigma_{irr}$ of programmed constrained SMNR versus applied maximal solvent gas pressure for toluene (■), cyclohexane (●) and THF (▲) after temperature-induced deletion at 80 °C.

Accordingly, constrained SMNR represents an erasable analog non-volatile information storage device for applied solvent gas pressures in the sense of an “erasable programmable read-only memory” (EPROM).

Literature

- [1] Behl, M., Lendlein, A.: Shape Memory Polymers. *Mater. Today* 10 (2007) 20
- [2] Kunzelmann, J., Chung, T., Mather, P. T., Weder, C.: Shape Memory Polymers with Built-In Threshold Temperature Sensors. *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 1082
- [3] Ikeda, T., Mamiya, J., Yu, Y. L.: Photomechanics of Liquid-Crystalline Elastomers and Other Polymers. *Angew. Chem. Intern. Ed.* 46 (2007) 506
- [4] Katzenberg, F., Heuwers, B., Tiller, J.C.: Superheated Rubber. *Adv. Mater.* 23 (2011) 1909–1911
- [5] Heuwers, B., Beckel, A., Krieger, A., Katzenberg, F., Tiller, J. C.: Shape-Memory Natural Rubber: An Exceptional Material for Strain and Energy Storage. *Macromol. Chem. Phys.* 214 (2013) 912-923
- [6] Heuwers, B., Quitmann, D., Katzenberg, F., Tiller, J. C.: Stress-Induced Melting of Crystals in Natural Rubber: a New Way to Tailor the Transition Temperature of Shape Memory Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* 33 (2012) 1517-1522

- [7] Heuwers, B., Quitmann, D., Hoehner, R., Reinders, F. M., Tiemeyer, S., Sternemann, C., Tolan, M., Katzenberg, F., Tiller, J. C.: Stress-Induced Stabilization of Crystals in Shape Memory Natural Rubber. *Macromol. Rapid Commun.* 34 (2013) 180-184
- [8] Quitmann, D., Gushterov, N., Sadowski, G., Katzenberg, F., Tiller, J.C.: Solvent-Sensitive Reversible Stress Response of Shape Memory Natural Rubber. *Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 3504-3507
- [9] Quitmann, D., Gushterov, N., Sadowski, G., Katzenberg, F., Tiller, J.C.: Environmental Memory of Polymer Networks under Stress. *Adv. Mater.* 2014 - DOI: 10.1002/adma.201305698

Vortragsprogramm (Donnerstag, 26 Juni 2014; HS 6)

- 09.00 Uhr *Michel, B./Auerswald E.*
Neue Trends der Forschung zu modernen Bruchkonzepten angewendet auf Polymerwerkstoffe
- 09.30 Uhr *Pinter, G.*
Bruchmechanische Methoden zur Abschätzung der Lebensdauer von thermoplastischen Rohrwerkstoffen
- 09.50 Uhr *Nezbedová, E./Kotek, K./Krulís, Z./Hodan, J./Lach, R.*
Lifetime of PE pipe material – Prediction using strain hardening test
- 10.10 Uhr *Kotek, J./Brus, J./Hodan J./Policianova, O.*
Multiscale approach to fracture behaviour of polymeric materials
- 11.00 Uhr *Hutař, P./Ševčík, M./Nezbedová, E./Lach, R./Frank, A./Pinter, G./Grellmann, W.*
Polymer weld failure description
- 11.20 Uhr *Lach, R./Krolopp, T./Hutař, P./Nezbedová, E./Grellmann, W.*
Influence of welding and composition on the short-term stable crack propagation through polyolefin single- and bilayered structures
- 11.40 Uhr *Arbeiter, F./Pinter, G.*
Untersuchungen von stumpfgeschweißten PE-Rohren mit bruchmechanischen Methoden
- 13.30 Uhr *Seelig, T.*
Modellierung des Deformationsverhaltens partikelverstärkter und gummimodifizierter Thermoplaste
- 14.00 Uhr *Kolupaev, V. A.*
Failure of hard foams under multiaxial loading
- 14.20 Uhr *Schlimper, R./Vecchio, I./Schladitz, K./Schäuble, R.*
Modellierung des Verformungs- und Versagensverhaltens von Polymerhartschäumen mit Hilfe von RVE-Modellen der Zellstruktur
- 14.40 Uhr *Duscher, B./Schausberger, A.*
Influence of processing on the flow properties of linear and long chain brached polypropylene
- 15.30 Uhr *Fahrenholz, H.*
Spezielle prüftechnische Anforderungen an die Prüfung von faserverstärkten Verbundwerkstoffen
- 15.50 Uhr *Giehl, A.*
Die neuen Textilprüfnormen ISO 105-B-02 und B-04 für Polymere und Polymerblends
- 16.10 Uhr *Kipscholl, C.*
Reibmessung und Analyse der Schnittstelle zwischen Reifen und Fahrbahn
- 17.00 Uhr *Schulze, S.*
Verkapselungsmaterialien in der Photovoltaik – aktuelle Entwicklungstrends, Folienprüfung und Materialperformance

17.20 Uhr *Ehrich, C.*
GFK-basierte Trägerstrukturen für Funktionsintegration und Leichtbau in der Photovoltaik

17.40 Uhr *Dietrich, S.*
Interaction between polymer materials and components in solar modulus

Neue Trends der Forschung zu modernen Bruchkonzepten angewendet auf Polymerwerkstoffe

**B. Michel, E. Auerswald;
Fraunhofer Institut ENAS, Chemnitz und Berlin (Deutschland)**

1 Einleitung

Die moderne Bruchmechanik bietet heute sehr vielfältige Möglichkeiten, die Werkstoffe und deren Verbunde so genau zu charakterisieren, dass auf dieser Grundlage auch sehr anspruchsvolle Designkonzepte verwirklicht werden können. Bruch- und Risskonzepte für Mikro- und Nanokomponenten aus Polymerwerkstoffen und Verbunden erfreuen sich einer ganz besonderen Beliebtheit, da sie entscheidende Fortschritte für den umfassenden Einsatz von Polymerverbunden in der Mikroelektronik, der Mikrosystemtechnik und deren vielfältigen Anwendungen liefern können. Die Autoren gehen auf die modernen verallgemeinerten Integralkonzepte ein, die nahezu alle Einflüsse wie thermische und mechanische Deformationen, Feuchte, Schwingungen etc. beschreiben können und deshalb umfassend für Anwendungen genutzt werden können. Die Autoren geben auch eine Übersicht über moderne Messverfahren, die in Verbindung mit anspruchsvollen Berechnungsmethoden genutzt werden können, um insbesondere Fragen der Rissvermeidung in Polymerverbunden effektiv und kostengünstig zu beantworten.

Eine besonders interessante Anwendung der Methoden ist die Möglichkeit, im Mikro- und Nanobereich Kräfte gezielt zu kombinieren und so bestimmte Kraftkomponenten auch zu kompensieren. Das kann z.B. auch dazu genutzt werden, die Schwerkraft lokal zu kompensieren oder die Grösse von Diffusionskräften oder anderen Kräften zu beeinflussen (oder sogar aufzuheben). Das kann in besonderen Anwendungsfällen zu sehr interessanten Effekten führen (z.B. zur Aufhebung der Schwerkraft in kleinen Werkstoffbereichen, zur zielgerichteten Beeinflussung der Diffusion hinsichtlich Grösse und Richtung etc.)

2 Risse in Polymerwerkstoffverbunden und deren Bewertung für Anwendungen im Bereich der Mikrotechnologien

Zuverlässigkeitsfragen spielen im Bereich der modernen Mikro- und Nanotechnologien eine zunehmend wichtige Rolle. Ein umfassender Einsatz dieser Technologien wird nur dann gelingen, wenn auch wie in den klassischen Disziplinen wie etwa der Elektronik oder des Automobilbaus verlässliche Zuverlässigkeitskriterien und Konzepte zur Verfügung stehen, die zu konkreten Lebensdaueraussagen der Komponenten, Bauteile und Systeme führen. Dieser Stand ist heute bei weitem noch nicht erreicht.

Ein begründeter wissenschaftlicher Zugang zur „NANORELIABILITY“ ist aus heutiger Sicht nur über die Methoden der sogenannten „Physics of Failure“, d.h. der Physik der Versagensmodelle möglich. (Bezogen auf rein mechanische Anwendungen ist das z.B. die Verallgemeinerung der klassischen Schädigungsmechanik.) Das geht natürlich inzwischen weit über diese hinaus, da die komplexen physikalischen Feldwechselwirkungen und die im Nanobereich zugehörigen Mikro- und Nanostrukturen dabei zumindest in einem

bestimmten Umfang mit einbezogen werden müssen. Ganz besondere Bedeutung erlangen die Zuverlässigkeitskonzepte bei Anwendungen im sogenannten Mikro-Nano-Übergangsbereich, da es dort ganz besonders auf die Systemzuverlässigkeit ankommt und nicht nur auf eine Beschreibung einzelner Nanostrukturen, wie das heute in der Regel üblich ist. Die überwiegende Mehrheit der führenden Experten zur „Nanoreliability“ ist sich heute in der Frage einig, dass ein fundierter Zugang zur Zuverlässigkeitsanalyse,-bewertung und-optimierung künftig überwiegend über die Methoden der „Physics of Failure“ in direkter Verbindung von modernen Verfahren der Nanoanalytik mit Simulations- und Designverfahren erfolgen muss. Letzteres wird sehr gut durch den Begriff „Design for Reliability“(DOE) charakterisiert, wobei Experiment und Theorie im Bereich der Zuverlässigkeit von Nanosystemen besonders eng gekoppelt sind.

Der noch etwas unbekanntere Begriff „Design for Nano- and Microreliability“ gewinnt in diesem Zusammenhang bereits zunehmend an Bedeutung und beschreibt den Sachverhalt noch etwas genauer. Für die enge Verbindung von Design und Experimenten hat sich im klassischen Werkstoffbereich bereits der Begriff DOE-Design for Experiment eingebürgert. Im Nanobereich hat dieser sehr allgemein verwendete Begriff eine grosse strategische Bedeutung erlangt, da die direkte Kopplung von Nanoanalytik und Nanosimulation hier zu ganz neuen Herangehensweisen herausfordert. Gerade im Zusammenhang mit den im Nanobereich sehr wichtigen Rissvermeidungsstrategien (z.B. für Interface Risse in MEMS und NEMS sowie die sehr komplexen Nano-Schichtsysteme mit zahlreichen Schichten aus ganz unterschiedlichen Materialien) bedeutet die Anwendung moderner Nanoanalytik-Methoden in Verbindung mit fortgeschrittenen Simulationen einen sehr grossen Schritt nach vorne für gesamte moderne Nanotechnologie.

Folgende drei Schulen haben die Bruchmechanik entscheidend vorangetrieben:

1. Bui, Ehrlacher et al(Frankreich)
2. Miyamoto, Kikuchi et al (Japan)
3. Atluri et al (USA)

Sie gelten auch für und Bauteile im Mikro-Nano-Übergangsbereich und Sie haben die Temperatur als Feld mit beachtet.

Diese Kriterien können vor allem dann heute erfolgreich eingesetzt werden, wenn sie auf der Grundlage fortgeschrittener experimenteller Methoden genutzt werden.

Besonders wichtig ist, dass die Integralterme schnell berechnet werden können.

Wichtig ist ebenfalls die Einhaltung der „Energetischen Bilanz“, für die Rissvorgänge.

Die experimentellen Untersuchungen zu diesen Problemen wurden gemeinsam vom Fraunhofer ENAS in Chemnitz und vom Fraunhofer IZM in Berlin durchgeführt in enger Kooperation mit der Berliner Nanotest und Design GmbH.

Ausgewählte experimentelle Methoden sind nachfolgend aufgeführt:

1. MicroDAC/NanoDAC/FIBDAC
2. Lock-in Thermography
3. Complex-Cycling Units (humidity, temperature, vibration etc)
4. Humidity- sensitive SPM (moisture AFM...)
5. Acoustic AFAM, Acoustomicroscopy.
6. EBSD
7. Micro Moire Testing and und various Laser Testing Methods
8. DMA, TMA und related mechanical testing devices
9. Special-x-Ray Testing (energy dispersive self stress analysis).)
10. Micro/Nano Tomography (Nanotom)
11. Nano-Raman, Micro Raman Stress Analysis
12. Thermo-electrical Testing combined with Deformation Analysis

Die moderne Zuverlässigkeitsforschung für Mikro- und Nanotechnologien, insbesondere für Mikro- und Nanoelektronik, kann nur unter Anwendung von Konzepten und Methoden der Bruch- und Rissforschung erfolgreich in der Praxis angewendet werden, wenn ein Zugang über die Methoden der Physics of Failure (Versagensmechanik, besser Versagensphysik) erfolgt. Neben der dadurch einbezieharen modernen Materialforschung ist auch garantiert, dass nicht nur auf der Basis der phänomenologischen Bruchmechanik operiert werden muss, sondern dass die realen Werkstofffehler die wesentliche Grundlage der Modellierung bilden. Neben einer auf den physikalischen Bilanzrelationen basierenden Herangehensweise (Energiebilanzen, Hauptsätze der Thermodynamik, gekoppelte Felder etc.) lassen sich dann trotzdem kontinuumstheoretische Konzepte und Methoden sehr gut benutzen, um die bewährten Bruch- und Risskonzepte in Anwendung zu bringen. Die Folge ist aber, dass erweiterte Risskriterien genutzt werden müssen, die auch die wesentlichen Feldgrößen zu modellieren gestatten. Neben den mechanischen und thermischen Feldern und ihren Wechselwirkungen betrifft das z.B. auch elektrische und magnetische Felder, die Diffusionsfelder, chemische Terme wie z.B. die chemischen Potentiale und daraus abgeleitete Größen und deren Wechselbeziehungen zu den anderen Feldern, insbesondere zu Spannungen und Deformationen und alles in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Autoren zeigen die erfolgreiche Anwendung dieses neuen Zugangs an mehreren Beispielen aus der Nanoelektronik sowie der Automobilelektronik, wobei die Interface-Rissmechanik von Kunststoffbauteilen ein ganz besonderer Schwerpunkt ist. In den Beispielen werden Berechnungen von Auersperg und Mitarbeiter auf der Grundlage von experimentellen Untersuchungen unter Nutzung von DIC-Techniken (microDAC, FibDAC,) in Verbindung mit Raman-Messungen, computertomografischen Messungen (Nanotom) sowie weiteren modernen Messverfahren (siehe auch die obige Zusammenstellung der entsprechenden Techniken). Die Sprungrelationen der Materialeigenschaften im Interface Bereich führen ebenfalls zu interessanten Erkenntnissen. Für die Bruch- und Rissvorgänge resultieren daraus (Interface Cracks) besondere Anforderung sowohl an die Experimente als auch an die Simulation. In der Literatur sind zahlreiche Ergebnisse neu zu überprüfen, da nicht immer die korrekten bruchmechanischen Beziehungen angewendet werden. Im Mikro-Nano-Übergangsbereich ist deshalb auch generell manche frühere Simulation zu überprüfen und ggf. sind auch Erkenntnisse auf der Grundlage von Gittertheorien zu integrieren (Molecular Modelling etc.). Es ist aber auch eine wesentliche Erkenntnis der Untersuchungen der Autoren, dass die Gültigkeit kontinuumstheoretischer Konzepte und Methoden sehr viel weiter in den Mikro- und auch Nanobereich hineinreicht, als das bisher vermutet wurde und z.T. auch heute noch wird.

3 Literaturverzeichnis

- [1] Michel, B., Winkler, T., Abo Ras, M.: Erhöhung der Zuverlässigkeit von Mikro- und Nanokomponenten und Systemen durch moderne Rissvermeidungsstrategien. In: Gedenkband zum 60. Geburtstag von K.-D.Lang, Fraunhofer Institut IZM Berlin 2014 (im Druck)
- [2] Michel, B.: Kann die Nanotechnologie zur Aufhebung der Schwerkraft beitragen? Vortrag im 18. Chemnitzer Seminar für Nanotechnologie, Nanomaterials und Nanoreliability, Chemnitz, Fraunhofer ENAS, 30.4.2014.
- [3] Michel, B., Winkler, T.: Möglichkeiten der Bruchmechanik für die Schadensvermeidung in den Bereichen Automobilelektronik, Luftfahrt und Elektronik. Scientific Report, Univ. of Applied Sciences, Mittweida, No.4, Bauteilprüfung/Bruchmechanik, 2012, 3-5.
- [4] Michel, B., Dudek, R., Auersperg, J., Winkler, T.: Micro- and Nanoreliability Research in the MicroMaterials Center Chemnitz of Fraunhofer ENAS, MST News No. 2/09, Berlin 2009,40-41.
- [5] Michel, B., Faust, W., Hammacher, J.: Rissvermeidungsstrategien in Werkstoffverbunden mit Kunststoffen, 13. Problemseminar Deformationsverhalten und Bruchverhalten von Kunststoffen, Merseburg, 28.-30.6.2011.

Bruchmechanische Methoden zur Abschätzung der Lebensdauer von thermoplastischen Rohrwerkstoffen

G. Pinter¹, A. Frank², F. Arbeiter¹

**¹ Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe
Montanuniversität Leoben, A
Polymer Competence Center Leoben GmbH, Leoben, A**

Die Lebensdauer von Kunststoffrohren wird im Wesentlichen durch die drei Einflussfaktoren Werkstoff, Umgebungsbedingungen und Belastung bestimmt [1]. Dies gilt grundsätzlich nicht nur für druckbeaufschlagte sondern auch für drucklose, erdverlegte Kunststoffrohre. In Bild 1 [2] sind die typischen Versagensbereiche innendruckbeaufschlagter Thermoplastrohre dargestellt. Im Bereich A kommt es nach kurzen Zeiten und hohen Drücken zu duktilen Verformungsbrüchen, die vornehmlich durch die Dichte und Fließspannung der Thermoplaste bestimmt sind. Nach längeren Standzeiten und etwas tieferen Vergleichsspannungen treten dann häufig "zäh-spröde" Mischbrüche bzw. quasi-spröde Brüche auf (Bereich B), die durch die Versagensprozesse der Rissinitiierung (ausgehend von lokalen Defekten) und des langsamen Risswachstums mit lediglich lokalen plastischen Deformationen an der Rissfront kontrolliert werden. Der steil abfallende Ast im Bereich C wird nach verhältnismäßig langen Versuchszeiten bei zum Teil sehr geringen Innendruckbelastungen erreicht. Die Lage dieses Kurvenastes entlang der Zeitachse wird vornehmlich durch Alterungsprozesse und Polymerabbau bestimmt, wodurch die Bedeutung der Stabilisierung des Polymerwerkstoffes für diesen Bereich der Zeitstandkurve dominant ist.

Von Bedeutung für die Langlebigkeit von thermoplastischen Rohren sind insbesondere die Bereiche B und C. Während für die Vorhersage der globalen Alterung in Bereich C Arrheniusansätze herangezogen werden und so Lebensdauerabschätzungen vorgenommen werden können, gilt es für die Bestimmung von Bereich B zunehmend größere Hürden zu überwinden. Zeitstand-Innendruckversuche [3] an modernen Polyethylen-Typen können auch bei hohen Temperaturen nur noch selten den für die Praxis relevanten Bereich B der Zeitstandkurve mit sprödem Versagen durch Rissbildung und langsamer Rissausbreitung („Slow Crack Growth“, SCG) nachstellen, da eine optimierte molekulare und morphologische Struktur der eingesetzten Polymere Sprödebrüche auch bei erhöhten Temperaturen zu meist nicht mehr messbaren Zeiten verschiebt. Daher wurden in den letzten zwei Jahrzehnten über die Zeitstand-Innendruckversuche hinausgehende auf bruchmechanischen Grundsätzen basierende beschleunigte Prüfmethode entwickelt, um das Phänomen des langsamen Risswachstums zu beschreiben und darauf basierend Lebensdauervorhersagen zu treffen [3].

Daher wurde in den letzten Jahren eine neue bruchmechanische Prüfmethode für PE eingeführt und im Rahmen der ONR 25194 [4] standardisiert. Diese Methode verwendet runde gekerbte Proben (Cracked Round Bars – CRB) und zyklische Lasten (siehe Bild 2) zur Beschleunigung des Risswachstums und kann so innerhalb weniger Tage Aussagen über SCG in PE generieren [5]. Für PE konnte dabei gezeigt werden, dass auf Grund der Unabhängigkeit von der Beanspruchungsart (zyklisch oder statisch) sehr ähnlichen Rissausbreitungsphänomene

unmittelbar von der Ermüdungsrissausbreitung auf das Verhalten unter statischen Bedingungen geschlossen werden kann.

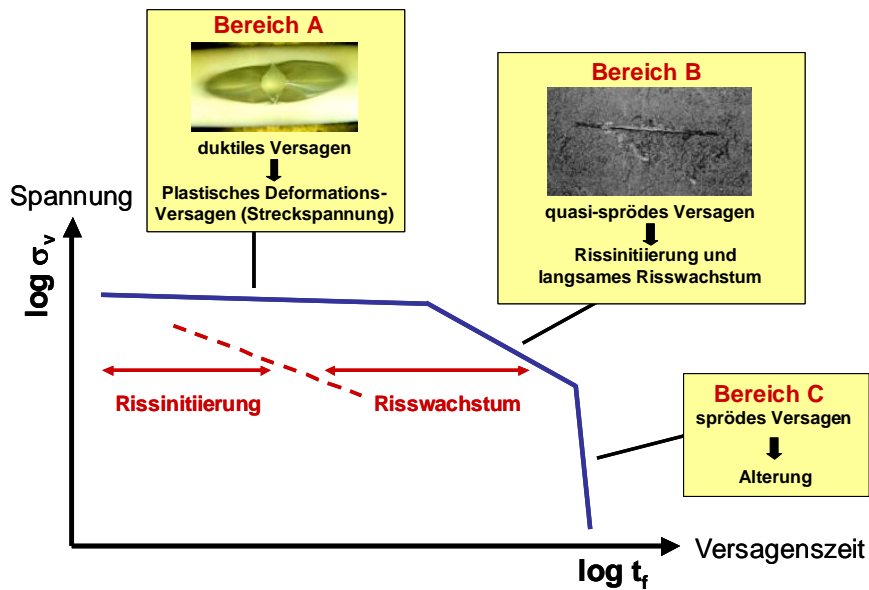


Bild 1: Versagensbereiche im Zeitstanddiagramm [2]

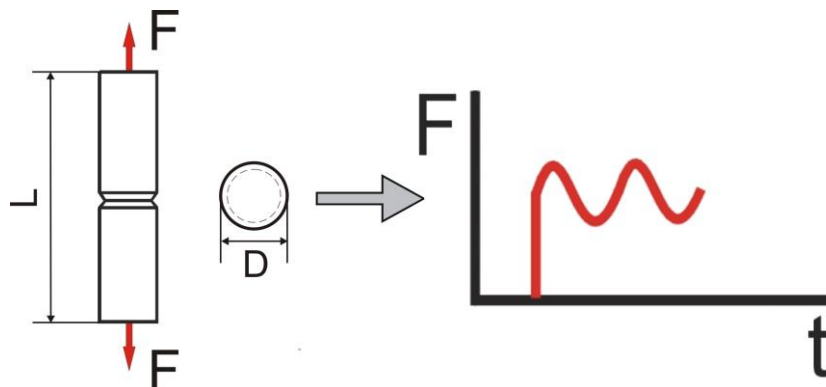


Bild 2: Cracked Round Bar (CRB) und zyklische Lastsituation

Die spezielle Prüfkörperkonfiguration gewährleistet ein hohes Maß an lokaler Behinderung am Riss, sodass der vorherrschende ebene Dehnungszustand die Ausbildung von plastischen Zonen minimiert und für sprödes Risswachstum sorgt. Im Detail werden die zyklischen Versuche bei unterschiedlichen R-Verhältnissen (Minimallast/Maximallast) durchgeführt und die erhaltenen Risswachstumskurven dann auf statische Bedingungen ($R = 1$) extrapoliert. Diese Daten werden dann wiederum dazu verwendet, um unter Anwendung linear elastisch bruchmechanischer Grundsätze und unter Berücksichtigung von Rissinitiiierungszeiten Lebensdauervorhersagen zu treffen.

In [6] wurden mit dieser Methode Lebenszeiten von aktuellen PE-Rohrwerkstoffen (Rohre mit einem Außendurchmesser von 160 mm bei einem SDR Verhältnis von 11) berechnet, wobei Rissinitiierungszeiten, die bis zu rund 50 % der gesamten Versagenszeit betragen können, nicht berücksichtigt und mit Anfangsdefektgrößen von 0,4 mm gerechnet wurde. Dabei ergaben sich bei einer Vergleichsspannung von 8 MPa für moderne PE-Rohre (PE 100) unter Innendruck ohne Bettung Lebenszeiten von weit über 100 Jahren. Eine üblicherweise vorhandene Bettung verschob die errechnete Lebenserwartung zu noch deutlich höheren Zeiträumen. Erst das Einwirken einer Punktlast (Radius 20 mm) verschob die Lebenszeit in einen Zeitraum von ca. 100 Jahren (siehe Bild 3).

Die bruchmechanische Methodik bietet also die Möglichkeit das Langzeitverhalten von Rohrsystemen unter realistischen Einsatzbedingungen abzuschätzen. Einschränkend muss aber festgestellt werden, dass für eine genaue Vorhersage der Lebenszeiten nicht nur die Materialgesetze für Rissinitiierung und Risswachstum sondern insbesondere auch die Größe des Anfangsdefektes und die lokale Spannungssituation bekannt sein muss. Da das in vielen Situationen nur mit Einschränkungen möglich ist, eignet sich die Methodik insbesondere um Tendenzen festzustellen und eine Berechnung konkreter Lebenszeiten ist dennoch schwierig.

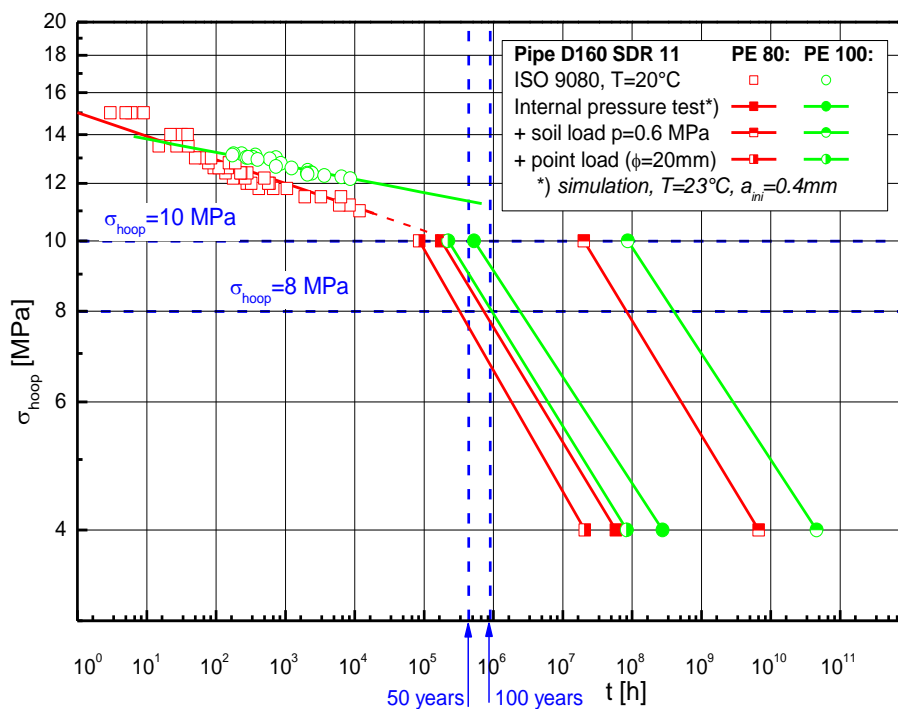


Bild 3: Innendruck-Zeitstanddaten und berechnete Versagenszeiten für PE 80 und PE 100 Rohre bei einer Temperatur von 23 C und unterschiedlichen Einbauverhältnissen [6]

References

- [1] Anderson U. Which factors controls the lifetime of plastic pipes and how can the lifetime be extrapolated. In Proceedings Plastics Pipes XI, Munich (Ger) 2001:311–20.
- [2] Lang RW, Pinter G, Balika W. Konzept zur Nachweisführung für Nutzungsdauer und Sicherheit von PE-Druckrohren bei beliebiger Einbausituation. 3R International 2005(44):32–41.
- [3] Pinter G. Slow crack growth in PE-HD under static and cyclic loads. Habilitation. Leoben; 2008.
- [4] ONR. Determination of the resistance of slow crack growth of polyethylene with cracked round bar (CRB) specimens(ONR 25194 (2011 10 01)); 2011.
- [5] Pinter G, Haager M, Balika W, Lang RW. Cyclic crack growth tests with CRB specimens for the evaluation of the long-term performance of PE pipe grades. Polymer Testing 2007;26(2):180–8.
- [6] Frank A, Pinter G, Lang RW. Fracture Mechanics Lifetime Prediction of PE 80 and PE 100 Pipes under Complex Loading Conditions. In Proceedings Plastics Pipes XV Vancouver (Cdn) 2010.

Lifetime of PE pipe material – Prediction using strain hardening test

E. Nezbedová¹, J. Hodan², J. Kotek², Z. Krulis², P. Hutar², R. Lach³;

¹ Polymer Institute Brno (Czech Republic), ² Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague and Brno (Czech Republic), ³ Polymer Service GmbH Merseburg (Germany)

Abstract

The traditional method to assess the lifetime of plastic pressure pipe materials is based on hydrostatic pressure testing. Due to time and cost expenses of this methodology, high effort of the researchers is dedicated to accelerated test development. Pipe failure for long-term applications is characterized by creep crack initiation and creep crack growth. Both can be determined by fracture mechanics based tests of the pipe materials. Several accelerated tests were developed: PENT (Pennsylvania notch test), FNCT (full notch creep test), cracked round bar (CRB) test or test using CT (compact tension) specimen. In 2008 at conference Plastic Pipes XIV there was presented a new test (SMART – small accelerated reliable test). The developments of this test continued and in 2012 at the conference Plastic Pipes XVI were presented the results of round robin test. The authors have got proposal to TC 138/SC5 to admit this test as a "new work item" (NWI).

The contribution is focused mainly on the application of SMART test to the PE-HD pipe grades and comparison of the experimental results obtained using different accelerated tests.

1 Introduction

The failure mode called long time brittle failure (due to small crack growth – SCG) limits the lifetime of plastic pipes. Nowadays there are couple of accelerated tests (PENT, FNCT, CRB) that enable to estimate the lifetime of HDPE using in plastics pipes [1–3]. For unimodal grade the time to failure according these accelerated tests is about ten hours, for bimodal grade PE 100 it is roughly thousands hours and for the new PE 100 RC grade is greater than 1 year. For the HDPE pipes grade with higher resistance against SCG some modification or alternatively new tests should be developed that enable even for these materials to obtain the results in relatively short time. It is logical that the standard PENT and FNCT have to be modified. The other way is to introduce new tests. The authors [4, 5] suggested utilising tensile test as the possibility to judge the lifetime of plastic pipes. The development in this way went further. In 2008 SABIC presented an elegant method to predict slow crack growth in materials. The resistance to slow crack growth is predicted from a simple tensile measurement at a temperature of 80°C (for PE-HD). It was shown that the slope of the stress-strain curve above its natural draw ratio (i.e. strain hardening) correlates very well with results obtain by FNCT of the same material. The strain hardening method does not require notched specimen or detergents. This method dramatic decreases the measured times from thousands of hours to only a few. It was confirmed that this method is very suitable in the development of new

grades by researchers, but also very valuable as batch release test for both resin suppliers and pipe converters. The reasoning behind the relation between the strain hardening modulus and the craze-crack mechanism has been elaborated by Kurelec, McCarthy and De-blicek [6, 7]. Van der Stock and Scholten applied strain hardening (SH) test to variety of PE pipe and resin materials [8]. The results were presented at Plastic Pipes XVI conference in 2012. Authors also presented the round robin test on a PE 100 RC, PE 100 and PE 80 material. The results obtained by eight labs were reproducible and confirmed that SH test is very promising to assess the resistance to slow crack growth of wide range of PE pipe materials. At present this method is elaborated in TC 138/SC 5 under the number ISO/CD 18488: *Polyethylene for pipe application – Resistance to slow crack growth – Strain hardening test method*.

2 Strain hardening test

The draft of the standard ISO/CD 18488 specified a method for the measurement of the strain hardening modulus. There are also given the details of required equipment, precision for generation of meaningful data. Test specimen geometry and dimensions are modified double bond specimen (0.30 mm thickness) punched from compression moulding sheet (ISO 1872-2). The specimen is clamped and pulled at 20 mm/min and at temperature 80°C. During the test, the load sustained by the specimens and the elongation are measured. An optical or laser extensometer must be used, because the specimen is tested above its natural draw ratio, where the strain hardening occurs.

The draw ratio, λ , is calculated from the length, l , and the gauge length, l_0 , as shown by Equation (1):

$$\lambda = 1 + \frac{\Delta l}{l_0}, \quad (1)$$

where Δl is the specimen length between the gauge marks.

The true stress, σ_{true} , is calculated according to Equation (2):

$$\sigma_{\text{true}} = \lambda \cdot \frac{F}{A}, \quad (2)$$

where F is the measured force, and A is the product of initial width and thickness.

The Neo-Hookean constitutive model [Equation (3)] is used to fit and extrapolate the data from which the strain hardening modulus $\langle G_p \rangle$ for $8 < \lambda < 12$ is calculated (Fig. 1):

$$\sigma_{\text{true}} = \frac{\langle G_p \rangle}{20} \cdot \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) + C \quad (3)$$

Here, C is a mathematical parameter of constitutive model describing the yield stress extrapolation to $\lambda = 0$.

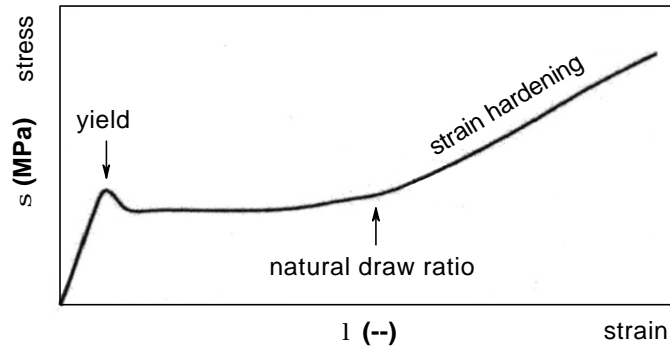


Figure 1: Stress–strain curve

3 Results

Test procedure that estimates value of SH modulus was applied to different generations of PE. Two types of PE 80 (PE-HD, PE-MD) were tested as well as three types of PE 100 and one type of PE 100 RC. The PE 100 types were from two manufactures. For each material five specimens were measured. Test specimens (modified type 3, ISO 37) were punched from the compressing moulding sheet of thickness 1 mm.

The measurement was carried out on the standard tensile test machine Instron 6025R5800 equipped with temperature chamber and video extensometer under the testing condition:

- Testing speed: 20 mm/min
- Temperature: 80 ± 1 °C

In Fig. 2 there is an example of tensile stress vs. tensile strain for PE 100RC grade. The results of SH modulus are summarized in Table 1.

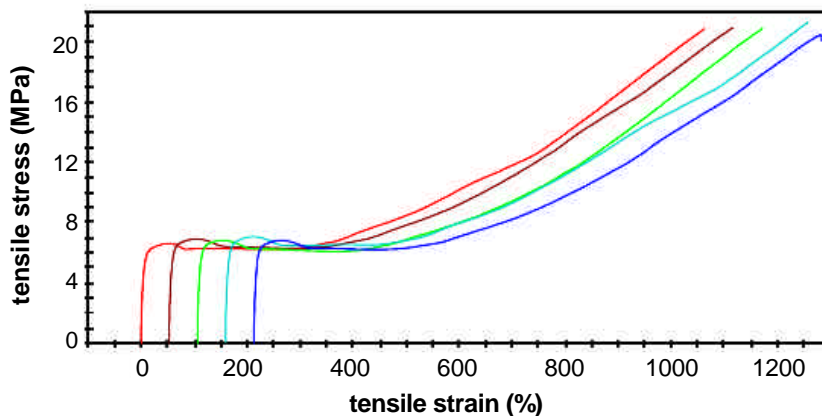


Figure 2: Tensile stress vs. tensile strain for PE 100 RC grade

Some of the grades were tested also according to the PENT test (ISO 16241: *Notch tensile test to measure the resistance to slow crack growth of polyethylene materials for pipe and fitting products*) under 2.4 MPa and FNCT test (ISO 16770: *Plastics – Determination of environmental stress cracking (ESC) of polyethylene (PE)*) under the reference stress 4 MPa. In all tests the temperature was 80°C. The results of this comparison are shown in Table 2.

Table 1: The average values of SH modulus (incl. standard deviations)

material	$\langle G_p \rangle$ [MPa]
PE 100 RC	67.2±3.7
PE 100	63.3±1.7
	58.7±0.7
	48.4±1.5
PE 80	40.9±1.9
PE 80 MD	58.6±2.1

Table 2: Comparison of SH modules with results of PENT and FNCT

material	$\langle G_p \rangle$ [MPa]	$t_{\text{rupture FNCT}}$ [h]	$t_{\text{rupture PENT}}$ [h]
PE 100	63.3	1312	2431
PE 100	58.7	632	982
PE 100	48.4	402	688
PE 80	40.9	81	

4 Conclusions

- The results of measured the SH modulus are comparable with the results presented in [8] for different PE generations.
- The correlation between FNCT test and PENT test makes it possible to state that the strain hardening response is determined by the same molecular process that covers SCG resistance in PE-HD, assessed by another tests.
- Advantages of the strain hardening method are the very low measurement variation (absence of notches, surfactants) and, above all testing time of only few hours.
- Moreover, the use of universal test set up allows for an easy and cost effective implementation at all testing laboratories that are equipped with universal testing machine and relevant extensometer (video or laser) and with propriety chamber.

Acknowledgement

This research was supported by the Czech Science Foundation by grant No. P108/12/1560.

References

- [1] Lu, X., Brown, N.: A test for slow crack growth failure in polyethylene under a constant load. *Polymer Testing* 11 (1992) 309–319
- [2] Nezbedova, E., Kucera, J., Zahradnickova, A.: Relation of slow crack growth failure time to structure of HDPE. *Mechanics of Time-Dependent Materials* 5 (2001) 67–78
- [3] Hessel, J.: "PE 100-RC" – Ein PE 100 mit erweiterten Anwendungspotenzial. *3R International* 47 (2008) 189–193
- [4] Jivraj, N., Sehanobish, K., Dun, J. V., Damen, J., Wu, S.: Ductile failure and delayed necking in polyethylene. In: *Proceedings of Plastic Pipes XI (03.–06.09.2001)*. Munich (2001), 697–704

- [5] Castagnetti, D., Dragoni, E., Simonazzi, C.: Quality assessment of HDPE pipes by mechanical testing. In: Proceedings of Plastic Pipes XII (19.–22.04.2004). Milano (2004), session 10b
- [6] Kurelec, L., Teeuwen, M., Schoffeleers, H., Deblieck, R.: Strain hardening modulus as a measure of environmental stress crack resistance of high density polyethylene. *Polymer* 46 (2005) 6369–6379
- [7] Deblieck, R., van Beek, D. J. M., Remerie, K., Ward, I. M.: Failure mechanism in polyolefines. The role of crazing, shear yielding and the entanglement network. *Polymer* 52 (2011) 2979–2990
- [8] Van der Stock, E., Scholten, F.: Strain hardening test on PE pipe materials. In: Proceedings of Plastic Pipes XVI (24.–26.09.2012). Barcelona (2012), 10 pages

Multiscale Approach to Fracture Behaviour of Polymeric Materials

Jiří Kotek, Jiří Brus, Jiří Hodan, Olívia Policianová;
Institute of Macromolecular Chemistry, Prague (Czech Republic)

1 Introduction

The multiscale approach to the mechanical behaviour is based on a combination of structure sensitive methods with mechanical testing, which allows to find relations between macroscopic mechanical behaviour on one side, and molecular and supermolecular structure on the other. In addition to widely used X-ray scattering and microscopical methods, a solid-state NMR is applied in order to get information about structure and, primarily, about dynamics of polymer segments. This complex approach is demonstrated on beta polypropylene and particulate polymer composites including nanocomposites.

2 Results and discussion

- **Beta polypropylene**

Isotactic polypropylene (PP) is a polymorphic material, which can crystallize in three different crystalline phases, namely monoclinic (α), trigonal (β) and orthorhombic (γ). It has been shown that the toughness of β -modification is considerably higher than that of the α -modification. So far, no unambiguous structural mechanism has been generally accepted to explain the observed effect of the β -modification on the toughness of isotactic polypropylene. First published model suggested that a stress-induced transformation from less dense (trigonal β -modification) to more dense (monoclinic α -modification) crystalline structure at the root of a growing crack results in crack blunting and toughness enhancement [1]. Later, the approaches explained the effect of the β -modification by a specific arrangement of the whole material structure (e.g., by specific spherulitic morphology) [2, 3]. It has been shown that in initial stages of deformation dominate the micromechanical processes initiated by amorphous material [4].

In this study, PP was modified with a selective β -nucleant NJ-Star NU-100 (RIKA, UK), N,N'-dicyclohexyl-naphthalene-2,6-dicarboxamide. Based on our previous studies [5, 6], two concentrations of the nucleant were chosen: 0.03 and 0.1 wt%. It was found that at a critical nucleant concentration of 0.03 wt % the content of the β -modification virtually reaches a saturation level. With further addition of the nucleant, the β -phase content increases only slightly.

In Table 1 it can be seen that the addition of 0.03 wt% of the nucleant leads to a marked increase in the β -modification content from 10% (non-nucleated polymer) to 89 %. For the highest nucleant concentration (0.1 wt%), the value of K is almost identical. The toughness expressed by a critical value of J-integral increases from 3.5 N/mm for the non-modified

material to 10 N/mm for the critical nucleant concentration and for higher nucleant content decreases to 7.5 N/mm. This maximum indicates an optimum structural arrangement for the development of plastic deformation.

Table 1: Materials and their properties

Sample	Nucleating agent content (wt.%)	β -modification proportion K (-)	Fracture toughness J_{Id} (N/mm)
PP	0	0.10	3.5 \pm 0.3
PPB03	0.03	0.89	10.2 \pm 2.6
PPB1	0.1	0.89	7.5 \pm 1.6

To understand molecular origin of remarkable changes in fracture toughness of PP systems a set of variable-temperature solid-state NMR experiments was performed. At first, ^1H spin-diffusion experiments showed that the prepared polypropylene samples differ in morphology on nanometer scale. While the α -polypropylene (PP) exhibits relatively low fracture toughness is considerably nano-heterogeneous with the size of domains probably reaching up several hundreds of nanometers, the β -modified polypropylenes PPB03 and PPB1 with high fracture toughness are considerably more homogenous with the size of domains bellow 10 nanometers. Second, the ^{13}C line-shape analysis and spin-lattice relaxation experiments measurements at elevated temperature (350 K) revealed considerable restraints in dynamics of polymer chains in amorphous phase of α -polymorphic PP system, Table 2. Third, measurements of ^1H - ^{13}C dipolar profiles indicated broader distribution of motional amplitudes of polymer chains in the PPB03 and PPB1 samples. These findings indicate existence of structural changes in β -polymorphic polypropylene systems which results in changes in segmental dynamics. It is probably a combination of all these factors that at least partially controls mechanical properties of PP systems.

Table 2: The rotating frame spin-lattice relaxation times $T_{1\rho}(^1\text{H})$, and spin-lattice relaxation times $T_1(^1\text{H})$ in PP, PPB01 and PPB03 related to CH_2 and CH signals in amorphous and crystalline regions. Measurements were performed at 350K.

	CH_2				CH				CH_3
	amorphous		crystalline		amorphous		crystalline		
	$T_{1\rho}(^1\text{H})$ ms	$T_1(^1\text{H})$, s	$T_{1\rho}(^1\text{H})$ ms	$T_1(^1\text{H})$ s	$T_{1\rho}(^1\text{H})$ ms	$T_1(^1\text{H})$ s	$T_{1\rho}(^1\text{H})$, ms	$T_1(^1\text{H})$ s	$T_1(^1\text{H})$ s
PP	5.5	1.2	25.5	1.3	6.1	1.2	29.5	5.5	1.2
PPB01	4.2	1.3	6.6	1.4	4.9	1.3	7.3	4.2	1.3
PPB03	4.3	1.4	7.3	1.5	5.1	1.4	8.8	4.3	1.4

- **Polyamide nanocomposites**

The fracture behavior of different polyamide/layered silicate nanocomposites varying in silicate content and morphology was correlated with molecular mobility of polymer segments in amorphous phase. Two nanocomposite systems prepared by melt-compounding of polyamide-6 with sodium montmorillonite or organophilized montmorillonite were compared. They differed in the extent of silicate dispersion. While sodium montmorillonite formed intercalated nanocomposites, the organophilization promoted full exfoliation of the silicate layers in the matrix. It has been shown that while the exfoliated structure imparts to the nanocomposite higher stiffness and tensile strength, its contribution to toughness is not straightforward. Toughness of both systems expressed by the critical value of the J -integral slightly increased by the addition of 1 wt % of the silicate. In the case of exfoliated nanocomposites, toughness then decreased with increasing silicate content. For intercalated nanocomposites, the drop in toughness was shifted to higher silicate concentration. At the same time, the toughness is systematically higher in comparison with exfoliated nanocomposites [7], Fig. 1. To understand this enhancement in mechanical properties at molecular level all the prepared nanocomposites were subjected to a detailed investigation by solid-state NMR. Domain-selective techniques for assessment the ratio between constrained and free domains in the amorphous phase of the matrix were applied. It has been shown, that toughness is coupled with the amount of the rapidly relaxing component of the amorphous phase, Fig.1. Indeed, the dependences of the intensity of the free domains on the silicate content and dispersion match well the corresponding trends of fracture toughness [8].

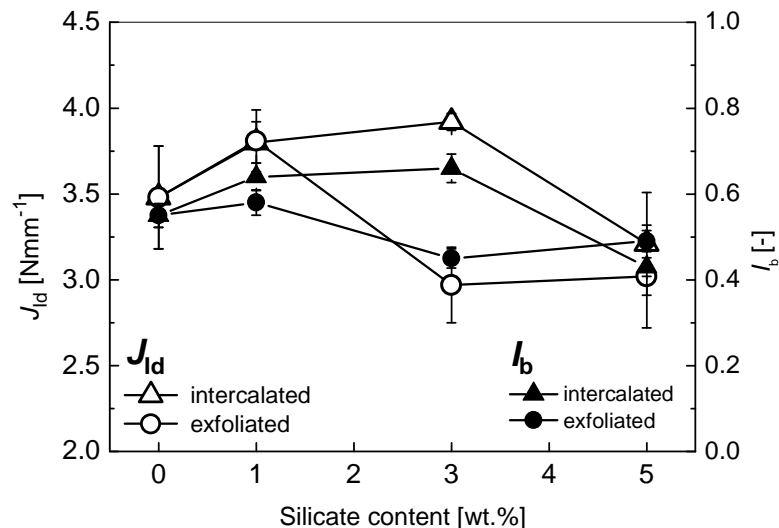


Figure 1: Toughness, expressed by the critical value of the J -integral, and intensity of rapidly relaxing component, I_b , as a function of the silicate content.

3 Conclusions

It has been demonstrated that the solid state NMR spectroscopy is a useful method providing information about structure and dynamics of polymeric materials. Certain correlations between spin-dynamics and fracture toughness were found out. This findings were demonstrated on β -nucleated polypropylene, polypropylene filled with glass beads and, finally, on polyamide nanocomposites derived from layered silicates.

Acknowledgement

The work was supported by the Czech Science Foundation (project 13-29009S).

Literature

- [1] Karger-Kocsis, J.: How does “phase transformation toughening” work in semicrystalline polymers? *Polym. Eng. Sci.* 36 (1996), 203-210.
- [2] Tjong, SC., Li, RKL., Cheung, T.: Mechanical behavior of CaCO₃ particulate-filled beta-crystalline phase polypropylene composites. *Polym. Eng. Sci.* 37 (1997), 166-172.
- [3] Luo, F. et al: New understanding in tuning toughness of β -polypropylene: The role of β -nucleated crystalline morphology. *Macromolecules* 42 (2009), 9325-9331.
- [4] Henning, S. et al: Micromechanical mechanisms for toughness enhancement in β -modified polypropylene. *Macromol. Symp.* 214 (2004), 157 – 171.
- [5] Kotek, J., Raab, M., Baldrian, J., Grellmann, W.: The effect of specific beta-nucleation on morphology and mechanical behavior of isotactic polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 85 (2002), 1174-1184.
- [6] Kotek, J., Kelnar, I., Baldrian, J., Raab, M.: Tensile behaviour of isotactic polypropylene modified by specific nucleation and active fillers. *Eur. Polym. J.* 40 (2004), 679-684.
- [7] Kotek, J., Kelnar, I., Baldrian, J., Šlouf, M.: Deformation and fracture behaviour of polyamide nanocomposites: The effect of clay dispersion. *J. Appl. Polym. Sci.* 110 (2008), 3752 – 3757.
- [8] Kotek, J., Kelnar, I., Brus, J., Urbanová, M.: Polyamide/layered silicate nanocomposites: A correlation between fracture toughness and molecular mobility. *E-Polymers.* 138 (2009), 1-11.

Description of polymer pipe weld failure

P. Hutar¹, M. Ševčík¹, J. Mikula^{1,2}, E. Nezbedová³, R. Lach^{4,5}, W. Grellmann^{4,5};
¹ Institute of Physics of Materials, Brno (Czech Republic), ² Brno University of Technology (Czech Republic), ³ Polymer Institute Brno (Czech Republic),
⁴ Polymer Service GmbH Merseburg (Germany), ⁵ Martin-Luther University Halle-Wittenberg, Centre of Engineering, Halle/Saale (Germany)

1 Introduction

Long time behaviour of polyolefin structures has been extensively investigated several decades because polyolefins are a very important structural material used for pipeline systems. Their use has rapidly increased especially for distribution of gas and water due to their ability to resist corrosion, low weight, flexibility and low cost as compared to steel pipes [1]. Joining in installation of polymer pipe elements is usually performed by butt welding. Typical shape of the polyethylene butt weld can be seen in Fig. 1.

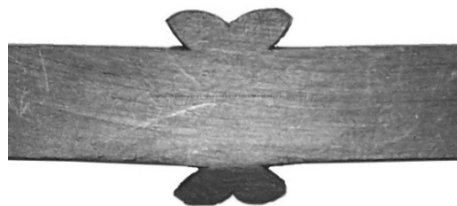


Figure 1: Shape of a butt weld corresponding to optimal welding conditions (pipe $D = 110$, $s = 6.3$, SDR 17.6)

The correlation between the structure and properties of polymer welds for lifetime estimation of the welded pipe structure is essential [2]. Regardless the high number of papers dealing with relationship between morphology and mechanical behaviour of bulk materials e.g. polyethylene [3, 4] the constitution of the joints in welded pipes has been only rarely investigated so far. Fig. 2 shows the welding connection in polarized light, where changes of the microstructure in the welding area are well-visible.

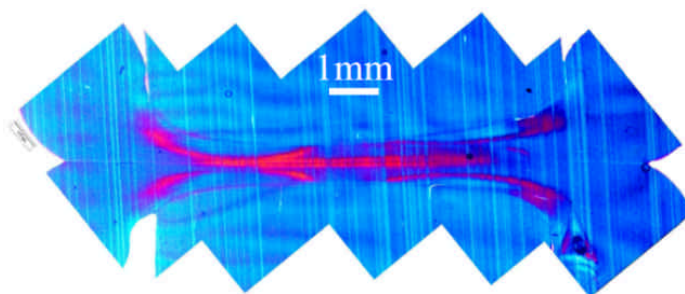


Figure 2: Optical micrograph of the welding connection in polarized light [5]

The degree of crystallinity is the highest inside the welded joint and the lowest inside the heat affected zones, which is in good agreement with microhardness tests [5]. The results of the microhardness properties show, that important change of the elastic material properties inside polyethylene weld can be found [5]. Elastic modulus is the highest inside the weld joint (red area in Fig. 2) and decrease to the base pipe material. The material non-homogeneity presented in the weld can be modeled similarly to functionally graded material (FGM) [6, 7] and take into account in numerical calculations.

Basic failure mode of PE pipes is quasi-brittle which is caused by crack initiation and slow crack growth with small plastic deformations at the crack tip [8–10]. The failure process in pressurized polyethylene pipes usually starts at stress concentration caused by material imperfections like impurities or flaws at or near the internal pipe surface. In the case of pipe weld the weld bead becomes strong stress concentrator and can speed up crack initiation and failure time.

The main aim of the presented article is make a complex model of the welded pipe taking into account change of the material properties inside weld and geometry of the weld bead. Different possible failure modes are presented and discussed.

2 Numerical model

Two key factors are important for crack behaviour: the geometry of the weld bead and the distribution of the material properties inside the weld bead. Both have to be estimated experimentally. The geometry of the weld bead was used as an average from three various weld beads obtained by optimal welding conditions for practical use (welding pressure 0.15 MPa and welding temperature 220 °C).

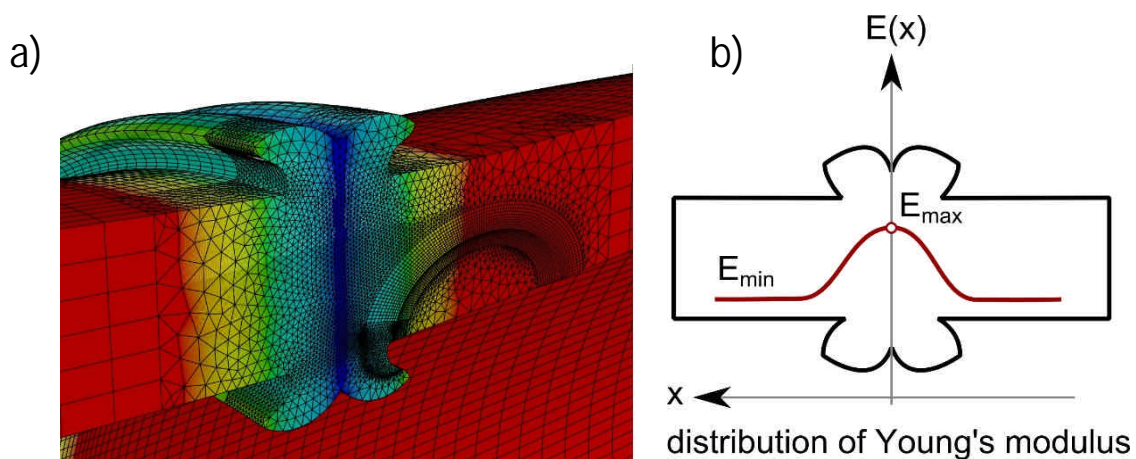


Figure 3: A studied welded pipe with distribution of Young's modulus across the weld
a) numerical model, b) scheme of distribution

Samples for micro indentation tests were prepared from specimens with weld beads (see Fig. 1) and polished with fine-grade sandpapers. The indentation results are average values from at least three measurements across the welding connection. According to experimental measurement the Young's modulus (indentation modulus) has its maximum (E_{max}) in the weld centre and its minimum (E_{min}) corresponds to the base pipe material, whilst distribution

of the Young's modulus $E(x)$ is schematically demonstrated in Fig. 3. Details of the experimental procedure and obtained results were published in [5]. With regard to polyethylene/polyethylene weld the ratio E_{\max}/E_{\min} is about 1.07. However, in the case of a polypropylene/polypropylene weld the ratio E_{\max}/E_{\min} is up to 1.32. The Young's modulus variation was incorporated into a numerical model indirectly using boundary conditions, see e.g. [11].

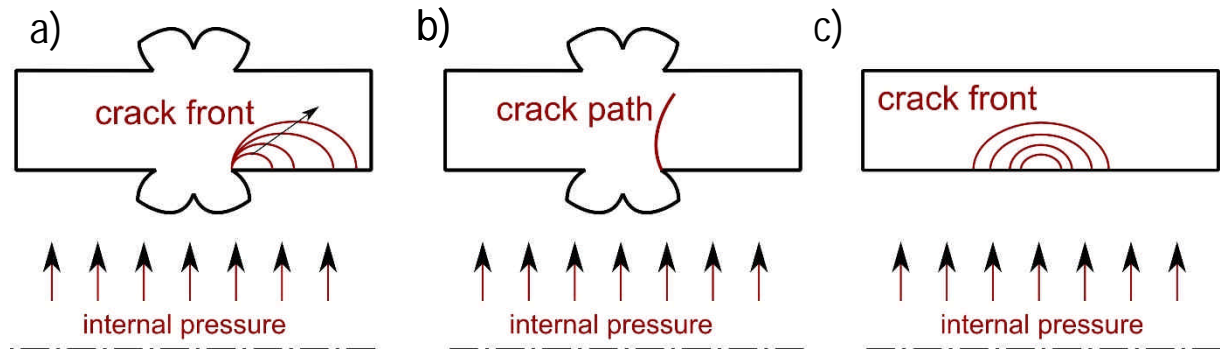


Figure 4: A scheme of the different failure modes of the welded pipe

Three different numerical models of the welded pipe failure was prepared, see Fig. 4. First, failure of the homogenous pipe by elliptical axial crack far from weld bead was used as a reference, see Fig. 4c. In this case pipe was modeled as isotropic and homogenous, with material properties corresponds to the polyethylene. Stress intensity factor in this case corresponds well to the results published in [12]. Second model considered axial crack propagation from stress concentration in the corner of the weld bead, see Fig. 4a. Both models were loaded by internal pressure corresponding to the hoop stress 6 MPa. Radial crack was considered using model with weld bead, initiation place was again in the corner of the weld bead and circumferential propagation was considered. All boundary conditions of the models correspond to the full size pressure test. Therefore, pipe has relatively small length and both sides are choked. Polymer weld was considered as homogenous and as inhomogenous with ratio $E_{\max}/E_{\min} = 1.07, 1.32$ and 1.5 . The geometry of the pipe corresponds to the pipe with $D = 110$ mm and $s = 6.3$ mm (SDR 17.6) and material properties are linear isotropic.

3 Results

Comparison between different failure modes is shown in Fig. 5–7. In all cases stress intensity factor corresponds to the hoop stress of 6 MPa in the pipe wall. Stress intensity factor was estimated by direct method (in the case of elliptical crack in the deepest point of the crack). Highest stress intensity factor values correspond to the circumferential crack in the radial direction initiated in the corner of the weld for all cases of material inhomogeneity in the butt weld. The stress intensity factor is in this case over estimated because crack in reality would have smaller area than simulated in the numerical model. Possible crack would initiate from some defect in the weld corner and then start propagating in circumferential direction (due to high axial stresses in the stress concentrator). However, results show that radial crack can compete with axial crack especially in the case of high inhomogeneity of Young's modulus in the weld butt, see Fig. 6 and 7.

Material inhomogeneity defined by ratio E_{\max}/E_{\min} have very small influence on the axial crack initiated in the weld corner and difference even for $E_{\max}/E_{\min} = 1.32$ is smaller than 10 %. Therefore, the homogenous approximation of the axial crack is acceptable for most of the polyolefin materials.

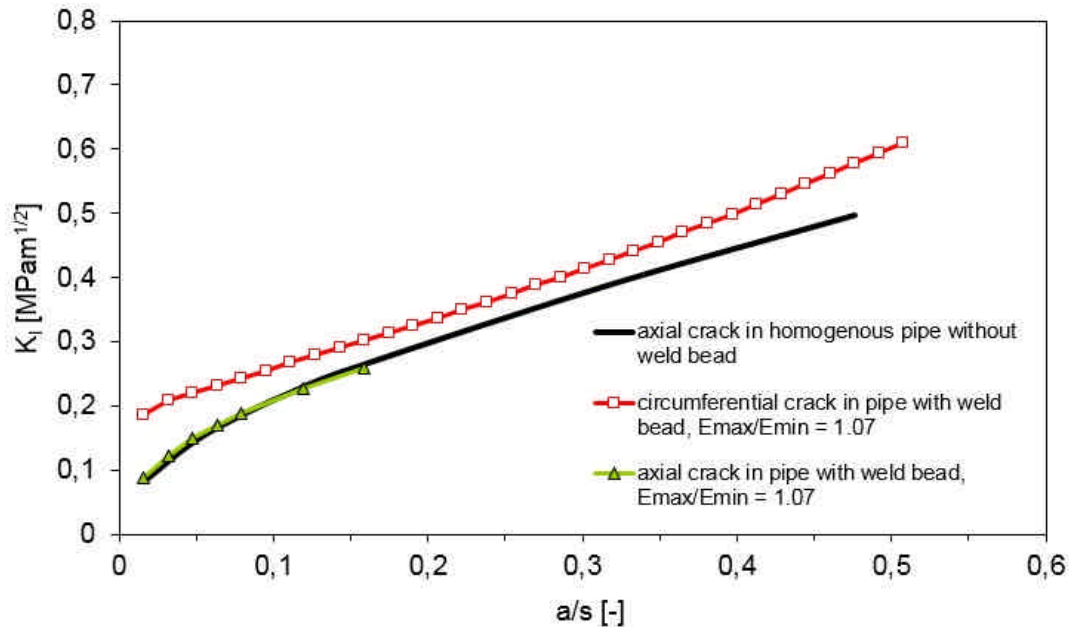


Figure 5: Stress intensity factors for crack propagating in the welded polyethylene pipe ($E_{\max}/E_{\min} = 1.07$); geometry corresponds to SDR 17.6 and hoop stress is 6 MPa

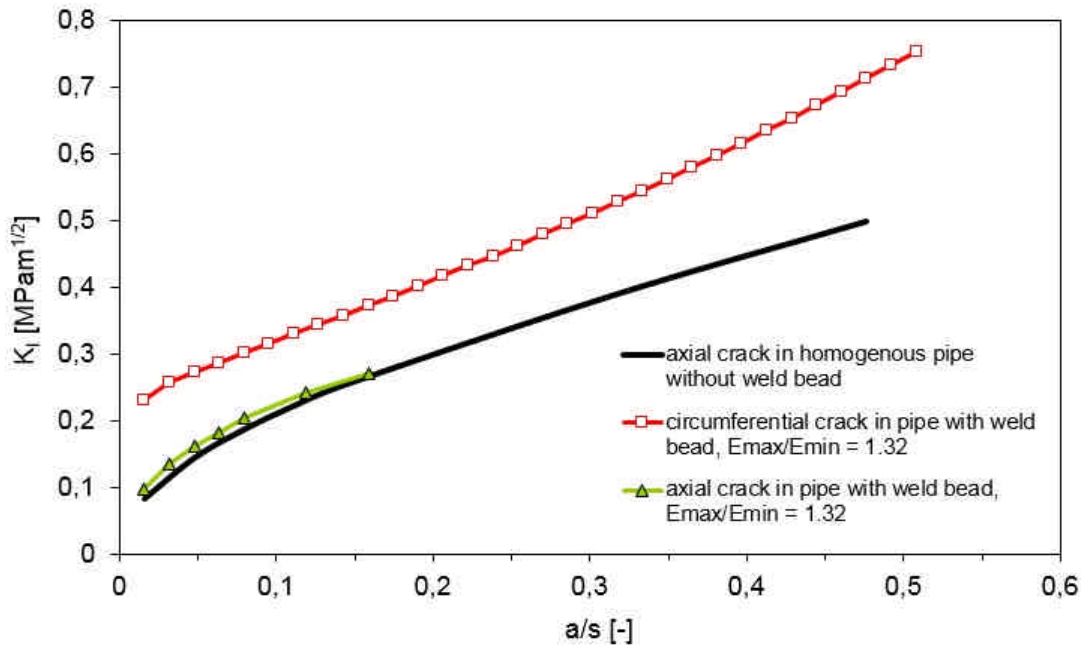


Figure 6: Stress intensity factors for crack propagating in the welded polypropylene pipe ($E_{\max}/E_{\min} = 1.32$); geometry corresponds to SDR 17.6 and hoop stress is 6 MPa

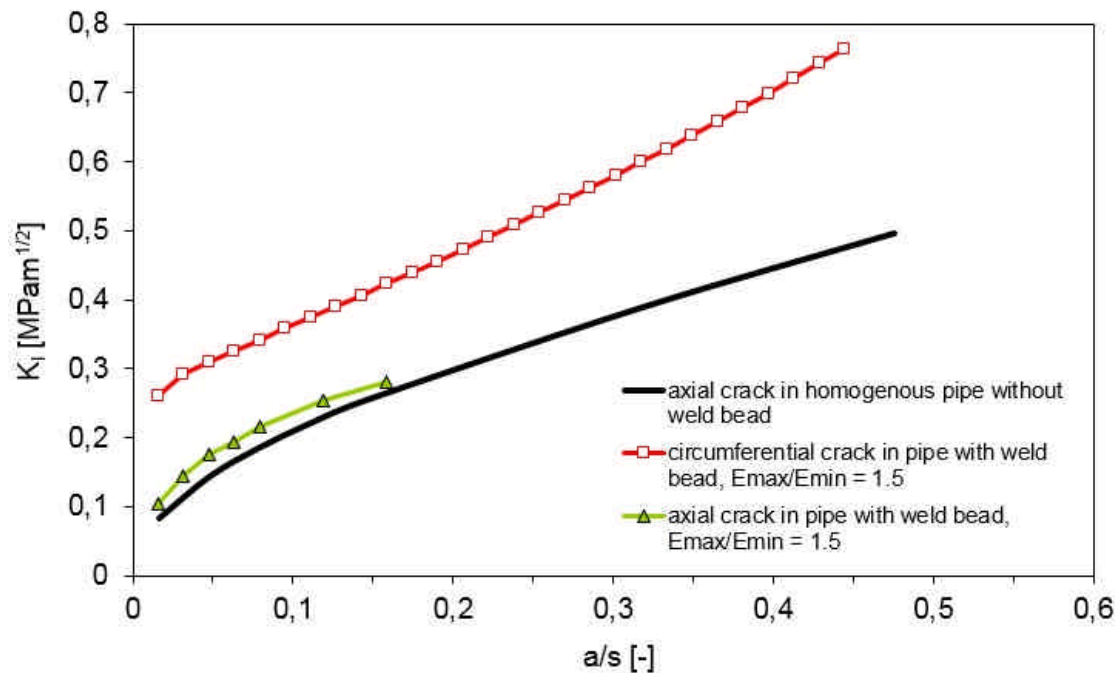


Figure 7: Stress intensity factors for crack propagating in the welded pipe with $E_{\max}/E_{\min} = 1.5$; geometry corresponds to SDR 17.6 and hoop stress is 6 MPa

4 Conclusions

This paper presents a methodology for the assessment of a welded polymer pipe lifetime using fracture mechanics concepts. The obtained results can be summarized as follows:

- The crack can initiate either as an axial crack on the inner pipe surface or as a radial crack in the notch next to the weld bead due to high stress concentration induced by the notch.
- The presence of material non-homogeneity in the pipe weld caused by the technological procedures leads to a higher stress intensity factor in the radial crack and an increases probability of this failure mode.
- Based on microhardness tests the change of the material properties in the welded zone can be quantified and the probable failure mode of the welded pipe can be estimated.

Acknowledgement

This research was supported by the Czech Science Foundation by grant No. P108/12/1560 and German Research Foundation (DFG) by grants No. 1141/30-1, 31-1 and 32-1. Research team was also supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic throughout the project No. CZ.1.07/2.3.00/30.0063 Talented postdocs for scientific excellence in physics of materials and by CEITEC – Central European Institute of Technology with research infrastructure supported by the project CZ.1.05/1.1.00/02.0068 financed from European Regional Development Fund.

Literature

- [1] Janson, L. E.: Plastic Pipes for Water Supply and Sewage Disposal. Borealis, Stockholm (1999)
- [2] Leskovics, K., Kollár, M., BárczyJanson, P.: A study of structure and mechanical properties of welded joints in polyethylene pipes. *Materials Science and Engineering A* 419/1–2 (2006) 138-143
- [3] Morgan, R. L., Hill M. J., Barham P. J.: Morphology, melting behaviour and co-crystallization in polyethylene blends: The effect of cooling rate on two homogeneously mixed blends. *Polymer* 40/2 (1999) 337-348
- [4] Collins, M. N., Dalton, E., Schaller, B., Leahy, J. J., Birkinshaw, C.: Crystal morphology of strained ultra high molecular weight polyethylenes. *Polymer Testing* 31/5 (2012) 629-637
- [5] Lach, R., Hutar, P., Veselý, P., Nezbedová, E., Knésl, Z., Grellmann, W.: Structural changes, evolution of damage parameters and crack propagation behaviour in welded plastic pipes, *Key Engineering Materials* 465 (2011) 427-430
- [6] Ševčík, M., Hutar, P., Náhlík, L.: Crack behavior in a welded polyolefin pipe. *Mechanics of Composite Materials* 47/3 (2011) 263-270
- [7] Hutar, P., Ševčík, M., Lach, R., Knésl, Z., Náhlík, L., Grellmann, W.: A Description of local material properties close to a butt weld. *Key Engineering Materials* 586 (2014) 146-149
- [8] Andena, L., Rink, M., Frassine, R., Corrieri, R.: A fracture mechanics approach for the prediction of the failure time of polybutene pipes. *Engineering Fracture Mechanics* 76/18 (2009) 2666-2677
- [9] Chaoui, K., Chudnovsky, A., Moet, A.: Effect of residual stress on crack propagation in MDPE pipes. *Journal of Materials Science* 22/11 (1987) 3873-3879
- [10] Lu, X., Brown, N.: A test for slow crack growth failure in polyethylene under constant load. *Polymer Testing* 11 (1992) 309-319
- [11] Tilbrook, M. T., Moon, R. J., Hoffman, M.: Crack propagation in graded composites. *Composites Science & Technology* 65 (2005) 201-220
- [12] Hutar, P., Ševčík, M., Náhlík, L., Pinter, G., Frank, A., Mitev, I.: A numerical methodology for lifetime estimation of HDPE pressure pipes. *Engineering Fracture Mechanics* 78 (2011) 3049-3058

Influence of welding and composition on the short-term stable crack propagation through polyolefin single- and bilayered structures

R. Lach^{1,2}, T. Krolopp¹, P. Hutar³, E. Nezbedova⁴, W. Grellmann^{1,2};
¹ Polymer Service GmbH Merseburg (Germany), ² Martin-Luther University Halle-Wittenberg, Centre of Engineering, Halle/Saale (Germany), ³ Academy of Sciences of the Czech Republic, Institute of Physics of Materials, Brno (Czech Republic), ⁴ Polymer Institute Brno (Czech Republic)

1 Introduction

For some time, common pipe materials such as steel and cast iron for transportation of gaseous or liquid media were successfully exchanged with numerous polymers especially ones based on polyethylene, polypropylene, polyvinylidene fluoride or polybutene. The large postulated life times of these plastic pipes up to 100 years [1] can be achieved if and only if zero defect materials and parts are used (which is all but impossible) and the pipes are always loaded up to a maximum internal pressure specified in national standards (typically 10 – 16 bar) (SDR 11, DVGW standards).

To assess the life time of plastic pipe materials the full notch creep test (FNCT) according to ISO 16770, the Pennsylvania edge-notch test (PENT) according to ASTM F 1473 (both under static load) or the cracked round bar (CRB) test according to ONR 25194 (under cyclic load) are applied, for example. A method often used for testing butt welded joints is the creep rupture test according to DVS 2203-4 (see [2]).

However, it should keep in mind that only relatively small number of fracture mechanics investigations dealing with structure–property relationships of welded joints in plastic parts (including pipes) is available so far. Something near it applies for plastic multi-layer pipes and other multi-layer systems too. The present study is on assessing the stable crack propagation behaviour of different polyolefin pipe systems under short-term loading on the basis of concepts of elastic–plastic fracture mechanics.

2 Experimental

2.1 Materials and specimen preparation

On the one hand, as an object of investigation 1 m-long pipe segments were cut from commercial single-layer plastic pipes (outer diameter: 110 mm, wall thickness: 6.3 mm) being composed of PE100, a specific high-density polyethylene (PE-HD) with bimodal molecular-weight distribution and used for gas transportation. These were assembled from two 0.5 m-long pipe segments using heated-tool butt welding. The welding parameters were either optimum parameters regarding to both welding temperature T and welding pressure p , or T or p , respectively, were slightly varied (little higher or lower values compared to optimum) at constant optimum values of pressure or temperature. All welded joints produced were from the same visually high quality. On the other hand, segments cut from bilayer plastic pipes

with polyethylene (PE80, a PE-HD type used for plastic pipes) as inner liner and polypropylene (PP) as outer liner were applied having near the same size than the single-layer PE100 pipes. Furthermore, the investigations comprised also pipes segments (outer diameter: 500 mm) composed of PP materials (neat PP [IS], fibre-reinforced PP [AS], layered-particle filled PP [MS and MSWB]), i.e. single- (IS, MS or MSWB, respectively, and AS; wall thickness: 20 mm) and bilayer pipe segments (IS/MS and AS/MS, and IS/MSWB and AS/MSWB, respectively; wall thickness: 15 – 19 mm), for comparison. All pipes investigated were produced using the extrusion technique.

Specimens for fracture mechanics or other mechanical investigations were manufactured by machining (sawing, drilling, planing and grinding) or water jet cutting from pipe segments.

From PE100 pipe segments, single edge-notched specimens (single edge-notched tensile and single edge-notched bending, SENT and SENB; with and without welded joint) oriented in extrusion direction (i.e., the crack propagates crosswise to extrusion direction) with the length of 80 mm as well as C, arc shaped (length: 55 mm) and SENB specimens (length: 60 mm) oriented crosswise to extrusion direction (i.e., the crack propagates in extrusion direction) were machined. The thickness B of all these specimens was always 10 mm and the width W was equal to the wall thickness. Due to the curvature of the specimens and to simulate the worst case during the pipe being in use, notching was done from the inside of the pipe using a razor blade. Furthermore, small compact tension specimens ("mini" compact tension, mini-CT; size: 24 – 25 mm) were taken into account where crack propagation is crosswise to extrusion direction (specimens with and without welded joint) or crack propagation is in extrusion direction [3]. The thickness of the specimens is equal to the wall thickness of the pipes; to be required by geometry notching was done over the whole wall thickness. Thus, in summary, 10 different options were realised regarding the specimen shape (SENT, SENB, CT, arc shaped and C specimens), the crack propagation (parallel or crosswise to extrusion direction, respectively) and the location of the crack (inside or outside of the welded joint). Thereby it has been investigated how the orientation, the plastic constraint and notching affect the stable crack propagation behaviour. The ratio of the notch depth a to the specimens width W was fixed to be $a/W = 0.5$ independently on the specimen shape. To guarantee state of plane strain (EDZ) and plain crack front for all specimens side grooving was additionally applied. For further information see [4].

Preparation and notching of specimens (SENB specimens oriented parallel or crosswise to extrusion direction as well as C specimens) cut from PE80 pipe segments were done analogously to that cut from PE100 pipe segments.

SENB specimens (thickness B: 10 mm, length: 80 mm, width: equal to wall thickness) made from PP materials were machined using single-layer pipes parallel or crosswise to extrusion direction and multi-layer-pipes in extrusion direction. Like the PE pipes the specimens were generally notched from inside of the pipes, where the a/W ratio – if possible – was $a/W = 0.5$ too. Moreover, some of specimens cut from bilayer pipes were notched from the outside, to estimate experimentally the influence of a second layer on in- or decrease of crack propagation stability of the layer, where the crack was growing.

2.1 Equipment and data analysis

The quantitative assessment of the stable crack initiation and propagation behaviour depending on the basic pipe material (PE100, PE80, PP materials), the orientation (crack propagation direction parallel/crosswise to extrusion direction), welding and the welding conditions (optimum and non-optimum welding conditions; see above), the specimens shape (see above) as well as the loading conditions (such as loading speed) was based on investigations using the fracture mechanics crack resistance curve (R) concept (specimen preparation see above; some testing machines and equipment used: universal testing machine Zwick Z020, instrumented notch impact testing IKBV 4J, 3D reflected-light microscope VHX 500 D). For experimental determination of the R curves at quasi-static (loading speed: 1 – 100 mm/min) and impact-like (loading speed: 1 m/s) conditions, the loading parameter J as a function of the stable crack growth Δa was carried out using the multiple-specimen technique by analysing load–displacement diagrams of differently loaded, sharply-notched fracture mechanics specimens (SENT, SENB, CT, arc shaped and C specimens) according to the description given in chapter 2 of reference [5]. For this purpose light microscopic measurement of stable crack growth was required after exposing the Δa region by brittle fracture of the precracked specimens at low temperatures and high loading rates. Besides methodical and materials scientific problems, both the unloading compliance method generally applied to metallic materials as well as approximative and (quasi) single-specimen methods compiled in chapter 3 of reference [5], for example, could not be used to determine R curves, because they usually do not enable any information about the crack propagation and damage kinetics. Compared to [5] the limits of validity of R curves, i.e. the exclusion of such J– Δa data not to be subject of J-controlled crack propagation from further analysis, are defined on the basis of examination of crack propagation kinetics (see below; details of the procedure are given in [4]). In the following, the J value $J_{0.2}$ at stable crack growth of $\Delta a = 0.2$ mm and the slope $dJ/d\Delta a_{0.2}$ of the R curves at $\Delta a = 0.2$ mm are calculated as resistance against stable crack initiation and propagation, respectively. The R curves are characterised by a power law $J = C_1 \times \Delta a^{C_2}$ with the parameters C_1 and C_2 .

Different microscopic approaches were applied to assess damage mechanisms and to quantify fracture surface phenomena. Amongst others, a digital 3D reflected-light microscope (VHX 500 D, Keyence) was used for qualitative and quantitative microfractographic investigations, such as the measurement of the stable crack growth Δa on the fracture surfaces within the scope of fracture mechanics investigations.

3 Results and discussion

3.1 Influence of specimens shape, orientation, welding and loading speed on stable crack initiation and propagation behaviour in single-layer pipes made from PE100, PE80 and PP materials

Influence of specimen shape, orientation and welding

Figure 1 summarises the influence of specimen shape (SENT, SENB, CT and arc shaped specimens; data of C specimens are not shown), specimen orientation (SENB and CT specimens; crack propagation parallel or crosswise to the extrusion direction) as well as welding (SENT, SENB and CT specimens) on stable crack propagation behaviour of PE100. Evidently,

all influencing factors (specimens shape, orientation and welding) affect in principle the crack initiation and particularly the crack propagation behaviour indeed (resistance against stable crack initiation and propagation $J_{0,2}$ and $dJ/d\Delta a_{0,2}$). However, observed effects are unexpectedly small in each case but being advantageously for assessment of life time and fracture safety of PE100 pipes otherwise. Against the background of increasing degree of crystallinity (analysed using DSC) by 6% compared to the basic material (degree of crystallinity: 50%) – besides changes of the crystalline structure – especially the only minor influence of welding (optimum welding parameters) on fracture mechanics performance (compared to the basic material) is remarkable (Figure 2). On the other hand, the morphology significantly affects the mechanical basic properties, like Martens hardness and indentation modulus (determined applying depth-sensing microindentation test), as well as local strain (determined by means of laser extensometry using uniaxial tensile test) [3, 6].

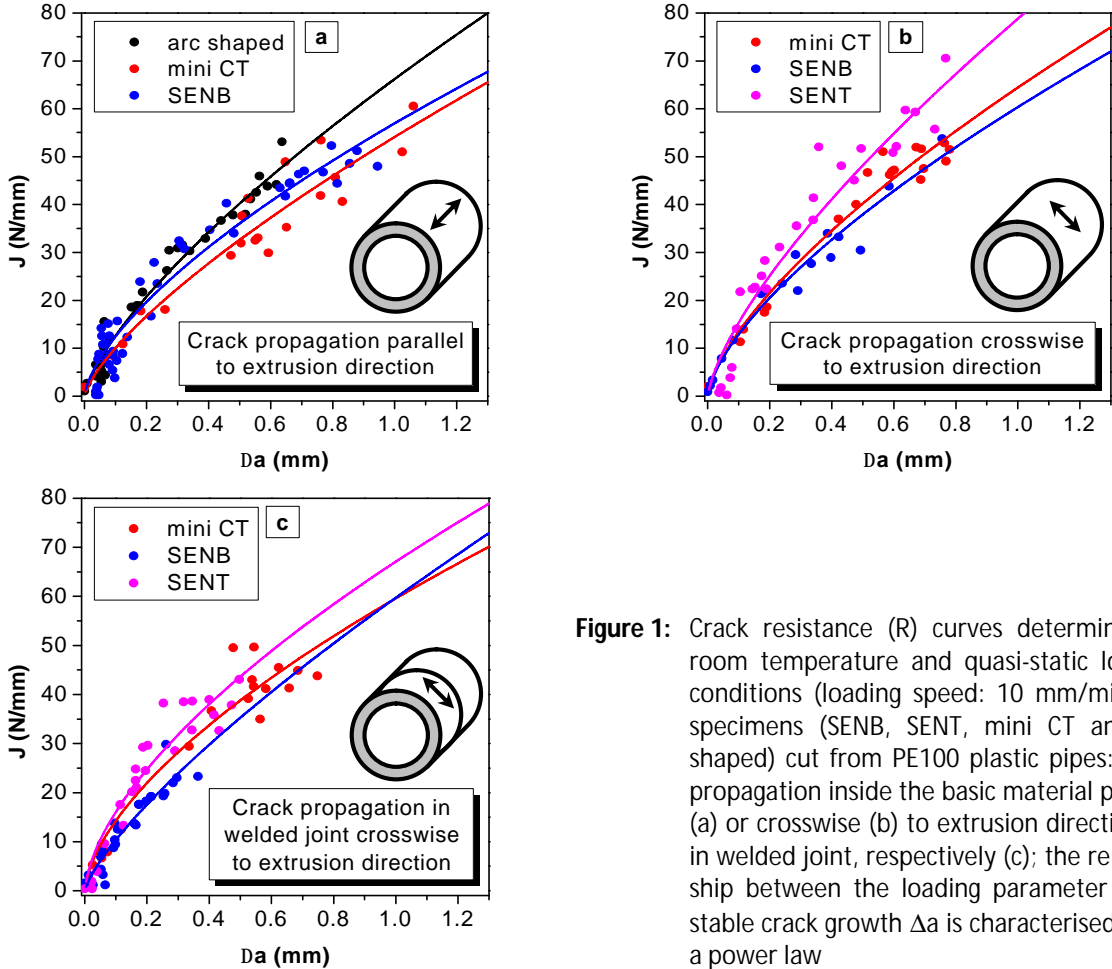


Figure 1: Crack resistance (R) curves determined at room temperature and quasi-static loading conditions (loading speed: 10 mm/min) for specimens (SENB, SENT, mini CT and arc shaped) cut from PE100 plastic pipes: crack propagation inside the basic material parallel (a) or crosswise (b) to extrusion direction, or in welded joint, respectively (c); the relationship between the loading parameter J and stable crack growth Δa is characterised using a power law

Distinct systematic influence of specimen configuration on fracture mechanics behaviour within individual groups of R curves (crack propagation parallel or crosswise to extrusion direction, or in the welded joint, respectively; Figure 1a, 1b and 1c) was ascertained only for specimens loaded by tension (SENT specimens) and for the group of specimens loaded by bending (SENB, CT and arc shaped specimens), but not for the individual bending specimens

themselves. This observation is in contrast to results obtained by Hashemi and Williams [7], who have shown for PE-HD, that the R curves based on SENB specimens are related to higher crack propagation resistance than that determined using CT specimens. However, it has been shown by the same authors for PE-LLD and PE-MD – similarly to the results found in the present study – that the specimen shape does not influence the crack propagation behaviour. The here found larger values for crack propagation of SENT specimens (Figure 2b) are justified by lower plastic constraint due to only tensile loading, where the extent of plastic constraint is reflected in the amount of T stresses. For a given basic material at the same loading conditions, the T stresses (as non-singular stress portions of constant values acting parallel to the crack plane, that are superimposed of the stress singularity) are only depending on specimen geometry, particularly the configuration of the specimens. In the present case, the T stresses of C specimens (having the smallest crack propagation resistances of all specimens investigated) are about 1 MPa (not shown here), that of specimens loaded at bending (having medium crack propagation resistances) approximately 4 MPa and that of SENT specimens (having the largest crack propagation resistances) about 27 MPa. Within the scope of multi-parametric fracture mechanics (such as the J-T "locus"), diagrams like Figure 2 also enable the determination of T stresses of specific components, such as pipes, for example. For this reason, the estimation of their corresponding short-term fracture mechanics performance is closely related and thus the direct transfer of data obtained under laboratory conditions to components, which has been previously applied only rarely for plastics [8] or more general for materials with viscoelastic or viscoplastic behaviour [9].

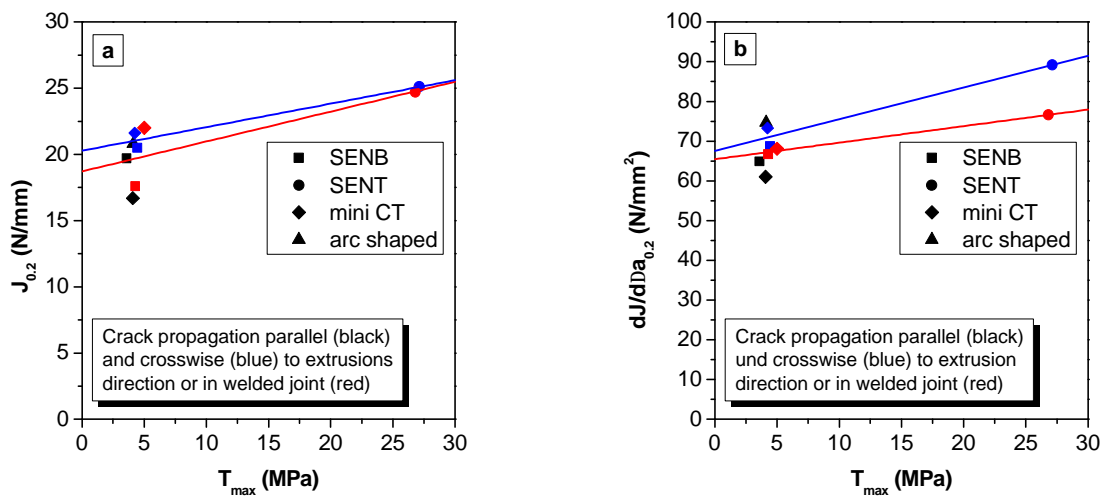


Figure 2: Fracture mechanics parameters as resistance against stable crack initiation (a) and crack propagation (b) depending on the level of T stresses (the straight lines are plotted to illustrate the general trend)

Influence of orientation and loading speed

Shear forces acting during extrusion of the pipes across the wall thickness result in orientation of the material in extrusion direction, i.e. directional formation of crystalline structures as well as additional orientation of flaky and fibrous filler or reinforcing particles in some of the PP materials (MS and MSWB as well as AS). If fracture mechanics values – determined parallel or crosswise to extrusion direction, respectively – are related to one another, it

comes to mind that the crack initiation toughness is not sensitive to orientation, independently on whether PE100, PE80 or PP materials are considered (except CT specimens of PE100 und the PP material AS) (Figure 3). The crack propagation toughness, however, is significantly affected by the orientation with larger values parallel than crosswise to extrusion direction. The long standing experiences of the authors are reconfirm thereby, that the morphology controls stable crack propagation behaviour much more than stable crack initiation behaviour (the orientation in our case). The last one is mainly influenced by the matrix.

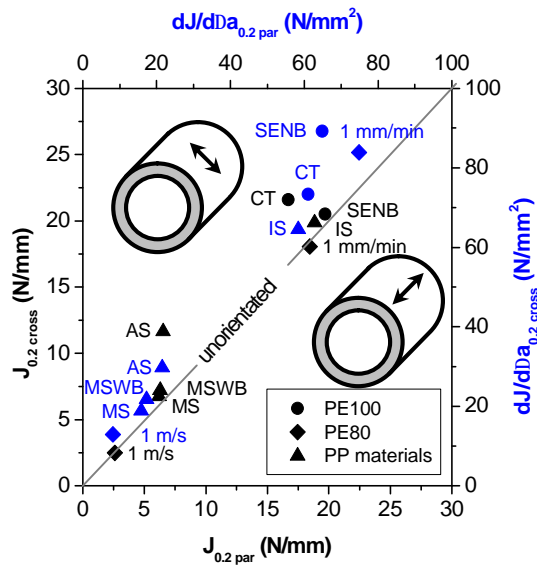


Figure 3: Influence of orientation (crack propagation parallel [par] and crosswise [cross] to extrusion direction) on stable crack initiation (black symbols) and propagation behaviour (blue symbols) of PE100 (SENB and CT specimens, loading speed: 10 mm/min), PE80 (SENB specimens; loading speed: 1 mm/min and 1 m/s) and PP materials (IS, AS, MS and MSWB; SENB specimens; loading speed: 10 mm/min)

Besides applying concepts of multi-parametric fracture mechanics, another approach to transfer data obtained under laboratory conditions to components is to consider the crack propagation kinetics. In the case of EDZ the stable crack propagation behaviour can be described as a three-stage process of crack-tip blunting/stable crack initiation (stage 1), non-steady state stable crack propagation (stage 2) and steady state stable crack propagation (stage 3; related to constant crack propagation rate \dot{a}_{lim}), as it has been found by Lach et al. [10, 11] to be universally valid for thermoplastic polymer materials. This behaviour was also observed for all materials investigated (for PP, for example, see Figure 4; compare [3, 12] too). Thus, the ratio of \dot{a}_{lim} to external loading rate v_{extern} is a measure of the crack propagation stability being depending on the material, the specimen configuration and the loading rate (Figure 5). For PE80 and PP materials, straight lines result from plotting \dot{a}_{lim}/v_{extern} vs. the crack propagation resistance in a double-logarithmic scale, which enables an estimation of the crack propagation rate and thus the lower limit of the life time too (to a certain extent) if the crack propagation resistance of the component is known (by analysing T stresses, for example, as shown in Figure 2b).

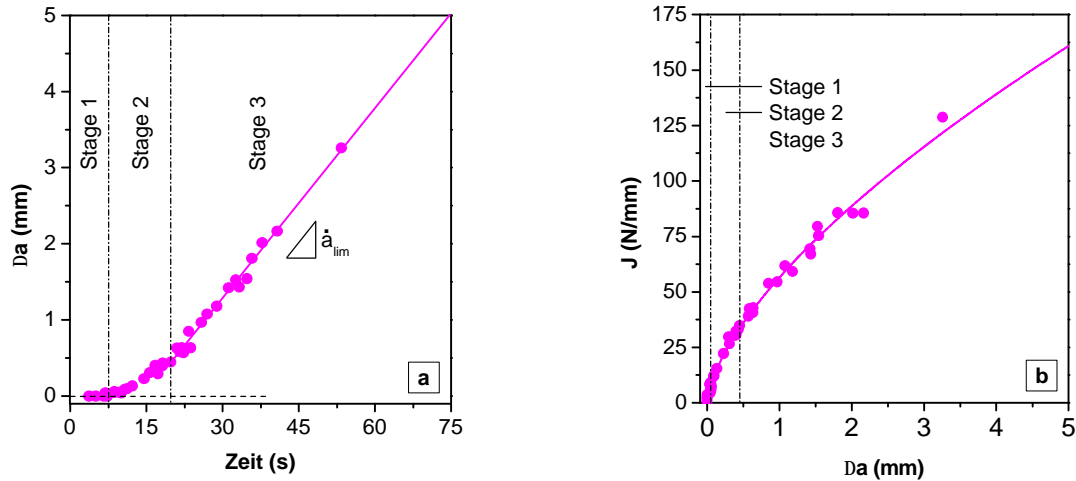


Figure 4: Crack propagation kinetics (a) with the stages of crack propagation (stage 1: crack-tip blunting/stable crack initiation, stage 2 and 3: non-steady state and steady state stable crack propagation) and crack resistance (R) curve (b) of the PP material IS (SENB specimens with crack propagation crosswise to extrusion direction, loading speed: 10 mm/min, room temperature)

Influence of welding parameters

Because heated-tool butt welding is one of the most common procedures for joining modern PE plastic pipes in infrastructure applications for transportation of water, gas and other media, the question comes to mind in practise to what extent small deviations from optimum welding conditions (particularly welding pressure and welding temperature or soaking time, respectively) are influencing the life time and fracture safety or generally the mechanical performance. Although currently long-term investigations of welded pipes are still essential despite their immense expenditure of time, relatively less time-consuming investigations of the mechanical space-resolved basic properties and the short-term behaviour can already provide adequate information on the quality of welding, however.

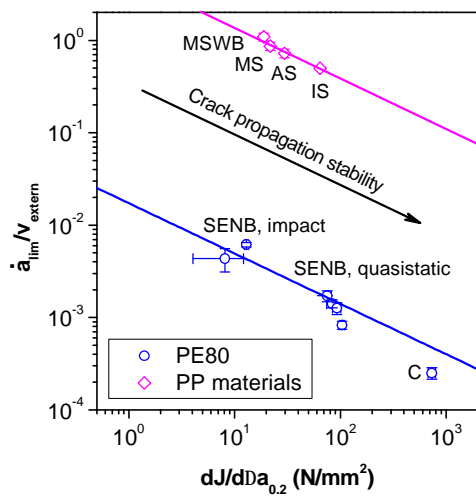


Figure 5: Relationship between relative crack propagation rate in stage 3 (for definition see Figure 4) and resistance against stable crack propagation of PE80 (as a function of loading speed (1 – 100 mm/min [quasi-static loading speed], 1 m/s [impact-like loading]) and PP materials (experimental details: see Figure 4) depending on modification

The state of the material inside the welded joint and the surrounding heat-affected zones, defined by the welding procedure used, is different from that inside the unaffected basic material (regarding degree of crystallinity and crystalline mesostructure as well as orientation, for example). By way of example, this has been visualised by transmitted light-microscopic analysis of thin slices using polarised light [3, 6].

Data of Martens hardness and indentation modulus location-dependent determined using the depth-sensing microindentation test exhibit clear increase of the indentation modulus of about 80 – 125 MPa at optimum welding conditions, corresponding to a local constraint (laser extensometry), and less distinct increase of Martens hardness of about 0.6 – 1.8 N/mm² within the welded joints compared to the data of the basic material [3, 6]. The reason for it is the increase of the degree of crystallinity (56% inside the welded joint and 50% inside the basic material according to DSC measurements [3, 6]). Balta Calleja and Fakirov [13] showed that the microhardness of PE increases proportionally with increasing degree of crystallinity. Decrease of welding pressure or increase of welding temperature do not affect the stiffness gradient across the welded joint compared to optimum loading conditions, whereas larger pressure and lower temperature have a major impact. Larger pressure results in pressing more material, being melted during the welding process, out the welding zone into the welding beads, which causes lowering in the thickness of the welded joint and, thus, a less wide stiffness increment. Lower temperature results therein that the welded joint is not detectable by means of microindentation test anymore, although the joint is still well-visible by naked eyes.

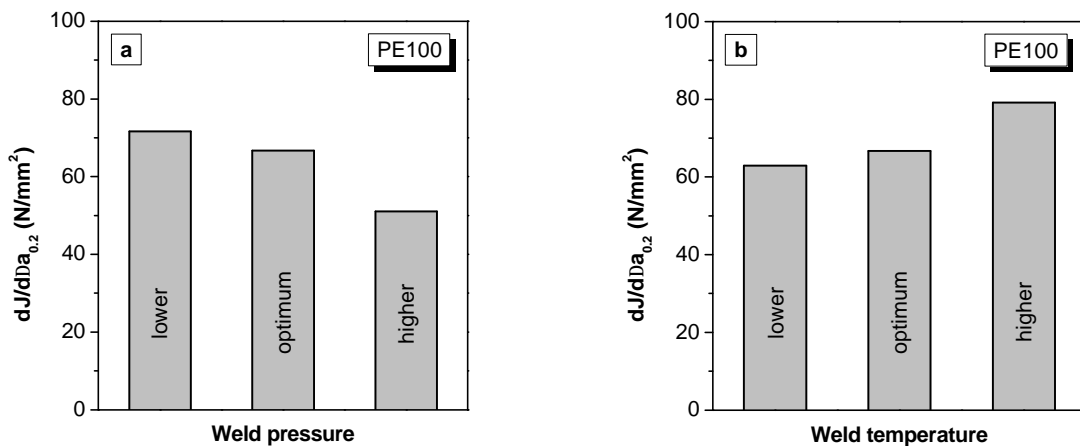


Figure 6: Resistance against stable crack propagation $dJ/d\Delta a_{0.2}$ of welded-joined SENB specimens made from PE100 depending on welding parameters such as welding pressure (a) and welding temperature (b)

By assessing R curves (not shown here) of welded SENB specimens (loading rate: 10 mm/min, room temperature) with crack propagation inside the welded joint crosswise to extrusion direction the resistance against stable crack propagation $dJ/d\Delta a_{0.2}$ was quantified as a function of the welding conditions (Figure 6). In agreement with results of the microindentation test (see above) it becomes apparent that a lower welding pressure or a larger welding temperature, respectively, have no or a positive influence on the mechanical and fracture mechanics performance (and may be possibly accepted thereby), whereas a larger

pressure or a lower temperature, respectively, result in decline of performance of the welded joint and must be avoided, therefore.

3.2 Influence of interlayers and crack propagation direction on stable crack initiation and propagation behaviour in bilayer pipes made from PP materials

In addition to single-layer plastic pipes, multi-layer plastic pipes are increasingly applied for different reasons (among others protection against outside damage, improvement of stiffness, minimising of friction). Thereby the problem becomes currently more important, that the interlayer between the different layers as well as asymmetries in composition and mechanical properties of the layers are affecting the crack propagation behaviour and more general the fracture mechanics parameters.

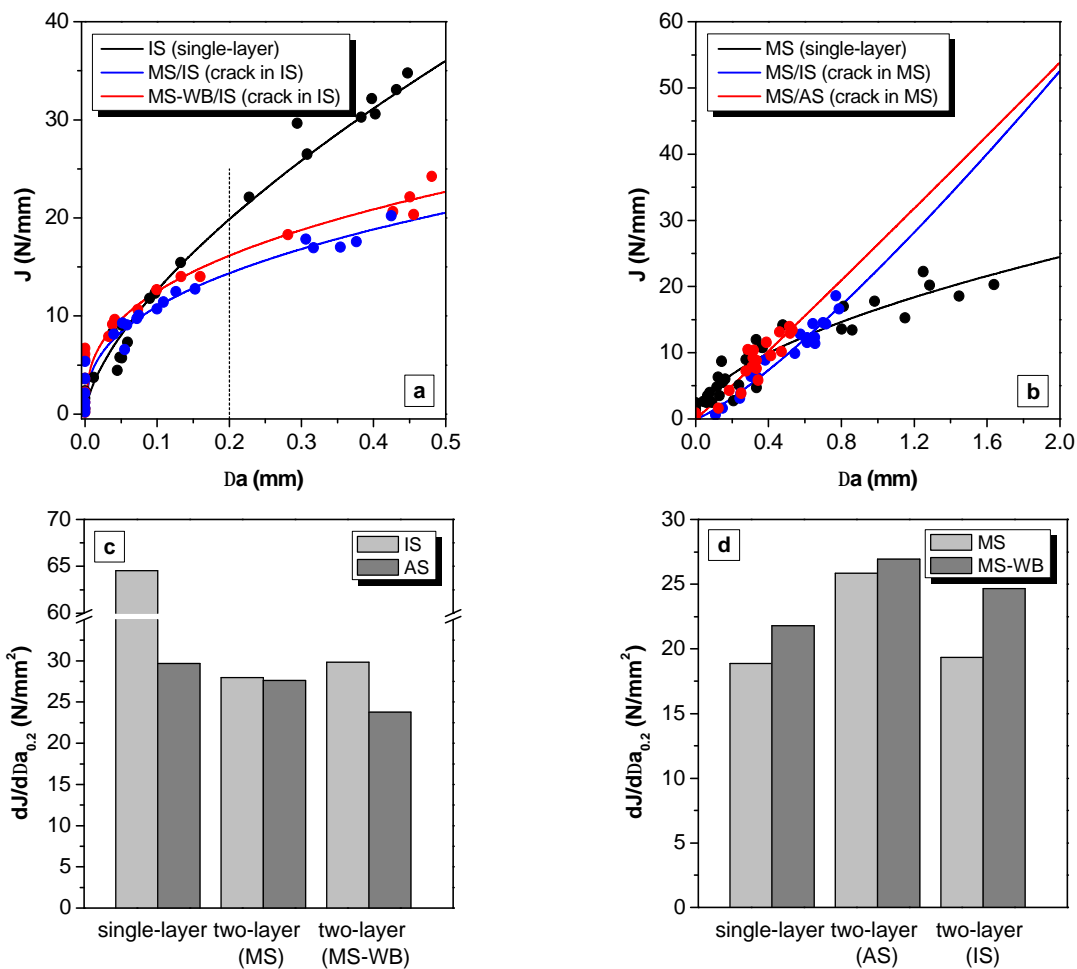


Figure 7: R curves depending on the material (single-layer pipes) or material combinations (multi-layer pipes), respectively, and the crack propagation direction (crack crosswise to extrusion direction growing from IS or AS, or MS, respectively) (a, b); Comparison of the resistance against stable crack propagation $dJ/d\Delta a_{0.2}$ of single- and multi-layer systems (c, d); some of the results in Figure 7c and 7d are derived by analysis of the R curves shown in Figure 7a and 7b

In the following, determination of R curves of SENB specimens composed of PP materials, which were cut from bilayer pipe segments (IS/MS and AS/MS or IS/MSWB and AS/MSWB, respectively; for further information see above), was taken into consideration. Here, the crack propagated from the inner (IS) or outer layer (AS) on the one hand or from the middle layer (MS or MS-WB, respectively) on the other hand towards the respective interlayer. As shown in Figure 7, the additional layer has an influence on the R curve behaviour compared to the crack propagation in single-layer plastic pipes, which is due to the interference of the additional layer with plastic constraint. In- or decreased plastic constraint is reflected in the slope of the R curves and also related thereby to the R-curve parameter C_2 . In comparison to single-layer systems exhibiting C_2 values of $C_2 \sim 0.58$, C_2 decreases to $C_2 \sim 0.39$ for multi-layer systems with crack propagation from IS or AS, respectively (Figure 7a; increased plastic constraint). For multi-layer systems with crack propagation from the middle layer (MS or MS-WB, respectively), however, C_2 increases to $C_2 \sim 1.02$ (Figure 7b; decreased plastic constraint). The pictures shown in Figure 7a and 7b for IS and MS, respectively, apply accordingly for AS and MS-WB, respectively. Correspondingly, the resistance against stable crack propagation $dJ/d\Delta a_{0.2}$ either decreases (Figure 7c) or increases (Figure 7d). This effect is distinctly pronounced in Figure 7c for IS where $dJ/d\Delta a_{0.2}$ drops to less than the half of the initial value.

Table 1: Compilation of relative values of the resistance against elastic and plastic deformation (E_t and $E_t \epsilon_y^2$) of PP materials determined using the uniaxial tensile test (E_t – modulus of elasticity, ϵ_y – yield strain)

Material	Resistance against	
	elastic deformation E_t (relative values)	plastic deformation $E_t \epsilon_y^2$ (relative values)
IS	0.321	1.000
AS	0.646	0.412
MS	0.963	0.212
MS-WB	1.000	0.178

Whether the crack propagation stability in multi-layer increases (crack propagation from MS or MS-WB, respectively) or decreases (crack propagation from IS or AS, respectively) compared to single-layer systems depends on the ratio of the resistances against plastic deformation of both layers. As a measure of the resistances against plastic deformation, $E_t \epsilon_y^2$ is here provided (E_t – modulus of elasticity and ϵ_y – yield strain measured using uniaxial tensile test), a parameter to be approximately proportional to the deformation energy dissipated up to the yield point at tensile loading (Table 1). The different crack propagation behaviour is also reflected therein that size and shape of the plastic zone are affected by the plastic constraint factor [14]. Whether the cracks propagates from layer 1 to layer 2, de- or increases of the crack propagation stability in the cases of $E_t \epsilon_y^2$ (layer 1) > $E_t \epsilon_y^2$ (layer 2) or $E_t \epsilon_y^2$ (layer 1) < $E_t \epsilon_y^2$ (layer 2), respectively, were observed. Based on concepts of linear-elastic fracture mechanics (LEFM) with the stress intensity factor K as parameter describing the crack field (in place of J as being used here) a similar result has been found by Hutar et al. [15] in principle by numerical simulations applying the finite element method (FEM). In that case however, K correlates with differences in stiffness of the layers (where E_t is used as a measure of the stiffness, for example). It means that K is increased (decreased) if the modulus of layer 1 is

smaller than that of layer 2 (and vice versa). By introducing an effective stress intensity factor $K_{0.2}^{eff}$ with $K_{0.2}^{eff} = (J_{0.2} \cdot E_t / (1 - \nu^2))$ (where $\nu = 0.35$) this issue could be verified, since both $J_{0.2}$ and $K_{0.2}^{eff}$ as well as $E_t \cdot \epsilon_y^2$ and E_t are inverse to each other in each case (compare Table 1). Hutar et al. [15] assumed good interfacial adhesion in his FEM calculations. This assumption forms the basis of the present investigations too (also due to consistent use of PP as matrix polymer in this study), because never interlaminar crack propagations alongside of interfaces between the layers but always only unhindered crack propagation from a layer to another one through the interface has been observed.

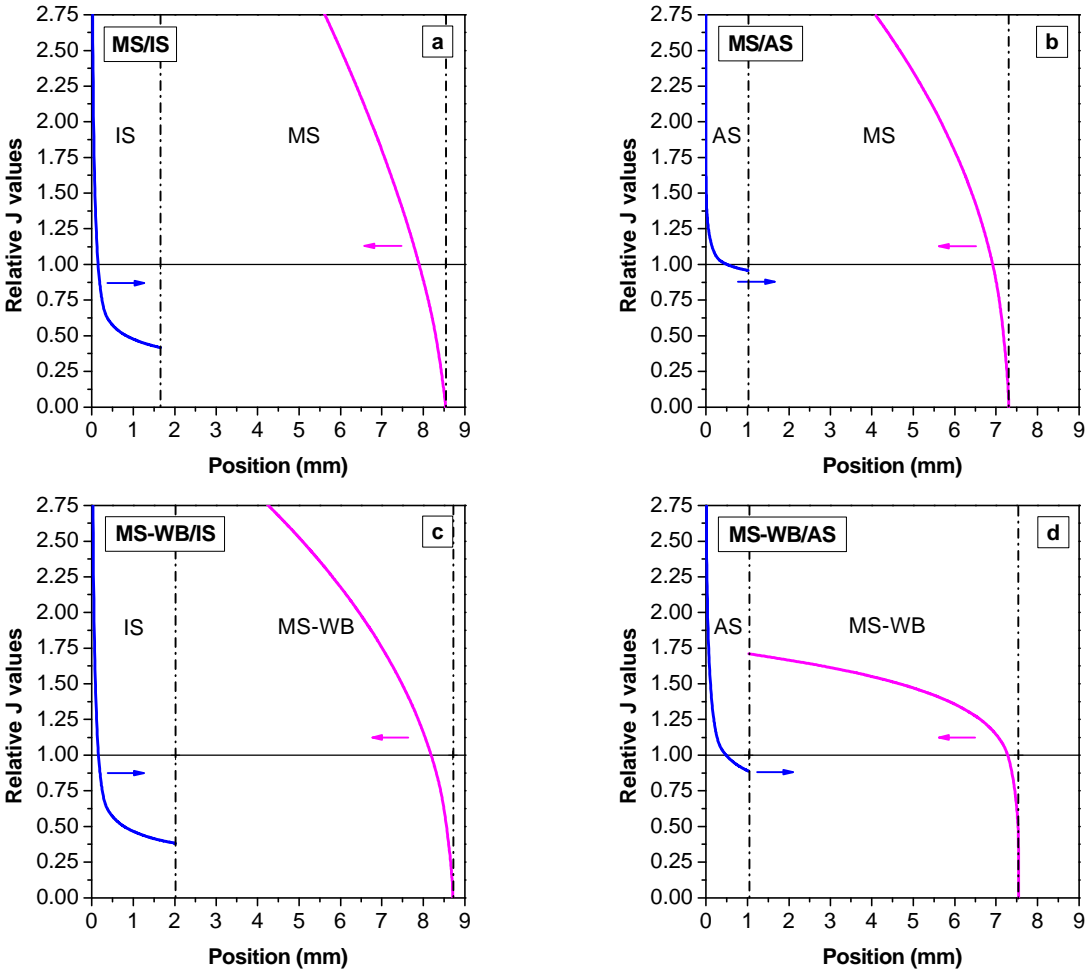


Figure 8: Compilation of ratios of the R curves of multi-layer systems to the R curves of single-layer systems (for such R curves see Figure 7a and 7b for example); the dashed lines at a position of 1 – 2 mm represent the interfaces between the two layers; the arrows indicate the respective crack propagation direction

For clarification of the toughness-increasing or -decreasing effect of a second layer with a mechanical performance to be different from that of the layer where the crack propagates the R-curve ratios are summarised in Figure 8. If the crack propagates from a layer with larger resistance against plastic deformation (IS or AS) to a layer with lower resistance against plastic deformation (MS or MS-WB, respectively), the decrease of toughness compared to

the single-layer system (except Δa values smaller than 0.5 mm) is the larger the larger the mismatch of the $E_t \varepsilon_y^2$ values is (compare IS with AS on the left of the individual images of Figure 8, and Table 1). In contrast, if the crack propagates from a layer with lower resistance against plastic deformation (MS or MS-WB, respectively) to a layer with larger resistance against plastic deformation (IS or AS) decrease of toughness was observed compared to the single-layer system for $\Delta a > 0.5$ mm (compare on the right the individual images of Figure 8). That is that the asymmetry in mechanical properties of the different layers is directly reflected in asymmetric impact on stable crack initiation and propagation behaviour.

Summary

The overall stable crack initiation and propagation behaviour of fracture mechanics specimens cut from plastic pipes that were composed of different polyolefin materials (PE100, PE80 and PP materials) were investigated using concepts of elastic-plastic fracture mechanics including the crack propagation kinetics. The effect of specimen shape, orientation, welding and loading rate on the crack resistance (R) behaviour of these materials has been thereby assessed. It was found in principle that specimen shape, orientation and welding have an influence indeed but only an unexpected small one on crack initiation behaviour and, particularly, on crack propagation behaviour. A distinct and systematic impact of specimen configuration on fracture mechanics behaviour within individual groups of R curves was only observed among specimens loaded to tension (SENT specimens) and that group of specimens loaded to bending, but not among the individual bending specimens themselves, what is in contrast to results in literature. The larger crack propagation resistance found for SENT specimens can be justified by lower plastic constraint being reflected in the extent of the T stresses. The statements given in this study within the scope of multi-parametric fracture mechanics (such as the J-T "locus") enable via the determination of T stresses for a concrete part the estimation of related values of short-term fracture toughness and thus the direct transfer from data obtained on the laboratory scale to data of components. This was done very rarely for plastics and comparable materials so far. Another approach to transfer parameters obtained using specimens on the laboratory scale to components in practice is to consider the crack propagation kinetics, whereby the crack propagation rate can be estimated and, thus, (to a certain extent) the minimum life time too. The crack initiation toughness is – independently on the material used – not sensitive to the orientation in most cases. In contrast, the crack propagation toughness is significantly affected by the orientation where the values for crack propagation in extrusion direction are larger than ones for crack propagation crosswise to that. This confirms that the morphology (the orientation in our case) affects the stable crack propagation behaviour more than the stable crack initiation behaviour.

In agreement with results of the microindentation test, fracture mechanics investigations (resistance against stable crack propagation) also show that a lower welding pressure and a larger welding temperature, respectively, have no or a positive effect on the mechanical and fracture mechanics properties, whereas a larger pressure and a lower temperature, respectively, result in deterioration of the performance of the welded joint.

Furthermore, the R curve behaviour of PP materials was investigated using SENB specimens cut from bilayer pipe segments. The crack was growing from the inner or outer layer, respec-

tively, or from the middle layer to the respective interlayer. It has been shown that an additional layer has a clear impact on the R curve behaviour compared to the crack propagation in single-layer pipes, which can be explained thereby that the plastic constraint was affected by this additional layer. The larger or lower plastic constraint is reflected in the slope of the R curves and the related R-curve parameters too. Correspondingly, the resistance against stable crack propagation either decreased or increased. Whether an increase or decrease was observed compared to single-layer systems only depends on the ratio of the resistances against plastic deformation of both layers. On the basis of concepts of linear-elastic fracture mechanics comparable results have been found in the literature by numerical simulations based on the finite element method. In that case, however, the in- or decrease of the stress intensity factor correlates with the ratio of the stiffness of both layers. For clarification of the toughness-in- or -decreasing effect of an additional layer (with differing mechanical characteristics) on the layer where the crack was growing, R-curve ratios were introduced, that showed that the asymmetric mechanical properties of different layers were directly reflected in an asymmetric impact on the stable crack initiation and propagation behaviour.

Acknowledgements

W. Grellmann and R. Lach wish to thank the German Research Foundation (projects GR 1141/30-1, 31-1 and 32-1) and the German Academic Exchange Service (DAAD) (PPP 2004/2005) for financial support. Furthermore, they would like to acknowledge the Austrian Research Promotion Agency (FFG) for financial support of the project 832113 as part of the BRIDGE 1 program. P. Hutar wishes to thank the Czech Science Foundation (GACR) for supporting this study through the projects 101/09/J027 and P108/12/1560.

References

- [1] Hessel, J.: 100 Jahre Nutzungsdauer von Rohren aus Polyethylen. Rückblick und Perspektive. 3R International 46 (2007) 242–246; Hessel, J.: 50 Jahre Rohre aus Polyethylen – Eine ingenieurtechnische Betrachtung. 3R International 45 (2006) 128–133
- [2] DVS-Taschenbuch. Fachbuchreihe Schweißtechnik, Band 68/IV, 11. Auflage. Verlag für Schweißen und verwandte Verfahren (DVS-Verlag), Düsseldorf (2006)
- [3] Lach, R., Grellmann, W., Knesl, Z., Hutar, P., Nezbedova, E., Bierögel, C.: Verfahren zur Bewertung der lokalen mechanischen Kurzzeiteigenschaften von Schweißnähten in PE100-Rohren. Joining Plastics – Fügen von Kunststoffen 6 (2012) 126–133
- [4] Krolopp, T.: Einfluss der Prüfkörperform, der Orientierung und der Schweißung auf das stabile Rissausbreitungsverhalten des Rohrwerkstoffs PE100 unter quasistatischen Beanspruchungsbedingungen. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale (2011)
- [5] Grellmann, W., Seidler, S. (Eds.): Deformation and Fracture Behaviour of Polymers. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2001)
- [6] Lach, R., Hutar, P., Vesely, P., Nezbedova, E., Knesl, Z., Koch, T., Bierögel, C., Grellmann, W.: Assessment with indentation techniques of the local mechanical behavior of joints in polymer parts. Polimery 58 (2013) 900–905

- [7] Hashemi, S., Williams, J. G.: The effects of specimen configuration and notch tip radius on the fracture-toughness of polymers using J_c . *Plastics and Rubber Processing and Applications* 6 (1986) 363–375
- [8] Jayadevan, K. R., Narasimhan, R., Ramamurthy, T. S., Dattaguru, B.: Effect of T-stress and loading rate on crack initiation in rate sensitive plastic materials. *International Journal of Solids and Structures* 39 (2002) 1757–1775
- [9] Hallstrom, S., Grenestedt, J. L.: Mixed mode fracture of cracks and wedge shaped notches in expanded PVC foam. *International Journal of Fracture* 88 (1998) 343–358
- [10] Lach, R., Seidler, S., Grellmann, W.: Resistance against the intrinsic rate of fracture mechanics parameters for polymeric materials under moderate impact loading. *Mechanics of Time-Dependent Materials* 9 (2005) 103–119
- [11] Lach, R., Grellmann, W.: Time- and temperature-dependent fracture mechanics of polymers: General aspects at monotonic quasi-static and impact loading conditions. *Macromolecular Materials and Engineering* 273 (2008) 555–567
- [12] Lach, R., Krolopp, T., Hutar, P., Grellmann, W.: Influence of the interface and the additional layer on the stable crack propagation through polyolefin bilayered structures. *Procedia Materials Science* (2014), in press
- [13] Balta Calleja, F. J., Fakirov, S.: *Microhardness of Polymers*. (Cambridge Solid State Science Series), University Press, Cambridge (2000)
- [14] Han, Y., Lach, R., Grellmann, W.: The Charpy impact fracture behaviour in ABS materials. *Angewandte Makromolekulare Chemie* 270 (1999) 13–21
- [15] Sestakova, L., Nahlik, L., Hutar, P., Knesl, Z.: Fracture mechanics parameters of multi-layer pipes. *Applied and Computational Mechanics* 1 (2007) 299–306

Untersuchungen von stumpfgeschweißten PE-Rohren mit bruchmechanischen Methoden

F. Arbeiter¹, A. Frank², G. Pinter¹;

¹ Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Leoben (Österreich), ² Polymer Competence Center Leoben GmbH, Leoben (Österreich)

1 Einleitung

Rohre aus Polyethylen werden bereits seit über 50 Jahren für die Verteilung von Gas und Wasser genutzt. Um so kostengünstig und effizient wie möglich zu sein, müssen moderne Werkstoffe für Rohre Lebensdauern von mindestens 50 [1–3], besser 100 Jahren [1, 4, 5] ermöglichen. Um die Qualität der Materialien sicherzustellen, bzw. um neue Entwicklungen vergleichen zu können werden immer schnellere Testmethoden benötigt. Mit bisherigen, etablierten Testmethoden wie dem Full Notched Creep Test, dem Notched Pipe Test etc. ist es aufgrund der guten Langzeiteigenschaften der Materialien inzwischen nicht mehr möglich innerhalb eines Jahres Resultate zu erzielen. Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren immer wieder neue Testmethoden erforscht um innerhalb kürzerer Testzeiten zu Abschätzungen des Langzeitverhaltens zu kommen [5–9].

Die Eigenschaften von Schweißnähten werden hingegen hauptsächlich mit genormten kurzzeit-Versuchen untersucht. Mit diesen Methoden ist es möglich zwischen „guten“ und „schlechten“ Schweißnähten zu unterscheiden, da etwaige Fehlstellen wie große Lunker entdeckt werden. Das eigentliche Langzeitverhalten des Materials in der Schweißnaht selbst kann jedoch mit diesen Tests nicht ausreichend genug untersucht werden um auf das Verhalten während des langjährigen Einsatzes zu schließen. Daher ist es wichtig, zusätzlich zu den Kurzzeit- auch die Langzeiteigenschaften von Schweißnähten zu untersuchen.

Es wurde bereits von einigen Autoren diverser Arbeiten und Studien gezeigt, dass Risse in Stumpfschweißnähten meist von der künstlichen Kerbe, die durch den Schweißwulst entsteht, ausgehend in die Rohrwand hineinwachsen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Risse anschließend entlang der Schweißnaht durch das Ausgangsmaterial wachsen, und nicht wie vielleicht vermutet werden könnte durch die Schweißnaht selbst [10–12]. Ausgehend von dieser Beobachtung, ist also der Widerstand gegen Risswachstum des Ausgangsmaterials selbst von großer Bedeutung. Entstehen jedoch Fehlstellen innerhalb der Schweißnaht selbst, z.B. durch fehlerhafte Schweißvorgänge, Fremdkörper, etc. könnte es zu einer Rissausbreitung im Inneren der Schweißnaht kommen. Da nicht für jede Schweißnaht in der Anwendung mit Sicherheit gesagt werden kann, dass die Naht absolut fehlerfrei ist, ist es daher von großem Interesse, wie sich derartige Risse innerhalb der Schweißnaht auf lange Sicht hin verhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Charakterisierung der Kurzeiteigenschaften Charpy-Kerbschlagversuche und Dynamische Differenzkalorimetrieversuche durchgeführt. Eine Abschätzung der Langzeiteigenschaften, bzw. des Widerstands gegen langsame Rissausbreitung wurden zyklische Versuche an gekerbten Rundproben (CRB) und Compact-Tension (CT) Prüfkörpern durchgeführt. Um zusätzlich zum normalen Materialverhalten

Fehlstellen innerhalb der Schweißnaht zu simulieren, wurden einige CRB und CT-Probekörper mit Rasierklingen innerhalb der Schweißnaht selbst gekerbt.

Ziel der Arbeit war es mit den oben genannten Methoden moderne PE 100 und PE 100-RC Materialien in Abhängigkeit der Variation verschiedener Schweißparameter zu untersuchen. Dazu wurden normgerechte Schweißungen gemäß der DVS 2207-1 und auch Proben mit variierender Durchwärmungszeit, bzw. unterschiedlichem Druckprofil während dem Schweißvorgang hergestellt.

2 Stumpfschweißen

Es gibt eine Vielzahl von Normen und Regulieren für das Schweißen von PE-Rohren, die für die jeweiligen Einsatzbedingungen optimiert sind. Allerdings weisen die meisten Standards sehr ähnliche Prozeduren bzw. Abläufe auf. Als erster Schritt werden die zwei Stirnflächen der zu verschweißenden Rohre plan-gehobelt und von Schmutz befreit. Anschließend werden die Enden auf einen Heizspiegel gepresst, bis sich ein Anfangswulst ausbildet. Danach wird das Material weiter aufgeheizt und zum Schmelzen gebracht. Abschließend wird der Heizspiegel entfernt und die beiden Rohrenden aufeinander gepresst und zum Abkühlen fixiert.

Die Schweißnähte in dieser Arbeit wurden gemäß dem deutschen Standard DVS 2207-1, bzw. der ISO 21307 durchgeführt. Der Prozess dieser Schweißung ist in Bild 1 dargestellt. Zusätzlich zur normgerechten Schweißung, wurde die Durchwärmungszeit variiert (kürzer und länger als in der Norm vorgeschlagen) und es wurde weiters zum vorgeschlagenen Druckprofil („single-pressure“ Verfahren) auch das für Großrohre entwickelte „dual-pressure“ Verfahren verwendet.

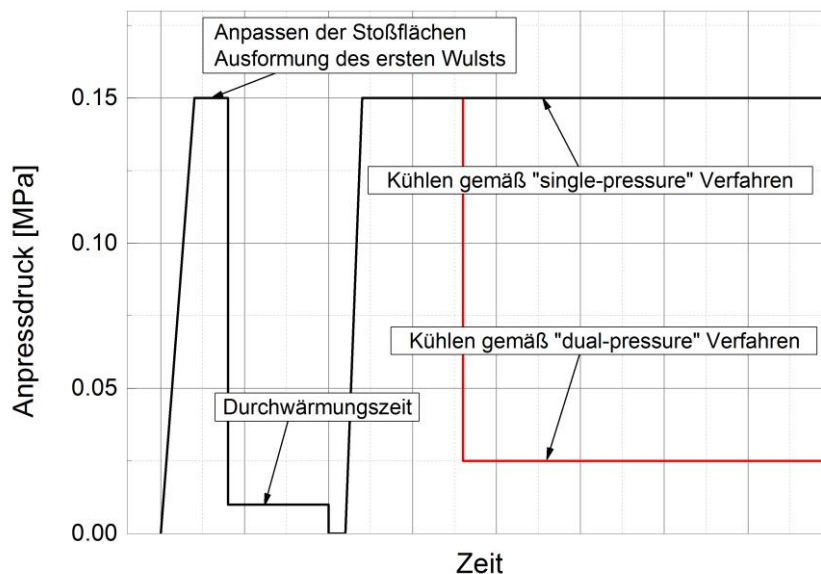


Bild 1: Schematische Darstellung des Schweißprozesses gemäß DVS 2207-1 bzw. ISO 21307; In Anlehnung an [13]

3 Experimentell

Für alle Experimente wurden kommerziell erhältliche PE-HD Materialien für die Anwendung in Druckrohren verwendet. Die Materialien erfüllen alle Anforderungen für die Klassifizierung MRS 10 („minimum required strength“ von 10 MPa bei 20°C über 50 Jahre hinweg).

3.1 Herstellung der Schweißnähte

Die Schweißnähte wurden mit Rohren von 160 mm Durchmesser und einer Wandstärke von 14.6 mm durchgeführt. Zusätzlich wurde eine Großrohrschweißnaht (DN 2000, Wandstärke 90 mm) für die CT-Versuche produziert. Da es für diese Rohrdimension noch keine gültigen Normen gibt, wurden die Parameter der ISO 21307 auf diese Geometrie linear extrapoliert. Ein genauer Plan der durchgeführten Schweißungen ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Parametervariation für die Herstellung der Schweißnähte

Material	Druckprofil (/)	Durchwärmungszeit (s)
DN 160		
PE 100	Single	120
PE 100	Single	190
PE 100	Dual	120
PE 100	Dual	190
PE 100	Single	146
PE 100 RC	Single	120
PE 100 RC	Single	190
PE 100 RC	Dual	120
PE 100 RC	Dual	190
PE 100 RC	Single	146
DN 2000		
PE 100	Dual	900

3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie wurde verwendet um Unterschiede im Kristallinitätsgrad in Abhängigkeit zur Position der Fügeebene im Material zu untersuchen. Dazu wurden Proben mit ca. 5 mg aus den Schweißnähten an verschiedenen Positionen entnommen. Die Positionen unterscheiden sich sowohl im Abstand zur Fügeebene, als auch in Bezug auf die Rohrwand (Mitte, Innen- und Außenseite) selbst. Resultate für eine normgerechte Schweißung sind in Bild 2 dargestellt.

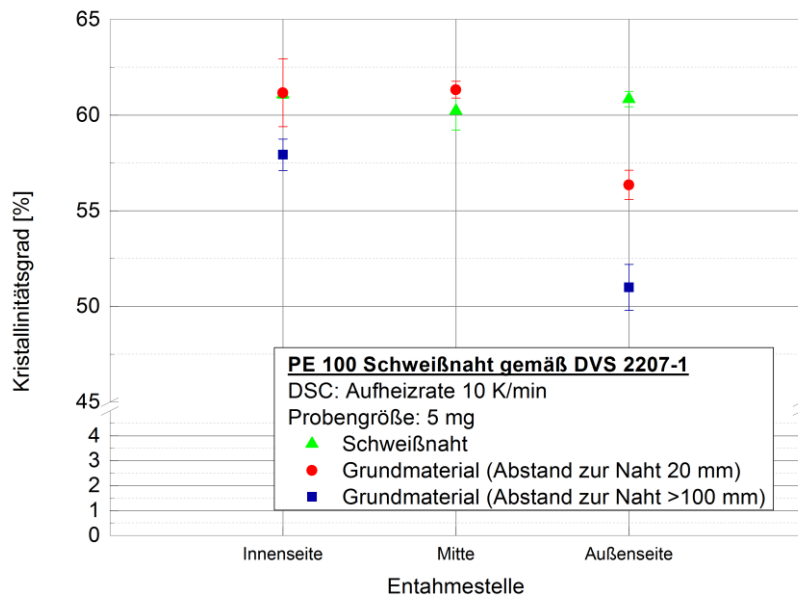


Bild 2: Kristallinitätsgrad einer normgerechten Schweißung in Abhängigkeit zur Entnahmestelle im Rohr; In Anlehnung an [13]

Es kann gesehen werden, dass durch den Schweißprozess der Kristallinitätsgrad des Materials beeinflusst wird. Durch den langsameren Abkühlprozess nach dem Schweißvorgang werden höhere Kristallinitätsgrade im Material erreicht, als an der während des Extrusionsprozesses schnell abgekühlten Außenseite des Rohrmaterials selbst. Der Unterschied im Kristallinitätsgrad könnte auch ein Hinweis auf unterschiedliche mechanische Eigenschaften zwischen Rohr und Schweißnaht sein. Ähnliche Ergebnisse, v.A. in Bezug auf den Elastizitätsmodul von Schweißnähten wurden auch von weiteren Autoren gefunden [14].

3.3 Kerbschlagversuche nach Charpy

Um Unterschiede der Schweißnähte in Bezug auf Kurzzzeiteigenschaften zu finden wurden Kerbschlagversuche in Anlehnung an die ISO 179 durchgeführt. Es wurden Proben (10x10x50 mm) in axialer Richtung aus den Rohren entnommen und zusätzliche mittels Rasierklingen gekerbt. Die Versuche wurden bei 23°C und mittels 2 Joule Hammer durchgeführt. Für die Auswertung wurden die Bruchflächen im Anschluss mittels Mikroskop vermessen. Die Resultate zu den Kerbschlagversuchen sind, normiert auf die Schlagarbeit der nicht geschweißten Probe, in Bild 3 dargestellt.

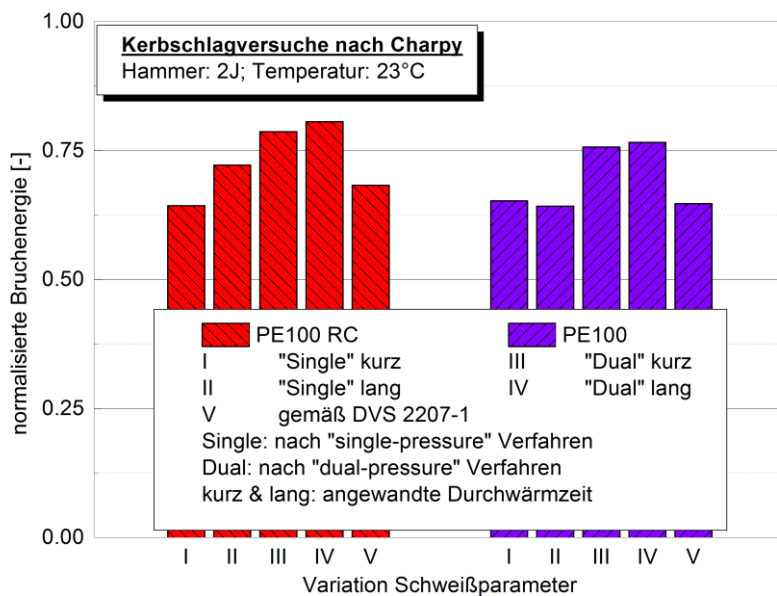


Bild 3: Auf das unbeeinflusste Rohrmaterial normierte Schlagarbeit der Kerbschlagversuche in Abhängigkeit von Material und Schweißparameter; In Anlehnung an [13]

Es kann gesehen werden, dass durch den Einsatz des „dual-pressure“ Verfahrens die Kerbschlagarbeit leicht erhöht wurde. Dieses Resultat könnte auf eine leichte Steigerung des Widerstandes gegen rasche Rissausbreitung durch die Verwendung dieses Verfahrens hinweisen. Die Verbesserung könnte durch den geringeren Druck während der Abkühlphase erklärt werden. Aufgrund des geringeren Drucks könnte es sein, dass die Moleküle in der Fugeebene leichter relaxieren und dadurch eine weniger stark ausgeprägte, das Risswachstum bevorzugende Orientierungsrichtung, im Vergleich zur normgerechten Schweißung vorhanden ist [13].

3.4 Ermüdungsversuche mittels CRB und CT Prüfkörper

Zur Abschätzung des Widerstands gegen langsames Risswachstum wurden zyklische Ermüdungsversuche an CRB und CT Prüfkörpern durchgeführt. Wie bereits angedeutet, dürfte aufgrund des Risspfades in der realen Anwendung im Normalfall der Widerstand des Grundmaterials ausschlaggebend sein. Um den Einfluss von Fehlstellen in der Schweißnaht selbst zu untersuchen, wurde jedoch auch versucht den Risswiderstand in der Fugeebene selbst zu analysieren. Dazu wurden aus den Rohren mit dem Durchmesser DN 160 mm CRB Prüfkörper mit und ohne Schweißnaht und aus dem Großrohr mit dem Durchmesser DN 2000 mm CT-Prüfkörper mit und ohne Schweißnaht entnommen. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur, einem Belastungsverhältnis von $R=0.1$ (F_{min}/F_{max}) und einer Frequenz von 10 Hz durchgeführt. Die Kerbgrüne der CRB- und CT-Prüfkörper wurden mit einer Rasierklinge (0.1 mm dick) nachgeschärft. Bei den Prüfkörpern, die eine Schweißnaht enthielten wurde speziell darauf geachtet, die Kerbe wirklich im Inneren dieser zu positionieren. Um mögliche Einflüsse durch die Schweißparameter zu verdeutlichen, wurden die extremsten Fälle („single-pressure“ und lange Durchwärmzeit und „dual-pressure“ und kurze

Durchwärmzeit) mittels CRB-Versuchen miteinander verglichen. Die Ergebnisse dazu sind in Bild 4 dargestellt. Dabei ist anzumerken, dass bei Prüfkörpern mit Schweißnaht die Risse auch tatsächlich in der Fügeebene gewachsen sind.

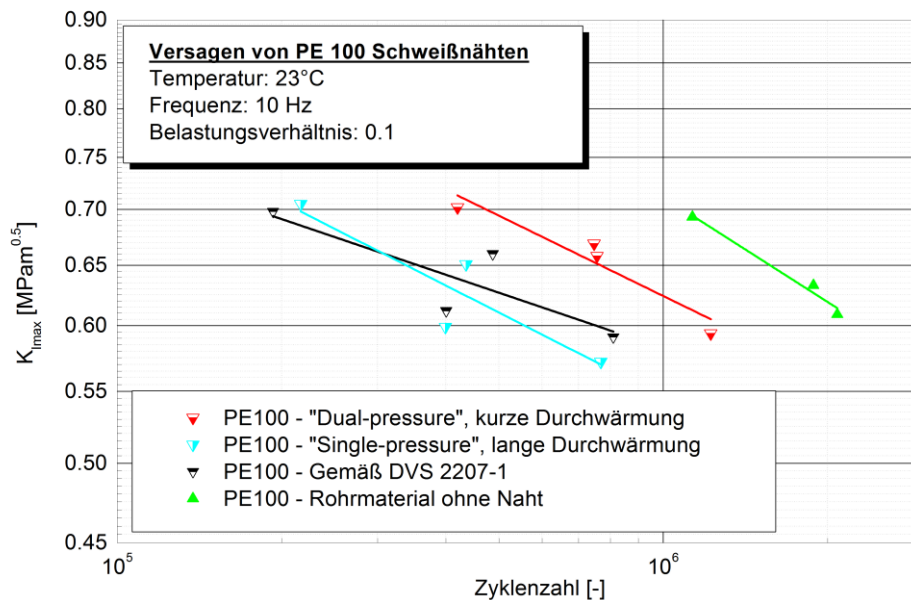


Bild 4: Ergebnisse der zyklischen Versuche mittels CRB Prüfkörper in Abhängigkeit der Schweißparameter; In Anlehnung an [13]

Die CT-Prüfkörper aus dem Großrohr wurden gemäß Bild 5 entnommen. Zusätzlich wurden die CT-Prüfkörper mit Seitenkerben versehen, um einen überwiegend ebenen Dehnungszustand zu erzwingen. Es sollte damit der Riss bei den geschweißten Proben innerhalb der Schweißzone selbst gehalten werden. Es zeigte sich jedoch, dass der Zwang den die Seitenkerben auf den Risswachstumspfad ausgeübt haben nicht ausreichend war, um den Riss tatsächlich innerhalb der Schweißnaht zu halten. Stattdessen begannen die Risse aus der Seitenkerbe und der geschweißten Zone hinaus in das Grundmaterial zu wachsen. Aufgrund der unterschiedlichen Risspfade war es nicht möglich das Versagensverhalten der geschweißten und nicht geschweißten Proben, so wie beim CRB-Versuch, direkt miteinander zu vergleichen.

4 Zusammenfassung und Diskussion

Es wurden thermische und mechanische Versuche an Proben aus PE 100 und PE 100-RC Rohrschweißnähten durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass sich durch das abermalige Schmelzen und langsame Abkühlen der Schweißnaht ein höherer Kristallinitätsgrad innerhalb der Schweißnaht als im restlichen Rohr einstellt. Diese Änderung der Morphologie kann auch eine Änderung von mechanischen Werten wie dem Elastizitätsmodul nach sich ziehen, wie bereits von Autoren gezeigt wurde [14]. Zusätzlich wurden Versuche zur Ermittlung des Wi-

derstandes gegen rasche, und gegen langsame Rissausbreitung in Abhängigkeit verschiedener Schweißparameter untersucht.

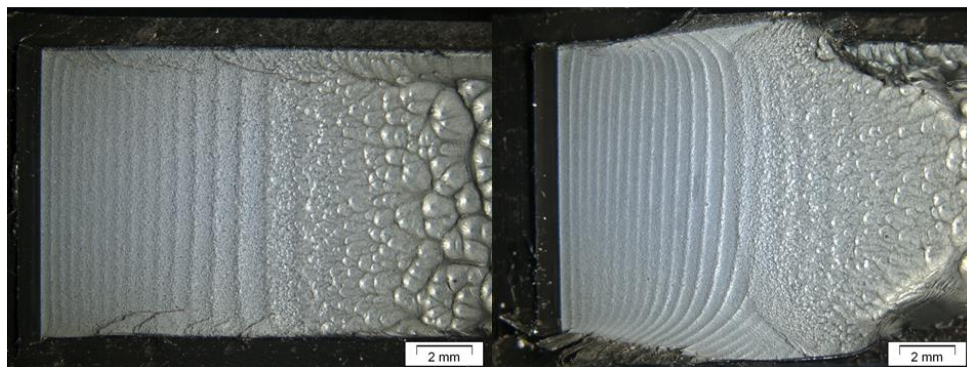
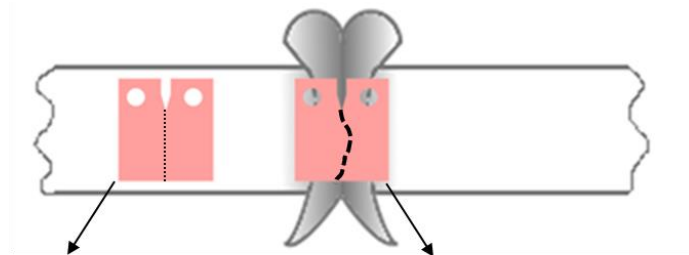


Bild 5: Entnahmestellen der CT-Prüfkörper aus der Rohrwand des geschweißten Großrohrs und daraus resultierende Bruchflächen und Risspfade

Dabei zeigte sich, dass in beiden Fällen das so genannte „dual-pressure“ Verfahren, das in erster Linie bei Großrohren Anwendung findet, positive Auswirkungen zu haben scheint. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wachsen Risse normalerweise nicht in, oder durch die Schweißnaht, sondern ausgehend von den künstlich erzeugten Kerben der Schweißwülste durch das Grundmaterial selbst. Um den Einfluss eines Risses der tatsächlich innerhalb der Schweißnaht initiiert und wächst abzuschätzen, wurden mittels CRB-Versuch Kerben direkt in die Schweißzone eingebracht. Aufgrund der hohen lokalen Behinderung wuchsen die Risse in diesem Fall innerhalb des geschweißten Materials. Dabei zeigte sich, dass dieses Material, aufgrund eventueller morphologischer Orientierung die durch den Schweißprozess hervorgerufen werden [13, 15], einen geringeren Widerstand gegen langsames Risswachstum zu haben scheinen, als das Grundmaterial selbst. Bei Versuchen mittels CT-Prüfkörpern zeigte sich, dass die Risse trotz Seitenkerben aus der Schweißzone hinaus in das Grundmaterial wachsen. In diesem Fall dürfte die lokale Behinderung nicht hoch genug sein, um dies zu verhindern. Aufgrund der stark unterschiedlichen Risspfade, können diese Versuche jedoch nicht eindeutig quantifiziert werden. Es scheinen bei dem Risswachstum innerhalb von Schweißnähten zwei Versagensmechanismen direkt zu konkurrieren. Einerseits der reduzierte Widerstand gegen langsames Rissausbreitung innerhalb der Schweißnaht selbst wodurch der Riss innerhalb dieser wachsen sollte und andererseits der Zwang den die verschiedenen mechanischen Eigenschaften auf den Risspfad ausüben wodurch der Riss aus der Schweißnaht hinaus und anschließend im Grundmaterial selbst wachsen würde. Welches der beiden Phänomene im realen Fall gewichtiger ist und ob schlussendlich der Widerstand des Grund-

materials, oder der der Schweißnaht für Defekte innerhalb der Schweißnaht ausschlaggebend für die Lebensdauer ist wäre noch weiter zu überprüfen. Dafür könnten Bauteilversuche mit integrierten Fehlstellen innerhalb der Schweißnaht herangezogen werden.

5 Literatur

- [1] Brömstrup H (ed.). 50 Jahre Rohrsysteme aus Polyethylen für Gas, Wasser und Abwasser. Essen: Vulkan-Verl; 2006.
- [2] Richard K, Gaube E, Diedrich G. Trinkwasserrohre aus Niederdruckpolyäthylen. *Kunststoffe*;1959(49(10)):516–25.
- [3] Lang RW, Stern A, Dörner GF. Applicability and limitations of current lifetime prediction models for thermoplastics pipes under internal pressure. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 1997(247):131–45.
- [4] Hessel J. 100 Jahre Nutzungsdauer von Rohren aus Polyethylen. *3R International* 2007(46):242–6.
- [5] Frank A, Pinter G, Lang RW. Fracture MEchanics Lifetime Prediction of PE 80 and PE 100 Pipes under Complex Loading Conditions. In *Proceedings Plastics Pipes XV Vancouver (Cdn) 2010*.
- [6] Parsons M, Stepanov EV, Hiltner A, Baer E. Correlation of fatigue and creep slow crack growth in a medium density polyethylene pipe material. *Journal of Materials Science* 2000;35(11):2659–74.
- [7] Frank A, Pinter G. Evaluation of the applicability of the cracked round bar test as standardized PE-pipe ranking tool. *Polymer Testing* 2014;33:161–71.
- [8] van der Stok E, Scholten F. STRAIN HARDENING TESTS ON PE PIPE MATERIALS. In *Proceedings Plastics Pipes XVI*;2012.
- [9] Nezbedová E, Hutař P, Knésl Z, Sadilek J. Accelerated test for PE 100 and PE 100 RC pipes grades. In: Radusch H, editor. *Polymeric Materials: Polymer physics, polymer chemistry, polymer engineering and Special Symposium Polymers in Energy Engineering*; September 15 - 17, 2010, Halle (Saale). Halle (Saale): Martin-Luther-Univ; 2010, p. 1–6.
- [10] Fleissner M. Experience with a full notch creep test in determining the stress crack performance of polyethylenes. *Polymer Engineering and Science* 1998(38):330–40.
- [11] Frank T. Schweißen von Rohren mit großem Durchmesser. *Joining Plastics* 2008(4):272–84.
- [12] Hessel J. Langzeitverhalten von Schweißverbindungen an Großrohren aus Polyethylen. *3R International* 2011(4-5):314–7.
- [13] Arbeiter FJ, Frank A, Pinter G. Impact of Single and Dual Pressure Butt-Welding Procedures on the Reliability of Pe 100 Pipe Welds. In: Brown HL, Jones DH, editors. *EUROTEC® 2013: Proceedings of the 2nd European Technical Conference & Exhibition*; 2013, p. 466–471.
- [14] Hutař P, Ševčík M, Lach R, Knésl Z, Náhlík L, Grellman W. A Description of Local Material Properties Close to a Butt Weld. *KEM* 2013;586:146–9.
- [15] Potente H. *Fügen von Kunststoffen: Grundlagen, Verfahren, Anwendung ; mit 31 Tabellen*. München, Wien: Hanser; 2004.

Failure of Hard Foams under Multiaxial Loading

V.A. Kolupaev¹, W. Becker², H. Massow²;

¹ Fraunhofer Institute for Structural Durability and System Reliability LBF,
Schlossgartenstraße 6, D-64389 Darmstadt (Germany)

² Technische Universität Darmstadt, Institute of Structural Mechanics,
Franziska-Braun-Straße 7, D-64287 Darmstadt (Germany)

1 Introduction

Hard foams are often used in aircraft and submarine structures as construction parts. For identification of the effective material properties of the hard foams a number of experimental results is necessary [1]. Several experimental set-ups for hard polymeric foams are summarized in this work. Standardized tests [2] are adapted and extended. The optimal form of the specimens and the stress rates for multi-axial loading are discussed.

2 Tests under Multiaxial Loading

The problem with the test setting in multi-axial loads is, that the equivalent stress (criterion and its parameters) from which these settings are taken, can only be determined from the experiments. For the reason of pragmatism mostly the von Mises hypothesis is used in experimental settings, although this hypothesis describes no differences in tension / pressure behavior. The loading velocity is set to

$$\dot{\sigma}_{\text{eq}} = 2 \text{ MPa/min.}$$

The testing machine ZWICK 1382 is used for the tension and compression tests with a tubular specimen. The machine is equipped with a torsion drive and in addition to torsion allows realizing also the superimposed loadings like tension-torsion and compression-torsion. However these tests are not sufficient for a reliable material description.

Hydrostatic compression tests provide some key information for the material modelling. Therefore specimens have been placed into a pressure chamber, where distilled water is used as a pressure medium. The test results lead directly to the model parameters, which simplifies the fitting procedure significantly. Three types of material behaviour under pressure are to be distinguished: initial diffusion of the pressure medium without destroying cell walls, destruction of the cells, and hydrostatic collapse of the overall structure. For the observation of the hydrostatic collapse the specimen has been welded in a protective layer under vacuum.

Internal and external pressure tests are realized with a thick-walled tubular specimen (Figs.1, 2). The ends of the tubes are glued to the flexible cap. We distinguish the experiments with

and without a protective layer. These tests have the property, that the third deviatoric invariant of stress is equal to zero

$$I_3' = 0$$



Fig. 1: Internal pressure test on the foam specimens made of ROHACELL®110 IG without protective layer inside the specimen with $\varnothing_{\text{outer}}$ 58 mm, $\varnothing_{\text{internal}}$ 40 mm and length 200 mm.

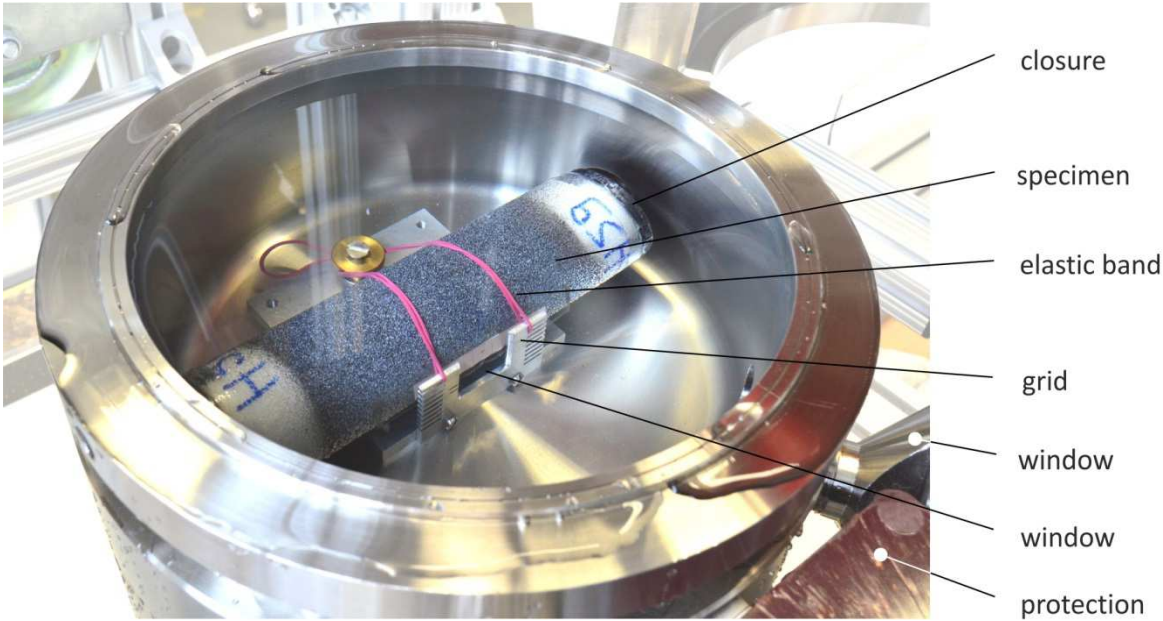


Fig. 2: Opened pressure chamber: external pressure test on tubular specimen H59 with $\varnothing_{\text{outer}}$ 58 mm, $\varnothing_{\text{internal}}$ 40 mm and length 200 mm made of ROHACELL®110 IG without protective membrane [3].

For balanced biaxial compression an enlacement test is suggested (Fig. 3). The specimen for the enlacement test is a flat cylinder. This test is easily realized with a conventional tension testing machine. In the area of the enlacing loop overlap two pre-bent sheets are inserted to support the constructively weakened area of the loop and ensure a better distribution of the load. The sheets and the circumferential surface of the specimen are pre-treated with a lubricant in order to reduce friction.

The load scheme for a balanced biaxial tension test is implemented in a conventional tension testing machine [3, 4]. A simple device demands a special form of the specimen (Fig. 4). A

waisted specimen with eight spots for the force application has been designed so that the failure occurs in the central region. To achieve this effect a C^2 -continuously differentiable transition of the specimen thickness from the central region to the spots is essential.

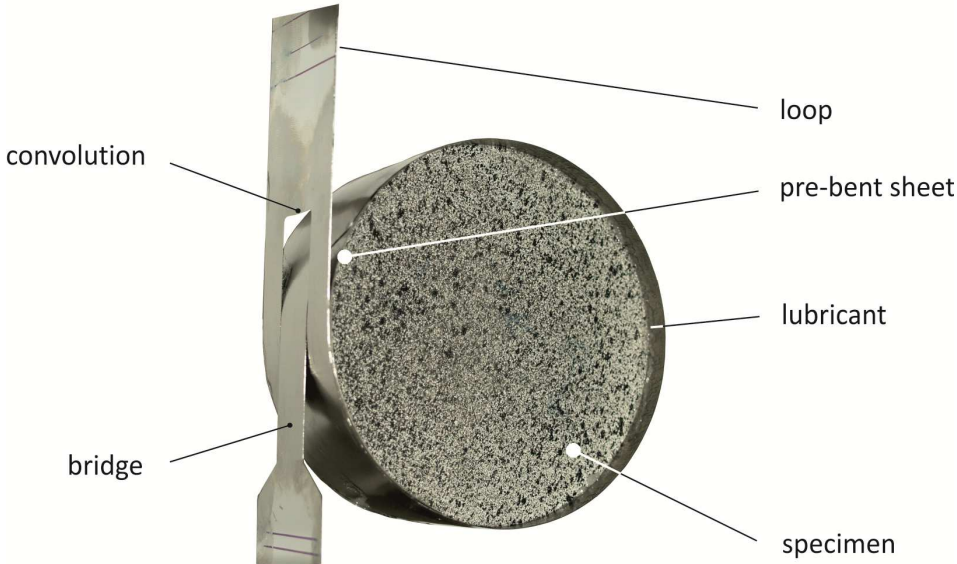


Fig. 3: Enlacement test: 2D-compression test of a foam disc with diameter $\varnothing 120$ mm and thickness 32 mm [4].

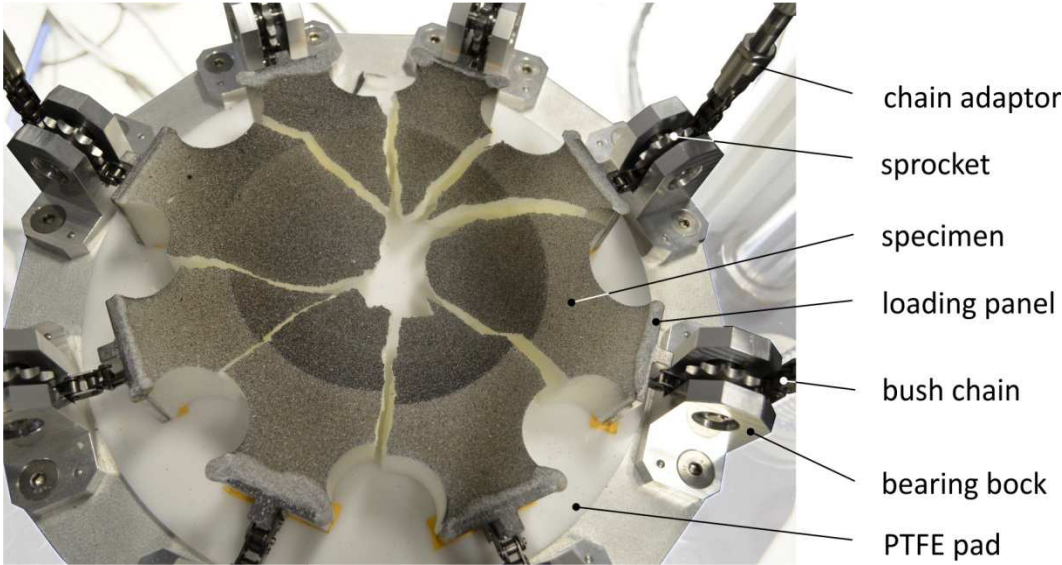


Fig. 4: Balanced 2D-tension test: specimen in form of octopus from ROHACELL[®]110 IG, max thickness 50 mm, outer diameter $\varnothing 260$ mm, thickness in the middle 7.6 mm, loading 2 mm/min.

The hydrostatic tension test is particularly difficult to perform. For this loading only rare and contradictory suggestions are available. The reasons are the difficulties with the force application, the measurement of displacements, and the shape of the specimen [5].

A diffusion-induced hydrostatic tension test can be realized in an autoclave. A specimen (sphere with $\varnothing 63$ mm) is coated with a glue powder before the experiment starts and is placed in the autoclave. A gas (e.g. nitrogen) is used as a medium. The pressure is increased

by an electronically controlled valve for a long time and then kept constant, so that the gas diffuses through the glue powder into the material. The pressure level can be estimated from the uniaxial tension test with the normal stress hypothesis.

The pressure increase has to be adjusted so that the specimen does not collapse. By the temperature increase, the outer cells of the specimen are sealed by the glue. The temperature should rise slowly by $p=\text{const.}$ to avoid the collapse of the specimen. After cooling the specimen to room temperature by $p=\text{const.}$ the pressure in the autoclave is reduced abruptly to atmospheric one. A 3D-tension stress arises in the specimen. By reducing the pressure p in which the specimens still failed, the minimum pressure can be determined iteratively. This scheme is under construction.

3 Summary

The proposed tests provide reliable results and may improve the material modelling. They can be used to test many different types of materials like ceramics, aerated concrete, sintered materials, granular materials etc.

The described tests were taken on polymethacrylimide (PMI) hard foams ROHACELL®71IG and 110IG. Their results are used in the modelling of the limit surface and the elastic properties [1, 6].

4 Acknowledge

The authors thank Prof. Dr. rer. nat. habil. Wolfgang Grellmann, Institut für Polymerwerkstoffe e.V., Merseburg for his support.

References

- [1] Altenbach, H., Bolchoun, A., Kolupaev, V.A.: Phenomenological yield and failure criteria. In: Altenbach H., Öchsner A. (eds) *Plasticity of Pressure-Sensitive Materials*, Heidelberg, ASM (2014), 49–152
- [2] DIN-Taschenbuch 235: Schaumstoffe - Prüfung, Anforderung, Anwendung: Normen. Beuth Verlag GmbH, Berlin, Wien, Zürich (1998)
- [3] Kolupaev, V.A, Becker, W., Massow, H., Dierkes, D.: Design of test specimens from hard foams for the investigation of biaxial tensile strength, *Forschung im Ingenieurwesen*, in press (2014), 27 p.
- [4] Kolupaev, V.A., Bolchoun, A., Altenbach, H.: Strength hypotheses for hard polymeric foams, Ed. H.-J. Radusch, L. Fiedler, 14. International Scientific Conference on Polymeric Materials P.2010, Halle (Saale), 15. - 17. September 2010, 27 p
- [5] Kolupaev, V.A., Bolchoun, A., Altenbach, H.: Strength hypothesis applied to hard foams, *Applied Mechanics and Materials*, 70 (2011), 99-104
- [6] Fahlbusch, N.-C., Becker, W., Kolupaev, V.A.: Non-linear material behaviour and failure of closed-cell polymer foams, 14th Pan-American Congress of Applied Mechanics - PACAM XIV, March 24-28, 2014, Santiago, Chile (2014), 5 p.

Modellierung des Verformungs- und Versagensverhaltens von Polymerhartschäumen mit Hilfe von RVE-Modellen der Zellstruktur

R. Schlimper¹, I. Vecchio², K. Schladitz², R. Schäuble¹;

¹ Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM, Halle (Deutschland), ² Fraunhofer-Institut für Techno- und Wirtschaftsmathematik ITWM, Kaiserslautern (Deutschland)

1 Einleitung

Polymerhartschäume werden zunehmend als Kernmaterial in hochbelasteten Sandwichstrukturen, z.B. im Luftfahrzeugbau eingesetzt [1]. Aufgrund ihrer zellularen Struktur weisen sie ein komplexes mechanisches Verhalten auf. Während das Spannungs-Dehnungs-Diagramm unter statischer Druckbelastung ein ausgeprägtes Spannungsplateau einhergehend mit dem sukzessiven Versagen einzelner Zellebenen aufweist, versagen die Schäume unter Zuglast vergleichsweise spröde. Die ersten mikromechanischen Einheitszell-Modelle zur Beschreibung und Vorhersage dieses Verhaltens stammen bereits aus den 1950/60er Jahren, u.a. [2][3]. Im Laufe der Zeit kam eine Vielzahl von Modellen hinzu, die sich hinsichtlich Geometrie und Komplexität der betrachteten Einheitszelle stets weiter entwickelten. Weithin bekannt sind die Arbeiten von Gibson und Ashby zur sog. kubischen Einheitszelle [4]. Eine weitere, häufig betrachtete, Einheitszellgeometrie ist die des Tetrakaidekaeders oder Oktaederstumpfes, u.a. [5][6]. Neben diesen zumeist analytischen Einheitszellmodellen wurden mit dem Fortschritt der Rechentechnik auch Mehrzellenmodelle, die ein sog. repräsentatives Volumenelement (RVE) der Schaumstruktur darstellen und sich auf Grund der komplexeren Geometrie nur noch numerisch lösen lassen, betrachtet. Eine Variante zur Erstellung von Modellen mit unregelmäßiger Zellstruktur, wie sie in etwa auch reale Schäume aufweisen, stellt das stochastische Voronoi-Mosaik dar [7][8].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Modellierung des Verformungs- und Versagensverhaltens eines Polymethacrylimid-Hartschaums (PMI) mittels FE-Analyse eines entsprechenden Mehrzellenmodells. Dazu wird die Zellstruktur mit Hilfe eines stochastischen Laguerre-Mosaiks abgebildet. Dieses erlaubt, im Unterschied zum Voronoi-Mosaik, die gezielte Anpassung der Zellgrößenverteilung [9] an die des realen Schaums. Letztere muss dafür zuvor gemessen werden. Röntgen-Computertomografie (CT) und Analyse der resultierenden 3d-Bilddaten der realen Schaumstruktur sind dafür am besten geeignet [10].

2 Material und Methoden

2.1 PMI-Hartschaum

PMI-Hartschäume besitzen im Vergleich zu anderen Hartschäumen sehr gute mechanische Eigenschaften und zeichnen sich durch eine hohe Wärmeform- und Lösungsmittelbeständigkeit aus [11]. Sie werden deshalb als Kernmaterial in hochbelasteten Strukturen eingesetzt [12]. Die nahezu 100-prozentig geschlossene Zellstruktur besteht aus polyederförmigen Zel-

len mit ebenen Zellwänden und geringer Materialkonzentration in den Kanten, bzw. Stegen der Zellen. Die Untersuchungen wurden an dem Schaumtyp ROHACELL® 71 RIST der Fa. Evonik Industries AG durchgeführt. Einen Überblick über die mechanischen Eigenschaften des Schaums gibt Tabelle 2.

2.2 Geometriemodell der Zellstruktur

Stochastische Geometriemodelle können die mikroskopische Heterogenität komplexer Materialstrukturen abbilden. Für zelluläre Strukturen bieten sich zufällige Mosaiken an. Laguerre-Mosaiken - eine gewichtete Verallgemeinerung der bekannten Voronoi-Mosaiken - sind besonders geeignet, wenn die Zellwände nahezu eben und die Zellen konvex sind. Die untersuchten PMI-Hartschäume haben eine sehr regelmäßige Zellstruktur. Deshalb sind vor allem von dichten Kugelpackungen erzeugte Laguerre-Mosaiken von Interesse, da ihre Zellen die erzeugende Kugel vollständig enthalten und sie somit ausreichend regulär sind. Darüber hinaus lässt sich bei diesen Modellen die Verteilung der Zellgrößen wirkungsvoll über die Verteilung der Kugelvolumen steuern. Wählt man gamma- oder lognormalverteilte Kugelvolumina, dann wird die generierte Zellstruktur von 2 Parametern: 1) Dichte der Kugelpackung und 2) Variationskoeffizient der Kugelgrößenverteilung determiniert. Diese Modellparameter können jedoch nicht direkt aus in 3d-Bildaten gemessenen Kenngrößen der realen Struktur abgeleitet werden, vielmehr wird ein aus Mittelwert und Varianz der Zellvolumina, Oberflächeninhalte, mittleren Breiten und Nachbarzellzahlen gebildetes Abstandsmaß betrachtet. Die Modellanpassung besteht nun darin, die Modellparameter zu finden, die diesen Abstand zur realen Struktur minimieren [13]. Mithilfe dieser Modellparameter können dann nahezu beliebig große und beliebig viele Realisierungen der zufälligen Zellstruktur generiert werden. Zellwand- und Stegdickenverteilungen werden anschließend in einem zweiten Modellierungsschritt ergänzt. Der Einfluss weiterer Kenngrößen (z.B. Flächen- und Kantenwinkel) auf das Ergebnis der Modellanpassung ist vergleichsweise gering [16].

2.3 FE-Analyse

Mit Hilfe der Finiten Elemente Methode (FEM) lassen sich sowohl die Materialkonstanten im linear elastischen Bereich bei kleinen Verformungen als auch das für Polymerhartschäume typische nichtlineare Verhalten unter statischen Lasten berechnen und beispielsweise die entsprechenden Festigkeiten bei gegebener Zellstruktur vorhersagen. Dazu werden die Flächen und Kanten des geometrischen Zellstrukturmodells mit finiten Schalen- und Balkenelementen vernetzt, welche das mechanische Verhalten der Zellwände und Stege adäquat abbilden. Über die entsprechenden Elementdicken wird das Modell an die gewünschte relative Schaumdichte R (entspricht dem Volumenanteil des festen Materials im Schaum) angepasst. Dabei wird angenommen, dass sowohl die Zellwanddicke t_w als auch die Dicke der zylinderförmigen Stege t_s im gesamten Modell konstant sind:

$$R = \frac{\sum V_W + \sum V_S}{V_{RVE}} = \frac{t_w \sum A_W + 0,25 \cdot \pi t_S^2 \sum L_S}{V_{RVE}}$$

Darin sind V_W und V_S die Volumina der Zellwände und Stege, sowie V_{RVE} das Volumen des RVE-Modells. Aus den Dichten des Schaums (75 kg/m^3) und des PMI-Bulkmaterials (1200 kg/m^3) ergibt sich die relative Dichte für den PMI-Hartschaum ROHACELL® 71 RIST zu $R=0,0625$. Der Stegmaterialanteil ϕ gibt die Materialverteilung zwischen Stegen und Zellwänden an:

$$\phi = \frac{\sum V_S}{\sum V_S + V_W}$$

Das Verhalten des Basispolymers wird in Form eines bilinearen, elastisch-plastischen Materialgesetzes berücksichtigt. Die dafür notwendigen Materialkennwerte wurden teils aus der Literatur entnommen und teils selbst gemessen: E-Modul $E_S=6480 \text{ MPa}$ und Querkontraktionszahl $\nu_S=0,3$ nach [14]; Tangentenmodul $E_{St}=150 \text{ MPa}$ und Fließspannung $\sigma_{Sp}=130 \text{ MPa}$ aus eigenen Messungen am PMI-Bulkmaterial.

Es wurden nichtlineare Berechnungen der Lastfälle uniaxialer Druck und Zug sowie Schub durchgeführt. Die Lasten wurden als Verschiebungen aufgebracht. Zur Vermeidung von Randeffekten wurden alle Knoten auf den Rändern des geometrisch periodischen RVE-Modells mit entsprechenden periodischen Randbedingungen versehen.

3 Ergebnisse

3.1 RVE-Modell der Zellstruktur

Für die Anpassung des stochastischen Laguerre-Mosaiks an die reale Zellstruktur des PMI-Hartschaums ROHACELL® 71 RIST wurden zunächst die o.g. Strukturparameter anhand von 3d-Bilddaten aus Röntgen-Computertomographie-Untersuchungen ermittelt (Tabelle 1). Anschließend wurden, wie oben beschrieben, die konstituierenden Parameter (Kugelpackungsdichte und Varianz der Kugelgrößenverteilung) des angepassten Laguerre-Mosaiks bestimmt. Bild 1 (links) zeigt den 3d Bilddatensatz der untersuchten PMI-Hartschaum-Probe und eine Realisierung des angepassten Laguerre-Mosaiks. Die Qualität der Modellanpassung kann durch Vergleich von Kenngrößen (z.B. Verteilung der Zellvolumina) der realen Struktur und des Modells bewertet werden, siehe Bild 1 (rechts).

Tabelle 1: Strukturparameter des PMI-Hartschaums ROHACELL® 71 RIST aus 3d-Bilddaten im Vergleich zu den Parametern des angepassten Laguerre-Mosaiks

	3d-Bilddaten		Laguerre-Mosaik	
	Mittelw.	CV	Mittelw.	CV
Zellvolumen in mm^3	0,013	0,64	0,010	0,71
Zellbreite in mm	0,315	0,20	0,317	0,21
Oberfläche einer Zelle in mm^2	0,302	0,41	0,205	0,44
Anzahl Nachbarzellen	14,090	0,26	13,700	0,31

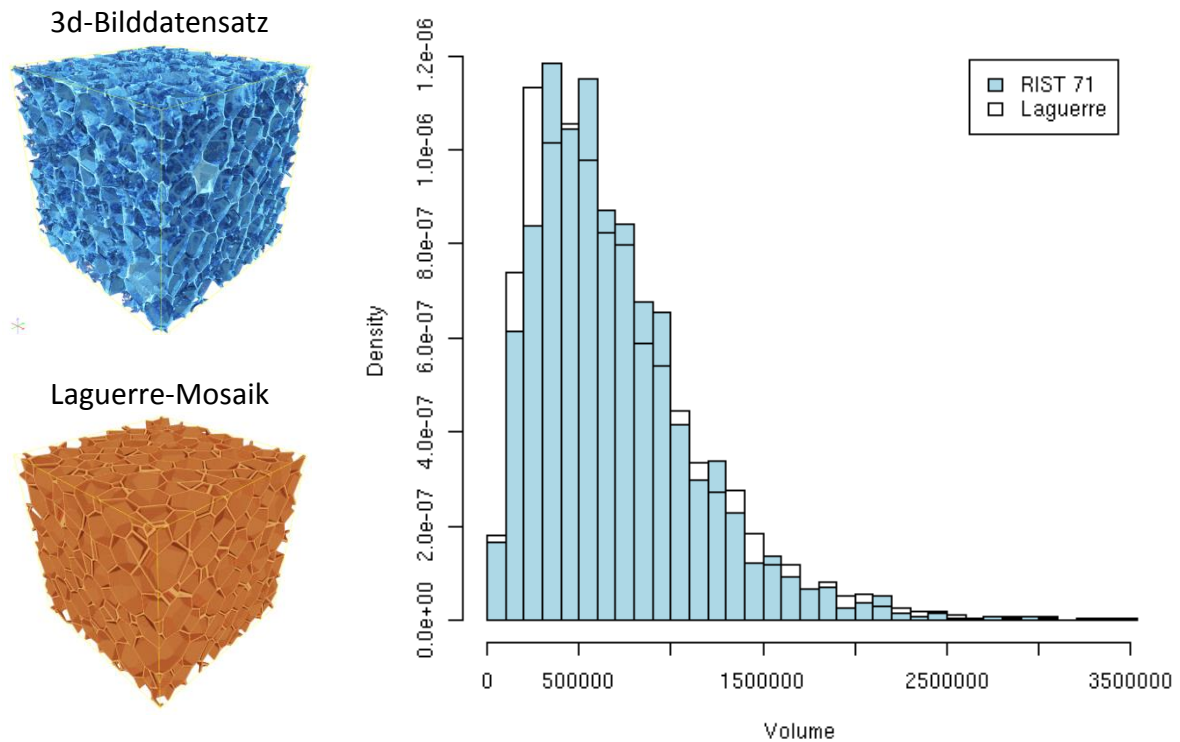


Bild 1: Visualisierungen des 3d Bilddatensatzes und des angepassten 3d-Laguerre-Mosaiks (links); Histogramm der Zellvolumina aus 3d-Bildanalyse (hellblau) und des angepassten Laguerre-Mosaiks (weiß)

3.2 Elastische Kennwerte des Schaums

Das an den PMI-Hartschaum ROHACELL® 71 RIST angepasste RVE-Modell der Zellstruktur wurde zunächst in linearen FE-Analysen mit verschiedenen generischen Lastfällen beaufschlagt, um die Komponenten der Steifigkeitsmatrix für ein allgemein anisotropes, linear elastisches Materialverhalten bestimmen zu können. Da die Modelle bei repräsentativer Größe ein annähernd isotropes Verhalten aufweisen, wurde die Steifigkeitsmatrix auf die effektiven Elastizitätsgrößen E-Modul, Schubmodul und Querkontraktionszahl reduziert. In vorangegangenen Parameterstudien wurde eine Modellgröße von 125 beinhalteten Zellen als ausreichend repräsentativ identifiziert. Die Ergebnisse aus unterschiedlichen, zufälligen Realisierungen einer Modellkonfiguration streuen dann minimal.

Durch Variation der Modellparameter a) Stegmaterialanteil ϕ und b) relative Dichte R konnte deren Einfluss auf die effektiven, linear elastischen Kennwerte des Schaums untersucht werden. Demnach fallen die berechneten Moduln mit zunehmendem Materialanteil in den Stegen zwar deutlich aber nicht gleichermaßen ab. Dementsprechend steigt die Querkontraktionszahl mit dem Stegmaterialanteil progressiv an (siehe Bild 2 links). Für den im Hersteller-Datenblatt [15] angegebenen E-Modul von 105 MPa ergibt sich ein theoretischer Stegmaterialanteil von ca. 0,32. Dieser lässt sich auf Grund der Auflösungsgrenzen kaum aus den 3d-Bilddaten der Schaumstruktur ermitteln und wird mit Hilfe des Modells abgeschätzt. Bild 2 (rechts) zeigt die für ein Modell mit einem Stegmaterialanteil $\phi=0,32$ berechneten elasti-

schen Kennwerte für eine Schwankungsbreite der Schaumdichte von $\pm 20\%$. Dabei zeigt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen den Moduln und der Schaumdichte.

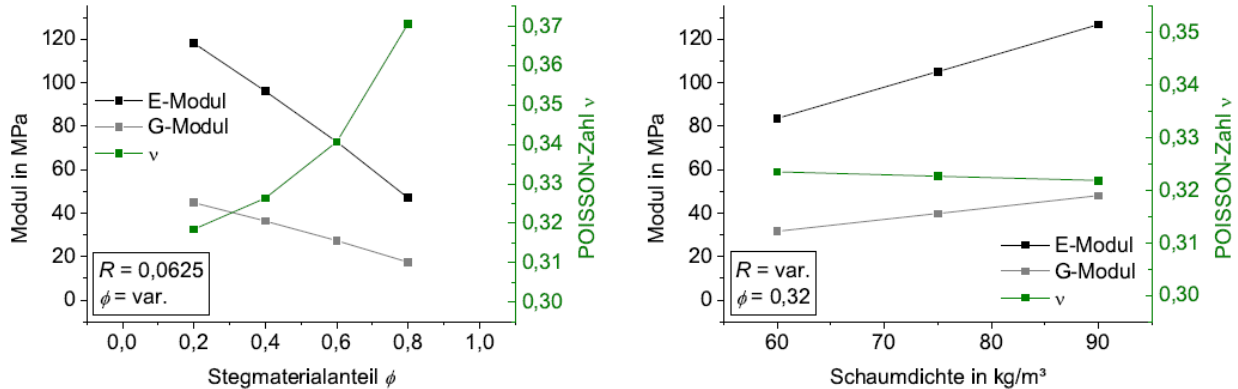


Bild 2: Mit Hilfe des angepassten Laguerre-Mosaiks berechnete Moduln und Querkontraktionszahlen für den PMI-Hartschaum ROHACELL® 71 RIST über dem Stegmaterialanteil (links) und der Schaumdichte (rechts)

3.3 Nichtlineares Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Die in nichtlinearen FE-Analysen des angepassten Modells berechneten effektiven Spannungs-Dehnungs-Kurven (durchgezogene Linien in Bild 3) geben das Verhalten des realen Schaums (gestrichelte Linien in Bild 3) zumindest qualitativ adäquat wieder. Das deutlich steifere Verhalten der im Zug- und Druckversuch ermittelten Kurven (gestrichelte Linien in Bild 3) resultiert aus den experimentellen Randbedingungen und ist demnach für das tatsächliche Materialverhalten kaum repräsentativ. Die anhand der berechneten Kurven ermittelten mechanischen Kennwerte (Tabelle 2) zeigen jedoch eine gute Übereinstimmung mit den Herstellerangaben im entsprechenden Produktdatenblatt [15]. Die Festigkeiten wurden analog zur Auswertung vergleichbarer experimenteller Zug-, Druck- und Schubversuche anhand markanter Punkte in den effektiven Spannungs-Dehnungs-Kurven ermittelt. Dafür wurde unter Zuglast eine Grenzspannung bei 0,2% plastischer Dehnung definiert (Punktmarkierungen in Bild 3). Im Druck- und Schublastfall wurde jeweils das Spannungsmaximum im berechneten Dehnungsintervall ausgewertet.

Tabelle 2: Vergleich der berechneten mechanische Eigenschaften des PMI-Hartschaums ROHACELL® 71 RIST mit den Angaben aus dem Hersteller-Datenblatt [15]

		FEM	Datenblatt
E-Modul	MPa	104	105
Schubmodul	MPa	40	42
Zugfestigkeit	MPa	2,3	2,2
Druckfestigkeit	MPa	1,8	1,7
Schubfestigkeit	MPa	1,3	1,3

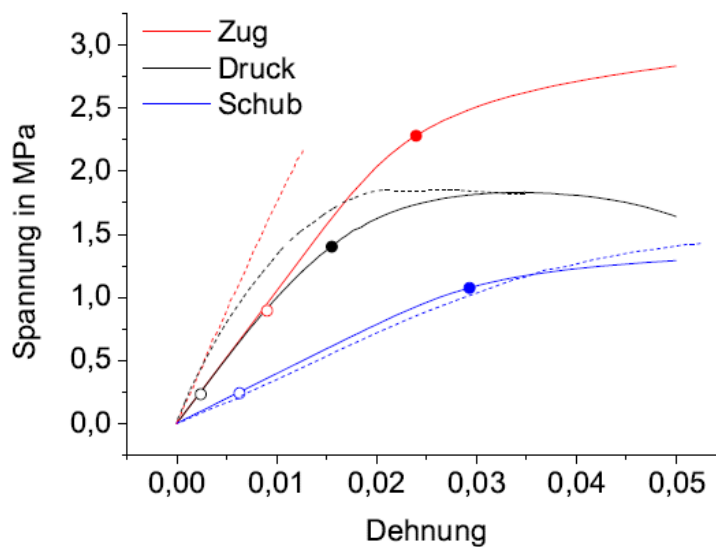


Bild 3: Berechnete Spannungs-Dehnungs-Kurven für den PMI-Hartschaum ROHACELL®71 RIST (durchgezogene Linien) mit 0,2 %-Grenzspannung (Punktmarkierung) im Vergleich zu experimentell ermittelten Kurven (gestrichelte Linien)

3.4 Verformungs- und Versagensmechanismen

Die nichtlineare FE-Analyse des RVE-Modells ermöglicht eine komponentenweise Auswertung von Dehnungen und Spannungen in Stegen und Zellwänden und damit eine detaillierte Analyse der relevanten Verformungs- und Versagensmechanismen. Anhand einer Auswertung der entsprechenden Verzerrungsenergien, wird beispielsweise deutlich, dass der anfänglich linear elastische Bereich (vgl. Bild 3) von der axialen Deformation der Zellwände dominiert wird. Per begleitender Eigenwertanalyse wurde jeweils das erste Auftreten eines Instabilitätspunktes im Spannungs-Dehnungs-Diagramm identifiziert (Kreismarkierung in Bild 3). Demnach tritt das erste Zellwandbeulen sowohl im Druck- als auch im Schublastfall bereits bei Lasten <20% der Versagenslast auf und ist somit nicht alleinig ausschlaggebend für das Versagen der Schaumstruktur. Hierfür spielt vielmehr das elastisch-plastische Verhalten des Basismaterials eine Rolle. Bild 4 zeigt einen mittigen 2d-Schnitt durch das RVE-Modell im unbelasteten Zustand (a) und unter vertikaler Drucklast, bei Erreichen der 0,2%-Grenzspannung (b) und der Maximalspannung (c). Dabei wird deutlich, dass plastisches Fließen des Basismaterials (rot markierte Zellwände) vorwiegend dort auftritt, wo Zellwände beulen und sich diese Bereiche in einer Ebene senkrecht zur Lastrichtung lokalisieren (Markierung mit gestrichelten Linien in Bild 4c). Dies ist der Ausgangspunkt für das ebene Zellversagen unter Drucklast, wie es sich auch experimentell beobachten lässt. Analog zu dem hier exemplarisch beschriebenen Drucklastfall können diese Betrachtungen auch für die anderen Lastfälle nachvollzogen werden, um zu einem umfassenderen Verständnis des Verformungs- und Versagensverhaltens von Polymerhartschäumen zu gelangen.

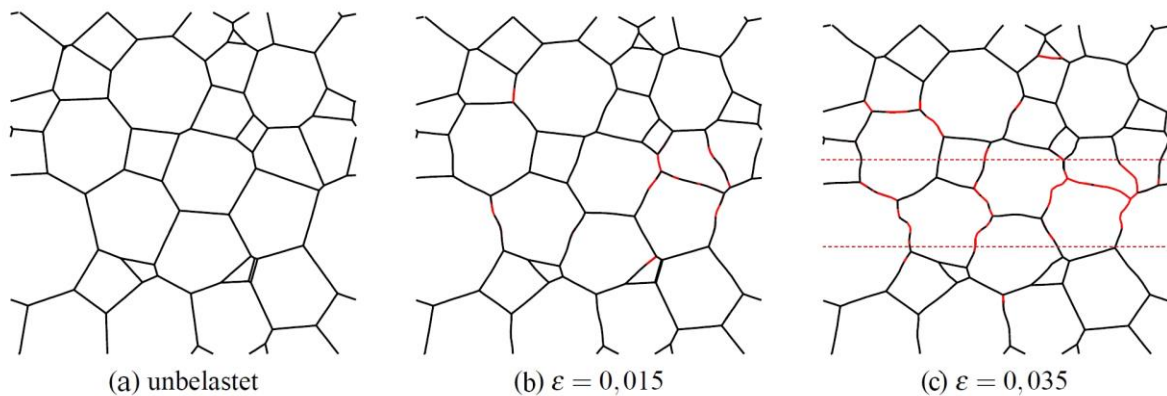


Bild 4: Mittlerer 2d-Schnitt durch das RVE-Modell der Zellstruktur unter vertikaler Drucklast bei angegebener Druckdehnung; Zellwände in denen plastisches Fließen eintritt sind rot markiert

4 Schlussfolgerung

Am Beispiel eines PMI-Hartschaums konnte die hervorragende Eignung von zufälligen Laguerre-Mosaiken zur Erstellung von an die reale Zellstruktur angepassten RVE-Modellen der Schaumstruktur demonstriert werden. Mit Hilfe von FE-Analysen der generierten RVE-Modelle konnte das Verformungs- und Versagensverhalten des geschlossenzelligen PMI-Hartschaums auf Zellstrukturebene nachvollzogen und tiefgehend aufgeklärt werden. Außerdem lassen sich mit Hilfe des Zellstrukturmodells und der Kenntnis des mechanischen Verhaltens des kompakten Basismaterials sowohl die effektiven elastischen Materialkenngrößen als auch Festigkeiten des Schaums vorhersagen und beeinflussende Faktoren, wie z.B. eine in der Praxis nicht untypische lokale Schwankung der Schaumdichte, studieren. In zukünftigen Arbeiten ließen sich auf der Basis des entwickelten Modells weitere als die hier betrachteten Einflussfaktoren untersuchen.

Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 16912 BG der Forschungsvereinigung Gesellschaft zur Förderung angewandter Informatik e.V. - GFaI wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Literaturverzeichnis

- [1] Zahlen, P.C. ; Rinker, M. ; Heim, C.: Advanced manufacturing of large, complex foam core sandwich panels. In: Ferreira, A.J.M (Hrsg.): Proceedings of 8th International Conference on Sandwich Structures. Porto, 2008, S. 606–623
- [2] Gent, A. N. ; Thomas, A. G.: The deformation of foamed elastic materials. In: Journal of Applied Polymer Science 1 (1959), S. 107–113
- [3] Ko, W.L.: Deformations of foamed elastomers. In: Journal of Cellular Plastics 1 (1965), S. 45–50

- [4] Gibson, L. J. ; Ashby, M. F.: Cellular solids - Structure and properties. Cambridge : Cambridge University Press, 1988
- [5] Dement'ev, A.G. ; Tarakanov, O.G.: Effect of cellular structure on the mechanical properties of plastic foams. In: Polymer Mechanics 6 (1970), S. 519–525
- [6] Zhu, H. X. ; Knott, J. F. ; Mills, N. J.: Analysis of the elastic properties of open-cell foams with tetrakaidecahedral cells. In: Journal of the Mechanics and Physics of Solids 45 (1997), S. 319–343
- [7] Shulmeister, V.: Modelling of the Mechanical Properties of Low-Density Foams, TU Delft, Diss., 1998
- [8] Ribeiro-Ayeh, S.: Finite Element Modeling of the Mechanics of Solid Foam Materials, School of Engineering Sciences, Kungliga Tekniska Högskolan (KTH), Diss., 2005
- [9] Lautensack, C.: Random Laguerre tessellations, Fakultät für Mathematik der Universität Karlsruhe (TH), Diss., 2007
- [10] Ohser, J. ; Schladitz, K.: 3D Images of Material Structures, Processing and Analysis. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2009
- [11] Domininghaus, H. ; Eyerer, P. (Hrsg.) ; Elsner, P. (Hrsg.) ; Hirth, T. (Hrsg.): Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen. Heidelberg : Springer Verlag, 2005
- [12] Seibert, H. F.: Applications for PMI foams in aerospace sandwich structures. In: Reinforced Plastics 50 (2006), S. 44 – 48
- [13] Lautensack, Fitting three-dimensional Laguerre tessellations to foam structures. Journal of Applied Statistics, 35 (9), S.985-995, 2008
- [14] Chen, C. P. ; Anderson, W. B. ; Lakes, R. S.: Relating the properties of the foam to the properties of the solid from which it is made. In: Cellular Polymers 13 (1994), S. 16–32
- [15] Evonik Röhm GmbH: Produktinformation ROHACELL RIST. In: <http://www.rohacell.com/product/rohacell/en/about/downloads/productinformation/Pages/default.aspx> (Juli 2011)
- [16] Vecchio, I. ; Redenbach, C. ; Schladitz, K.: Angles in Laguerre tessellation models for solid foams. In: Computational Materials Science 83 (2014), S. 171-184

Influence of processing on the flow properties of long-chain branched polypropylene blends and its reversibility

B. Duscher¹, A. Schausberger²;

¹ Institute of Materials Science and Technology, Vienna University of Technology (Austria), ² Institute of Polymer Science, Johannes Kepler University Linz (Austria)

1 Introduction

Since several years long-chain branched Polypropylene (LCB-PP) is produced [1-3] and compared to linear polypropylene (L-PP) additional fields of applications have been opened up. Long-chain branched polymers exhibit high melt strength and a so-called strain hardening behavior in the elongational flow, which are both regarded as important quantities during the foaming process as well as thermoforming or extrusion blow molding. Many of these end-use properties are, in turn, strongly affected by processing time, temperature, machining method, the number of processes and, according to extrusion, even by screw configuration. [4-7]

In this study varying rheological methods (*flow behavior in shear and elongation, flow activation energy, relaxation spectra*) are used to determine changes in the flow behavior by process modification. By *solution treatment* modification divided into the true (reversible) part and the apparent (irreversible) part and as a result any change in the molecular and entanglement structure is determined.

Regarding the *flow behavior in shear* by long-chain branching the terminal relaxation processes of long-chain branched polyolefins become slower, and additional faster relaxation of branches at high angular frequencies occurs. [8] It is also shown that the transition zone from zero-shear rate plateau to the power-law region becomes broader. [9, 10] In this study dynamic moduli are used to show thermal and/or mechanical modification of long-chain branched PP. By means of the relaxation time spectra (RTS), the cross-over frequency ω_c and cross-over modulus G_c , the influence on linear viscoelasticity is determined more explicitly. The cross-over modulus is a measure of polydispersity and the influence of processing can be estimated. As melt properties are set by relaxation effects of microscopic processes, additionally the *Relaxation time spectra* (RTS) are used as the RTS provides information of the entanglement structure. As indicated by Stadler [11], the spectra could not contain more information than provided by the input data. However, certain processes might be highlighted by means of the calculated relaxation time spectra. [12, 13]

Flow behaviour in elongation is sensitive to long-chain branching and at a certain elongation strain hardening occurs. Stange et al. [14] show that even small fraction of long-chain branched PP in a blend increase the effect of strain hardening to a high extent. It is also found that varying branching topologies affect the viscoelastic behavior in elongation differently [15-20]. It needs to be mentioned that strain hardening could be also found for melts with high molar mass components [21-23]. In case of this study this effect can be excluded.

2 Experimental

Materials For this study two commercial grades of Borealis are used: a homopolymer, long-chain branched PP (LCB-PP; industrial grain) ($M_w = 600\text{kg/mol}$; $M_w/M_n = 6.6$ with about 1 long-chain branch/ 10^4 C-atoms) and a homopolymer, linear PP (L-PP) ($M_w = 370\text{kg/mol}$; $M_w/M_n = 4.9$). Blends of these two PPs with varying wt% of LCB-PP are compounded. A blend with e.g. 75 wt% of LCB-PP is labeled as 75-PP.

Processing methods Both the neat LCB-PP and blends are processed by the same machining methods. A twin-screw extruder (Thermo Prism TSE 24 HC) and a common measuring mixer (Brabender Plasticorder, W50H) with varying but industrially established processing parameters. Foamed samples are produced in a certain foaming system [24].

Table 1: Codes for varying material treatments.

code	Processing conditions	
-IndGr	Industrial grain	
-TSEa	Co-rotating twin-screw extruder ($T_{\max}=230\text{ °C}$) with... ...conveying elements primarily	
-TSEb		...additional kneading blocks
-TSEc		...conventional set-up, conveying elements mainly
	Counter-rotating measuring mixer ($T_{\max}=210\text{ °C}$)...	
-MM1	...for 1 minute	
-MM2	...for 2 minutes	
-MM5	...for 5 minutes	
-MM10	...for 10 minutes	
-F	Foamed	
-S	Solution treatment	

Solution treatment Polypropylene granule is dissolved in xylene (CASnr. mixture of isomers; $T_b \sim 140\text{ °C}$) at the boiling temperature of xylene under reflux in argon atmosphere. After two hours the solvent is removed and the polymer is dried in an oven under vacuum and at 140 °C for at least 3 h.

Rheometry All measurements are performed on the Physica MCR501 from Anton Paar. The linear viscoelastic behavior is represented by dynamic moduli measured in a plate-plate ($d = 25\text{ mm}$) device within a frequency range from 628 to $1 \cdot 10^{-3}\text{ rad s}^{-1}$. Extensional measurements performed with the Sentmanat Extensional Rheometer (SER) tool applying strain rates $\dot{\epsilon}$ from 10 to 0.1 s^{-1} show a nonlinear behavior.

Relaxation Time Spectra The Software *Rheoplus* by Anton Paar is used. By the method "Cont. Relax. Spectrum" the relaxation time spectra (RTS) is calculated from the dynamic moduli that are determined experimentally.

Activation Energies Determining the shift factors the method of Mavridis and Shroff [25] is used. Measurements are performed at 180, 200 and 220 °C .

3 Results

The influence of long-chain branching and processing on the linear and non-linear viscoelastic properties

Linear viscoelastic properties Figure 1 gives an impression of modification created by processing. Any detectable lowering of the material functions due to a thermal and/or mechanical treatment occurs in the lower frequency range only.

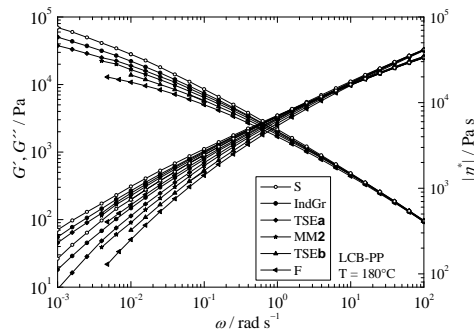


Figure 1: Dynamic moduli and complex viscosity as a function of angular frequency of differently processed LCB-PP. Material functions lower in sequence according to the efficiency of modification (non-treated, TSEa, MM2, TSEb, F).

The processing conditions are: co-rotating twin screw extruder with two different screw configurations (TSEa, TSEb), counter-rotating measuring mixer (for two minutes) or foaming. At an angular frequency of about 1 rad s^{-1} the functions start to decline in sequence according to the efficiency of modification as follows: non-treated, TSEa, MM2, TSEb, and F. In general, longer processing times and also multiple extrusion, or higher rotating velocities cause a decrease in the material functions. The foaming procedure involves multiple processing steps: After melting, compounding and CO_2 -dissolution foamed samples undergo bubble formation and the polymer melt is elongated equibiaxially. As a result, by foaming pronounced process modification occurs.

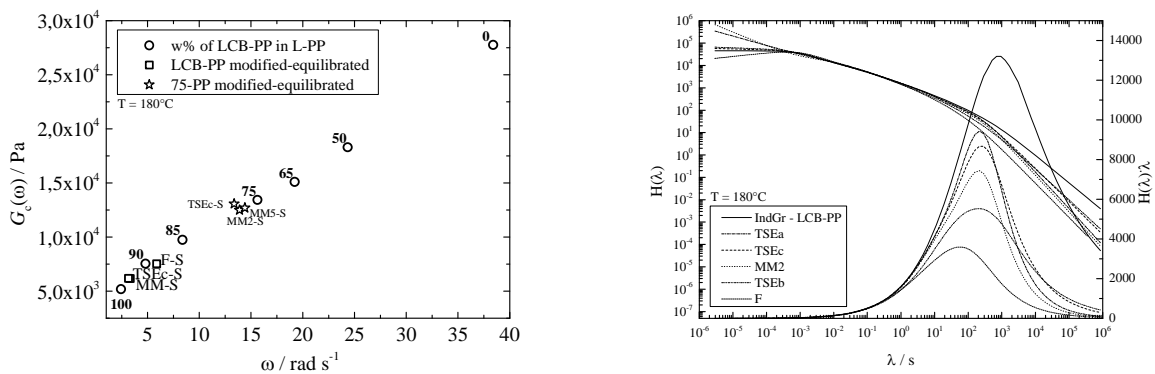


Figure 2: (a) Cross-over modulus of a series of blends of LCB-PP and L-PP (open symbol), and of LCB-PP and 75-PP modified by different processing methods. (b) Relaxation time spectra $H(\lambda)$ and weighted spectra $H(\lambda)\cdot\lambda$ calculated from dynamic moduli of process-modified blends are shown.

The cross-over modulus is shown for modified LCB-PP, modified 75-PP, and a series of blends. The dependence of cross-over modulus on cross-over frequency is in good accordance to the behavior of blends. With increasing efficiency of modification (or decreasing number of long-chain branches in case of blends) the cross-over modulus increases which is an indication of decreasing PI. As shown in Figure 2(b) the maximum of the weighted RTS

decreases and is shifted to one shorter relaxation time (with the exception of foamed samples).

By determining horizontal and vertical shift factors the mastercurves of process-modified blends and neat LCB-PP can be created. The flow activation energies (E_a and E_v) are calculated. The more intensive the operational demands are or the longer the time of treatment is, the more pronounced is the reduction of both E_a and E_v .

Non-linear viscoelastic properties In shear and extensional rheometry a similar trend can be shown. Of both, blends and neat long-chain branched polypropylene, strain hardening decreases the more effective the thermo-mechanical modification is. Additionally, the linear-viscoelastic start-up curve η_0^+ and the time-dependent elongational viscosity curve η_E^+ is lowered in sequence according to the efficiency of modification. Accordingly, longer times or additional cycles of treatment modify material functions. Processes, where mainly extensional flows occur, affect the flow behavior in elongation more intensely.

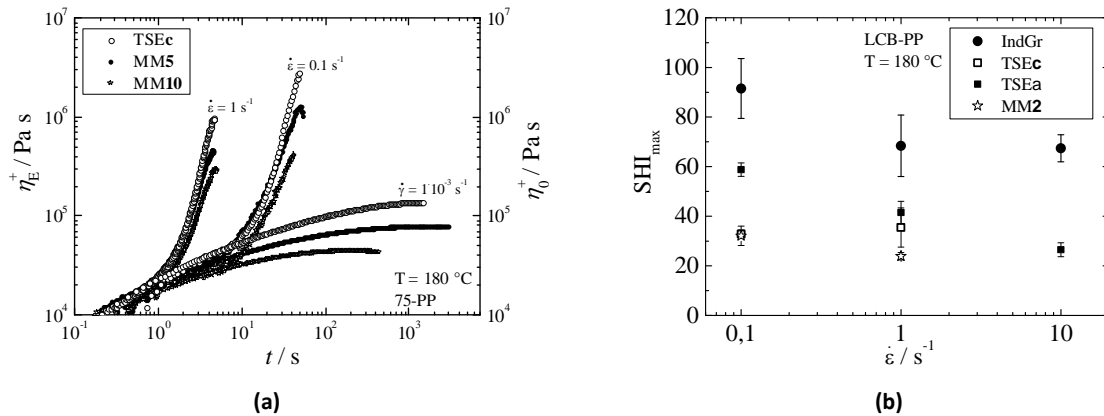


Figure 3: (a) Elongational viscosity η_E^+ (at $\dot{\epsilon} = 1, 0.1 \text{ s}^{-1}$) and threefold of the linear viscoelastic start-up curve η_0^+ (at $\dot{\gamma} = 0.001 \text{ s}^{-1}$) of 75-PP and (b) maximum SHI as a function of strain rate of LCB-PP.

As the effect of strain hardening as well as the elongational viscosity is lowered by processing in sequence according to the efficiency of modification, the strain hardening index (SHI) is used in order to obtain a more quantitative parameter. SHI is defined as the ratio of the time-dependent extensional viscosities to the threefold of the time-dependent shear viscosity, $SHI(t) = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon}_0)}{3\eta_0^+(t)}$. It can be shown that the more pronounced the efficiency of modification is, the less distinct is the dependence of strain hardening on strain. Especially at low strain rates the SHI is reduced more distinctly by an increasing efficiency of modification.

The influence of processing and its reversibility on the linear and non-linear viscoelastic properties

Linear viscoelastic properties In order to set apart the reversible from the irreversible part of modification, samples that underwent varying processing procedures are dissolved in xylene and dried. Material functions of samples that are modified differently coincide in a *limit function* after solution treatment (Figure 4(a)).

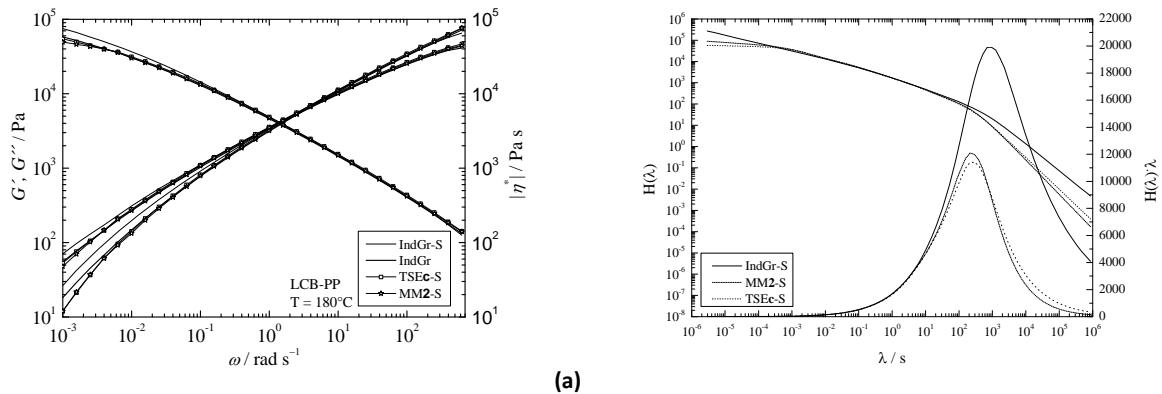


Figure 4: Dynamic moduli, complex viscosity (a) and RTS (b) of a LCB-PP after solution treatment (MM2-S, TSEc-S, IndGr-S).

Blends show the same behavior after solution treatment. The dynamic moduli do not recover totally but the *limit function* is reached and the dynamic moduli superimpose no matter which process was applied before. Additionally, increasing dwell time in a measuring mixer results in more efficient modification, however, the material functions of both samples MM2 and MM5 recover and reach the limit function after solution treatment. Extruded blends (TSEc of 75-PP) are modified but irreversibly. However, the material functions coincide with the limit function as well.

Mastercurves of all modified and equilibrated specimens are created and activation energies (E_a and E_v) are calculated. The horizontal and vertical flow activation energies recover totally after solution treatments independently of the machining method applied.

Non-linear viscoelastic properties Though, dynamic moduli of TSEc-modified 75-PP are rather equal to the moduli of equilibrated specimen, the maximum of the SHI of these two specimens is different. The maximum of SHI of the equilibrated sample is higher than the maximum of the not equilibrated one and the difference between the maxima increases with decreasing strain rates.

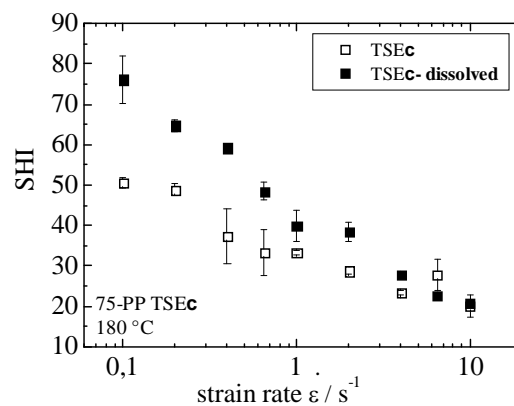


Figure 5: The maximum strain hardening index as a function of strain rate of 75-PP modified in an extruder (TSEc) and after solution treatment (TSEc-S).

4 Discussion and Conclusions

Any effect due to process modification becomes evident in the low angular frequency range. Depending on the processing method used modification of long-chain branched PP, neat or blended with linear PP, is more or less efficient. Especially, processes where extensional flow dominates (such as kneading in a measuring mixer, extrusion with screw-configuration consisting of additional kneading blocks, or bubble formation during foaming) modify most efficient and lowering of dynamic moduli as well as flow activation energies is more pronounced. In case of experiments in elongation, the same is shown for strain hardening behavior as the maximum of SHI decreases stonger. Additionally, the dependence on strain rate diminishes.

As shown by solvent treatment, process modification can be divided into a reversible and an irreversible part. With the exception of the industrial grain and foams the material functions of modified and equilibrated samples superimpose in a limit function. For that reason, the irreversible part is caused by processes all samples were exposed to identically. Foamed samples have undergone multiple processing steps, which explains the deviation from the limit function. The dynamic moduli of the industrial grain lie above the limit functions in the low-frequency range. For all other samples holds that as a first step the polymer need to be melted. As a result, all samples are sheared at very low temperatures (in the melting section of an extruder or during the melting procedure in a measuring mixer). Furthermore, samples kneaded differently long (and above their melting temperature) reach the limit function as well. Consequently, degradation cannot be an issue of thermal degradation. It is stated that mechanical degradation occurs. Due to low temperatures and, as a result, due to low viscosities, melting and plasticizing stresses the polymer melt severely. The limit functions indicate that the long relaxation times are shortened by processing. This finding can be attributed to a decrease in the molar mass only and not in the degree of long-chain branching.

Acknowledgements

Thanks to the TCKT, Transfercenter für Kunststofftechnik GmbH, Wels (Austria) for sample preparation and the close and excellent cooperation.

References

- [1] Rätzsch, M.: Reaction mechanism to long-chain branched PP, *J. Macromol. Sci. Part A*, 36 (1999) 1759-1769
- [2] Rätzsch, M., Arnold, M., Borsig, E., Bucka, H., Reichelt, N.: Radical reactions on polypropylene in the solid state, *Prog. Polym. Sci.*, 27 (2002) 1195-1282
- [3] Moad, G.: The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion, *Prog. Polym. Sci.*, 24 (1999) 81-142
- [4] Yamaguchi, M.: Relationship between processing history and rheological properties during postprocessing annealing for anomalous polyethylene blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102 (2006) 1078-1083
- [5] Rogueda-Berriet, C., Bahlouli, N., Pessey, D., Remond, Y.: Mechanical behavior of recycled polypropylene composites under tensile, bending, and creep loading: experimental and modeling, *J. Eng. Mater. Technol.*, 133 (2011)

- [6] Stange, J., Münstedt, H.: Rheological properties and foaming behavior of polypropylenes with different molecular structures, *J. Rheol.*, 50 (2006) 907-923
- [7] Kabamba, E.T., Rodrigue, D.: The effect of recycling on LDPE foamability: elongational rheology, *Polym. Eng. Sci.*, 48 (2008) 11-18
- [8] Vega, J., Aguilar, M., Peon, J., Pastor, D., Martinez-Salazar, J.: Effect of long chain branching on linear-viscoelastic melt properties of polyolefins, *e-Polymers*, 46 (2002)
- [9] Borsig, E., Van Duin, M., Gotsis, A., Picchioni, F.: Long chain branching on linear polypropylene by solid state reactions, *Eur. Polym. J.*, 44 (2008) 200-212
- [10] Wood-Adams, P.M., Dealy, J.M., Degroot, A.W., Redwine, O.D.: Effect of molecular structure on the linear viscoelastic behavior of polyethylene, *Macromolecules*, 33 (2000) 7489-7499
- [11] Stadler, F.J.: On the usefulness of rheological spectra—a critical discussion, *Rheol. Acta*, 52 (2013) 85-89
- [12] Stadler, F.J.: Effect of incomplete datasets on the calculation of continuous relaxation spectra from dynamic-mechanical data, *Rheol. Acta*, 49 (2010) 1041-1057
- [13] Stadler, F.J., Mahmoudi, T.: Evaluation of relaxation spectra of linear, short, and long-chain branched polyethylenes, *Korea-Aust. Polym. J.*, 25 (2013) 39-53
- [14] Stange, J., Uhl, C., Münstedt, H.: Rheological behavior of blends from a linear and a long-chain branched polypropylene, *J. Rheol.*, 49 (2005) 1059-1079
- [15] Münstedt, H., Laun, H.: Elongational properties and molecular structure of polyethylene melts, *Rheol. Acta*, 20 (1981) 211-221
- [16] Gabriel, C., Münstedt, H.: Strain hardening of various polyolefins in uniaxial elongational flow, *J. Rheol.*, 47 (2003) 619-630
- [17] Kurzbeck, S., Oster, F., Münstedt, H., Nguyen, T., Gensler, R.: Rheological properties of two polypropylenes with different molecular structure, *J. Rheol.*, 43 (1999) 359-374
- [18] Malmberg, A., Gabriel, C., Steffl, T., Münstedt, H., Löfgren, B.: Long-chain branching in metallocene-catalyzed polyethylenes investigated by low oscillatory shear and uniaxial extensional rheometry, *Macromolecules*, 35 (2002) 1038-1048
- [19] Münstedt, H., Auhl, D.: Rheological measuring techniques and their relevance for the molecular characterization of polymers, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 128 (2005) 62
- [20] Stadler, F.J., Nishioka, A., Stange, J., Koyama, K., Münstedt, H.: Comparison of the elongational behavior of various polyolefins in uniaxial and equibiaxial flows, *Rheol. Acta*, 46 (2007) 1003-1012
- [21] Berger, L., Meissner, J.: Linear viscoelasticity, simple and planar melt extension of linear polybutadienes with bimodal molar mass distributions, *Rheol. Acta*, 31 (1992) 63-74
- [22] Münstedt, H.: Dependence of the elongational behavior of polystyrene melts on molecular weight and molecular weight distribution, *J. Rheol.*, 24 (1980) 847-867
- [23] Minegishi, A., Nishioka, A., Takahashi, T., Masubuchi, Y., Takimoto, J.-i., Koyama, K.: Uniaxial elongational viscosity of PS/a small amount of UHMW-PS blends, *Rheol. Acta*, 40 (2001) 329-338
- [24] Hammerschmid, J., Hofstätter, T., Reingruber, M.: Method for polymer foaming, April 21 2010. EP 2 177 334 A2
- [25] Mavridis, H., Shroff, R.: Temperature dependence of polyolefin melt rheology, *Polym. Eng. Sci.*, 32 (1992) 1778-1791

Vortragsprogramm (Donnerstag, 26 Juni 2014; HS 8)

- 09.00 Uhr *Kreutzbruck, M.*
Modern nondestructive testing (NDT) – Methods for the inspection of polymer-based components
- 09.30 Uhr *Holstein, P./Heuert, U./Grellmann, W./Hagner, L./Gai, S.*
Hochauflösende Ultraschall-Prüftechnik zur Detektion und Klassifizierung von Fügefehlern in Kunststoffbauteilen – Ergebnisse des Projektes Kunst.US
- 09.50 Uhr *Jenderka, K.-V.*
Möglichkeiten zum Einsatz von medizinischen Ultraschallverfahren zur Charakterisierung von Kunststoffen
- 10.10 Uhr *Kiel, M./Strauß, A./Steinhausen, R.*
Der Ton macht die Musik – Frequenzabhängigkeit bei luftgekoppelter Ultraschallprüfung
- 11.00 Uhr *Pölt, P.*
3D-Reconstruction of cracks in polymers – New insight in the fracture behaviour?
- 11.20 Uhr *Henning, S./Stehr, C./Klehm, J./Menzel, M./Heilmann, A.*
Vergleichende Untersuchungen (AFM vs. SEM vs. TEM) von nanopartikelgefüllten Polymerblends
- 11.40 Uhr *Zankel, A.*
Characterization of polymers in the scanning electron microscope from low voltage surface imaging to the 3D reconstruction of specimens
- 13.30 Uhr *Friesenbichler, W./Battisti, M./Chitu, L./Feuchter, M.*
Nutzung der Dehnströmung zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von PP-Nanocomposites
- 14.00 Uhr *Chodak, I./Komadel, P./Jankovic, L./Johec-Moskova, D./Nogellova, Z./Krajci, J.*
Optimization of surface modifier of clay for a particular polymer
- 14.20 Uhr *Fischer, B./Ziadeh, M./Breu, J./Altstädt, V.*
2nd generation clay as superior nanofiller for PMMA
- 14.40 Uhr *Schöne, J./Lach, R./Bierögel, C./Grellmann, W.*
Anwendung der temperaturabhängigen registrierenden Eindringprüfung zur Beschreibung des Kriechverhaltens von Kunststoffen
- 15.30 Uhr *Götze, C./Bürkle, R.*
Entwicklung struktureller Verstärkungskonzepte im Spritzguss
- 15.50 Uhr *Stübiger, A.*
Steigerung des Leichtbaupotentials von mechanisch hoch beanspruchten, flächigen, verrippten Bauteilen
- 16.10 Uhr *Günzel, T./Würtele, M.*
2K Spritzguss – maschinenseitige Einflussfaktoren und Optimierungspotentiale
- 17.00 Uhr *Putsch, P.*
Direct Compound Injection Molding (DCIM) – Quantensprung in der Spritzgusstechnik

17.20 Uhr *Höhne, G.*
FTIR-Mikroskopie in der Polymeranalytik

17.40 Uhr *Rohleder, M./Bledzki, A.K.*
Cycling dynamic behaviour of microcellular polycarbonate depending on the applied stress ratio

Möglichkeiten zum Einsatz von medizinischen Ultraschallverfahren zur Charakterisierung von Kunststoffen

K.-V. Jenderka

Hochschule Merseburg, Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften,
Merseburg

1 Einleitung¹

Das Impuls-Echo-Verfahren ist sowohl Grundlage für die Echographie in der Medizin als auch der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung einschließlich der Prüfung von Kunststoffen mit Ultraschall. Dementsprechend fanden Ultraschallechogeräte für die Materialprüfung anfänglich auch als diagnostischen Systeme in der Medizin Anwendung. Im Verlauf der weiteren Entwicklung der diagnostischen Systeme und der Systeme für die Werkstoffprüfung wurden jedoch zum großen Teil unterschiedliche Ziele verfolgt. Demzufolge verlief die Weiterentwicklung weitgehend getrennt. Trotzdem gab es immer wieder Berührungspunkte und neue Modalitäten des einen Anwendungsgebietes wurden und werden immer wieder auf Eignung für das andere Anwendungsgebiet geprüft.

Die Unterschiedlichkeit der Verfahren für die medizinische Diagnostik und für die Prüfung und Charakterisierung von Kunststoffen mit Ultraschall begründet sich in den unterschiedlichen Ausbreitungsbedingungen der Ultraschallwellen in Weichgewebe und in Kunststoffen. Für die Anwendung der Sonographie in der Medizin sind folgende Kriterien maßgebend:

1. die Ausbreitung der Schallwellen in Weichgewebe überwiegend in Form von Longitudinalwellen mit einer moderaten Fortpflanzungsgeschwindigkeit von ca. 1500 m/s,
2. die geringfügigen Unterschiede der Schallkennimpedanzen der verschiedenen Gewebearten, die beim Durchgang von Schallwellen Reflexionen bewirken,
3. und die vergleichsweise hohe frequenzabhängige Dämpfung in Weichgewebe von ca. 1,5 bis 3 dB/cm bei 3 MHz.

Diese Bedingungen sind in Kunststoffen nicht oder nur zum Teil erfüllt und weisen eine starke Abhängigkeit vom jeweiligen Kunststoff auf. So sind die Ausbreitungsgeschwindigkeiten höher und neben Longitudinalwellen können im Festkörper auch Transversalwellen angeregt werden und sich ausbreiten. Den überwiegenden Beitrag zur Dämpfung der Ultraschallwellen in homogenen Kunststoffen leistet die Absorption. Inhomogenitäten der Dichte und der Kompressibilität in der Größenordnung der Wellenlänge bewirken einen zusätzlichen Beitrag durch Streuung. Insgesamt muss von einer großen Variabilität der Ausbreitungsbedingungen ausgegangen werden, wodurch sich einerseits Ansatzpunkte zur Charakterisierung von Kunststoffen ergeben und andererseits individuelle, an die Fragestellung angepasste Lösungen erforderlich werden.

¹ Dieser Beitrag entspricht in Abschnitten einem Beitrag des Autors im BB-145 der DGZfP (Seminar des FA Ultraschallprüfung: Bildgebende Verfahren für die Ultraschallprüftechnik) [1].

2 Konventionelle Ultraschallschnittbilder

Vom A-Mode zum B-Mode

Der A-Mode in der Sonographie entspricht im Wesentlichen der Arbeitsweise von konventionellen Ultraschallprüfsystemen. Es wird die einhüllende des empfangenen HF-Echosignals in Abhängigkeit von der Zeit bzw. der Eindringtiefe dargestellt. Dämpfungsverluste sind in der Darstellung durch die laufzeitabhängige Verstärkung kompensierbar.

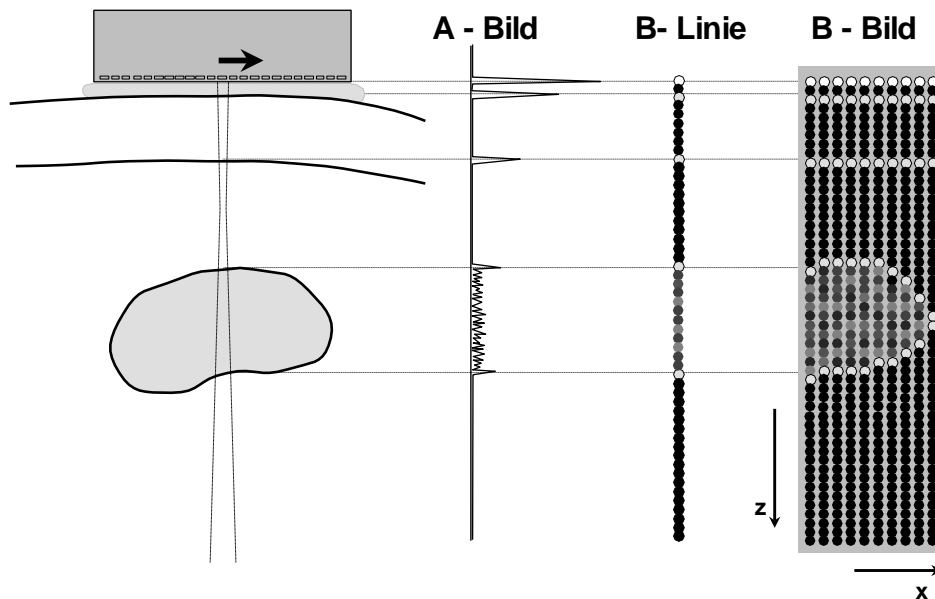


Bild 1: Prinzip des B-Bild-Verfahrens. Durch schrittweise Verschiebung (oder durch Schwenken) des Schallstrahls wird das Untersuchungsgebiet Linie für Linie abgetastet und die grauwertkodierten Amplituden der Echosignale zu einem Bild zusammengesetzt. (Quelle: Millner, R., Jenderka, K.V.: Physik und Technik der Ultraschallanwendung in der Medizin. Studienbrief MPT0015, Univ. Kaiserslautern, 2010, Abb. 3.4)

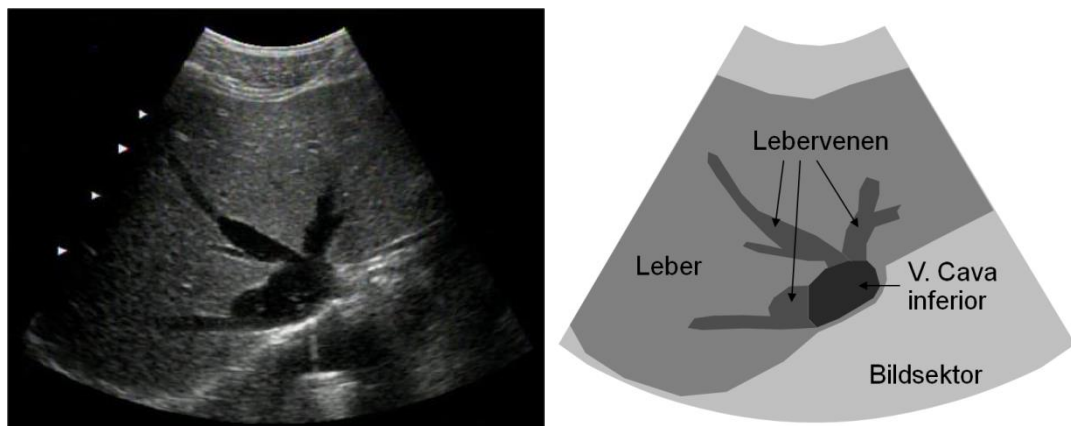


Bild 2: Beispiel zum B-Mode: Darstellung der Leber im Querschnitt mit erkennbarem Venenstern - hier münden die Lebervenen in die untere Hohlvene (Vena cava inferior) - im Zentrum. (Quelle: Millner, R., Jenderka, K.V.: Physik und Technik der Ultraschallanwendung in der Medizin. Studienbrief MPT0015, Univ. Kaiserslautern, 2010, Abb. 3.2)

Während der A-Mode (A steht für Amplitude) eindimensionale Informationen über den Abstand von reflektierenden Grenzflächen bzw. streuenden Strukturen entlang der akustischen Achse liefert, kann durch schrittweise Veränderung der Richtung der Schallabstrahlung das Untersuchungsgebiet flächenhaft abgetastet und eine zweidimensionale Information gewonnen werden. Der B-Mode (B steht für Brightness = Helligkeit) ist somit ein Schnittbild, bei dem die Bildkoordinaten durch Laufzeit und Wandlerposition/–richtung gegeben sind. Damit ist die Zuordnung der detektierten Echoamplituden zu einem Bildpunkt und damit eine bildliche Darstellung möglich (Bild 1 und 2).

Vom Einzelelementwandler zum Array

Die Abtastung des Untersuchungsgebietes erfolgt heute mit Hilfe von Multielementwandlern bzw. Wandlerarrays (Bild 3), die mechanisch bewegte Einzelwandler weitgehend abgelöst haben. In der Praxis kommen drei Grundformen von Schallköpfen (Linear-, Curved- und Phased-Arrays) zum Einsatz [2], die sich durch die Anzahl und Anordnung der Wandlerelemente und die daraus resultierenden Bildformate unterscheiden. Die typische Elementanzahl liegt für Linear- und Curved-Arrays bei 128 bis 192, für Phased-Arrays bei 32 bis 64.

Insgesamt bestimmen die Schallköpfe mit ihren geometrischen und elektroakustischen Eigenschaften in entscheidender Weise die Bildqualität und die Einsatzbreite des Ultraschallsystems in der medizinischen Diagnostik.

Vom analogen zum digitalen System

In einem B-Bild-System sind heute alle Systemkomponenten auf relativ engem Raum zusammengefasst [3]. Das komplexe Zusammenspiel der verschiedenen Funktionseinheiten zeigt Bild 4. Das Nutzer–Interface stellt die Kommunikationsschnittstelle mit dem Anwender dar. Im Front-End sind alle Funktionseinheiten zusammengefasst, die unmittelbar für das Senden und Empfangen der Ultraschallsignale zuständig sind. Dazu gehört die Erzeugung der Schallstrahlen mit der gewünschten Fokussierung, Position und Richtung (Scannen) und der Empfang und die phasenrichtige Zusammenfassung der Echosignale aller beteiligten Wandlerelemente. Das so genannte Back-End ist für die Formierung des Bildes zuständig. Dazu gehört die Konvertierung der Echoamplituden in Grauwerte (Pre-Processing), die Umrechnung der Scankoordinaten in das Bildraster des Displays (Scankonvertierung) und die abschließende Bearbeitung des Bildes (Post-Processing). Die im Back-End integrierten Mikroprozessoren und die CPUs übernehmen die Steuerung des gesamten Systems einschließlich der Ausführung von programmgestützten Messungen und alphanumerischen Anzeigen.

Moderne digitale Systeme mit hoher Rechnerperformance ermöglichen heute neben der konventionellen Schnittbilddarstellung und Dopplersonographie eine Vielzahl von neuen Modalitäten, die neben der qualitativen Bildinformation ergänzende quantitative Informationen liefern.

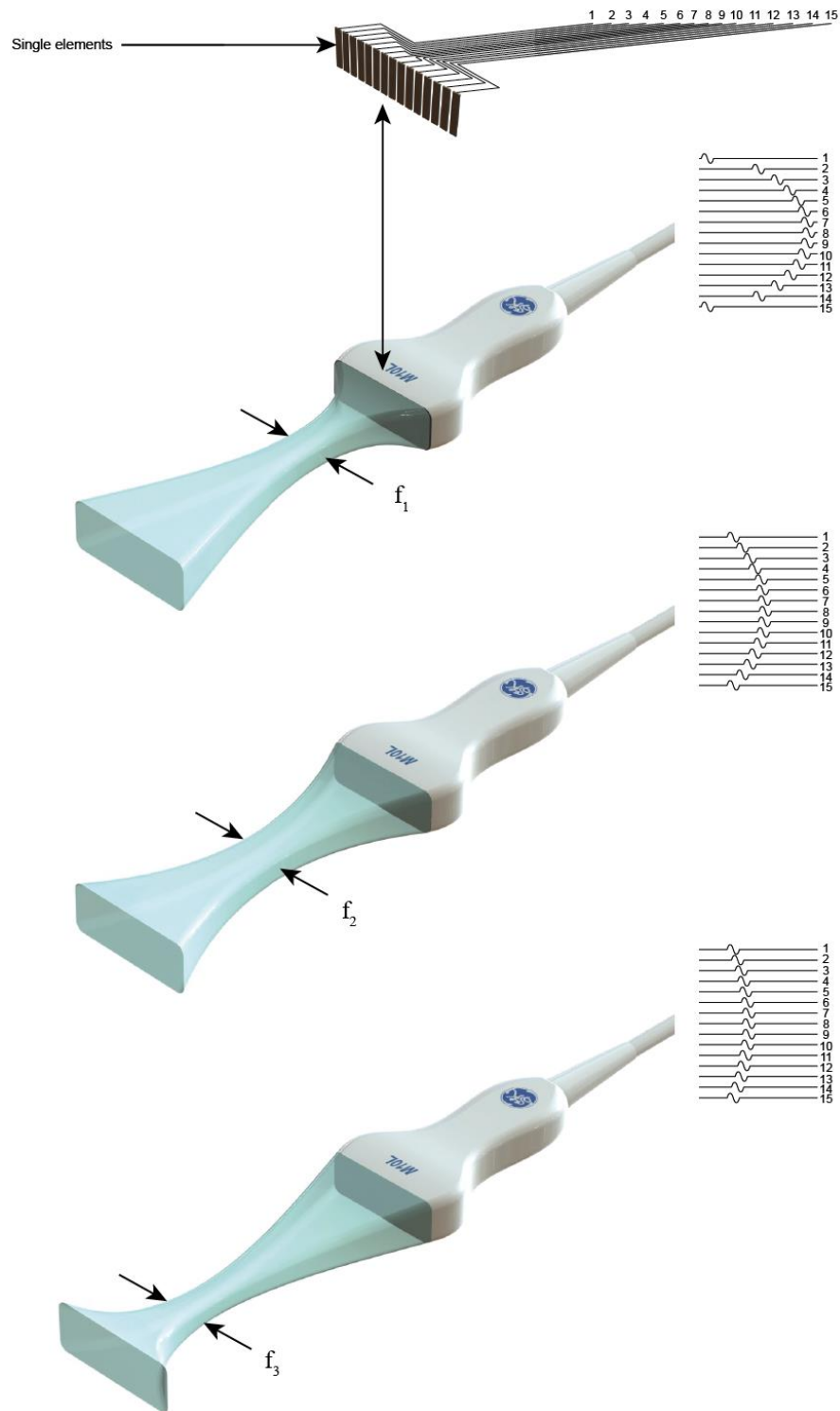


Bild 3: Anordnung der Einzelemente eines Multielementwandlers (Linear-Array). Durch gruppenweise Anregung der Einzelemente wird die laterale Verschiebung des Schallstrahls realisiert. Zusätzlich kann durch zeitversetzte Anregung der Elemente in einer Gruppe das Schallbündel in verschiedenen Abständen zum Schallkopf fokussiert (und geschwenkt) werden (Quelle: Postema, M., Kotopoulos, S., Jenderka, K.V.: Basic physical principles of medical ultrasound, ECMUS Kursbuch, EFSUMB, 2012, Abb. 12).

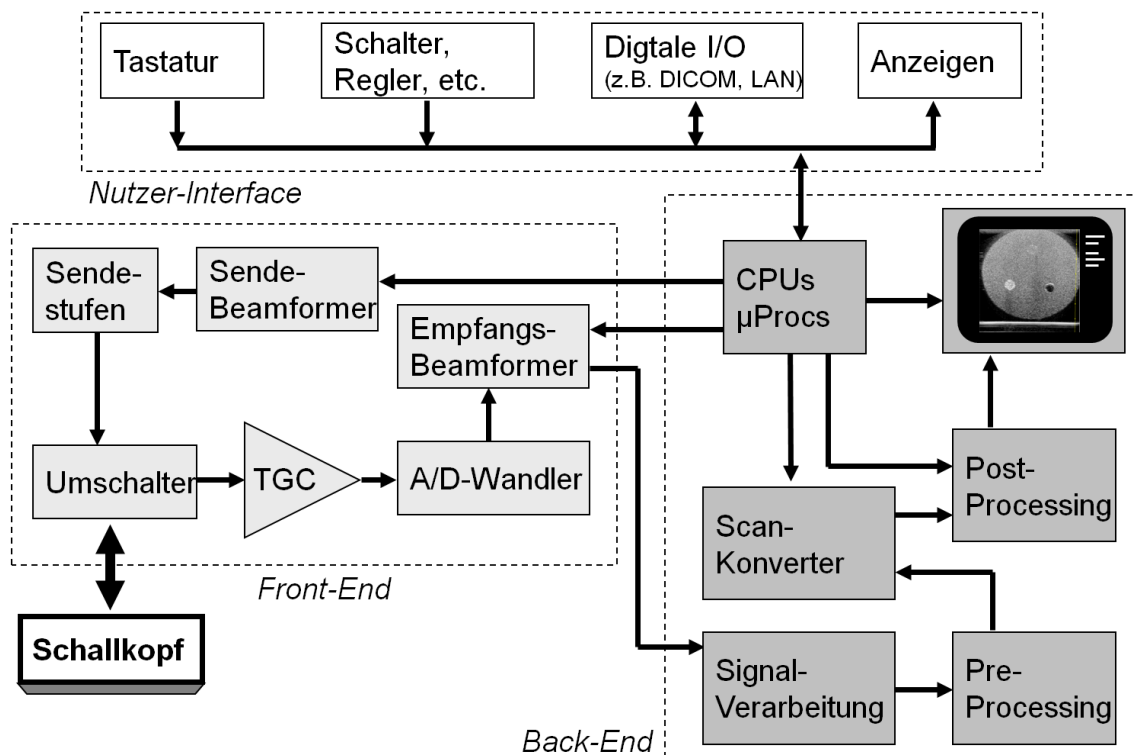


Bild 4: Blockdiagramm eines modernen digitalen Sonographiesystems.

Sie sind auch Grundlage für Forschungsumschallsysteme, die - über die für den klinischen Routineeinsatz erforderlichen Einstellmöglichkeiten hinausgehend - eine weitgehende Manipulation der Systemparameter bis hin zur vollständigen Kontrolle der Hardware ermöglichen. Es handelt sich um sogenannte "offene Systeme", also Ultraschallsysteme mit offenen Schnittstellen zur freien Programmierung des Betriebsmodus für Senden und Empfangen (Anregung und Abfrage der Wandlerelemente) und dem Zugang zu Hochfrequenzechodaten (simultan für alle Einzelkanäle).

3 Neue Verfahren und Techniken

Von der Bildüberlagerung bis zu Bildraten im kHz-Bereich

Während der Anfangszeit des diagnostischen Ultraschall waren die so genannten Compound-Scanner in der Praxis weit verbreitet. Hier wurde ein einzelner Schallkopf, der an einem Gelenkarm befestigt war, unter Beibehaltung der Bewegungsebene über die zu untersuchende Körperregion geführt und die genaue Position und Richtung erfasst. Im Gerät wurde aus der Vielzahl der aufgenommenen Scanlinien ein Grauwertbild zusammengesetzt. Trotz des Nachteils des sehr langsamen, schrittweisen Bildaufbaus bestand bei diesem Ver-

fahren schon die besondere Möglichkeit, Untersuchungsregionen aus verschiedenen Richtungen zu betrachten.

Dieser Vorteil wird beim Echtzeit-Compound-Scan (Real Time Compounding) wieder aufgegriffen. Durch Variation des Einschallwinkels wird die zu untersuchende Region in mehreren verschiedenen Einschallrichtungen sonographisch erfasst und die so erhaltenen unabhängigen Einzelbilder in einem Bild zusammengeführt. Das führt zu einer erheblichen Reduzierung des Speckle-Artefakts und der geschlossenen Abbildung von Strukturgrenzen [4].

Ein Schnittbild kann auch durch Überlagerung von Einzelbildern mit jeweils anderen Frequenzkomponenten gewonnen werden. Moderne, breitbandige Schallköpfe sind in der Lage viele Frequenzkomponenten zu übertragen, die separat verarbeitet werden. Ebenso kann bereits während des Sendevorgangs eine Zerlegung in die Frequenzkomponenten erfolgen, indem pro Scanlinie nacheinander Ultraschallpulse mit jeweils unterschiedlicher Mittenfrequenz emittiert werden. Die auf diese Weise für jede Frequenzkomponente erhaltenen, optimierten Einzelbilder werden vor der Darstellung wieder kombiniert. In Anlehnung an das Spatial Compounding wird dieses Verfahren als Frequency Compounding bezeichnet. Beide Techniken sind kombinierbar.

Das Konzept der synthetischen Apertur ist aus der Radartechnik bekannt und wird auch seit einiger Zeit in der Werkstoffprüfung mit Ultraschall eingesetzt. Die Anwendung in der diagnostischen Bildgebung verlangte zunächst eine Abkehr von der gewohnten sequentiellen, zeilenweisen Erzeugung der Bilder, bei der mit jedem Sende-Empfangs-Zyklus sendeseitig nur in genau eine Tiefe fokussiert werden kann und empfangsseitig der Fokus in Abhängigkeit von der Laufzeit bzw. der Tiefe mitgeführt wird (Prinzip der dynamischen Empfangsfokussierung). Das Prinzip des Synthetic Aperture Imagings (SAI) wird in Bild 5 (links) verdeutlicht. Jedes einzelne Wandlerelement sendet nacheinander einen Ultraschallimpuls aus, der sich annähernd als Kreiswelle ausbreitet, also keinerlei Fokussierung aufweist. Die Echos dieser unfokussiert abgestrahlten Wellenfront werden an allen Wandlerelementen gleichzeitig aufgezeichnet und gespeichert. Aus der relativen Lage jedes Objektpunktes zu den jeweiligen Sende-Empfangs-Paar kann über die Laufzeit eine Serie von niedrig aufgelösten Bildern berechnet werden. In Summation ergeben diese Bilder bei gleichbleibender Bildfrequenz ein vollständig über den gesamten Tiefenbereich optimal fokussiertes Bild [5].

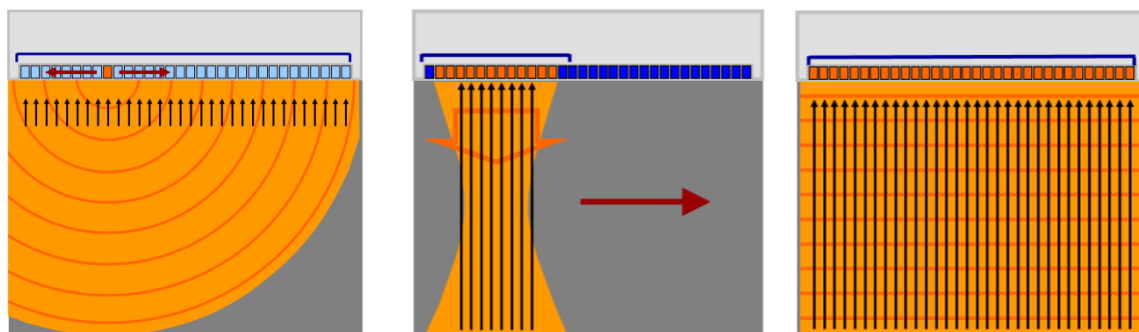


Abb. 5. Prinzip des Synthetic Aperture Imagings (links) und Adaptionen zur Erhöhung der Bildfrequenz durch Reduzierung der erforderlichen Sende-Empfangs-Zyklen auf ca. ein Zehntel (mitte) oder auf einen einzelnen Zyklus (rechts).

Da die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Ultraschallwellen im Gewebe eine feststehende Größe ist, bleiben für die weitere Erhöhung der Bildfrequenz nur zwei Möglichkeiten: Es müssen entweder mehrere Ultraschallimpulse gleichzeitig (oder sehr kurz hintereinander) ausgesendet werden oder die Anzahl der insgesamt zu sendenden Pulse muss reduziert werden. Einen Lösungsansatz zur ersten Möglichkeit bieten prinzipiell kodierte Sendeimpulse und die Dekodierung der sich überlagernden Echos (Coded Excitation) [6]. Hingegen kann die Anzahl notwendiger Sende-Empfangs-Zyklen für die Aufnahme einer vollständigen Scanebene durch eine Adaptation des Synthetic-Aperture-Verfahrens reduziert werden.

Durch Senden eines breiten, schwach fokussierten Schallbündels anstatt des konventionellen, schmalen, stark fokussierten Bündels wird Ultraschallenergie in ein bis zu zehnmal größeres Gewebesegment eingebracht. Die dort entstehenden Echos werden dann, ähnlich dem Prinzip der synthetischen Aperture, von einer Vielzahl von Wandler-elementen empfangen, gespeichert und zum Bild verarbeitet (Bild 5, mitte). Das Bild entsteht dann nicht wie gewohnt linienweise, sondern segmentweise und die Bildrate kann um den Faktor 10 erhöht werden. Wird schließlich vom Schallkopf nur eine ebene Wellenfront erzeugt, die Ultraschallenergie in das gesamte zu untersuchende Gewebeareal einbringt, kann mit nur einem Sende-Empfangs-Zyklus ein Bild gewonnen werden (Ultra Fast Imaging). Über wenige Sekunden können damit Bildfrequenzen von bis zu 10 kHz aufrecht erhalten werden (Bild 5, rechts).

Bildfrequenzen im kHz-Bereich sind die Grundlage für quantitative Verfahren zur Bestimmung der Gewebeelastizität [7], bei denen Scherwellen im Gewebe angeregt werden und deren Ausbreitungsgeschwindigkeit orts aufgelöst erfasst wird (Shear Wave Elastography) [8].

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Entwicklung der diagnostischen Ultraschallverfahren ist durch eine gleichbleibend hohe Innovationsrate geprägt. In diesem Beitrag konnte daher nur ein Ausschnitt der vielfältigen Entwicklungen aufgezeigt werden.

So haben z. B. Verfahren die auf dem Einsatz von Ultraschallkontrastmitteln (gasgefüllte, stabilisierte Mikrobläschen) beruhen eine große Bedeutung in der klinischen Praxis erlangt (CEUS-Contrast Enhanced Ultrasound). Hier geht die Entwicklung weiter in Richtung molekulare Bildgebung und therapeutische Verfahren. Generell ist zukünftig von einer weiteren Kombination von diagnostischen und therapeutischen Ultraschallverfahren auszugehen.

In der Schallkopftechnologie dominiert die Entwicklung zweidimensionaler Arrays (Matrix-Arrays) die durch Schwenken des Schallstrahl das Volumen vor dem Ultraschallwandler abtasten können (3D-Ultraschall) und das Schallbündel nicht nur in der Bildebene, sondern auch senkrecht dazu fokussieren können. Die ersten Schallköpfe mit ca. 9000 Einzelelementen sind bereits am Markt.

Die Anwendung der neuen Verfahren und Techniken (z. B. Fast Imaging, Elastographie) in Werkstoffen mit Schallausbreitungsgeschwindigkeiten über 2000 m/s erfordert insbesondere eine höhere Zeitaufösung der Sende- und Empfangsbeamformer, um eine phasengenaue Überlagerung bzw. Addition der gesendeten bzw. empfangenen Signale der einzelnen Wandler-elemente zu gewährleisten.

Durch die Kombination neuer Techniken mit konventionellen Verfahren eröffnen sich schon jetzt oder zukünftig, mit der Verfügbarkeit leistungsstärkere Rechner, weiterführende diag-

nostische Möglichkeiten. Ein Beispiel ist die Verbindung der Dopplersonographie mit dem Ultra Fast Imaging Verfahren [9] oder in Zukunft eine 3D-Scherwellenelastographie.

Literaturverzeichnis

- [1] Jenderka, K.V.: Von der Bildgebung bis zur Quantifizierung – Ultraschallverfahren in der medizinischen Diagnostik. BB 145-CD, DGZfP (2013)
- [2] Hoskins, P., Martin, K., Thrush, A.: Diagnostic Ultrasound - Physics and Equipment. Cambridge Univ. Press (2010)
- [3] Szabo, T.: Diagnostic Ultrasound Imaging Inside Out. Elsevier Academic Press (2004)
- [4] Entekin, R.R., Porter, B.A., Sillesen, H.H. et al.: Real-time spatial compound imaging: application to breast, vascular, and musculoskeletal ultrasound. Semin Ultrasound CT MR 22 (2000) 50-64
- [5] Jensen, J.A., Holm, O., Jensen, L.J.: Ultrasound Research Scanner for Real-time Synthetic Aperture Data Acquisition. IEEE Trans Ultrason Ferroelect Freq Contr. 52 (2005) 881-891
- [6] Misaridis, T., Jensen, J.A.: Use of modulated excitation signals in ultrasound. Part I: Basic concepts and expected benefits. IEEE Trans Ultrason Ferroelect Freq Contr. (2005) 176-190
- [7] Nightingale, K.R., McAleavey, S. A., Trahey, G.E.: Shear wave generation using acoustic radiation force: In vivo and ex vivo results. Ultrasound Med Biol. 29 (2003) 1715-1723
- [8] Bercoff, J., Tanter, M., Fink, M.: Supersonic Shear Imaging: A new technique for soft tissue elasticity mapping. IEEE Trans Ultrason Ferroelectr. 51 (2004) 396-409
- [9] Bercoff, J., Montaldo, G., Loupas, T., Savery, D., Meziere, F., Fink, M., Tanter, M.: Ultra-fast compound Doppler imaging: providing full blood flow characterization. IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control. 58 (2011) 134-47

Der Ton macht die Musik – Frequenzabhängigkeit bei der luftgekoppelten Ultraschallprüfung

Mario Kiel¹, Alexander Strauß¹, Ralf Steinhausen¹, Michael Mangold²;

¹ Forschungszentrum Ultraschall gGmbH, Köthener Straße 33a, 06118 Halle

² Das Kunststoff-Zentrum, Standort Halle, Köthener Straße 33a, 06118 Halle

1 Einleitung

In der zerstörungsfreien Ultraschall-Prüftechnik gab es in den letzten Jahren rasante Entwicklungen im Bereich des luftgekoppelten Ultraschalls. Leistungsultraschallwandler sind dabei in der Lage genügend Schalldruck zu generieren, um die starken Reflexionsverluste an den Grenzflächen zu kompensieren. Zusätzlich werden die dennoch kleinen Messsignale empfangsseitig effizient verstärkt. Der typischerweise einsetzbare Frequenzbereich liegt zwischen 50 und 500 kHz, bedingt durch die relativ große Schalldämpfung der Luft bei höheren Ultraschallfrequenzen. Zusätzlich besteht ein entscheidender Vorteil dieser Methode in dem gänzlichen Verzicht auf konventionelle Koppelmittel, wie Gel, Öl oder Wasser. Das eröffnet völlig neue Anwendungsbereiche der Ultraschallprüfung auf moderne Werkstoffe, wie CFK/GFK aber auch klassische Materialien, wie Holz- und Holzverbundwerkstoffe.

Der unkomplizierte Prüfaufbau erlaubt eine problemlose Integration der Prüfmethode in vorhandene Produktionsstrecken. Dies ermöglicht einerseits eine Bauteilprüfung bereits zu Beginn der Wertschöpfungskette, wo defekte oder beschädigte Bauteile sofort der laufenden Produktion entzogen werden können. Das ist von einem sehr großen wirtschaftlichen Interesse, da somit die Folgekosten bis zur Endmontage eingespart werden können. Andererseits müssen fertig montierte Bauteile im Laufe der Wartung auf eventuelle Schäden untersucht werden können.

2 Messmethode

Die hier vorgestellten Ergebnisse mittels luftgekoppelter Ultraschallprüfung wurden in Transmission gemessen. In Abbildung 1 sind die wesentlichen Bestandteile des Messaufbaus skizziert. Ganz links ist der Ultraschall-Sender gezeigt, der einen Ultraschallpuls auf die Probe richtet. Auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich der Empfänger, der den transmittierten Schall detektiert und nach Verstärkung ein auswertbares elektrisches Signal liefert, das proportional zur Schallintensität ist. Sender und Empfänger sind auf einer zweidimensionalen Scaneinrichtung montiert. Bei dem verwendeten System handelt es sich um ein kommerziell erhältliches Gerät USPC 4000 AirTech der Firma Dr. Hillger (Braunschweig).

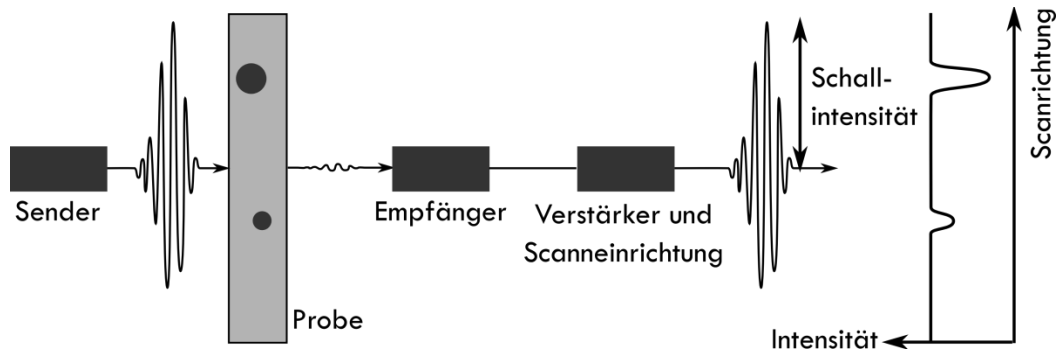


Bild 1: Schematischer Aufbau und Signalverarbeitung bei luftgekoppelter Ultraschallprüfung in Transmission.

3 Ergebnisse

Für die hier vorgestellte Untersuchung wurde eine im Prepreg Verfahren hergestellte und mit künstlich eingebrachten Herstellungsfehlern versehene CFK-Platte verwendet. Die Abbildung 2a) zeigt den prinzipiellen Schichtaufbau. Auf der ersten Lage wurde zunächst ein Flicker (zweite Lage) aufgelegt. Dabei wurde bewusst ein Teil der Schutzfolie (roter Bereich) auf dem Gewebe belassen. Auf dem Flicker folgt wieder eine geschlossene dritte Lage. Die künstlichen Fehler sollen dabei bewusst praxisrelevante Probleme widerspiegeln. Bei der Verarbeitung von Prepregs führt das Belassen der Schutzfolie, die das Gewebe beim Transport und bei der Verarbeitung schützt, zu einer massiven Qualitätsminderung. Die vergessene Schutzfolie verhindert die haftende Verbindung von benachbarten Gewebelagen, was die Stabilität in diesem Bereich erheblich reduziert. Auch das Aufbringen von zusätzlichen Flickern im Herstellungsprozess kann zu Fehlern führen. So können im Randbereich von Flickern Delaminationen oder Harznesten auftreten (Lufteinschlüsse sind eher unwahrscheinlich, da das Vernetzen unter Vakuum stattfindet). Derartige Defekte können bisher nur schwer oder unzureichend geprüft werden oder sind unter Umständen überhaupt nicht nachweisbar. Es wurde untersucht, inwieweit sowohl der Flicker als auch die Schutzfolie mittels Luftultraschall detektiert werden kann und ob abhängig von der verwendeten Prüffrequenz Unterschiede auftreten.

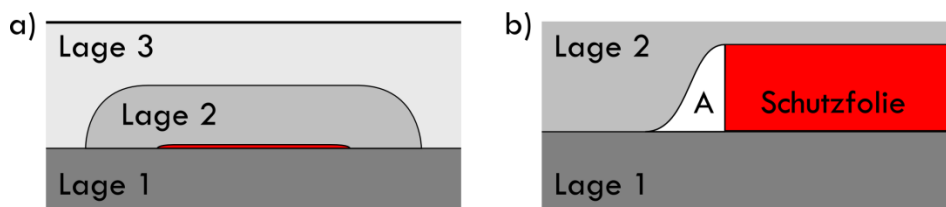


Bild 2: a) Schematischer Aufbau der CFK-Probe mit den für die Interpretation der experimentellen Daten relevanten Karbongewebelagen. Die Lage 2 beschreibt einen Verstärkungsflicker, an dem teilweise die Schutzfolie (rot) belassen wurde. b) Detailvergrößerung von a).

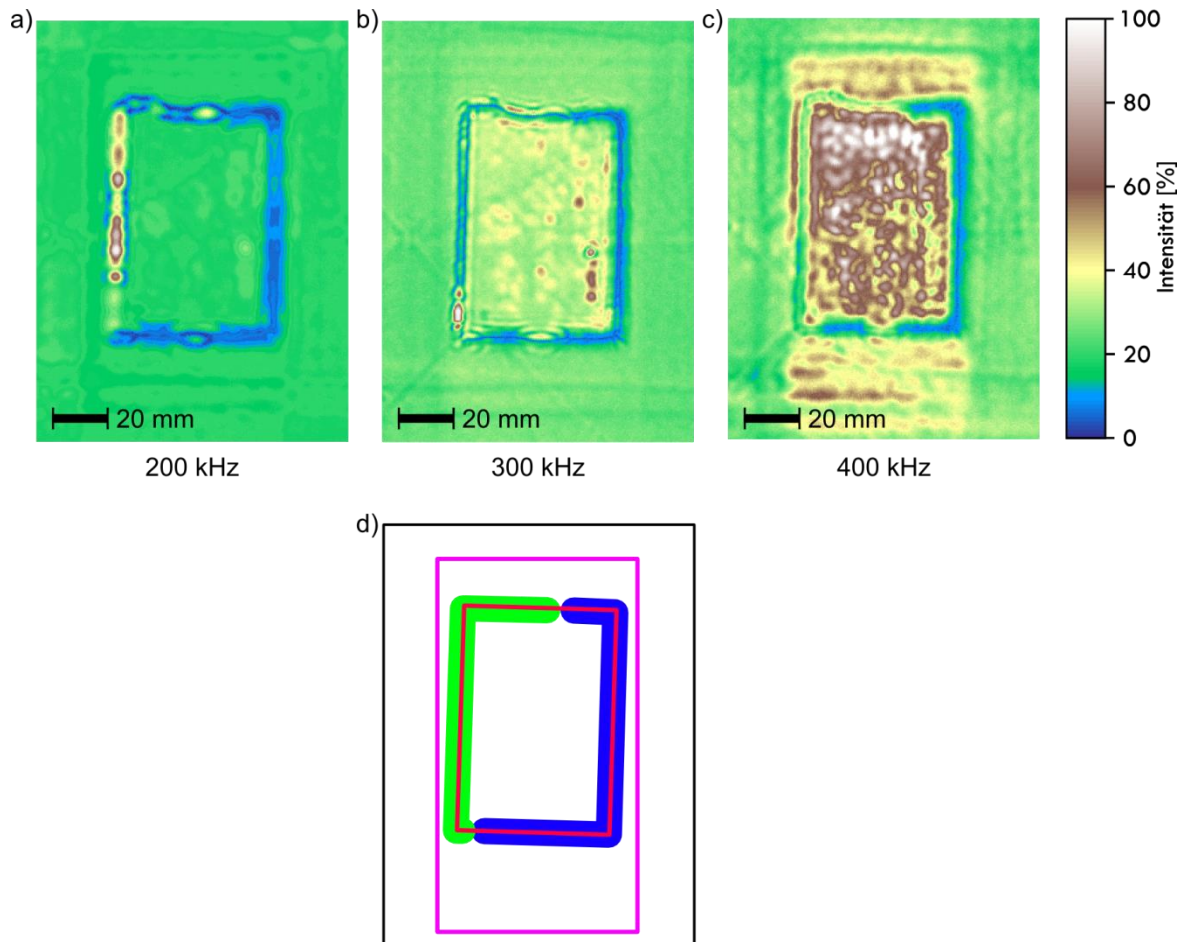


Bild 3: a)-c) Luftultraschalluntersuchungen der CFK Probe mit unterschiedlichen Prüffrequenzen. d) Verteilung der verschiedenen Bereiche (Details: siehe Text).

In Abbildung 3a)-c) sind die Ergebnisse der zweidimensionalen Luftultraschalluntersuchung für verschiedene Prüffrequenzen gezeigt. Die Intensität der transmittierten Schallleistung ist farbcodiert und orts aufgelöst dargestellt. Bei einer Frequenz von 200 kHz wurde beim größten Anteil der Probe eine Schallleistung von etwa 20% detektiert (20% bezogen auf die Maximalschallleistung). In der Mitte des Bildes zeichnet sich eine rechteckförmige Unregelmäßigkeit ab, die sich vor allem durch deutlich andere Schallintensitäten auszeichnet. Am rechten und unteren Rand ist dabei eine geringere wohingegen am linken und oberen Rand eine deutlich größere Intensität beobachtet wird. Ohne genaue Kenntnis des Probenaufbaus kann anhand dieser Messung noch keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, was die Ursache für die beobachteten Intensitätsunterschiede ist, nämlich der eingebrachte Flicker oder die Schutzfolie. Betrachtet man im Vergleich die Messung mit einer Prüffrequenz von 300 kHz (Abb. 3b)), dann ist eine ähnliche Intensitätsverteilung zu beobachten. Man findet die gleiche rechteckige Umrandung. Einzig das Innere des Rechtecks weist eine leicht höhere Intensität auf (gelb-braune Farbkodierung) im Vergleich zur äußeren Umgebung (homogener Grünton). Die größten Kontraste wurden jedoch bei einer Prüffrequenz von 400 kHz beobachtet, wie in Abb. 3c) gezeigt. Hier treten neben den schon beschriebenen Intensi-

tätsunterschieden am Rand und im Zentrum der rechteckigen Unregelmäßigkeit zusätzlich noch Bereiche höherer Intensität außerhalb des Rechteckes auf.

Die Lage der verschiedenen Bereiche ist nochmals in Abb. 3d) schemenhaft skizziert. Die rote Umrandung kennzeichnet das in allen Messungen beobachtete Rechteck. Dieser Bereich entspricht der belassenen Schutzfolie auf der Gewebelage des Flickens. Die beobachteten Intensitätsunterschiede am Rand, angedeutet durch die grün und blau hinterlegten Bereiche, lassen sich folgendermaßen erklären. Dazu muss man jedoch im Vorfeld verstehen, was im Randbereich dieser Folie auftreten kann. In Abb. 2b) ist dieser Bereich schemenhaft vergrößert dargestellt. Beim Auflegen der zweiten Gewebelage entsteht am Randbereich der Folie ein Hohlraum der mit A gekennzeichnet ist. In den nachfolgenden Produktionsschritten kann es nun passieren, dass diese Hohlräume in ihrer Form bestehen bleiben und mit Harz gefüllt werden. Es kann aber auch sein, dass abhängig von der Gewebeorientierung dieser Bereich nahezu verschwindet. Auch Knickbereiche in den Gewebelagen sind denkbar. Im blau markierten Bereich sind unabhängig von der verwendeten Prüffrequenz stets sehr kleine Intensitäten beobachtet wurden. Dies deutet auf genau diese Knickbereiche der Gewebelagen hin. Durch die geänderte Orientierung bietet man dem Schall eine zusätzliche Grenzfläche an der es zu Reflexionen und Intensitätsverlusten kommen kann. Diese sind in der Regel frequenzunabhängig. Im Gegensatz dazu zeichnet sich der restliche Rand dadurch aus, dass abhängig von der Prüffrequenz mal mehr und mal weniger Schallintensität transmittiert. Dies lässt sich nur durch das Vorhandensein von Harznestern erklären. Dabei dient das Harz als Transportmedium für den Ultraschall. Aber es treten dennoch zusätzliche Grenzflächen auf (Gewebe zu Harz), an denen es zu teilweisen Mehrfachreflexionen kommen kann. Somit überlagern sich direkt transmittierte Schallwellen mit reflektierten, die abhängig von der vorhandenen Wellenlänge sowohl konstruktiv als auch destruktiv miteinander interferieren können. Dies führt zu den beobachteten deutlichen Intensitätsunterschieden in Abhängigkeit von der Prüffrequenz. Es sei noch bemerkt, dass in dem Bereich der Folie mit einer „kissing bond“, also dem Übergangsbereich zwischen reiner Delamination und verbundenem Gewebe, zu rechnen ist. Man kann dabei davon ausgehen, dass das Gießharz nicht an die Folie adhäsiv bindet, auch wenn ein räumlich dichter Anschluss beider Schichten gegeben ist. Dies erklärt den Intensitätsunterschied in diesem Bereich. Bei einer flächendeckenden Delamination würde ähnlich zum Randbereich die Transmission deutlich reduziert werden. Die magentafarbene Umrandung in Abb. 3d) beschreibt die Position des eingebrachten Flickens. Dieser zeichnet sich nur bei einer Prüffrequenz von 400 kHz deutlich in den Messdaten ab. Auch hier sind es wieder innere Reflexionen, die bedingt durch den Dickenunterschied im Flickenbereich zu Interferenzerscheinungen führen, die offensichtlich erst ab einer bestimmten Wellenlänge des Ultraschalls zum Tragen kommen und einen Unterschied zu den restlichen Probenbereichen erkennen lassen.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Hillger, D. Ilse, L. Bühling: „Practical Applications of Air-Coupled Ultrasonic Technique“, 4th International Symposium on NDT in Aerospace 2012 - Poster 11 (<http://www.dr-hillger.de/>)

3D-reconstruction of cracks in polymers – New insight into the fracture behaviour?

M. Nachtnebel¹, A. Zankel¹, C. Mayrhofer¹, M. Gahleitner², P. Pölt¹;

¹ Institute for Electron Microscopy and Nanoanalysis, Graz (Austria),

² Borealis GmbH, Linz (Austria)

1 Introduction

The fracture of polymers, especially of polypropylene, is an already widely investigated topic. By far the majority of these investigations is however based upon parameters and characteristics resulting from mechanical tests, e.g. stress–strain diagrams from tensile tests. Additional information can be gained from micrographs recorded from the fracture surfaces by light and electron microscopy. But all these experiments and results provide only limited insight into what is happening in the material during the tests at a microscopic length scale. Performing such experiments in a microscope and observing with high magnification what is happening at the crack tip or at the surface of the specimen might be one possibility to overcome this obstacle [1, 2]. Additionally the combination of mechanical tests with other methods like acoustic emission analysis can help to elucidate some of the micromechanical processes [3]. But even this does not give information about the structures forming in the bulk of the specimen during the tests. To this aim tensile tests were stopped at a predefined elongation, the specimens were removed from the stage and sectioned by ultramicrotomy. Although some relaxation will take place in the material, the cracks already formed will not heal.

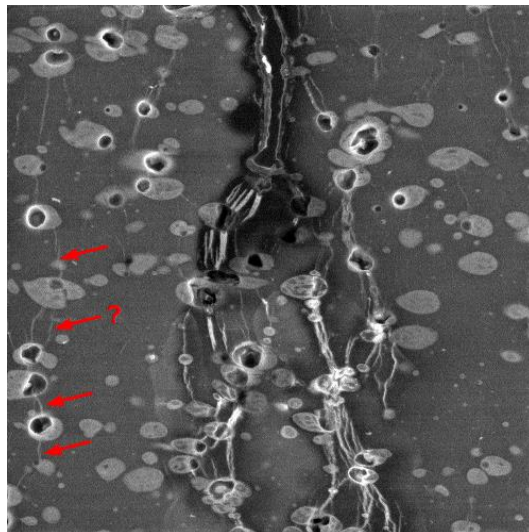


Figure 1: SEM image of a cross-section of iPP (MFR 10) / EPR (17 wt% rubber), MFR 4.8; tensile test stopped at around 25% yield (image width: 47 μm).

However, as Figure 1 demonstrates, from a single image a clear-cut determination of the length of the cracks is not possible. The cracks marked in Figure 1 could be either individual disjoined cracks stopping at the EPR particles or it could be a single crack encompassing the particles. And, of course, from a single image the calculation of neither the area of the fracture face nor its texture and roughness is possible. Since these are vital parameters which can help to assess the energy necessary for the creation of the cracks and to gain knowledge about the fracture behaviour at the microscale, 3D-reconstructions of the fracture region are imperative.

2 Preparation

Isotactic polypropylene (iPP) samples modified with either ethylene propylene rubber (EPR) or linear low density polyethylene particles (LLDPE) of different sizes were subjected to a tensile test, with the test stopped at a predefined strain, around 25% yield for the results presented. After removal of the sample from the tensile stage part of the fracture region was extracted and stained in RuO₄. Thereafter automated slicing and imaging of the fracture region was performed by use of the *in situ* ultramicrotome 3View[®] (Gatan, Pleasanton, CA) mounted in an environmental scanning electron microscope (ESEM) Quanta FEG 600 (FEI, Eindhoven, NL). The slice thickness was 100 nm. As always the block face is imaged all the images are already aligned. Finally the resulting stack of images was used for 3D-reconstructions of the cracks and particles (Software: Avizo Fire, FEI, Eindhoven, NL). A schematic representation of the whole procedure can be found in Figure 2.

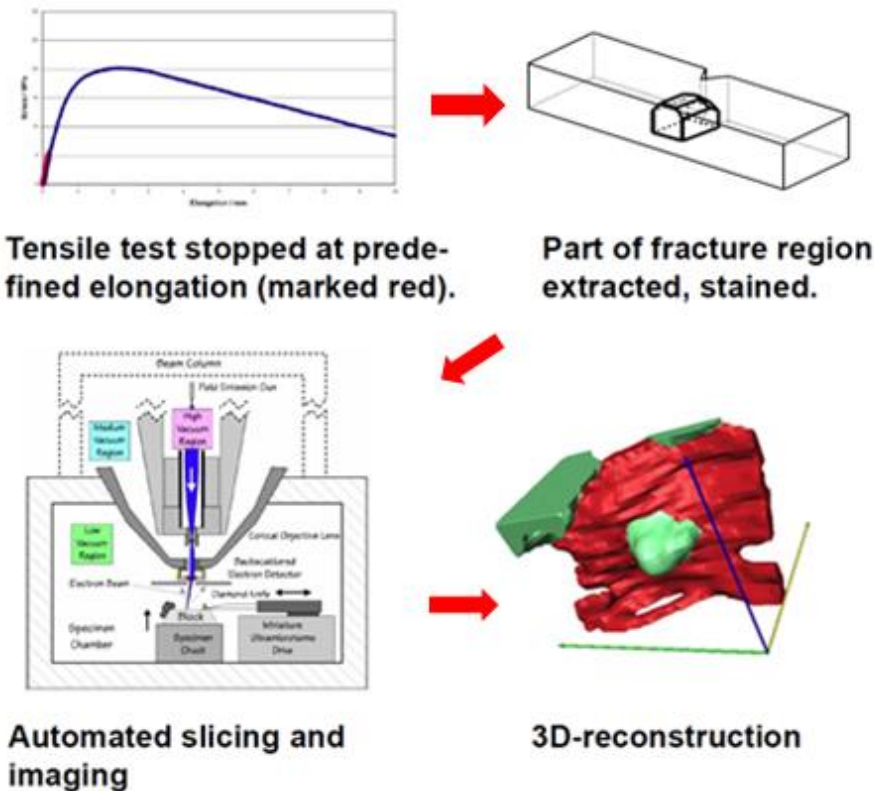


Figure 2: Schematic representation of the steps leading to the 3D-reconstruction.

3 Results and Discussion

Without staining the polymer sample it is impossible in the SEM to differentiate between the EPR or LLDPE particles and the polypropylene matrix. At least in case of polypropylene staining additionally causes a hardening of the material. Thus the need for cooling the material below the glass transition temperature during slicing with the ultramicrotome can be avoided. But unfortunately the staining medium penetrates the sample only to a limited depth, restricting the size of the volume that can be reconstructed. In case of polypropylene stained with RuO_4 this depth is around $30\ \mu\text{m}$. For the estimation of the staining depth samples were cross-sectioned after staining and subsequently the decrease of the ruthenium concentration as a function of depth was measured by energy dispersive x-ray spectrometry (EDS, see Figure 3).

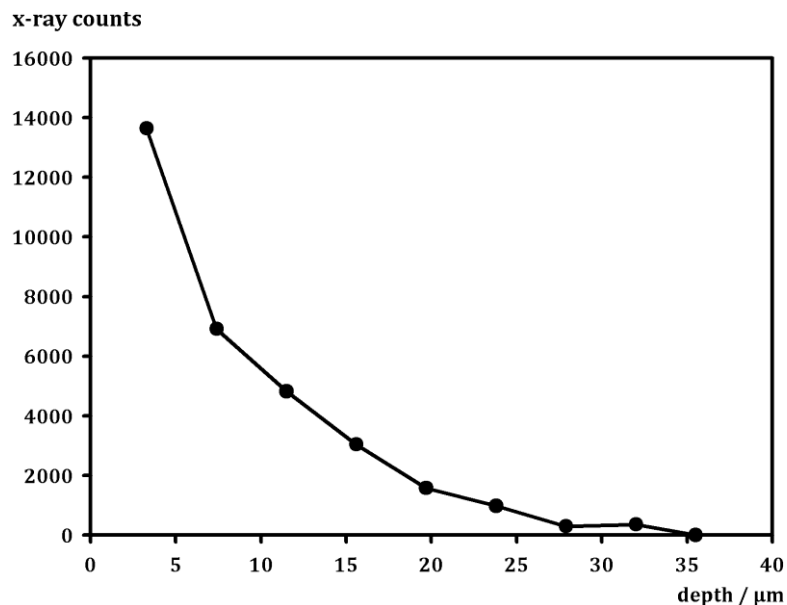


Figure 3: Sample of iPP, stained with RuO_4 . EDS measurements: x-ray counts of the RuL x-ray line as a function of the depth at a cross-section. Depth 0 corresponds to the surface of the sample.

But for some polymers, e.g. poly(ethylene terephthalate), the penetration depth of the stain is rather in the sub-micrometre range [4]. Another problem often met is radiation damage at high magnification in the SEM even at well-stained regions. This may be tackled by cooling of the specimen, but this is not yet implemented at the 3View[®] microtome. Both problems could be avoided by use of an AFM coupled with a cryo-ultramicrotome [5, 6]. Also in case the second component of a blend contains an element of an atomic number higher than that of oxygen, staining would not be necessary.

Figure 4 shows the reconstruction of cracks only and of both the cracks and the EPR particles in the respective volume. It is clearly visible that part of the EPR particles are encircled by cracks, whereas at other particles the crack seems to stop. The reconstruction of larger volumes will enable statistics concerning parameters like area of fracture, number of EPR particles connected with individual cracks etc.

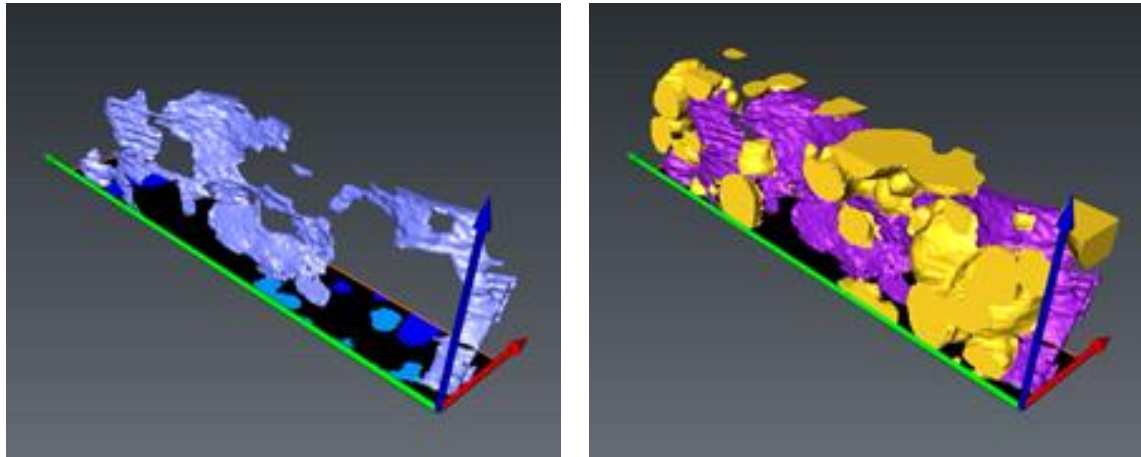


Figure 4: 3D-reconstruction of cracks (left) and the same cracks including the EPR particles (right) of iPP (MFR 10) / EPR (17 wt% rubber), MFR 4.8, tensile test stopped at around 25% yield (reconstructed volume: $4 \times 21 \times 6 \mu\text{m}^3$, voxel size: $94 \times 94 \times 100 \text{ nm}^3$). The blue areas at the bottom of the 3D-reconstruction at the left side mark cross-sections of EPR particles at the respective plane.

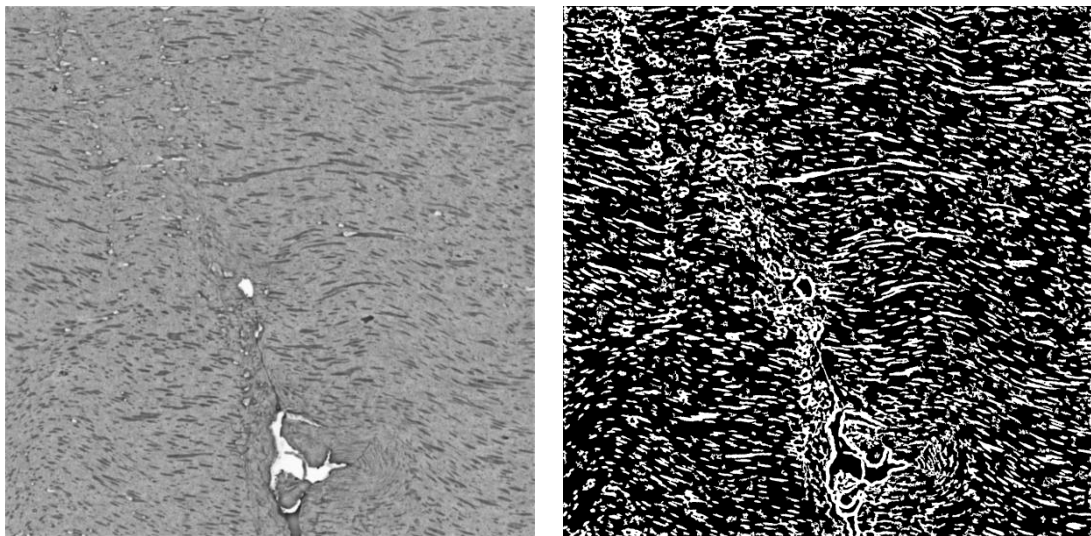


Figure 5: Left: SEM image (image width: $37.8 \mu\text{m}$) of a cross-section of iPP (MFR 10) / EPR (17 wt% rubber), MFR 12.8, tensile test stopped at around 25% yield. Right: the left image converted to a binary image by thresholding, with the EPR particles bright.

Figure 5 conveys the impression that cracks propagate along directions with, on average, the smallest distances between the EPR particles. But to confirm or disprove this hypothesis also 3D-reconstructions will be necessary, because only these enable calculations of nearest neighbour distances in all 3 dimensions.

4 Conclusion

First results demonstrate that 3D-reconstructions of cracks in polymers after mechanical tests might be a useful tool to gain deeper insight into the fracture mechanism on a microscopic length scale. The main problems encountered are due to insufficient staining depth and irradiation damage during image recording.

References

- [1] Poelt, P., Zankel, A., Gahleitner, M., Ingolic, E., Grein, C.: Tensile tests in the environmental scanning electron microscope (ESEM) – Part I: Polypropylene homopolymers. *Polymer* 51 (2010) 3203–3212
- [2] Zheng, Y., Shen, Z., Wang, M., Ma, S., Xing, Y.: In situ observation of plerosphere/polypropylene composites in the tensile test. *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (2007) 3736–3742
- [3] Schoßig, M., Zankel, A., Bierögel, C., Pölt, P., Grellmann, W.: ESEM investigations for assessment of damage kinetics of short glass fibre reinforced thermoplastics - Results of in situ tensile tests coupled with acoustic emission analysis. *Compos. Sci. Technol.* 71 (2011) 257–265
- [4] Haubruge, H.G., Jonas, A.M., Legras, R.: Staining of poly(ethylene terephthalate) by ruthenium tetroxide. *Polymer* 44 (2003) 3229–3234
- [5] Efimov, A.E., Gnaegi, H., Schaller, R., Grogger, W., Hofer, F., Matsko, N.: Analysis of native structures of soft materials by cryo scanning probe tomography. *Soft matter* 8 (2012) 9756–9760
- [6] Zankel, A., Wagner, J., Poelt, P.: Serial sectioning methods for 3D investigations in materials science. *Micron* (2014) 62, 66–78

Morphologie und Mikromechanik von nanopartikelgefüllten Polymerblends: Vergleichende Untersuchungen mittels TEM, AFM und ESEM

**S.Henning, C. Stehr, J. Klehm, M. Menzel, A. Heilmann;
Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM, Halle (Saale), Deutschland**

Die Präsentation gibt einen Überblick über Präparations- und Abbildungsverfahren zur Darstellung von Morphologie und mikromechanischen Prozessen teilchengefüllter Polymermischungen. Dabei werden verschiedene elektronen- und rasterkraftmikroskopische Techniken kombiniert. Ziel ist die möglichst effiziente, simultane und kontrastreiche Abbildung eigenschaftsrelevanter Mikro- und Nanostrukturen.

Die kontrastreiche Abbildung der Phasenmorphologie von Polymermischungen ermöglicht die Quantifizierung von Domänengrößen und damit die Beurteilung der Verträglichkeit der Komponenten. Durch die gleichzeitige Abbildung der Nanopartikel kann z.B. überprüft werden, ob die chemische Oberflächenmodifizierung eine homogene, feine Verteilung des Füllstoffes gewährleistet beziehungsweise eine Adressierung der Füllstoffe in eine bevorzugte Domäne gelingt. Die Festigkeit der Grenzflächen in solchen Systemen kann durch mikromechanische Analysen evaluiert werden.

Methoden: Zur Herstellung von Ultradünnschnitten und zur Erzeugung glatter Anschnittflächen für die Rasterkraftmikroskopie wurde ein Cryo-Ultramikrotom (RMC PowerTome PT-PC/CR-X) verwendet. TEM-Untersuchungen erfolgten in einem LEO 912 EFTEM bzw. Philips CM20. Die Anschnittflächen wurden in einem Rasterkraftmikroskop JPK Nanowizard II und in einem FEI Quanta 3D ESEM-FEG untersucht.

Material: Als repräsentative nanopartikelgefüllte Polymere und Polymermischungen wurden untersucht: 1) rußgefüllte Kautschukmischungen (Styrol-Butadien-Kautschuk SSBR, Naturkautschuk NR), 2) kautschukmodifizierte Polyamide mit Schichtsilikaten, c) nanopartikelverstärkte Styrol-Butadien-Blockcopolymeren und d) ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE) mit verschiedenen Nanofüllstoffen.

Ergebnisse: Es wird gezeigt, dass durch geschickte Auswahl von Verfahren und durch deren Kombination eine effiziente Analyse der eigenschaftsbestimmenden morphologischen Parameter (insbesondere: Größe der Polymerphasen, Zuordnung der Füllstoffe zu den Domänen, Dispergierung der Nanofüllstoffe, interpartikuläre Abstände) gelingt. Die Dokumentation der bei Deformation und Bruch ablaufenden mikromechanischen Prozesse kann durch geeignete Präparation von deformierten Prüfkörpern oder durch *in situ*-Deformation von Präparaten erfolgen. Abbildung 1 zeigt ein Beispiel: AFM-Abbildungen erlauben die Differen-

zierung der Blendkomponenten der Kautschukmischung und die Zuordnung der Füllstoffpartikel zu den Domänen (Abb. 1a). TEM-Untersuchungen an gedehnten Ultradünnschnitten zeigen die nacheinander ablaufenden mikromechanischen Prozesse Nanohohlraumbildung, Fibrillierung und Delamination der Füllstoff-Matrix-Grenzfläche. Aus der Kombination der Ergebnisse kann in diesem Falle abgeleitet werden, dass bei hohen Dehnungen das Versagen des Materials in den ungefüllten Domänen des Kautschuks einsetzt.

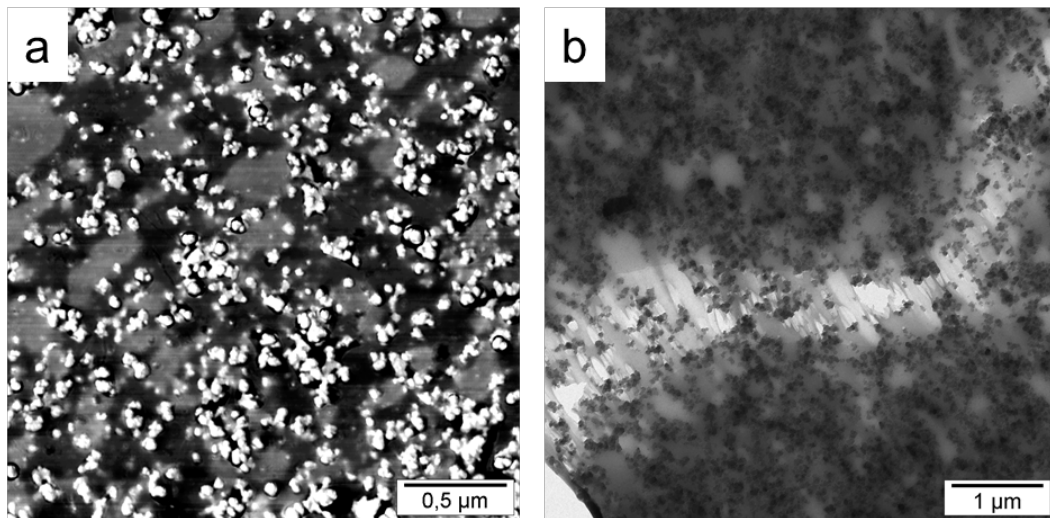


Bild 1: a) Morphologie eines rußgefüllten SSBR/SSBR-Blends; AFM-Abbildung und b) mikro-mechanische Prozesse in einem rußgefüllten SSBR/NR-Blend; Dehnversuch an einem Ultradünnschnitt, TEM

Danksagung: Die Arbeiten erfolgten im Rahmen von durch das Ministerium für Wirtschaft des Landes Sachsen-Anhalt geförderten Projekten (Projekte 1004/00024 und 1304/00022).

Characterization of polymers in the scanning electron microscope - from low voltage surface imaging to the 3D reconstruction of specimens

A. Zankel^{1,2}, M. Nachtnebel¹, C. Mayrhofer², K. Wewerka¹;

¹ Institute for Electron Microscopy and Nanoanalysis, Graz University of Technology, Graz (Austria), ² Center for Electron Microscopy, Graz (Austria)

1 Introduction

The scanning electron microscope (SEM) is a versatile tool for the characterization of polymers [1, 2, 3]. Due to different technical improvements concerning the electron optics, the quality of the electron beam or the performance of detectors the demand on specimen preparation and the way of imaging have changed during the last decades. Additionally different types of SEMs like the conventional SEM (CSEM), the variable pressure SEM (VPSEM) and the environmental SEM (ESEM) enable different investigation techniques for analysis [4, 5]. Aside from conventional specimen preparation methods where an electrically conducting layer is put on the specimen's surface e.g. by vacuum evaporation coating of a carbon layer or by sputter coating with different metals like Au, Pd or Cr, here special modes of performance are discussed. These are the low voltage mode of the CSEM, the low vacuum mode of the ESEM utilizing an imaging gas for charge compensation and the "ESEM mode" enabling the investigation of wet samples.

2 Low voltage mode of the SEM

Investigations on electrically non conducting specimens, like polymers, performed in the conventional scanning electron microscope, where electron beam energies are in the range of 5-30(50) keV [6], commonly demand an electrically conducting layer. However, low-voltage scanning electron microscopy (LVSEM) enables the possibility of imaging the neat surface without an artificial layer by working at electron energies in the range of 0.5-5 keV [6]. Specimen charging has to be minimized by operating at a special energy value, called the crossover energy E_2 , where the number of beam electrons equals the number of emitted secondary electrons (SE) and backscattered electrons (BSE) [1, 3]. This value is a material constant, which varies with the investigation of different polymeric materials [1, 6, 7]. The main advantage is a lower electron penetration depth in the material delivering information correlated to thin surface layers. Furthermore a reduced depth of specimen radiation damage can be quoted [6]. This technique was supported by the progress in the construction of field-emission guns (FEG) and sensitive SE inlens detectors. In [8] LVSEM was performed using the Everhart-Thornley detector (ETD) of the high resolution SEM Zeiss Ultra 55 for the characterization of fracture surfaces after tensile tests on cellulose fibers. Here the method was applied with minimum beam damage on the surface of the material. A drawback of the method is the fact that it is only applicable to homogenous materials since inhomogeneity means different values of E_2 correlated to different material phases.

3 Low vacuum mode of the ESEM

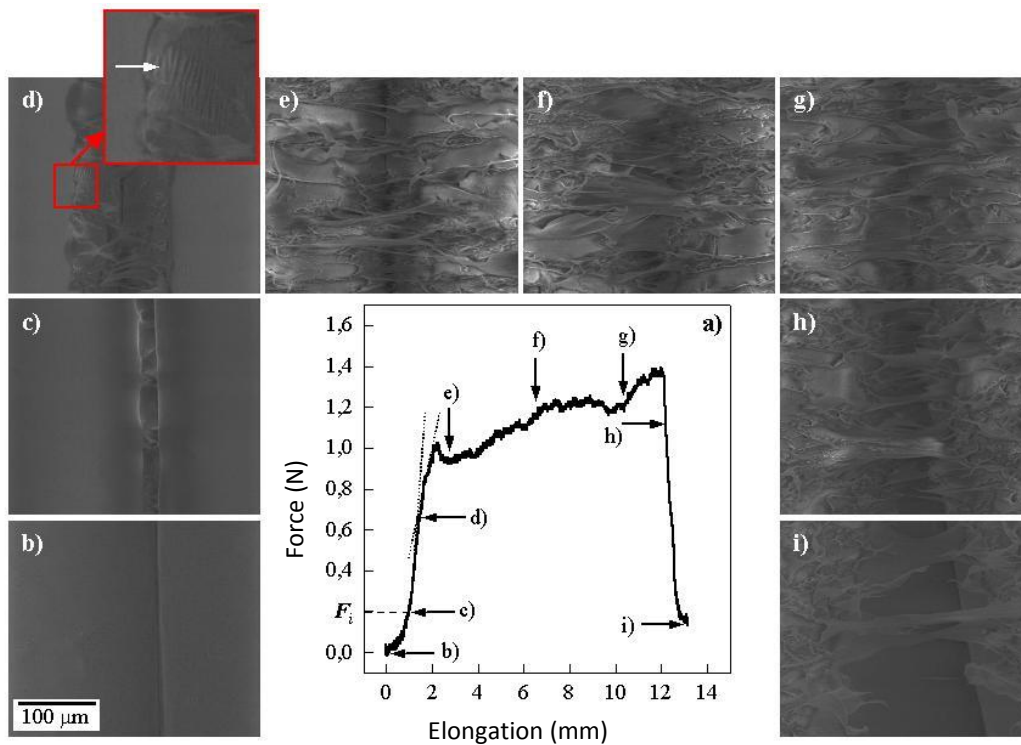


Figure 1: *In situ* peel test in the low vacuum mode of the ESEM; (a) force–elongation diagram (peel curve) of PE-LD with 10 m.-% iPB-1, (b–i) corresponding images at different stages of the peel process ([9],[10] with permission from Elsevier)

While the CSEM operates in the high vacuum a recent generation of SEMs utilizes a gas for image formation and simultaneously provides charge compensation for specimens which are electrically nonconductive. Different terms can be found in literature depending upon the manufacturer like “variable pressure scanning electron microscope” (VPSEM), “extended pressure SEM” or “environmental scanning electron microscope” (ESEM) [5]. The results mentioned here were gained using an ESEM Quanta 600 FEG (FEI, Eindhoven, NL). This microscope delivers beside the conventional high vacuum mode two pressure modes for operation, the low vacuum mode and the ESEM mode (see below). In both modes electrically nonconductive specimens can be imaged without coating since ionization processes in the gas primary coming from electrons accelerated to the detector compensate charging. The low vacuum mode operates at pressures of about 10–200 Pa using typically water vapor, air or nitrogen as imaging gas. This enables a versatile possibility for the characterization of polymers of heterogeneous kind. Beside this comfort the low vacuum mode is fundamental for the performance of different *in situ* investigations. In Fig. 1 a series of micrographs can be seen correlated to the force elongation curve (peel curve) of a sealed low-density polyethylene/isotactic polybutene-1 (PE-LD/iPB-1) film with a content of 10 m.-% (mass-percentage) of iPB-1 [9, 10]. Here synchronously to mechanical testing the specimen can be characterized which may deliver additional information compared to conventional mechanical testing [11]. Thus the low vacuum mode of the ESEM facilitates the design of several new *in situ* investi-

gation methods by combining well established material testing with electron microscopic imaging.

4 The ESEM mode

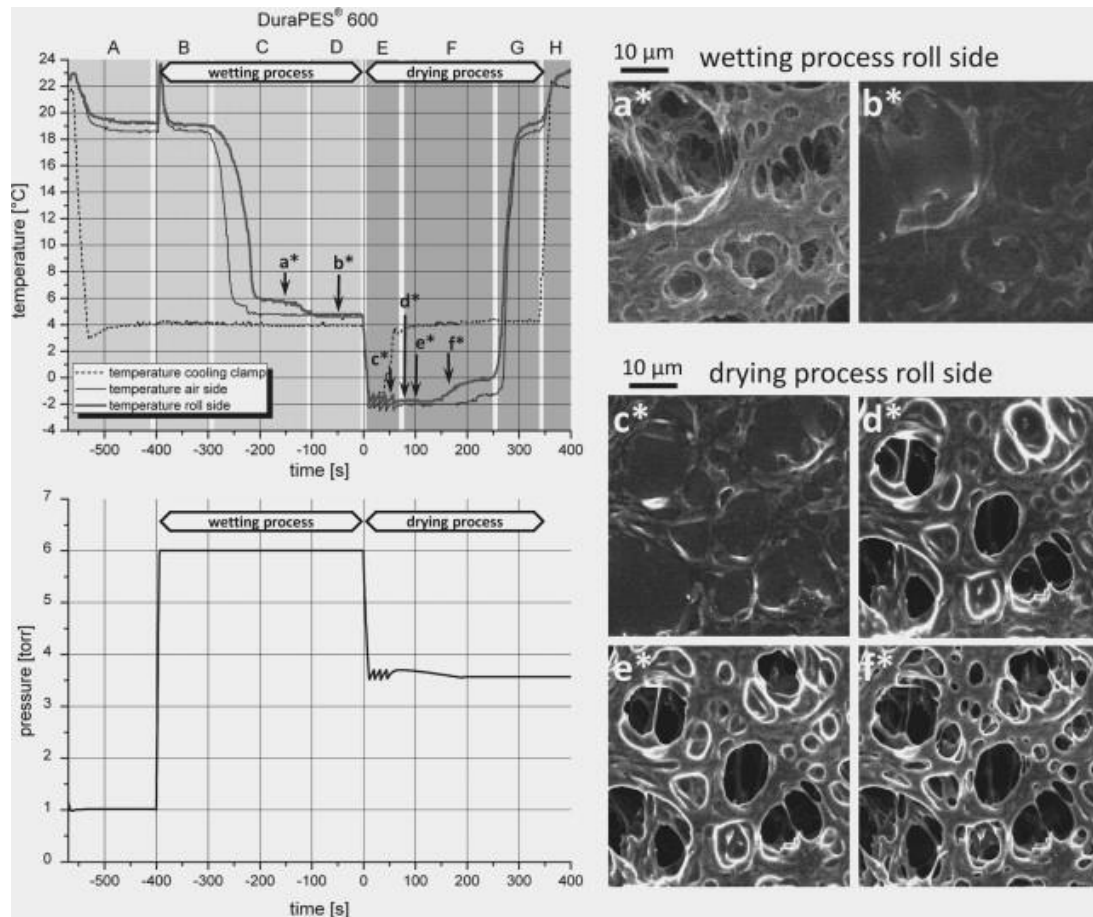


Figure 2: *In situ* investigation in the ESEM mode; left: temperature characteristic (top) and chamber pressure (bottom) recorded during the drying and wetting of the membrane DuraPES®600, right: images of the membrane surface recorded during drying and wetting, with the respective times marked in the temperature characteristic top left; (a*) dry state of the membrane surface, (b*) wet state of the membrane surface, (c*) wet state at the beginning of the drying process, (d*–f*) drying of the pores ([12], with permission from Elsevier)

Performing the third operation mode of the ESEM enables the investigation of wet samples (ESEM mode). Prerequisite for such investigations are water vapour as imaging gas and cooling of the sample with a cooling stage (e.g. Peltier cooling). According to the thermodynamic phase diagram of water the choice of the appropriate values of the specimen temperature and the pressure of the water vapour (minimum pressure 609 Pa) enables the maintenance of the wet phase of water during investigations [1, 4, 5].

Thus it is possible to perform condensation experiments, drying processes or investigating samples with a special amount of embodied water. In Fig. 2 the parameters of an *in situ* investigation for wetting and drying of polyether sulphone (PES) membranes can be seen. The process is controlled by the temperature of the cooling clamps and the variation of the wa-

ter vapour pressure. Additionally the surface temperatures of the two different sides (air side, roll side) of the membrane are simultaneously recorded to provide information about the interior membrane structure and the interaction between the water and the pore walls using micro thermocouples. It has to be emphasized that for this work [12] a new Peltier investigation setup was developed, while for conventional “wet investigations” standard Peltier cooling stages are available.

5 Artifacts and beam damage

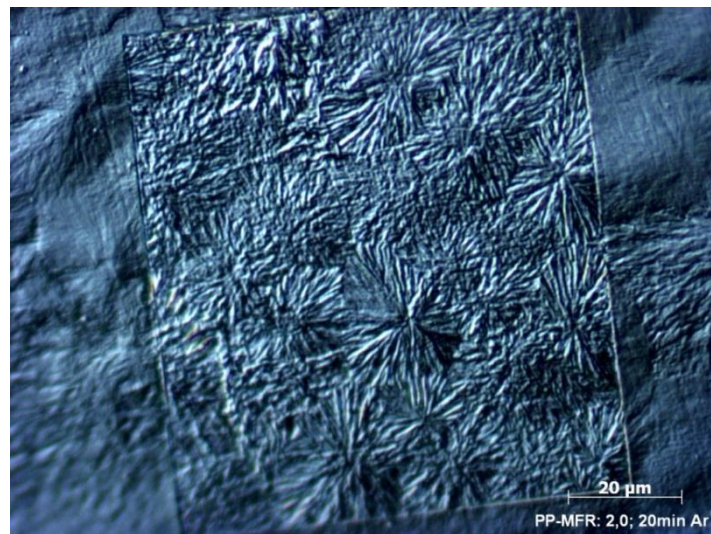


Figure 3: Surface of a specimen of isotactic polypropylene (MFR 2) after microtomy and ion etching (light microscopic image). The interior rectangle was irradiated with electrons in the low vacuum mode of the ESEM prior to ion etching [18].

Imaging materials in the SEM represents a time dependent influence on the specimen’s surface. A well known phenomenon is the contamination of a surface with carbon, which may deteriorate the image quality scan by scan [1] especially at lower electron energies. Contrary to LVSEM where an uncoated surface can be imaged, at higher electron energies polymers have either to be coated for CSEM or have to be investigated in the low vacuum mode. During sputter coating potential artifacts can be induced e.g. by thermal damage of the specimen. However, a conducting metal layer on the surface will support stability against beam damage during imaging. Beam damage is a function of electron energy, beam current, specimen temperature and the consistency of the material [1, 3, 13]. Additionally it strongly depends on the magnification, which limits the accessible resolution. In some cases an investigation at a special magnification may only be realized by additional preparation steps. E.g. the embedded PES membrane of Fig. 6 shows sufficient compositional contrast, but at a special threshold of magnification further stable imaging can only be realized by additional staining with ruthenium tetroxide. Conventionally stained polymers are even less prone to beam damage, but when polymers are investigated in the low vacuum mode with neither coating nor staining beam damage has to be estimated. This may be done by observing potential alterations of the surface by switching the magnification of the microscope and fur-

thermore beam damage can be estimated using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) [14, 15]. Additionally the type of imaging gas and the “skirt effect” have to be taken into account. The term “skirt effect” describes the effect in the low vacuum that a special percentage of the primary electrons is scattered into skirts of different radii dependent on the electron energy, the working distance, the type and pressure of the imaging gas.

In some rare cases the beam influence on the surface may support investigations. In [16, 17] it was mentioned that during cutting and imaging the influence of the beam on the material may stabilize the cutting quality even when the amount of staining material is tremendously lowered. Another example of a beneficial effect of electron irradiation on a specimen’s surface is shown in Fig. 3. The surface of an isotactic polypropylene specimen (MFR 2), cut with a microtome, can be seen and the scan field, where the surface was irradiated in the low vacuum mode of the ESEM, reveals the spherulites of the material in a more brilliant way compared to the residual surface after ion etching [18].

6 3D information using *in situ* ultramicrotomy

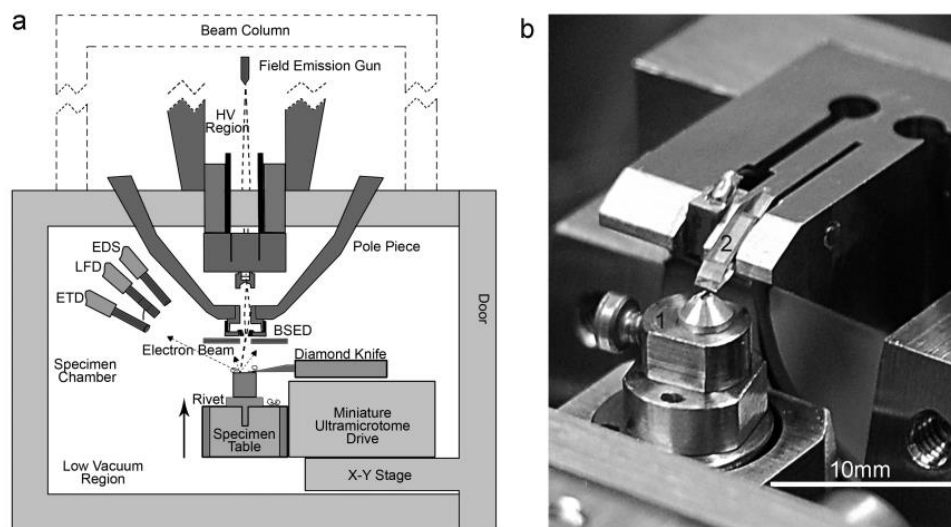


Figure 4: Setup of SBEM; (a) schematic of the ultramicrotome mounted on a special door on the ESEM with a backscattered electron detector (BSED), secondary electron detectors for high vacuum (ETD) and low vacuum (LFD) and an EDS detector for recording elemental maps, (b) photograph showing the specimen holder (1) and the diamond knife (2) ([17]; with permission from Wiley)

In 2004 the combination of ultramicrotomy and imaging in the low vacuum mode of the ESEM was published in a landmark paper of W. Denk [16]. During the performance of this so called serial block face scanning electron microscopy (SBEM) a sample is cut by a diamond knife and imaged with SEM resolution periodically. In Fig. 4a a schematic of the setup can be seen [19]. Fig. 4b shows the diamond knife, which enables cutting with a slice thickness down to 30 nm. However, while each slice accumulates outside the field of investigation as debris, the block face is imaged after each cut, so alignment is not an issue. Prerequisite for this technique is a sliceable material, hard enough to avoid smearing and delivering sufficient contrast for imaging. Imaging is typically performed using BSE due to compositional contrast [1] since the surface of a cut sample is conventionally smooth. This technique was

invented for life science investigations, thus heavy metal staining of tissues, performing techniques that are routine for transmission electron microscopy (TEM), is commonly used (see Fig. 5a, tissue of the retina of an insect, courtesy of G. Leitinger, Medical University Graz). Since heavy metal staining is also established in polymer microscopy [2, 3], this is the preparation of choice for polymer blends. Fig. 5b shows a part of the block-face of an isotactic polypropylene (iPP) sample (modified with ethylene propylene rubber, EPR) after a tensile test [17].

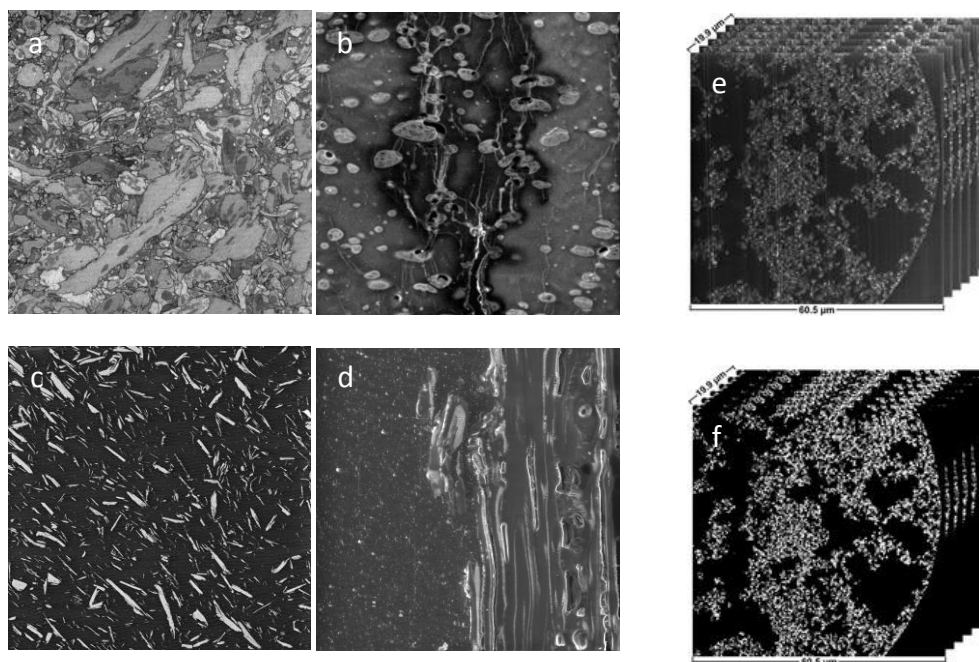


Figure 5: Sample surfaces for SBEM; (a) heavy metal stained tissue of locust's retina, (b) heavy metal stained iPP/EPR blend, (c) intrinsic compositional contrast of the blockface of talcum filled polypropylene, (d) interface of wood and ABS, (e) resin-embedded hyper-cross-linked poly(styrene-divinylbenzene) monolith, (f) binarized images after a thresholding process (a-c: imaged with BSE, d,e: imaged with SE; a: 25 μm , b: 47 μm , c: 76 μm , d: 120 μm , e, f: 60.5 μm , image widths; e, f: reprinted with permission from [21]. Copyright 2012 American Chemical Society.)

Nevertheless some polymer specimens have an intrinsic compositional contrast like talcum filled polypropylene (see Fig. 5c, [20]) also allowing the investigation without preparation aside from trimming, precutting with a conventional microtome and glueing on the specimen holder. However, there are rare situations when the topography contrast of SE can be used. In Fig. 5d the interface of wood and a homogenous polymer can be seen. In [21] contrast enhancement for BSE-imaging was not sufficient so the synchronously stored stack of SE images was used for 3D reconstruction. In Fig. 5e a stack of SE images of a resin-embedded hyper-cross-linked poly(styrene-divinylbenzene) monolith can be seen and Fig. 5f shows the correlated binarized images after a thresholding process.

This method firstly allows the 3D reconstruction of materials but additionally paves the way for further scientific steps like the evaluation of different material constants such as e.g. the volume porosity and the specific surface area at PES membranes [22] and opens the possibility for simulations of processes in the material depending on the newly gained 3D models. In Fig. 6 the 3D reconstructions of different parts of a PES membrane can be seen [22].

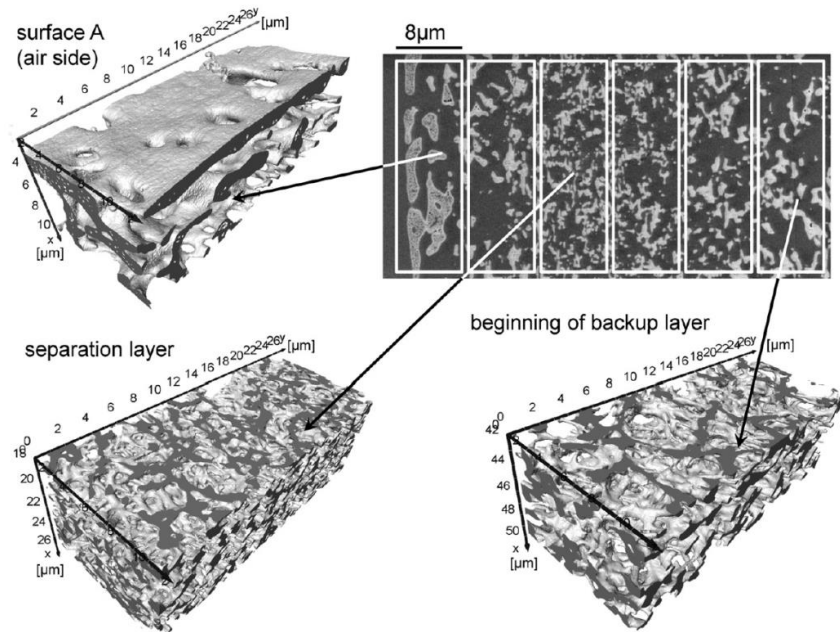


Figure 6: DuraPES® 600 membrane: the image at the upper right corresponds to one third of the whole cross-section; schematic of the partitioning of this part of the membrane and the corresponding 3D reconstructions ([22], with permission from Elsevier)

7 Conclusions

The scanning electron microscope (SEM) is still a versatile tool for the characterization of polymers although beam damage has to be taken into account compared to light microscopy and despite a weaker resolution in comparison with atomic force microscopy (AFM) or transmission electron microscopy (TEM) is available. However, due to different new technical improvements the development of new preparation techniques and investigation methods is still in progress and will lead to new information about polymeric materials.

References

- [1] Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Lyman, C.E., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R.: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. 3rd ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2003)
- [2] Michler, G. H.: Electron Microscopy of Polymers. Springer, Berlin, Heidelberg (2008)
- [3] Sawyer, L.C., Grubb, D.T.: Polymer Microscopy. 2nd ed., Chapman and Hall, London (1996)
- [4] Danilatos, G.D.: Foundations of environmental scanning electron microscopy. Advances in Electronics and Electron Physics 71. Academic Press (1988) 109–250
- [5] Stokes, D.J.: Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM). John Wiley & Sons Ltd, city (2008)
- [6] Reimer L.: Image formation in low-voltage scanning electron microscopy. SPIE-Press, Bellingham, Washington (1993)

- [7] Butler, J. H., Joy, D. C., Bradley, G. F., Krause, S. J.: Low-voltage scanning electron microscopy of polymers. *Polymer* 36 (1995) 1781 – 1790
- [8] Fischer, W. J., Zankel, A., Ganser, C., Schmied, F., Schroettner, H., Hirn, U., Teichert, C., Bauer, W., Schennach, R.: Imaging of the formerly bonded area of individual fibre to fibre joints with SEM and AFM. *Cellulose* 21 (2014) 251 – 260
- [9] W. Grellmann, C. Bierögel, K. Reincke: Lexikon Kunststoffprüfung und Diagnostik. 2012, <http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Peelvorgang> (accessed 19.4.2014)
- [10] Nase, M., Zankel, A., Langer, B., Baumann, H.-J., Grellmann, W., Poelt, P.: Investigation of the peel behavior of polyethylene/polybutene-1 peel films using in situ peel tests with environmental scanning electron microscopy. *Polymer* 49 (2008) 5458 – 5466
- [11] Grellmann, W., Seidler, S. (Eds.): *Polymer Testing*. 2nd ed., Carl Hanser Verlag, München (2013)
- [12] Reingruber, H., Zankel, A., Mayrhofer, C., Poelt, P.: A new in situ method for the characterization of membranes in a wet state in the environmental scanning electron microscope. *Journal of Membrane Science* 399– 400 (2012) 86– 94
- [13] Egerton, R. F., Li, P., Malac, M.: Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron* 35 (2004) 399 – 409
- [14] Kitching, S., Donald, A. M.: Beam damage of polypropylene in the environmental scanning electron microscope: an FTIR study. *Journal of Microscopy* 190, Issue 3 (1998) 357 – 365
- [15] Zankel, A., Chernev, B. S., Brandl, C. Poelt, P.; Wilhelm, P.; Nase, M.; Langer, B.; Grellmann, W.; Baumann, H.-J.: Assessment of Beam damage in Polymers Caused by in situ ESEM Analysis using IR Spectroscopy. *Macromolecular Symposia* 265 (2008) 156 – 165
- [16] Denk, W., Horstmann, H.: Serial block-face scanning electron microscopy to reconstruct three-dimensional tissue nanostructure. *PLoS Biol.* 2 (11) (2004) 1900-1909
- [17] Zankel, A., Kraus, B., Poelt, P., Schaffer, M., Ingolic, E.: Ultramicrotomy in the ESEM, a versatile method for materials and life sciences. *Journal of Microscopy* 233, Pt 1 (2009) 140-148
- [18] Piller, M., Neubauer, C.: Entwicklung einer neuartigen Methode zur Oberflächenätzung von Polymeren unter der Verwendung des „beam-damage“ eines Elektronenmikroskopes. Projektarbeit Sommersemester 2010 Chemie-Ingenieurschule Graz
- [19] Zankel, A., Wagner, J., Poelt, P.: Serial sectioning methods for 3D investigations in materials science. *Micron* 62 (2014) 66 - 78
- [20] Koch, T., Salaberger, D., Zankel, A., Reingruber, H., Steiger-Thirsfeld, A., Voronko, Y., Seidler, S.: Methods for Characterizing the 3-D Morphology of Polymer Composites. in: *Macromolecular Symposia* 315 (2012) 115 – 124
- [21] Muellner, T., Zankel, A., Mayrhofer, C., Reingruber, H., Hoeltzel, A., Lv, Y., Svec, F., Tal-larek, U.: Reconstruction and characterization of a polymer-based monolithic stationary phase using serial block-face scanning electron microscopy. *Langmuir* 28 (2012) 16733–16737
- [22] Reingruber, H., Zankel, A., Mayrhofer, C., Poelt, P.: 2011 Quantitative characterization of microfiltration membranes by 3D reconstruction. *Journal of Membrane Science* 372 (2011) 66-74

Design of optimal surface modification of clays for a particular polymer

I. Chodák¹, D. Johec-Mošková¹, I. Janigová¹, L. Jankovič², P. Komadel²;

¹ Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava (Slovakia),

² Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava (Slovakia)

1 Introduction

Layered silicates represent an important component applied as a filler in various composites with thermoplastic or elastomeric matrices [1-4]. Presence of small amount of clay or clay mineral as a filler in plastics or rubber frequently results in substantial changes in properties of the composite [5,6]. The effect depends significantly on the appropriate surface modification of the clay, since usually the polymer is hydrophobic while the natural clay is hydrophilic [1,2]. However, when layered silicates are considered, simple hydrophobization of the filler surface may be insufficient for achieving appropriate degree of the filler dispersion in the matrix or for optimal polymer/filler interactions at the filler surface. The effect is related also to a formation of a particular structure of the filler as formed during mixing, since either intercalation of the matrix polymer between the clay galleries is required or exfoliation of the filler, i.e. separation of individual layers and formation of platelets with much higher filler surface area, is potentially achieved [7,8]. Both processes result in a formation of nanocomposite structures, where small amount of the clay, usually 1 to 5 wt % is sufficient for extensive reinforcement of the resulting material and/or for modification of important ultimate properties of the composite [9,10]. In any case, for a particular polymeric matrix, an optimal surface modification as well as appropriate processing procedure should be determined [11,12].

The appropriate selection of the layered silicate surface modification seems to be straight forward, consisting in hydrophobization of the surface of exfoliated nanoparticles. However, although most of the polymers are hydrophobic, the degree of hydrophobicity of, e.g., polyolefins is certainly different compared to, say, polyesters. Therefore, selection of the agents for optimal surface modification of a particular polymer may be done by more specified way than simple attachment of hydrophobic moieties without considering the degree of hydrophobicity. The appropriate information concerning the hydrophobicity degree of the particular polymer may be the solubility parameter and the surface of the nanofiller should correspond to the solubility parameter of the polymer as close as possible.

In this contribution we are investigating the abovementioned principle in detail, using the rheological measurement as a method for characterization of the structure of nanocomposite consisting of montmorillonite dispersed in various polymeric matrices. The results are compared to standard methods of structure characterization and to mechanical properties of the nanocomposites.

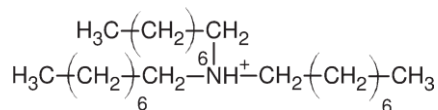
2 Experimental

Three polymer matrices were used as matrices for nanocomposites, namely LDPE (RA 2-19, Slovnaft Bratislava), polycaprolactone (CaPa 6800, Solvay), and polyamide 6 (Tarnamid). Rheology of dispersions was measured in cyclohexane, xylene, toluene and benzylalcohol. Solubility parameters of polymers are shown in Table 1.

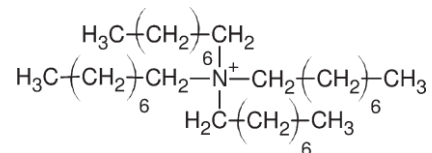
Table 1: Solubility parameters (δ) of polymers used for this study and corresponding solvents with similar δ .

polymer	δ [(MPa) ^{1/2}]	solvent
PE	16,00 – 17,99	cyklohexane
PCL	19,10 – 19,29	xylene, toluene
PA 6	21,50	benzyl alcohol
PA 66	22,87	

Two commercial montmorillonites (MMT) were used, namely natural natrified Cloisite Na and organomodified Cloisite 20A. Besides this, natrified MMT <2 μm fraction separated from Jelšovský Potok bentonite (Slovakia), saturated with Na cations (Na-JP), and 4C8 and 3C8, prepared by treating the NaJP with two organic surfactants, namely trioctyl or tetraoctyl ammonium bromide (structure of the cations shown below).



trioctyl ammonium



tetraoctyl ammonium

Details of preparation and characterization of the organo-clays appear in Ref. 13. The composites were prepared in 30 ml mixing chamber of a Brabender Plasticorder PLE 331 at 70°C for 14 min at the mixing speed 30 rpm. Slabs were obtained by compression molding of the mixed nanocomposite using a laboratory press Fontijne 200 (Fontijne, The Netherlands) at 150°C for 35 min (optimum vulcanization time determined by rheometry) under 22.5 kN·cm⁻². Seven dogbone specimens with a working area of 35 mm x 3.6 mm x 1 mm were mechanically punched from each vulcanized slab using a special shaped knife. Mechanical properties were measured according to ISO 37 at room temperature using an Instron 4301 universal testing machine (Instron, UK) at deformation rate (crosshead speed) 10 mm·min⁻¹.

The rheological measurements were carried out using a Rheometer AR2000 (TA Instruments) at 75 °C in oscillatory mode in the frequency range of 0,01–100 Hz with specimens of diameter 20 mm and thickness 1 mm. The amplitude of deformation was 1% being in the linear elastic region as revealed by an amplitude sweep. Strain sweeps were performed at a constant frequency of 1 Hz to investigate the strain-independent behavior of the composites.

3 Results and Discussion

Various rheological patterns can be explained from data of dynamic complex moduli as measured of suspensions of the modified montmorillonites in various solvents. The presence of elastic network is indicated by independence of G' on frequency, and at the same time, $G' \gg G''$ [14]. In Fig. 1 this effect is clearly seen for suspensions of C20A / toluene, less pronounced but still clearly observable for 3C8 / toluene, 3C8 benzyl alcohol, and C20A / benzyl alcohol. Homogeneous suspensions were not formed if nonmodified fillers (NaJP and CNa) were used. The fillers sedimented and measured data were irreproducible. It was concluded that no stable structure is formed in these suspensions and the response is typical for liquids [15].

The effect of the filler presence in the polymeric matrix is the most clear in the region of low frequencies. For composites filled with unmodified filler CNa, monotonous increase of both moduli is observed with rising filler content. For composites filled with 10 wt % of 3C8 and 4C8 in PCL or PA matrices the increase of G' is more pronounced and the dependence is bending. The same effect is observed for composites filled with C20A also at lower filler content, 3 and 5 wt %. This effect is connected with a formation of continuous physical network formed by the filler particles [16]. No changes have been observed for composites with LDPE matrix filled with any filler as well as for composites with unmodified fillers in any matrix.

For evaluation of viscoelastic parameters, so called Cole – Cole diagram is frequently used, constructed from the data of frequency courses as dependence of G' and G'' which provides information on relaxation processes in polymer melts filled with hard fillers [17]. In Fig. 2 the Cole – Cole diagrams are shown for PCL matrix filled with each filler. When comparing the shapes of the curves for composites with the one for unfilled matrix, deviations are clearly visible for composites containing 10 wt% of 3C8 and 4C8 in PA and PCL, while for composite with C20A the deviation is observed at 3 wt%, rising with the increase of the filler content. The curve for PCL is curved, similar to all curves for composites filled with CNa while composites with 10 wt% of 3C8 and 4C8 as well as for 3 wt% of C20A the monotonous increase is found; the almost linear diagram is observed for 5 and 10 wt% of C20A. Thus, the Cole – Cole diagrams indicate a critical filler concentration necessary for qualitative changes in the composite structure due to interactions between the matrix and modified filler.

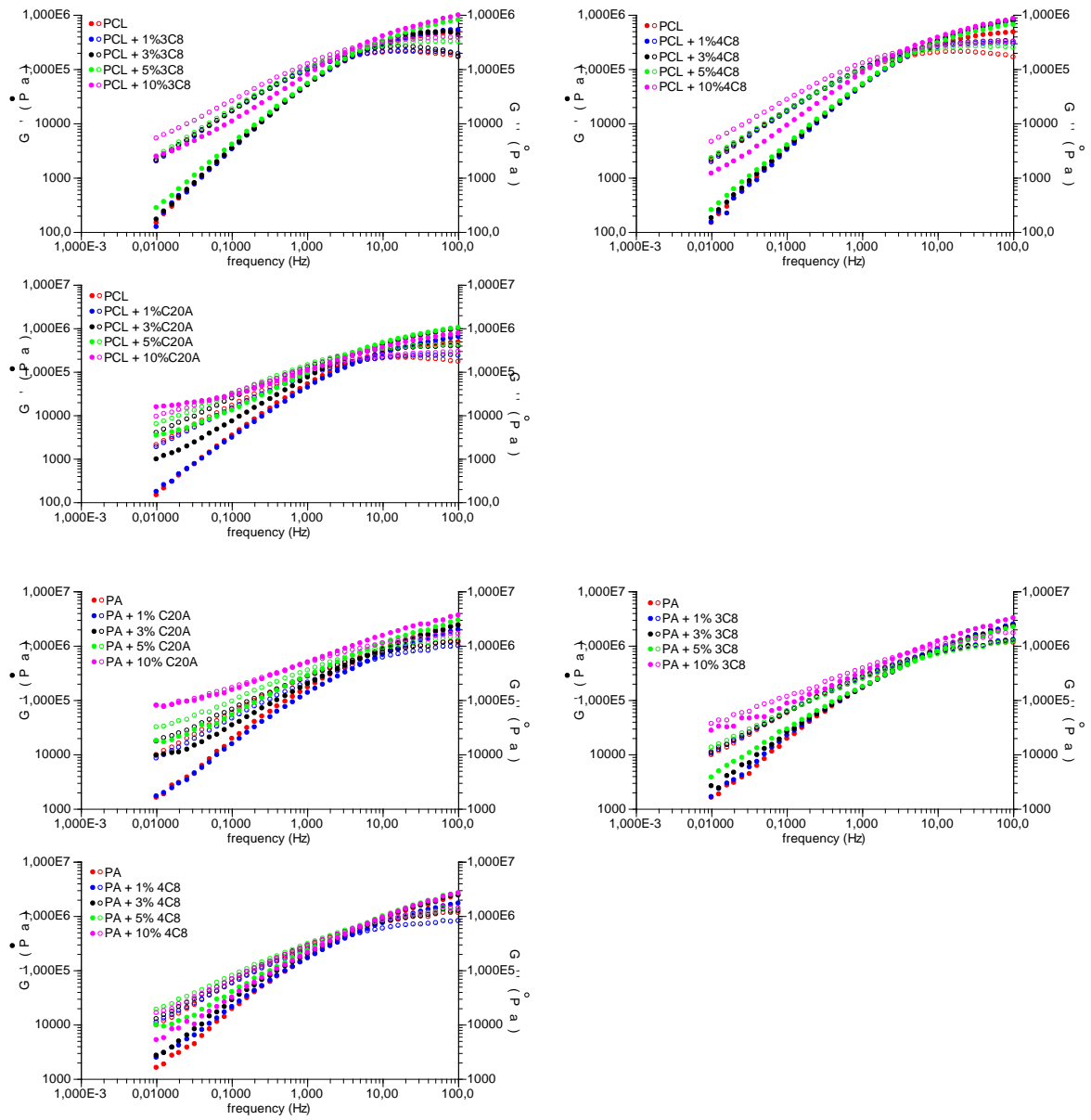


Fig 1. Dependencies of dynamic moduli G' and G'' on frequency

4 Conclusions

Good correlation was observed between the results of study of rheology of suspensions and other properties of composites. If G' of the particular suspension is substantially higher than G'' , the data correlate with the prediction made according to solubility parameters. Rheological measurement as well as TEM observation confirmed formation of physical network by filler particles.

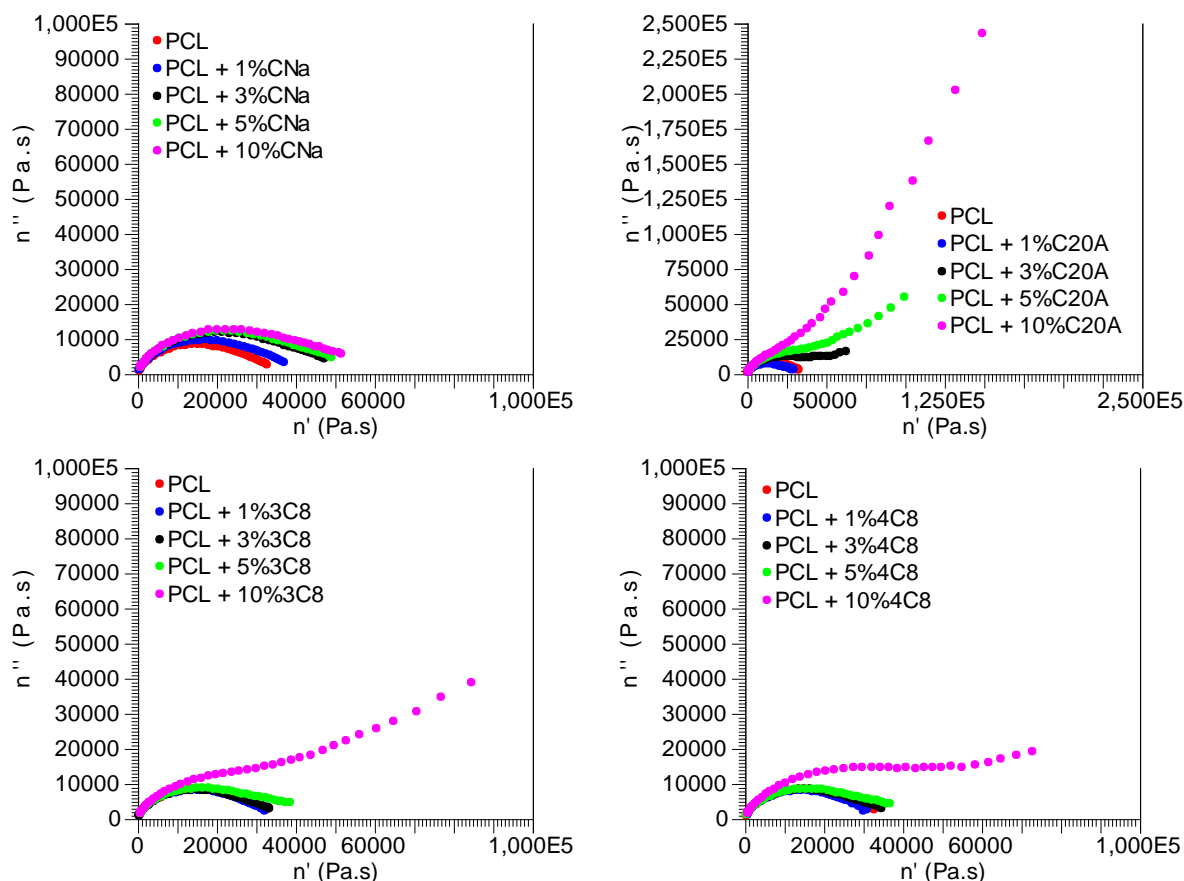


Fig. 2 Cole – Cole diagrams for composites with PCL matrix filled with various modified montmorillonites.

5 Acknowledgement

The work was supported by the project APVV 0362-10 and VEGA2/0108/14

6 References

- [1] M. Alexandre, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng.* 2000, R28, 1.
- [2] S. S. Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28, 1539.
- [3] R. Alex, C. Nah, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 102, 3277.
- [4] F. Cataldo, *Macromol. Symp.* 2007, 247, 67.
- [5] A. Mohammad, G. P. Simon, In: *Polymer Nanocomposites*, (Eds: Y. W. Mai, Z. Z. Yu), Chapter 12, Boca Raton, Boston, New York, Washington, 2006, p. 297.
- [6] Y. Nie, L. Qu, G. Huang, B. Wang, G. Weng, J. Wu, *Polym. Adv. Technol.* 2011. DOI: 10.1002/pat.1826.
- [7] B. K. G. Theng, *Developments in soil science 9*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, 1979.
- [8] S. C. Tjong, *Mater. Sci. Eng.* 2006, R53, 73.
- [9] Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 1998, 10, 3769.
- [10] L. Bokobza, J. P. Chauvin, *Polymer* 2005, 46, 4144.

- [11] J. L. Leblanc, *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, 627.
- [12] F. Cataldo, *Macromol. Symp.* 2005, 228, 91.
- [13] Jankovič, Ľ.; Madejová, J.; Komadel, P.; Jocheč-Mošková, D.; Chodák, I. *Appl. Clay Sci.* 2011, 51, 438.
- [14] Cassagnau P., *Polymer* 44 (2003) 2455 – 2462
- [15] Winter H. H., Chambon F., *J. Rheol.* 30, 1986, 367 – 382
- [16] Potschke P., Abdel-Goad M., Alig I., Dudkin S., Lellinger D., *Polymer* 45 (2004) 8863 – 8870
- [17] Cole K. S., Cole r. H., *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 341

2nd Generation clay as superior nanofiller for PMMA

B. Fischer¹, M. Ziadeh², J. Breu², V. Altstadt¹;

¹Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, Universität Bayreuth (Deutschland),

²Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth (Deutschland)

1 Einleitung

Schichtsilikate stellen nicht nur ideale Verstärkungsstoffe dar, sondern können auch Flamm- schutz- und Barriereeigenschaften eines Polymers signifikant verbessern. Meist werden hier- für natürliche Schichtsilikate verwendet. Das Potential dieser kommerziell erhältlichen Sys- teme ist jedoch wegen der begrenzten lateralen Ausdehnung weitgehend ausgeschöpft. Des Weiteren kann aufgrund der niedrigen, nicht einstellbaren und inhomogenen Schichtladung die intrakristalline Reaktivität nicht beeinflusst werden, wodurch der Quell- und Hydratations- zustand des Materials unter gegebenen Bedingungen nicht einheitlich und nicht kontrollierbar ist. Um die Nachteile der natürlichen Schichtsilikate zu umgehen, kommen in dieser Studie synthetische Schichtsilikate zum Einsatz.

Die Arbeitsgruppe um Prof. Breu stellt über eine innovative Schmelzsynthese Schichtsilikate, z.B. Hektorite, her, die eine um 1-3 Größenordnungen höhere laterale Ausdehnung aufweisen und deren intrakristalline Reaktivität kontrolliert werden kann. Dadurch ist es möglich, die Scherfestigkeit innerhalb eines Taktoids durch Ionenaustausch anzupassen. Mit Kationen hoher Hydratationsenthalpie können die scherlabilen Taktoide mittels Rührwerkskugelmühle auf die gewünschte Höhe exfoliert werden, wodurch Aspektverhältnisse von bis zu 600 er- reicht werden. Durch Austausch von Kationen kleiner Hydratationsenthalpie sollen dann schersteife, Glimmer-ähnliche Taktoide mit hoher Scherfestigkeit erhalten werden [2]. Die Kompatibilität zwischen Füllstoff und Matrix wird durch einen speziellen polykationischen Makroinitiator erreicht [3].

Bei der mechanischen Verstärkung von Polymeren spielen neben dem Volumenanteil und der Dispergiertüte auch das Aspektverhältnis und die mechanischen Kennwerte des Füllstoffs eine große Rolle. Die Schichtsilikate der zweiten Generation bieten den Vorteil, dass sie extrem hohe laterale Ausdehnungen in Kombination mit enormen Aspektverhältnissen von bis zu 600 besitzen. Zudem ist durch die scherstabile Verbrückung mehrerer Einzellamellen das Flächenträgheitsmoment und damit die geometrische Steifigkeit des Taktoids signifikant er- höht. In deren Folge ist das Taktoid gegenüber der Einzellamelle erheblich weniger biegsam und daher auch besser in seiner Orientierung beeinflussbar.

Ziel dieser Studie ist es, den Effekt dieser neuartigen schersteifen Schichtsilikate (Hektorite) mit einem Aspektverhältnis von ≤ 600 in Hinblick auf morphologische, rheologische und me- chanische Eigenschaften von Polymethylmethacrylat zu untersuchen. PMMA bietet aufgrund der amorphen Struktur den Vorteil, die Wirkungsweise der Nanofüllstoffe ohne Berücksichti- gung von Kristallinitätseffekten im Sinne von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu analysie- ren. Um eine möglichst hohe Dispergiertüte zu erreichen, wurde mittels Lösungsmittelver- dampfung ein Masterbatch mit 10 Gew.-% Füllstoffanteil hergestellt und anschließend mittels

Schmelzecompoundierung zu PMMA/Schichtsilikat-Nanokompositen mit verschiedenen Füllstoffkonzentrationen verdünnt. Als Benchmarksystem wird das kommerziell erhältliche, natürliche Schichtsilikat Benton verwendet.

2 Experimenteller Teil

Materialien

Als Matrixmaterial wurde das kommerziell verfügbare Plexiglas POQ62 der Firma *Evonik Industries* mit einem Molekulargewicht von 73 kg/mol und einem PDI von 1,63 verwendet. Das Ausgangsmaterial zur Herstellung des Nanofüllstoffs ist ein synthetischer Na-Fluorohektorit mit der chemischen Formel $\text{Na}_{0,5}[\text{Mg}_{2,5}\text{Li}_{0,5}]\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ und einer Kationenaustauschkapazität von 110 meq./100 g. Die Anpassung, Modifizierung und Charakterisierung des Nanofüllstoffes ist ausführlich in der Literatur beschrieben [2][3][4]. Als Benchmark-System wurde das kommerziell erhältliche Bentone38 von *Elementis Specialities* verwendet, das mit Alkylammoniumketten der Länge C14-C16 oberflächenmodifiziert ist.

Nanokompositherstellung und Probenpräparation

PMMA/Schichtsilikat-Nanokomposite mit Füllstoffanteilen von 0,75 / 1,25 / 2,5 / 5 und 10 Gew.-% wurden durch Verdünnen eines Masterbatches (10 Gew.-% Füllstoffanteil) mittels Schmelzecompoundierung hergestellt. Der detaillierte Prozess der Masterbatchherstellung mittels Lösungsmittelverdampfung ist in der Literatur beschrieben [5]. Die Compoundierung erfolgte in einem Doppelschneckenextruder DSE20/40 der Firma *Brabender* mit einer Schneckenumdrehungszahl von 70 U/min und einem Temperaturprofil von 90 °C bis 210 °C. Das Extrudat wurde in einem Wasserbad abgekühlt und granuliert.

Die Probenpräparation für die mechanische Charakterisierung (CT-Prüfkörper, Zugstäbe) erfolgte mittels Mikro-Spritzgussanalge (*DSM Xplore* 12 ml). Die Proben für die rheologische Charakterisierung wurden mittels Heißpressen gefertigt.

Nanokomposit-Charakterisierung

Die Dispergiertüte der Schichtsilikate in PMMA wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) (LEO 922 A EFTEM der *Carl Zeiss AG*) analysiert. Die Aufnahmen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 80 kV getätigt. Dazu wurden mithilfe eines Ultramikrotoms (*Leica Biosystems GmbH*) Dünnschnitte (30-50 nm) hergestellt und auf einem Kohlenstoff-Kupfer-Gitter platziert.

Mittels der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) wurden die anorganischen Füllstoffgehalte der Nanokomposite bestimmt. Dies erfolgte an einer TGA/STDA851e der Firma *Mettler Toledo*. Dazu wurden je 10-20 mg Granulat in einen Tiegel gefüllt und anschließend in einem Temperaturbereich von 25-600 °C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre gemessen.

Die rheologischen Eigenschaften wurden an einem kraftgeregelten Platte-Platte-Rotationsrheometer vom Typ SR 5000 der Firma *Rheometric Scientific* bei 210 °C bestimmt. Die Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre bei einer Schubspannung von 100 Pa in einem Frequenzbereich von 0,02-500 rad/s.

Der Zugversuch wurde bei 25 °C in Anlehnung an die EN ISO 227-2 an einer Zwick Z1485 (*Zwick GmbH & Co. KG*) mit einer 10 kN Kraftmessdose durchgeführt. Ermittelt wurden anhand von

mindestens fünf Messungen der E-Modul (mittels Makrowegaufnehmer), die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung. Die Prüfung erfolgte bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min. Die Ermittlung des Spannungsrissintensitätsfaktors (K_{Ic}) erfolgte in Anlehnung an die ISO 13586 an einer Zwick BZ2.5/TN1S (Zwick GmbH & Co. KG) mit einer 2,5 N Kraftmessdose und einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min. Die Risslänge wurde mit einem COD-Aufnehmer (632.29F-30, MTS) erfasst. In die CT-Proben wurde mittels einer Rasierklinge ein scharfer Anriss eingebracht. Analysiert wurden mindestens fünf Proben. Die Berechnung des K_{Ic} -Wertes kann dann durch die folgende Gleichung erfolgen:

$$K_{Ic}^2 = \frac{F_{max}}{d \cdot \sqrt{w}} \cdot \sqrt{a} \cdot Y(a/w)$$

Wobei F_{max} die maximale Kraft ist, die für die Rissausbreitung aufgebracht werden muss. $Y(a/w)$ ist ein geometrischer Term und a , d und w sind Geometrie Größen.

Die Analyse des Deformationsverhaltens anhand der Bruchflächen erfolgte mittels Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (Zeiss 1530 Gemini der Carl Zeiss AG). Hierfür wurden die Proben mit einer Platinschicht von 1,3 nm Dicke besputtert.

3 Ergebnisse und Diskussion

Morphologie der PMMA/Schichtsilikat-Nanokomposite

Die Dispergierung der beiden Schichtsilikat-Typen (Benton bzw. Hektorit) in PMMA kann anhand von TEM-Aufnahmen qualitativ beurteilt werden. Zudem können die lateralen Ausdehnungen der Schichtsilikate und die Partikelanzahl pro Fläche visualisiert werden. In Abbildung 1 sind die TEM-Aufnahmen der Nanokomposite exemplarisch für die geringste und die höchste Schichtsilikat-Konzentration dargestellt. Beide Schichtsilikat-Typen zeigen eine hohe Dispergiertüte, da keine Aggregate im μm -Bereich vorhanden sind. Jedoch ist zu erkennen, dass bei hohem Füllstoffgehalt die Benton-Plättchen nicht mehr vollständig delaminiert vorliegen, sondern in Stapeln angeordnet sind. Dies spiegelt sich auch bei der Analyse der Partikelanzahl pro Fläche wider. Bis zu einer Benton-Konzentration von 3,4 Gew.-% steigt die Partikelanzahl pro Fläche linear an, bei höheren Füllgraden geht diese in ein Plateau über, was auf eine schlechtere Dispergierung hindeutet. Im Gegensatz dazu nimmt bei den neuartigen Schichtsilikaten (Hektorit) die Partikelanzahl pro Fläche über den gesamten Füllstoffgehalt linear zu. Des Weiteren lässt sich deutlich der Unterschied in der lateralen Ausdehnung der beiden Schichtsilikat-Typen erkennen. Während die natürlichen Schichtsilikate eine Ausdehnung von ≤ 300 nm besitzen, weisen die synthetischen Schichtsilikate Ausdehnungen ≤ 6 μm auf. Dies führt auch dazu, dass die mit Benton gefüllten Nanokomposite bei gleichem Füllstoffgehalt eine wesentlich höhere Partikelanzahl pro Fläche besitzen und somit signifikant geringere interpartikuläre Abstände aufweisen. Dies muss bei der Analyse der rheologischen und mechanischen Eigenschaften der Nanokomposite mit berücksichtigt werden.

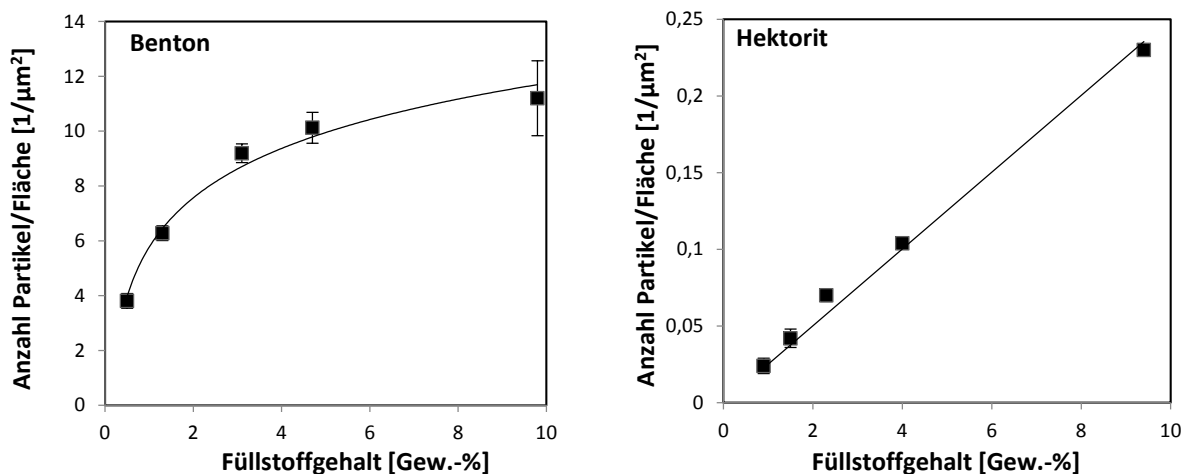
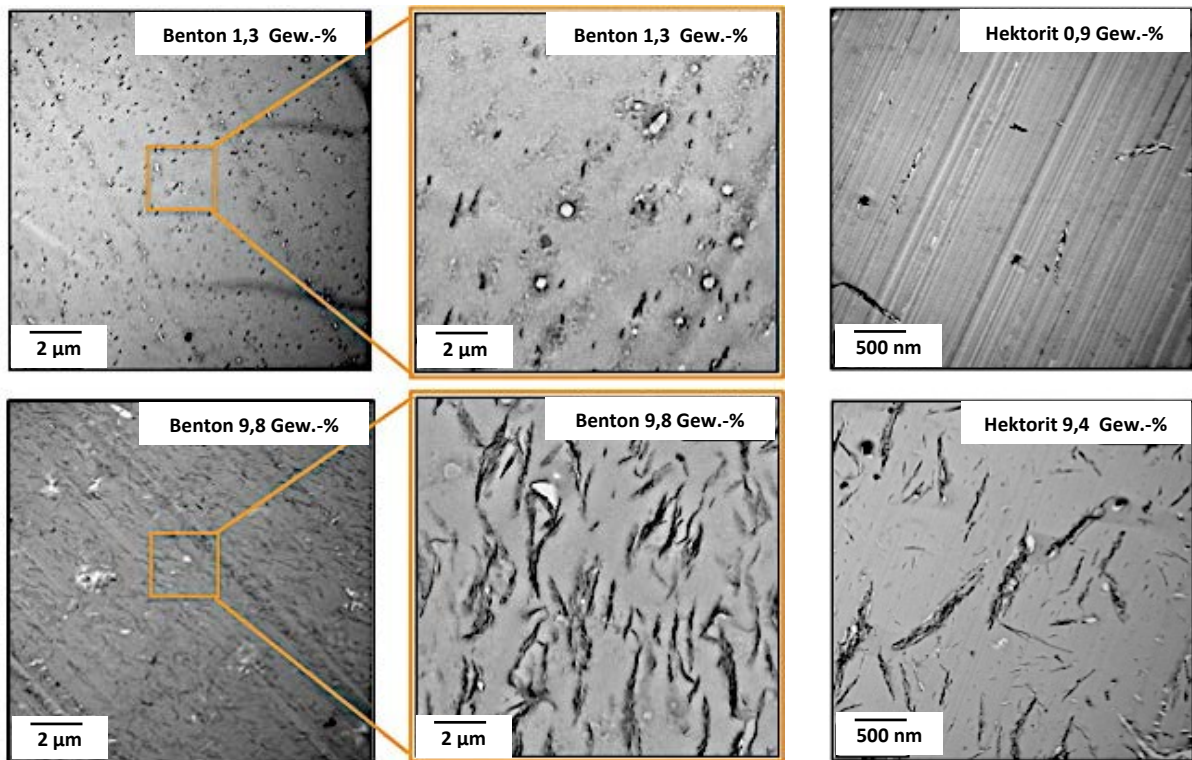


Abbildung 1: Oben: TEM-Aufnahmen von PMMA-Nanokompositen auf Basis des synthetischen Schichtsilikates Hectorit bzw. des kommerziell verfügbaren Schichtsilikates Benton; Unten: Anzahl der Partikel pro Flächeneinheit in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration.

Rheologisches Verhalten der PMMA/Schichtsilikat-Nanokomposite

Scherrheologische Messungen sind ein gutes Werkzeug, um die Fließeigenschaften von Polymerschmelzen zu bestimmen, die wiederum Aussagen über die Verarbeitbarkeit eines Polymers zulassen. Das rheologische Verhalten wurde bei einer Temperatur von 210 °C untersucht, da diese Temperatur der Verarbeitungstemperatur bei der Compoundierung und beim Spritzguss entspricht. Der Effekt beider Schichtsilikat-Typen auf die komplexe Viskosität von PMMA ist in Abbildung 2 frequenzabhängig dargestellt. Reines PMMA zeigt im Bereich von 0,02 bis 7 rad/s keine signifikante Änderung der komplexen Viskosität und somit ein Newtonsches Verhalten. Durch Zugabe des kommerziellen Schichtsilikates Benton wird das

Fließverhalten von PMMA signifikant beeinflusst. Bereits bei einer Konzentration von 3,4 Gew.-% nimmt die Viskosität besonders im niedrigen Frequenzbereich bedeutsam zu, was auf die Ausbildung eines Perkolationsnetzwerkes zurückzuführen ist [6]. Das Auftreten des Perkolationsnetzwerkes erfolgt dann, wenn die interpartikulären Abstände klein genug sind, so dass Partikel-Partikel-Wechselwirkungen auftreten können. Diese sind wesentlich stärker als die schwachen Partikel-Matrix-Wechselwirkungen, wodurch das Fließverhalten von viskoelastisch zu feststoffähnlich übergeht. Eine Konzentration von 9,8 Gew.-% Benton zeigt sogar bei hohen Frequenzen eine deutlich erhöhte Viskosität, die sich auch in der Verarbeitung bemerkbar macht.

Die neuartigen Schichtsilikate zeigen hingegen selbst bei hohen Konzentrationen ein ähnliches Fließverhalten wie reines PMMA, was dazu führt, dass die Verarbeitbarkeit nicht beeinflusst wird. Es ist lediglich ein minimaler Anstieg der Kurvenverläufe im niedrigen Frequenzbereich mit wachsendem Füllstoffanteil erkennbar. Die vergleichsweise großen Hektorit-Plättchen weisen selbst bei hoher Konzentration noch zu große interpartikuläre Abstände auf, sodass es nicht zur Ausbildung eines Perkolationsnetzwerkes kommt.

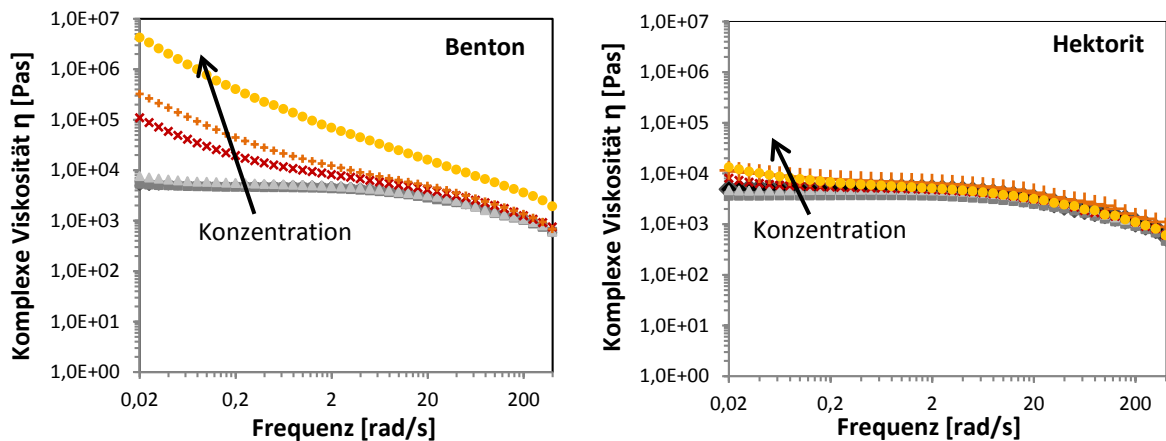


Abbildung 2: Komplexe Scherviskosität in Abhängigkeit der Kreisfrequenz für PMMA-Nanokomposite gefüllt mit verschiedenen Konzentrationen an Benton (links) bzw. Hektorit (rechts).

Mechanische Eigenschaften der PMMA/Schichtsilikat-Nanokomposite

Der Einfluss der Schichtsilikate auf die mechanischen Eigenschaften von PMMA wurde anhand von Zugversuchen und bruchmechanischen Untersuchungen mittels K_{Ic} -Messungen bei 25 °C analysiert. Der E-Modul, die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung und der Spannungsrissintensitätsfaktor von reinem PMMA und den PMMA-Schichtsilikat-Nanokompositen sind in Abbildung 3-4 konzentrationsabhängig aufgetragen. Der Gewichtsanteil der Schichtsilikate wurde unter Berücksichtigung der verschiedenen Füllstoffdichten (Hektorit: 2,7 g/cm³; Benton: 1,7 g/cm³) in den Volumenanteil umgerechnet.

Die neuartigen Schichtsilikate bewirken nicht nur eine Steigerung des E-Moduls bei gleichbleibender Festigkeit, sondern erhöhen auch signifikant die Bruchzähigkeit um 63 % gegenüber reinem PMMA. Die natürlichen Schichtsilikate hingegen führen trotz hoher Dispergiertüte (s. Abbildung 1) lediglich zu einer Steigerung des E-Moduls. Die Festigkeit und Bruchzähigkeit nehmen sogar dramatisch ab. Dieses Verhalten wurde auch in der Literatur für PMMA/Schichtsilikat-Nanokomposite beobachtet [7].

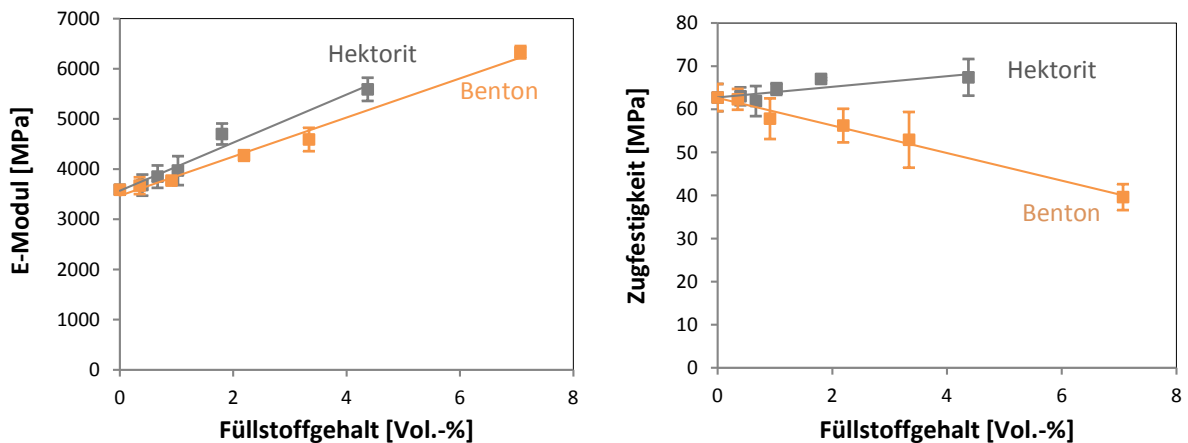


Abbildung 3: E-Modul (links) und Zugfestigkeit (rechts) der PMMA-Nanokomposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes für beide Schichtsilikat-Typen (Benton bzw. Hektorit).

Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, steigt der E-Modul mit zunehmender Füllstoffkonzentration linear an, da die Schichtsilikate eine höhere Steifigkeit besitzen als das Matrixmaterial. Die Ergebnisse zeigen ebenfalls, dass die Nanokomposite auf Basis der neuartigen Schichtsilikate (Hektorit) einen höheren E-Modul aufweisen als die mit Benton gefüllten Systeme. Somit kann mit 4,4 Vol.-% Hektorit eine Steigerung des E-Moduls von 56 % erreicht werden, während mit Benton 5,5 Vol.-% benötigt werden. Da die Dispergiertüte beider Schichtsilikat-Systeme ähnlich ist, kann dies zum einen durch das höhere Aspektverhältnis, zum anderen durch die höhere Steifigkeit aufgrund des scherstabilen Zustands des Hektorits begründet werden. In Hinblick auf die Zugfestigkeit ist erwähnenswert, dass die neuartigen Schichtsilikate keinen negativen Effekt besitzen, tendenziell kann sogar eine leichte Zunahme beobachtet werden. Währenddessen kommt es bei Benton ab einer Konzentration von 0,9 Vol.-% zu einer Abnahme der Festigkeit mit zunehmender Füllstoffkonzentration, was mit den abnehmenden interpartikulären Abständen korreliert werden kann [5].

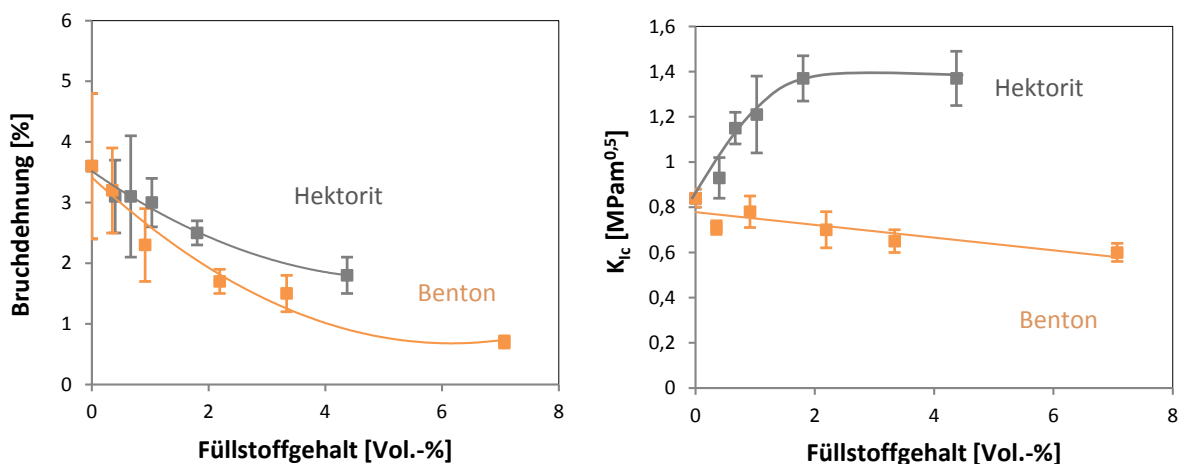


Abbildung 4: Bruchdehnung (links) und Spannungsrissintensitätsfaktor (rechts) der PMMA-Nanokomposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes für beide Schichtsilikat-Typen (Benton bzw. Hektorit).

Die Bruchdehnung ist für alle untersuchten Nanokomposite gegenüber dem reinen PMMA reduziert, da das Deformationsvermögen der Matrix durch die Anwesenheit der Schichtsilikatplättchen eingeschränkt ist. Die mit Benton gefüllten Nanokomposite weisen tendenziell eine geringere Bruchdehnung im Vergleich zu den mit Hektorit gefüllten Systemen auf, was mit der höheren Partikelanzahl pro Fläche korreliert werden kann [5].

In Hinblick auf die Bruchzähigkeit konnte im Fall der synthetischen Schichtsilikate eine signifikante Steigerung erreicht werden. Bereits eine Konzentration von nur 1,8 Vol.-% führt zu einer Zunahme von 63 %. Höhere Füllstoffkonzentrationen bewirken keine weitere Steigerung des Kennwertes. Der Effekt von Benton auf die Bruchzähigkeit spiegelt die Ergebnisse der Literatur wider. Der K_{Ic} -Wert nimmt mit zunehmendem Füllstoffgehalt gegenüber dem Reinformaterial signifikant ab [7].

Um die Mechanismen zu verstehen, die im Fall von Hektorit zur signifikanten Steigerung der Bruchzähigkeit führen, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen aus der K_{Ic} -Messung angefertigt. Abbildung 5 zeigt exemplarisch die Bruchflächen des reinen PMMA, des Hektorit-Nanokomposits mit 1,8 Vol.-% und des Benton-Nanokomposits mit 2,2 Vol.-% Füllstoffanteil. Das Risswachstum erfolgte von links nach rechts.

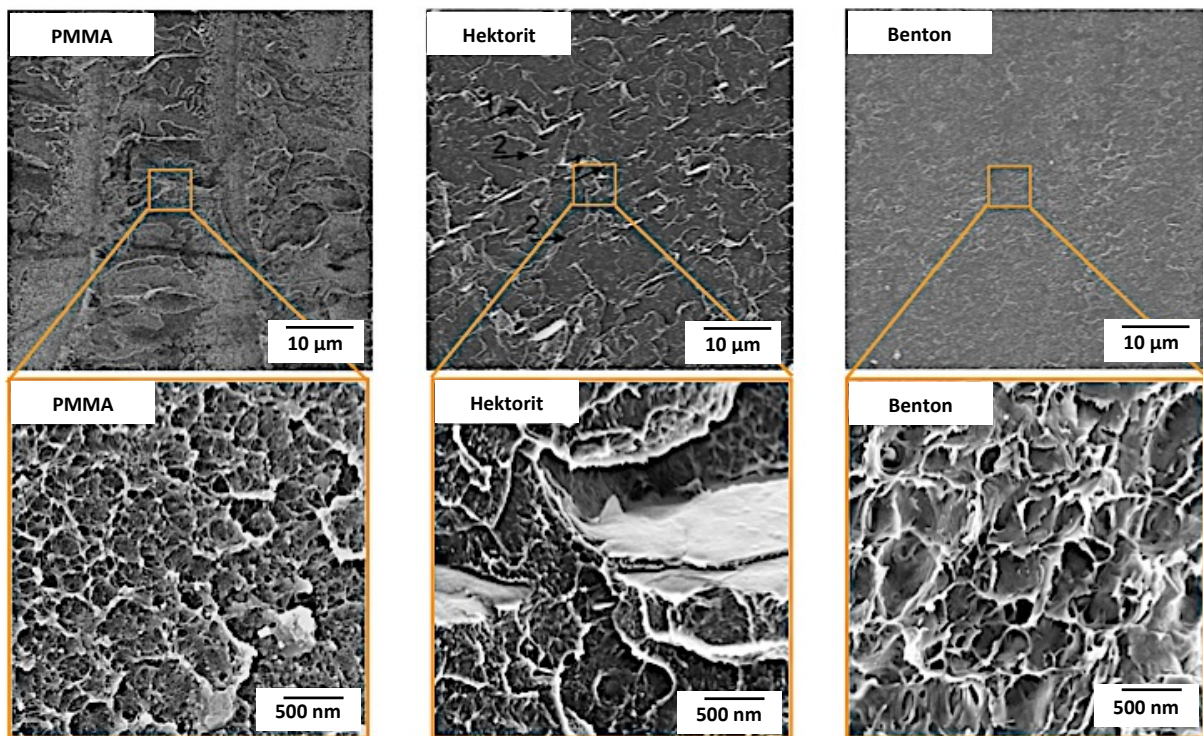


Abbildung 5: REM-Aufnahmen der Bruchflächen der K_{Ic} -Prüfkörper des reinen PMMA und der PMMA/Schichtsilikat-Nanokomposite; das Risswachstum verlief von links nach rechts.

Beim Betrachten der Bruchflächen auf makroskopischer Ebene wird deutlich, dass die Bruchfläche des mit Hektorit gefüllten Nanokomposits die größte Oberflächenrauigkeit aufweist. Die große laterale Ausdehnung und der scherstabiler Zustand des Hektorits ermöglichen das Auftreten von zusätzlichen zähigkeitssteigernden Mechanismen wie Rissanhaftung, Rissumlenkung und Füllstoff/Matrix-Ablösung [8].

Im Fall des mit Benton gefüllten Nanokomposits ist die Bruchfläche deutlich weniger rau als die Bruchfläche des reinen PMMA, was auf weniger Energiedissipation während des Risswachstums hindeutet und mit der reduzierten Bruchzähigkeit korreliert. Die laterale Ausdehnung der natürlichen Schichtsilikate ist zu gering, so dass die oben genannten zähigkeitssteigernden Mechanismen nicht auftreten.

Auf mikroskopischer Ebene deutet die Bruchfläche des reinen PMMA auf zerstörte Crazes hin, die dem typischen Versagensmechanismus von PMMA entsprechen. Die mit Hektorit gefüllten Nanokomposite weisen eine hohe Ähnlichkeit mit den Deformationsstrukturen der reinen PMMA Matrix auf, was auf den gleichen Versagensmechanismus schließen lässt. Die Bruchfläche der Benton-Nanokomposite ist hingegen geprägt von zipfelförmigen Strukturen, die typisch sind für Scherfließen. Es wird vermutet, dass sich aufgrund der geringen interpartikulären Abstände im Fall von Benton der Deformationsmechanismus von PMMA ändert und Scherfließen anstelle der Crazebildung auftritt.

Literaturverzeichnis

- [1] Cadene, A., Durand-Vidal, S., Turq, P., Brendle, J.: Study of individual Na-montmorillonite particles size, morphology, and apparent charge. *J Colloid Interface Sci.* 285 (2005) 719-730
- [2] Möller, M.W., Handge, U.A., Kunz, D.A., Lunkenbein, T., Altstädt, V., Breu, J.: Tailoring Shear-Stiff, Mica-like Nanoplatelets. *ACS Nano* 564.4 (2010) 717-724
- [3] Ziadeh, M., Chwalka, B., Kalo, H., Schütz, M.R., Breu, J.: A simple approach for producing high aspect ratio fluorohectorite nanoplatelets utilizing a stirred media mill (ball mill). *Clay Miner.* 47 (2012) 341-353
- [4] Ziadeh, M., Weiss, S., Fischer, B., Förster, S., Altstädt, V., Müller, A.H.E., Breu, J.: Towards completely miscible PMMA nanocomposites reinforced by shear-stiff, nano-mica. *J Colloid Interface Sci.* 425 (2014) 143-151
- [5] Ziadeh, M., Fischer, B., Schmid, J., Altstädt, V., Breu, J.: On the importance of specific interface area in clay nanocomposites of PMMA filled with synthetic nano-mica. *Polymer* (POLYMER-14-527), submitted
- [6] Cassagnau, P.: Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites. *Polymer* 49 (2008) 2183-2196
- [7] Liaw, J.H., Hsueh, T.Y., Tan, T.S., Wang, Y., Chiao, S.M.: Twin-screw compounding of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites: effects of compounding temperature and matrix molecular weight. *Polym Int.* 56 (2007) 1045-1052
- [8] Fischer, B., Ziadeh, M., Pfaff, A., Breu, J., Altstädt, V.: Impact of large aspect ratio, shear-stiff, mica-like clay on mechanical behaviour of PMMA/clay nanocomposites. *Polymer* 53 (2012) 3230-3237

Temperaturabhängiges registriertes Makroeindringverfahren – Methoden zur Charakterisierung des Kriech- und Relaxationsverhaltens von Kunststoffen

J. Schöne^{1,2}, S. Arndt¹, R. Lach¹, C. Bierögel², W. Grellmann^{1,2};
¹ Polymer Service GmbH Merseburg (Deutschland), ² Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, Zentrum für Ingenieurwissenschaften, Halle/Saale (Deutschland)

1 Einleitung

Um auch die reversiblen Verformungsanteile nichtmetallischer Werkstoffe in Eindringversuchen zu erfassen (z.B. die besonders bei Kunststoffen ausgeprägte Viskoelastizität), wurden ab den frühen 1970er Jahren die registrierenden Eindringverfahren entwickelt und eingeführt. Das geschah vor dem Hintergrund, dass erst ab diesem Zeitpunkt eine hinreichende Auflösung der Eindringtiefmessung gegeben war. All diese Eindringverfahren beruhen auf der Entwicklung von Martens, welcher schon 1898 ein Gerät zur simultanen Aufzeichnung der Prüfkraft und Eindringtiefe vorstellte, wobei in dieser Zeit noch nicht an den Kunststoffgroßeinsatz in der Industrie zu denken war [1].

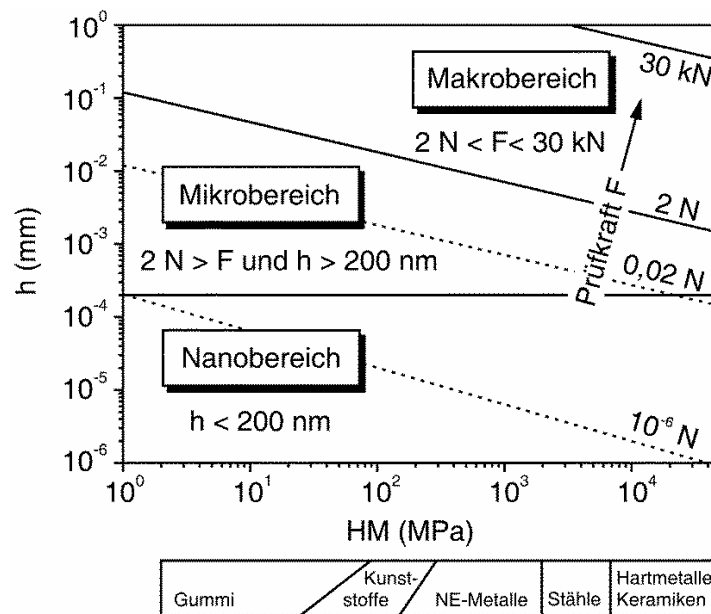


Bild 1: Einteilung der Prüflastbereiche in der Härtemessung [2]

Hier sind besonders die Entwicklungsarbeiten von Grau [3–7], Weiler [8, 9] und Dengel [10] zu nennen, aber auch die Dissertationen von Grellmann [11] und Koch [12]. Hierbei werden gleiche oder ähnliche Indenter verwendet wie auch bei den konventionellen Prüfmethode. Die Einteilung nach Belastung und Eindringtiefe ist in Bild 1 dargestellt. Alle Belastungsstufen

über 2,0 N werden dem Makrobereich zugeordnet (Bild 1). Von diesem wird oft nochmals der Kleinlastbereich abgetrennt, der den Belastungsbereich von 2 – 10 N (in [13] bis 20 N bzw. 50 N) beinhaltet. Theoretisch ist dem Makrobereich keine obere Belastungsgrenze zuzuordnen, aber da die Wahrscheinlichkeit einer Beschädigung des Indenters (siehe Bild 2) oder das Auftreten unzulässig großer Indenterverformungen mit zunehmender Belastung ansteigen, werden die maximalen Belastungen durch den Indenter vorgegeben. Diese Last liegt bei 30 kN.

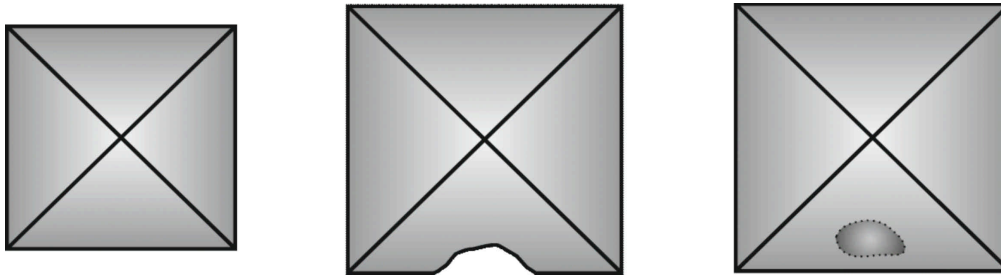


Bild 2: Fehler an Indentern

Werden in Harz eingebettete Diamant-Indenter, wie bei diesem Prototyp, benutzt, so ist die obere Belastungsgrenze durch das Einbettharz gegeben. Diese Belastungsgrenze liegt bei ca. 1,2 kN, da bei dieser Belastung keine feste Einbettung durch das Harz gewährleistet wird und es zum Ausbrechen des Diamanten aus der Halterung kommen kann.

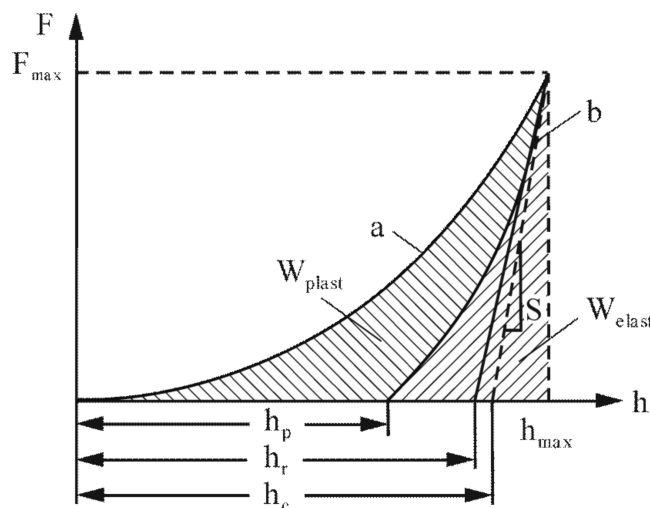


Bild 3: Kraft-Eindringtiefen-Diagramm (zur Definition der Parameter siehe [2])

Ein großer Vorteil der registrierenden Verfahren ist die stetige Aufzeichnung der Kraft(F)-Eindringtiefen(h)-Signale, wobei besonders bei Kunststoffen das Verhältnis von elastischen und plastischen Verformungsanteilen adäquat analysiert werden kann (Bild 3). Hierbei ist es nicht mehr notwendig die Eindruckdiagonalen zu ermitteln, sondern bei diesem Verfahren wird die Eindruckfläche über die Eindringtiefe des Indenters berechnet. Somit ist im Falle ei-

ner Vickers-Pyramide ein linearer Anstieg der Eindruckfläche mit zunehmender Prüflast gegeben.

Für die Auswertung der Kraft-Eindringtiefe-Kurven und die Berechnungen der ermittelten Kennwerte liegen die Theorien der Kontaktmechanik zugrunde. Diese werden ausführlich in den Büchern von Fischer-Cripps [14, 15] und Chudoba [16] beschrieben. Hierbei ist es wichtig einen geeigneten Nullpunkt oder eine Referenz für die korrekte Eindringtiefe zu finden. Bei den konventionellen Eindringmethoden war es entweder nicht wichtig oder es wurde eine Bezugsebene festgelegt (z.B. Rockwell-Verfahren: Nullpunktlage bei Vorkraft). Bei den registrierenden Verfahren ist eine feste Referenz sehr wichtig, denn alle Berechnungsgrundlagen für die Auswertung der Messergebnisse beruhen auf einem korrekten und festen Nullpunkt.

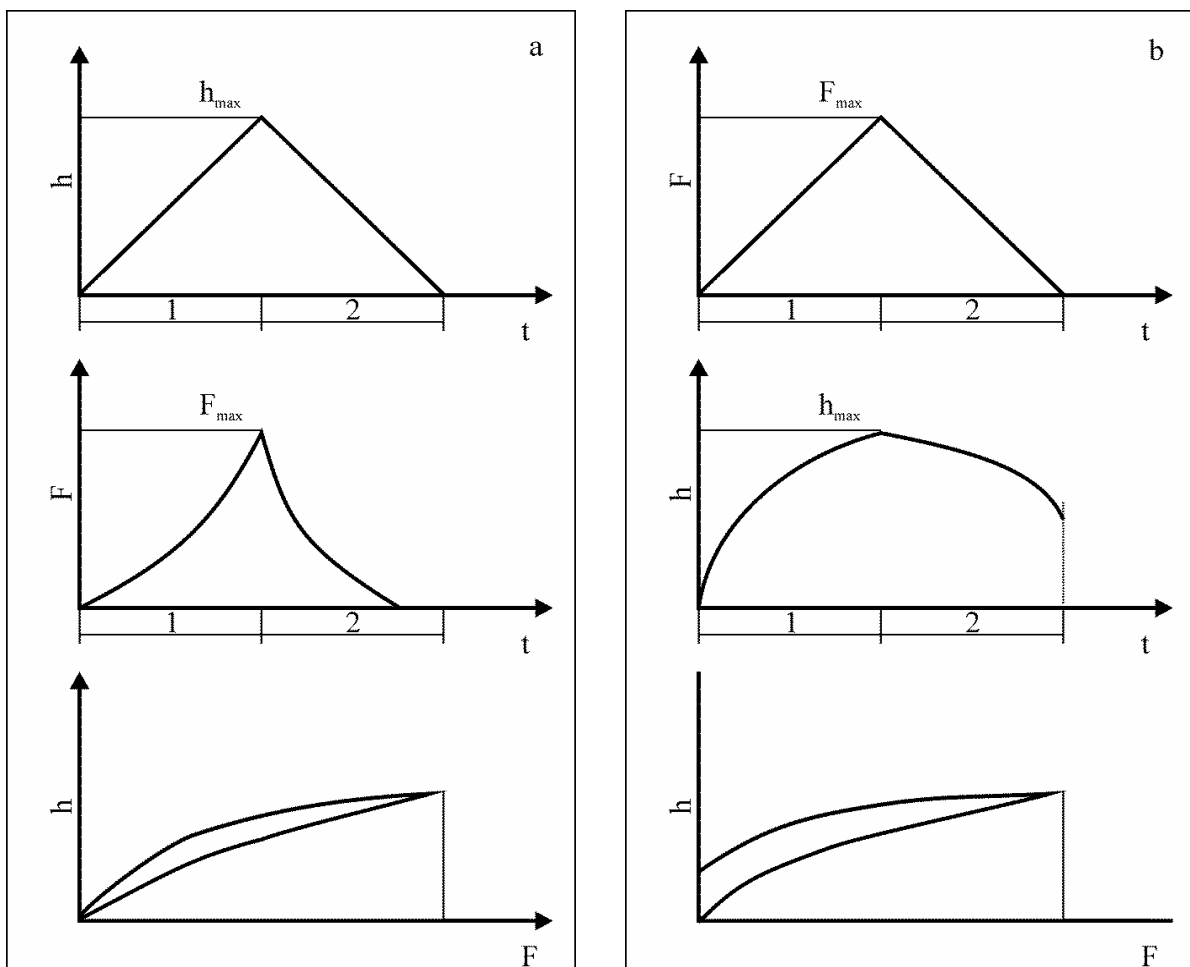


Bild 4: Schematische Darstellung der Eindringtiefe-Regelung (a) und der Kraftregelung ohne Haltezeit (b)

2 Das registrierende Makrohärtemesssystem Zwicki ZHU 2,5

Im Rahmen der registrierenden Eindringuntersuchungen stehen für das registrierende Makrohärteprüfsystem der Fa. Zwick zwei unterschiedliche Prüfmethode zur Verfügung. Hierbei kann zwischen der Eindringtiefe-Regelung (Bild 4a) oder der Kraftregelung (Bild 4b) gewählt

werden. Bei der Eindringtiefenregelung wird die Eindringtiefe mit einer konstanten Geschwindigkeit dh/dt bis zu einer vorgegebenen maximalen Eindringtiefe gleichmäßig erhöht. Dabei nimmt die Kraft nicht mit einer gleichbleibenden Geschwindigkeit zu. Diese Regulationsart ist für Relaxationsversuche und Messungen an Elastomeren anzuwenden.

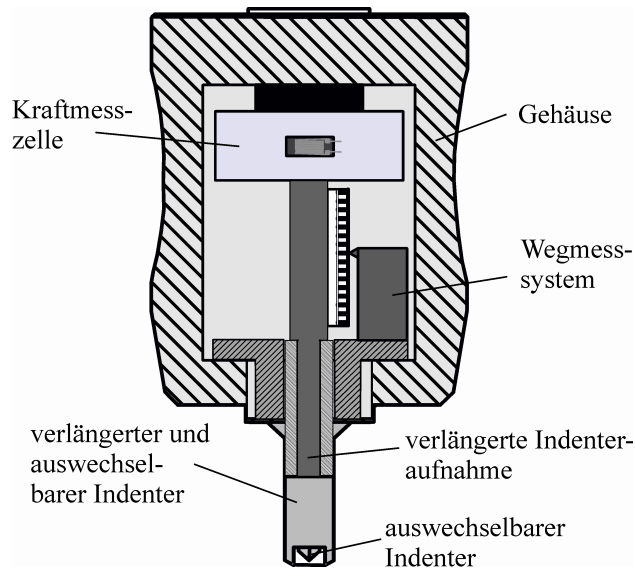


Bild 5: Schnitt durch einen Härtemesskopf von Zwick mit verlängerter Indenteraufnahme und Tastfuß

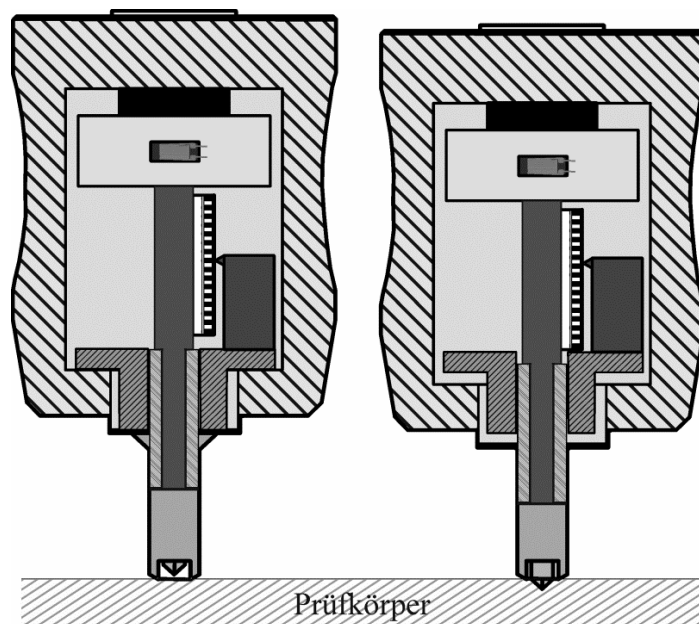


Bild 6: Schematische Darstellung der Funktionsweise des inkrementellen Wegmesssystems von Zwick

Die zweite Regulationsart ist die Kraftregelung. Hierbei wird ebenfalls mit einer konstanten Geschwindigkeit gearbeitet, aber mit der Rampe dF/dt . Dabei nimmt die Kraft gleichmäßig und kontinuierlich bis zu einer vorgegebenen maximalen Kraft zu. Die Eindringtiefe nimmt

dagegen nicht gleichmäßig zu. Diese Regelungsart wird vorwiegend für die Ermittlung der Härtekennwerte und der Retardationseigenschaften angewandt.

Für die Messung der Kraft und der Eindringtiefe haben sich heute im Makrohärtebereich Härtemessköpfe mit integrierten Kraftmesszellen und inkrementellen Wegmesssystemen durchgesetzt.

In Bild 5 ist ein schematischer Aufbau eines Härtemesskopfes zu sehen. Dabei handelt es sich um einen umgebauten Standard-Makrohärtemesskopf der Firma Zwick/Roell GmbH & Co. KG, wie er für Makroeindringversuche mit diesem Prototyp verwendet wird. Bei diesem ist die Indenteraufnahme und der Tastfuß verlängert worden. Das integrierte inkrementelle Wegmesssystem in diesem Makrohärtemesskopf hat eine, für ein Wegmesssystem im Makrobereich hohe Auflösung von 20 nm. Bei diesem System können verschiedene Indentergeometrien eingesetzt werden, unter anderem Kugel-Indenter für den registrierenden Kugeleindruckversuch nach DIN EN ISO 2039-1 [17] und Vickers-Indenter für den registrierenden Makroeindringversuch nach DIN EN ISO 14577-1 [18]. Die Referenzkalibrierung des Traversenweges und des inkrementellen Wegmesssystems sollte vor jeder neuen Messreihe bei Indenter-, Temperatur- oder Werkstoffwechsel durchgeführt werden. Bei diesen Referenzmessungen werden der Nullpunkt des Tastfußes (Kontakt des Tastfußes mit der Prüfkörperoberfläche) bei Vorgabe der Prüfkörperdicke bestimmt (Traversenkalibrierung) und der Nullpunkt des Indenters (Kontakt des Indenters mit der Prüfkörperoberfläche) bei einer vorgegeben Last zwischen 1,25 – 2 N bestimmt. Bei der Nullpunktbestimmung des Indenters wird das inkrementelle Wegmesssystem im Härtemesskopf kalibriert, indem der Tastfußvorlaufweg gegenüber dem Indenter bestimmt und softwareseitig zur korrekten Eindringtiefebestimmung während der Messung herangezogen wird.

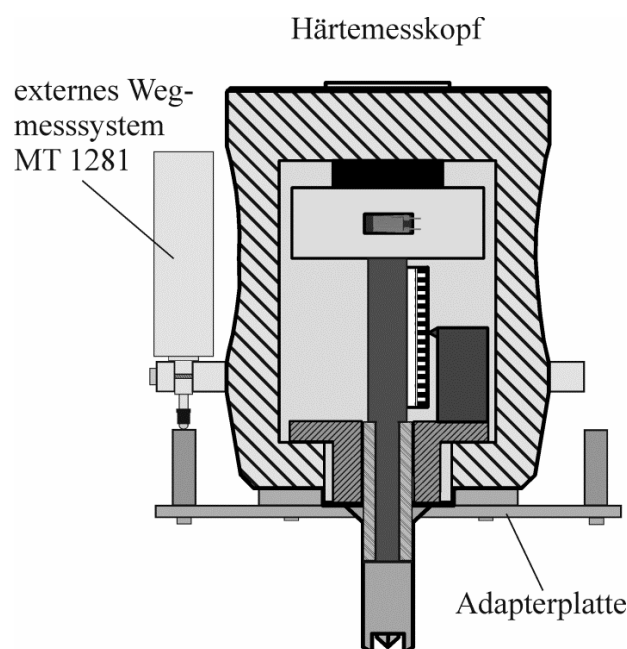


Bild 7: Erweiterung des Härtemesskopfes um das externe Wegmesssystem MT 1281 der Dr. Johannes Heidenhain GmbH (Traunreut)

In Bild 6 ist zu erkennen, dass die Tastfußaufnahme beweglich gegenüber dem Gehäuse des Härtemesskopfes ist. Die Indenteraufnahme ist dagegen fest über die Kraftmesszelle mit dem Gehäuse verbunden. Somit wird die Eindringtiefe indirekt über die Verschiebung des Tastfußes (Oberfläche des Prüfkörpers) und des Indenters (Traversenweg der Makrohärteprüfmaschine) gemessen und gleichzeitig durch die elastische Deformation der Kraftmesszelle direkt die Kraft gemessen. Der Vorteil dieses Systems sind genaue Eindringtiefenmessungen bis maximal 1,00 mm Eindringtiefe. Ein Nachteil dieses Systems ist die Annahme, dass jede Prüfkörperoberfläche ideal steif ist und unter der Krafteinwirkung der Maschine nicht nachgibt. Dies ist bei Metallen oder harten Kunststoffen gegeben, aber bei weichen Kunststoffen oder Elastomeren muss durch ein externes Wegmesssystem die Referenz (Nullpunkt des Tastfußes und der Tastfußvorlaufweg) gegen das Einsinken in die Prüfkörperoberfläche kontrolliert und gegebenenfalls korrigiert werden. Dafür wird für weiche Kunststoffe und Elastomere eine Druckplatte eingesetzt, um die Flächenpressung unter dem Tastfuß zu minimieren. Weiterhin wird am Messkopfgehäuse oder am Lastrahmen (abhängig von der Prüfmethode) ein weiteres Wegmesssystem MT 1281 der Dr. Johannes Heidenhain GmbH (Traunreut) angebracht und in der Zwick Software TestXpert V12.4 implementiert, um die eventuelle Positionsänderung des Tastfußes während der Messung zu registrieren und in der Auswertung zu korrigieren. In Bild 7 ist der schematische Aufbau des Härtemesskopfes mit der Adapterplatte, welche direkt mit der Tastfußaufnahme verbunden ist, und dem Haltering zur Aufnahme und Befestigung am Härtemesskopfgehäuse dargestellt. Die Anbringung der Adapterplatte hat keinen Einfluss auf die Beweglichkeit der Tastfußaufnahme und somit auch keine Auswirkung auf die Funktionsweise des internen inkrementellen Wegmesssystems.

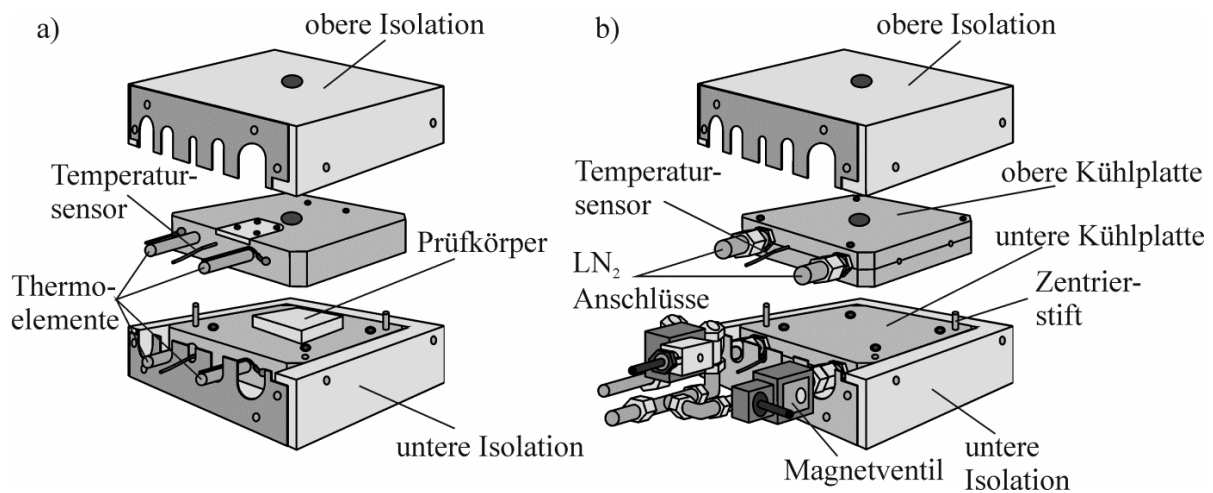


Bild 8: Schematischer Aufbau der Plattenheizung (a) und Plattenkühlung (b)

3 Die Erweiterung der Temperatursteuerung

Für das handelsübliche registrierende Makrohärteeindringmesssystem Zwicki ZHU 2,5 wurde in Zusammenarbeit mit der Fa. Zwick/Roell GmbH & Co. KG eine Temperaturkammer und Temperaturregelung entwickelt. Somit sind auch Eindringmessmethoden in Abhängigkeit

von der Temperatur möglich. Hierbei wurde ein Heiz- und Kühlsystem mit jeweils zwei Platten (Bild 8) realisiert, welche durch eine kaskadierende Regelung mittels dreier Regelkreise überwacht und geregelt werden. Die konstante Temperaturregelung über lange Zeiten wird mittels Temperaturdifferenzen zwischen oberer und unterer Platte von bis zu 20 K realisiert. Durch diesen Aufbau ist es möglich, die Kennwerte aus den Makro Eindringverfahren nach DIN EN ISO 14577-1 [18] in einem Temperaturbereich von -100 °C bis 23 °C (Kühlen) und 23 °C bis +100 °C (Heizen) zu ermitteln.

Um in diesem Temperaturbereich genaue Messungen zu gewährleisten, wurde die Kalibrierung der Temperaturmessfühler in einer Temperaturspanne von -150 °C bis +150 °C durchgeführt. Die Arbeitsgruppe von Quadrini [19] hatte schon 2010 eine Arbeit mit ähnlicher Grundidee veröffentlicht. Bei dieser Arbeit bestanden aber gravierende Fehler in der Realisierung der Prüfkörpertemperatur und Temperaturmessung und weiterhin wurde auch der Einfluss der Unterlage bei hohen Eindringtiefen nicht mit betrachtet. Somit gibt es – abgesehen von eigenen Ergebnissen [20–24] – auf diesem Gebiet der registrierenden Makro eindringprüfung mit Temperatureinfluss kaum Untersuchungsergebnisse. Bei der Ermittlung von Kennwerten in Abhängigkeit von der Prüftemperatur muss bei Kunststoffen darauf geachtet werden, dass sich die Poisson-Zahl des zu prüfenden Werkstoffes mit Erhöhung und Erniedrigung der Temperatur ändert [25].

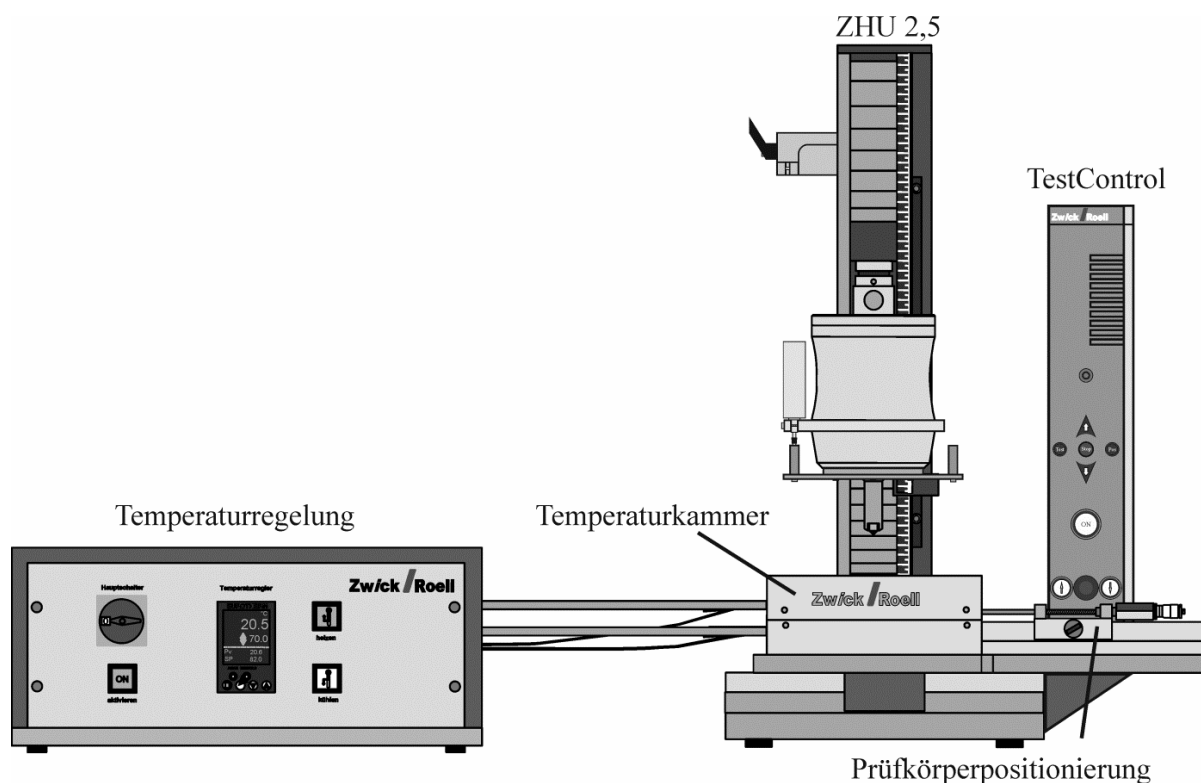


Bild 9: Aufbau des Makrohärteprüfmaschine Zwicki ZHU 2,5 erweitert mit der Temperaturkammer und der Temperaturregelung für die Heizplattenkonfiguration

Bild 9 zeigt schematisch den kompletten Aufbau für die Messungen oberhalb Raumtemperatur und Bild 10 den Aufbau für Messungen unterhalb Raumtemperatur. Wichtig ist hier die

Entkopplung des Systems bei Tieftemperaturmessung von den, zur Vermeidung des Einfrierens hart geregelten Magnetventilen. Ohne Entkopplung würde jede Magnetventilöffnung vom Härtemesskopf registriert werden und in der Messkurve detektierbar sein. Dies würde zu einer Verfälschung des Ergebnisses führen. Weiterhin ist eine Prüfkörperpositionierung (siehe Bild 9 und Bild 10 rechts unten) in x-Richtung gegeben, welche bei geschlossener Temperaturkammer Mehrfachmessungen bei der gewählten Temperatur gewährleistet, ohne dass die Kammer geöffnet werden muss. Da die Temperaturverteilung in der Temperaturkammer homogen über die gesamte Messdauer ist, kann durch diesen einfachen Mechanismus Zeit gespart werden. Untersuchungen können nur in Anlehnung an die jeweiligen Normen durchgeführt werden, da sowohl in der DIN EN ISO 14577-1 [18] als auch in der DIN EN ISO 2039-1 [17] keine Angaben über die Konditionierung bei Prüfungen abweichend vom Normklima getroffen werden. Daher wurden eigene Konditionierungsbedingungen mittels Voruntersuchungen mit Prüfkörperkerntemperaturmessungen festgelegt. Die Homogenität wird dadurch erreicht, dass der Prüfkörper mindestens 30 min bei der Solltemperatur temperiert wird. Hierfür wird die Temperaturkammer nach Positionierung des Prüfkörpers (siehe Bild 8) geschlossen und der Härtemesskopf auf die Ausgangsposition (Tastfuß befindet sich kurz über der Prüfkörperoberfläche ohne diese zu berühren) gebracht. Dadurch werden sowohl der Tastfuß als auch der Indenter auf die vorgewählte Temperatur gekühlt oder erwärmt, so dass nach der Referenzbestimmung der Referenzweg (Relativbewegung von Tastfuß zu Indenter) konstant bleibt.

Neben weitergehenden Informationen zu den Verfahren werden aktuelle Ergebnisse der registrierenden Makro Eindringprüfung in diesem Tagungsband in [26] ausführlich dargestellt.

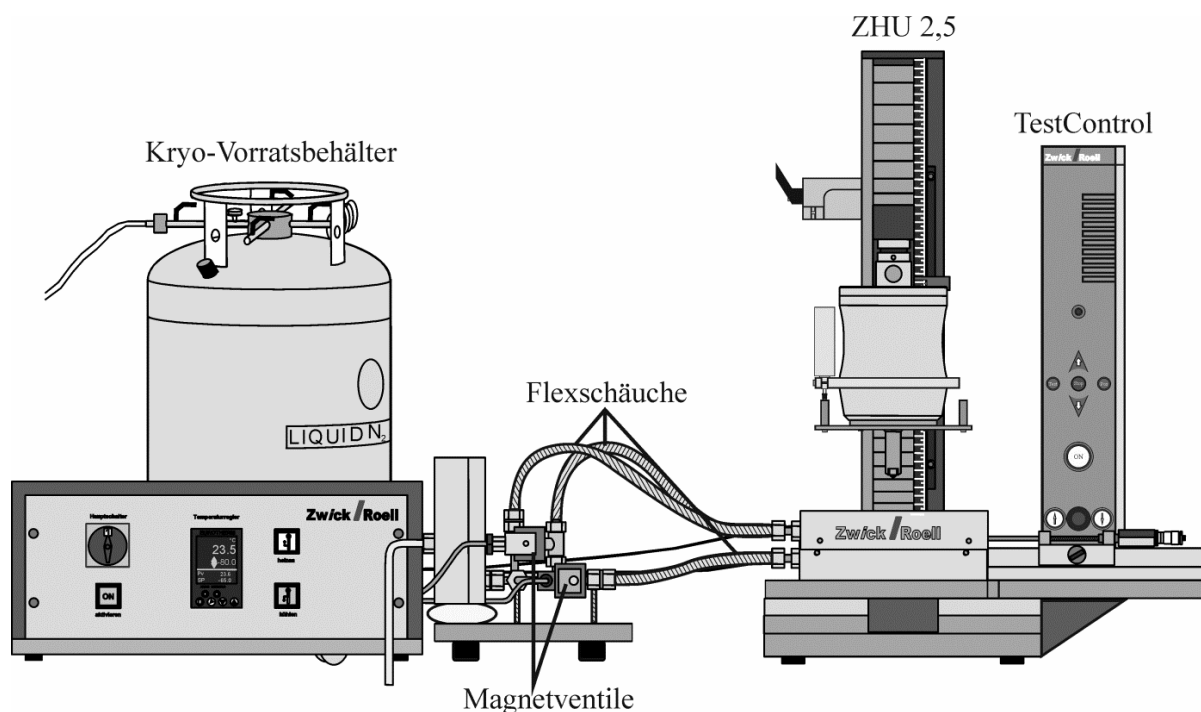


Bild 10: Aufbau des Makrohärteprüfmaschine Zwicki ZHU 2,5 erweitert mit der Temperaturkammer und der Temperaturregelung für die Kühlplattenkonfiguration

Danksagung

Die Verfasser danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) (Projekt Nr. IW 083045), der Max-Buchner-Stiftung und der Investitionsbank Sachsen-Anhalt (Projekt Nr. 6060258304) für die finanzielle Unterstützung sowie der Firma Zwick/Roell GmbH & Co. KG für die Kooperation bei der Weiterentwicklung des registrierenden Makrohärtemesssystems Zwicki ZHU 2,5.

Literaturverzeichnis

- [1] Martens, A.: Handbuch der Materialkunde für den Maschinenbau. Springer Verlag, Berlin (1898)
- [2] Grellmann, W., Seidler, S.: Kunststoffprüfung. 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München (2011)
- [3] Fröhlich, F., Grau, P., Grellmann, W.: Performance and analysis of recording microhardness tests. *physica status solidi (a)* 42 (1977) 79-89
- [4] Grau, P., Berg, G., Dengel, D.: Vickershärte richtig gemessen. *Materialprüfung* 35 (1993) 339-342
- [5] Grau, P., Berg, G., Fränzel, W., Meinhard, H.: Recording hardness testing. Problems of measurement at small indentation depths. *physica status solidi (a)* 146 (1994) 537-548
- [6] May, M., Fröhlich, F., Grau, P., Grellmann, W.: Anwendung der Methode der registrierenden Mikrohärteprüfung für die Ermittlung von mechanischen Materialkennwerten an Polymerwerkstoffen. *Plaste und Kautschuk* 30 (1983) 149-153
- [7] Grau, P., Berg, G., Oettel, H., Wiedemann, R.: Comparison of profile functions for the estimation of the film hardness from compound hardness measurements by a depth-sensitive method. *physica status solidi (a)* 159 (1997) 447-460
- [8] Weiler, W., Behncke, H.-H.: Anforderungen an Eindringkörper für die Universalhärteprüfung. *Materialprüfung* 32 (1990) 301-303
- [9] Weiler, W.: Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen. 2. Auflage, Expert Verlag, Böblingen (1990)
- [10] Dengel, D.: Auswirkung einer Spitzenverrundung des Prüfdiamanten auf die Mikrohärte unter Prüfkraft. *Materialprüfung* 31 (1989) 227-229
- [11] Grellmann, W.: Ermittlung der Härte von Gläsern und Keramiken. Dissertation, Martin-Luther-Universität, Halle/Saale (1978)
- [12] Koch, T.: Morphologie und Mikrohärte von Polypropylen-Werkstoffen. Mensch & Buch Verlag, Berlin (2005)
- [13] Blumenauer, H.: Werkstoffprüfung. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1977)
- [14] Fischer-Cripps, A. C.: Introduction to Contact Mechanics. Springer Verlag, New York (2007)
- [15] Fischer-Cripps, A. C.: Nanoindentation. 3. Auflage, Springer Verlag, New York (2011)
- [16] Chudoba, T.: Measurement of hardness and Young's modulus by nanoindentation. In: Cavaleiro, A., Hosson, J. M. (Hrsg.): Nanostructured Coatings. Springer Verlag, New York (2006), 216-260.
- [17] DIN EN ISO 2039-1 (2003): Kunststoffe – Bestimmung der Härte – Teil 1: Kugeleindruckversuch

- [18] DIN EN ISO/DIS 14577-1 (2012): Metallische Werkstoffe – Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter – Teil 1: Prüfverfahren
- [19] Quadrini, F., Squeo, E. A., Guglielmotti, A.: Indentation creep of polymers. I. Experimental. *Polymer Engineering and Science* 50 (2010) 2431-2439
- [20] Bierögel, C., Schöne, J., Lach, R., Grellmann, W.: Bewertung des temperatur- und zeitabhängigen mechanischen Verhaltens von Thermoplasten und Elastomeren mittels der instrumentierten Makroeindringprüfung, In: Grellmann, W. (Hrsg.): Neue Entwicklungen in der Werkstoffprüfung – Herausforderungen an die Kennwertermittlung. Tagungsband "Werkstoffprüfung 2011" (01./02.12.2011), Berlin (2011), 285-292
- [21] Lach, R., Schöne, J., Bierögel, C., Grellmann, W.: Instrumented macroindentation techniques for polymers and composites – Mechanical properties, fracture toughness and time-dependent behaviour as a function of the temperature. *Macromolecular Symposia* 315 (2012) 125-131
- [22] Rybnicek, J., Lach, R., Schöne, J., Tondl, D., Dominguez, S. R., Valek, R., Grellmann, W.: Microstructure-related scratch resistance and indentation creep behavior of PA6 and PA6 nanocomposites. *Key Engineering Materials* 592-593 (2014) 586-589
- [23] Schöne, J., Lach, R., Bierögel, C., Grellmann, W.: A new generation of testing machine: Recording macroindentation techniques for fast assessment of temperature-dependent material properties. *Polymer Testing* 32 (2013) 1479-1486
- [24] Schöne, J., Tondl, D., Lach, R., Rybnicek, J., Grellmann, W.: Analysis of indentation and creep behaviour of PA6 materials depending on temperature and load level using different indentation techniques. *Polimery* (2014), im Druck
- [25] Grellmann, W., Bierögel, C., Reincke, K. (Hrsg.): Wiki "Lexikon Kunststoffprüfung und Diagnostik". Version 3.0, Merseburg (2013), <http://wiki.polymerservice-merseburg.de>
- [26] Schöne, J., Lach, R., Bierögel, C., Grellmann, W.: Instrumented indentation techniques for assessment of the mechanical properties of polymers as a function of temperature. In: Tagungsband (CD-ROM) "PolyMerTec 2014" (25.-27.06.2014). Merseburg (2014), 9 Seiten

Vortragsprogramm (Donnerstag, 26 Juni 2014; HS 9)

- 09.00 Uhr *Hirth, T.*
Mit Bioökonomie die Zukunft gestalten – Der Beitrag der Biopolymere
- 09.30 Uhr *Pietzsch, M.*
Proteinbasierende Werkstoffe – Bindemittel, Folien und mehr
- 09.50 Uhr *Di Lorenzo, M. L.*
Poly(lactic acid): Influence of chain structure and processing on materials properties
- 10.10 Uhr *Behnsen, H./Siebert-Raths, A./Nentwig, K./Endres, H.-J., Müller, M.*
Einfluss der Schneckenometrie auf die spritztechnische Verarbeitung von Biopolymeren
- 11.00 Uhr *Schneider, K.*
Charakterisierung des Deformations- und Bruchverhaltens von Elastomeren unter biaxialer Deformation
- 11.20 Uhr *Dmovska, P./Rzymyski, W. M./Pijewski, P./Smejda-Krzewicka, A.*
Interelastomer reactions in chloroprene and styrene-butadiene rubber blends initiated by ZnO
- 11.40 Uhr *Schulze, A./Heinrich, G./Gehde, M./Lombardi, R.*
Vorstellung zweier Methoden zur Auswertung von Rissen in Elastomerprüfkörpern
- 13.30 Uhr *Altstädt, V./Kothmann, M. H./Bakis, G./Zeiler, R./Köppel, A.*
Ermüdungsrissausbreitungsverhalten von Epoxy-Nanocompositen – Einfluss der Partikelgeometrie
- 14.00 Uhr *Steininger, H./Zuo, K./Blackmann, B. R. K./Williams, J. G.*
The fatigue behaviour of ZnO nano-particle modified thermoplastics
- 14.20 Uhr *Koch, T./Palmstingl, M./Salaberger, D./Arikan, M./Oberpeilsteiner, S./Klawatsch, R./Fischer, P./Karigl, J./Paier, T.*
Morphologie und Ermüdungsverhalten kurzglasfaserverstärkter Kunststoffe – Simulation und Experiment
- 14.40 Uhr *Hanke, T./Lucas, J./Heilmann, A.*
Statisches und dynamisches Materialverhalten von ETFE-Folien
- 15.30 Uhr *Rennar, N./Kirchner, P.*
Master curves for ultimate mechanical properties of elastomers with regard to different test parameters
- 15.50 Uhr *Jaunich, M./Kömmeling, A./Wolff, D.*
Untersuchungen an Elastomerdichtungen – Tieftemperatur und Alterung
- 16.10 Uhr *McIntyre, J./Jerrams, S.*
Developing MREs for strength and fatigue resistance
- 17.00 Uhr *Reincke, K./Grellmann, W./Ilisch, S./Thiele, S./Ferner, U.*
Struktur-Eigenschafts-Korrelationen von SSBR/BR-Blends
- 17.20 Uhr *Döring, C.*
New developments in SSBR: Polymer properties and compound vulcanizate

17.40 Uhr *Smejda-Krzewicka, A.*

Wood flour as a filler of natural rubber and epoxidised natural rubber

Mit Bioökonomie die Zukunft gestalten – Der Beitrag der Biopolymere

Thomas Hirth

Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie der Universität Stuttgart und Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB, Stuttgart

1 Einleitung

Steigende Rohstoffpreise, Verknappung von Ressourcen, Treibhauseffekt, Bevölkerungswachstum und das Streben nach nachhaltiger Entwicklung haben in den vergangenen Jahren zu einem verstärkten Interesse an alternativen Rohstoffen wie Biomasse geführt.

Europa und insbesondere Deutschland haben mit ihren nationalen und europäischen Strategien wie „Europe 2020“, die europäische Strategie für nachhaltiges Wachstum mit der Vorreiterinitiative „Ressourceneffizientes Europa“, die europäische Leitmarktinitiative für biobasierte Produkte, die Hightech-Strategie der Bundesregierung, die Forschungsstrategie „BioÖkonomie 2030“, die Politikstrategie Bioökonomie sowie die Aktionspläne der Bundesregierung zur stofflichen und energetischen Nutzung von Biomasse bereits deutliche Signale für einen Weg in Richtung Bioökonomie gesetzt.

Der zukünftige Wirtschaftsbereich Bioökonomie umfasst alle wirtschaftlichen Sektoren, die biologische Ressourcen produzieren, verarbeiten oder in anderer Form nachhaltig nutzen und schließt deshalb zahlreiche Branchen wie Holz- und Forstwirtschaft, Holzbau, Papier- und Zellstoffindustrie, chemische Industrie, Kunststoff- und kunststoffverarbeitende Industrie, Energiewirtschaft sowie Maschinen- und Anlagenbau ein.

Ein Wechsel von einer fossilen zu einer erneuerbaren Rohstoffbasis bedeutet zwangsläufig einen Wechsel von Öl und Gas zu nachwachsenden Rohstoffen wie Lignocellulose oder pflanzliche Öle. Biomasse stellt die einzige alternative, regenerative Kohlenstoffquelle für die Erzeugung chemischer Produkte dar, im Gegensatz zur Energieerzeugung, die nicht unbedingt auf kohlenstoffhaltige Rohstoffe angewiesen ist.

Beim Übergang auf nachwachsende Rohstoffe sind neue biotechnologische und chemische Herstellungsprozesse erforderlich, die es erlauben, chemische Produkte öko-effizient herzustellen. Ein wesentliches Element in einer solchen Prozesskette ist eine erfolgreiche Auftrennung der Rohstoffe in ihre einzelnen Komponenten und deren Umwandlung zu Chemierohstoffen durch eine Kombination von geeigneten physikalischen, biotechnologischen und chemischen Prozessen. In Analogie zu einer Erdölraffinerie erfolgt diese Auftrennung in einer Bioraffinerie.

Bereits heute lassen sich durch die stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe eine Vielzahl von Produkten wie Polymere, Tenside, Lösungsmittel, Farbstoffe, Geruchsstoffe, Pharmawirkstoffe, Kosmetika, Kraftstoffe, Schmierstoffe und Fasern herstellen. Ein besonders großes Potential wird neben der Herstellung von Kraftstoffen in den Bereichen Polymere, Lösungsmittel, Klebstoffe und Tenside sowie chemische Zwischenprodukte gesehen.

Bei der Herstellung von Polymeren sind dabei insbesondere folgende Aspekte zu berücksichtigen:

- Die Herstellung von Polymeren wird stark durch die Rohstoffkosten beeinflusst und ist auf Kohlenstoffverbindungen angewiesen.
- Die vielfältigen Anwendungsgebiete erfordern Polymere mit unterschiedlichsten Strukturen und Eigenschaften.
- Biobasierte Polymere haben in der chemischen Industrie eine lange Tradition und noch große Potenziale, die es zu nutzen gilt.
- Alle Optionen zur Herstellung biobasierter Monomere und Polymere sollten genutzt werden.
- Die Syntheseleistung der Natur sollte möglichst optimal genutzt werden.
- Eine Verbreiterung der Rohstoffbasis ist erforderlich (Entwicklung von Aufschluss- und Konversionsverfahren für Lignocellulose).
- Stärkere Nutzung von biotechnologischen Verfahren zur Herstellung von biobasierten Monomeren und Polymeren (z.B. Milch- und Bernsteinsäure).
- Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von biobasierten „drop-in“-Polymeren (z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylsäure).
- Die Herstellung aller Polymertypen (Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere) sollte ermöglicht werden.
- Entwicklung von Materialien, die sich an natürliche Strukturprinzipien anlehnen (Bionische Strukturen) und biobasierte Verbundwerkstoffe.

2 Rohstoffe

Nachwachsende Rohstoffe sind land- und forstwirtschaftlich erzeugte Produkte, die nicht im Nahrungsmittelbereich verwendet werden. Sie gehören dank Holz zu den weltweit am häufigsten eingesetzten Stoffen. Je nach Anwendungsbereich unterscheidet man zwischen Industrie- und Energiepflanzen. Die Natur stellt über ihre Biosynthesewege eine große Vielfalt an nachwachsenden Rohstoffen für die stoffliche Nutzung zur Verfügung, davon sind allerdings mehr als 90% Kohlenhydrate bzw. Lignocellulose.

Die Ausgangssituation bei der Nutzung nachwachsender Rohstoffe ist in Deutschland im Vergleich zu Europa und USA bereits sehr gut. Derzeit beträgt der Anteil der nachwachsenden Rohstoffe am gesamten Rohstoffeinsatz in der chemischen Industrie in Deutschland etwa 13%. In erster Linie werden pflanzliche Öle und Kohlenhydrate wie Zucker, Stärke und Cellulose eingesetzt.

Beim Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen sind dabei insbesondere die folgenden ökonomischen und technischen Aspekte zu berücksichtigen: Ausreichende Verfügbarkeit, konstante Qualität, wettbewerbsfähige Preise, elementare Zusammensetzung, stoffliche Zusammensetzung, Molekülstruktur und Zielprodukte.

3 Technologien

Für den Einsatz nachwachsender Rohstoffe und die Herstellung biobasierter Produkte wie Polymere bieten sich zwei Wege an, die auch bereits industriell genutzt werden:

- Möglichst weitgehende Nutzung der Syntheseleistung der Natur wie beispielsweise die Herstellung von Cellulosefasern oder Celluloseethern.
- Herstellung von Plattformchemikalien wie beispielsweise Ethanol und Milchsäure aus Zuckern, aus denen sich ein Stammbaum wichtiger Industriechemikalien und Polymere ableiten lässt.

Für die Herstellung von Plattformchemikalien stehen chemische, biotechnologische und thermische Verfahren zur Verfügung. Die Herstellung von Plattformchemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen unterscheidet sich deutlich von der Herstellung aus petrochemischen Rohstoffen, da nachwachsende Rohstoffe wegen ihrer hohen Funktionalisierung entfunktionalisiert werden müssen und petrochemische Rohstoffe wegen ihrer sehr geringen Funktionalität funktionalisiert werden müssen.

4 Plattformchemikalien und Biopolymere

Für die Herstellung von Plattformchemikalien bieten sich insbesondere Kohlenhydrate wie Zucker, Stärke oder Cellulose an, wobei die Polysaccharide zunächst in monomere Zucker gespalten werden müssen. Aufbauend auf Glukose lassen sich über biotechnologische und chemische Verfahren, die für die Gewinnung von Plattformchemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen besonders geeignet sind, C1 bis C6-Bausteine herstellen. Für die Gewinnung des C1-Bausteins Kohlenstoffmonoxid sind Vergasungsverfahren geeignet.

Ethanol ist ein wichtiger C2-Synthesebaustein, der im Rahmen einer Bioraffinerie Ausgangspunkt für die Herstellung von Essigsäure, Ethylen oder Butadien sein könnte. Heute werden weltweit bereits mehr als 60 Millionen Tonnen Ethanol durch biotechnologische Verfahren aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt. Damit könnte man durch Dehydratisierung einen Großteil der weltweit produzierten Ethylenmenge herstellen, wenn das Ethanol ausschließlich für die stoffliche Nutzung zur Verfügung stehen würde.

Milchsäure wird heute bereits in großen Mengen biotechnologisch aus Zucker gewonnen und stellt eine Plattformchemikalie für die Herstellung von Milchsäureestern und Polymilchsäure dar. Der Kunststoff Polymilchsäure wird in einer Jahreskapazität von mehr als 150.000 Tonnen durch eine Kombination von biotechnologischen und chemischen Schritten aus Kohlenhydraten hergestellt. Milchsäure bietet darüber hinaus durch die Dehydratisierung den Zugang zu Acrylsäure, einem etablierten Monomer auf der Basis petrochemischer Rohstoffe.

Ausgehend von Glukose lassen sich über die Hydrothermolyse sowie die reduktive Hydrothermolyse bei erhöhten Temperaturen und Drücken Plattformchemikalien wie 5-HMF, DHD und Sorbitol herstellen. Sorbitol kann beispielsweise als Polyolkomponente bei der Herstellung von Polyurethanschäumen eingesetzt werden. Aus 5-HMF lässt sich durch Oxidation 2,5-Furandicarbonsäure herstellen, die das biobasierte Analogon zur Terephthalsäure darstellt. Beide Dicarbonsäuren haben vergleichbare chemische Eigenschaften. Auf Basis von 2,5-Furandicarbonsäure können Polyester und Polyamide hergestellt werden.

Bei Verwendung von Lignocellulose lässt sich die Rohstoffbasis für die Herstellung von Plattformchemikalien noch erweitern, da als weitere Komponente Lignin anfällt, das sowohl als sog.

Flüssigholz thermoplastisch im Spritzguss- oder Extrusionsverfahren als auch als Bindemittelkomponente in Harzen (Duroplast) verarbeitet werden kann. Aufgrund seiner aromatischen Struktur kann Lignin aber auch in phenolische Bausteine gespalten werden, die nach entsprechender Aufarbeitung bei der Herstellung von Phenolharzen eingesetzt werden können.

Neben den Kohlenhydraten bieten sich für die Nutzung als Rohstoffe für die Herstellung von Plattformchemikalien auch pflanzliche Öle an. Sie sind als Triglyzeride aus Glycerin und unterschiedlichen gesättigten sowie ungesättigten Fettsäuren aufgebaut. Durch Reaktionen an der Carboxylgruppe lassen sich beispielsweise freie Fettsäuren, Fettsäureester oder Fettalkohole herstellen, während durch Reaktion an der Doppelbindung höherfunktionalisierte Verbindungen (Dirole durch Epoxidierung) oder bifunktionelle Verbindungen (Dicarbonsäuren durch Metathese) gebildet werden können. Neue biotechnologische Verfahren zielen auf eine selektive Oxidation der endständigen Methylgruppe zur Hydroxyl- oder Carboxylgruppe.

Glycerin steht mittlerweile in großen Mengen zur Verfügung und kann durch chemische sowie biotechnologische Verfahren zu Plattformchemikalien bzw. Monomeren wie 1,3-Propandiol, Acrylsäure oder Epichlorhydrin umgewandelt werden, die anschließend zu Polymeren wie Polytrimethylenterephthalat, Polyacrylsäure oder Epoxidharzen umgesetzt werden können.

5 Fazit und Ausblick

Hinsichtlich des Einsatzes von nachwachsenden Rohstoffen für die Herstellung von Biopolymeren ergibt sich für die derzeitige Situation folgendes Bild:

- Die vielfältigen technischen Anwendungsgebiete erfordern Polymere mit unterschiedlichsten Strukturen und Eigenschaften.
- Biobasierte Polymere haben in der Industrie eine lange Tradition und noch große Potenziale, die es zu nutzen gilt.
- Für die Herstellung biobasierter Monomere und Polymere gibt es verschiedene chemische und biotechnologische Verfahren, die es optimal zu kombinieren gilt.
- Die Syntheseleistung der Natur sollte möglichst optimal genutzt werden.
- Rohstoffe, Produkte und Prozesse müssen integriert betrachtet werden.
- Eine Verbreiterung der Rohstoffbasis (Entwicklung von Aufschluss- und Konversionsverfahren für Lignocellulose) und die Demonstration im Pilotmaßstab (Bioraffinerien) sind erforderlich.
- Mittelfristig sind die Nutzung von Abfallprodukten der Nahrungs-, Futtermittel- und Papierindustrie und der Ausbau der Verbundproduktion im Vordergrund.
- Langfristig steht die integrierte Aufarbeitung von „Non-food“ Biomasse in Bioraffinerien im Vordergrund.

Für eine verstärkte Nutzung der Rohstoffbasis nachwachsende Rohstoffe sind aber noch umfangreiche Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Entwicklung von neuen Synthesestrategien und Produktionsverfahren erforderlich, die es erlauben, chemische Produkte wie Biopolymere öko-effizient herzustellen.

Poly(lactic acid): Influence of chain structure and processing on materials properties

Maria Laura Di Lorenzo¹, Mariacristina Cocca¹, Paolo Rubino¹, Mario Malinconico¹, Romain Luijkx², Marion Hérou²
Istituto di Chimica e Tecnologia dei Polimeri (CNR), c/o Comprensorio Olivetti,
Via Campi Flegrei 34, 80078 Pozzuoli (NA), Italy
Total Research & Technology Feluy, Zone Industrielle C, 7181 Seneffe,
Belgium

1 Introduction

Poly(lactic acid) (PLA) is a biodegradable polyester produced from renewable resources. The monomer, lactic acid, has two optically active forms called L-lactic acid (L-LA) and D-lactic acid (D-LA). Commercial poly(lactic acid) grades are usually based on an L-rich mixture, as the majority of bacteria used in fermentation processes mainly produce L-lactic acid, and typically comprise a minimum of 1–2% D- units [1-2]. The presence of both L-lactic and D-lactic units in the polymer chain makes PLA a random copolymer; as such, its properties are affected by co-unit content [3-4].

Similar to other biodegradable polyesters, PLA displays crystal polymorphism. Upon usual processing conditions, only two crystal modifications develop: α crystals at high crystallization temperature and α' crystals at low temperatures. The influence of α and α' modifications on PLA properties is discussed in this contribution. Moreover, a detailed investigation on the influence of L-LA /D-LA chain content on α / α' crystal polymorphism is also discussed.

2 Materials and instrumentations

A commercial poly(lactic acid) (PLA), Biomer L9000, was used to determine the influence of α/α' crystal polymorphism on material properties. Before use, the polymer was dried in a vacuum oven at 60°C for 24 h to avoid hydrolysis of the polymer during the melt-processing. After drying, the PLA chips were compression-molded with a Carver Laboratory Press and the obtained films were quickly cooled to room temperature by cold water. The as-prepared amorphous PLA films were crystallized in oven at different crystallization temperatures ($T_c = 85, 95, 105, 115, 125, 145$ °C) for 18 h.

To test the influence of chain structure on PLA crystal polymorphism, a number of PLA grades with different molecular mass and optical purity of the monomer were synthesized via ring opening polymerization. All the grades have a linear chain structure. The codes of the samples, as well as the specific information on the various grades are reported in Table 1. The codes comprise three parts, each one separated by a dash (-). The first part is simply PLA, the second part refers to the % of D-lactic acid units in the chain, the third part is the weight average molecular mass.

Table 1: Sample codes, % D-lactic acid units and molecular mass data of the used PLAs.

Sample Code	% D-lactide	Mn (kDa)	Mw (kDa)
PLA-0-138	0	87	138
PLA-0.6-141	0.6	67	141
PLA-1.2-160	1.2	79	160
PLA-1.6-162	1.6	83	162
PLA-3.2-130	3.2	75	130
PLA-0-253	0	149	253
PLA-1.1-229	1.1	108	229
PLA-2.9-264	2.9	154	264

Dumbbell-shaped specimens cut from the amorphous compression-molded sheets and crystallized at various T_c were used for tensile measurements. Stress–strain curves were obtained with an Instron machine (Model 4505) at room temperature at a crosshead speed of 20 mm/min. Data were calculated as average values over 30 tested samples.

Water Vapor Permeability (WVP) of PLA films was determined according to the ASTM E96–80 standard, using the upright cup test method [5]. The films were sealed on cups containing distilled water, then the test cups were placed in a conditioned environment at 25 °C and 50% RH. The weight of the cups was measured every 24 h until the permeation rate reached a constant value.

Spherulite growth rates of the various PLA grades were measured by optical microscopy, using a Zeiss polarizing microscope equipped with a Linkam TMHS 600 hot stage. The radius of the growing crystals was monitored during solidification by taking photomicrographs at appropriate intervals of time, using a Scion Corporation CFW-1312C Digital Camera.

3 Results and Discussion

PLA films were isothermally cold crystallized in a wide temperature range, then subjected to tensile stress-strain tests. The relative content of α and α' phases was quantified by X-ray diffraction analysis, by determining the area under the (203) reflection of the two crystal forms. Results of tensile tests of α' and α rich PLA samples are plotted in Figure 1 as function of the crystal fraction. The Young's modulus, E , of PLA increases with crystal fraction, but not linearly, as usually reported for semicrystalline polymers, [6-7]. An increasing α content results in a higher Young's modulus, as evidenced by the steep raise of the E vs. w_c when the α form is the only crystal modification present in the sample (PLA crystallized at $T_c = 145$ °C, $w_c = 0.45$). The elongation at break (ϵ_r) of PLA as function of crystallinity also displays a marked non-linear behavior. In the presence of α' condensation crystals, at low crystallinity values, ϵ_r slightly decays with w_c ; when both α' and α crystals coexist, a sudden decrease of elongation at break takes place upon a very limited increase of crystal fraction; additional, more pronounced decay of ϵ_r is seen at increasing crystal fraction, corresponding to a larger ratio of α to α' content. These results were ascribed to the differences in molecular packing between α' - and α -form. The conformational disorder of α' crystals implies also a reduced rigid amorphous fraction (RAF), as demonstrated in Ref. [8]. The difference in chain packing and mobility, together with the varied mobility of the coupled amorphous chain portions,

affect not only the elastic modulus of PLA but also the large strain properties. This explains the abrupt decrease of the maximum elongation that a PLA film can sustain before break, when part of α' crystals are substituted by the α polymorph.

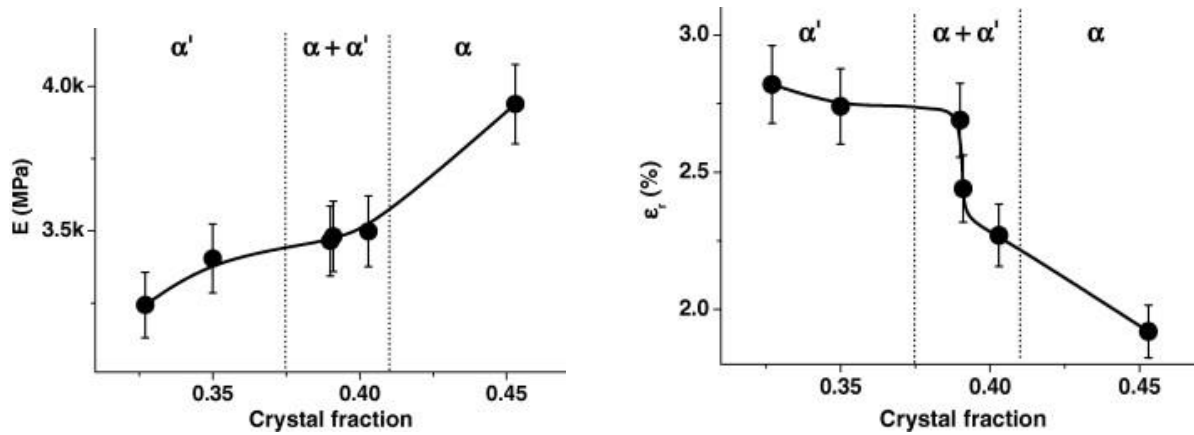


Figure 1: Young's Modulus and Elongation at break of PLA films crystallized at different T_c as function of the degree of crystallinity. Reprinted with permission from Ref. [9].

The normalized Water Vapor Permeability (WVP) values of PLA films crystallized at different T_c are plotted in Figure 2 as a function of w_c . Similarly to the trend of elongation at rupture with crystal fraction, shown in Figure 1, permeability of PLA films to water vapor remains mostly unchanged at low w_c and rapidly decreases with very small variation of crystallinity at w_c around 0.39 – 0.40, which corresponds to PLA films containing both polymorphs with an increased α to α' ratio.

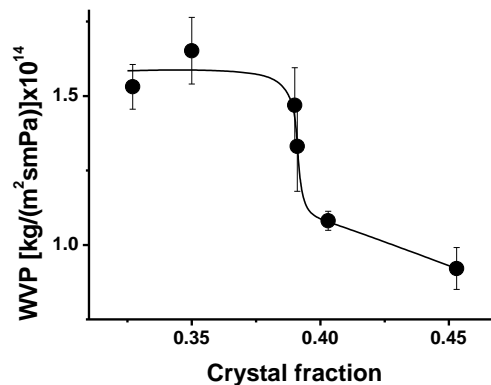


Figure 2: Permeability to water vapor of PLA films crystallized at different T_c as a function of degree of crystallinity. Reprinted with permission from Ref. [9].

The influence of chain regularity on crystallization rate and crystal polymorphism of PLA is illustrated in Figure 3, which presents the spherulite growth rates (G) of a number of PLA grades, grouped on the basis of similar molecular mass. At parity of molecular mass, the PLA

grades containing only L-lactide units in the chain have a faster crystal growth than the samples containing even small amounts of D-lactic acid units [10]. These data indicate the effect of optical purity of the monomer on the overall crystallization kinetics of PLA. A low D-unit content results in a faster initiation of the phase transition (the onset of crystallization occurs at higher temperatures upon cooling), which also proceeds with a higher rate, as shown in Figure 3.

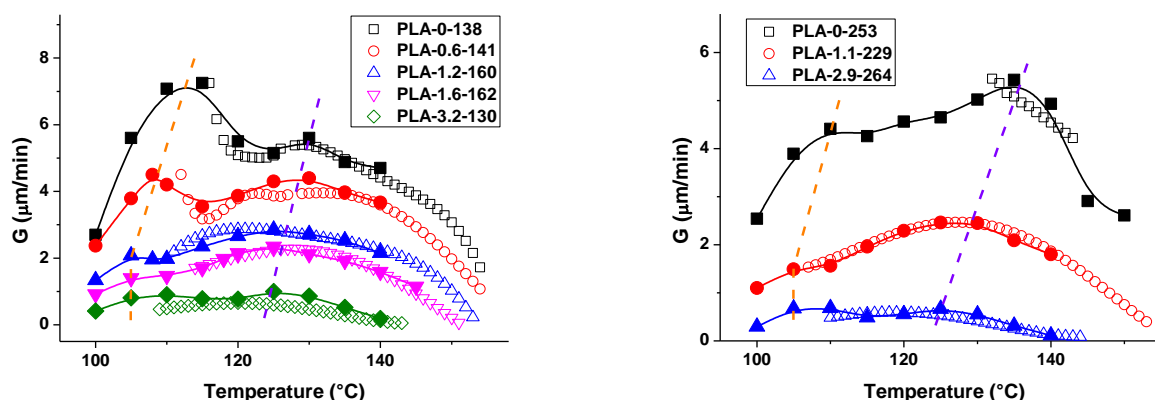


Figure 3: Spherulite growth rates of PLA grades, measured during cooling from the melt at 1°C/min (open symbols) and in isothermal conditions (close symbols). The dashed plots are guides for the eye and indicate the maxima in the spherulite growth rates due to α crystals (violet line) and α' crystals (orange line). Reprinted with permission from Ref. [10].

Moreover, spherulite growth rate data presented in Figure 3 display a clear deviation from the usual bell-shaped curve, as all the G vs. temperature plots are characterized by the presence of two maxima, as typical for poly(lactic acid) [11]. These two maxima are linked to the different radial growth rates of the α and α' crystal modifications, the one at higher temperature is associated to growth of α spherulites, the one at lower temperatures is linked to α' crystals [12].

Variation of molecular mass and optical purity of the macromolecular units affects the position of the two maxima, as well as the relative rates of growth of α and α' spherulites, which permits an easy identification of the temperature range where each crystal modification prevails. A higher stereoregularity results in a shift of both maxima towards higher temperatures. Also the growth rate ratio between α and α' spherulites is affected by optical purity of the monomer, as at very low D-LA content the low temperature maximum, where growth of the α' modification predominates, is more pronounced.

Literature

- [1] Mehta, R., Kumar, V., Bhunia, H., Upadhyay, S.N.: Synthesis of poly(lactic acid): A review. *Polym. Rev.* 45 (2005) 325–349
- [2] Saeidlou, S., Huneault, M.A., Li, H., Park, C.B.: Poly(lactic acid) crystallization. *Progr Polym Sci* 37 (2012) 1657–1677

- [3] Urayama, H., Kanamori, T., Kimura, Y.: Microstructure and thermomechanical properties of glassy polylactides with different optical purity of the lactate units. *Macromol. Mater. Eng.* 286 (2001) 705–713
- [4] Garlotta, D.: A literature review of poly (lactic acid). *J. Polym. Envir.* 9 (2001) 63–84
- [5] Standard test methods for water vapor transmission of materials, Method E96-80, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1981.
- [6] Starkweather, Jr.H.W., Moore, G.E., Hansen, J.E., Roder, T.M., Broks, R.E.: Effect of crystallinity on the properties of nylons, *J. Polym. Sci.* 21 (1956) 189–204
- [7] Peacock, A.J., Mandelkern, L.: The mechanical properties of random copolymers of ethylene: force-elongation relations. *J. Polym. Sci.: Part. B: Polym. Phys.* 28 (1990) 1917–1941
- [8] Di Lorenzo, M.L., Cocca, M., Malinconico, M. Crystal polymorphism of poly(L-lactic acid) and its influence on thermal properties. *Thermochim. Acta* 522 (2011) 110–117
- [9] Cocca, M., Di Lorenzo, M., Malinconico, M., Frezza, V.: Influence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly(L-lactic acid). *Eur. Polym. J.* 47 (2011) 1073–1080
- [10] Di Lorenzo, M.L., Rubino, P., Luijkx, R., Hérou, M.: Influence of chain structure on crystal polymorphism of poly(lactic acid). Part 1: Effect of optical purity of the monomer. *Coll. Polym. Sci.* 292 (2014) 399–409
- [11] Di Lorenzo, M.L.: Crystallization behavior of poly(L-lactic acid). *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 569–575
- [12] Cocca, M., Androsch, R., Righetti, M.C., Malinconico, M., Di Lorenzo, M.: Conformationally disordered crystals and their influence on material properties: The cases of isotactic polypropylene, isotactic poly(1-butene), and poly(L-lactic acid). *Journal of Molecular Structure*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.02.038> (2014)

Einfluss der Schneckengeometrien auf die spritzgießtechnische Verarbeitung von biobasierte Polymeren

**Prof. Dr.-Ing. H.-J. Endres¹, B. Eng. Marco Müller², B. Eng. Kerstin Nentwig³;
¹ Hochschule Hannover (Deutschland), ²Hochschule Hannover (Deutschland),
³Hochschule Hannover (Deutschland)**

Verbesserung der Informationsbasis zum Verarbeitungsverhalten sowie Verarbeitungsmöglichkeiten von Biopolymeren

In dem Vortrag „Einfluss der Schneckengeometrien auf die spritzgießtechnische Verarbeitung von biobasierte Polymeren“ wird erläutert wie sich unterschiedliche Schneckengeometrien, die bereits für konventionelle Polymere eingesetzt werden, auf Biopolymere auswirken. Ausschlaggebend für die steigende Nachfrage nach Biowerkstoffen, sind die ansteigenden Rohölpreise, die ein größeres Verlangen nach Alternativen zu konventionellen Kunststoffen hervorrufen. Die marktrelevanten Biopolymere werden durch ihre stetige Optimierung immer konkurrenzfähiger. Konventionelle Kunststoffe lassen sich so nach und nach durch Biopolymere ersetzen, wodurch eine Schonung der natürlichen Ressourcen ermöglicht wird. Bisher gibt es aber nur unzureichende Informationen zur optimalen Verarbeitung von biobasierten Kunststoffen im industriellen Maßstab.

Das Ziel ist es, eine Verbesserung der Informationsbasis zum Verarbeitungsverhalten sowie Verarbeitungsmöglichkeiten von Biopolymeren zu schaffen. Dadurch können fehlende Informationen ergänzt und eine gute Dokumentation von Verarbeitungsdaten im Spritzgießbereich gewährleistet werden. Damit sollen bei der Verarbeitung von Biopolymeren Fehler und schädigende Einflüsse auf das Material vermieden werden. Biopolymere haben verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften. Um bei dem Spritzgießen ein bestmögliches Ergebnis zu erzielen, ist es nötig ein geeignetes Schneckenprofil entsprechend den Anforderungen des Polymers auszuwählen. Diese spezifischen Schneckengeometrien werden benötigt, wenn das Material sehr schonend aufgeschmolzen werden muss, thermisch empfindlich ist oder wenn eine hohe Plastifizierleistung benötigt wird. Mithilfe von mechanischen und rheologischen Prüfungen konnte festgestellt werden, ob die verschiedenen Schneckengeometrien auf das Material einwirken und einen Polymerabbau hervorrufen. Außerdem wurden beim Verspritzen die Maschinenprozessparameter wie z.B. die Zyklus- und Plastifizierzeiten aufgezeichnet.

Mithilfe dieser Prozessparameter konnte gezeigt werden, wie sich die jeweiligen Spritzgießschnecken auf die verschiedenen untersuchten Materialien und auf den Spritzgießprozess auswirken. Von besonderem Interesse sind dabei weitere Ergebnisse zum Energieverbrauch beim Verspritzen, um einen möglichst effizienten und kostensparenden Verarbeitungszyklus zu gestalten.

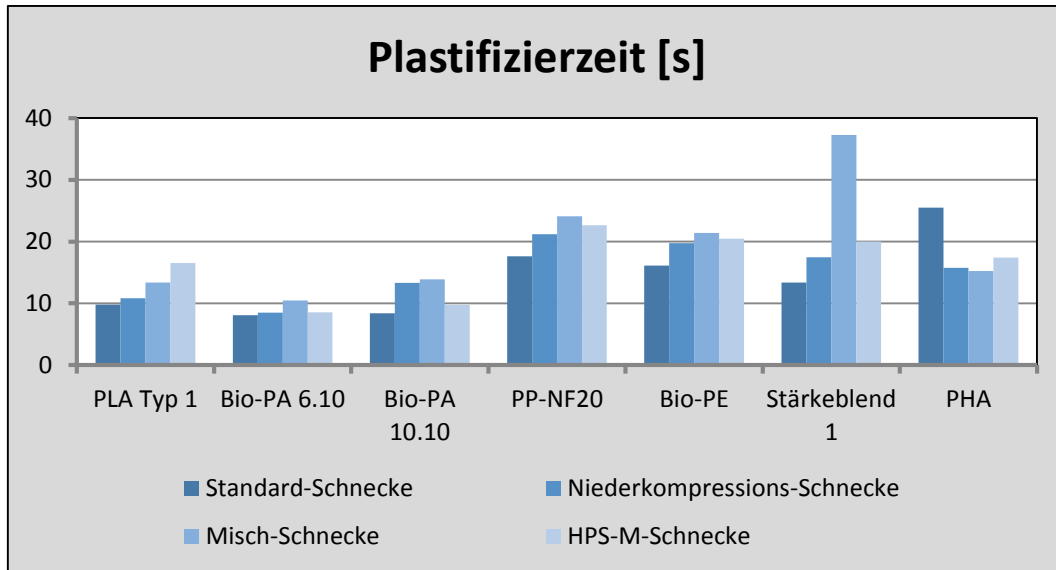


Abbildung 1: Plastifizierzeit

Um möglichst kurze Zykluszeiten zu realisieren, muss die Spritzgießschnecke eine gewisse Plastifizierleistung erbringen, um die erforderliche Menge an Material in möglichst kurzer Zeit aufzuschmelzen. Anhand der aufgezeichneten Plastifizierzeiten lassen sich deutliche Unterschiede in der Plastifizierleistung der verschiedenen Schnecken erkennen, welche stark vom verarbeiteten Werkstoff abhängig sind (Abbildung 1). Die kürzeste Plastifizierzeit wird in den meisten Fällen von der Standard-Schnecke erreicht, das untersuchte Polyhydroxyalkanoat zeigt allerdings ein umgekehrtes Verhalten. Hier weist die Misch-Schnecke die kürzeste Plastifizierzeit auf, während sie bei der Verarbeitung von Stärkeblend eine ungenügende Plastifizierleistung zeigt.

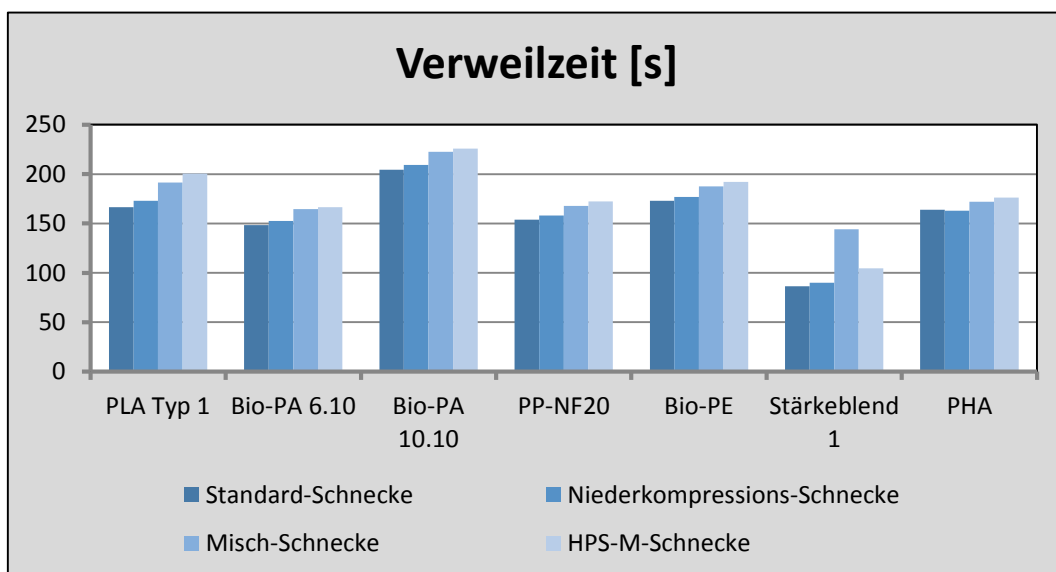


Abbildung 2: Verweilzeit

Eine wichtige Größe beim Spritzgießen ist die Verweilzeit, d.h. die Zeit, die das Material in im Plastifiziersystem und Heißkanal verweilt. Diese Zeit hängt beim Spritzgießen sowohl von der Beschaffenheit des Werkstoffes als auch von der Geometrie der Schnecke ab. Die Abbildung 2 zeigt eine Übersicht der rechnerisch ermittelten Verweilzeit. Es wird deutlich, dass die HPS-M-Schnecke aufgrund ihrer Geometrie generell die längsten Verweilzeiten aufweist, die Werte sind im Vergleich zur Standard-Schnecke um bis zu 20% erhöht. Hinzu kommt, dass bei Verwendung der HPS-M-Schnecke häufig eine erhöhte Massetemperatur gemessen werden kann. Eine Farbmessung an Probekörpern aus PLA, welches mit der HPS-M-Schnecke verarbeitet wurde, zeigt eine ungewöhnlich hohe Abweichung im Vergleich zur Standard-Schnecke, was an dieser Stelle bereits auf einen Materialabbau hindeuten könnte.

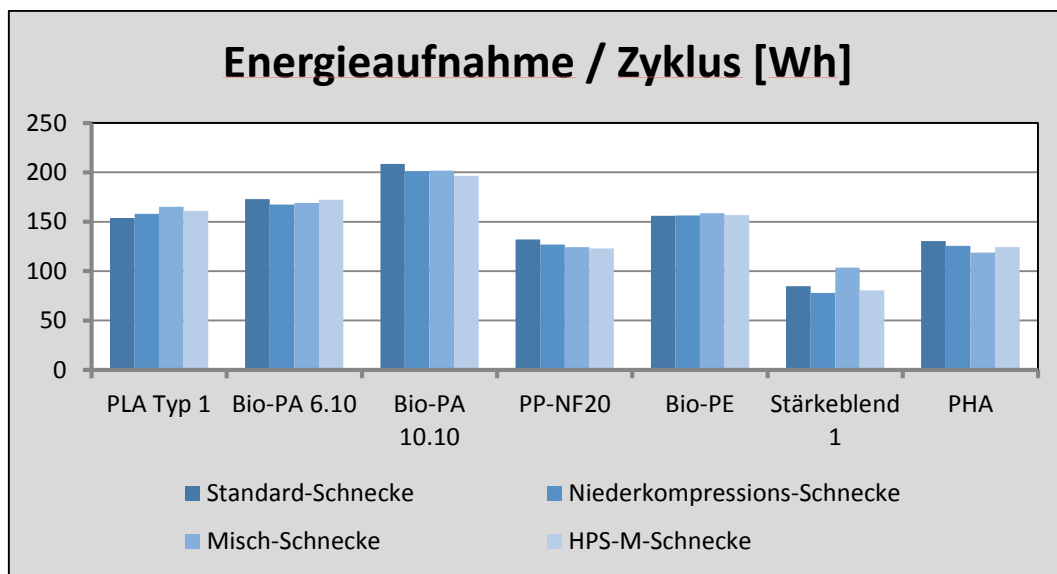


Abbildung 3: Verweilzeit

Der Versuch zeigt, dass durch die Wahl einer bestimmten Schneckengeometrie die Energieeffizienz des Prozesses verbessert werden könnte. Abhängig vom Material erzielen bestimmte Schnecken eine um bis zu 10% geringere Gesamtenergieaufnahme pro Zyklus im Vergleich zur Standard-Schnecke (Abbildung 3). Zudem lässt sich feststellen, dass der untersuchte Fertigungsprozess bei Verwendung von Stärkeblend den vergleichsweise geringsten Energieverbrauch aufweist.

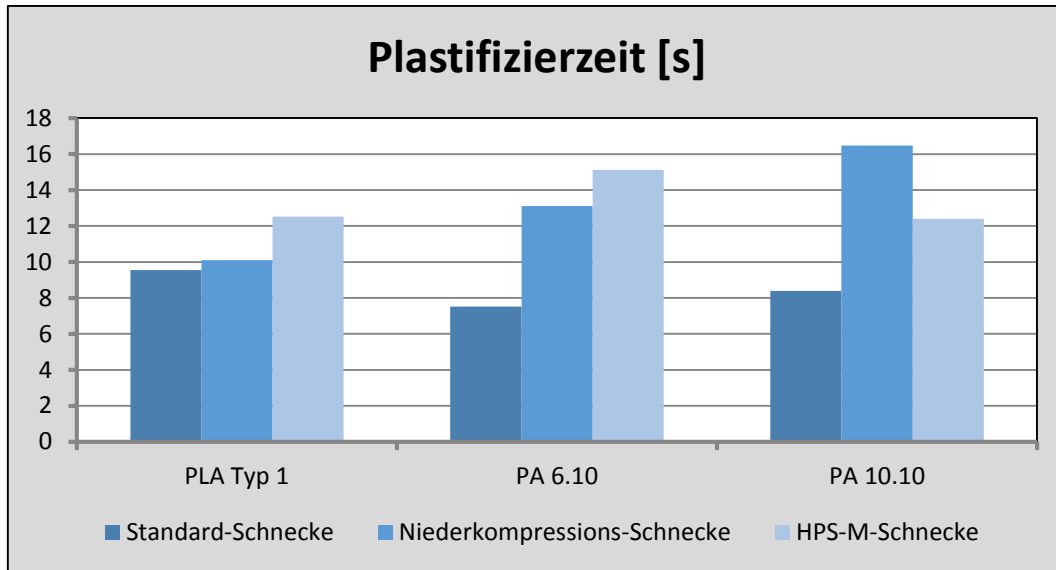


Abbildung 4: Plastifizierzeit

Verglichen mit dem ersten Versuch wird deutlich das die HPS-M-Schnecke eine Verringerung der Plastifizierzeit von 24% bei der Verarbeitung von PLA aufweist. Allerdings hat sich die Plastifizierzeit bei der Verarbeitung des Bio-PA 6.10 durch die Niederkompressions- und HPS-M-Schnecke um bis zu 77% verlängert, dies wurde durch die geringe Drehzahl verursacht. Dennoch konnte so die Energieaufnahme gesenkt werden. Die Verarbeitung des Bio-PA 10.10 zeigt einen ähnlichen Verlauf, hier stieg die Plastifizierzeit um bis zu 28% an.

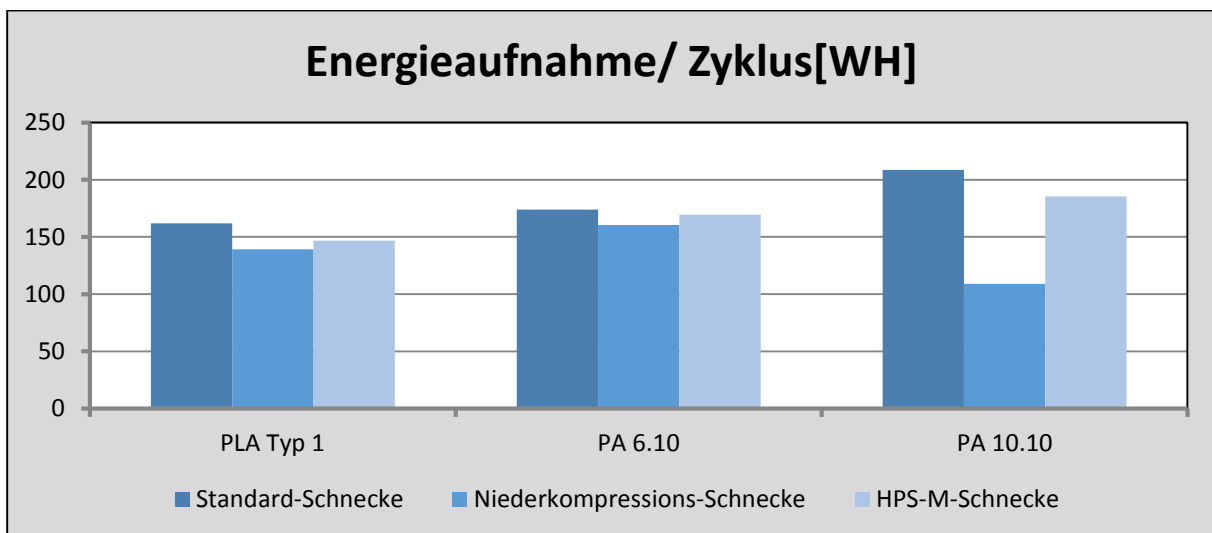


Abbildung 5: Energieaufnahme/Zyklus

Durch die Zyklusoptimierte Verarbeitung je Schnecke konnte die Energieaufnahme während eines Zykluses tendenziell durch die HPS-M-Schnecke und Niederkompressions-Schnecke deutlich gesenkt werden. Im Vergleich zum ersten Versuchsdurchlauf hat hier die Nieder-

kompressions-Schnecke am besten abgeschnitten. Besonders bei der zyklusoptimierte Verarbeitung des PA 10.10 (Abbildung 6) konnte die Energieaufnahme durch die Niederkompressions-Schnecke um 46% gesenkt werden.

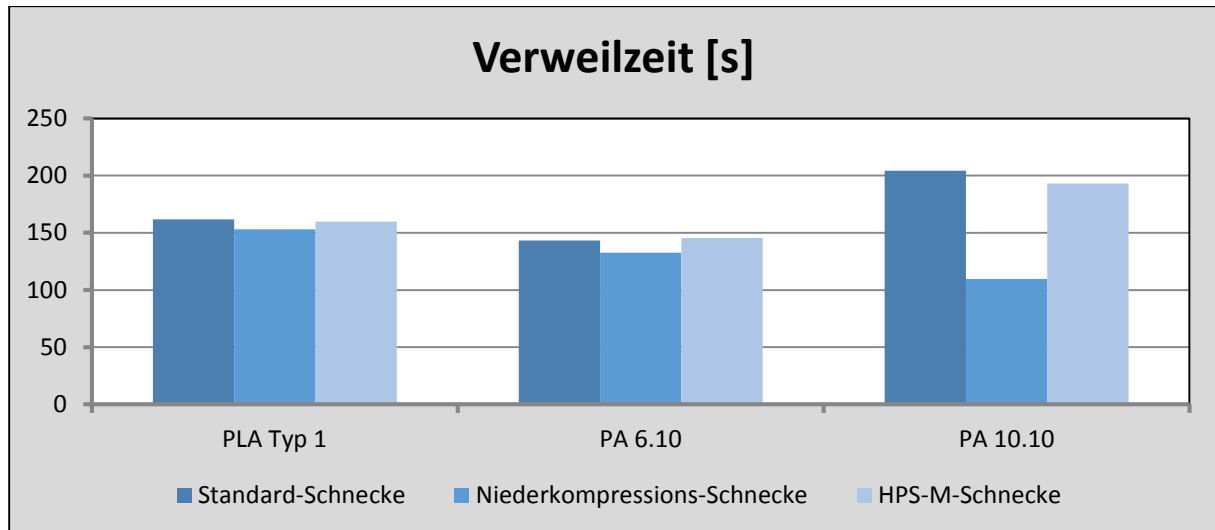


Abbildung 6: Verweilzeit

Die Niederkompressions-Schnecke und HPS-M-Schnecke weisen insgesamt die kürzesten Verweilzeiten auf. Verglichen mit der ersten Versuchsreihe sticht auch hier die geringe Verweilzeit bei der Verarbeitung des PA 10.10 durch die Niederkompressions-Schnecke heraus, diese konnte um 48% gesenkt werden.

Fazit

Anhand der Ergebnisse wurde festgestellt, dass kommerziell erhältliche Biopolymere sich ohne größere Schwierigkeiten und sogar ohne eine Anpassung der Prozessführung mit sehr unterschiedlichen Schneckengeometrien spritzgießtechnisch verarbeiten lassen. Daraus lässt sich Schlussfolgern, dass alle Schnecken für Biopolymere universell einsetzbar sind und diese sich gut verarbeiten lassen. Anhand der mechanische Prüfungen konnten allerdings keine signifikanten Einflüsse auf das Material festgestellt werden. Die zweite Untersuchungsreihe zeigte, dass sowohl der Spritzgießprozess als auch die Prozess- / Betriebskosten durch den Einsatz verschiedener Schneckengeometrien signifikant verbessert werden können. Der Materialspezifischer Schneckeneinsatz, bezogen auf die Verweilzeit und die Energieverbräuche sowie Materialschonung ist demnach sinnvoll. Besonders die Verarbeitung mit der Niederkompressions-Schnecke ermöglicht kurze Verweil-, Spritz- und Zykluszeiten sowie einen geringen Gesamtenergieverbrauch eines Zyklus.

Charakterisierung des Deformations- und Bruchverhaltens von Elastomeren unter biaxialer Deformation

K. Schneider¹, R. Calabrò², R. Lombardi^{1,3,8}, C. Kipscholl⁴, T. Horst⁶, A. Schulze^{1,7}, S. Gorelova^{1,5}, G. Heinrich^{1,5}

¹ Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (Deutschland), ² Politecnico di Milano (Italien), Beispieldorf (Italien), ³ Università degli Studi di Napoli Federico II (Italien), ⁴ Coesfeld Materialtest, Dortmund (Deutschland), ⁵ Technische Universität Dresden (Deutschland), ⁶ Westsächsische Hochschule Zwickau (Deutschland), ⁷ Technische Universität Chemnitz (Deutschland), ⁸ Bridgestone TCE, Rome (Italien)

1 Einleitung

Elastomere sind eine sehr weit verbreitete Materialgruppe, die unter sehr unterschiedlichen Belastungsformen eingesetzt werden. Für den sachgemäßen Einsatz dieser Materialien ist es erforderlich, entsprechende Bauteile unter anwendungsnahen Belastungsformen zu modellieren. Dafür sind neben den relativ überschaubaren quasistatischen wie dynamischen unidirektionalen Zug-, Druck- und Scherversuchen am Werkstoff auch Tests unter definierter biaxialer Belastung erforderlich. Ebenso ist es für die Charakterisierung des Versagensverhaltens von Elastomeren neben der klassischen uniaxialen Prüfung mittels Tear Fatigue Analyzer (TFA) wünschenswert, Untersuchungen mit komplexeren praxisrelevanten Belastungsformen zu realisieren.

Zur Durchführung dieser Untersuchungen wurde von der Fa. COESFELD in Zusammenarbeit mit dem Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF) ein Biaxialtester konzipiert, aufgebaut und erprobt. Das Gerät wurde letztlich ausführlich beschrieben [1], es soll hier vorgestellt und einige erste Ergebnisse, die bisher erzielt wurden, sollen exemplarisch dargestellt werden.

2 Konzept des Biaxialtesters

Der Biaxialtester ist in Bild 1 im Überblick zu sehen. Er besteht im Wesentlichen aus 4 separat angetriebenen elektromechanischen Linearmotoren, jeweils mit Querführung, Kraft- und Wegmesseinheit sowie Klemmsystem, die paarweise einander gegenüberstehend angeordnet sind und jeweils einen Weg von bis zu 30 mm haben.

Die Motoren werden separat angesteuert und können verschiedene Deformationen (Lastkollektive) auf die Probe übertragen. Die Belastungen werden als Wegprofile vorgegeben und sind frei wählbar (z.B. Sinus, Puls oder auch als beliebiges frei definierbares extern einlesbares zyklisches Lastkollektiv). Die ausgeführte Klemmverschiebung wird jeweils mittels eines Wegsensors erfasst. Für die vorrangig dynamische Prüfung wird der Regler eines jeden Motors für das individuelle Deformationsprofil mittels eines adaptiven Reglers optimiert. Nach

wenigen Zyklen wird dadurch ein optimaler Soll-Ist-Abgleich erreicht. An den Linearmotoren ist eine querkraftsteife Kraftmessdose angebracht, die direkt die jeweiligen Klemmen trägt.



Bild 1: Biaxialtester der Fa. COESFELD

Das Klemmsystem jeder einzelnen Achse besteht aus einer Schiene mit jeweils bis zu 10 Einzelklemmen mit einer Breite von 10 mm, die über Rollenlagerung senkrecht zur Achse verschoben werden können, s. Bild 2.

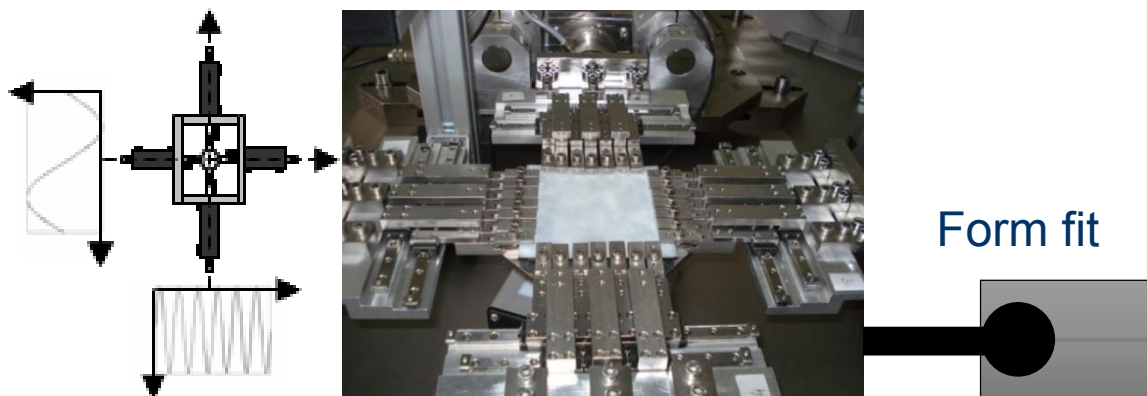


Bild 2: Skizze des Prüfstandes mit individueller Vorgabe des Lastkollektivs für jede Achse (links); Klemmsystem des Biaxtesters, hier mit jeweils 7 Klemmen pro Achse ausgestattet (Mitte), Klemmprinzip durch Formschluss (rechts)

Da es bei Klemmen mit Kraftschluss durch die lokale Belastung in der Klemme zu nicht reproduzierbaren Deformationen kommt wurde hier vorzugsweise eine Klemme mit Formschluss verwendet. Dazu werden die rechteckigen (oder quadratischen) Proben von 1 bis 2 mm Dicke mit einem zylindrischen Rand, Durchmesser 4 mm, gefertigt, der in den Klemmen gehalten wird. Um unkontrollierte Verschiebungen an den Ecken zu vermeiden können die äußeren Klemmen eines jeden Klemmsystems paarweise fest miteinander verbunden werden.

Tabelle1: Kenndaten des Biaxialtesters

Ansteuerform	Jede Achse einzeln oder auch paarweise gegenläufig
Belastungsformen	Sinus, Gauß-Puls, Dreieck, Rechteck, anwenderspezifische Belastung
Belastungsgeschwindigkeit	Max. 50 Hz, praktisch 10 Hz, max. Verschiebung jeweils bis zu 30 mm
Kraftbereich	2000 N
Datenaufzeichnung	Gesamte Zyklen, einzelne wählbare Zyklen oder einzelne Kennwerte der Zyklen
Bildaufnahmebedingungen	Kontinuierlich oder durch einzelne Ereignisse getriggert
Probeform	Rechteckig bzw. quadratisch bis max. 100 mm * 100 mm, vorzugsweise 85 mm * 85 mm mit umlaufender Wulst von 4 mm Durchmesser

Insbesondere für Untersuchungen heterogener Spannungszustände, wie z. B. in rissbehafteten Prüfkörpern, ist es erforderlich, den bidirektionalen Deformationszustand der Probe mittels Bildverarbeitungstechnik zu erfassen. Dazu bietet sich einerseits die Beobachtung einer stochastisch strukturierten Probe von oben mit anschließender Bildkorrelationsanalyse z.B. mittels ARAMIS (Digital Image Correlation (DIC), Fa. GOM, Braunschweig, Deutschland) an, oder die Erfassung der Risskontur (Digital Image Elaboration (DIE)). Für diese Aufgabenstellungen wird eine IR-Kamera verwendet, die mittels Magnetfüßen variabel auf der Grundplatte der Maschine befestigt werden kann und deren Bildausschnitt an die Aufgabenstellung angepasst werden kann. Die Beleuchtung der Probe erfolgt dabei für die flächige Dehnungsmessung von oben bzw. für die Erfassung von Risskonturen mittels einer flächigen Lichtquelle von unten, s. Bild 3.

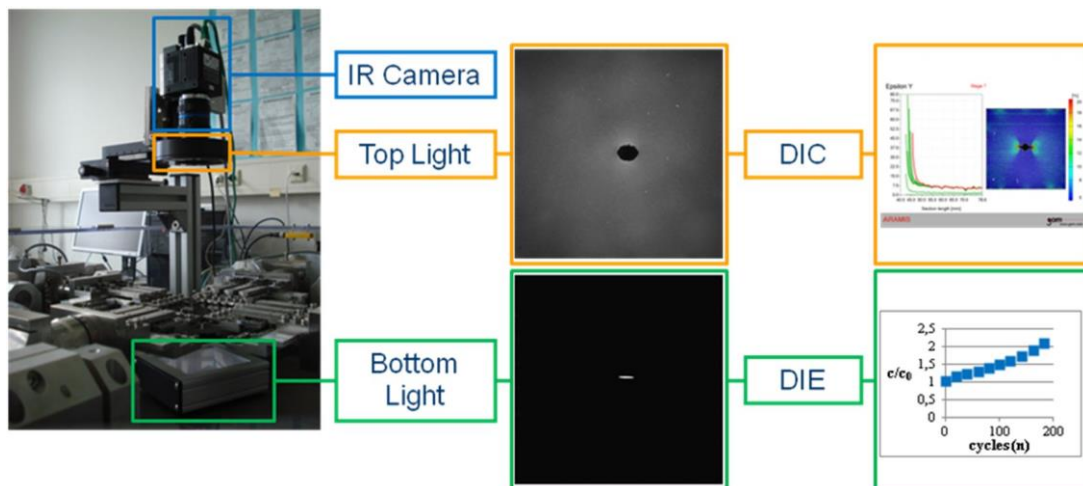


Bild 3: Konzept des Bilderfassungssystems am Biaxialtester: experimenteller Aufbau (links), erfasste Bilder (Mitte), erhaltene Diagramme: Dehnung senkrecht zur Rissrichtung über dem Abstand zur Risspitze und 2d-Dehnungsfeld (rechts oben), Zunahme der Risslänge mit der Anzahl der Lastzyklen bei dynamischer Belastung (rechts unten)

3 Ergebnisse

Material

Für die exemplarischen Untersuchungen wurde Naturkautschuk (NR), Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuk (S-SBR) bzw. hydrierter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk mit Ruß verwendet. Zusammensetzung und Probenbezeichnung sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Quadratische Prüfkörper mit einer Seitenlänge von 85 mm mit einer umlaufenden Randwulst mit einem Durchmesser von 4 mm wurden im IPF vulkanisiert.

Tabelle 2: Verwendete Materialien

Bezeichnung	Matrix	Füllstoff
NR/50phrRuß	Naturkautschuk	50 phr CB N550
SBR/50phrRuß	S-Styrol-Butadien-Kautschuk	50 phr CB N550
HNBR/30phrRuß	hydrierter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk	30 phr CB N339

Materialverhalten unter biaxialer Belastung

Analog dem uniaxialen Fall lässt sich mittels des Biaxialtesters das Spannungs-Dehnungs-Verhalten bei biaxialer Belastung bestimmen. Wie im uniaxialen Fall kann aus dem Vergleich von Be- und Entlastungskurve die aufgenommene Energie W_t in elastisch gespeicherte bzw. dissipierte Energie W_e bzw. W_d entsprechend

$$W_d = W_t - W_e = \int_{\varepsilon_r(\text{loading})}^{\varepsilon_{\text{max}}} \sigma_{\text{loading}} d\varepsilon - \int_{\varepsilon_r(\text{unloading})}^{\varepsilon_{\text{max}}} \sigma_{\text{unloading}} d\varepsilon$$

aufgeteilt werden, s. Bild 4. Dabei ist ε_r jeweils die Dehnung im belastungsfreien Zustand bei Be- bzw. Entlastung.

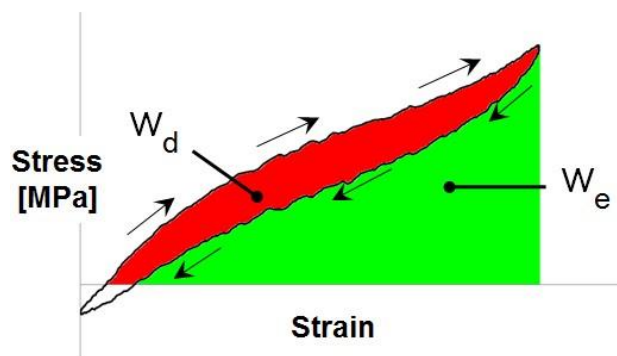


Bild 4: Aufteilung der eingebrachten Energie in elastischen und dissipierten Anteil

Bild 5 zeigt diese Aufteilung für eine Probe NR/50phrRuß bei 1 Hz nach einer Vorkonditionierung über 500 Zyklen bei maximaler Dehnung.

In dem untersuchten Bereich ist der elastisch gespeicherte Energieanteil im Vergleich zur Gesamtenergie bei $W_e/W_t = 0.6 \dots 0.7$, während der dissipierte Anteil bei $W_d/W_t = 0.3 \dots 0.4$ liegt. Dabei nimmt der dissipierte Anteil mit steigender Dehnung gering ab.

Um die Parametrisierung von konstitutiven Materialgleichungen zu prüfen, die für die Bulk-Modellierung benötigt werden, müssen die Untersuchungen in einem größerem Dehnungsbereich fortgesetzt.

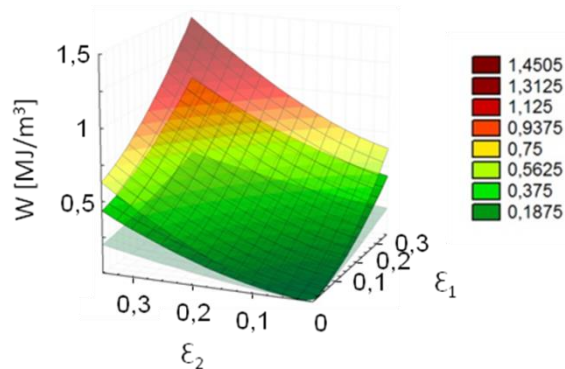


Bild 5: Gesamtenergie (obere Fläche), elastisch gespeicherte Energie (mittlere Fläche) und dissipierte Energie (untere Fläche) über der Dehnung bei biaxialer Belastung von NR/50phrCB

Dehnungsüberhöhung an der Risspitze einer SENT-Probe

Mittels optischer Dehnungsermittlung kann die Dehnungsüberhöhung im Ligament einer SENT-Probe (single edge notched tensile sample) ermittelt werden. In Bild 6 ist eine Dehnungsstufe aus einer Folge von Proben NR/50phrRuß dargestellt. Da die Dehnungsüberhöhung auch von der Kerbschärfe des Anrisses abhängig ist, wurde die Risspitze bei einer Anfangsrisslänge von 6 mm mit einer Rasierklinge geschärft.

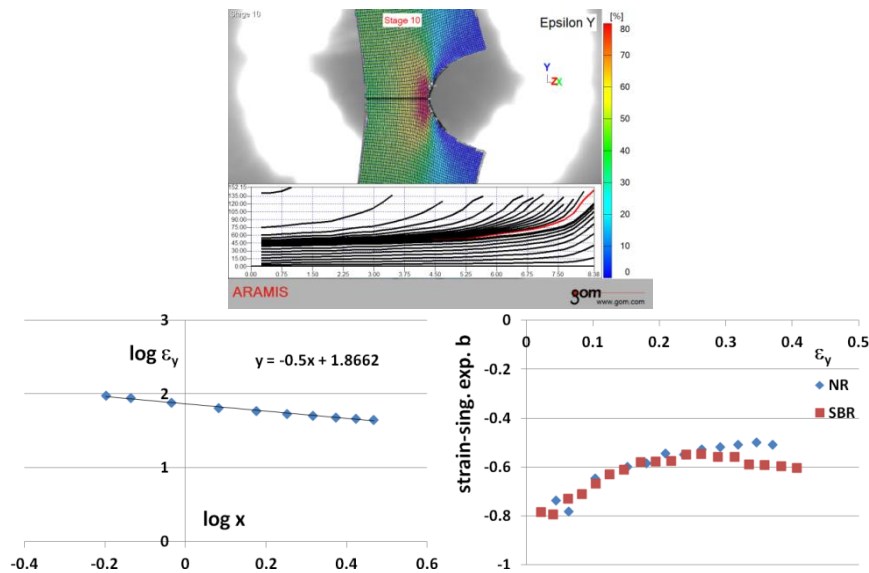


Bild 6: Dehnungsfeld um die Risspitze einer SENT-Probe (oben), Bestimmung des Exponenten der Dehnungssingularität durch lineare Regression der Dehnung über dem Abstand zur Risspitze im logarithmischen Maßstab für NR/50phrRuß (unten links) sowie Änderung des Exponenten der Dehnungssingularität mit der von außen angelegten Dehnung für NR/50phr Ruß und SBR/50phrRuß (unten rechts)

Die Dehnung senkrecht zur Rissausbreitung ε_y kann als Potenzgesetz genähert werden als

$$\varepsilon_y = a x^b,$$

dabei ist b der Exponent der Dehnungssingularität. Dieser sollte -0.5 betragen [2]. In Bild 6 ist die Vorgehensweise zur Bestimmung des Exponenten der Dehnungssingularität dargestellt und die Exponenten für 2 verschiedene Materialien miteinander verglichen.

Risswachstum unter biaxialer Belastung

Ein Beispiel des stabilen Risswachstums ist in Bild 7 dargestellt. Ein mittig in die Probe eingebrachter Anfangsriss (Griffith-Riss, Anfangsrisslänge 6 mm, die Rissspitze wurde mit einer Rasierklinge geschärft) breitet sich bei zyklischer Belastung mit Amplituden von $\varepsilon_y = 25\%$ senkrecht zum Riss und mit $\varepsilon_x = 45\%$ in Rissrichtung zunächst stabil aus, bevor es zum spontanen Versagen kommt.

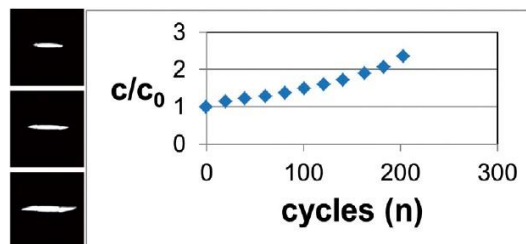


Bild 7: Rissbild nach 0, 80 bzw. 160 Zyklen (links) und Änderung der Risslänge mit der Zyklenzahl einer mit 1 Hz harmonisch belasteten rußgefüllten Naturkautschukprobe NR50phrRuß bei stabiler Rissausbreitung, Dehnamplitude $\varepsilon_y = 25\%$ in Richtung Rissöffnung (senkrecht), $\varepsilon_x = 45\%$ in Rissrichtung (waagrecht).

Rissausbreitung und Bestimmung der Weiterreißenergie (Tearing Energy)

Elastomere werden bruchmechanisch durch die von Rivlin & Thomas [3] eingeführte Weiterreißenergie T (Tearing Energy)

$$T = - \left. \frac{dW}{bda} \right|_{l=const},$$

charakterisiert, die über den Verlust an elastisch gespeicherter Energie bei einem infinitesimalen Rissfortschritt (Arbeit der äußeren Kräfte ist Null) ermittelt werden kann. Dabei ist W die Verzerrungsenergie, b die Probenbreite und da die Änderung der Risslänge.

Zur praxisnahen Charakterisierung des Weiterreißverhaltens von Gummi ist die Tear-Fatigue-Prüfung etabliert, bei der eine schmale Probe mit seitlichem Anriss zyklisch belastet wird und dabei die Rissverlängerung aufgezeichnet wird. Letztlich wurde dieser Versuch dahingehend modifiziert, dass auch Pure-Shear-Proben mit Anriss verwendet wurden, die eine zuverlässigere Bestimmung der Reißenergie erlauben [4, 5]. Bei der Interpretation wird dann – analog dem klassischen Pure-Shear-Test – verfolgt, wie sich die Rissspitze durch die beidseitig homogen gedehnte bzw. gerissene Probe bewegt, deren Verhältnis von homogen gedehnter zu gerissener Breite sich mit Rissfortschritt stetig verändert. Zahlreiche Versuche zeigten jedoch, dass die Annahme der selbständigen Rissausbreitung oft nicht erfüllt ist.

Eine alternative bruchmechanische Charakterisierung kann deshalb mithilfe einer hybriden Auswertung erfolgen, bei der das hyperelastische Verhalten des jeweiligen Elastomers anhand verschiedener homogener Deformationszustände modellmäßig erfasst wird. Dabei haben sich das Modell von Ogden [6] sowie das erweiterte Röhrenmodell der Gummielastizität [7, 8] bewährt. Anschließend werden nach der Charakterisierung der Deformationsfelder am gekerbten Prüfkörper diesen Feldern eine entsprechende elastische Energiedichte und entsprechende Spannungen zugeordnet. Dies erlaubt sowohl die Bestimmung der Änderung der elastisch gespeicherten Energie bei Rissfortschritt als auch des J-Integrals [9] durch Ausführen einer Linienintegration um die Risspitze.

Bei der Anwendung des J-Integral-Konzepts können durch die Wahl eines rissfernen Integrationspfades die experimentellen Unsicherheiten in der Bestimmung der Deformationsfelder in Gebieten hoher Verschiebungsgradienten in unmittelbarer Nähe der Risspitze umgangen werden können. Ausgewertet wird eine vektorielle Form des J-Integrals für große Deformationen [10 - 12]

$$J = \int_{\Gamma} [W^* I - F^T P] n d\Gamma$$

mit der elastischen Energiedichte W^* , dem Einheitstensor I , dem Deformationsgradienten F und dem 1. Piola-Kirchhoffschen Spannungstensor P sowie dem Normalenvektor n durch Integration über einen Weg Γ um die Risspitze. Dabei gilt im Fall von Hyperelastizität

$$P = \frac{\partial W^*}{\partial F}$$

Die Komponente des J-Integral-Vektors parallel zur Tangente der Risskontur an der Risspitze kann dann im Sinne der Energiebilanz analog zur Reißenergie bruchmechanisch interpretiert werden [13,14].

Die Anwendung dieser Methode wurde an einem Pure-Shear-Prüfkörper mit den Werten verglichen, die durch die konventionelle Näherungsformel von Rivlin & Thomas

$$T = W^* h_0$$

für die Bestimmung der Reißenergie an einem solchen Prüfkörper ermittelt wurden.

Es wurden Messungen an HNBR/30phrCB durchgeführt. Bild 8 zeigt, dass sich auch bei quadratischen Prüfkörpern durch Fixierung der Probe in Rissrichtung und uniaxialer Belastung wie bei Pure-Shear-Prüfkörpern senkrecht zur Rissausbreitung eine konstante Rissausbreitungsgeschwindigkeit einstellt.

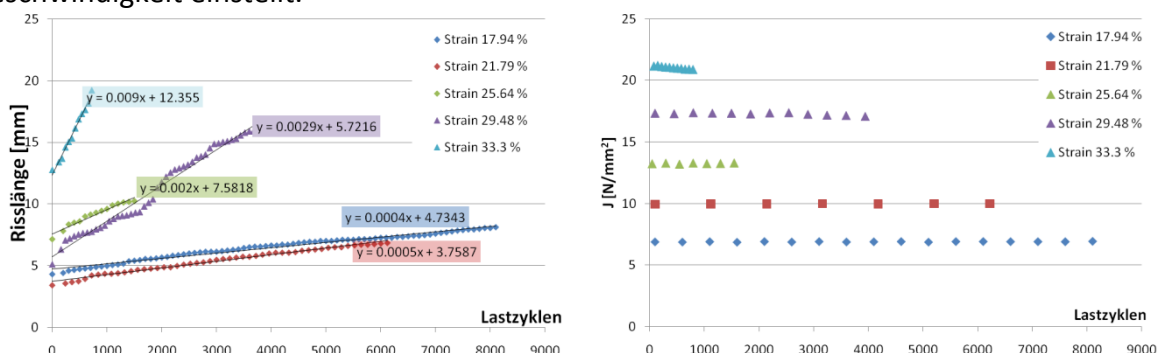


Bild 8: Risslänge über der Zyklenzahl bei HNBR/30phrCB, bestimmt mittels einer Probe unter Pure-Shear-Belastung (links) sowie Weiterreißenergie, bestimmt mittels des J-Integral-Konzepts bei unterschiedlicher äußerer Belastung (rechts)

Die Tearing-Energien, bestimmt nach der Rivlin & Thomas-Methode sowie mittels J-Integral, zeigen eine gute Übereinstimmung, sie erlauben eine Aussage über den Risswiderstand.

4 Zusammenfassung

Der von der Firma COESFELD entwickelte Biaxialtester ermöglicht eine wesentliche Erweiterung der statischen wie auch dynamischen Charakterisierungsmöglichkeiten von Elastomeren. Das betrifft sowohl deren konstitutive Materialbeschreibung unter komplexer Belastung als auch die Verfolgung von Rissausbreitung unter statischer sowie dynamischer Belastung, wie an einigen Beispielen gezeigt wurde. Für praxisnahe Modellierung von Elastomerbauteilen ist eine solche entsprechend komplexe Charakterisierung unverzichtbar.

Literatur

- [1] Schneider, K., R. Calabrò, R. Lombardi, C. Kipscholl, T. Horst, A. Schulze, G. Heinrich, Charakterisierung und Versagensverhalten von Elastomeren bei dynamischer biaxialer Belastung, KGK 4 (2014), S. 48-52
- [2] D. Broek, Elementary engineering fracture mechanics. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publ., 1986
- [3] R. S. Rivlin, A. G. Thomas. Rupture of rubber. I. Characteristic energy of tearing. In: Journal of Polymer Science 10 (1953), S. 291–318.
- [4] R. Stoček, G. Heinrich, M. Gehde, R. Kipscholl, Analysis of Dynamic Crack Propagation in Elastomers by Simultaneous Tensile- and Pure-Shear-Mode Testing. In: Fracture Mechanics and Statistical Mechanics of Reinforced Elastomeric Blends, ed. W. Grellmann et al., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013
- [5] R. Stoček. Dynamische Rissausbreitung in Elastomerwerkstoffen. Diss. Technische Universität Chemnitz, 2012.
- [6] R. W. Ogden, Non-linear elastic deformation. Dover Publications, inc., 1984.
- [7] M. Kaliske und G. Heinrich, Rubber Chemistry and Technology 72 (1999), S. 602–632.
- [8] M. Klüppel und J. Schramm, Macromolecular Theory and Simulations 9 (2000), 742–754.
- [9] J. R. Rice und G. F. Rosengren, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 16 (1968), S. 1–12.
- [10] G. Maugin, Material Inhomogeneities in Elasticity. Chapman & Hall (1993)
- [11] G. A. Maugin, W. Muschik, Applications. Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics 19, 217-249 und 250-289 (1994)
- [12] G. Maugin, Material forces: concepts and applications. Applied Mechanics Reviews 48, 213-245 (1995)
- [13] R. Behnke, H. Dal, G. Geißler, B. Näser, C. Netzker, M. Kaliske, Macroscopical Modeling and Numerical Simulation for the Characterization of Crack and Durability Properties of Particle-Reinforced Elastomers. In: Fracture Mechanics and Statistical Mechanics of Reinforced Elastomeric Blends, ed. W. Grellmann et al., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, 167-226
- [14] A. Schulze, Analyse der Verzerrungsfelder gekerbter Elastomerproben unter ein- und zweiachsiger äußerer Belastung, Diplomarbeit, Chemnitz/Dresden, 2012, 269-301

Interelastomer reactions in chloroprene and styrene-butadiene rubber blends initiated by ZnO

P. Dmowska, W. M. Rzymiski, P. Pijewski, A. Smejda-Krzewicka;
Lodz University of Technology, Institute of Polymer & Dye Technology,
Lodz (Poland)

1 Introduction

In our earlier studies [1-4] it has been found that it is possible to cure styrene-butadiene rubber (SBR) without the conventional crosslinking system (sulphur, accelerator(s) and activator(s)) [5]. The SBR can be cured in the Friedel-Crafts's alkylation of SBR phenyl rings by elastomeric polyhalide, including chlorobutyl rubber (CIIR) or chlorosulphonated poly-ethylene (CSM), catalysed with Lewis acid formed *in situ* from its precursors [6]. The precursors of the *in situ* generated Lewis acids ($ZnCl_2$, $FeCl_3$, $SnCl_2$) were CIIR or CSM as chlorine donors and ZnO, Fe_2O_3 or SnO as metal donors. In this work we present results on SBR curing using zinc (II) oxide and CR as precursors of Lewis acid ($ZnCl_2$) and CR as alkylation agent in the Friedel-Crafts's reaction.

2 Materials and methods

The elastomers chosen for this study were styrene-butadiene rubber (SBR, brand KER 1502 from Synthos Group) and chloroprene rubber (CR, brand Baypren 216 from Lanxess). Blends included also zinc oxide (from POCh S.A.) as precursors of Lewis acid and stearic acid (from POCh S.A.). Blends was prepared in conventional way, using standard laboratory two roll-mill.

The crosslinking kinetics was determined on the basis of vulcametric measurements. Crosslinking degree was determined based on equilibrium swelling in toluene, 2-butanone (MEK) or hexane (Q_V^{TOL} , Q_V^{MEK} , Q_V^{HEX}) and Mooney-Rivlin elasticity constants ($2C_1$). The degree of SBR-CR bonding (BD_{SBR-CR}) was estimated on the basis of extraction in boiling n-hexane and determination of bound Cl content (B_{Cl}) in cured and extracted samples. Tensile strength (TS_b) and elongation at break (E_b) were measured using Zwick tester according to the PN-ISO 37:1998 standard. Blends morphology was determined by atomic force microscopy method (AFM).

3 Results and discussion

Based on equilibrium swelling determinations and Mooney-Rivlin elasticity constants (C_1), it was found that the reached crosslinking degree increased with the CR amount in the blends. It is caused in part by CR's ability to thermocuring. It was found that cured blends are characterized by significant tensile strength (TS_b from 4,1 MPa to 9,2 MPa). Most blends are characterized by elongation at break ($E_b > 800\%$). It was caused in part by CR's susceptibility

Table 1: Blends composition (in phr) and properties of CR/SBR/ZnO blends cured at T = 433 K for 15 minutes

	SBR	CR60	CR70	CR75	CR80	CR90	CR100
CR	0	60	70	75	80	90	100
SBR	100	40	30	25	20	10	0
Stearic acid	0	0,6	0,7	0,75	0,8	0,9	1
ZnO	0	3	3,5	3,75	4	4,5	5
Q_V^{TOL} [ml/ml]	S	5,77 ± 0,06	4,2 ± 0,2	4,51 ± 0,03	3,43 ± 0,04	3,26 ± 0,04	2,18 ± 0,02
Q_V^{MEK} [ml/ml]	0,85 ± 0,01	0,95 ± 0,04	0,82 ± 0,02	0,88 ± 0,01	0,78 ± 0,01	0,84 ± 0,02	0,81 ± 0,02
Q_V^{HEX} [ml/ml]	S	0,49 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,10 ± 0,01
$2C_1$ [kG/cm ²]	-	0,80 ± 0,09	1,26 ± 0,19	1,04 ± 0,25	1,34 ± 0,44	1,05 ± 0,05	2,31 ± 0,14
$2C_2$ [kG/cm ²]	-	1,54 ± 0,04	1,76 ± 0,41	2,25 ± 0,39	2,66 ± 0,70	3,29 ± 0,02	3,36 ± 0,02
S_{e100} [MPa]	0,39 ± 0,01	0,56 ± 0,02	0,64 ± 0,01	0,68 ± 0,02	0,69 ± 0,03	0,76 ± 0,02	0,95 ± 0,04
S_{e200} [MPa]	0,47 ± 0,05	0,68 ± 0,03	0,84 ± 0,05	0,98 ± 0,08	0,96 ± 0,03	1,05 ± 0,07	1,60 ± 0,15
S_{e300} [MPa]	0,55 ± 0,09	0,84 ± 0,06	1,1 ± 0,1	1,4 ± 0,2	1,29 ± 0,06	1,4 ± 0,2	2,6 ± 0,3
TS_b [MPa]	0,7 ± 0,1	> 4,1 ± 0,4	>6,0 ± 0,4	>9,2 ± 0,8	>7,8 ± 0,5	8,6 ± 0,6	9,5 ± 2,9
E_b [%]	580 ± 147	>800	>800	>800	>800	598 ± 16	543 ± 69

Q_V^{TOL} , Q_V^{MEK} , Q_V^{HEX} - equilibrium volumetric swelling in toluene, 2-butanone (MEK) or n-hexane, $2C_1$, $2C_2$ - Mooney-Rivlin elasticity constants, S - soluble, S_{e100} , S_{e200} , S_{e300} - stress at 100, 200, 300 % elongation, TS_b - tensile strength, E_b - elongation at break

to crystallization. Blend containing CR/SBR = 75/25 by weight is characterized by the best mechanical properties (Tab. 1).

Based on vulcametric measurement it was found that heating of CR/SBR/ZnO blends at T = 433 K lead to their crosslinking without reversion (Fig. 1). Heating of these blends leads to an increase of the vulcametric torque, which one is characterized by moderate rate. On the basis of kinetic studied it was found that increase in vulcametric torque depends on the amount of blends components and is growing with the CR content in the blends.

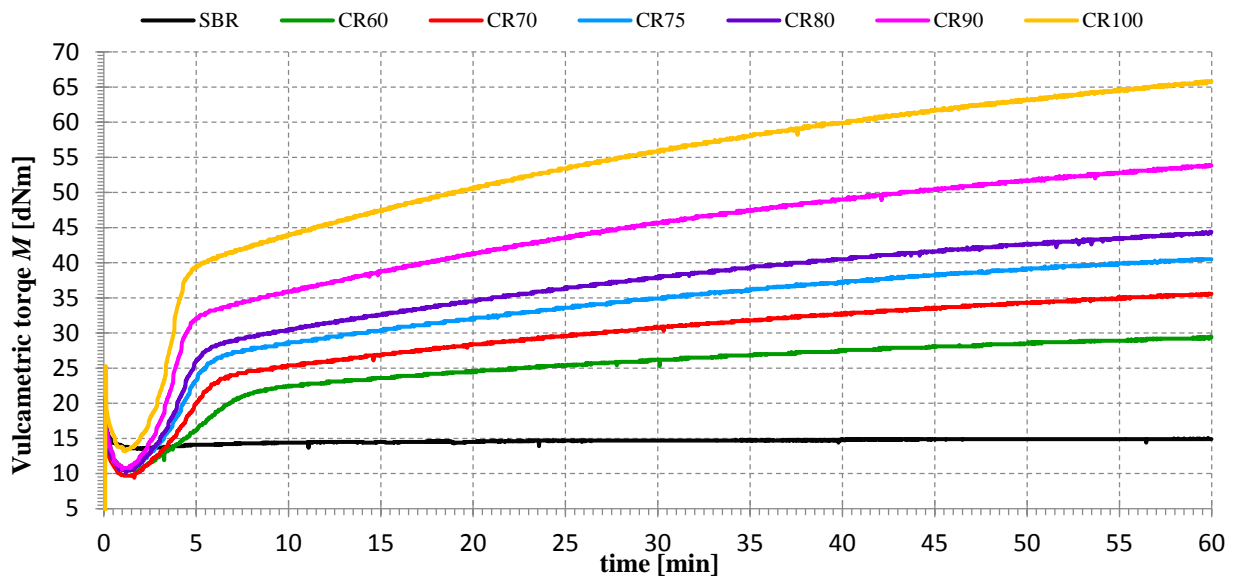


Figure 1: Influence of CR content (phr) on the crosslinking kinetics of CR/SBR/ZnO blends at T = 433 K

Heating and crosslinking of blends lead to change in blends morphology. Cured blends are characterised by better dispersion than blends in uncured state, as it was determined by Atomic Force Microscopy (AFM). In blends the CR forms the continuous phase and SBR was a dispersion one (Fig. 2).

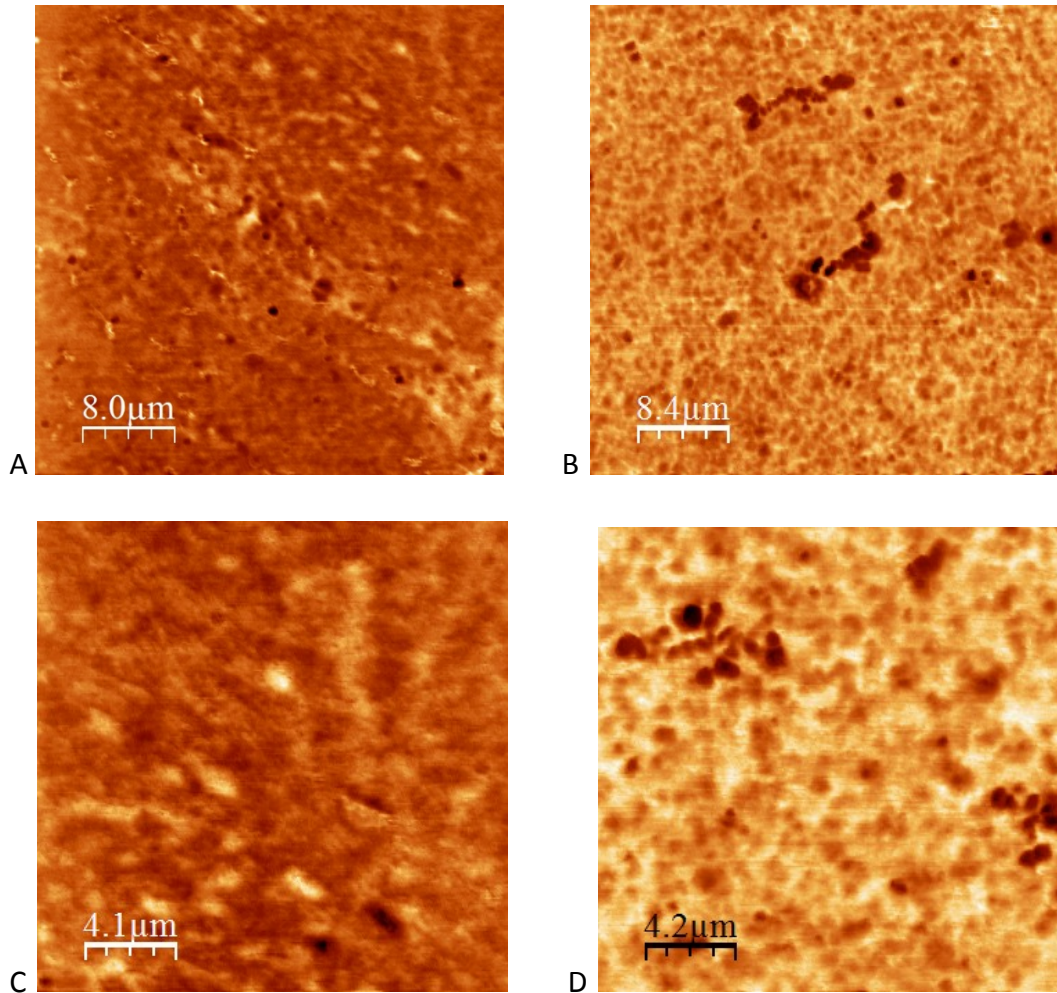


Figure 2: Morphology of CR/BR = 75/25 by weight before (A, C) and after curing (B, D).

Curing reactions are in part connected with Friedel Crafts's alkylation of SBR phenyl rings by elastomeric polyhalide (CR) catalysed by $ZnCl_2$ formed *in situ* in the reactions of CR with ZnO. It follows from bound chlorine content determined in the samples extracted with n-hexane after curing, that solves uncured and not bounded SBR. In those blends part of styrene-butadiene rubber was bonded with chloroprene rubber in an interelastomer lattice (Tab. 2).

Table 2: Degree of SBR-CR bounding in selected samples

	CR60	CR75	CR100
B _{Cl} [wt. %]	24,5 ± 0,2	29,8 ± 0,2	36,8 ± 0,2
T _{Cl} [wt. %]	66,8 ± 0,6	81,1 ± 0,6	100
BD _{SBR-CR} [phr]	33 ± 1	19 ± 1	0

B_{Cl} - bound Cl content in cured sample after extraction with n-hexane, T_{Cl} – amount of CR in cured sample after extraction with n-hexane, BD_{SBR-CR} - SBR bounded with CR in cured sample after extraction with n-hexane

4 Conclusion

New method of styrene-butadiene and chloroprene rubber blends curing using *in situ* generated Lewis acids and blends mechanical properties were studied. It was found that crosslinking degree and mechanical properties of blends depends on the chloroprene rubber content in the blends. The higher amount of CR in blends the higher their crosslinking degree. From the determined increase of vulcanometric torque, equilibrium swelling (Q_v) measurements, Mooney-Rivlin elasticity constants, and the amount of bound Cl content in the blends extracted after curing it follows that the best results were obtained for the blends containing 75 phr of CR, 25 phr of SBR and 3,75 phr of ZnO. The made researches leads to conclusion that the curing in the blends investigated is a result of the interelastomer Friedel-Crafts's alkylation of the SBR phenyl rings with CR chains and the susceptibility of CR to thermo-curing. These reactions are catalyzed with Lewis acid ($ZnCl_2$) generated *in situ* in the reaction of CR with the zinc oxide. The new unconventional method can be used for the curing of the SBR/CR blends containing selected fillers.

Literature:

- [1] Rzymiski, W. M., Wolska, B.: Konwencjonalne i niekonwencjonalne sieciowanie elastomerów. *Polimery*, (2003) 48, 520
- [2] Rzymiski, W. M., Wolska, B.: Reakcje interelastomerowe w niekonwencjonalnych mieszaninach elastomerów. *Polimery*, (2004) 49, 514
- [3] Rzymiski, W. M., Wolska, B.: Nowa metoda sieciowania wybranych elastomerów, in: Parasiewicz, W., Rzymiski, W. M. (edit.): *Elastomery i przemysł gumowy*, Piastów (2006) 129
- [4] Rzymiski, W. M., Bociong, K., Gietka, K.: Polish patent 208 191(2010)
- [5] Coran A. Y.: Vulcanization: Conventional and Dynamic. *Rubber Chem. Technol.* (1995) 68, 351
- [6] Rzymiski, W. M., Bociong, K., Koścista, E., Cisowska A.: Polish patent 210 817 (2011)

Vorstellung zweier Methoden zur Auswertung von Rissen in Elastomerprüfkörpern

A. Schulze^{1,2}, G. Heinrich^{2,3}, M. Gehde¹, R. Lombardi^{2,4};

¹ Technische Universität Chemnitz, Institut für Fördertechnik und Kunststoffe, Chemnitz (Deutschland), ² Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Institut für Polymerwerkstoffe, Dresden (Deutschland), ³ Technische Universität Dresden, Institut für Werkstoffwissenschaft, Dresden (Deutschland), ⁴Università degli studi di Napoli Federico II, Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale, Napoli (Italien)

1 Einleitung

Eine herkömmliche automatisierte Auswertung von Rissen und deren Ausbreitung in gekerbten Elastomerprüfkörpern beruht auf der Partikelanalyse von Schattenbildern [1,2]. Als Partikel bezeichnet man hierbei Agglomerationen von Pixeln gleicher Farbe in Binärbildern. Die Risslänge wird ermittelt, indem die Dimension des Partikels in Kerbrichtung gemessen wird. Eine zweite herkömmliche Methode bei der die Risslänge bei einem sich horizontal ausbreitenden Riss aus der Distanz zwischen ersten und letzten Pixeln gleicher Farbe ergibt [3,4], liefert ein zur Partikelanalyse identisches Ergebnis. Die Grenze dieser Methoden wird erreicht, sobald der Riss aufgespalten oder abgelenkt wird. Durch die Verwendung neuer Methoden ist es möglich, Auflichtbilder mit Rissen unterschiedlicher Risspfade zu analysieren. Die erste Methode basiert auf einer intuitiven Betrachtungsweise [5]. Eine Rissspitze sollte dort sein, wo die Kontur eine starke Krümmung aufweist und/oder wo während des Versuchs die Risskontur verändert wird. Die zweite Methode ist eine online anwendbare Risserkennungsmethode und basiert auf einer Vorgehensweise, die sich aus der Navigation von autonomen mobilen Robotern ableiten lässt. Beide Methoden werden nachfolgend im Vergleich vorgestellt und ihr Potential erläutert. Beispielhaft werden die Ergebnisse der Rissanalysen an biaxial geprüften dünnen quadratischen Prüfkörpern gezeigt. Für die Durchführung der Versuche stand eine von Schneider et al. [6] vorgestellte neue biaxiale Prüfmaschine der Fa. Coesfeld zur Verfügung.

2 Rissanalyse auf Basis einer intuitiven Betrachtungsweise

Voraussetzung für die Auswertung von Rissen auf Basis einer intuitiven Betrachtungsweise ist ein Stapel aus Risskonturbildern, die das Risswachstum während eines Versuches abbilden. Risskonturbilder werden mittels einfacher Algorithmen aus Binärbildern gewonnen. Werden Auflichtbilder statt Schattenbilder aufgenommen, so können durch die Anwendung von verschiedenen Filtern ebenfalls solche Binärbilder erzeugt werden [5]. Zunächst werden bei dieser Methode mittels zweier Kriterien alle möglichen Rissspitzen gefunden: erstens, Rissspitzen sind dort zu vermuten, wo die Kontur eine starke Krümmung aufweist und zweitens, Rissspitzen sind ebenfalls dort denkbar, wo während des Versuchs die Kontur verändert wird. Das erste Kriterium wird mit der sogenannten Tangentenmethode erfüllt. Entlang der Kontur wird abschnittsweise eine lineare Kurvenanpassung durchge-

führt und an den Stellen, wo die Differenz benachbarter Anstiege einen kritischen Wert überschreitet, sind Rissspitzen zu vermuten. Das zweite Kriterium wird mit einem Vergleich (zeitlich) aufeinander folgender Risskonturbilder geprüft. Die größten Veränderungen zwischen den Konturen sind weitere mögliche Rissspitzen. Im nächsten Schritt werden alle falschen Rissspitzen aussortiert. Hierzu werden die Kerbspitze(n) und die Rissspitze(n) des letzten Bildes manuell bestätigt, woraus sich durch eine wahrscheinlichkeitsbehaftete Zuordnung die korrekten Rissspitzen ableiten lassen [5].

Die praktische Umsetzung der Methoden erfolgte in Java [7] und dem javabasiertem open source Bildverarbeitungsprogramm ImageJ [8]. Die Ergebnisse für einen abgelenkten und einen Riss mit wechselnder Ausbreitungsrichtung werden in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt. Dabei sind blau die nach der Tangentenmethode und gelb die nach dem Konturenvergleich gefundenen Rissspitzen. Mit schwarz sind die detektierten Rissspitzen gekennzeichnet.

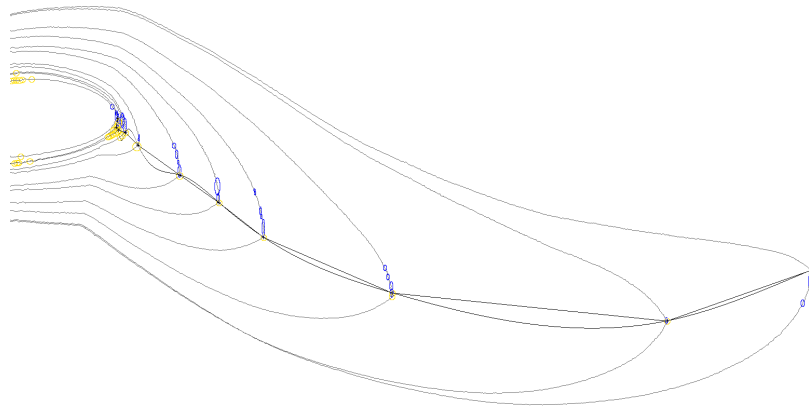


Bild 1: Auswertung eines abgelenkten Risses in einem biaxial belasteten rußgefüllten SBR-Prüfkörpers auf Basis einer intuitiven Betrachtungsweise.

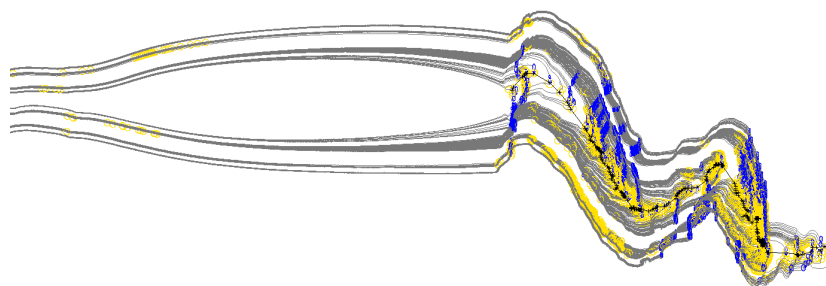


Bild 2: Auswertung eines Risses mit wechselnder Ausbreitungsrichtung in einem biaxial belasteten NR/BR-Blend-Prüfkörpers auf Basis einer intuitiven Betrachtungsweise.

3 Online-Rissanalyse

Um Roboter mittig in Korridoren oder zwischen zwei Labyrinthwänden zu navigieren, werden Sensoren wie Ultraschall- und Laser-Entfernungsmesser genutzt [9], um die nächste Umgebung abtasten. Aus den gewonnenen Daten wird die Richtung des nächsten Wegabschnittes abgeleitet. Eine triviale auf Risse übertragbare Methode kann - daraus abgeleitet - wie folgt beschrieben werden: Werden zwei Hindernisse (Wände) detektiert, wird der nächste mittig zwischen den Hindernissen liegende Punkt angefahren. Bei der Übertragung auf Rissbilder wird die Labyrinth- oder Korridorwand durch die Risskontur ersetzt und der vom Roboter zurückgelegte Weg entspricht der Risslänge. Umgesetzt wird die Rissanalyse ebenfalls mit Java und ImageJ.

Die Online-Rissanalyse wird auf einem einzelnen Risskonturbild angewandt und ist unabhängig von anderen Bildern, die während eines Versuches aufgenommen werden. Die Verarbeitung von Bildstapeln bietet den Vorteil, dass der am Anfang manuell gesetzte Startpunkt für alle weiteren Bilder übernommen wird. Dieser Startpunkt wird bei einem seitlich gekerbten Prüfkörper an den Rand des Prüfkörpers etwa mittig im Riss gelegt und entspricht dem Startpunkt eines Roboters in einem Labyrinth. In der praktischen Umsetzung wird dieser Startpunkt noch korrigiert, sodass dieser exakt mittig ausgerichtet wird. Anschließend wird ein Startradius (Abstand zwischen den Konturlinien plus festgelegte Schrittweite) für die nachfolgende Kreisbildung festgelegt. Ist der Kreis gebildet, werden die Schnittpunkte mit der Risskontur, die sich in Ausbreitungsrichtung vor dem Kreismittelpunkt befinden, gefunden. Werden zwei Schnittpunkte gefunden, so wird der Mittelpunkt der Schnittpunkte gebildet und verglichen, ob sich die Richtung gegenüber dem vorherigen Kreismittelpunkt verändert hat. Liegt eine Änderung vor, so ist der Mittelpunkt der neue Kreismittelpunkt und der Radius des neuen Kreises resultiert aus dem Abstand zwischen den Schnittpunkten und der Schrittweite. Liegt keine Richtungsänderung vor, so wird der Kreismittelpunkt beibehalten und der Radius um eine Schrittweite erhöht. Der letzte Punkt wird in die Liste der gefundenen Punkte entlang der Rissmitte aufgenommen, wobei der Startpunkt markiert wird. Der nächste Kreis kann nun gebildet werden. Wenn mehr als zwei Schnittpunkte auftreten, kann eine Rissverzweigung vermutet werden. Hier werden alle Mittelpunkte zwischen den Schnittpunkten gebildet und überprüft, ob sie sich innerhalb des Risses befinden. Werden auch mehrere solche Mittelpunkte identifiziert, so wird der Kreismittelpunkt markiert und alle nachfolgenden möglichen Mittelpunkte abgespeichert und der erste Mittelpunkt weiter verfolgt. Sobald keine Schnittpunkt bzw. ein Schnittpunkt zwischen Kreis und Kontur gefunden wird, wird eine bevorstehende Rissspitze erwartet. Hierbei wird ein Dreieck mit festgelegtem Öffnungswinkel in Ausbreitungsrichtung gelegt und der Punkt auf der Kontur gefunden, der innerhalb des Dreieckes und am weitesten vom Kreismittelpunkt entfernt ist. Dieser Punkt sei die gesuchte Rissspitze. Nun wird die Liste der gespeicherten Punkte von hinten beginnend durchsucht, und der letzte markierte Punkt ausfindig gemacht. Ist dieser markierte Punkt der Startpunkt, so ist die Rissanalyse abgeschlossen. Anderenfalls handelt es sich um eine Rissverzweigung und der nächste mögliche Mittelpunkt wird genommen. Ist jedoch der letzte Mittelpunkt verfolgt worden, so wird die Markierung aufgehoben und der nächste markierte Punkt wird aufgesucht.

Da es bei der Analyse von Bildern keine mathematischen Punkte sondern flächige Pixel gibt, bestehen auch Kontur und Kreis aus Pixeln und es können dadurch Probleme auftreten. Ein

Schnittpunkt zwischen Risskontur und Kreis ist selten in einem einzelnen Pixel anzutreffen. Schneiden sich Risskontur und Kreis in keinem Pixel, so wird ein Pixel nahe eines solchen Zusammentreffens als Schnittpunkt festgelegt. Nebeneinanderliegende und nah beieinander liegende Schnittpunkte werden zusammengefasst. Bei letzterem muss ein Wert für die maximale Nähe festgelegt werden um keine Rissspitzen zu übersehen. Besonders heikel zeigt sich diese Problematik, wenn ein Kreisabschnitt einen Teil der Kontur nahezu korrekt abbildet, denn an solchen Stellen können falsche Rissverzweigungen und Rissspitzen gefunden werden (vgl. Bild 5).

Neben dem Beispiel einer stark fehlerbehafteten Rissanalyse in Bild 5, sind in den Abbildungen 3 und 4 gelungene Ergebnisse der Analyse eines abgelenkten und eines Risses mit wechselnder Ausbreitungsrichtung gezeigt. Dabei handelt es sich um dieselben Prüfkörper wie bei der Rissanalyse nach einer intuitiven Betrachtungsweise im vorangegangenen Abschnitt.

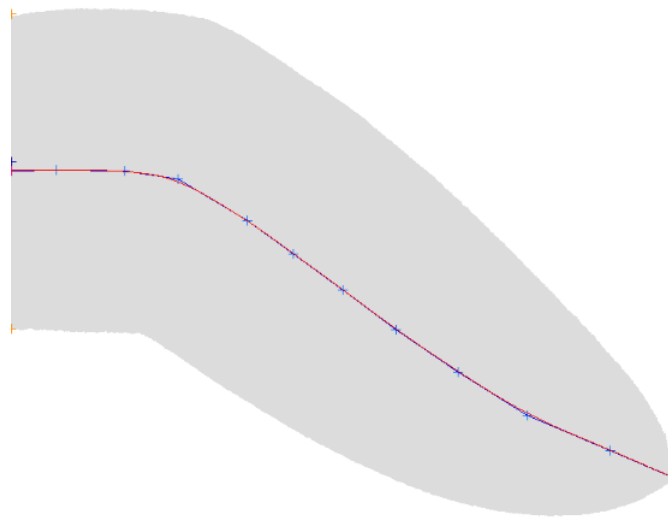


Bild 3: Online-Auswertung eines abgelenkten Risses in einem biaxial belasteten rußgefüllten SBR-Prüfkörper (Rissbild-Nr. 9).

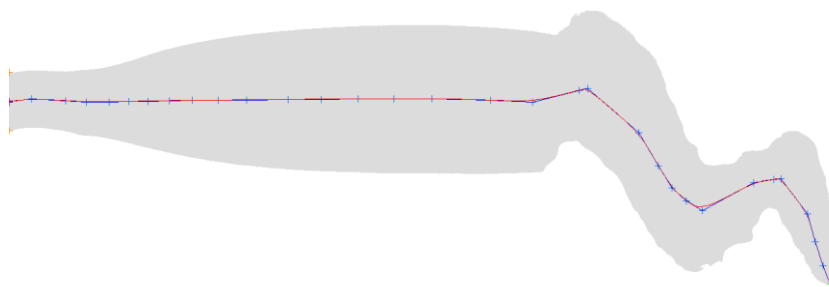


Bild 4: Online-Auswertung eines Risses mit wechselnder Ausbreitungsrichtung in einem biaxial belasteten NR/BR-Blend-Prüfkörper (Rissbild-Nr. 250).

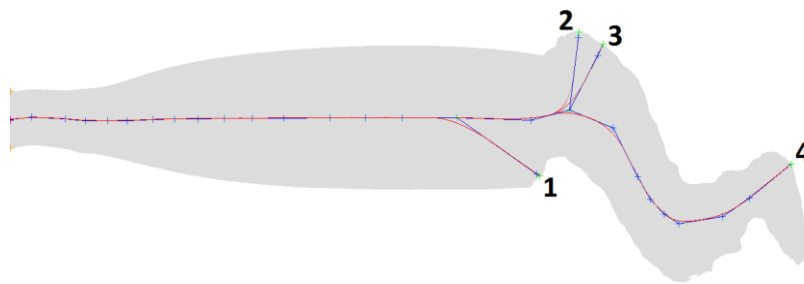


Bild 5: Online-Auswertung eines Risses mit wechselnder Ausbreitungsrichtung in einem biaxial belasteten NR/BR-Blend-Prüfkörpers (Rissbild-Nr. 172). Es werden falsche Risspitzen gefunden: 1, 2 und 3: Kreis bildet Risskontur ab, und 4: es wurden keine Schnittpunkte gefunden, die vor dem letztem Mittelpunkt liegen, weshalb vorzeitig eine bevorstehende Risspitze angenommen wird.

4 Diskussion und Zusammenfassung

Vor- und Nachteile zeigen sich beim Vergleich für beide Methoden. Dabei werden neben methodenbedingten Vor- und Nachteilen Kriterien wie Genauigkeit, Zuverlässigkeit und Potential angesetzt. Ein prinzipieller Nachteil der ersten Methode ist, dass hier für die Rissanalyse Stapel von Rissbildern benötigt werden, während die zweite Methode Einzelbilder verarbeiten kann.

Beim Vergleich der Methoden hinsichtlich der Genauigkeit zeigt sich, dass Abweichungen von einer manuell bestimmten Risspitzen sich bei den ersten Vergleichen in etwa die Waage halten. Für die Online-Risserfassung sind noch zwei Möglichkeiten zur Verbesserung offen. Hier könnte zum einen, wenn kein Schnittpunkt zwischen Kreis und Risskontur gefunden wird, der Radius verringert werden. Zum anderen könnte auch der Maximalabstand zwischen den zusammenfassenden Schnittpunkten verringert werden. Welche der beiden Methoden tatsächlich genauer ist, müssen noch statistische Untersuchungen zeigen. Jedoch ist davon auszugehen, dass selbst, wenn nach der ersten Methode die Risspitzenpositionen genauer sind, die Risslängenbestimmung nach der Online-Methode exakter ist. Der Grund dafür ist, dass eine Mittellinie durch den gesamten Riss gefunden wird und sich daraus die Risslänge ableitet und nicht der Risszuwachs auf die Kerblänge aufaddiert wird.

Hinsichtlich der Zuverlässigkeit bei der Rissanalyse zeigt sich, dass bei der zweiten Methode mitunter nicht vorhandene Rissverzweigungen aufgrund der bereits aufgezeigten Problematik gefunden werden (vgl. Bild 5). Zur Festlegung eines Grenzwertes für das Zusammenfassen von Schnittpunkten zwischen Kreis und Risskontur muss immer ein Kompromiss gefunden werden, denn aus demselben Grund kann in manchen Fällen die tatsächliche Risspitze auch nicht gefunden werden. Ein weiterer Grund für das Nichtauffinden von tatsächlich Risspitzen liegt darin, dass keine Schnittpunkte gefunden werden, die vor dem letzten Mittelpunkt liegen, da der Riss an dieser Stelle zu stark abgelenkt wird. Die Risspitzenfindung und Risslängenberechnung ist stark abhängig von der Definition der Schrittweite, wird diese geändert, können die genannten Probleme auftreten oder auch beseitigt werden. Für die Schrittweite gibt es offensichtlich kein allgemeingültiges Optimum, woraus sich der Lösungsvorschlag ergibt, die Messung mit mehreren Schrittweiten durchzuführen und durch eine geeignete Auswertung den tatsächlichen Risspfad herauszufiltern. Bei der Untersuchung der

Zuverlässigkeit beim Auffinden von Rissspitzen bei verschiedenen abgelenkten Rissen deuten erste Ergebnisse darauf hin, dass die erste Methode gegenwärtig bei stärkerer Rissablenkung zuverlässiger ist.

Als Fazit für die Genauigkeit und die Zuverlässigkeit lässt sich sagen, dass die erste Methode in der Rissspitzenfindung derzeit zuverlässiger ist, während die zweite Methode bei der Risslängenberechnung im Vorteil ist, vorausgesetzt die Rissspitze wurde hinreichend genau gefunden.

Das Potential für beide Methoden liegt neben der exakteren Risslängen- und Rissspitzenermittlung im Vergleich zur konventionellen Methode darin, dass sich beide Methoden als Grundlage für Untersuchungen am Verzerrungsfeld eignen. Dabei wird das Verzerrungsfeld mittels Grauwertkorrelationsanalyse beispielsweise mit der Software ARAMIS [10] oder VEDACC [11] ermittelt. Mit der Kenntnis über die genaue Rissspitzenposition bieten sich automatisierte Ermittlungen der Verzerrungen in Rissspitzennähe an. Weiterhin kann damit die Berechnung des J-Integrals [12,13] erfolgen, welche eine Alternative zur Reißenergie nach Rivlin und Thomas [14] bei abgelenktem Risswachstum ist. Die Online-Rissanalyse birgt weiterhin das Potential die Risslänge und die Rissspitzen direkt nach der Aufnahme während des Versuches zu bestimmen und auszuwerten. Neben der Möglichkeit, den Prüfer während des Versuches die aktuelle Risslänge, Pfadänderungen und mögliche Verzweigungen mitzuteilen, könnten die Daten ebenfalls zum Nachjustieren weiterer Messgeräte verwendet werden, wie zum Beispiel für eine Infrarot-Temperaturmessung in der Rissspitze.

Danksagung

Die gezeigten Methoden wurden im Rahmen des DFG-Transferprojektes „Verbesserung der Laborvorausagen zum Risswachstum und Verschleiß von Reifen-Laufflächen“ (Geschäftszeichen HE4466/26-1) entwickelt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gebührt Dank für die finanzielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- [1] Andena, L., Castellani, L., Castiglioni, A., Mendogni, A., Rink, M., Sacchetti, F.: Determination of environmental stress cracking resistance of polymers: Effects of loading history and testing configuration. *Engineering Fracture Mechanics* 101 (2013) 33-46
- [2] Stadlbauer, F., Koch, T., Planitzer, F., Fidi, W., Archodoulaki, V.-M.: Setup for evaluation of fatigue crack growth in rubber: Pure shear sample geometries tested in tension-compression mode. *Polymer Testing* 32 (2013) 1045-1051
- [3] Stoček, R., Gehde, M., Heinrich, G.: Analyse des dynamischen Risswachstums von Elastomeren. *Kautschuk Gummi Kunststoffe (KGK)* 62 (04/2009) 170-176
- [4] Stadlbauer, F., Koch, T., Archodoulaki, V.-M., Planitzer, F., Fidi, W.: Einfluss des Rußfüllgrades auf Aspekte der Ermüdung in Zug-Druck-Belastung. *Kautschuk Gummi Kunststoffe (KGK)* 66 (07-08/2013) 37-42
- [5] Schulze, A., Heinrich, G., Gehde, M.: A new analytical method of crack detection in elastomer testpieces. In Vorbereitung (2014)
- [6] Schneider, K., Calabrò, R., Lombardi, R., Kipscholl, C., Horst, T., Schulze, A., Heinrich, G.: Charakterisierung und Versagensverhalten von Elastomeren bei dynamischer biaxialer Belastung. Eingereicht in *Kautschuk Gummi Kunststoffe (KGK)*

- [7] <http://java.com/> (28.01.2014)
- [8] <http://rsbweb.nih.gov/ij/> (28.01.2014)
- [9] Siciliano, B., Sciavicco, L., Villani, L., Oriolo, G.: *Robotics: Modelling, Planning, Control*. Springer-Verlag, London (2009)
- [10] GOM ARAMIS (GOM mbH, Germany), <http://www.gom.com/de/> (28.01.2014)
- [11] VEDDAC (Chemnitzer Werkstoffmechanik GmbH, Germany), <http://www.cwm-chemnitz.de/> (28.01.2014)
- [12] Rice, J. R.: A path independent integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks . *Journal of Applied Mechanics* 35 (1968) 379-386
- [13] Cherepanov, G. P.: Crack propagation in continuous media. *Journal of Applied Mathematics and Mechanics* 31 (1967) 503-512
- [14] Rivlin, R. S., Thomas, A. G.: Rupture of rubber. I. Characteristic energy of tearing. *Journal of Polymer Science* 10 (1953) 291-318

Fatigue Crack Growth Behaviour of Epoxy Nanocomposites – Influence of Particle Geometry

V. Altstädt¹, M. H. Kothmann¹, G. Bakis¹, R. Zeiler¹, A. Köppel¹;
¹Department of Polymer Engineering, University of Bayreuth, Bayreuth, Germany

1 Introduction

The long-term mechanical performance under dynamic loading conditions of polymer matrix composites is of prime concern in their adoption for industrial devices. The failure of these composites originates in the formation and subsequent propagation of microcracks. A profound knowledge of the crack propagation behaviour of the polymer matrix material is of fundamental interest. The enhancement of crack resistance by toughening is improving the fatigue performance. The investigation of the fatigue crack propagation (FCP) rate under varying stress intensity ranges (ΔK) allows for a quantification of the three stages of fatigue crack growth the threshold value for crack initiation, the region of stable crack growth, described by the Paris law, eq. (1) [1], and the critical crack growth.

$$da/dN = C\Delta K^m \quad (1)$$

In the Paris law, eq. (1), a represents the crack length, C a material constant and m the slope of the curve on double logarithmic scale. The plastic zone size, ahead of the crack tip, is strongly dependent on the dynamic stress state applied, eq. (2) [2]. With increasing stress intensity factor, the size of the plastic zone is enlarged. Consequently, the plastic zone is equivalent to a sensor, changing its size, being highly sensitive to all changes in mechanical properties, attributed to the addition of differently shaped nanoparticles and the crack/particle interactions ahead of the crack tip in the nanocomposites.

$$d_p = \frac{1}{3\pi} \left(\frac{K_{\max}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (2)$$

According to the crack tip plasticity theory of Irwin [2], in eq. (2), d_p represents the diameter of the plastic zone ahead of the crack tip, K_{\max} the maximum stress intensity factor and σ_y the yield strength of the matrix.

In this work the effect of nanoparticle geometry of non-carbon based filler materials on the FCP behaviour is focused. Commercial spherical nanosilica (average diameter 23 nm) and surface modified synthetically prepared K-fluorohectorites characterized by large lateral extensions (5-7 μm) and high aspect ratios (up to 600) were used to examine the effect of particle size and geometry. The good compatibility of the epoxy resin and silica nanoparticles, due to proper surface treatment, is well known [3]. The fluorohectorites were rendered hydrophobically by cation exchange reaction allowing homogeneous particle dispersion. In addition, the

synthetic fluorohectorites provide outstanding advantages compared to natural montmorillonite, including larger particle sizes, superb layer charge homogeneity and high phase purity leading to uniform interlamellar reactivity and surface chemistry [4].

The main toughening mechanisms appearing in epoxy based silica nanocomposites are particle pull-out in combination with plastic void growth on the nano-level involving slight crack deflection on the micro-level [3]. The lack of crack pinning in epoxy/silica nanocomposites is regarded to be due to the small particle sizes in comparison to the crack tip opening displacement [3], respectively plastic zone size. The morphology of the layered silicates is strongly determined by its degree of exfoliation. On the one hand, the exfoliation of smectite clays is accompanied with a high increase in nanocomposites modulus and tensile strength [5]. Whereas, an increase in fracture toughness is mainly reported for intercalated or phase separated morphologies, especially in the case of mica [6] and modified fluorohectorite [7] filled epoxy systems. As stated by Kinloch and Taylor [6], a certain particle size is necessary to achieve an effective interaction between the dispersed particles and the propagating crack, by provoking crack deflection and crack pinning. The large fluorohectorites, investigated in this study provide the opportunity to adjust the particle size and render the state of shear stiffness to improve the load bearing ability in layer stacking direction and the flexural rigidity of the tactoids [4].

Whereas a lot of effort was spent investigating the mechanical properties of epoxy based nanocomposites, the fatigue crack growth behaviour was less discussed. Blackman et al. [8] revealed an improvement in the stress intensity range required for crack initiation by using nano-silica. Hedicke-Höchstötter et al. [9] observed a significantly improved fatigue crack propagation behaviour of polyamide by adding up to 5 wt% exfoliated layered silicates (Nanofil 919). Although several attempts are presented in literature analysing the effect of specific polymer/nanoparticle combinations in terms of fracture toughness and fatigue crack growth propagation, a comprehensive study discussing the effect of particle geometry of differently shaped nanoparticles in the same resin system is missing. This fact clearly shows the high importance of the presented study to analyse fatigue crack growth behaviour by focusing on particle size and shape and discussing the involved toughening mechanisms.

2 Experimental

2.1 Materials

The epoxy matrix used in this study consists of a diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) epoxy resin, epoxy equivalent weight 172 g/eq. (Epikote 0162, Momentive Specialty Chemicals, Germany), cured with methylhexahydrophthalic anhydride (Epikure 868, Momentive Specialty Chemicals, Germany) and additional 1 wt% N,N'-dimethylbenzylamine (Sigma-Aldrich, Germany) referred to the liquid matrix to accelerate curing.

Silica nanocomposites were prepared by using nanosilica, kindly provided as colloidal sol in DGEBA, Nanopox E470 (Evonik-Hanse, Germany, 40 wt% SiO₂). The silica nanoparticles are

synthesized and surface-modified, with an organosilane, in aqueous solution. The density of the amorphous nanosilica is approx. 2.2 gcm^{-3} .

A synthetic Na-fluorohectorite was prepared by melt synthesis with an optimal chemical formula $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5}]\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ [10], having a cation exchange capacity (CEC) of 110 meq./100 g as determined by the copper complex method [11]. The aspect ratio of the Na-fluorohectorite was adjusted to maximum 600 and the tactoids were rendered shear stiff by exchanging the intergallery cations with potassium [4]. Afterwards, the K-fluorohectorites were surface modified with Dodecylamine (97%, Sigma-Aldrich) using a standard procedure [12]. The density of the organophilized K-fluorohectorite (O/K-lect) is 2.7 gcm^{-3} .

2.2 Preparation of Nanocomposites

Epoxy/silica nanocomposites were prepared by simple dilution of the masterbatch with neat DGEBA at $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Subsequently, the anhydride hardener and the required amount of *N,N'*-Dimethylbenzylamine was added to the mixture.

Following surface modification in aqueous media, the modified fluorohectorites were phase transferred into THF without former drying by repeated dispersing and centrifuging for two times with THF. As a general procedure, the organo-nanofiller suspension in THF was mixed with the epoxy resin in a round flask for one hour using mechanical mixing. This was followed by removal of solvent in a rotary evaporator under vacuum at $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Subsequently, the anhydride hardener was added to the epoxy-organo-nanofiller mixture according to its stoichiometric ratio. The mixture was processed in a three-roll-mill Exakt E80 (Exakt Vertriebs GmbH, Germany) for achieving an optimal dispersion prior to curing (3 cycles, 300 rpm, ultimate gap distance $10 \text{ }\mu\text{m}$). Subsequently the required amount of *N,N'*-dimethylbenzylamine was added.

The final mixtures were degassed under vacuum at $60 \text{ }^\circ\text{C}$ for 15 minutes and cured at $140 \text{ }^\circ\text{C}$ for 11 hours in a release agent coated aluminum mould.

2.3 Characterisation Methods

Powder X-ray Diffraction (PXRD) patterns of the final epoxy/clay nanocomposites were recorded to investigate interlamellar spacing of the organo-nanofillers. Samples were fine grinded using cryo-grinding (Pulversiette 14, Fritsch, Germany, 2 mm sieve) and the PXRD patterns were obtained in transmission geometry on a STOE Stadi P powder diffractometer (STOE & Cie GmbH, Germany) equipped with a MYTHEN1K detector using $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

Thermogravimetric analysis (TGA) was applied to determine the amount of the organic modifier of the organo-nanofillers and as well the nanofiller content in the nanocomposites by using a TGA/STDA851e (Mettler Toledo, Germany) under oxygen flow (50 ml/min) at a heating rate of 10 K/min .

The dispersion of the epoxy silica nanocomposites was characterized using a LEO 922 A EFTEM transmission electron microscope (Carl Zeiss AG, Germany, 200 kV). Thin sections of 50 nm

were cut on a Leica Ultracut microtome (Leica Biosystems GmbH, Germany, 1,5 kV) equipped with a glass knife. Fracture surfaces of selected samples were analyzed using a Zeiss 1530 (Carl Zeiss AG, Germany) scanning electron microscope equipped with a field emission cathode.

Fatigue crack propagation (FCP) experiments were performed at 23 °C and 50 % relative humidity employing a servo-hydraulic test machine (Hydropuls MHF, Schenck, Germany) using compact tension (CT) specimens (width 33 mm, thickness 4 mm). The rate of cyclic-fatigue crack growth per cycle, da/dN , was measured as a function of the applied stress intensity factor ratio, ΔK . The loading follows a sinusoidal waveform with a frequency of 10 Hz and an R-ratio (K_{min}/K_{max}) of 0.1. The calculation of the crack length was done considering the specimen's compliance as described in ISO15850, using an extensometer (632.13F-20, MTS, Germany) fixed to the front face of the CT-specimen.

3 Results and Discussion

3.1 Organophilisation of Nanoparticles

The amount of surface modifier was determined for the organophilised mica-like fluorohectorite (O/K-hect) using thermo-gravimetric analysis. The resulting values as well as the mean particle sizes and aspect ratios are given in table 1. Silica particles were used as received in the DGEBA matrix.

Table 1: Nomenclature and properties of the different nanofillers, employed.

Particle	Amount of surface modifier (wt%)	Mean diameter (nm)	Intergallery distance (nm)	Mean aspect ratio (μm)
Silica	not determined	20 [3]	- (amorphous)	1
O/K-hect	4.4	4000	0.99	400

3.2 Morphology

TEM micrographs presented in Figure 1 clearly reveal the homogeneous dispersion of the nanosilica particles. Furthermore, the morphology of the O/K-hect nanocomposites is characterized by the very large fluorohectorite tactoids, well dispersed in the epoxy matrix. Additionally, the high aspect ratio and equal tactoid thickness of the O/K-hect particles are observable. Furthermore, the intergallery distance of the clay tactoids is analysed by using powder x-ray diffraction measurements, revealing no intercalation during dispersion and curing process (Table 1). It is noteworthy that O/K-hect particles are modified solely on the external surfaces, since the internal planes are not accessible due to the collapsed structure of the galleries. Consequently, due to the smaller intergallery distance the shear stiffness of O/K-hect is much higher compared to conventional expanded or intercalated organoclays [13].

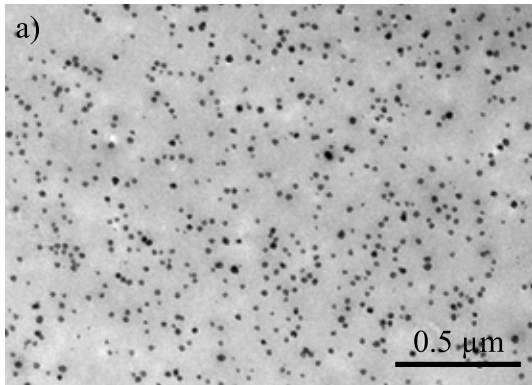


Figure 1. Transmission electron micrographs of the nanocomposites filled with a) 2.7 vol% SiO₂, and b) 2.2 vol% O/K-hect.

3.3 Fatigue Crack Propagation

In Figure 2, the effects of spherical nanosilica and layered O/K-hect on the fatigue crack propagation (FCP) behaviour of epoxy nanocomposites is compared.

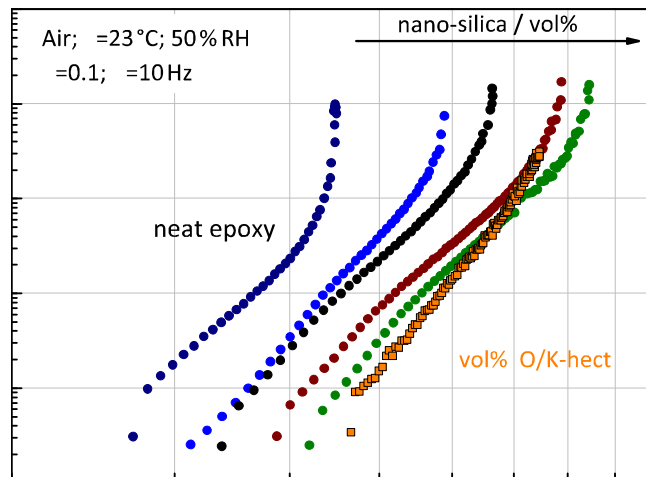


Figure 2: Comparison of the fatigue crack propagation behaviour of nano-silica (2.7 to 15 vol%) and O/K-hect (2.2 vol%) filled epoxy.

An improved crack resistance with increasing nanosilica loading is observed in terms of threshold value of crack propagation (ΔK_{th}) and the material behaviour under critical failure (ΔK_{cf}). At 15 vol% an improvement of 66 % in ΔK_{th} and 88 % in ΔK_{cf} , is obtained. The fracture surfaces of the nanocomposite containing 5.6 vol% nano-silica (Figure 3b and d) reveal particle debonding and plastic void growth as the main toughening mechanisms, combined with an enhanced shear yielding of the matrix. According to the model of Irwin [2], describing the increasing diameter of the plastic zone (d_p) with respect of ΔK ($d_p \sim \Delta K^2$, eq. (2)), the number of silica

nanoparticles (n) contributing to toughening increases, following a power law with the exponent of 6 ($n \sim \Delta K^6$), being reflected in the more pronounced FCP improvement at higher crack propagation rates. This is also reflected in the reduction of the slope (m) in the Paris regime (eq. (1)).

In addition a pronounced improved crack resistance is observed for the epoxy O/K-heck epoxy nanocomposite even at very low amounts of nanofiller. The characteristic values ΔK_{th} and ΔK_{cf} are improved by 73 % and 67 % by adding 2.2 vol% O/K-heck. The fracture surfaces (Figure 3c and e) of the nanocomposite (2.2 vol% O/K-heck) reveal a very tortuous fracture surface, attributed to strong crack deflection and crack pinning, provoked by the large lateral particle size. Obviously, on a microscopic scale the crack is forced to propagate along the interface between the epoxy resin and the clay tactoids (particle debonding). As a consequence of the specific orientation and the high aspect ratio of the clay tactoids, the crack is deflected locally, increasing the crack path length and leading to an enlargement in the newly formed fracture surface (Figure 3e). Particle cleavage was not observed since the filler/matrix adhesion is regarded being moderate. The aliphatic dodecyl-tails of the surface modifier show neither entanglements, nor form any covalent crosslinking with the thermosetting matrix.

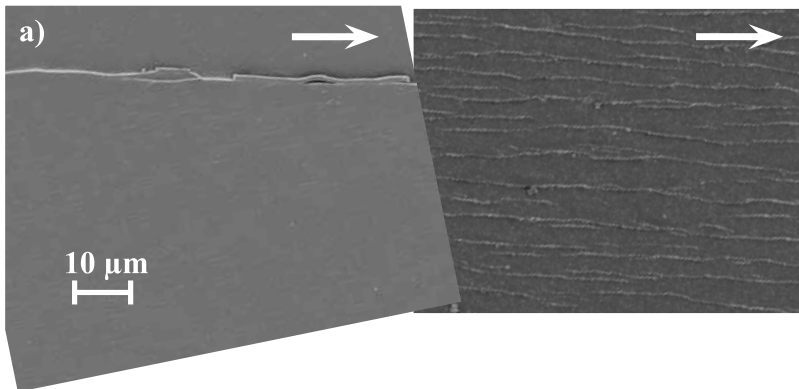


Figure 4: Fracture surfaces (SEM) of the different nanocomposites in the region of stable crack growth, a) neat epoxy, b) and d) nano-SiO₂ nanocomposites, c) and e) O/K-heck nanocomposites.

Comparing the nanocomposites containing comparable nanofiller contents (2.7 vol% nanosilica respectively 2.2 vol% O/K-heck) the dependency of the FCP behaviour on the stress intensity of the nanosilica and the O/K-heck nanocomposites, as expressed by the shape of the FCP curves, is similar. Although the toughening potential of the larger O/K-heck is more prominent, since ΔK_{th} and ΔK_{cf} are improved more significantly. Estimating and comparing the number of

particles and their corresponding particle surface area in a reference volume, using the geometrical parameters of the fillers (table 1) reveals a much higher number (30'000 x) and surface area (1.5 x) in the case of nanosilica as compared to O/K-hect. Despite the lower number of particles and surface area, the toughening effect is more pronounced in the case of O/K-hect. Leading to the conclusion, toughening dominated by crack deflection in the case of O/K-hect is more effective compared to particle debonding, in the case of nanosilica.

In the region of unstable crack growth (ΔK_{cf}), the addition of 11.7 vol% nanosilica exhibits a crack resistance improvement, being comparable to the addition of 2.2 vol% of O/K-hect. Whereas the toughening efficiency of the nanosilica is less pronounced in the region of crack initiation (ΔK_{th}) and stable crack propagation (Paris regime). This phenomenon, accessible by fatigue crack growth experiments cannot be observed by quasi-static fracture toughness experiments investigating solely critical crack growth. In the region of crack initiation, the diameters of the plastic zones, determined according to the theory of Irwin (eq. (2), $\sigma_y = 82$ MPa), are approx. 2 μm and 4 μm in the case of nanosilica (11.7 vol%) and O/K-hect (2.2 vol%) respectively. Due to the large average lateral extension of the O/K-hect (4 μm), the plastic zone can be completely spanned by a single tactoid, decelerating the propagation of damage zone at the crack tip. Additionally, for complete debonding of an O/K-hect, multiple fatigue cycles are necessary, since the crack propagation per cycle (da/dN) is in the sub-micron range. At higher ΔK , i.e. with increasing plastic zone size, several O/K-hect particles are required for effective crack deflection. Whereas in the case of nanosilica, the effectivity of debonding is multiplied due to the tremendously increased number of particles in the enlarged plastic zone, contributing to toughness enhancement by debonding. These mechanisms clearly explain the distinctive dependencies on ΔK (stages of fatigue crack growth) applied towards the enhancement of crack resistance of the nanofillers, possessing variations in the geometry.

4 Conclusion

In this study, surface modified spherical nanosilica and K-fluorohectorites (O/K-hect), characterized by large lateral extensions and aspect ratios, were employed to analyse the effect of geometrical appearance on the fatigue crack growth (FCP) behaviour of an epoxy resin. The addition of nanosilica improved the FCP behaviour by nanoparticle debonding and subsequent plastic void growth. The number of particles contributing to toughening increases remarkably with rising ΔK due to plastic zone enlargement. The improvement in crack propagation resistance by the use of the large O/K-hect, even at very low amounts (0.6 vol%) has to be highlighted. The main toughening mechanism is crack deflection due to the large lateral extension being in the range of the plastic zone size. Especially in the region of crack initiation and stable crack propagation, the clay tactoids reduce the propagation of the damage zone in front of the crack tip remarkably, resulting in a hugely enhanced crack resistance of the nanocomposites.

5 Acknowledgements

The authors highly acknowledge the financial support from the German Research Foundation in the frame of the Collaborative Research Center SFB 840: "From particulate nanosystems to mesotechnology".

References

- [1] Paris, P., Erdogan, F.: A Critical Analysis of Crack Propagation Laws. *Journal of Basic Engineering* 85 (1963) 528-533
- [2] Kinloch, A.J., Young, R.J.: *Fracture behavior of polymers*. Applied Science Publishers, London, (1983).
- [3] Johnsen, B.B., Kinloch, A.J., Mohammed, R.D., Taylor, A.C., Sprenger, S.: Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers. *Polymer* 48 (2007) 530-541
- [4] Möller, M.W., Handge, U.A., Kunz, D.A., Lunkenbein, T., Altstädt, V., Breu, J.: Tailoring Shear-Stiff, Mica-like Nanoplatelets. *ACS Nano* 4 (2010) 717-724
- [5] Shi, H., Lan, T., Pinnavaia, T.J.: Interfacial Effects on the Reinforcement Properties of Polymer–Organoclay Nanocomposites. *Chemistry of Materials* 8 (1996) 1584-1587
- [6] Kinloch, A.J., Taylor, A.C.: The mechanical properties and fracture behaviour of epoxy-inorganic micro- and nano-composites. *Journal of Materials Science* 41 (2006) 3271-3297
- [7] Kornmann, X., Thomann, R., Mülhaupt, R., Finter, J., Berglund, L.: Synthesis of Amine-Cured, Epoxy-Layered Silicate Nanocomposites: The Influence of the Silicate Surface Modification on the Properties. *Journal of Applied Polymer Science* 86 (2002) 2643-2652
- [8] Blackman, B.R.K., Kinloch, A.J., Lee, J.S., Taylor, A.C., Agarwal, R., Schueneman, G., Sprenger, S.: The fracture and fatigue behaviour of nano-modified epoxy polymers. *Journal of Materials Science* 42 (2007) 7049-7051
- [9] Hedicke-Höchstötter, K., Demchuk, V., Langenfelder, D., Altstädt, V.: Fatigue Crack Propagation Behaviour of Polyamide-6 Nanocomposites based on Layered Silicates. *Journal of Plastics Technology* 3 (2007) 1-22
- [10] Kalo, H., Möller, M.W., Ziadeh, M., Dolejš, D., Breu, J.: Large scale melt synthesis in an open crucible of Na-fluorohectorite with superb charge homogeneity and particle size. *Applied Clay Science* 48 (2010) 39-45
- [11] Ammann, L., Bergaya, F., Lagaly, G.: Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. *Clay Minerals* 40 (2005.) 441-453
- [12] Carrado, K.A., Decarreau, A., Petit, S., Bergaya, F., Lagaly, G., Chapter 4 Synthetic Clay Minerals and Purification of Natural Clays, in: B.K.G.T. Faïza Bergaya, L. Gerhard (Eds.) *Developments in Clay Science*, pages 115-139, Elsevier, (2006).
- [13] Stefanescu, E.A., Tan, X., Lin, Z., Bowler, N., Kessler, M.R.: Multifunctional PMMA-Ceramic composites as structural dielectrics. *Polymer* 51 (2010) 5823-5832

The fatigue behaviour of ZnO nano-particle modified thermoplastics

K. Zuo^a, B.R.K. Blackman^{a,*}, J.G. Williams^a, H. Steininger^b

^aDepartment of Mechanical Engineering, Imperial College London, South Kensington Campus, London SW7 2AZ, UK, ^bBASF SE, Materials Physics and Analytics, 67056 Ludwigshafen, Germany

Abstract

The present paper describes an investigation into the effects on the fatigue behaviour of adding up to 1.00 vol.% ZnO nano-particles to two amorphous styrene acrylonitrile copolymers. Two acrylonitrile contents, i.e. 24% and 34% respectively, were studied. Fracture mechanics based fatigue tests were conducted on the various materials at 5 Hz and a Paris Law analysis approach was followed. The fatigue threshold increased notably with the addition of ZnO nano-particles. The increases in toughness were analysed using a model of plastic void growth around the particles which gave surface energy per unit area values for the debonding process. Good particle distribution was achieved only for very small volume fractions (<0.3%). Along with the occurrence of agglomerated particles consequential toughness declines were observed. In the fatigue threshold region, surface micrographs showed clear evidence of the debonding and plastic void growth and their average size (100 nm) agreed well with the analysis.

Keywords: ZnO nano-particles; Styrene acrylonitrile; Fatigue; Toughening

Fatigue behaviour of short-fibre reinforced polypropylene described by experiment and simulation

Thomas Koch¹, Martin Palmstingl¹, Dietmar Salaberger², Mustafa Arikan², Rudolf Klawatsch³, Peter Fischer³, Johanna Karigl³, Thomas Paier⁴;

¹ Vienna University of Technology, Institute of Materials Science and Technology, Vienna (Austria)

² Upper Austrian University of Applied Sciences, Wels (Austria)

³ DTECH Steyr Dynamics & Technology Services GmbH, Sankt Ulrich (Austria)

⁴ ZIZALA Lichtsysteme GmbH, Wieselburg, Austria

1 Abstract

In the presented project the fatigue behaviour of short-fibre reinforced thermoplastics will be described by experimental investigations and simulation.

A test plate was developed which gives the possibility to produce regions of different oriented fibres, also weld line and sharp edges. At first the real morphology of the composite plates developed during injection moulding was characterized by microscopy and X-ray computed tomography (XCT). Several methods of specific automatic data evaluation concepts were applied which lead to a high perfectness of determination of the composite morphology (fibre distribution, orientation tensor, fibre length distribution). The comparison of the experimental results and the injection moulding process simulation gives good correlation.

The next step included fatigue testing and the characterization of the damage evolution by optical strain measurement, thermography and acoustic emission (AE). AE and XCT can be used to get more insight into the damage process during the fatigue loading.

First approaches of fatigue simulation will be shown.

2 Experimental

The investigated material was a polypropylene (PP) homo-polymer with 30% short glass fibres and coupling agent. Test plates (thickness 2.5 mm) were injection moulded (Figure 1). For that one mould with different insets was used to generate different orientations. During testing there will be a little stress concentration in the manufactured specimen (cutted stripes as shown in Figure 1) to locate the loading. An other feature of the specimen is an original injection surface in the relevant area (to prevent preparation effects and to have a situation comparable to the injection moulded industrial parts).

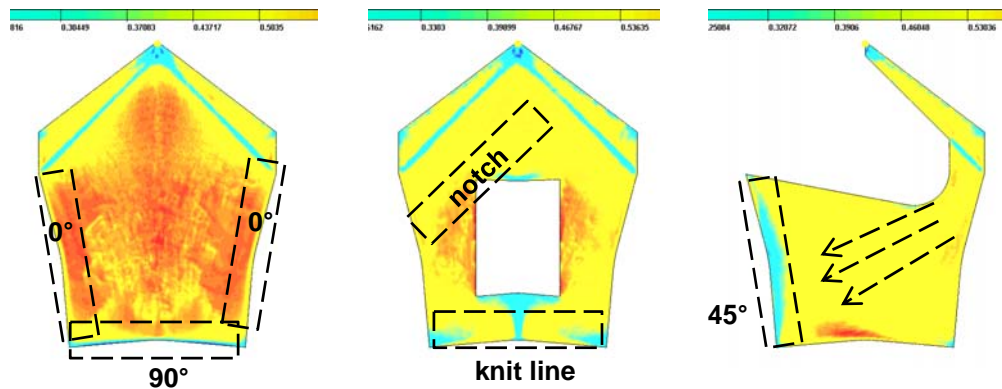


Figure 1: Test plate design; injection moulding simulation and positions of the specimens prepared from the plates

Fatigue testing were done on a MTS Mini Bionix II servohydraulic dynamic testing machine. Sample width was 10 mm, clamp length 93 mm. A frequency of 10 Hz was used, which is in the range of the real loading of the components. Temperature evolution was checked by

3 Results

There is a good correlation between the predicted fibre orientations by simulation and the orientations determined by X-ray computed tomography (Figure 2). Nevertheless it has to be spent additional effort to the injection moulding simulation.

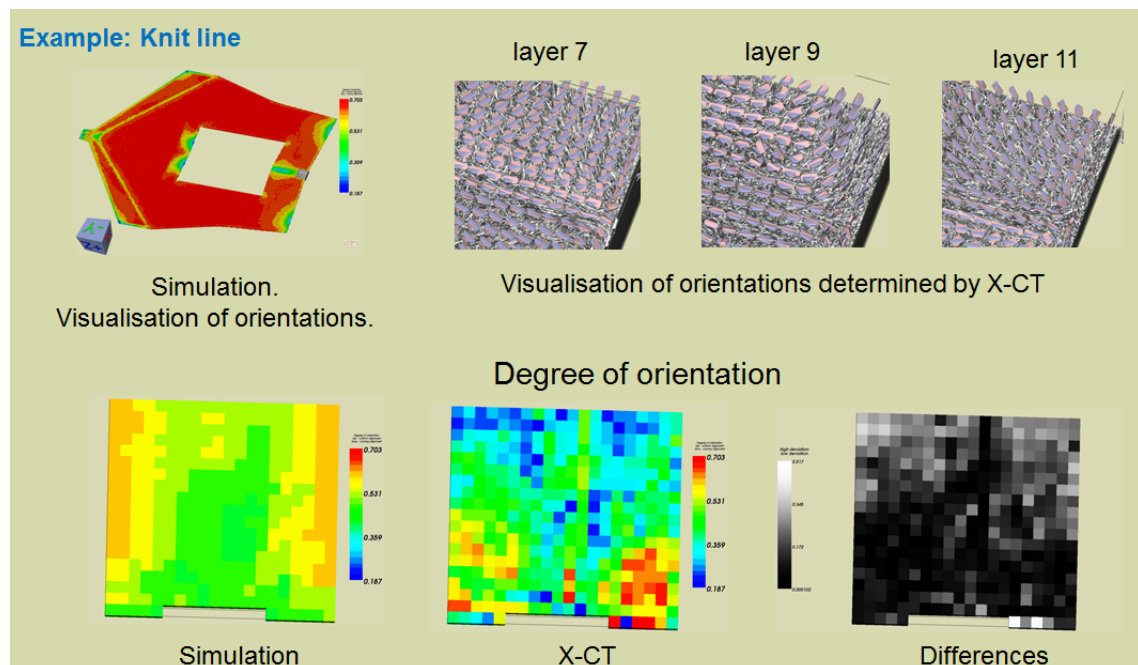


Figure 2: Comparison between injection moulding simulation and X-ray computed tomography

Fatigue life curves are shown in Figure 3. Generally, there is one problem: Due to the fibre content it is very difficult to detect the damage at an early stage. Methods like observing the stiffness, the elongation or the area of hysteresis do not give suitable results.

Determination of local deformation by digital image correlation give relatively often an indication (Figure 4). Also acoustic emission can help but has to be checked more detailed.

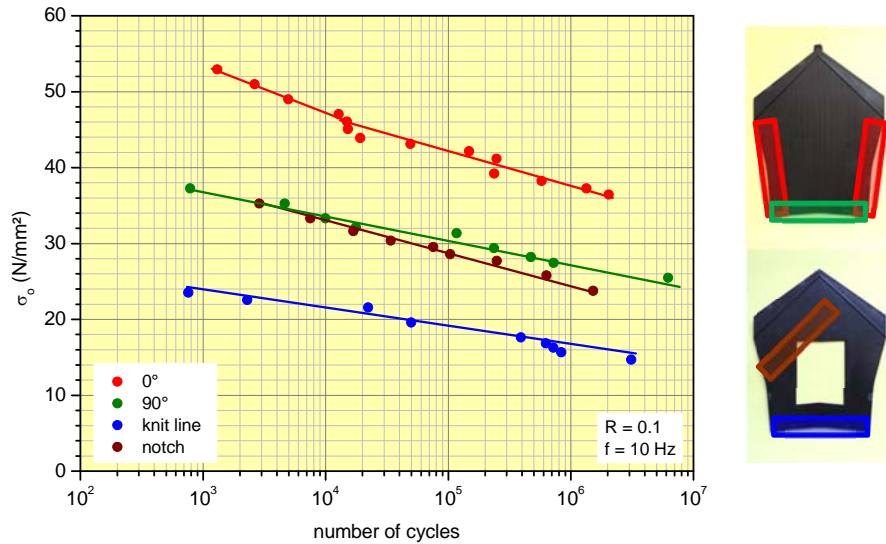


Figure 3: Fatigue life curves for the regions (orientations) indicated on the right side

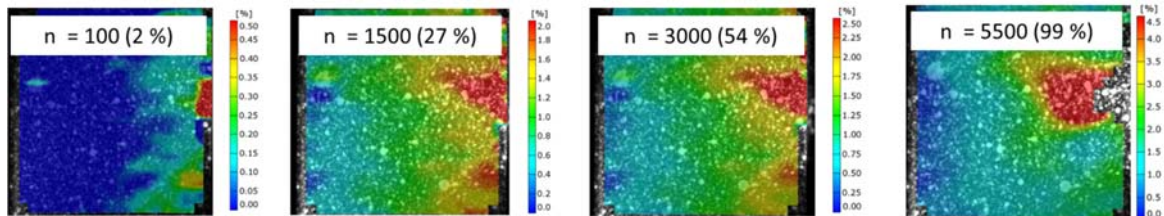


Figure 4: Strain fields obtained by digital image correlation

For the numerical simulation two approaches are used. One is a simulation on the level of individual fibers (Figure 5) [1] the other one is a pseudo-grain method (Figure 6).

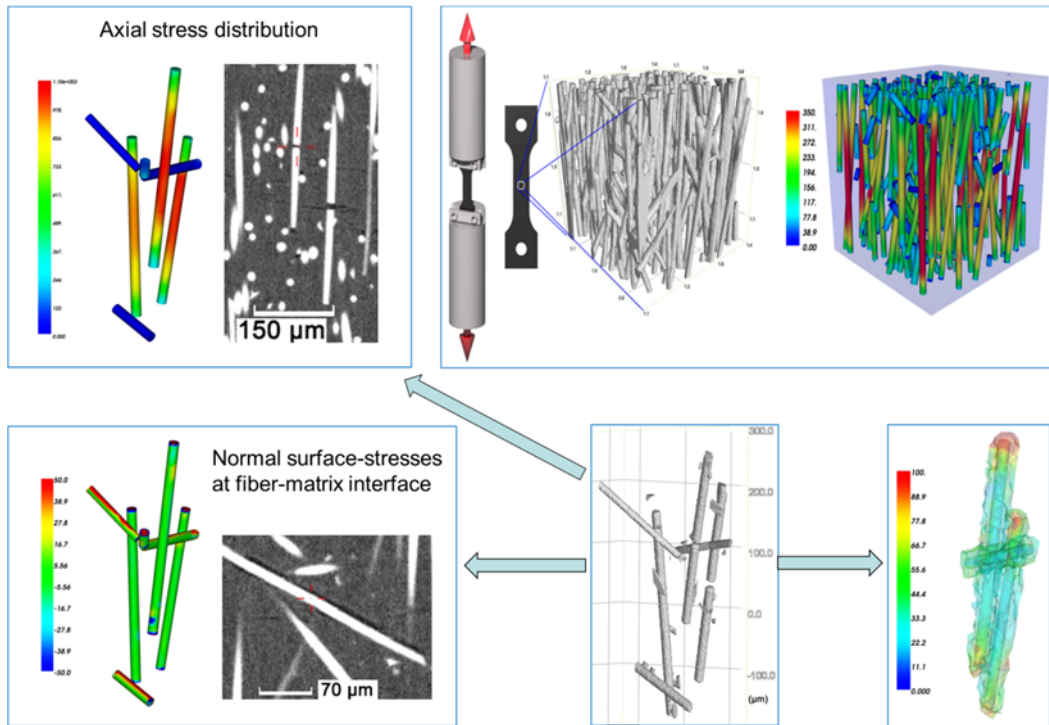


Figure 5: Stress distribution and damage for individual fibers

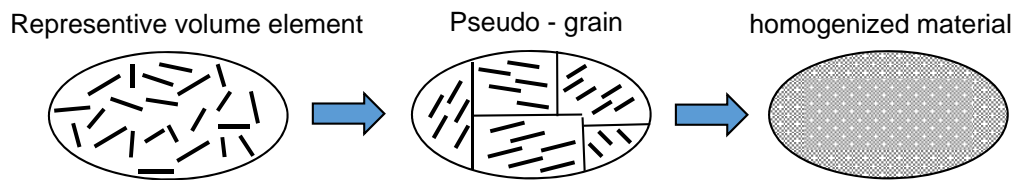


Figure 6: Schematic sketch of the pseudo-grain method

Literaturverzeichnis

- [1] Oberpeilsteiner, S.: Mikromechanische Modellierung kurzfaserverstärkter Materialien mittels CT-basierender RVEs. Master Thesis, University of Applied Sciences Upper Austria, 2013

Acknowledgement: This work is financially supported by the Austrian Research Promotion Agency (FFG), project number 834344.

Statisches und dynamisches Materialverhalten von ETFE-Folien

**T. Hanke, J. Lucas, A. Heilmann;
Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM**

Gebäudehüllen aus transparenten oder eingefärbten Ethylen-Tetrafluorethylen (ETFE)-Folien sind seit mehreren Jahrzehnten nicht mehr aus der modernen Architektur wegzudenken. Diese hochtransparente und widerstandsfähige Folie ermöglicht Dach- und Fassadenkonstruktionen mit zugleich leichten als auch fließenden organischen Formen. Sie sind die momentan einzige wirkliche Alternative zur transparenten Stahl-Glas-Bauweise.

Diese Membrankonstruktionen bestehen aus ein- oder mehrkammerigen Kissen, die durch einen geringen Luftüberdruck stabilisiert werden. Die Polymermembranen und ihre Schweißverbindungen stehen daher immer unter Last. Um diese komplexen Bauteile entsprechend ihrer Möglichkeiten und den auftretenden Beanspruchungen auszulegen, werden oft Bemessungskriterien verwendet, die sich auf spannungsbasierende Größen wie z.B. der Zugfestigkeit beziehen. Ihren Ursprung haben diese Kriterien im Stahl-Glas-Bau oder im Membranbau mit hochfesten beschichteten Geweben. Verwendet werden die Bezugsgrößen Kurzzeit- und Zeitstandsfestigkeiten bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur. Untersucht werden kritische Lastfälle, wie »Sommergewitter«, »Wintersturm« und Dauerbeanspruchung. Sie lassen sich aber nur begrenzt auf Membransysteme aus thermoplastischen Folien übertragen. Daher ist eine genaue Kenntnis des Materialverhaltens des Werkstoffs zur richtigen Bemessung dieser Konstruktionen essentiell.

Der Folienwerkstoff aus dem alternierenden Co-Polymer ETFE ist ein teilkristalliner Thermoplast. Bei einem Kristallinitätsgrad von ca. 37 % erreicht dieser Werkstoff eine Steifigkeit von etwa 1 GPa. Die Glasübergangstemperatur wurde durch dynamisch mechanische Thermanalyse (DMTA) anhand der Peak-Temperatur des Verlustmoduls bestimmt und kann mit 75°C angegeben werden. Die Lage des Glasübergangs ist abhängig von der Anregungsfrequenz und liegt für sehr niedrige Frequenzen nah an den Ergebnissen anderer kalorimetrischer oder dilatometrischer Bestimmungsmethoden. Bei niedrigeren Temperaturen wird der Glasübergang (α -Relaxation) durch einen weiteren Übergang überlagert. Der mit α' bezeichnete Übergang ist frequenzunabhängig und zeigt ein Peakmaximum im Verlustmodul bei etwa 50°C. Er ist verbunden mit einem Wechsel der Einheitszelle der kristallinen Bereiche von einer ortho-rhombischen zu einer pseudo-hexagonalen Form [1-2]. Diese Bereiche bilden eine ungeordnete lamellare Mikrostruktur ohne erkennbare Überstrukturen, wie durch AFM und TEM Untersuchungen gezeigt werden kann. Die anhand beider Methoden bestimmten Lamellendicken korrelieren, sie betragen im Mittel 10 nm.

Zur grundlegenden Charakterisierung des Folienwerkstoffs wurden zunächst einfache werkstoffmechanische Versuche an einer Universalprüfmaschine (Zwick/Roell Z050) verwendet. Führt man einen solchen einfachen Zugversuch bei Raumtemperatur (DIN EN ISO 527-3) durch, so ist zu Beginn die Verformung proportional zur angelegten Spannung. Der Werk-

stoff verhält sich elastisch. Ab etwa 2,5 % nomineller Dehnung ändert sich der Proportionalitätsfaktor zwischen Spannung und Dehnung, er nimmt ab und der Werkstoff erscheint weniger steif. Der Großteil der aufgenommenen Energie ist viskoelastisch gespeichert. Wird die Streckgrenze (23 MPa) bei ca. 18 % nomineller Dehnung erreicht, tritt Fließen ein. Jegliche Belastung wird hier durch überproportionale Deformationszunahme kompensiert. Ein zunehmender Anteil der Gesamtdeformation ist plastisch und damit irreversibel. Ab etwa 35% nomineller Dehnung tritt eine Verfestigung des Werkstoffs auf. Die Steifigkeit steigt bis zum darauf folgenden Bruch bei über 400 % nomineller Dehnung kontinuierlich an.

Betrachtet man Folienschweißnähte in einer Membranlage als lokale Störstellen mit gleicher Dicke aber anderen mechanischen Eigenschaften, so können zur Charakterisierung dieser ebenfalls Versuche in Anlehnung an DIN EN ISO 527-3 durchgeführt werden. Bezieht man die erhaltenen charakteristischen Größen auf die Dicke des Grundmaterials, so können die Ergebnisse mit den Versuchen zur Charakterisierung des Grundmaterials verglichen werden. Das Versagensbild dieser Versuche zeigt meist einen Bruchverlauf entlang des Randes der Naht durch das einlagige Material. Hier treten die höchsten lokalen Spannungen auf. Lässt man die Dickenänderung außer Acht, stellt der Übergang von Grundmaterial zur Naht einen Steifigkeitssprung dar. Er behindert die Querkontraktion des umliegenden einlagigen Grundmaterials und erhöht so insbesondere die Belastung im Randbereich der Probe, führt so zum vorzeitigen Bruch des Grundmaterials.

Infolge der großen Energieaufnahme bis zum Bruch kann ETFE als sehr zäher Werkstoff bezeichnet werden. Allerdings wird das Versagen in der Anwendung als Membranwerkstoff der Architektur nicht durch Erreichen der Bruchfestigkeit des Werkstoffs definiert. Es werden bestimmte Bauteilverformungen oder aber auch das Erreichen bestimmter Membranspannungen als Versagensgrenzen festgelegt und zusätzliche Sicherheitsfaktoren eingeführt die diese Grenzen zusätzlich absenken. Die so erhaltenen Auslegungsgrenzen befinden sich weit unterhalb der Streckspannung des Grundmaterials.

Die Schweißnähte fern der Ränder der Membranen sind nicht versagensrelevant, wenn deren Bruchkraft bezogen auf die Dicke der umgebenden Folie größer als deren Streckspannung ist. Es ist davon auszugehen, dass wenn in großen Bereichen der Membran die Spannungen die Streckspannung überschreiten, die Verformungen des Bauteils unmittelbar unzulässige Größen erreichen.

Die Autoren danken der Investitionsbank Sachsen-Anhalt für die Förderung der Forschungsarbeiten (FuE 47/10).

- [1] GIANNETTI, E.: Semi-crystalline fluorinated polymers. In: Polymer International 50 (2001), August, S. 10–26
- [2] GUERRA, G. ; ROSA, C. D. ; IULIANO, M. ; PETRACCONI, V. ; CORRADINI, P.: Structural variations as a function of temperature and dynamic-mechanical relaxations for ethylenetetrafluoroethylene and ethylene-chlorotrifluoroethylene alternating copolymers. In: Makromolekulare Chemie 194 (1993), 389–396

Master Curves for Ultimate Mechanical Properties of Elastomers with Regard to Different Test Parameters

N. Rennar, P. Kirchner;
University of Applied Sciences Würzburg-Schweinfurt,
Plastics and Elastomer Technology, Würzburg (Germany)

1 Introduction

The outstanding property of elastomers is the high reversible extensibility exerted by relative small external forces and their ability to regain the original state after removal of the external force. The ultimate mechanical properties like breaking stress σ_b and elongation at break ε_b of a rubber matrix are strongly dependent on test conditions (temperature, strain rate), chemical structure of polymers, crystallization effects, type and amount of filler particles. Because of such a great number of influence parameters, yet it is not possible to calculate and predict these fracture mechanical properties with sufficient precision. Objective of this study was to point out different kinds of master curve representations in order to characterize the failure behaviour of polymers.

2 Theoretical Background

Experiments on crosslinked rubbers without filler particles reveal that σ_b and ε_b can be represented over several orders of magnitude of strain rates by separate master curves. Combining these curves and replotting $\lg [\sigma_b \cdot (T_0 / T)]$ versus $\lg \varepsilon_b$, results in a typical failure envelope curve, originally introduced by SMITH [1-4]. It describes ultimate properties in creep or stress relaxation as well as in constant rate of strain by single curves with parabolic shape respectively. Following around the curve in an anticlockwise sense corresponds to increasing rate of extension and / or decreasing temperature while both variables do not appear explicitly. In a first approximation, failure envelopes are independent of strain rate and test temperature because they are based on the time-temperature superposition principle and the applicability of the method of reduced variables. But more accurate studies reveal that the method is only valid in a restricted range of temperatures and strain rates [5]. Even for non-crystallizable elastomers containing moderate amounts of reinforcing fillers, the typical failure envelope behaviour is observed.

An alternative approach to describe the failure data independently of time and temperature is to plot the reduced energy density at break versus the elongation at break in a double logarithmic plot [6]. Again, for the unfilled crosslinked rubber matrix as well as for vulcanizates loaded with different amounts of filler, a set of separate failure curves are obtained which can be shifted to a single master curve to describe the whole failure envelope behaviour (**Fig. 1**).

As was demonstrated by ELIAS [7-9], ultimate mechanical properties of thermoplastics can also be characterized by a dimensionless HOOKE number $He = \sigma_b / (\epsilon_b \cdot E)$ with the ultimate tensile strength σ_b , the elongation at break ϵ_b , and YOUNG's modulus E . He can be identified as the ratio of the slope of the secant at ultimate elongation to the slope of the tangent of the stress-strain curve. For quite a large number of uncrosslinked thermoplastic polymers, amorphous or crystalline in nature, the rupture properties can be presented in a typical $\lg He - \lg \epsilon_b$ plot by a single master curve with empirically adjustable parameters (**Fig. 2**).

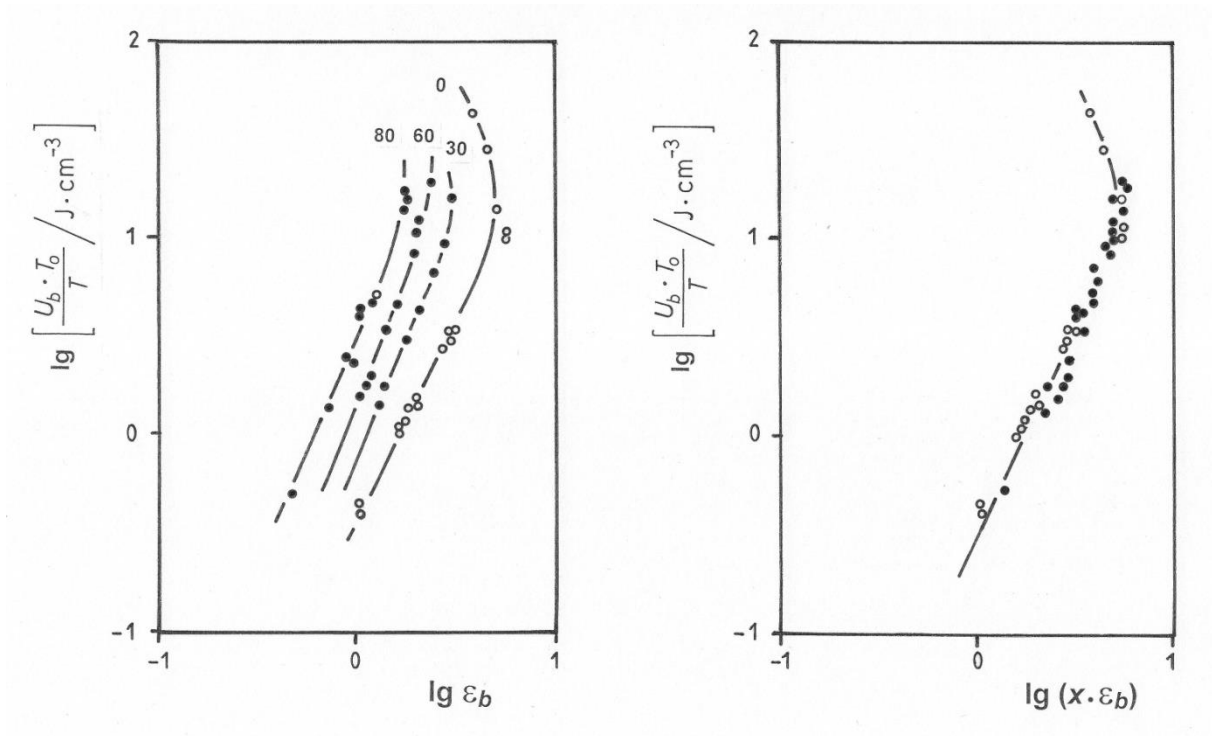


Fig. 1 : Double logarithmic plot of the reduced energy at break $U_b \cdot (T_0/T)$ versus the elongation at break ϵ_b for SBR vulcanizates loaded with different amounts of carbon black (data from HARWOOD [6] ; left : original curves / right : superposed master curve)

● : 30/ 60/ 80 phr carbon black ○ : without carbon black

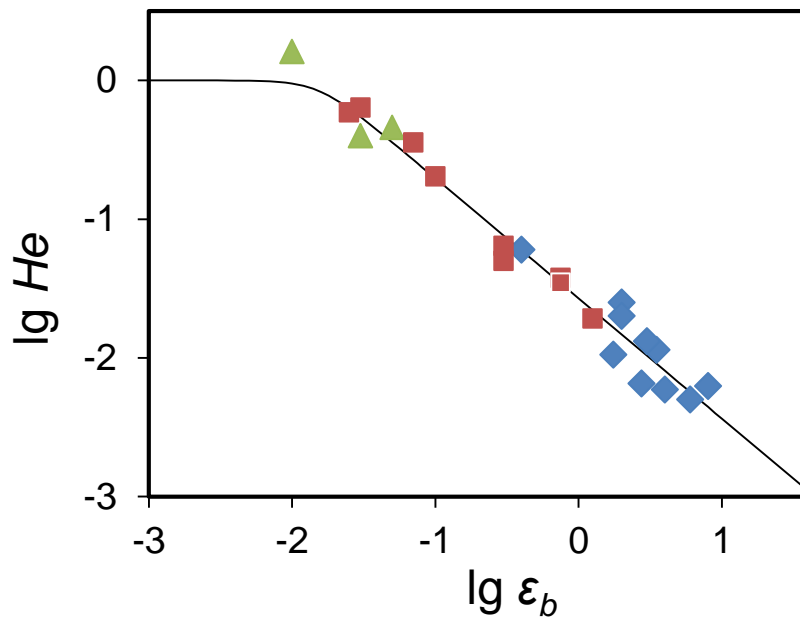


Fig. 2 : Double logarithmic plot of HOOKE number He versus elongation at break ϵ_b for several thermoplastics and thermosets ($T = 296$ K ; data from ELIAS [7])

◆ : semi-crystalline thermoplastics ■ : amorphous thermoplastics ▲ : thermosets

3 Experimental Part

In order to proof the applicability of the HOOKE number concept to rupture mechanics of elastomers and to support the general conclusions of our study, a series of different rubbers varying in chemical structure, polarity, glass transition temperature, crosslink density, crosslinking temperature, type of crosslinking were tested [10]. The recipes of the crosslinked rubber compounds are described in **Tab. 1**.

Tab. 1 : Recipes of the tested rubber compounds (concentrations in phr)

rubber	100	test compound A
dicumyl peroxide	0,3-3,0	
rubber	100	test compound B
carbon black	0-80	
ZnO	3,0	
stearic acid	2,0	
accelerator CBS	1,5	
accelerator DPG	0,3	
sulphur	1,8	

All compound ingredients were incorporated on a two roll mill. Sheets of 2 mm thickness were prepared by pressure moulding of the final mixtures at specified cure temperatures and cure times in order to vary the crosslink densities of the elastomers. Standard dumbbell-shaped test specimens were cut from the sheets. The stress-strain curves of the test samples were measured at different temperatures by a commercially available tensile tester with an optical device to measure the strain with high precision. Strain rates covered a wide range ($0,5 - 500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$). Because of the low reproducibility of the so-called ultimate properties σ_b and ε_b caused by statistical fluctuations, it was stringent to characterize the mechanical rupture process by adequate mean values, e.g. median values. YOUNG's moduli E of the elastomers were estimated by different evaluation procedures to check for reproducibility.

4 Results and Discussion

Plotting the HOOKE number He of several crosslinked rubbers versus the elongation at break ε_b in a double logarithmic plot reveals that the data can be represented by a single master curve which seems to be quite independent on the chemical structure of the tested polymers and their physical structures inherent in their chain-lengths and chain-length distributions. However, the exact position of the individual data points on this master curve can be changed by the actual test conditions, e.g. strain rate and temperature.

Indeed, the fact that in a first approximation the HOOKE numbers of several uncrosslinked thermoplastic polymers as well as the HOOKE numbers of a variety of slightly crosslinked rubbers can be represented by master curves, is quite surprising. In a typical $\lg He - \lg \varepsilon_b$ plot below $\varepsilon_b < \varepsilon_{crit}$, the HOOKE number is nearly constant corresponding to $He \approx 1$. Far above $\varepsilon_b > \varepsilon_{crit}$, the HOOKE number decreases monotonically with increasing ε_b resulting in a more or less extended transition region in the vicinity of ε_{crit} . But the range where He decreases linearly with ε_b in a $\lg He - \lg \varepsilon_b$ plot is more pronounced for thermoplastics than for very slightly crosslinked rubbers. The upturn of He versus ε_b is observed only for elastomers, it is totally missing for uncrosslinked plastics (**Fig. 3**).

Furthermore, it seems quite evident that the HOOKE numbers of the two series of polymers, i.e. uncrosslinked thermoplastics and crosslinked rubbers, can be represented only by separate master curves characterized by different values of ε_{crit} . The lower ε_{crit} for thermoplastic materials is inherent in the fact that plastomers deviate from linear HOOKEian behaviour even at very small extensions.

The distinct differences of the master curve representation in a $\lg He - \lg \varepsilon_b$ plot are serious indications that there is a basic difference whether the polymer chains have the opportunity to change their conformations before rupture or are restricted in their backbone conformations by neighbouring chains or domains of crosslinks. The chain mobility seems to be the key parameter which can be restricted to a great extent by chemical or physical crosslinks giving rise to higher values of ultimate tensile strength σ_b and HOOKE numbers He . This is

consistent with calculated plots based on non-GAUSSian chain statistics demonstrating the limited extensibility of network strands.

Model networks having multimodal chain-length distributions seem to be represented by the same $\lg He - \lg \varepsilon_b$ master curve which is applicable for endlinked unimodal polymer networks of the same chemical structure. Nevertheless, the pronounced advantages of bimodal networks can be observed when the elongation at break of the elastomer is plotted versus the corresponding molecular weight of the network strands (**Fig. 4**).

Even for elastomers containing a certain amount of finely divided filler particles, the observed dependence of He on ε_b shows the same trend. Moreover, at constant loading a reduction of He with increasing ε_b can be found when carbon blacks of increasing specific surface areas are incorporated into the rubber matrix. Furthermore, when tensile tests are performed at different temperatures, the experimental relations form parallel curves, apparent superimposable by horizontal displacements as it is common practice for the well-known failure envelope representation (**Fig. 5**). At constant test conditions, increasing the amount of filler in the rubber matrix yields curves of parabolic shape when the corresponding data points of the HOOKE number and the breaking extension are connected in a clockwise sense (**Fig. 6**).

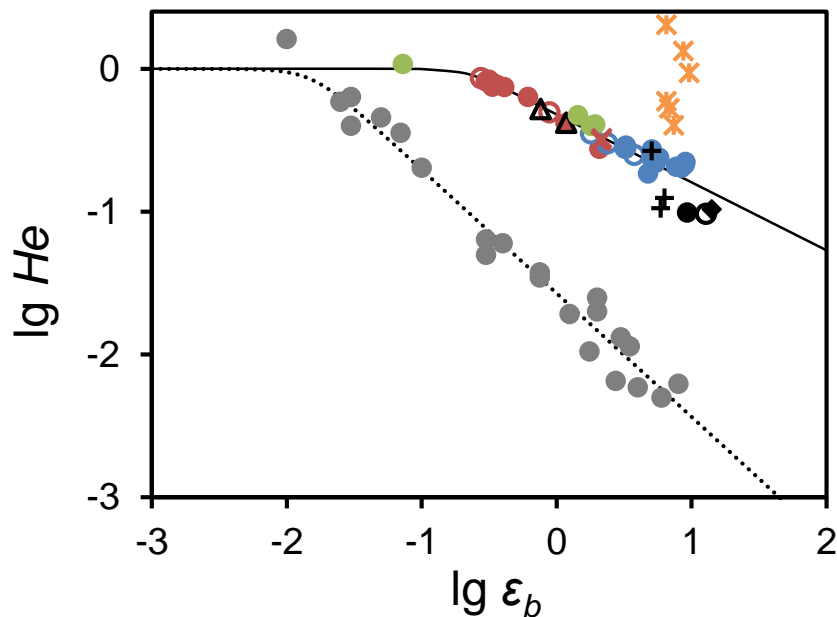


Fig. 3 : Double logarithmic plot of HOOKE number He versus elongation at break ε_b for crosslinked rubbers and uncrosslinked thermoplastic polymers ($T = 296 \text{ K}$)

- | | | |
|------------|-------------------------|--|
| ●, ○ : NBR | ●, ○, × : SBR | ●, ○, +, ◆, Δ : TPE-U, EPDM, ENR, BIIR, BR |
| ● : PDMS | * : NR, PNR, TPE-S, TOR | ● : plastics, thermosets [7] |

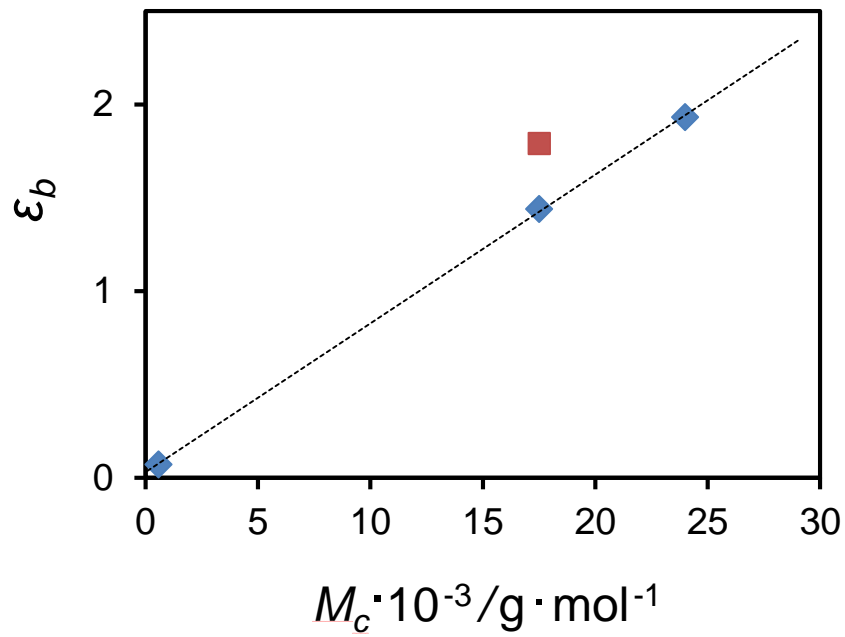


Fig. 4 : Elongation at break ε_b of endlinked PDMS networks versus the molecular weight M_c of the network strands (\blacklozenge : unimodal PDMS ; \blacksquare : bimodal PDMS)

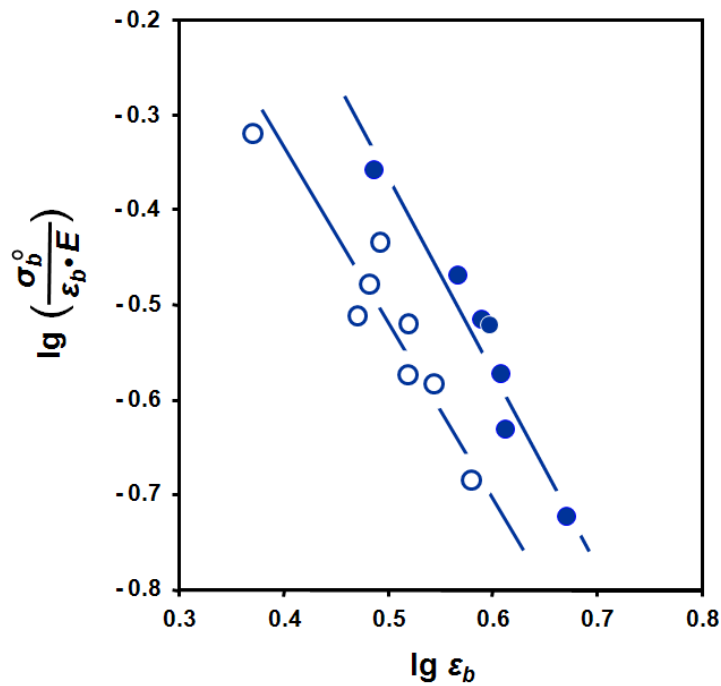


Fig. 5 : Double logarithmic plot of the HOOKE number He versus the elongation at break ε_b for vulcanized SBR loaded with different types of carbon black ($\varphi_F = 50$ phr ; \bullet : $T = 296$ K ; \circ : $T = 313$ K)

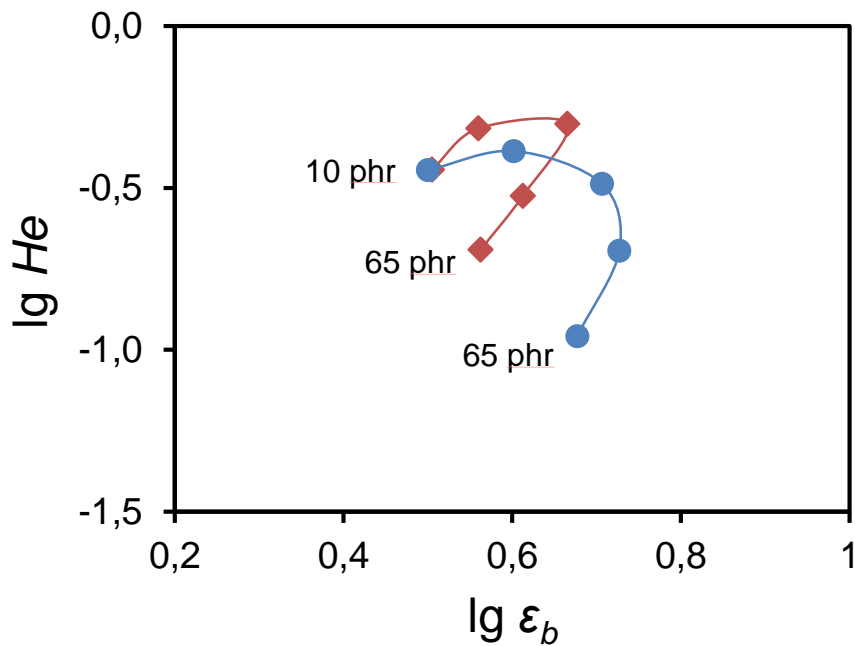


Fig. 6 : HOOKE number He versus elongation at break ϵ_b for SBR vulcanizates loaded with increasing amounts of carbon black ($T = 296 \text{ K}$)

● : carbon black with BET = $195 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

◆ : carbon black with BET = $84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

5 Summary and Conclusions

The ultimate mechanical properties of rubber elastic materials are of great importance from both practical and theoretical considerations. Very often the experimentally observed data have much lower values than the calculated ones. Sometimes, it is possible to describe the observed phenomena under different test conditions by the method of reduced variables.

Objective of this study was to point out the different kinds of master curve representations to characterize the ultimate mechanical properties. Attention was focussed mainly on the dimensionless HOOKE number He largely unknown in the technical literature. This quantity was defined and its utility to describe the fracture mechanical properties of uncrosslinked thermoplastics and crosslinked rubbers was discussed in detail. Pronounced differences were observed in a double logarithmic plot of the HOOKE number versus the elongation at break ϵ_b for these two types of polymeric materials. The reasons of these discrepancies were explained on the basis of their chain mobilities and the limited extensibility of network strands. Finally, the effect of carbon black as reinforcing filler and its influence on the HOOKE number were analyzed.

The presented test results support the idea that the HOOKE number is adequate to characterize the fracture mechanical behaviour of polymers in a similar manner as the well-known failure envelope representations do, e.g. σ_b versus ϵ_b or U_b versus ϵ_b .

6 Acknowledgements

The authors would like to express their gratitude to Dr. S. Seibold from ContiTech MGW GmbH for financial support and the permission to publish the results of this study.

7 References

- [1] Smith, T. L. : J. Polymer Sci. B1 (1963), 3597
- [2] Smith, T. L. : Strength and extensibility of elastomers;
in Eirich, F. R. (Ed.) : Rheology – Theory and Applications, Vol. 5, Academic Press,
New York (1969), 127
- [3] Halpin, J. C., Bueche, F. : J. Appl. Phys. 35 (1964), 3142
- [4] Halpin, J. C. : J. Appl. Phys. 35 (1964), 3133
- [5] Ecker, R. : Kautschuk und Gummi, Kunststoffe 21 (1968), 304
- [6] Harwood, J. A. C. Payne, A. R., Smith, J. F. : Kautschuk, Gummi, Kunstst. 10 (1969) , 548
- [7] Elias, H.-G. : Macromol. Chem. Phys. 195 (1994), 3117
- [8] Nielsen, L. E., Landel, R. F. : Mechanical Properties of Polymers and Composites, 2nd ed.,
M. Dekker, New York (1994)
- [9] Richard, R. M. : doctoral dissertation, Purdue University, Lafayette, Indiana (1961)
- [10] Kirchner, P. : diploma thesis, FH Würzburg (2014)

Untersuchungen an Elastomerdichtungen – Tieftemperatur und Alterung

Matthias Jaunich, Dietmar Wolff

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin (Deutschland)

1 Einleitung

Ziel unserer Arbeit ist es, den sicheren Einschluss von gefährlichen Gütern in entsprechenden Verpackungen (z.B. Behälter für radioaktive Stoffe) unter verschiedenen Umgebungsbedingungen und über lange Zeiten sicher zu stellen bzw. die Materialauswahl entsprechend zu steuern.

Aufgrund ihrer einfachen und zuverlässigen Anwendung werden Elastomere für viele Dichtungsaufgaben eingesetzt [1]. In vielen Anwendungsbereichen wie z.B. Verkehr, Luftfahrt und Verfahrenstechnik können während des Einsatzes tiefe Temperaturen auftreten, bei denen die Funktionsfähigkeit der Dichtung erhalten bleiben muss. Daher ist die Untersuchung des Verhaltens von Elastomerdichtungen bei tiefen Temperaturen wichtig, um ihren Temperatureinsatzbereich nach unten abzugrenzen und dadurch einen verlässlichen Betrieb zu sichern. Dazu wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, auf deren Ergebnisse hier kurz eingegangen werden soll.

Bei allen Anwendungen ist die Frage nach der Lebenszeit einer Dichtung entscheidend für z.B. Austauschintervalle oder Wartung. Besondere Bedeutung hat die Lebensdauer allerdings bei Anwendungen, in denen ein Austausch der Dichtung nicht möglich ist. Hier kann die Dichtung über die Lebensdauer des Gesamtsystems entscheiden. Daher ist eine verlässliche Abschätzung der Lebensdauer für diese Anwendungen relevant. Dazu ist eine umfangreiche Datenbasis erforderlich. Entsprechende Arbeiten, die gerade begonnenen worden sind, sollen ergänzend vorgestellt werden. Erste konkrete Ergebnisse werden im Vortrag vorgestellt.

2 Verhalten bei tiefen Temperaturen

Generell ist die Funktion von Elastomerdichtungen bei tiefen Temperaturen durch den Gummi-Glas-Übergang begrenzt, bei dem sich die Materialeigenschaften von gummiartigem Verhalten zu glasartigem, sprödem Verhalten ändern. Die elastomertypischen Eigenschaften wie die hohe elastische Bruchdehnung und die niedrige Steifigkeit des Materials gehen beim Abkühlen im Zuge dieses Übergangs, der typischerweise in einem Temperaturintervall von 10 bis 20 K liegt, verloren. Die Korrelation des Temperaturbereichs, in dem der Gummi-Glas-Übergang stattfindet, mit dem Versagen einer Dichtung ist nicht trivial und entscheidend durch die weiteren Einsatzbedingungen wie die Verpressung und auftretenden Be- und Entlastungsgeschwindigkeiten bestimmt [2]. Daher muss die Verwendung eines Elastomermaterials unter Berücksichtigung der Belastungsbedingungen und Dichtheitsanforderungen geprüft werden. Einige Anwender fordern, die minimale Einsatztemperatur oberhalb des Gummi-Glas-Übergangsbereiches anzusetzen [3], was zu einer relativ klar definierbaren Untergrenze führen würde. Dies ist aber nicht für alle Anwendungen zwingend erforderlich und daher in vielen Fällen zu restriktiv. Weiterhin ist eine solche Aussage nur in Hinsicht auf definierte Messbedingungen zur Bestimmung des Gummi-Glas-Übergangsbereiches sinnvoll. Aufgrund der Zeit-Temperatur-Equivalenz, die bei viskoelastischen Materialien beobachtet wird, hängt die Temperaturlage des Gummi-Glas-Übergangsbereiches von den gewählten Messbedingungen ab und ist ohne deren genauer Festlegung nicht eindeutig definiert.

Für die Materialcharakterisierung und zur Untersuchung des Dichtungsverhaltens kamen an verschiedenen Materialklassen Methoden der thermischen Analyse (Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)) und eine modifizierte Methode zur Bestimmung des Druckverformungsrestes mithilfe des Gerätes zur DMA (DVR_{DMA}) sowie in Bauteilversuchen Leckageratenmessungen zum Einsatz [4-7].

Ein Beispiel für die Lage der Glasübergangstemperaturen für verschiedene Werkstoffe ist in Bild 1 dargestellt. Dabei wurden ein Nitrilkautschuk, das in der BAM hergestellt wurde, drei Flurkautschuke, von denen einer in der BAM hergestellt wurde (BAM FKM) und zwei von Dichtungsherstellern bezogen wurden und zwei Ethylen-Propylen-Dien Kautschuke, von Dichtungsherstellern bezogen, untersucht.

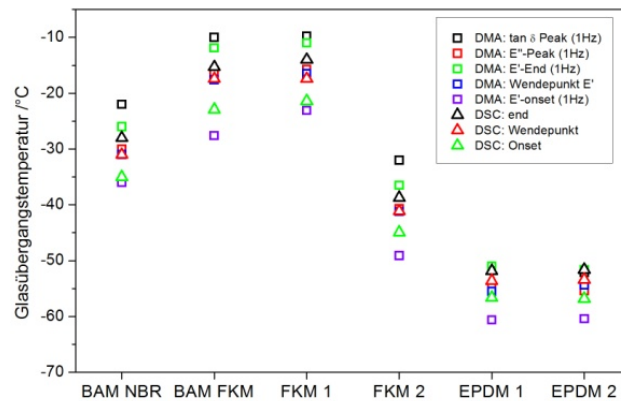


Bild 1: Glasübergangstemperaturen von sechs Materialien, bestimmt mit DSC (10 K/min) bzw. DMA (1 K/min, 1 Hz)[6].

Die Daten zeigen, dass der Gummi-Glas-Übergang ein Prozess ist, der über einen breiten Temperaturbereich stattfindet. Die ermittelten Werte beschreiben dabei, je nach angewandter Definition, nur einen spezifischen Punkt innerhalb dieses Bereiches und sind sehr stark abhängig von den verwendeten Mess- und Auswertebedingungen. Die Variationsbreite des hier gezeigten Bereichs reicht von etwa 10 K bei den EPDM-Werkstoffen bis zu etwa 20 K für einige FKM-Werkstoffe. Die ermittelten Daten der EPDM-Werkstoffe zeigen im jeweiligen Methodenvergleich nahezu identische Einzelwerte.

Wenn zusätzlich verschiedene Belastungsfrequenzen betrachtet werden, verbreitert sich der Übergangsbereich. Diese starke Zeitabhängigkeit des Materialverhaltens kann auch in umfangreichen Untersuchungen des Druckverformungsrestes beobachtet werden[5].

Der Druckverformungsrest nach DIN ISO 815-2 stellt eine oft angewendete Methode zur Bestimmung des Verhaltens von Elastomerdichtungen dar [8]. Eine zylinderförmige Probe mit einer Ausgangshöhe h_0 wird bei Raumtemperatur um einen vorgegebenen Prozentwert (25 %) auf eine Höhe h_1 verpresst. Die verpresste Probe wird auf die Prüftemperatur temperiert und bei dieser Temperatur gelagert. Nach Ablauf der Lagerzeit wird die Probe entastet und die Probenhöhe in abhängigkeit von der Zeit seit der Entlastung $h(t)$ gemessen. Der Druckverformungsrest berechnet sich anhand folgender Formel:

$$DVR = \frac{h_0 - h(t)}{h_0 - h_1} * 100\%$$

Hierbei bedeuten ein Wert von 100%, dass sich die Probe gar nicht zurückverformt und ein Wert von 0%, dass die Ausgangshöhe wieder erreicht wird. Nach Norm werden entweder die Werte

nach einer festen Zeit (typischerweise 30 Minuten) angegeben oder mehrere Werte aufgenommen. Die zweite Herangehensweise ist deutlich vorteilhafter, da hierdurch zusätzliche Informationen zum zeitlichen Verlauf der Materialrückstellung gewonnen werden können.

Die Durchführung dieser Messung erfordert allerdings ein hohes Maß an Zeit und manuellem Eingreifen des Prüfers, was aus unserer Sicht zur Beurteilung des Verhaltens von Elastomeren bei tiefen Temperaturen nicht notwendig ist. Daher wurde eine beschleunigte Methode zur Bestimmung des DVR_{DMA} entwickelt, die auf die Möglichkeiten von DMA-Geräten zurückgreift [7]. Damit wird das Verhalten einer Dichtung nachgebildet, bei der sich die Verpressungsbedingungen durch unfallbedingte Lasteinträge (z.B. Behälterkollisionen) geometrisch ändern. Details zu Durchführung und Auswertung des DVR_{DMA} sind [7] zu entnehmen.

Ein Beispiel für den temperaturabhängigen Druckverformungsrest ist in Bild 2 für ein NBR (28 % ACN) dargestellt.

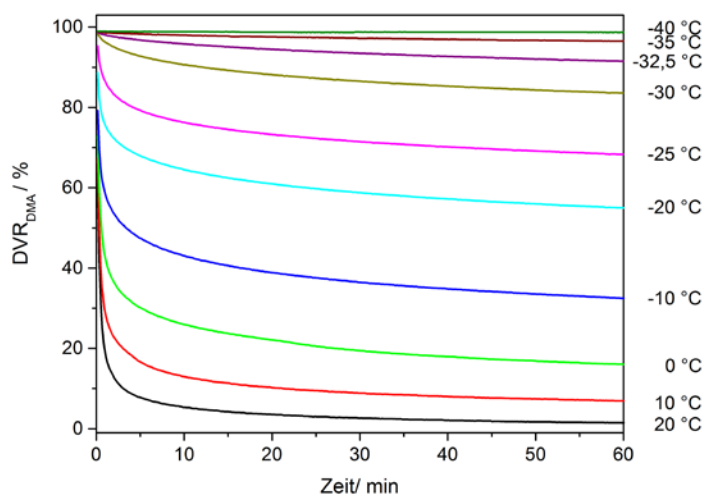


Bild 2: Ergebnisse der DVR_{DMA} -Messung an einem NBR bei verschiedenen Temperaturen.

Es wird ein typisches Materialverhalten beobachtet. Bei kurzen Zeiten und höheren Temperaturen nimmt der DVR_{DMA} sehr schnell ab. Mit sinkender Prüftemperatur wird der Abfall zu Beginn kleiner und letztendlich verschwindet er völlig. Der bei längeren Zeiten zu beobachtende leichte Abfall zeigt über einen breiten Temperaturbereich keine Änderung der Steigung.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Temperaturbereich, in dem sich der Druckverformungsrest 100 % nähert, gut mit den Onset-Temperaturen des Gummi-Glas-Übergangs, bestimmt bei einer Messfrequenz von 1 Hz in der DMA, übereinstimmt. Eine tiefere Analyse der DVR_{DMA} -Daten ermöglicht eine Abschätzung des zu erwartenden Erholungsverhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit [7].

Für die Untersuchung des Bauteilverhaltens wurden Leckgeraten gemessen. Dafür wurden Dichtungen in einem Flanschsystem verpresst und mithilfe einer Vakuumpumpe und Drucksensoren Druckanstiegsmessungen durchgeführt [9]. Dabei wurde in einer Versuchsreihe die Prüftemperatur schrittweise abgesenkt und bei jeder Temperaturstufe die Leckagerate bestimmt bis ein deutlicher Anstieg der Leckagerate festgestellt wurde. In einer zweiten Versuchsreihe wurde von tiefen Temperaturen kommend das System schrittweise erwärmt. Diese Messungen haben gezeigt, dass der starke Anstieg der Leckagerate, den man auch als Kriterium für das Versagen der

Dichtung verwenden kann, in diesem statischen Einsatzfall deutlich unterhalb aller nach verschiedenen Methoden bestimmten Glasübergangstemperatur stattgefunden hat. Während des Erwärms des undichten Flanschsystems erlangt die Dichtung ihre Funktionsfähigkeit in einem für den Glasübergang typischen Temperaturbereich wieder zurück.

Diese Zusammenhänge können anhand der Unterschiede in den Wärmeausdehnungskoeffizienten von Elastomer und Metall und der Eigenschaftsänderungen während des Glasübergangs erklärt werden [2].

3 Methodik zur Untersuchung der Alterung von Elastomerdichtungen

Alterung von Elastomerwerkstoffen ist ein unerwünschter aber unausweichlicher Prozess, der zu Änderungen z.B. von mechanischen und thermischen Eigenschaften, Farbe und/oder chemischer Zusammensetzung führen kann [10]. Die Ursache dieser Materialveränderungen können durch den Werkstoff selbst (z.B. innere Spannungen, verbleibende Vernetzungschemikalien) oder durch äußere Einflüsse (z.B. Oxidation, elektromagnetische Strahlung, Wärme) hervorgerufen werden. Die Veränderungen der Materialeigenschaften können durch rein physikalische oder chemische Prozesse hervorgerufen werden. Physikalische Alterung kann etwa als molekulare Umlagerung, Entmischung oder Kristallwachstum auftreten und ist oft durch ein thermodynamisches Ungleichgewicht hervorgerufen. Chemische Alterung bewirkt eine Veränderung der chemischen Struktur des Werkstoffs. Die chemische Alterung von Polymeren besteht i.d.R. aus zwei Anteilen, der Vernetzung und dem Kettenabbau [11]. Die beiden Prozesse treten zeitgleich auf, wobei allerdings oftmals einer bevorzugt stattfindet.

Um den Einfluss der Alterung auf die Funktionsfähigkeit von Elastomerdichtungen beschreiben zu können, ist es notwendig relevante Eigenschaften zu prüfen, wobei für Langzeitanwendungen eine beschleunigte Betrachtung notwendig ist. Die beschleunigte Alterung wird beispielsweise in Normen beschrieben (ISO 188 [12]), wobei allerdings zur Ableitung von Prognosen ein Alterungsverhalten (z.B. gemäß Arrhenius) unterstellt wird, ohne dessen Gültigkeit zu prüfen. Zusätzlich werden bei diesen Normverfahren Standardproben und nicht Bauteile untersucht. Etwaige Einflüsse aus dem Einbauzustand wie etwa mechanische Spannungen können daher nicht berücksichtigt werden.

In der Literatur weisen einige Quellen, z.B. [13, 14], darauf hin, dass die Alterung von Polymeren nur sehr begrenzt den Voraussagen nach Arrhenius folgt, da die von Arrhenius formulierten Gesetzmäßigkeiten nur für thermisch aktivierte Einzelprozesse gelten. Diese Voraussetzungen sind bei der Untersuchung von komplexen Polymerwerkstoffen über einen breiten Temperaturbereich jedoch zumeist nicht gegeben.

Weiterhin ist die Auswahl sensitiver Werkstoffeigenschaften entscheidend für die erzeugten Aussagen. So sind möglicherweise einige Eigenschaften stark durch die Alterung beeinflusst, die jedoch für die Dichtfunktion des Bauteils gar nicht relevant sein müssen. Daher sollen verschiedene Eigenschaften an gealterten Elastomerproben untersucht und mit dem Bauteilverhalten korreliert werden. Dazu werden Dichtungen aus drei Werkstoffen in verschiedenen Belastungszuständen thermisch gealtert und die Eigenschaftsänderungen untersucht.

In Bild 3 sind die Vorrichtungen zur Probenaufnahme für die thermischen Alterungsexperimente dargestellt.

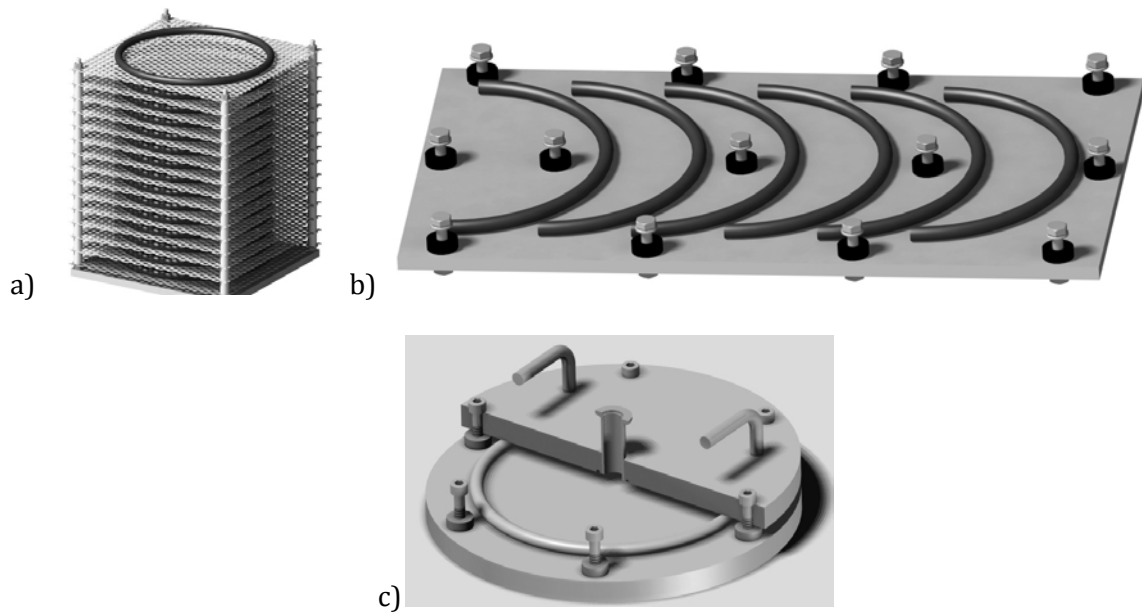


Bild 3: Probenaufnahmen für thermische Alterung:

- a. Regal für ganze Dichtringe (unverpresst)
- b. Verpressplatte für Ringabschnitte (verpresst)
- c. Flanschsystem für Leckageratenmessungen (Bauteilversuch)

Es können Dichtungen im verpressten und im unverpressten Zustand gealtert werden und die Ergebnisse mit dem Bauteilverhalten von in Flanschen verpressten und parallel gealterten Dichtungen verglichen werden.

Die Proben werden bei vier Temperaturen zwischen 75 °C und 150 °C für Zeiten zwischen wenigen Stunden und bis zu 5 Jahren gealtert und anschließend untersucht.

Als Untersuchungsmethoden sind Kombinationen aus klassischen Methoden wie .z.B. Härte, Reißdehnung und Festigkeit mit thermischen Analysemethoden wie z.B. Dynamisch Mechanische Analyse und spektroskopischen Methoden und Leckageratenbestimmungen vorgesehen.

4 Zusammenfassung

Dichtungen müssen je nach Anwendung bei verschiedenen Temperaturen und über lange Zeiten funktionieren. Bei vielen Anwendungen ist ein periodischer Austausch möglich, bei anderen Anwendungen nicht. In beiden Fällen ist die Kenntnis des Alterungsverhaltens notwendig, um entweder geeignete Wechselintervalle zu bestimmen oder das Ende der Lebensdauer zu ermitteln. Um Langzeitaussagen für Elastomerdichtungen zur Verwendung in Behältern für radioaktive Stoffe für Einsatzzeiträume von mehreren Dekaden und Temperaturen von -40°C bis mehr als 100°C abzuleiten, sind entsprechende Untersuchungsprogramme gestartet und -methoden entwickelt worden.

Literaturverzeichnis

- [1] Streit, G., Achenbach, M., Kanters, A.: Sealability of O-rings at low-temperatures 1. sealability without media influence at low-temperatures. Kautsch. Gummi Kunstst. 44 (1991) 866-870
- [2] Jaunich, M.: Tieftemperaturverhalten von Elastomeren im Dichtungseinsatz, Dissertation, TU Berlin, 2012.

- [3] Randler, R.: Tieftemperatureigenschaften von Elastomerwerkstoffen, in: Berger/Kiefer (Ed.) Dichtungstechnik Jahrbuch 2013, ISGATEC GmbH, Mannheim (2013), pp. 130-146.
- [4] Jaunich, M., Stark, W., Wolff, D.: Low temperature properties of rubber seals, in: 9th Fall rubber colloquium, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V., Hannover, Germany (2010) pp. 175-178.
- [5] Jaunich, M., Stark, W., Wolff, D.: Low Temperature Properties of Rubber Seals, KGK-Kautsch. Gummi Kunstst. 64 (2011) 52-55.
- [6] Jaunich, M., Probst, U., Schulz, S., Wolff, D., Stark, W.: Elastomere - Untersuchung des Tieftemperaturverhaltens im Dichtungseinsatz, in: Dichtungstechnik Jahrbuch 2014, ISGATEC GmbH (2013) pp. 82-91.
- [7] Jaunich, M., Stark, W., Wolff, D.: A new method to evaluate the low temperature function of rubber sealing materials, Polym. Test. 29 (2010) 815-823.
- [8] DIN ISO 815-2 (2010): Rubber vulcanized or thermoplastic-Determination of compression set - Part 2: At low temperatures.
- [9] Jaunich, M., Wolff, D., Stark, W.: Low Temperature Properties of Rubber Seals - Results of Component Tests, KGK-Kautsch. Gummi Kunstst. 66 (2013) 26-30.
- [10] DIN 50035-9 (2012), Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien – Polymere Werkstoffe
- [11] Ehrenstein, G.W., Pongratz, S.: Beständigkeit von Kunststoffen Band 1, Carl Hanser Verlag, München (2007)
- [12] ISO 188 (2011): Rubber, vulcanized or thermoplastic- Accelerated ageing and heat resistance tests.
- [13] Celina, M., Gillen, K.T., Assink, R.A.: Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes, Polym. Degrad. Stabil. 90 (2005) 395-404
- [14] Marlier, R., Andre, R., Malesys, P., Issard, H.: Seal life of EPDM O-rings at high temperature determined by unique method, Packaging, Transport, Storage & Security of Radioactive Materials. 17 (2006) 57-62.

Developing MREs for strength and fatigue resistance

J. McIntyre¹, S. Jerrams²;

¹ Deutsches Institut für Kautschuktechnologie, Hannover (Germany), ²
Dublin Institute of Technology, Dublin (Ireland)

Abstract

The stiffness of magnetorheological elastomer (MRE) samples can be controlled by applying an external magnetic field to them and varying the resulting magnetic flux density. Despite much interest in these elastomer composites and numerous suggested applications, to date, unlike their MR fluid analogues, they have not been widely adopted by industry. Suggested reasons for them not finding commercial applications are that the MRE materials that have attracted the most attention are not strong enough for real world applications and will be useful only in very limited situations. Moreover, their anticipated fatigue lives are too short. This text addresses these problems and takes an initial step towards producing MRE materials that are both robust and resilient. Knowledge regarding the improvement of the magnetorheological effect gained from research on natural rubber-based MREs was applied to a synthetic rubber blend to produce MREs which exhibited good tensile and fatigue properties.

1 Introduction

The future of material technology is likely to lie not in the passive conventional materials that have been used in the past but in smart materials that adapt to changes in their environments and can be tuned to suit specific operating conditions. This is particularly relevant in the case of elastomeric components used in damping or absorbing vibrations. Structures and sensitive equipment that must be protected from vibrations or background noise in their working environment might benefit from Magnetorheological elastomers (MREs); elastomers whose stiffness can be tuned to suit the conditions they encounter in service.

MREs respond to increases in magnetic flux density, resulting from the application of an external magnetic field, by stiffening and in some cases, where the matrix material has a low modulus, undergoing a dimensional change [1; 2]. Although many promising applications for MREs have been proposed and patented, manufacturers have been reluctant to utilise them in products to date. Some researchers have queried whether the change in stiffness when a magnetic field is applied; the magnetorheological (MR) effect or switching effect is sufficient to justify the complexity and cost of production. Much of the published literature describes MRE materials of low zero-field modulus and thus low stiffness, which exhibit very significant switching effects (several hundred per cent). While such materials might be useful in applications where loading is minimal, potential applications are limited. A key goal in this research was to produce stiffer stronger materials which would have wider potential but would still exhibit a reasonable switching effect. Other observations include poor tensile and tear strength [3] and short fatigue life [4].

MREs consist of an elastomer matrix filled with magnetic particles or powder. On application of a magnetic field to the composite MRE material, magnetic interactions between the particles cause them to pull together and to try to align along the magnetic field lines. This leads to an increase in modulus of the material (switching effect). The magnitude of the effect depends on the magnetic flux density of the field: as the flux density increases the modulus also increases. If the magnetic filler is magnetically soft, i.e. exhibits little or no remanence, the increase in modulus is reversible. Ferromagnetic powders are often used as fillers in MR materials, with carbonyl iron powder (CIP) being the most widely preferred MRE filler. This presents yet another problem: large quantities of iron particles in a natural rubber matrix can lead to accelerated aging [5]. Research has found that the switching effect can be significantly enhanced if the dispersion of the particles throughout the rubber matrix is anisotropic [6]. This can be achieved by the application of a magnetic field during the curing process [3, 7].

This research applies the lessons learned in earlier investigations with natural rubber (NR)-based MREs. NR was chosen as a matrix material because it exhibits strength even without reinforcement, a benefit generally attributed to its ability to strain crystallise. This increase in tensile strength, caused by the high orientation of the crosslinked macro molecules of the network [8], renders vulcanised NR very useful in automotive applications such as engine mounts. Unfortunately NR has very poor aging properties compared to synthetic alternatives.

Synthetic Ethylene-Propylene-Diene (EPDM) is easy to process and is quite resistant to oxidation and aging. It is often used instead of NR in sealing applications in the automotive and construction industries. However it has its own limitations: unfilled EPDM gum has a tensile strength of approximately 4 MPa; much lower than that of NR gum. Unlike NR it does not possess the ability to strain-crystallise when it is deformed. This necessitates reinforcement with substantial amounts of silica or carbon black. EPDM shows inferior resistance to crack initiation and propagation and fatigue by comparison with NR [8].

A material possessing the combined advantages of temperature and aging resistance offered by EPDM along with the tensile and fatigue properties of natural rubber would be very useful to manufacturers and end users. If such a material could be employed as a matrix for MRE composites it would overcome the concerns in respect to the low zero-field modulus observed in most switchable MREs, the short fatigue lives observed by Zhou *et al.* [9] and the threat of accelerated aging that is usually anticipated in composites filled with iron particles.

2 Preparation of Materials

The study began with MREs based on NR because of its good tensile and fatigue properties. A series of sample compounds, each containing 400 phr of micron-sized carbonyl iron powder (CIP) (BASF Grade SM), was prepared. Of these compounds, two contained a low concentration of carbon black (5 phr). In the other mixture, the carbon black content was increased to 30 phr to further reinforce the material. Softener was added to one of each of these two recipes so that a significant difference between each of the compounds was their viscosities. These materials were compared to identify the factors that should be focussed on to maximise the magnetorheological (MR) or switching effect.

In order to obtain MRE materials with improved resistance to aging, the focus shifted to EPDM-based MREs. The knowledge gained in the investigations using the NR materials was employed in designing an initial base compound, EPDM1. Rather than comparing a series of similar recipes with each other, this base recipe, EPDM1 was tested and further refined in two successive iterations in materials EPDM2 and EPDM3. EPDM1 contained a polymer blend of low molecular weight as a matrix filled with 400 phr CIP (22 vol.%). The tensile strength of unfilled EPDM gum is much lower (about 4 MPa) than that of NR and these materials required larger amounts of reinforcing carbon black than the NR MREs.

A polymer of a higher molecular weight was employed in EPDM2 and EPDM3. The amount of CIP in EPDM2 was reduced to 200 phr (15 vol.%) so that the amount of carbon black could be increased to improve tensile strength. This polymer blend was retained in EPDM3 but a lower quantity of a more active carbon black was substituted. This permitted the increase of the CIP content to 350 phr (18 vol.%). The amount of softener was also increased in order to reduce matrix viscosity and aid processing. The compositions of the materials investigated are given in Table 1.

Table 1: Composition of compounds

Sample No.	CIP (Vol.%)	CB (Vol.%)	Softener (Vol.%)	Mooney viscosity (MU)	Zero-field shear storage modulus, G'_0 (MPa)
NR1	28	0.5	-	42.5	3.28
NR2	22	0.5	3.6	27.6	1.10
NR3	25	2.8	3.5	29.0	3.41
EPDM1	22	1.3	2.7	38	1.80
EPDM2	15	4.3	3.1	70	1.40
EPDM3	18	2.9	4.7	70	1.72

3 Experimental methodology

The switching effect of magnetorheological materials is often evaluated by observing the increase in shear storage modulus of a sample material when an external magnetic field is applied. This can be conducted using double lap shear specimens subjected to uniaxial testing or by torsional shear in a rheometer. In this case, the evaluations were carried out using an Anton Paar Physica MCR 501 plate-plate rheometer, which contained a magnetic cell beneath the lower plate. As the specimens, in the form of discs of 20 mm diameter, were subjected to a torsional shear of 0.5 %, a magnetic field was switched on and off at intervals and the magnetic flux density increased each time the field was switched on. The response of each of the materials (the increase in shear storage modulus, G') was observed as the magnetic field was applied and strength successively increased. The increase at the highest magnetic flux density obtained, 1 T, was compared to the zero-field modulus of the specimen in the absence of a field and recorded both as absolute values and as a percentage of the zero-field modulus. All of these rheometric tests were conducted on anisotropic MREs, specimens that had been vulcanised in the presence of a magnetic field of 0.6 T.

The strength and fatigue properties of each material were characterised by tensile and uniaxial cyclic testing. Tensile testing was carried out with a Zwick Universal test machine 1445 in accordance with DIN 53504 using S2 (dog-bone) specimens. Fatigue behaviour was investigated by subjecting dumbbell specimens such as those shown in Figure 1 to cyclic uniaxial deformation (displacement controlled) in an MTS 831.50 high frequency elastomer test system to obtain information that allowed the Wöhler (S_n) curves in Figure 2 to be plotted. The specimens were strained in tension to 60, 80, 120 and 160 % until rupture and the number of cycles to failure recorded. In all cases, these tensile and fatigue tests were conducted on isotropic MRE samples which had been vulcanised in the absence of a magnetic field.

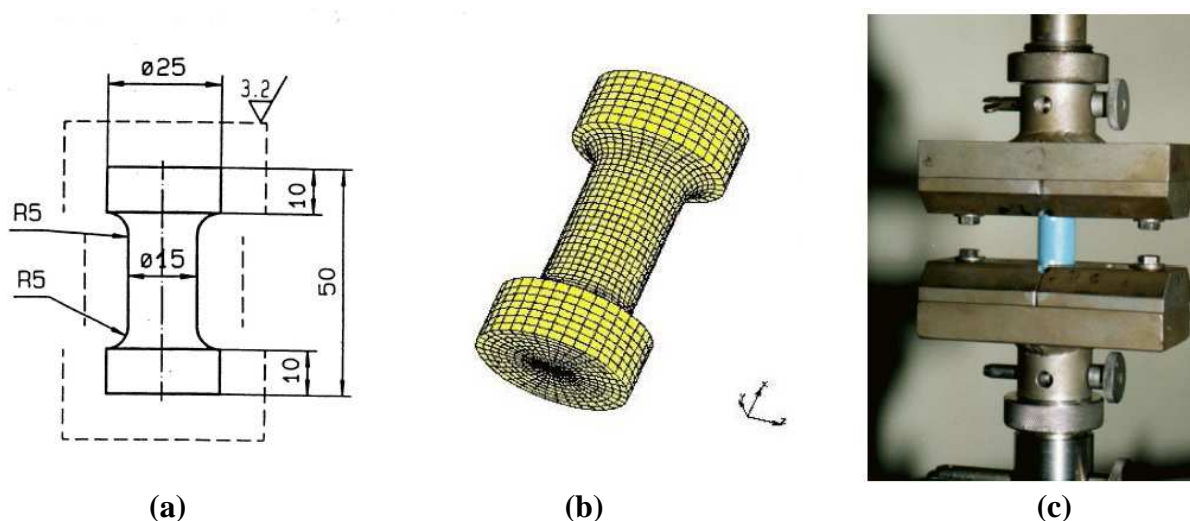


Figure 1: Dimensions of a dumbbell specimen (a), a 3D computer model (b) and a specimen in situ during fatigue testing (c)

4 Results and discussion

The effect of the slight variations in the recipes was evident in the zero-field moduli of the NR-based MREs. A clear correlation between switching effect and Mooney viscosity of the materials can be seen in the rheometric results summarized in Table 2. EPDM2 with its lower Mooney viscosity exhibited a greater increase in the relative switching effect ($\Delta G'/G_0$) than the more viscous compounds. This indicates the benefit of a low viscosity matrix in assisting particle orientation during vulcanisation. The viscosity of the matrix can hinder the alignment of magnetic particles into chains early in the vulcanisation stage, leading to poorer magnetic particle orientation, or a more homogenous dispersion of the CIP and resulting in MRE specimens that tend more to isotropy than anisotropy. While a homogenous dispersion of particles results in a material that shows a switching effect, it has been shown by Boczkowska *et al.* [6] that anisotropic materials exhibit better switching effects [7]. Much published work has sought to use matrix materials of low viscosity containing large quantities of softening oils to reduce rigidity in order to maximise switching effect. Another option to further improve magnetic particle alignment is to add small amounts of retardant to the compound recipes to delay the onset of vulcanisation. This increases the incubation time: the ideal stage for particle alignment to occur [10].

In order to obtain an indication of the tensile strength that might be expected from these materials, tensile testing was conducted on five specimens of the material that exhibited the best switching effect of the series, NR2. The tensile stress was found to be 14.2 MPa for an elongation at break of 530 %.

The EPDM MREs were subjected to the same rheometric testing as the NR materials. The switching effect of EPDM1 was comparable to that of NR1 and NR3 ~ approximately 20 %. The tensile strength however, was disappointingly low at 6 MPa. This was deemed insufficient for the applications referred to in the introduction. All of the EPDM compounds showed similar values for elongation at break but the variations in their recipes led to differences in ultimate tensile strength. The changes led to a doubling of the tensile strength to 12 MPa in EPDM2 and were further improved in EPDM3, which reached almost 16 MPa.

The maximum stresses experienced by the EPDM dumbbells during fatigue testing were plotted against the number of cycles to failure on logarithmic scales to obtain Wöhler curves as shown in Figure 2. Linear trend lines were fitted to the experimental curves. Two extra curves are included for reference: the blue curve on the far right of the graph is that of an NR material from experimental results. The purple curve to the left of the NR reference material is that of an EPDM material from a finite element (FE) model (simulated results).

The remaining three curves are those of EPDM 1 (red), EPDM2 (orange) and EPDM3 (yellow). Generally, they exhibited shorter lifetimes than the other two reference materials. At a maximum stress of 1.28 MPa (log. 0.1 on the y-axis of the graph in Figure 2, indicated by the red line), the EPDM1 dumbbell had a life of merely 100 cycles. EPDM2 had superior fatigue characteristics reaching approximately 3,000 cycles. At a maximum stress of 1.28 MPa the curve for the material EPDM3 surpassed the EPDM model reaching 30,000 cycles and approached that of the reference NR material that is currently being used in engine mounts. Indeed one specimen, denoted by a point located to the right of the linear fit, exhibited a life of 63,000 cycles (log 4.8 on the x-axis). The tensile and fatigue properties reported here are significantly higher than anything that has been reported in the literature to date.

However, this increase in tensile strength and fatigue life of EPDM2 and EPDM3 comes at the cost of a reduction in switching effect to only a few per cent. This was attributed to the higher matrix viscosity of the blend containing the high molecular weight polymer and the higher quantities of carbon black required to reinforce the EPDM materials. The Mooney viscosities of these optimised EPDM compounds were almost twice those of the MREs which exhibited the higher switching effects. This returns the focus of the research to the initial question of how to improve the switching effect.

The answer is offered here ~ by improving the alignment of the magnetic filler particles to enhance the anisotropy of the MREs. In these two EPDM recipes, there is ample scope to reduce the viscosity of the material with the addition of softening oil. Retardant can also be added in small quantities to delay the onset of crosslinking. This will maximise the window of time allowed for magnetic particle orientation to occur before mobility is hindered by increasing viscosity as the elastomer cures.

Table 2: Test results of compounds

Table Sample No.	G'_0 (MPa)	G'_1 (MPa)	$\Delta G'$ (MPa)	$\Delta G'/G'_0$ (%)	Tensile strength (MPa)	Elongation @ break (%)	Fatigue (cycles)
NR1	3.28	3.88	0.60	18.10	-	-	-
NR2	1.10	1.78	0.68	61.82	14.2	530	-
NR3	3.41	4.06	0.65	19.09	-	-	-
EPDM1	1.80	2.20	0.40	22.00	4.9	515	100
EPDM2	1.40	1.47	0.07	5.00	10.2	512	3,000
EPDM3	1.72	1.78	0.06	3.48	14.4	529	30,000

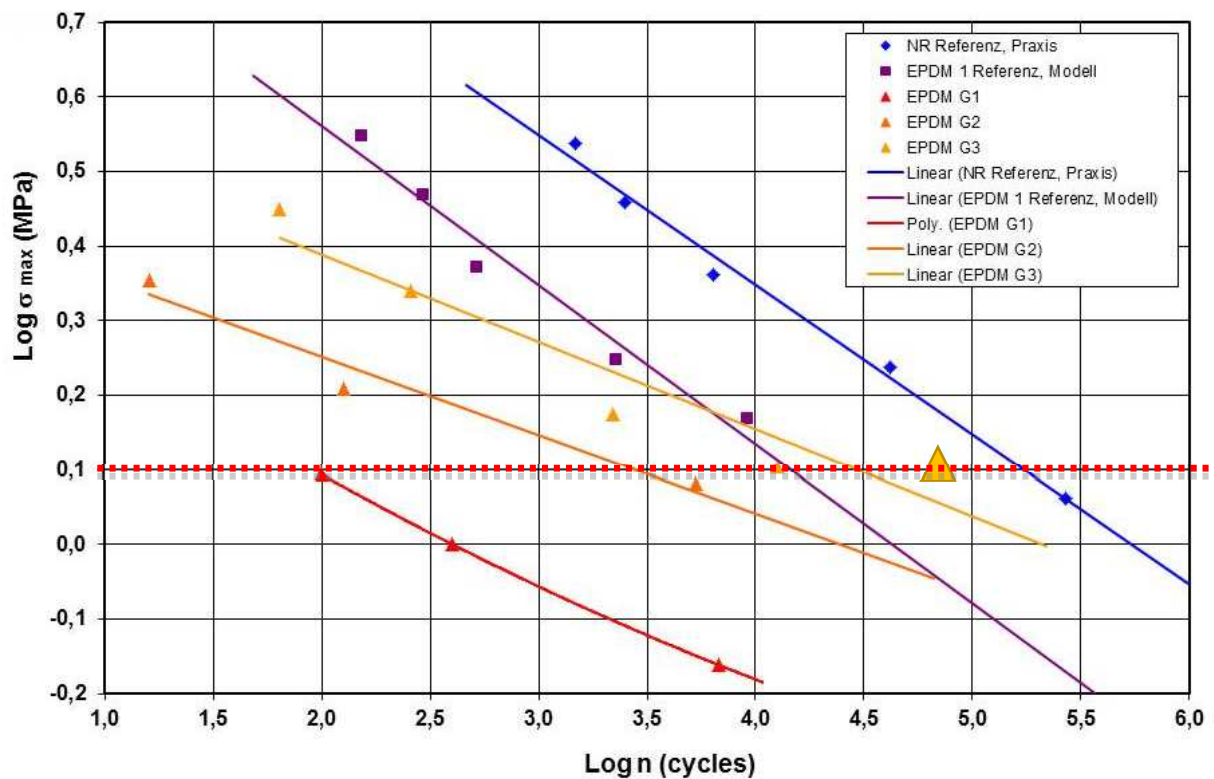


Figure 2: Log. Stress vs. log. cycles to failure for EPDM specimens (linear curve fit)

5 Summary and conclusions

NR-based MREs which exhibited a reasonable switching effect were fabricated and tested. They were strong enough for use in automotive applications but still needed protection against aging. It was a logical progression to the development of EPDM-based MREs. Unlike strain-crystallising NR, EPDM requires reinforcement to render its tensile and fatigue strength suitable for use in most applications. While small amounts of carbon black were sufficient for the NR-based MREs, a trade-off between non-reinforcing CIP and reinforcing carbon black

fillers was necessary to imbue the EPDM-based MREs with reasonably good mechanical properties. Only so much filler can be added to a mixture before mixing becomes difficult. A rubber compound should contain fillers to enhance the properties of the matrix. With a limit on the quantities of fillers that could be added, attention was turned to the matrix material itself and the blend of polymers employed in EPDM2 and EPDM3 were chosen in order to strengthen the EPDM-based MREs via polymer molecular weight and reinforcement. The stronger polymer network resulted in a high viscosity matrix in these compounds which hindered the alignment of magnetic particles early in the vulcanisation stage. This led to poorer magnetic particle orientation, or a more homogenous dispersion of the CIP and consequently rendered MRE specimens that were more isotropic than anisotropic. Subsequently the switching effect of these materials was lower than would be obtained in MREs with a low viscosity (say, 40 MU) matrix. It was not feasible to sacrifice reinforcing carbon black in these compounds. An alternative means of reducing the viscosity of EPDM3 is simply to double the softening oil content. The addition of a small amount of retardant to delay vulcanisation and extend the window for orientation of the magnetic particles into chains would also be beneficial in fabricating an effective magnetorheological compound.

Acknowledgements

The support of the German Federal Ministry for Education and Research (BMBF, Grant no. 16SV3757) is gratefully acknowledged.

Literature

- [1] Stepanov, G., Abramchuk, S., Grishin, D., Nikitin, L., Kramarenko, E., Khokhlov, A: Effect of a homogenous magnetic field on the viscoelastic behaviour of magnetic elastomers. *Polymer*. 48 (2007) 488-495.
- [2] Guan, X., Dong, X., Ou, J.: Magnetostrictive effect of magnetorheological elastomer. *J. Magnetism and Magnetic Materials*: 320 (2007) 158-163.
- [3] Chen, L., Gong, X., Jiang, W., Yao, J., Deng, H. and Li, W.: Investigation on magnetorheological Elastomers based on Natural Rubber. *J: Mat: Scie*: 42. (2007) 5483-5489.
- [4] Zhang, W., Gong, X., Sun, T., Fan, Y. and Jiang, W.: Effect of cyclic deformation on magnetorheological elastomers. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 23 (2010) 226-230.
- [5] Lokander, M., T. Reitberger, and B. Stenberg, Oxidation of natural rubber-based magnetorheological elastomers. *Polymer Degradation and Stability*. 86 (2004) 467-471.
- [6] Boczkowska, A., Awietjan, S.F., Wejrzanowski, T., Kurzydowski, K.J.: Image analysis of the microstructure of a magnetorheological elastomers. *J. Mat. Scie*. 44 (2009) 3135-3140.
- [7] McIntyre, J., Jerrams, S., Steinke, E., Maslak, A., Wagner, P., Möwes, M., Alshuth, T. and Schuster, R.: Optimisation and characterisation of magnetorheological elastomer. *Constitutive models for Rubber VII – Jerrams,s. & Murphy, N. (eds), CRC Press/Balkema Press, Dublin (2011) 313-317.*
- [8] Abraham, F.: The influence of minimum stress on the fatigue life of non strain-crystallising elastomers. Dissertation, Coventry University, Coventry, 2002.

- [9] Zhou, Y, Jerrams, S., Chen, L.: The effect of microstructure on the dynamic equi-biaxial fatigue behaviour of magnetorheological elastomers. *Constitutive models for Rubber VIII* - Gil-Negrete & Alonso (eds), Taylor & Francis Group, London, (2013) 683-688.
- [10] McIntyre, J. & Alshuth, T.: Crack propagation in magnetorheological elastomers (MREs). *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 66 (2013) 29-35.

Struktur-Eigenschafts-Korrelationen von SSBR/BR-Blends

K. Reincke¹, W. Grellmann^{1,2}, S. Ilisch¹⁻³, S. Thiele³, U. Ferner⁴

¹ Polymer Service GmbH Merseburg, ² Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, ³ Styron Deutschland GmbH, Schkopau, ⁴ Trovotech GmbH, Bitterfeld-Wolfen

1 Einleitung

Es ist bekannt, dass die Zusammensetzung der Kautschukmischung und auch deren Verarbeitung einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften von Kautschukvulkanisaten (Elastomerwerkstoffen) haben. Prinzipiell werden aktive Füll- bzw. Verstärkungstoffe zugegeben, um das mechanische Eigenschaftsniveau zu verbessern, woraus eine Erhöhung beispielsweise der Zugfestigkeit σ_M , des Speichermoduls E' , der Shore-Härte oder der Abriebfestigkeit resultiert. Für die Optimierung eines Elastomerwerkstoffes ist es deshalb unumgänglich, die Zusammensetzung der Mischung so zu variieren, dass die Eigenschaften in der gewünschten Richtung verändert werden. So können beispielsweise durch die Wahl des Polymers und des Vernetzungsmittels sowie durch den Füllstofftyp grundlegende Eigenschaften festgelegt werden. Das „Feintuning“ umfasst die Festlegung des Weichmacheranteils, der Menge der Verarbeitungshilfsmittel, des Füllstoffanteils, des Vernetzungsmittelgehaltes usw. Die Herausforderung besteht darin, dass sich Mischungskomponenten gegenseitig beeinflussen können und somit die resultierenden Eigenschaften beeinflusst werden. Eine Optimierung der Eigenschaften umfasst also meist sehr umfangreiche Modifikationen der Mischungszusammensetzung oder beispielsweise die Anwendung der statistischen Versuchsplanung.

Die diesem Beitrag zugrunde liegenden Arbeiten erfolgten im Rahmen eines Projektes, welches die Entwicklung von neuen Füllstoff-Kautschuk-Kompositen zur Verbesserung der Energieeffizienz von Reifen zum Ziel hatte. Die Arbeiten umfassten die Compoundierung, die Beurteilung des Vulkanisationsverhaltens und die nachfolgende Bestimmung mechanischer und bruchmechanischer Eigenschaften einer großen Anzahl von Elastomerwerkstoffen. Dabei wurden im Wesentlichen der Typ des Polymers sowie der Typ und der Anteil des eingesetzten Füllstoffes variiert, um ein möglichst hohes und ausgeglichenes Eigenschaftsniveau zu erreichen. Neben der Untersuchung des Vulkanisationsverhaltens und verarbeitungsrelevanter Eigenschaften war ein wesentlicher Aspekt der Arbeiten die Charakterisierung der mechanischen und bruchmechanischen Eigenschaften. Für ausgewählte Werkstoffe erfolgte darüber hinaus zusätzlich eine Untersuchung zur Alterungsbeständigkeit unter thermisch-oxidativer Beanspruchung.

2 Experimentelles

Das Ziel der Arbeiten war die Herstellung einer Laufflächenmischung mit optimierten Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich des Rollwiderstandes im Sinne der Verbesserung der Energieeffizienz von Reifen. Ausgangspunkt der Untersuchungen war somit eine typische Laufflächenmischung für einen PKW-Reifen auf der Basis von Lösungs-SBR (SSBR) mit Silika als Füllstoff. Ausgehend von dieser Mischung wurden Veränderungen bezüglich des Polymers,

des Füllstoffanteils und Füllstofftyps, des Zinkoxidanteils, und des Silantyps und -anteils vorgenommen. Es wurden insgesamt 82 Elastomere auf Homopolymerbasis (Single) und 124 Elastomere auf Basis eines Polymerblends (Blends) hergestellt und untersucht.

Es wurden neben Neuentwicklungen unterschiedliche Standard-Lösungs-SBR-Kautschuke der Fa. Styron Deutschland GmbH eingesetzt, unter anderem Sprintan™ SLR-4602 – Schkopau und Sprintan™ SLR-4630 – Schkopau. Als Blendkomponente in den SSBR-Polybutadien (BR)-Blends diente Buna™ Cis 132 – Schkopau.

Die von der Fa. Trovotech GmbH entwickelten Füllstoffe Trovo® Powder BK 1 und BK3 bzw. modifizierte Varianten dieser Füllstoffe wurden in unterschiedlichen Mengenanteilen als Teilersatz des Silikafüllstoffs oder als zusätzliche Füllstoffkomponente in die Mischungen eingebracht. Dabei wurden Modifikationen der Füllstoffe teilweise unter Berücksichtigung der vorhergehenden Untersuchungsergebnisse der Werkstoffe vorgenommen.

Die Compoundierung erfolgte nach einem Mischregime mit zwei Mischstufen in dem Laborknetter Brabender Plasticorder PL 2000 N50. Die Homogenisierung erfolgte auf einer Zweiflachen-Laborwalze. Da der verwendete Laborknetter eine Knetkammer mit einem Volumen von nur 75 cm³ hat, wurden für jeden Werkstoff drei Mischungsansätze erzeugt, um ausreichend Probenmaterial für die geplanten Untersuchungen zu erhalten. Die drei Mischungsansätze wurden nachträglich auf der Laborwalze miteinander vermischt und homogenisiert. Aus der fertigen Kautschukmischung wurden nachfolgend Platten für die Herstellung der Prüfkörper vulkanisiert.

Während der Compoundierung im Laborknetter wurde für jede Mischung die Drehmoment-Zeit- und die Temperatur-Zeit-Kurve aufgezeichnet. Dies dient der Überwachung des Mischprozesses und erlaubt darüber hinaus die Berechnung des Energieeintrages während des Mischprozesses, der für großtechnische Mischungsherstellung hochrelevant ist. Neben der Mischcharakteristik spielt für die Verarbeitung auch das Vulkansiationsverhalten eine große Rolle. Zu frühe Anvulkanisation ist in der Praxis ebenso unerwünscht wie eine zu lange andauernde oder nicht vollständig erfolgte Vernetzungsreaktion. Dies alles kann auf der Basis von Vulkanisationsisothermen (Vulkameterkurven) beurteilt werden, die mit dem rotorlosen Schubvulkameter Elastograph der Fa. Göttfert und dem Vulkameter SIS-V50 der Fa. Scarabaeus aufgenommen wurden. Die Untersuchungsparameter waren $T = 160\text{ °C}$ und Drehwinkel $0,5^\circ$. Neben der sogenannte Scorchzeit t_{s2} , mit der die Anvulkanisation, also der Beginn der Vernetzungsreaktion beschrieben wird, wurden die Zeit t_{90} und die Drehmomentdifferenz ΔM ermittelt. t_{90} ist die Zeit, bei der 90 % der Vernetzungsreaktion abgelaufen ist und das Vulkanisat somit als vernetzt gilt. Die Drehmomentdifferenz ΔM aus dem maximalen und dem minimalen Drehmoment $M_{\max} - M_{\min}$ wird in der industriellen Praxis als Maß für die Vernetzungsdichte herangezogen.

Die mechanische Grundcharakterisierung umfasste neben dem Zugversuch nach DIN 53504 [1], die Shore-A-Härteprüfung nach DIN 53505 [2] und den Weiterreißversuch nach DIN ISO 34-1 [3]. Darüber hinaus wurden für mehr als 50% der hergestellten Werkstoffe die Abriebeigenschaften nach DIN ISO 4649 [4] bewertet.

Die Zugversuche erfolgten mit der Universalprüfmaschine Zwick Z020. Für die Prüfung wurden pro Werkstoff fünf Prüfkörper vom Typ S2 hergestellt und untersucht. Aus den aufgezeichneten Spannungs-Dehnungs-Diagrammen wurden die Zugfestigkeit σ_{\max} (in dem Fall gleich der Reißfestigkeit σ_R), die Reißdehnung ϵ_R sowie die verschiedenen Spannungswerte σ_{100} , σ_{200} , σ_{300}

und σ_{400} ermittelt. Das Ziel von quasistatischen Weiterreißversuchen besteht in der Bestimmung des Weiterreißwiderstandes T_s . Diese Größe ist als eine technologische Kenngröße zu werten, die das Verhalten eines Elastomerwerkstoffes bei Vorhandensein von Schnittverletzungen charakterisieren soll. Für die Versuche wurden 2 mm dicke Trouserprüfkörper (Streifenproben) verwendet. Aus den aufgezeichneten Diagrammen wurde die Maximalkraft (bzw. der Median der Kraft) bestimmt, die bezogen auf die Prüfkörperdicke den Weiterreißwiderstand T_s darstellt.

Die Abriebeigenschaften wurden mit der als „DIN-Abrieb“ bekannten Methode bewertet. Es handelt sich hierbei um eine Methode, die ein Ranking der Werkstoffe erlaubt, jedoch ist keine Einschätzung des realen Reifenabriebs möglich. Für die Untersuchungen wurde ein Walzen-Abriebprüfgerät der Fa. Zwick verwendet. Die Prüfkörper mit einem Durchmesser von 10 mm wurden aus 6 mm dicken Platten entnommen, pro Werkstoff wurden drei Einzelmessungen durchgeführt. Die Messungen umfassten die Bestimmung des Masseverlustes nach einem Reibweg von 40 m auf einem definierten Untergrund. Zur Berechnung des Abriebs als Volumengröße (Einheit mm^3) wurde zusätzlich die Dichte im Auftriebsverfahren bestimmt.

Für ausgewählte Werkstoffe erfolgte die Durchführung des instrumentierten Kerbschlagzugversuches unter Verwendung von Double-Edge-Notched-Tension (DENT)-Prüfkörpern [5, 6]. Dieser Prüfmethode wird mit dem Ziel der Bestimmung bruchmechanischer Kennwerte von Kunststoffen nach der akkreditierten MPK-Prozedur „Prüfung von Kunststoffen – Instrumentierter Kerbschlagzugversuch“ [7] angewendet. Während der Beanspruchung des Prüfkörpers wird das Kraft-Zeit-Signal ($F-t$ -Signal) registriert, welches mittels Software durch doppelte Integration in ein Kraft-Verformungs-Diagramm ($F-l$ -Diagramm) überführt wird. Dadurch ist es möglich, unterschiedliche Energieanteile an der Gesamtverformung zu definieren und zu bewerten. Die Auswertung erfolgt entsprechend [7] mit dem Ziel der Bestimmung von Risszähigkeitskennwerten J_d . Die Messgrößen maximale Kraft F_{\max} und Verformung bei der Maximalkraft l_{\max} liefern im Rahmen eines Werkstoffvergleiches oder im Rahmen einer Werkstoffoptimierung zusätzlich wichtige Informationen zur Interpretation der ermittelten Risszähigkeitskennwerte bzw. zur Bewertung des Deformations- und Bruchverhaltens.

3 Ergebnisse

3.1 Einfluss der Zusammensetzung auf die verarbeitungsrelevanten Eigenschaften

Im Bild 1 ist beispielhaft die während des Mischprozesses eingebrachte Arbeit W für die Herstellung einer homogenen Kautschukmischung auf der Basis des Polymerblends 4602/BR (80/20) dargestellt. Aus der Grafik geht hervor, dass die Abnahme des Silikagehalts, sowohl durch die Reduzierung des Silikaanteils als auch durch die partielle Substitution des Silikafüllstoffes durch BK3 bei konstantem Gesamtfüllstoffgehalt zu einer Verminderung der Mischarbeit führt. Das wird auf die sich verringernden Wechselwirkungen insbesondere zwischen dem Polymer und dem Füllstoff bei abnehmendem Silikagehalt bzw. die deutlich niedrigere spezifische Oberfläche von BK 3 im Vergleich zu Silika zurückgeführt. Die Unterschiede zwischen den Kompositen mit reduziertem Silikaanteil und partiell substituiertem Silikaanteil sind nicht

signifikant. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass zwischen unmodifiziertem Trovo® Powder BK3 und der Matrix keine bzw. nur geringe Wechselwirkungen stattfinden. Die Abnahme der Arbeit ist auf die Reduzierung des Silikagehalts zurückzuführen.

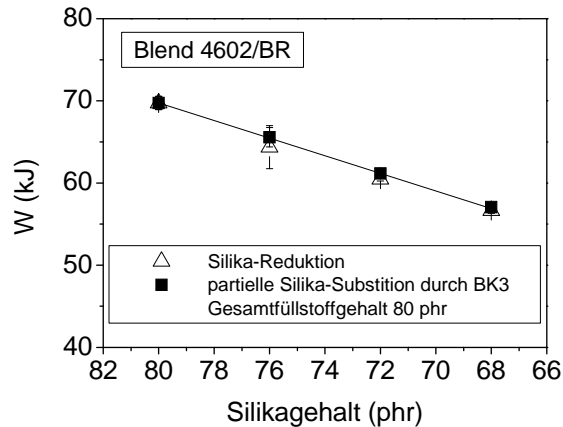


Bild 1: Mischarbeit während der ersten Mischstufe in Abhängigkeit vom Silikagehalt für Mischungen auf der Basis des Blends mit 4602/BR mit partiell durch BK3 substituierten Silikaanteil und reduziertem Silikaanteil

Die Untersuchung der Mischungen mit modifiziertem Trovo® Powder, bei dem die Oberfläche mit Zink dotiert wurde, zeigte, dass mit zunehmender Zinkdotierung die während des Mischprozess geleistete Arbeit ansteigt. Das deutet auf einen Anstieg der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkungen hin.

Generell wurde festgestellt, dass die Substitution von Silika durch Trovo® Powder eine Verringerung des für eine homogene Kautschukmischung notwendigen Energieeintrages zur Folge hatte. Dies ist grundsätzlich als positiv einzuschätzen, da hierdurch die Energiekosten gesenkt werden können, was sich positiv auf die ökonomische Gesamtbilanz einer derartigen Mischung auswirkt. Inwieweit die sich verringernden Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen zu einer Beeinträchtigung anwendungsrelevanter Eigenschaften führen, muss im Detail für die jeweilige Mischung betrachtet werden.

Die Reduktion des Füllstoffanteils und die Substitution von Silika durch Trovo® Powder BK3 hat nicht nur einen Einfluss auf das Mischverhalten, sondern auch auf das Vulkanisationsverhalten. Im folgenden Bild 2a sind die Vulkanisationsisothermen der Referenzmischung sowie der Mischungen auf der Basis von 4602 (Single) dargestellt, bei denen der Silikafüllstoff durch BK3 substituiert wurde. Die Abnahme des Anfangsdrehmoments M_L ist auf den reduzierten Silikaanteil zurückzuführen, was, wie bereits diskutiert wurde, mit geringer ausgeprägten Füllstoff-Füllstoff- und Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen verbunden ist. Der Füllstoff BK3 trägt nur durch hydrodynamische Verstärkung zum Drehmoment/Viskosität bei. Mit Ausnahme des Werkstoffes mit 50 phr BK3 ist der Einfluss des BK3 auf die Form der Vulkanisationsisotherme vernachlässigbar. Die Drehmomentdifferenz zeigt eine Abhängigkeit vom BK3- bzw. vom Silikaanteil (siehe Bild 2 b).

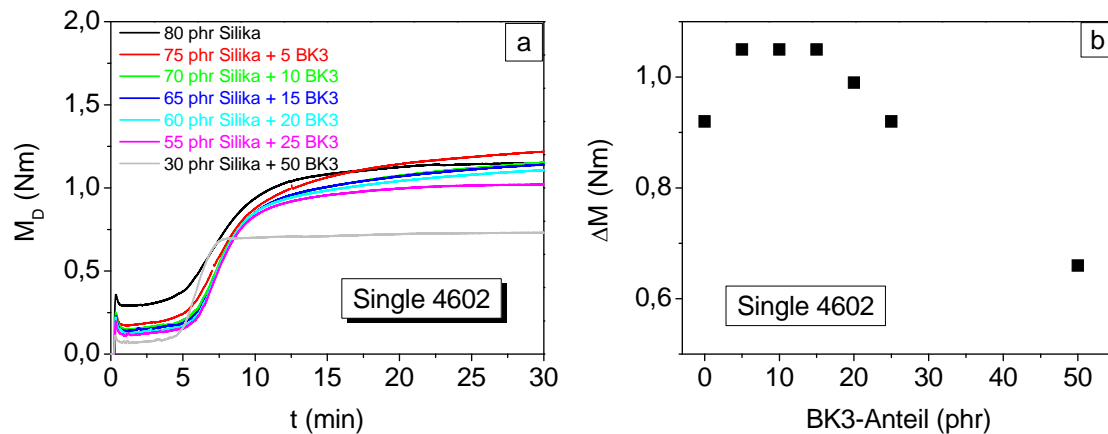


Bild 2: Vulkanisationsisothermen von Mischungen auf der Basis von 4602 (Single) mit unterschiedlichen Anteilen BK3 (a) und die Drehmomentdifferenz (b) zur Illustration des Einflusses der Silikasubstitution

Durch den Ersatz von Silika durch geringe Anteile BK3 bis 15 phr kommt es zu einem Anstieg der Drehmomentdifferenz ΔM , was auf eine leichte Zunahme der Vernetzungsdichte zurückgeführt werden kann. Wird mehr Silika substituiert, verringert sich ΔM , insbesondere bei 50 phr BK3. D. h., ohne negative Auswirkungen auf das Vulkanisationsverhalten und die Vernetzungsdichte können höchstens 25 phr BK3 eingesetzt werden.

Neben dem Einfluss des Silikaanteils wurde u.a. auch der Einfluss der Silanmenge auf die Vulkanisationseigenschaften untersucht. Silan ist in Kautschukmischungen mit Silika als Koppungsmittel enthalten. Gefällte Kieselsäure (Silika) neigt zu starker Agglomeration der Füllstoffteilchen und kann ohne Silanisierung keine chemische Bindung mit dem Polymer eingehen. Im folgenden Bild 3 sind die Vulkanisationsisothermen der Referenzmischung mit unterschiedlichem Gehalt an Silan NXT dargestellt. Es ist ersichtlich, dass eine zu niedrige Dosierung von NXT offensichtlich zur Flokkulation führt und damit zu einem überproportionalen Anstieg des Drehmomentes im nicht vernetzten Kautschuk vor Beginn der eigentlichen Vulkanisationsreaktion. Das kann sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirken. Es kann geschlussfolgert werden, dass ein Mindestgehalt an Silan in der Mischung enthalten sein muss, damit die Vernetzungsreaktion wie gewünscht ablaufen kann.

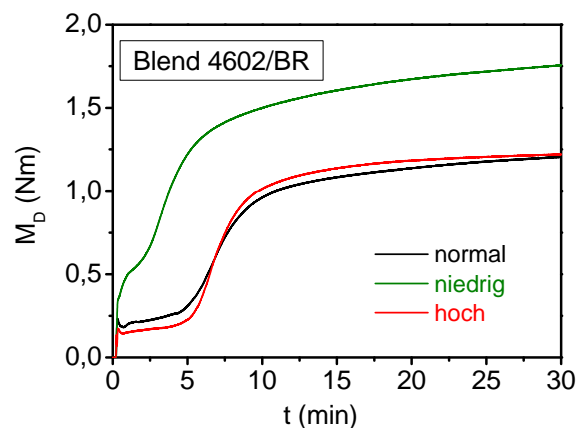


Bild 3: Einfluss des Silangehaltes auf das Vernetzungsverhalten der Referenzmischung auf der Basis des Blends mit 4602

3.2 Einfluss der Mischungszusammensetzung auf die physikalischen Eigenschaften

3.2.1 Einfluss des Silantyps und des Silananteils auf die mechanischen und bruchmechanischen Eigenschaften

In Mischungen mit gefällter Kieselsäure muss der Anteil des Silans, welches als Koppler zwischen Polymer und dem Füllstoff fungiert, in einem optimalen Bereich sein. Um einschätzen zu können, ob der für die Referenzmischung gewählte Anteil an Silan passend ist, wurde dieser nach oben und unten variiert. Im folgenden Bild 4 sind ausgewählte mechanische Eigenschaften der entsprechenden Vulkanisate dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der Silananteil einen Einfluss auf die Eigenschaften hat. Wird zu wenig Silan (NXT_LOW) zugegeben, bleibt die Festigkeit zwar erhalten, aber es kommt zu einer Abnahme der Reißdehnung ϵ_R auf einen Wert unter 400 %, was für die angestrebte Reifenanwendung zu wenig ist. Dieser Kennwert sollte bei mindestens 400 % liegen. Die Erhöhung des Silananteils (NXT_HIGH) hat einen eher positiven Effekt, was aus der Höhe des Weiterreißwiderstandes geschlossen werden kann. Für die weiteren Untersuchungen im Rahmen des Projektes wurde aufgrund der Ergebnisse der als „normal“ bezeichnete Silangehalt beibehalten.

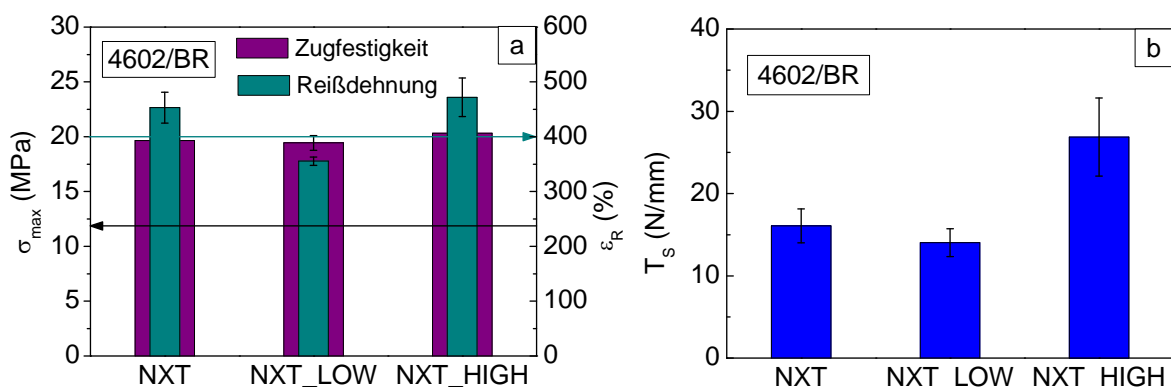


Bild 4: Einfluss des Silangehaltes auf die Zugfestigkeit σ_{max} und die Reißdehnung ϵ_R (a) sowie den Weiterreißwiderstand T_s (b) des Blends auf der Basis von 4602/BR

In der folgenden Tabelle 1 sind ausgewählte Ergebnisse dargestellt, die zeigen, wie sich die Modifizierung des Trovo® Powders mit den von Merseburger Spezialchemikalien entwickelten Silanen auf die Eigenschaften auswirkt. Für beide untersuchte modifizierte BK3-Typen konnte festgestellt werden, dass die Eigenschaften größtenteils auf dem gleichen Level blieben oder sogar, wie für den Weiterreißwiderstand, verbessert wurden. Es kann also geschlossen werden, dass eine Modifizierung des Füllstoffes mit speziell entwickeltem Silan ein Entwicklungspotential hat.

Tabelle 1: Ausgewählte mechanische und bruchmechanische Kennwerte der zwei Blendwerkstoffe B 178 und B 329 mit modifiziertem Trovo® Powder im Vergleich zur Referenz (B178: 4602/BR + 80 phr Silika + 5 BK3 mit 12 % Silan A und B329: 4602/BR + 80 phr Silika + 5 BK3 mit bifunktionellem Silan)

Kenngröße	Referenz	B178	B329
σ_{300} (MPa)	10,7 $\pm 0,88$	10,5 $\pm 0,5$	11,6 $\pm 0,2$
σ_{\max} (MPa)	19,2 $\pm 0,29$	17,8 $\pm 2,3$	20,7 $\pm 1,7$
ϵ_R (%)	447 ± 28	431 ± 27	440 ± 22
Shore A	66 $\pm 0,6$	66 $\pm 0,7$	66 $\pm 0,4$
T_s (N/mm)	18,7 $\pm 1,3$	24,2 $\pm 4,4$	21,4 $\pm 2,3$
DIN-Abrieb (mm ³)	105 $\pm 12,3$	-	119
J_d (N/mm)	229 ± 66	175 ± 16	205 19

3.2.2 Einfluss des Trovo® Powder-Anteils auf die mechanischen Eigenschaften

Als ein wesentlicher Optimierungsschritt wurde im Rahmen der Arbeiten der Einfluss des Füllstoffanteils auf die Eigenschaften untersucht. Hier wurden Mischungen auf der Basis des Homopolymers (Single) und Blends hergestellt und umfassend untersucht. Der Anteil an BK3 wurde zwischen 5 und 25 phr variiert, wobei der Anteil der in der Mischung enthaltenen gefüllten Kieselsäure jeweils so verringert wurde, dass ein Gesamtfüllstoffanteil von 80 phr gegeben war. Im folgenden Bild 5 sind die Zugfestigkeit sowie die Reißdehnung jeweils in Abhängigkeit vom BK3-Anteil für Single-Werkstoffe und Blends auf der Basis von 4602 dargestellt.

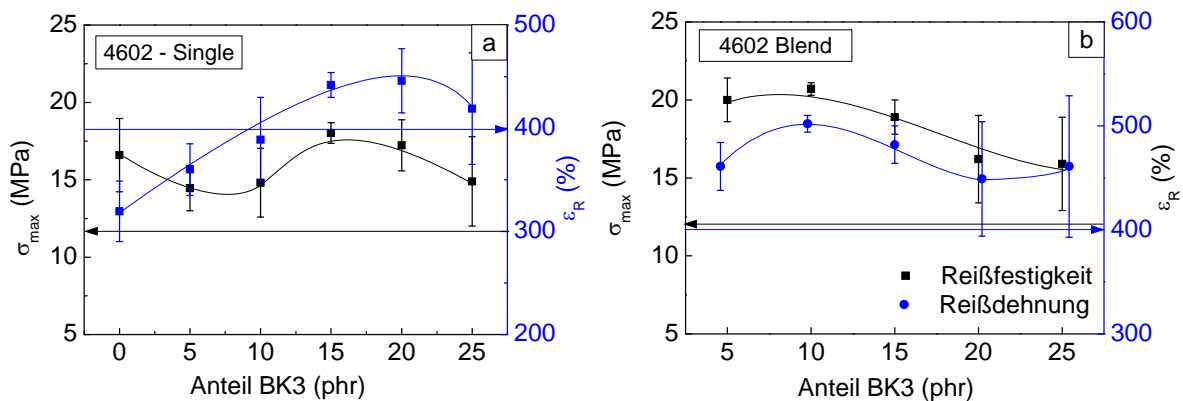


Bild 5: Zugfestigkeit σ_{\max} und die Reißdehnung ϵ_R in Abhängigkeit vom Anteil an BK3 (Silikasubstitution) für Single- (a) und Blend-Werkstoffe (b) auf der Basis von 4602

Die horizontalen Linien in den Diagrammen markieren dabei die zu erreichenden Mindestwerte. Es ist erkennbar, dass in den hier untersuchten Systemen durch die Verwendung von 20 phr BR generell eine wesentliche Verbesserung der Festigkeit und der Verformbarkeit erreicht wird. Die zunehmende Substitution von Silika führt sowohl bei den Single- als auch bei den Blendwerkstoffen zu einer Veränderung: Bei den Single-Compounds steigt die Reißdehnung mit dem BK3-Anteil, während die Festigkeit im Rahmen der Streuung nur wenig beeinflusst wird. Für die technisch relevanteren Werkstoffe auf der Basis des Blends zeichnet sich ein Maximum bei 10 phr BK3 sowohl für die Festigkeit als auch die Verformbarkeit ab. Anders verhält es sich für die Härte (Bild 6 a). Hier ist für den Singlewerkstoff eine kontinuierliche Abnahme feststellbar, die Härte des Blends verringert sich ab einem BK3-Anteil von 10 phr. Jedoch wird bis zu einem BK3-Anteil von 20 phr die Mindesthärte von 60 Shore A erreicht. Insbesondere der Weiterreißwiderstand wird durch die Verwendung eines Polymerblends positiv beeinflusst (siehe Bild 6 b). Es wird hier auch deutlich, dass die Substitution von 5 phr Silika durch 5 phr BK3 zu einer Erhöhung des Weiterreißwiderstandes führt, was für den praktischen Einsatz eines derartigen Werkstoffes als positiv einzuschätzen ist. Werden 10 phr Silika substituiert, wird ebenfalls noch ein guter Weiterreißwiderstand erreicht, und erst bei 15 phr BK3 kommt es zu einer wesentlichen Abnahme des Wertes.

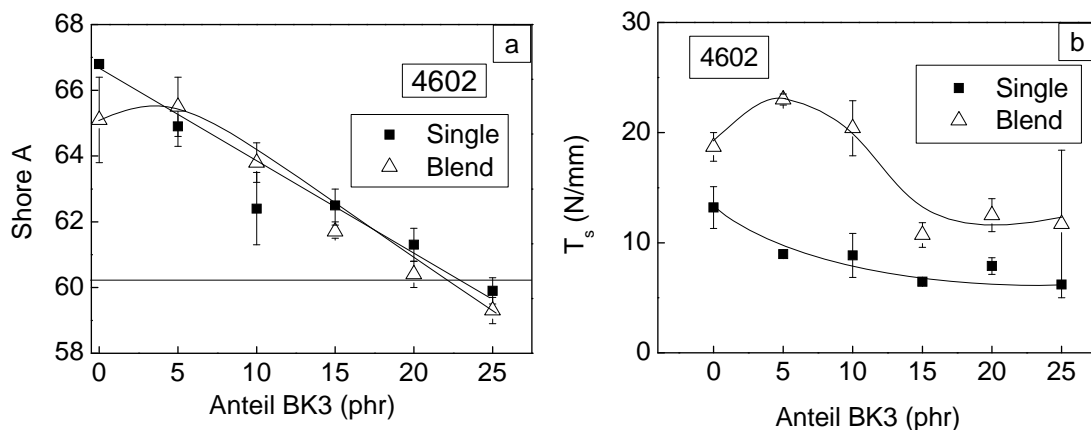


Bild 6: Einfluss des Anteils an Trovo® Powder BK3 auf die Shore-A-Härte (a) und den Weiterreißwiderstand T_s (b) der Werkstoffe auf der Basis 4602

Für die Reifenanwendung sind die Abriebeigenschaften besonders wichtig. Demnach wurden auch Abriebmessungen durchgeführt. Prinzipiell gilt bei diesem Verfahren: Je größer der Wert des DIN-Abriebs ist, desto geringer ist der Abriebwiderstand.

Ausgewählte Ergebnisse zeigt Bild 7. Auch hier ist eine relativ rapide Veränderung durch die Substitution der gefällten Kieselsäure ersichtlich, die nicht nur für Werkstoffe auf der Basis des Blends 4602/BR, sondern auch für die Compounds auf der Basis von 4630/BR gefunden wurde. Die Werte in Bild 7 zeigen, dass, um einen Abrieb von max. 120 mm³ zu erhalten, nicht mehr als 10 phr BK3 in 4602/BR eingesetzt werden dürfen. Für 4630/BR wird der Abrieb sogar bereits mit 5 phr BK3 zu groß.

Das Fazit der Untersuchungen zum Einfluss des BK3-Anteils ist, dass eine Substitution von maximal 10 phr Silika durch BK3 erfolgen kann. Die mechanischen Eigenschaften werden dadurch teilweise verbessert, jedoch kann es auch zu geringfügigen Verminderungen bestimmter Eigenschaften kommen.

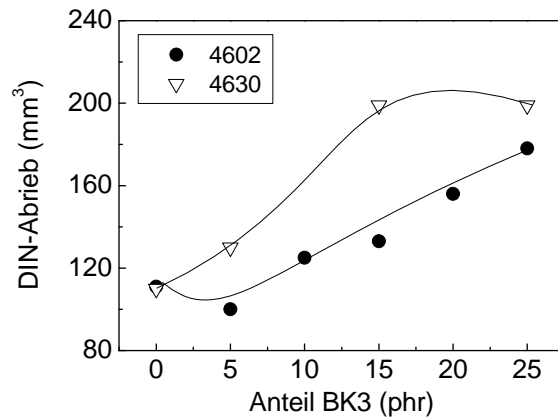


Bild 7: Einfluss der Silikasubstitution durch BK3 auf den DIN-Abrieb von Blendwerkstoffen auf der Basis von 4602 und 4630

4 Struktur-Eigenschafts-Korrelationen

Die Kenntnis von quantitativen Struktur-Eigenschafts-Korrelationen ist im Rahmen einer Werkstoffentwicklung von großer Bedeutung. Teilweise sind Zusammenhänge zwischen der Charakteristik von Mischungskomponenten und resultierenden Eigenschaften allgemein anerkannt und man ist demnach auch nicht bestrebt, diese Zusammenhänge immer wieder erneut zu untersuchen. Als Beispiel ist hier der Verstärkungstoff Ruß genannt. Für diesen technisch höchst bedeutsamen Mischungsbestandteil ist es bekannt, dass die Teilchengröße sowie die Struktur wesentlich die Effektivität der Verstärkung bestimmen. Hier wurden, wie bereits erwähnt, Variationen verschiedener Mischungskomponenten vorgenommen, die zu einer Veränderung der Morphologie führten, die dann wiederum mit einer Veränderung der Eigenschaften verbunden sind. Bild 8 zeigt den Weiterreißwiderstand T_s sowie die bruchmechanische Kennwerte J_d in Abhängigkeit vom Makrodispersionsgrad DI. Es wird üblicherweise davon ausgegangen, dass mit steigender Makrodispersion des Füllstoffes eine größere Homogenität der Mischung und des resultierenden Vulkanisates einhergeht. Letztere wird wiederum mit verbesserten Eigenschaften in Verbindung gebracht. Bild 8 zeigt, dass für die untersuchten füllstoffverstärkten SBR/BR-Blend-Werkstoffe dieser Zusammenhang für T_s und J_d nicht klar herausgestellt werden kann.

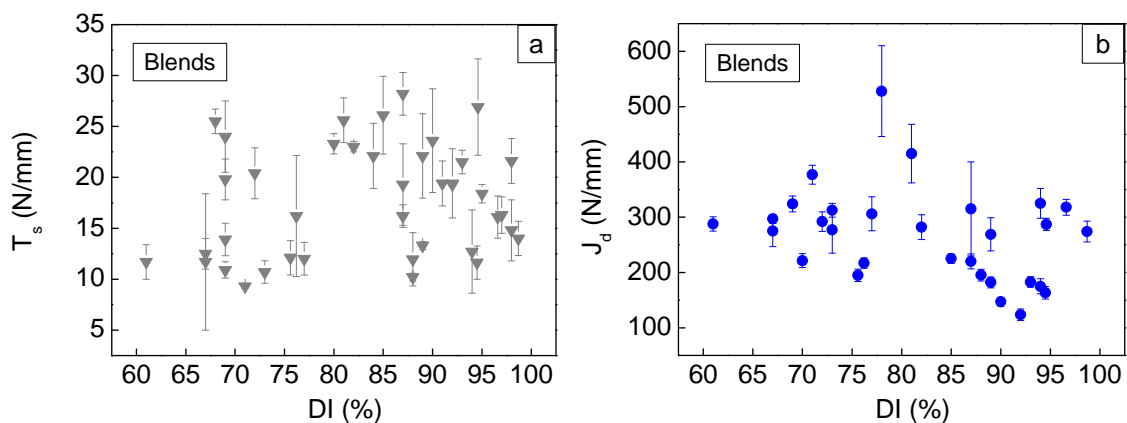


Bild 8: Weiterreißwiderstand T_s (a) sowie bruchmechanische Kennwerte J_d (b) in Abhängigkeit vom Makrodispersionsgrad DI

Etwas anders verhält es sich für den DIN-Abrieb (siehe Bild 9). Hier kann ein funktioneller Zusammenhang zwischen dieser Kenngröße und dem Makrodispersionsgrad angenommen werden. Je besser der Füllstoff dispergiert ist, d.h., je weniger Füllstoffagglomerate mit einer Größe oberhalb von ca. 3–5 μm vorhanden sind, desto geringer ist die bei der Untersuchung abgeriebene Materialmenge. Die Abriebfestigkeit wird also durch eine gute Füllstoffdispersion positiv beeinflusst.

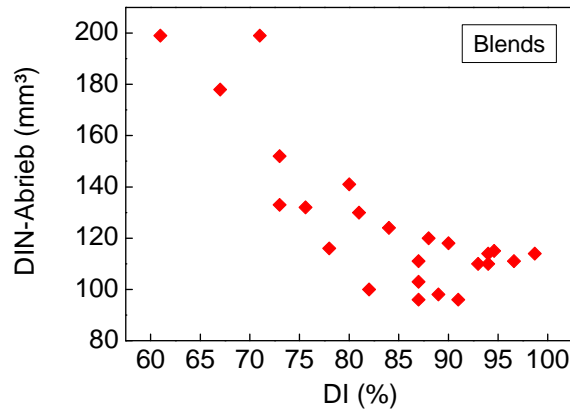


Bild 9: DIN-Abrieb-Werte der Blendwerkstoffe in Abhängigkeit vom Makrodispersionsgrad DI

5 Zusammenfassung

Die durchgeführten Arbeiten umfassten die Compoundierung, die Beurteilung des Vulkanisationsverhaltens und die nachfolgende Bestimmung mechanischer und bruchmechanischer Eigenschaften von ca. 200 Elastomerwerkstoffen mit dem Ziel der Eigenschaftsoptimierung. Dabei wurden im Wesentlichen der Typ des Polymers, der Typ des eingesetzten Trovo®Powders, der Anteil des Trovo®Powders und die Modifizierung des Trovo®Powders variiert, um ein möglichst hohes und ausgeglichenes Eigenschaftsniveau zu erreichen. Es konnte festgestellt werden, dass die verschiedenen Hauptkomponenten der Mischung und deren Anteil wie Polymer, Silan, Füllstoff einen großen Einfluss auf die resultierenden physikalischen Eigenschaften haben. Der Füllstofftyp bestimmt ebenfalls die Eigenschaften mit. Auf der Basis der Untersuchungsergebnisse wurden der Polymer- und der Füllstofftyp für die weiterführenden Optimierungsmaßnahmen festgelegt. Der nächste Schritt bestand dann in Untersuchungen zum Einfluss des Füllstoffanteils auf das Vulkanisationsverhalten und die mechanischen und bruchmechanischen Eigenschaften. Hier wurde festgestellt, dass der konventionelle Füllstoff gefällte Kieselsäure durch maximal 10 phr Trovo®Powder BK3 ersetzt werden kann, wobei die anwendungstechnisch wichtigen Eigenschaften entweder leicht verbessert werden können oder auf gleichem Niveau wie der Referenzwerkstoff verbleiben.

Die Wirkung des Trovo®Powders als im Vergleich zur gefällten Kieselsäure relativ grobkörnigen Füllstoff auf die Eigenschaften wurde im Rahmen des Projektes umfangreich diskutiert. Es konnte auf der Basis der Untersuchungsergebnisse geschlussfolgert werden, dass das Trovo®Powder prinzipiell zur Verbesserung des Verarbeitungsverhaltens und auch teilweise zur Verstärkung beitragen kann. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Beladung des Trovo®Powders mit bestimmten Substanzen eine Möglichkeit darstellt, die Mischungsherstellung im Sinne einer homogenen Verteilung der Substanz (wie z.B. Zn oder Silan) zu optimieren und damit auch die Eigenschaften positiv zu beeinflussen.

Danksagung

Die Autoren danken dem Land Sachsen-Anhalt für die finanzielle Förderung des Gemeinschaftsprojektes „Neue Füllstoff-Kautschuk-Komposite zur Verbesserung der Energieeffizienz von Reifen“ durch das Ministerium für Wirtschaft und Arbeit des Landes Sachsen-Anhalt im Rahmen des Innovationsclusters Polymertechnologie Halle-Leipzig mit dem Schwerpunkt „Neue Kautschuktypen und innovative Syntheseverfahren“. Den Projektpartnern und Projektbeteiligten Fraunhofer-Pilotanlagenzentrum für Polymersynthese und -verarbeitung PAZ, Schkopau, Merseburger Spezialchemikalien sowie Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg wird für die erfolgreiche Zusammenarbeit und die vielfältigen und zielführenden Diskussionen gedankt.

Literaturverzeichnis

- [1] DIN 53504 (2009-10): Prüfung von Kautschuk und Elastomeren – Bestimmung von Reißfestigkeit, Zugfestigkeit, Reißdehnung und Spannungswerten im Zugversuch
- [2] DIN ISO 7619-1 (2010): Elastomere oder thermoplastische Elastomere – Bestimmung der Eindringhärte – Teil 1: Durometer-Verfahren (Shore-Härte)
- [3] DIN ISO 34-1 (2010-09): Elastomere oder thermoplastische Elastomere – Bestimmung des Weiterreißwiderstandes. Teil 1: Streifen-, winkel- und bogenförmige Probekörper
- [4] DIN ISO 4649 (2006-11): Elastomere oder thermoplastische Elastomere – Bestimmung des Abriebwiderstandes mit einem Gerät mit rotierender Zylindertrommel
- [5] Grellmann, W., Reincke, K.: Quality Improvement of elastomers. Application of instrumented notched tensile-impact testing for assessment of toughness. *Materialprüfung* 46/4 (2004) 168
- [6] Grellmann, W., Bierögel, C., Reincke, K. (eds.); Wiki „Lexikon Kunststoffprüfung und Diagnostik“, 2014, <http://wiki.polymerservice-merseburg.de> (assessed at April, 30th 2014).
- [7] Mechanische Prüfung von Kunststoffen (MPK): Prüfung von Kunststoffen – Instrumentierter Kerbschlagzugversuch. Prozedur zur Ermittlung des Risswiderstandsverhaltens aus dem instrumentierten Kerbschlagzugversuch, http://www2.iw.uni-halle.de/ww/mpk/mpk_ISZV.pdf (2012)

New Developments in SSBR: Polymer Properties and Compound Vulcanizate Performance Characteristics

C. Döring¹, S. K.-H. Thiele¹, D. Heidenreich¹;

¹ Styron Deutschland GmbH, PF 1265, 06202, Merseburg, Germany

1 Legislature and Motivation

European Union legislation adopted in 2009 sets mandatory emission reduction targets for new automobiles. According to the regulation No 443/2009 of the European Commission [1], the fleet average of all new passenger cars needs to be 130 g [CO₂]/km by 2015, with the target phased in from 2012, and 95 g [CO₂]/km by 2020. The regulation is currently undergoing amendment in order to implement the 2020 target. Further, CO₂ emission targets for light-duty vehicles were established in 2011 by the regulation No 510/2011 of the European Commission. Therein the average CO₂ emissions for new light commercial vehicles (<3,5 tons) is set at 175 g [CO₂]/km by 2017, with the target phased in from 2014, and 147 g [CO₂]/km by 2020 [2]. Emission targets for heavy duty vehicles in the European Community are currently in evaluation.

The 2015 and 2020 targets represent reductions of 18% and 40% respectively compared with the 2007 fleet average of 158.7g/km [3]. It is known that about 20-30% of the fuel consumption of a vehicle contributes to tires, mainly caused by rolling resistance [4]. The introduction of the tire labeling in the EU, as of November 1, 2012, is undoubtedly another step to meet the goal of CO₂ emission reduction. Tire labeling was meanwhile introduced in the EU and South Korea (both mandatory starting from November 2012) as well as in Japan (voluntary since 2010). Brazil will follow with the introduction of a labeling system by 2016. The USA made a draft proposal on a labeling system already in 2010, but the final decision whether or not to start implementation has not been made yet. China began research about tire labeling in December 2011. Although the different labeling systems use different designations and pictograms for the classification, they all require mandatory labeling of (i) the rolling resistance as an important factor for the automobile fuel consumption and thus for the corresponding vehicle CO₂ emission, and of (ii) the wet traction, which refers to the braking distance on a wet road. The tire labelling system of the EU for passenger cars includes a rolling resistance coefficient ranging from A-G (whereas D is not assigned), a wet grip index ranging from A-F (whereas D is not assigned) and a value for the tire rolling noise giving in the unit dB (decibel). The pictogram of the European label is depicted in Figure 1. Furthermore, based on the information enclosed in the label the automobile drivers have the possibility to select safe and fuel-saving replacement tires. The distribution of tires, which do not meet the minimum criteria according to the EU label, will be banned as of November 1, 2014. Particularly, tires which do not fulfill the minimum criteria of the minimum F label in rolling resistance and of the minimum E label (F label for M+S tires) in the wet grip index are prohibited for sale. Starting November 1, 2016, tires with a rolling noise above 70-74 dB, depending on the width of the tire tread and M+S tires the values are increased by 1 dB, will

be banned as well. In another stage, as of November 1, 2018, tires with a rolling resistance label worse than E (M+S tires F) are prohibited for sale in Europe [5].

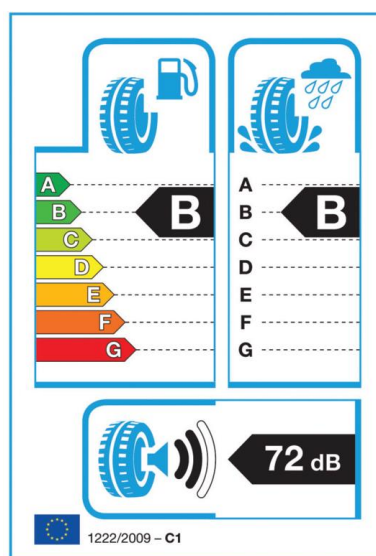
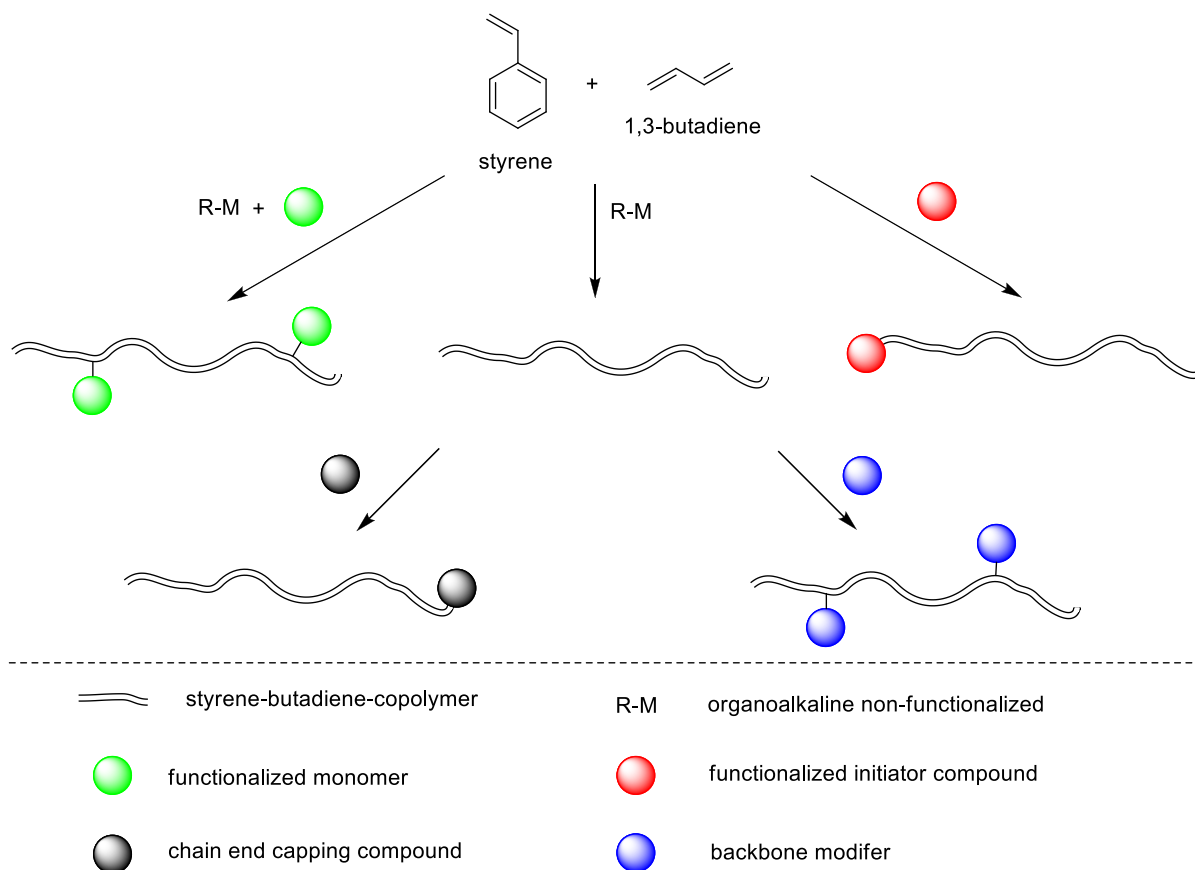


Figure 1. Pictogram of the tire label as defined in Regulation (EC) No 1222/2009

2 Modification pathways for conjugated diene rubbers obtained from an anionic polymerization process

It is believed that the number of free (unbound) polymer chain ends contributes most to the hysteretic energy loss. A polymer with a high molecular weight exhibit a decreased weight content of the end groups but also results in a worse processability of the rubber compounds due to a high polymer viscosity which leads to very high shear forces and high temperature profiles during the compounding process. Another method to improve the rolling resistance/wet grip/abrasion resistance balance is the introduction of functional groups having a high affinity to the fillers (especially silica) of rubber comprising compounds. These functional groups can be introduced at the chain ends, using functionalized initiators, coupling agents or end capping agents. Alternatively functional groups are introduced at the polymer backbone, using functionalized monomers or through modification of the unsaturated bonds comprised in the polymer. Scheme 1 summarizes aforementioned functionalization routes. Usually, the highest functionalization degree can be achieved through backbone modification technology, whereas a comparatively low modification degree per weight percent can be achieved in case of chain-end capped high molecular weight polymers. Therefore backbone modification may be particularly attractive for polymers with higher molecular weight. Based on published patent literature, polymer chain-end modification represents the most often investigated and technically applied method. The attractiveness of the chain-end capping technology can be explained with the high reactivity of the anionic polymer chain-ends, which react with a great variety of polar group comprising substrates in solution. In contrast, the use of a functionalized initiator compound is limited by several requirements. First of all the functional group must be inert against the carbanion and the carbanion-

on needs to be sufficient Lewis basic to initiate the polymerization reaction. Furthermore, for practical reasons, the functionalized initiator compound must be stable in solution for some time to allow substance handling and storage.



Scheme 1. Pathways toward functionalized SSBR.

3 Styron SSBR functionalization platform and development

A tire needs to contribute to automobile fuel efficiency through low tire rolling resistance associated with acceptable to excellent grip, abrasion resistance and noise characteristics. Stated properties, particularly rolling resistance, wet grip and abrasion resistance correlate with each other. For example, the rolling resistance can be improved at the expense of the tire wet grip and/or the abrasion resistance and vice versa. Accordingly a styrene-butadiene copolymer with relatively high styrene concentration exhibits good wet skid resistance along with relatively high rolling resistance. On the contrary, it is very challenging to improve the wet grip properties and the rolling resistance while maintaining a specific abrasion resistance level. An improved rolling resistance, grip (particular wet grip), abrasion resistance balance can be achieved through application of advanced functionalized synthetic rubbers, preferentially Styron functionalized solution styrene-butadiene rubbers (SSBR) in tire formulations [6].

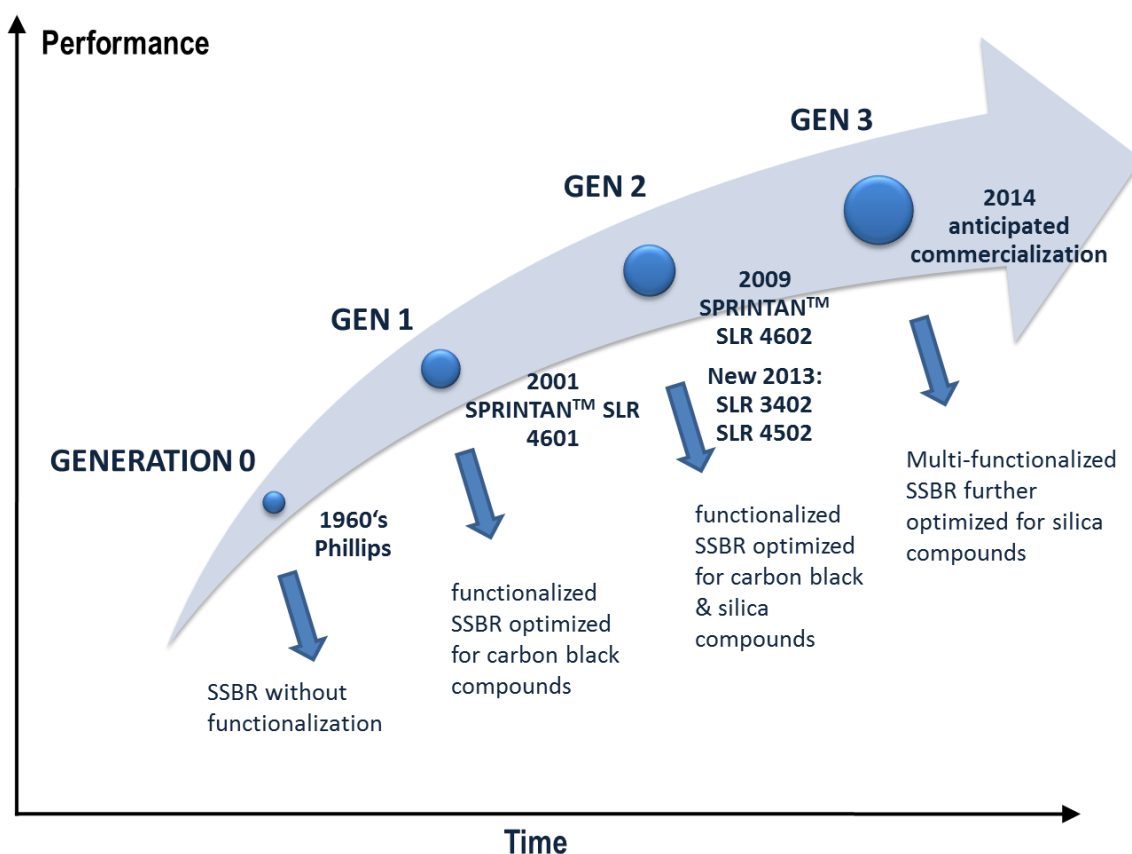


Figure 2. Overview of development of Styron SSBR functionalization technology

The Styron SSBR product pipeline as well as the corresponding commercialization timeline is shown in Figure 2. The new SSBR generations are tuned up with respect to selected fillers, silica and/or carbon black, and with respect to an increasing functionalization degree. Exemplary the improvement of the rolling resistance/wet grip balance by the introduction of Styron functionalized SSBR is shown in Figure 3. Crosslinked silica filled formulations comprising non-functionalized (Gen. 0) SSBR and a Styron proprietary Gen. 3 functionalized SSBR of identical microstructure were made. The performance characteristics of the crosslinked rubbers were evaluated. Figure 3 shows the performance data for both vulcanizates. The values corresponding to the non-functionalized SSBR comprising reference rubber formulation, represented by the green line, are set to 100 and the higher the value the better the rubber performance. The wet grip indicator reveals an improvement of 7%, of the Gen. 3 based rubber composition, whereas the rolling resistance indicator exhibits an improvement of 28%. The heat build-up (HBU), indicates the rubber hysteresis energy loss and also correlates to the rolling resistance. The Gen. 3 functionalized SSBR based formulation leads to an improved HBU of about 15%.

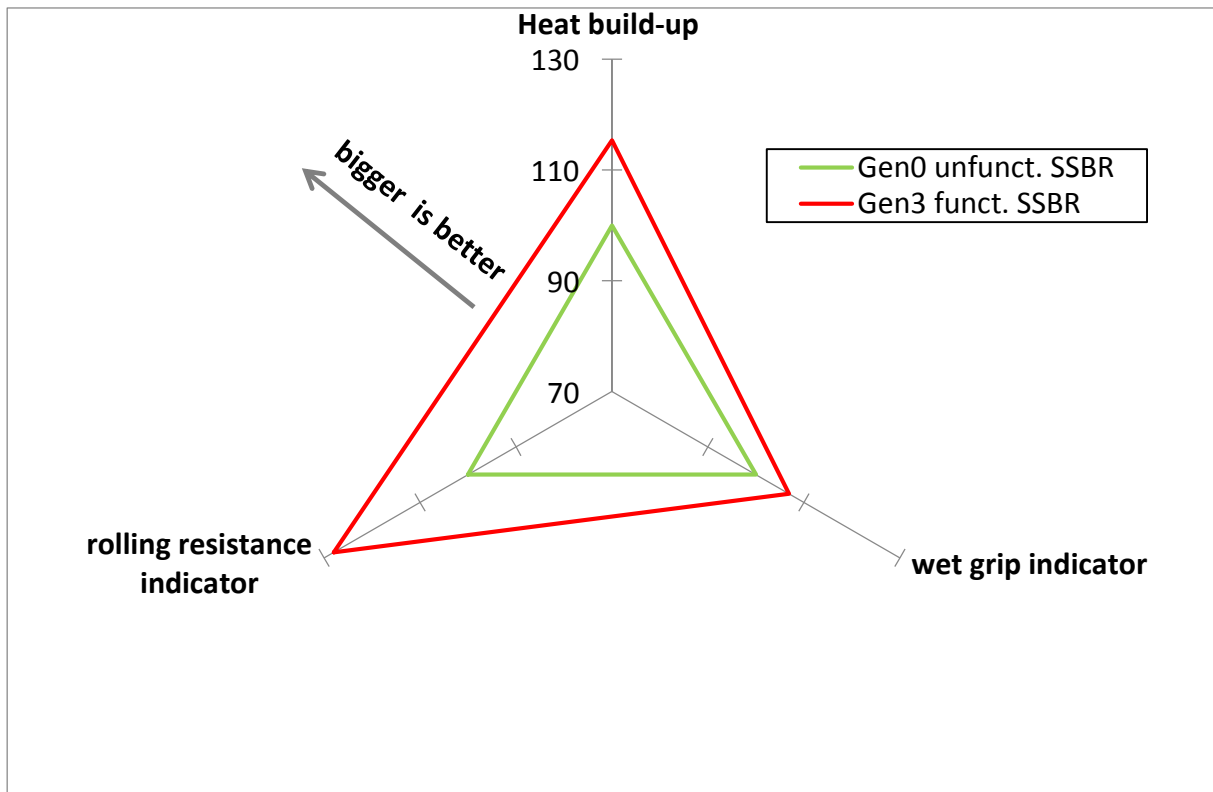


Figure 3. Vulcanizate performance properties of rubber-silica compounds - comparison of generation 0 vs. generation 3 SSBR.

Literaturverzeichnis

- [1] Regulation (EC) No 443/2009 of the European parliament and of the council of 23. April 2009.
- [2] Regulation (EC) No 510/2011 of the European parliament and of the council of 11. May 2009.
- [3] European Commission, Reducing CO₂ emissions from passenger cars; http://ec.europa.eu/clima/policies/transport/vehicles/cars/index_en.htm
- [4] Regulation (EC) No 1222/2009 of the European parliament and of the council of 25. November 2009.
- [5] Regulation (EC) No 661/2009 of the European parliament and of the council of 13. July 2009.
- [6] For a selection of patents on functionalized SSBR from DOW/Styron please see: a) S. K.-H. Thiele, J. Kieseckamp, N. Jantsch, T. Knispel, W.O. Patent No. 2007/047943, Dow Chem. Co.; b) S. K.-H. Thiele, J. Kieseckamp, W.O. Patent No. 2008/076875A1, Dow Chem. Co.; c) S. K.-H. Thiele, E. Hamann, J. Kieseckamp, W.O. Patent No. 2009/148932, Dow Chem. Co.; d) S. K.-H. Thiele, S. Rulhoff, W.O. Patent No. 2011/079922A1, Styron Europe GmbH; e) S. K.-H. Thiele, S. Knoll, S. Rulhoff, W.O. Patent No. 2011/076377A1, Styron Europe GmbH.

Wood flour as a filler of natural and epoxidized natural rubber

A. Smejda-Krzewicka, W. M. Rzymiski, P. Dmowska;
Lodz University of Technology, Institute of Polymer & Dye Technology,
Lodz (Poland)

1 Introduction

Carbon black and silica are commonly used as reinforcing fillers in elastomers. There are also many materials showing reinforcing properties in elastomers, such as glass and carbon fibers or nanofillers as well. However, these materials are synthetic and expensive products, therefore inexpensive, natural fillers that improve the properties of elastomers and reduce the cost of rubber products, are constantly searched. Ecological factors would be taken into account too. Thus, the interest in organic substances, such as wood flours, slate nuts, hemp fibers, as fillers of polymeric materials has significantly increased recently [1-6].

Compared to inorganic fillers, natural fillers present some well-known advantages such as lower density and lower price. They are harmless, biodegradable, renewable, and their mechanical properties can be comparable to those of inorganic fibers [1, 7-9].

The aim of our study was to investigate the effect of the wood flour (WF) on the cross-linking and properties of natural (NR) and epoxidized natural rubber (ENR) cured with conventional system.

2 Materials and methods

2.1 Materials

The natural (NR) and epoxidized natural rubber (ENR, epoxidation degree: 25 mol. %) were chosen to study.

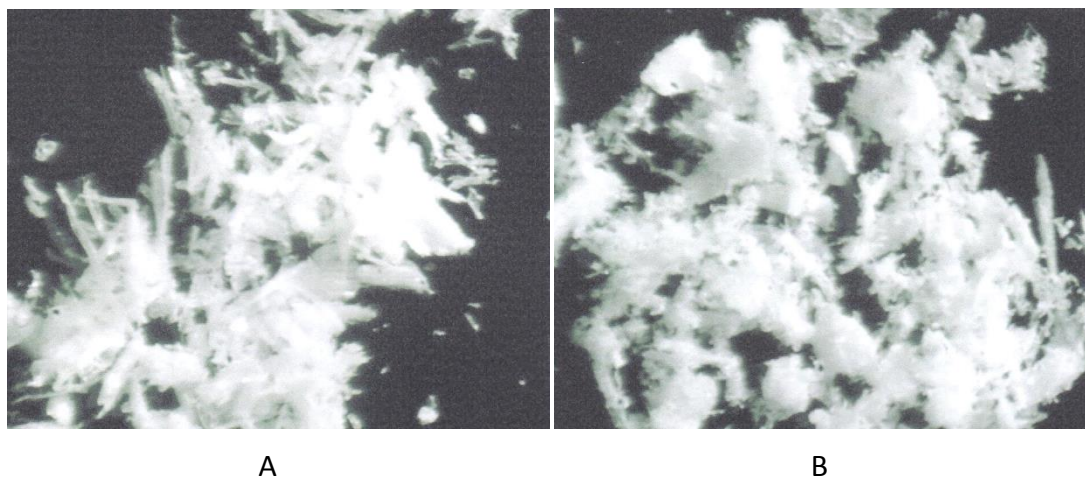


Figure 1: Micrograph of the wood flour derived from coniferous trees (A) and derived from deciduous trees (B); magnification: 40x

The wood flour derived from coniferous trees (CF; brand LIGNOCEL S150 TR, particle diameter 70-150 μm) and from deciduous trees (DF; brand LIGNOCEL HB120 TR, particle diameter 40-120 μm) were used as the fillers of chosen elastomers, in the amount of 15 phr. Both type of WF are made by J. Rettenmaier & Sohne GmbH&Co.

Such filled elastomers were cured with conventional system, e. g. with sulphur (S) in the presence of N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide (CBS) as an accelerator at $T = 433 \text{ K}$ for 15 minutes.

2. 2 Testing methods

NR or ENR compounds were prepared in 8 minutes on two-roll mill at the temperature 300-310 K.

The curing ability of compounds was determined on the basis of vulcametric measurements according to the PN-ISO 3417:1994 standard.

Test samples were prepared using a hydraulic press at the temperature of 433 K.

The cross-linking degree was determined on the basis of the equilibrium swelling and Mooney-Rivlin elasticity constants ($2C_1$) [10].

The equilibrium swelling was determined in toluene. Four samples (40-60 mg) were cut from vulcanizates, they were placed in the solvent for 72 hours in a thermostatic chamber at 293 K. The swollen samples, before weighing, were washed with ether and their surfaces were dried on filter paper.

The tensile strength (TS_b) and elongation at break (E_b) were determined using the tensile tester Zwick 1435 according to the PN-ISO 37:2007 standard.

3 Results and discussion

In our work NR and ENR were investigated. The aim of our study was to assess how the wood flour will affect the properties of NR and ENR. We have expected that the interactions between hydroxyl groups on the surfaces of WF and epoxy groups present in ENR are possible and will lead to better reinforcement of obtained products.

The wood flour (WF) used in our studies is a mixture of soft fibers obtained by accurate fragmentation of the woods. This product is characterized by a very low moisture content (up to 2 %) and very high purity, and WF is completely devoid of metallic and mineral impurities. The wood flour derived from coniferous or deciduous trees, thus these two types of WF differ in the structure and properties arising from differences in the structure of deciduous and coniferous trees, particularly in the content of the lignin and cellulose.

3. 1 Effect of wood flour derived from coniferous trees (CF) on properties of NR and ENR

It has found that the incorporation of 15 phr of CF to NR or ENR does not affect the scorch time (τ_{02}) and curing time (τ_{90}) of NR and ENR, excluding ENR filled with CF. In this case the curing time reduces from 432 s (unfilled ENR) to 253 s. Additionally we have observed that the filling of both elastomers with CF leads to significantly reduction of minimum vulcametric torque (L_{min}) from 9,2 (without a filler) to 5,4 dNm for NR filled with CF and from 17,5 (without a filler) to 14,1 dNm for ENR filled with CF. This indicates a decrease in viscosity of studied

blends after the incorporation CF as the filler and the better processability of the filled compounds. As expected, the incorporation of CF into mentioned elastomers causes the increase of vulcametric torque after heating for 15 (ΔL_{15}) and 30 (ΔL_{30}) minutes, Table 1.

Table 1: Effect of wood flour derived from coniferous trees on properties NR or ENR unfilled and filled with CF, cured at 433 K for 15 min

Component	Component amount (phr)			
NR	100	100	-	-
ENR	-	-	100	100
Paraffin	1	1	1	1
ZnO	5	5	5	5
Stearic acid	1	1	1	1
S	2,5	2,5	1	1
CBS	1	1	2	2
CF	0	15	0	15
Vulcametric parameters, 433 K				
τ_{02} (s)	278	268	121	123
τ_{90} (s)	484	486	432	253
L_{min} (dNm)	9,2	5,4	17,5	14,1
ΔL_{15} (dNm)	60,6	74,0	62,3	73,9
ΔL_{30} (dNm)	58,5	66,5	62,0	71,0
Properties of vulcanizates				
S_{100} (MPa)	0,71	0,96	0,73	2,31
S_{200} (MPa)	1,14	1,57	1,12	3,03
S_{300} (MPa)	1,33	1,99	1,62	3,69
TS_b (MPa)	15,11	10,18	14,15	6,87
E_b (%)	663	597	589	480
Q_w^T (g/g)	4,87	3,58	3,63	2,73
$2C_1$ (kG/cm ²)	2,15	3,06	2,68	3,27
$2C_2$ (kG/cm ²)	3,54	2,35	2,87	4,60

τ_{02} – scorch time, L_{min} – minimum vulcametric torque, ΔL_{15} and ΔL_{30} – increase of vulcametric torque after heating for 15 or 30 min, S_{100} , S_{200} , S_{300} – stress at 100, 200, 300 % elongation, TS_b – tensile strength, E_b – elongation at break, Q_w^T – equilibrium swelling in toluene, $2C_1$, $2C_2$ – Mooney-Rivlin elasticity constants

The conclusions from vulcametric measurements were also confirmed by the determination of the equilibrium swelling in toluene and values of the elasticity constants ($2C_1$), which shows that the curing degree of studied blends increases with the using of CF as the filler. This fact was confirmed by the decreasing value of the equilibrium swelling (Q_w) following with the rubber filling, Table 1. In the case of cured NR Q_w in toluene decreases from 4,87 (without a filler) to 3,58 g/g (after the filling with CF) and in the case of cured ENR these values equal 3,63

and 2,73 g/g, respectively. The filling of NR with CF and curing leads to the increase of $2C_1$ about 40 % and in the case of cured ENR the increase of this value is more than 20 %, Table 1. We have found that stress-strain properties of CF-filled and cured NR or ENR were changed significantly, Figure 1. The tensile strength of cured, unfilled NR reached $TS_b = 15,1$ MPa, while for the cured NR, filled with 15 phr of CF, is 10,2 MPa. And TS_b of cured, unfilled ENR equals 14,2 MPa, while for the filled and cured ENR is 6,9 MPa, only, Figure 2. The influence of CF on the properties of ENR vulcanizates was different than our expectations, however it is worth noting, that values of stress at 100, 200 and 300 % elongation increase greatly after the introduction of CF into investigated elastomers. The filling of NR and ENR with CF decreases the elongation at break slightly, Table 1.

3. 2 Effect of wood flour derived from deciduous coniferous trees (DF) on properties of NR and ENR

Table 2: Effect of wood flour derived from deciduous trees on properties NR or ENR unfilled and filled with CF, cured at 433 K for 15 min

Component	Component amount (phr)			
NR	100	100	-	-
ENR	-	-	100	100
Paraffin	1	1	1	1
ZnO	5	5	5	5
Stearic acid	1	1	1	1
S	2,5	2,5	1	1
CBS	1	1	2	2
DF	0	15	0	15
Vulcmetric paramethers, 433 K				
τ_{02} (s)	278	275	121	118
τ_{90} (s)	484	540	432	290
L_{min} (dNm)	9,2	4,8	17,5	14,9
ΔL_{15} (dNm)	60,6	69,6	62,3	72,4
ΔL_{30} (dNm)	58,5	67,8	62,0	71,1
Properties of vulcanizates				
S_{100} (MPa)	0,71	1,11	0,73	1,76
S_{200} (MPa)	1,14	1,62	1,12	2,47
S_{300} (MPa)	1,33	2,06	1,62	3,05
TS_b (MPa)	15,11	13,20	14,15	5,67
E_b (%)	663	580	589	490
Q_w^T (g/g)	4,18	3,99	3,46	2,97
$2C_1$ (kG/cm ²)	2,15	4,02	2,68	2,81
$2C_2$ (kG/cm ²)	3,54	4,25	2,87	4,94

symbol explanations: see Table 1

Our studies showed that it is also possible to use wood flour (15 phr) derived from deciduous trees (DF) as the filler of NR and ENR. It follows from the observed increase of vulcanometric torque (ΔL_{15} , ΔL_{30}), the measured equilibrium swelling (Q_w) and stress-strain properties, and the values of Mooney-Rivlin elasticity constants as well.

As in the case of CF we have found a small effect of DF on the scorch time (τ_{02}) and curing time (τ_{90}) and marked decrease of minimum vulcanometric torque (L_{min}). These relationships are shown for both NR and ENR, Table 2. The filling of these elastomers with DF leads to higher increase of vulcanometric torque after heating for 15 (ΔL_{15}) and 30 (ΔL_{30}) minutes. The value of ΔL_{15} increases from 60,6 for unfilled NR to 69,6 dNm for NR filled with DF and from 62,3 for unfilled ENR to 72,4 dNm for ENR filled with DF. The values of ΔL_{30} change in a similar way, for NR from 58,5 to 67,8 dNm and for ENR from 62,0 to 71,1 dNm, respectively.

We have found that mechanical properties of DF-filled and cured NR or ENR were changed significantly (Table 2, Figure 2), similarly to the filling with CF. The tensile strength of cured, unfilled ENR reached $TS_b = 15,1$ MPa, while for the DF-filled and cured ENR is 5,7 MPa, only. An exception is the tensile strength of filled and cured NR which changes slightly from 15,1 MPa (unfilled NR) to 13,2 MPa only. But, the filling of NR and ENR with DF leads to the significant increase of stress at 100, 200 and 300 % elongation which indicates increased hardness of the vulcanizates.

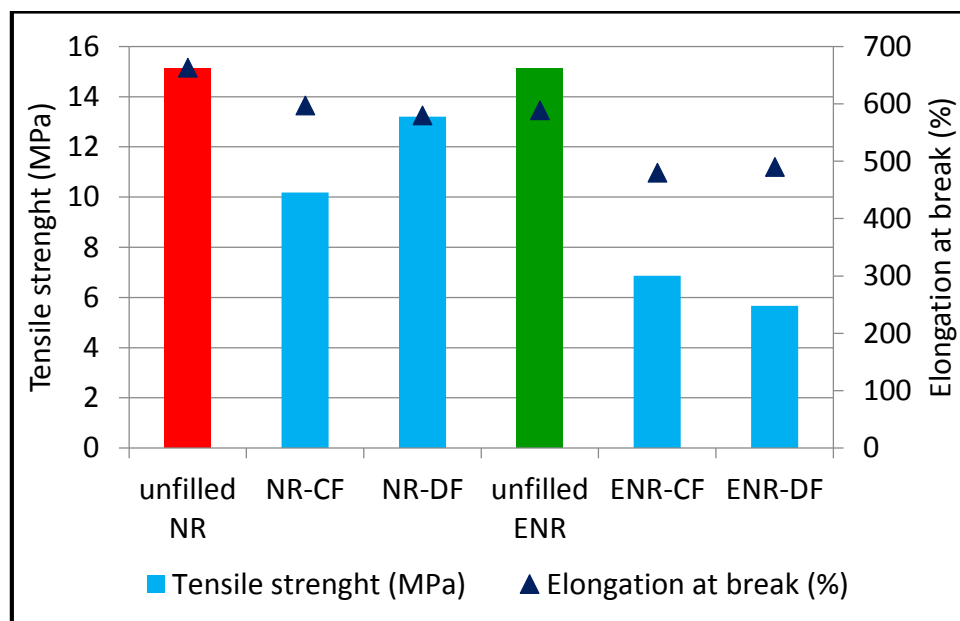


Figure 2: Effect of the wood flour (15 phr) on the stress-strain properties of cured NR and ENR; CF – wood flour derived from coniferous trees, DF – wood flour derived from deciduous trees

It is worth noting that unfilled ENR has a large tensile strength due to the possible crystallization caused by the deformation. It is related to a very good orientation of rubber macromolecules due to applied strain. But the incorporation of filler particles into ENR causes the orientation of its macromolecules is significantly inhibited, which leads to a decrease in

crystallization or its total absence. Therefore, the tensile strength of ENR filled with wood flour clearly decreases.

4 Conclusion

It was found that the wood flour (both from coniferous trees and deciduous trees) can be used as the fillers of natural or epoxidized natural rubber. It was confirmed by the decrease of the curing time, especially in the case of ENR. The incorporation of WF into rubbers positive effects on the cross-linking density, wherein the wood flour derived from coniferous trees (CF) influences more this properties, which is associated with a greater surface area of this filler. Both types of wood flour weaken the tensile strength and elongation at break, but clearly improved stress at 100, 200 and 300 % elongation. The presence of epoxy groups in the ENR does not lead to a greater reinforcement of this elastomer with wood flour in relation to NR without functional groups on the surface.

Literature

- [1] Bledzki, A. K., Gassan, J.: Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog. Polymer. Sci.* (1999) 24, 221-274
- [2] Plackett, D., Logstrup, A. T., Batsberg, P. W., Nielsen, L.: Biodegradable composites based on L-poly lactide and jute fibres. *Compos Sci. Technol.* (2003) 63(9), 1287-1296
- [3] Kuciel, S., Liber, A.: Ocena skuteczności wzmacniania polietylenów mączką drzewną. *Polimery* (2005) 50, 436-440
- [4] Zajchowski, S., Ryszkowska, J.: Kompozyty polimerowo-drzewne – charakterystyka ogólna oraz ich otrzymywanie z materiałów odpadowych. *Polimery* (2009) 54, 674-682
- [5] Pach, J., Kaczmar, J. W.: Wpływ chemicznej modyfikacji włókien konopnych na wybrane właściwości mechaniczne kompozytów na osnowie polipropylenowej. *Polimery* (2011) 56, 385-389
- [6] Sobczak, L., Brüggemann, O., Putz, R. F.: Polyolefin composites with natural fibres and wood-modification of the fiber/filler-matrix interaction. *J. Appl. Polymer Sci.* (2013) 1-17
- [7] Bledzki, A. K., Reihmane, S., Gassan, J.: Thermoplastics reinforced with wood fillers: a literature review. *Polym. Plast. Technol. Eng.* (1998) 37(4), 451-468
- [8] Ratajska, M., Boryniec, S.: Biodegradation of some natural polymers in blends with polyolefines. *Polym. Adv. Technol.* (1999) 10(10), 625-633
- [9] Plackett, D., Logstrup, A. T., Batsberg, P. W., Nielsen, L.: Biodegradable composites based on L-poly lactide and jute fibres. *Compos Sci. Technol.* (2003) 63(9), 1287-1296
- [10] Mooney, M.: A theory of large elastic deformation. *J. Appl. Phys.* (1940) 11, 582-592

Vortragsprogramm (Freitag, 27 Juni 2014; HS 6)

- 09.00 Uhr *Schlimmer, M.*
Elastoplastische Berechnung von Klebverbindungen – Das Modell TAPO
- 09.30 Uhr *Nase, M.*
Bruchmechanische Charakterisierung von Peelsystemen
- 09.50 Uhr *Rennert, M./Nase, M./Reincke, K./Grellmann, W.*
Fracture mechanics characterization of low adhesive stretch films
- 10.10 Uhr *Rudolph, M./Schwan, S./Heilmann, A.*
Zyklische Belastung von PEEK-Kieferimplantaten
- 11.00 Uhr *Walter, H.*
Influence of moisture on thermomechanical properties of micro electronic relevant materials
- 11.20 Uhr *Illing, T./Schoßig, M./Bierögel, C./Grellmann, W.*
Hygrothermische Alterung von spritzgegossenen PA6/GF-Werkstoffen unter Berücksichtigung von Automotive-Anforderungen
- 11.40 Uhr *Guttman, P./Pinter, G.*
Faserverstärkte Polyamide und der Einfluss der Wasseraufnahme auf deren mechanisches und thermomechanisches Verhalten
- 12.00 Uhr *Kroll, M./Langer, B./Grellmann, W.*
Bestimmung der stabilen Rissverlängerung mit Hilfe der Fluoreszenzadsorptions-Kontrastmethode (3D-FAK-Methode)
- 13.30 Uhr *Stampfl, J.*
Schlagzähmodifizierte Photopolymere für die lithographiebasierte generative Fertigung
- 13.50 Uhr *Thormann, A./Heilmann, A.*
Nanoprägen von Polymerwerkstoffen
- 14.10 Uhr *Schoberleitner, C./Koch, T./Archodoulaki, V.-M.*
Modifizierte Epoxidharze für die Sanierung von Trinkwasserrohren
- 14.30 Uhr *Tiefenthaller, R./Fluch, R./Strauß, B./Hild, S.*
Thermal long-term stability of an epoxide adhesive system: A comparative study of mechanical properties and chemical degradation

Elastoplastische Berechnung von Klebverbindungen

Das TAPO-Modell

M. Schlimmer

WWV Consulting Forschung Klebtechnik GmbH, Baunatal

1 Einleitung

TAPO steht für Toughened Adhesives and Polymer. Das Modell geht zurück auf die Auswertungen von in angelsächsischen Fachzeitschriften Ende der 60iger und Anfang der 70iger Jahre veröffentlichten experimentellen Ergebnisse zum Fließverhalten plastische kompressibler Polymerwerkstoffe unter hydrostatischem Druck [1]. Klebverbindungen, bei denen durch eine dünne polymere Klebschicht metallische Fügeteile miteinander verbunden werden, besitzen infolge der Haftung und der damit verbundenen Querkontraktionsbehinderung dagegen einen hohen hydrostatischen Zuganteil bei Beanspruchungen senkrecht zur Füge-teilebene.

Strukturelle zähmodifizierte Klebstoffe werden weitreichend in industriellen Anwendungen eingesetzt, um auch unterschiedliche Materialien wie Aluminium und kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe im automobilen Leichtbau mit einander zu verbinden. Für die heute übliche virtuelle Entwicklung neuer Fahrzeugmodelle ist die numerische Simulation einzelner Komponenten bis hin zur Gesamtstruktur unabdingbare Voraussetzung, auch für Klebverbindungen.

Bei der Berechnung von Klebverbindungen als Grundlage zur Simulation ergeben sich im Wesentlichen zwei Aufgaben: Ermittlung der in der Klebschicht auftretenden Spannungen in Abhängigkeit von der Belastung und anderen Randbedingungen und Ermittlung der Beanspruchungsgrenzen, die zum funktionellen oder strukturellen Versagen der Verbindung führen. Im Allgemeinen herrscht in der Klebschicht ein inhomogener mehrachsiger Spannungszustand für dessen FE-Analyse klebstoffgerechte Stoffgleichungen und für dessen Auswirkungen entsprechende Anstrengungshypothesen und Versagensbedingungen benötigt werden. Stoffgleichungen und Versagensbedingungen für mehrachsige Klebschichtbeanspruchung können in kontinuumsmechanischem Sinn nur an Proben mit homogenen Spannungszuständen in der Klebschicht bestimmt werden. Ein quasi-homogener Schubspannungszustand herrscht in der sog. Doppelrohrprobe, die in DIN EN ISO 11003-1 und ASTM E 229 beschrieben ist. Erste bekannte Untersuchungen mit derartigen geklebten Proben gehen auf MÜLLER (1959) [2], KUENZI und STEVENS (1963) [3] und BOSSLER und FRANZBLAU (1968) [4] zurück. Kombinierte Zug-Torsion-Experimente haben PUCK und ENGASSER 1980 [5] durchgeführt und eine Anstrengungshypothese für Klebverbindungen wurde von SCHLIMMER 1982 [6] auf der Grundlage der Erkenntnisse von [1] veröffentlicht. Von dieser Arbeit [6] ausgehend wurde in Deutschland im Jahr 2000 aus Bundesmitteln über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AIF) und die Forschungsvereinigung für Stahlanwendung e.V. (FOSTA) ein erstes Forschungsprojekt [7] in Kooperation mit der gesamten deutschen Automobilindustrie gestartet. Anschlussprojekte folgten und laufende Forschungsvorhaben werden bearbeitet vom Laboratorium für Werkstoff- und Fü-

getechnik (LWF) der Universität Paderborn, vom Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) in Bremen und dem Institut für Mechanik der Universität Kassel, alle mit dem Ziel, die Simulation des Verbindungsverhaltens großer geklebter Strukturen des Automobilbaus unter unterschiedlichen Beanspruchungsbedingungen, vom Crash bis zu Temperaturwechselbeanspruchungen, und Berücksichtigung der Fertigungsbedingungen, wie Warmaushärtung und geometrische Imperfektionen, für den industriellen Einsatz zu realisieren.

2 Experimentelle Untersuchungen

Das Schubspannung-Gleitungsverhalten bei quasistatisch-zügiger Schub- und Normalbeanspruchung von Klebschichten wird an stumpf geklebten Rohrproben ermittelt. Gegenüber der Zugscherprobe (ISO 11003-1) stellt sich bei Torsionsbeanspruchung der sog. Doppelrohrprobe in der Klebschicht zwischen den Rohrhälften eine nahezu homogene Schubspannungsverteilung ein. Dieser Versuch liefert deshalb die besten und reproduzierbarsten Ergebnisse zum mechanischen Verhalten von Klebverbindungen.

Zum Aufstellen von Stoffgleichungen für Klebstoffe wird neben dem Schubspannung-Gleitungs-Zusammenhang mindestens noch der Zugspannung-Dehnungsverlauf benötigt, bei dem im Gegensatz zum Zugversuch an der Substanzprobe die dünne Klebschicht unter einachsiger Verzerrungszustand steht, der einen hohen hydrostatischen Zugspannungsanteil liefert. Mit der von SCHLIMMER am Institut für Werkstofftechnik der Universität Kassel in den neunziger Jahren erarbeiteten und dem LWF ebenfalls zur Verfügung stehenden Versuchseinrichtung kann an der Rohrprobe das Verformungsverhalten dünner Klebschichten bei einachsiger und kombinierter Schub- / Normalbeanspruchung bestimmt (Bild 1a) und so mit einem Probekörper das komplexe mechanische Klebstoffverhalten bestimmt werden. Die Antwort der Klebschicht auf die äußere Beanspruchung wird dabei mit einem biaxialen Verformungsaufnehmer gemessen (Bild 1b). Da dieser an den Fügeteilen angebracht wird, fließen in die Dehnungs- und Verschiebungsmessung der Klebschicht kraft- und momentenabhängige Anteile der Fügeteilverformung ein, die von der Messsoftware eliminiert werden. Ähnlich dem Zugscherversuch erfolgt die Beanspruchung der Rohrprobe mit konstanter Dehn- und/oder Gleitungsrate der Klebschicht:

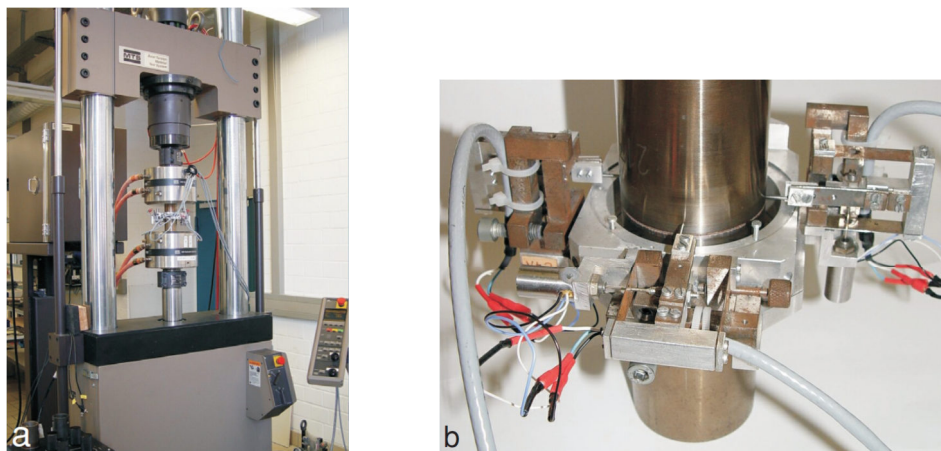


Bild 1: a) Servohydraulische Prüfmaschine für Zug- / Torsion-Beanspruchung und b) Doppelrohrprobe mit biaxialen Verformungsaufnehmer

3 Ergebnisse und mathematisches Modell

Die experimentellen Ergebnisse aus Versuchen mit vier unterschiedlichen Kombinationen von Schub- zu Normalbeanspruchung sind in Bild 2 dargestellt. Bei Beanspruchung im weitgehend als linearelastisch anzusehenden Bereich besitzen die dargestellten Spannungs-Verzerrung-Kurven unabhängig von der Beanspruchungskombination Anfangssteigungen, aus denen sich die elastischen Werkstoffkennwerte Schubmodul, Zugmodul und Querkzahl bestimmen lassen. Bei Beanspruchung über den linearelastischen Bereich hinaus liefern die Versuche abhängig von der Beanspruchungskombination unterschiedlich hohe Fließgrenzen und Spannungsmaxima.

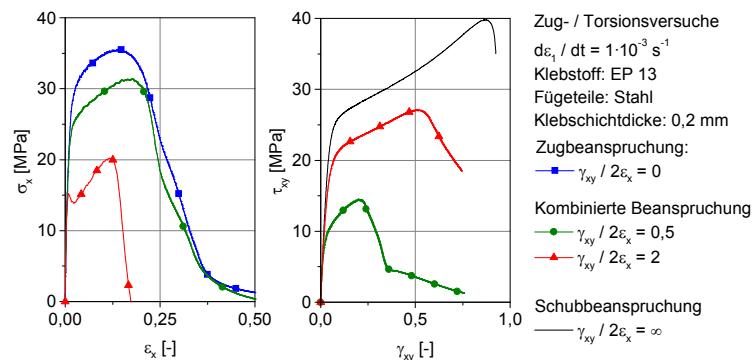


Bild 2: Spannung-Verzerrung-Verhalten eines zäh-modifizierten EP-Klebstoffs bei einachsiger und kombinierter Schub- / Normalbeanspruchung [7]

Aus Bild 2 werden die an der Rohrprobe bei einachsiger und kombinierter Schub- / Normalbeanspruchung ermittelten Fließspannungen und maximalen Klebschichtfestigkeiten entnommen und in ihrer Abhängigkeit von einander dargestellt. Eine Kurve durch diese Punkte wird als „Fließortkurve“ bzw. „Festigkeitsortkurve“ bezeichnet und ist im Allgemeinen eine Funktion des Spannungszustands

$$F = F(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{xy}, \tau_{yz}, \tau_{zx}) \cdot \quad (1)$$

Da die Fließbedingung bei Isotropie invariant gegenüber Koordinatentransformation ist, gilt weiterhin für diese den Grenzzustand beschreibende Funktion

$$F(J_1, J_2, J_3) \cdot \quad (2)$$

J_1, J_2, J_3 stellen die Invarianten des Spannungstensors dar. Die Aufspaltung des Tensors als Deviator und Kugeltensor führt zu den Invarianten J'_2, J'_3 . Für plastisch kompressible Werkstoffe lässt sich die Fließbedingung als $F(J_1, J'_2, J'_3)$ schreiben. Werden für die experimentell bestimmten Fließpunkte und maximalen Spannungen aus Bild 2 die Invarianten J_1, J'_2 mit Berücksichtigung der Querkontraktionsbehinderung (Querkzahl ν) über

$$J_1 = \frac{1+\nu}{1-\nu} \sigma_x, \quad J'_2 = \frac{1}{3} \left(\frac{1-2\nu}{1-\nu} \right)^2 \sigma_x^2 + \tau_{xy}^2 \quad (3a,b)$$

bestimmt, erhält man die Darstellung in Bild 3. Die Spannungszustände bei Fließbeginn und bei den Spannungsmaxima zeigen nichtlineare Zusammenhänge zwischen der ersten Invari-

anten des Spannungstensors J_1 und der zweiten Invarianten J_2' des Spannungsdeviators. Diese lassen sich mit der Bedingung

$$F = J_2' + \frac{1}{3} a_1 \sigma_F J_1 + \frac{1}{3} a_2 J_1^2 \quad (4)$$

beschreiben [1]. a_1 und a_2 sind experimentell zu bestimmende Ansatzfreiwerte, σ_F die Fließspannung. Durch Umformung erhält man eine schubbasierte Fließbedingung bzw. Vergleichsspannung, die zur Berechnung von Klebverbindungen im Hinblick auf die Parameteridentifikation besser geeignet ist. Eine physikalische Deutung dieser Fließbedingung wird in [8] erläutert.

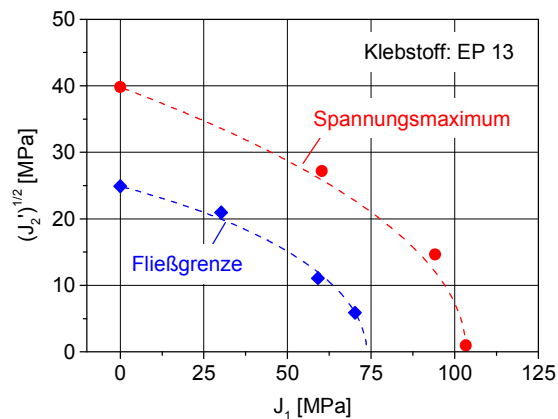


Bild 3: Invariantendarstellung der Fließgrenze und des Spannungsmaximums des zähmodifizierten EP-Klebstoffs Betamate

Mit dieser experimentell gestützten Theorie wurden auf der Grundlage der Theorie des Plastischen Potentials plastische Stoffgleichung über eine nichtassozierte Fließregel zur Berechnung von elastoplastischen Verformungszuständen in Klebschichten aus zähmodifizierten Klebstoffen hergeleitet [7,9].

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde von MATZENMILLER [10] eine ratenabhängige Plastizitätstheorie zur Simulation der Crashbeanspruchung von Klebverbindungen, das sogenannte TAPO-Modell, entwickelt. Es beinhaltet neben den oben angegebenen Grundlagen einen isotropen Schädigungsansatz zur Berechnung von Festigkeits- und Steifigkeitsdegradation. Die Ratenabhängigkeit für Fließbeginn und Festigkeit ist gemäß den bisher zur Verfügung stehenden experimentellen Hochgeschwindigkeitsergebnissen an Klebverbindungen durch einen halblogarithmischen Ansatz formuliert. Das Modell wurde verifiziert für die experimentellen Daten von Bild 2 (Bild 4), validiert an bauteilähnlichen Proben, etwa der LWF-KS2-Probe [10], und in die kommerzielle FEM-Software LS-DYNA [11] implementiert. Erweiterungen des Modells finden in laufenden Forschungsprojekten statt, etwa zur Berücksichtigung viskoelastischen Verhaltens oder durch Einbeziehung bruchmechanischer Methoden zur besseren Abschätzung der Entfestigung.

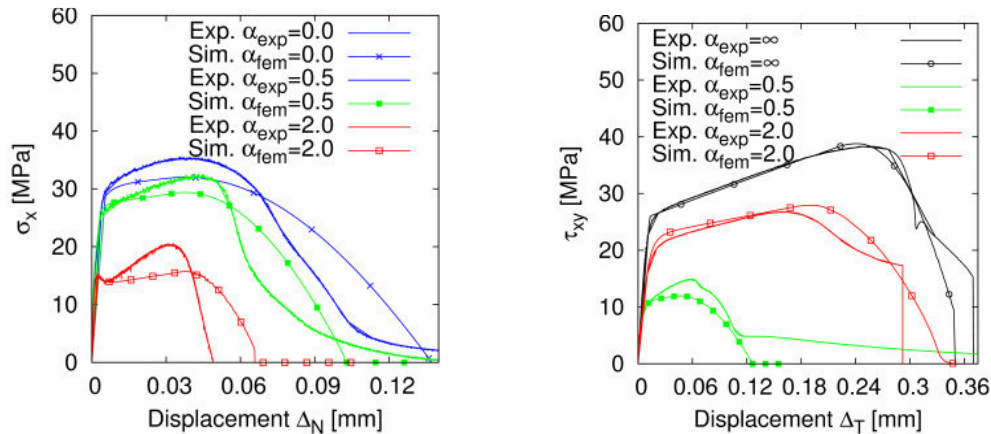


Bild 4: Mit dem TAPO-Modell berechnetes Spannung –Verschiebung-Verhalten eines zäh-modifizierten EP-Klebstoffs bei einachsiger und kombinierter Schub- / Normalbeanspruchung im Vergleich zum experimentellen Befund [10]

Literaturverzeichnis

- [1] M. Schlimmer, Dr.-Ing. Dissertation, RWTH Aachen, 1974
- [2] G. Müller, Dr.-Ing. Dissertation, TU Berlin, 1959
- [3] E.E. Kuenzi and G.H. Stevens, *Forest Products Laboratory Report FPL-011*, 1963
- [4] F.C. Bossler, M.C. Franzblau, J.L. Rutherford, *J. Scientific Instruments (J. Physics E)*, 1968, 2, 1, 829-833
- [5] I. Engasser, A. Puck, *Kunststoffe*, 1980, 70, 423-493
- [6] M. Schlimmer, *Z. Werkstofftech.*, 1982, 13, 215-221
- [7] M. Schlimmer, O. Hahn, O.-D. Hennemann: *FOSTA-Report P 593*, 2005
- [8] M. Schlimmer, C. Barthel: *adhäsion Kleben & Dichten 2011*, 3, 28-32, 4, 34-39
- [9] R. Mahnken, M. Schlimmer, *Int. J. Numer. Meth. Engng 2005*, 63, 1461-1477
- [10] M. Schlimmer, A. Matzenmiller, R. Mahnken, O. Hahn, P. Gumbsch K. Thoma, O.-D. Hennemann: *FOSTA-Report P676*, 2008
- [11] J. O. Hallquist: *LS-DYNA Theory Manual*. LSTC, Livermore, CA, 2006

Danksagung

Die Forschungsprojekte, die zu den dargestellten Ergebnissen führten wurden im Rahmen der Industriellen Gemeinschaftsforschung von der Forschungsvereinigung Stahlanwendung e.V. (FOSTA) getragen und über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des deutschen Bundestags gefördert, wofür an dieser Stelle gedankt sei. Ganz besonderer Dank gilt meinen Kollegen Hahn und Meschut vom LWF Paderborn und Matzenmiller vom IfM Kassel für ihr großes Interesse an und intensive Zusammenarbeit in der bisher eingeschlagen Forschungsrichtung sowie für ihre weiterführenden Forschungsbeiträge zur Modellbildung, Parameteridentifikation und Simulation.

Bruchmechanische Charakterisierung von Peelsystemen

M. Nase¹, M. Rennert², K. Naumenko³, W. Grellmann⁴;

¹ Hochschule Hof, Hof / Saale (Deutschland), ² Institut für Polymerwerkstoffe, Merseburg (Deutschland), ³ Technische Universität Magdeburg, Magdeburg (Deutschland), ⁴ Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Deutschland)

1 Einleitung

Verpackungen mit integrierten Peelsystemen sind ein stetig wachsendes Marktsegment in der Lebensmittelverpackungsindustrie. Diese sogenannten Peelverpackungen sind verbraucherfreundlich und können von Hand mit definiert geringen Peelkräften geöffnet werden [1,2]. Peelsysteme werden nicht nur in Lebensmittelverpackungen, sondern auch in Verpackungen für medizinisches Equipment verwendet, damit ein schnelles und keimfreies Handling während einer Operation gewährleistet werden kann.

Generell besteht ein Peelsystem aus einer peelbaren äußeren Schicht innerhalb einer Folie, der sogenannten Peelfolie, und dem entsprechenden Gegenpart, beispielsweise einer Siegelfolie. Peelfolie und Siegelfolie werden durch ein Siegelverfahren zu einem Peelsystem verbunden (Bild 1).

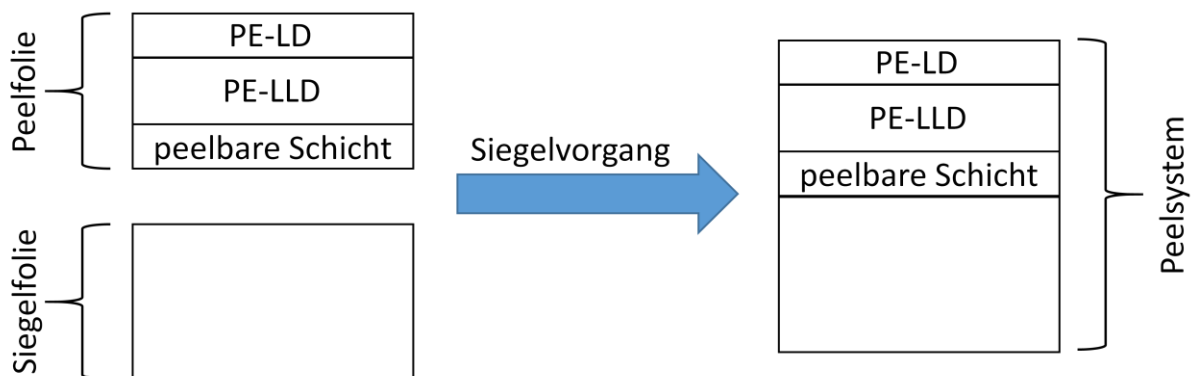


Bild 1: Schematische Darstellung eines Peelsystems

Die Verbindungsstelle wird als Peel- oder Siegelnaht bezeichnet. In der Praxis kommen mit dem Wärmekontaktsiegeln und dem Ultraschallsiegeln hauptsächlich zwei Siegelverfahren zur Anwendung. Beim Wärmekontaktsiegeln wird die Siegelnaht durch Wärme, Zeit und Druck (Siegeltemperatur, Siegelzeit und Siegeldruck) gebildet [3,4]. Das Wärmekontaktsiegelverfahren ist somit ein thermisches Siegelverfahren. Beim Ultraschallsiegeln wird die Siegelnaht durch Siegelkraft, Siegelzeit und eine definierte Schwingamplitude realisiert [5,6]. Das Ultraschallsiegelverfahren wird als mechanisches Siegelverfahren bezeichnet.

Im Allgemeinen werden die Peelsysteme in kohäsive und adhäsive Peelsysteme unterschieden. Auch Mischformen aus kohäsiven und adhäsiven Peelsystemen wie beispielsweise das Risspeelsystem finden in der Praxis Anwendung.

Kohäsive Peelsysteme sind durch ein kohäsives Versagen in der Siegelnaht gekennzeichnet. Das bedeutet, dass die Rissausbreitung einem Zick-Zack-Kurs auf mikroskopischer Ebene folgt. Dieses spezielle Rissausbreitungsverhalten führt zu Mikrodeformationen in und auf der gepeelten Siegelnaht. Die Mikrodeformationen streuen das einfallende Licht, so dass die gepeelte Siegelnaht eines kohäsiven Peelsystems weiß aussieht. In der industriellen Praxis wird dieses Phänomen auch als "Weißbruch" bezeichnet. Ein sehr gebräuchliches kohäsives Peelsystem ist das Polyethylen/Polybuten-Peelsystem (PE/PB-Peelsystem), das aus Polyethylen niedrigerer Dichte als Matrix und isotaktischem Polybuten-1 als Peelkomponente besteht [1,7-10]. Bei diesem Peelsystem besteht die Peelschicht der Peelfolie aus einer physikalischen Mischung aus Polyethylen und variierendem Anteil an Polybuten. Diese Peelfolie wird dann im Allgemeinen gegen eine Siegelfolie aus Polyethylen bzw. einem Laminat mit zumindest einer Polyethylen-Siegelschicht gesiegelt.

Adhäsive Peelsysteme sind durch ein adhäsives Versagen in der Siegelnaht gekennzeichnet. Die Verbindung zwischen Peelfolie und Siegelfolie wird demnach durch Adhäsion aufrecht erhalten [11-13]. Somit kann die Peelfolie beim Peelvorgang rückstandsfrei von der Siegelfolie abgezogen werden. Der Rissverlauf beim Peelvorgang erfolgt demnach exakt an der Grenze beider Folien, die das Peelsystem bilden. Trotz der Anwendung von Wärme und Druck während des Siegelprozesses ist diese Grenze auf mikroskopischer Ebene visualisierbar. Ein sehr gebräuchliches adhäsives Peelsystem ist das Ethylenvinylacetat-Copolymer/Polyethylen-Peelsystem (EVA/PE-Peelsystem) [13]. Bei diesem Peelsystem besteht die Peelschicht der Peelfolie aus Ethylenvinylacetat-Copolymer mit variierendem Vinylacetat-Anteil oder einer physikalischen Mischung aus Ethylenvinylacetat-Copolymer und variierendem Anteil an linearem Polyethylen niedrigerer Dichte. Diese Peelfolie wird dann im Allgemeinen gegen eine Siegelfolie aus Polyethylenterephthalat (PET) gesiegelt. Im Unterschied zum kohäsiven PE/PB-Peelsystem ist beim adhäsiven EVA/PE-Peelsystem auch für pures Ethylenvinylacetat-Copolymer gesiegelt gegen PET eine Peelfähigkeit gegeben.

Zur Charakterisierung des Peelverhaltens wird häufig die praxisrelevante Messgröße Peelkraft herangezogen. Die Peelkraft ist der Mittelwert der gemessenen Kräfte beim Peelen eines Test-Peelsystems. Vom wissenschaftlichen Standpunkt aus betrachtet ist die Peelkraft jedoch als Messgröße, die stark von der Gestalt und Ausbildung der Siegelnaht abhängt, ungeeignet um das Peelverhalten ausreichend zu charakterisieren. Beispielsweise berücksichtigt die Peelkraft keine auftretenden Deformationen während des Peelvorgangs. Um diesen Nachteil zu überwinden sollte ein bruchmechanischer Ansatz gewählt werden. Es existieren verschiedene experimentell-bruchmechanische und numerisch-bruchmechanische Methoden zur energiebestimmten Charakterisierung des Peelverhaltens. In [10] ist ein experimentell-bruchmechanischer Zugang zu den Kenngrößen Energiefreisetzungsrate G_{lc} und adhäsiver Energiefreisetzungsrate G_{alc} beschrieben. Die Energiefreisetzungsrate spiegelt den Gesamtenergieinput während des Peelvorgangs wider. Die adhäsive Energiefreisetzungsrate hingegen berücksichtigt ausschließlich den Energieanteil, der zum eigentlichen Trennen (Peelen) der Siegelnaht erforderlich ist.

Im vorliegenden Beitrag soll das Peelverhalten eines kohäsiven mit dem eines adhäsiven Peelsystems verglichen werden. Ziel aus wissenschaftlicher Sicht ist es gemeinsame Tendenzen und/oder den beiden Arten von Peelsystemen übergeordnete Zusammenhänge abzuleiten.

2 Experimentelles

Die untersuchten Peelsysteme sind in Bild 2 zusammengefasst dargestellt.

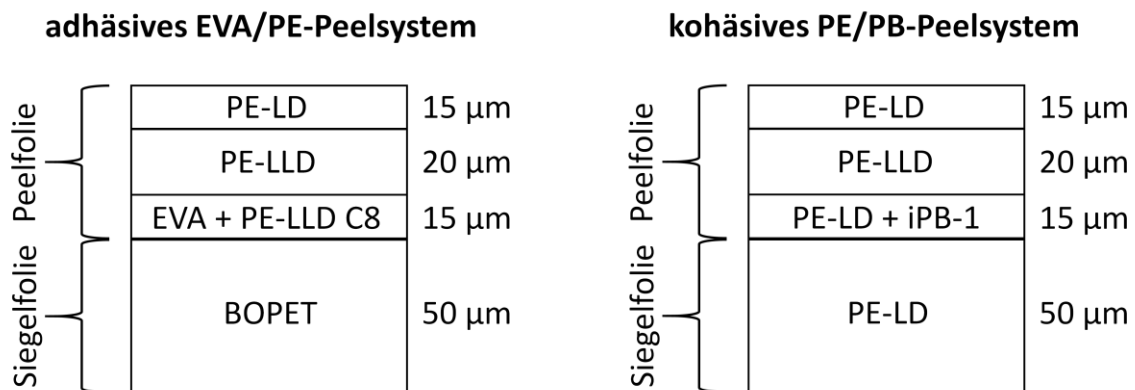


Bild 2: Untersuchte Peelsysteme (BOPET = Biaxial orientiertes PET)

Als experimentelle Methoden kamen der T-Peeltest in Anlehnung an ASTM D 1876 [14] und der Fixed-Arm Peeltest in Anlehnung an [15] zur Anwendung. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 100 mm/min.

3 Ergebnisse

Zunächst wurde das Peelverhalten in Abhängigkeit des Massenanteils der Peelkomponente untersucht. In Bild 3 ist der Einfluss des Anteils der Peelkomponente auf die Energiefreisetzungsrates G_{fc} für das adhäsive (links) und das kohäsive Peelsystem (rechts) dargestellt. Für das adhäsive EVA/PE-Peelsystem ist bis zu einem Anteil von 40 M.-% PE-LLD C8 die Energiefreisetzungsrates auf einem konstanten Niveau. Zwischen 40 M.-% und 55 M.-% PE-LLD C8 kommt es zu einer sehr starken Verminderung. Für PE-LLD C8-Anteile größer als 55 M.-% bleibt die Energiefreisetzungsrates auf einem konstant niedrigen Niveau. Der Zusammenhalt des Peelsystems wird hier durch die Adhäsionskräfte ermöglicht. Die Polarität von EVA unterstützt in hohem Maße die Haftung zu PET. Interessanterweise nimmt die Haftung zu PET mit geringen Anteilen an PE-LLD C8 im EVA nicht entsprechend der Mischungsregel ab, sondern bleibt bis 40 M.-% PE-LLD C8 konstant. Über diesen Anteil hinaus sind die Adhäsionskräfte offenbar so gering, dass es zu einer sehr starken Verminderung der Peelkraft kommt. Im Gegensatz dazu kann beim kohäsiven PE/PB-Peelsystem eine stetige Verminderung der Energiefreisetzungsrates mit zunehmendem Anteil an PB-1 beobachtet werden. Der Zusammenhang ist von exponentiellem Charakter.

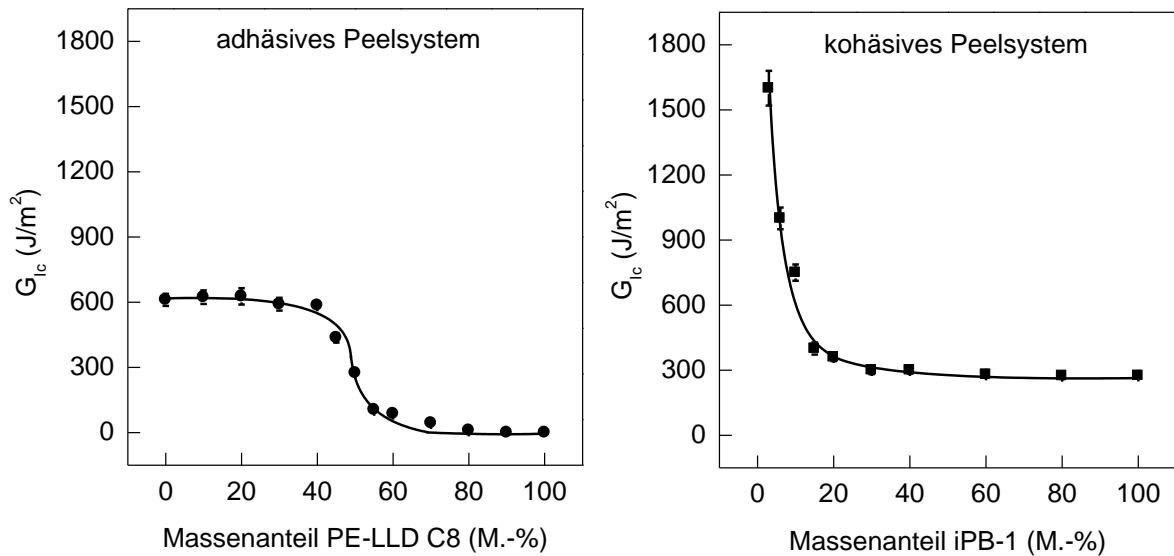


Bild 3: Einfluss des Anteils der Peelkomponente auf die Energiefreisetzungsrate G_{lc} für das adhäsive (links) und das kohäsive Peelsystem (rechts)

Darüber hinaus wurde der Einfluss des Peelwinkels auf die adhäsive Energiefreisetzungsrate untersucht. Bild 4 zeigt die Abhängigkeit der adhäsiven Energiefreisetzungsrate G_{alc} vom Peelwinkel. Sowohl für das adhäsive als auch das kohäsive Peelsystem kann der Zusammenhang zwischen G_{alc} und dem Peelwinkel durch einen bilinearen Zusammenhang angenähert werden. Da die adhäsive Energiefreisetzungsrate nur den für die eigentliche Trennung des Peelsystems verantwortlichen Energiebereich berücksichtigt, ist diese Kenngröße theoretisch

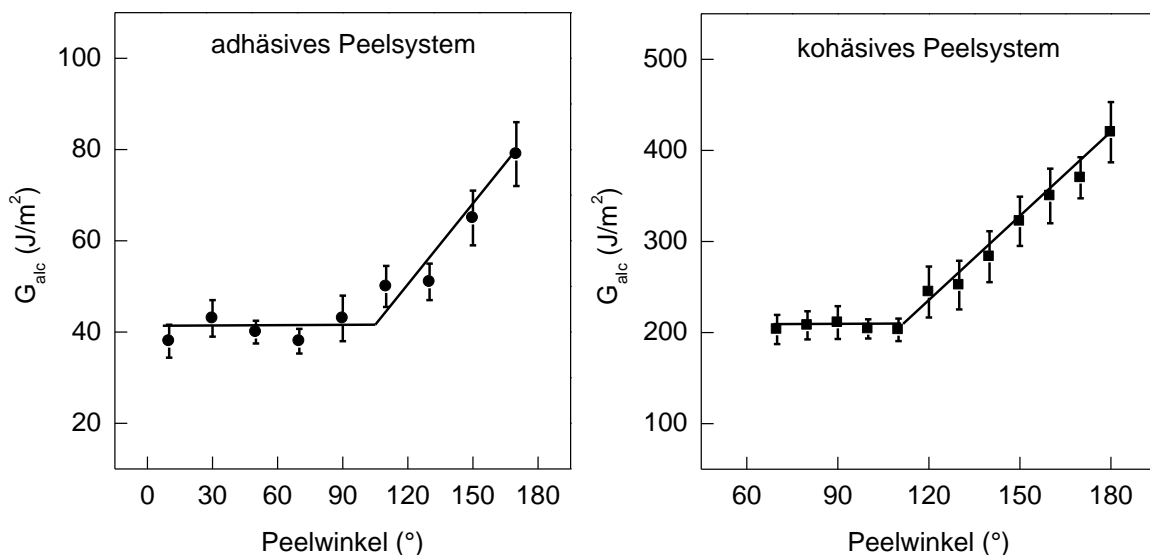


Bild 4: Einfluss des Peelwinkels auf die adhäsive Energiefreisetzungsrate G_{alc} für das adhäsive (links) und das kohäsive Peelsystem (rechts)

tisch nahezu unabhängig von der Prüfkörpergeometrie und vom Peelwinkel. Es war demnach ein konstantes Niveau von G_{alc} als Funktion des Peelwinkels erwartet worden. Im Falle des in Bild 4 rechts dargestellten Zusammenhangs für das kohäsive PE/PB-Peelsystem konnte der Anstieg von G_{alc} ab $110^\circ/120^\circ$ mit einer Änderung der Rissausbreitungsrichtung korreliert werden. Die Rissausbreitungsrichtung änderte sich von interlaminar, d.h. der Riss verläuft entlang der Grenzfläche zwischen den versiegelten Folien, zu translaminar, d.h. der Riss verläuft durch eine der beiden Folien. Im Falle des in Bild 4 links dargestellten Zusammenhangs für das adhäsive EVA/PE-Peelsystem konnte der Grund für den Anstieg von G_{alc} ab $110^\circ/120^\circ$ noch nicht restlos aufgeklärt werden. Eine Rissausbreitungsrichtungsänderung kann hier ausgeschlossen werden, da der Riss aufgrund des adhäsiven Peelsystems nicht von der Grenzfläche zwischen adhäsiver Peelfolie und Siegelfolie abweichen kann. An dieser Stelle sind weitere Messungen geplant, um das beobachtete Phänomen aufzuklären.

Literaturverzeichnis

- [1] Hwo, C.C.: Polybutylene Blends as Easy Open Seal Coats for Flexible Packaging and Lidding. *J. Plast. Film Sheeting* 3 (1987) 245–260.
- [2] Liebmann, A., Schreib, I., Schlözer, R.E., Majschak, J.P.: Practical Case Studies: Easy Opening for Consumer-Friendly, Peelable Packaging. *J. Adhes. Sci. Technol.* 26 (2012) 2437–2448.
- [3] Wool, R.P., Yuan, B.L., McGarel, O.J.: Welding of Polymer Interfaces. *Polym. Eng. Sci.* 29 (1989) 1340–1367.
- [4] Stehling, F.C., Meka, P.: Heat Sealing of Semicrystalline Polymer Films. II. Effect of Melting Distribution on Heat-Sealing Behavior of Polyolefins. *J. Appl. Polym. Sci.* 51 (1994) 105–119.
- [5] Nase, M., Bach, S., Zankel, A., Majschak, J.-P., Grellmann, W.: Ultrasonic Sealing versus Heat Conductive Sealing of Polyethylene/Polybutene-1 Peel Films. *J. Appl. Polym. Sci.* 130 (2013) 383–393.
- [6] Bach, S., Thürling, K., Majschak, J.-P.: Ultrasonic Sealing of Flexible Packaging Films - Principle and Characteristics of an Alternative Sealing Method. *Packaging Technol. Sci.* 25 (2012) 233–248.
- [7] Nase, M., Zankel, A., Langer, B., Baumann, H.J., Grellmann, W., Poelt, P.: Investigation of the Peel Behavior of Polyethylene/Polybutene-1 Peel Films Using In-Situ Peel Tests with Environmental Scanning Electron Microscopy. *Polymer* 49 (2008) 5458–5466.
- [8] Nase, M., Langer, B., Grellmann, W.: Influence of Processing Conditions on the Peel Behavior of Polyethylene/Polybutene-1 Peel Systems. *J. Plast. Film Sheeting* 25 (2009) 61–80.
- [9] Nase, M., Androsch, R., Langer, B., Baumann, H.J., Grellmann, W.: Effect of Polymorphism of Isotactic Polybutene-1 on Peel Behavior of Polyethylene/Polybutene-1 Peel Systems. *J. Appl. Polym. Sci.* 107 (2008) 3111–3118.
- [10] Nase, M., Langer, B., Baumann, H.J., Grellmann, W.: Fracture Mechanics on Polyethylene/Polybutene-1 Peel Films. *Polym. Test.* 27 (2008) 1017–1025.
- [11] Ernesto Mendoza-Navarro, L.E., Diaz-Diaz, A., Castañeda-Balderas, R., Hunkeler, S., Noret, R. Interfacial Failure in Adhesive Joints: Experiments and Predictions. *Int. J. Adhes. Adhes.* 44 (2013) 36–47.

- [12] Santos, J.M., Ribeiro, M.R., Portela, M.F., Bordado, J.M.: Improved Adhesion of Polyethylene by Copolymerisation of Ethylene with Polar Monomers. *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 4191–4196.
- [13] Nase, M., Großmann, L., Rennert, M., Langer, B., Grellmann, W.: Adhesive Properties of Heat Sealed EVAc/PE films in Dependence on Recipe, Processing and Sealing Parameters. *J Adhes. Sci. Technol.* 28 (2013), 1149–1166.
- [14] ASTM D 1876 (2001): Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test).
- [15] Moore, D.R., Williams, J.G.: *Peel Testing of Flexible Laminates*. In: Moore, D.R., Pavan, A., Williams, J.G. (Eds.): *ESIS TC4 Publication 28 – Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers Adhesives and Composites*, pp. 203–223, Elsevier, Amsterdam (2001).

Fracture mechanics characterization of low adhesive stretch films

M. Rennert^{1,4}, M. Nase², K. Reincke³, W. Grellmann^{1,3};

¹ POLIFILM EXTRUSION GmbH, Südliches Anhalt (Germany), ² University of Applied Science Hof, Faculty of Engineering, Hof (Germany), ³ Polymer Service GmbH Merseburg (Germany), ⁴ Martin Luther University Halle-Wittenberg (Germany), Center of Engineering Science, Halle (Germany)

Abstract

Billion tons of goods, whether food or non-food products, are shipped around every year with an increasing tendency. The majority of these unit loads are usually pelletized and stabilized with polymeric stretch films, keeping the goods free of any damage and contamination during transportation and storage. When transporting goods, the stretch film has to compensate forces of 0.8 G in driving direction and transverse 0.5 G next to the vibration level, which makes it more than just a commodity product [1,2].

A reliable load stability of pelletized packaging is highly attributed to the performance of the stretch films that are wrapped around and fixed the goods. Continual retention forces of the stretch films are subjected to neglected strain relaxation due to the autohesive behavior caused by cling properties. The demand on reliable stretch films as well as sustainability and the economic benefit challenges both the industry and an efficient film testing [3].

To assess the autohesive properties conventional peeling tests like the T-peel test according to ASTM D 1876 [4] and DIN 55529 [5] are not sufficient, since the recorded forces at angles $\geq 90^\circ$ are too small and associated with uncertainties. For flexible films with low adhesive interactions in there interfaces the cling test according to ASTM-D 5458 [6] can be taken. A film sample of $10 \times 10 \text{ inch}^2$ is fixed on a 20° slope with the outside layer up, whereby the produced machine direction is parallel to direction of loading. A $1 \times 7 \text{ inch}^2$ film stripe is cut of separately in machine direction (MD) and fixed onto its back, free of air pockets and imperfections in the interface (Figure 1a). The maximum force F_{max} that is recorded at the cling line is the cling force (Point II in Figure 1b).

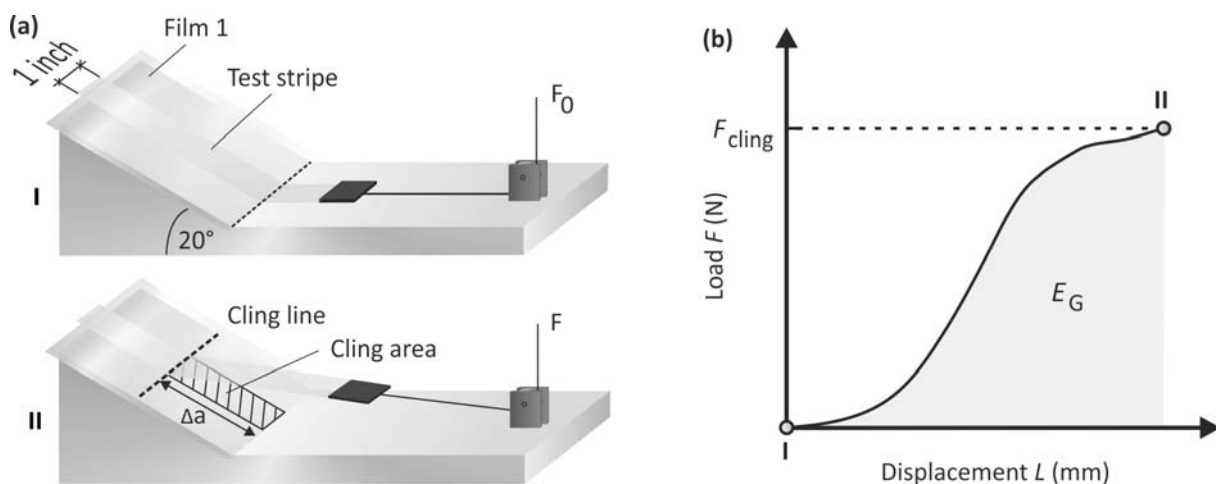


Figure 1: Schematic representation of the cling test according to ASTM-D 5458 (a) with registration of the force-displacement curve (b).

Due to the slope and the fixed deflection roller, the angle drops continuously with the crack propagation within in the films interface. Consequential higher shear rates and increasing forces are the result (Figure 1b). According conventional peel test a stationary peel plateau is necessary to assess peel forces [7]. Therefore, the energy release rate that is given by

$$G_{IC} = \frac{\Delta E_G}{\Delta a \cdot B}$$

wherein Δa represents the crack extension and B the film stripe width was taken into consideration. $E_G = \int FL$ and represents the total deformation energy. The advantage of the adhesive peeling is that no new surfaces are created during crack propagation and a truth Δa can be assumed. To assess the adhesive fracture energy release rate an energy balance due to a breakdown of all deformation ratios can be done. The investigation of the correlation between tear resistance (J-Integral, stress intensity factor K or G_{IC}) and crack extension (Δa), is an accepted fracture mechanics model (R-curve concept) and was done to assess the needed energy release rate to initiate the crack or debonding of the autohesive stretch films, respectively (Figure 2). Both the adhesive energy release rate and the energy analysis of crack initiation and propagation are supposed to allow deeper insights in the interfacial interactions (adhesion mechanisms) and material behavior of stretch films during loading and therefore a reliable load stability.

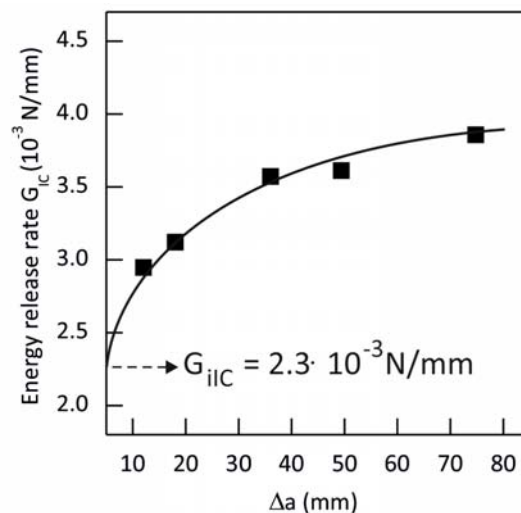


Figure 2: R-curve of an ethylene/1-buten copolymer based stretch film modified with a styrol-ethylene-butadiene-styrol block copolymer

Literaturverzeichnis

- [1] Wainer MV, Stretch film properties – effects of equipment and process variables. J. Plast. Film. Sheet. 2002; 18: 279–286
- [2] Jarimopas B, Singh SP, Saengnil W, Measurement and analysis of truck transport vibration levels and damage to packaged tangerines during transit, Packag Technol Sci. 2005; 18: 179-188
- [3] Rennert, M., Fiedler, S., Nase, M., Menzel, M., Günther, S., Kressler, J., Grellmann, W.: Investigation of the Migration Behavior of Polyisobutylene with Various Molecular Weights in Ethylene/ α -Olefin Copolymer Blown Stretch Films for Improved Cling Properties; J. APPL. POLYM. SCI. 2014; 131
- [4] ASTM D 1876-08: Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test)

- [5] DIN 55529:2012-09 (2012): Packaging - Determining the sealed-seam strength of sealings made of flexible packaging material
- [6] ASTM D5458 – 95 (2012): Standard Test Method for Peel Cling of Stretch Wrap Film
- [7] Nase, M., Langer, B., Grellmann.: Fracture mechanics on polyethylene/polybutene-1 peel films; Polymer Testing. 2008; 27: 1017–1025

Hygrothermische Alterung von spritzgegossenen PA6/GF-Werkstoffen unter Berücksichtigung von Automotive-Anforderungen

T. Illing¹, M. Schoßig², C. Bierögel^{2,3}, W. Grellmann^{2,3}

¹ Valeo Schalter und Sensoren GmbH, Bietigheim-Bissingen (Deutschland),

² Polymer Service GmbH Merseburg, Merseburg (Deutschland),

³ Zentrum für Ingenieurwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Deutschland)

1 Einleitung

Kurzglasfaserverstärkte Polyamid 6 (PA6/GF)-Werkstoffe werden seit vielen Dekaden erfolgreich in der Automobilindustrie, vor allem für Bauteile im Exterieur- und Interieur-Bereich eingesetzt. Die vorteilhafte Kombination aus mechanischen und thermischen Eigenschaften sowie eine günstige Herstellung mittels Spritzgießen ermöglicht ein breites Einsatzspektrum sowie variable Formgebung. Auf Grund der geforderten Qualifikationsprüfungen im Automobilbereich werden Bauteile unter anderem einer hygrothermischen Beanspruchung während der Entwicklungsphase ausgesetzt. Der aktuelle Trend zu Leichtbau bzw. geringerem Materialverbrauch führt zu dünneren Wandstärken in Automobil-Bauteilen bei gleichzeitig ansteigenden Ansprüchen an Genauigkeit, Toleranz und Alterungsstabilität. Diese Arbeit soll einen Beitrag zum erweiterten Verständnis der mechanischen Eigenschaften Zugfestigkeit und Querkontraktion von kurzglasfaserverstärkten Polyamid 6-Werkstoffen bei hygrothermischer Alterung leisten.

Das mechanische Verhalten im Allgemeinen und die Zugfestigkeit im Besonderen von glasfaserverstärkten Polyamid-Werkstoffen in Abhängigkeit von Glasfasergehalt, von Glasfaserlänge und -durchmesser, unter Berücksichtigung der Orientierung sowie bei Aufnahme von Feuchtigkeit, bei thermischer und hydrothermischer Alterung, ist weitgehend bekannt [1, 2, 4 – 9, 17, 20, 25]. So kann die Zugfestigkeit durch verschiedene Modelle berechnet werden, wobei die Glasfaserorientierung als Faktor teilweise berücksichtigt wird. Die Orientierung der kurzen Glasfasern, welche maßgeblich durch den Spritzgießprozess generiert wird, beeinflusst nicht nur die geometrische Änderung bei hygrothermischer Alterung sondern auch das mechanische Eigenschaftsniveau und kann u.a. optisch oder auch röntgenografisch ermittelt werden. Weiter kann sie aber auch durch eine Werkzeug-Füllsimulation vom Spritzgießprozess erzeugt werden. Durch eine hygrothermische Belastung von PA6/GF-Werkstoffen erfolgt die Aufnahme von Wasser durch Diffusion in Abhängigkeit der relativen Feuchte und damit verbunden ist eine Abnahme von Festigkeit und Steifigkeit [26, 27]. Dieses charakteristische Werkstoffverhalten kann bei höheren Temperaturen durch chemische Alterungsprozesse, wie Hydrolyse oder Oxidation (nach Becker und Braun [1] und Kohan [2] beginnen sich diese Prozesse bei PA6 ab einer Temperatur von ca. 80 °C auszuwirken), unterstützt aber auch durch entgegenwirkende physikalische Alterungsprozesse wie die Nachkristallisation behindert werden.

2 Werkstoffe und Experimentelles

In dieser Arbeit wurden kurzglasfaserverstärktes Polyamid 6 (PA6/GF) sowie unverstärktes PA6 untersucht. Für die Untersuchungen wurden Platten mit den Abmessungen (185 x 160) mm² durch Spritzgießen hergestellt. Anschließend wurden aus den Platten sechs Vielzweckprüfkörper nach Typ 1A nach DIN EN ISO 3167 herausgefräst [13]. Dies erfolgte zur Bewertung des Einflusses der Orientierungen sowohl längs wie quer zur Spritzgießrichtung. Bild 1 zeigt schematisch die Entnahmepositionen der Vielzweckprüfkörper aus den spritzgegossenen Platten, der Filmanguss ist durch einen roten Pfeil und die Faserorientierung durch schwarz gestrichelte Linien verdeutlicht.

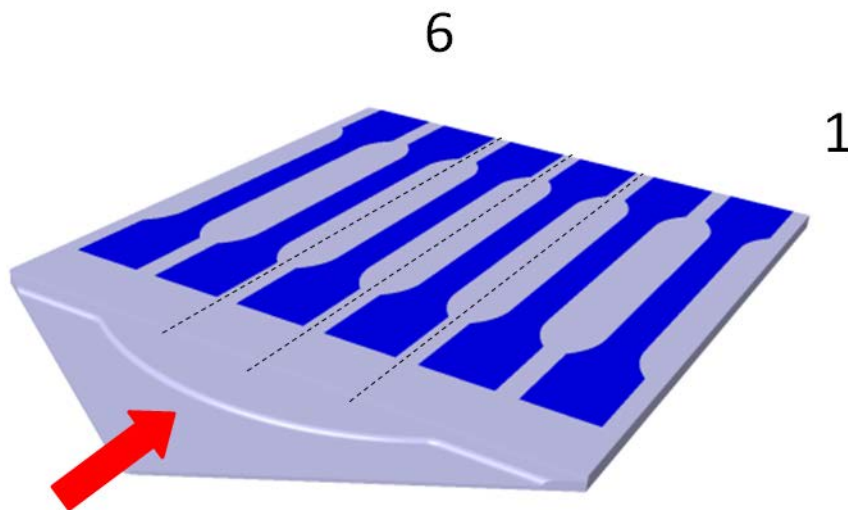


Bild 1: Schematische Darstellung der Prüfkörperentnahme längs zur Fließrichtung

Zur Bewertung des Einflusses der Feuchtigkeit und der Temperatur auf die Eigenschaften der PA6/GF-Werkstoffe wurden unterschiedliche Klimabedingungen für die Alterung gewählt. Die verwendeten Parameter sind zusammen mit den zugrundeliegenden Normen in Tabelle 1 aufgelistet [10 – 12]. Die hygrothermische Alterung erfolgte im Klimaschrank jeweils bis zu 1000 h, wobei zu definierten Zeitintervallen von 24 h, 48 h, 96 h, 480 h und 1000 h Prüfkörper zur Ermittlung der Änderung an mechanischen und thermischen Eigenschaften entnommen wurden. Die hier behandelten Ergebnisse der Zugfestigkeit wurden durch den Zugversuch an der Universalprüfmaschine ZWICK Z020 nach DIN EN ISO 527-1 und DIN EN ISO 527-2 mit einer Prüfgeschwindigkeit von 50 mm/min ermittelt [14, 15]. Die Veränderung des Kristallisationsgrades wurde mit dem Messgerät METTLER-TOLEDO DSC 820 nach DIN EN ISO 11537-1 mit einer Heizrate von 10 K/min innerhalb eines Temperaturbereiches von 0 °C – 300 °C ermittelt [22]. Die Orientierung der Glasfasern wurde durch Micro-CT mit dem Gerät GENERAL ELECTRIC NANOTOM M mit einer Voxelgröße von 4 µm und anschließender Softwareauswertung mit VOLUME GRAPHICS STUDIO MAX V2.2 analysiert. Zur Bestimmung der mittleren Molmasse wurde die GPC mit dem Gerät AGILENT 1100 bei 40 °C Säulentemperatur durchgeführt. Die Bestimmung der Viskositätszahl erfolgte gemäß DIN EN ISO 307 in Schwefelsäure [23].

Tabelle 1: Parameter der hygrothermischen Alterung und die zugehörigen Referenznormen

Klimalagerung	Referenznorm
85 °C, 10 % rF	DIN EN 60068-2-2 Prüfung B
85 °C, 50 % rF	DIN EN 60068-2-2 Prüfung B
85 °C, 85 % rF	DIN EN 60068-2-78 Prüfung Cab
-40 °C	DIN EN 60068-2-1 Prüfung A

3 Resultate und Diskussion

Die Orientierung von Verstärkungsstoffen wie Kurzglasfasern in der Polymermatrix hat einen maßgeblichen Einfluss auf das mechanische Eigenschaftsniveau und war Gegenstand in vielen wissenschaftlichen Publikationen [16, 18, 19]. Die Faserorientierung wird vor allem bedingt durch die Strömungsverhältnisse beim Füllvorgang des Werkzeugs. Dabei bewirkt die Fließgeschwindigkeit v_F in Abhängigkeit vom Anguss und der Bauteilgeometrie eine Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und demzufolge eine Scherspannung, welche für die Orientierung verantwortlich ist [3]. In Bild 2a) sind die Fließ- und die Schergeschwindigkeiten der Positionen 1 – 3 der Spritzgießplatte (siehe Bild 1), sowie die Faserorientierung in Fließrichtung a_{xx} aus der Füllsimulation des Werkzeugs dargestellt. Die unterschiedliche Faserorientierung spiegelt sich in unterschiedlichen Spannungs-Dehnungs-Kurven wider. In Bild 2b) sind für die drei Positionen aus Bild 2a) diese Kurven wiedergegeben, welche mit der Plattenposition korrelieren. Dabei beträgt der Unterschied zwischen Pos. 1 und Pos. 3 ca. 20 MPa. Der Unterschied der durchschnittlichen Faserorientierung aus der Micro-CT beträgt für diese Positionen beträgt ca. 9 %.

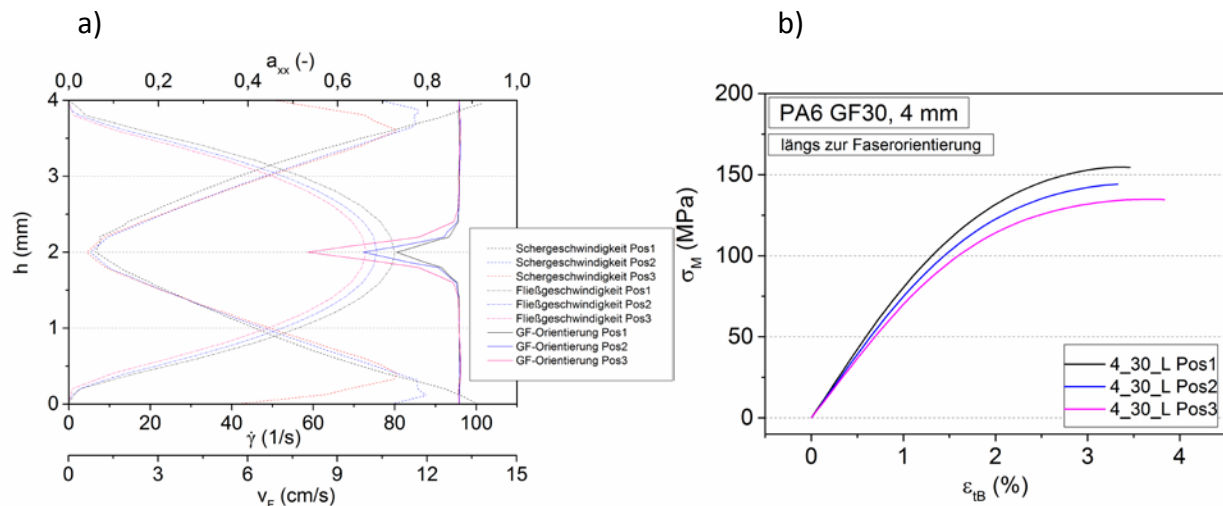


Bild 2: Für die Positionen 1 – 3 der Spritzgießplatte a) die zugehörigen Fließ- und Schergeschwindigkeiten sowie die Faserorientierung aus der Füllsimulation b) Spannungs-Dehnungs-Diagramme in Abhängigkeit der Positionen

Wird die unterschiedliche Faserorientierung mit Hilfe einer Füllsimulation analysiert, so sind die Werte der Orientierungstensenoren im Vergleich zueinander weniger unterschiedlich als die realen Spannungs-Dehnungs-Diagramme es ausweisen. Eine Analyse der Faserorientierung durch die Micro-CT mit einer Voxelgröße von 4 μm und anschließender Software-Auswertung

ermöglicht einen Vergleich der Orientierungswerte aus der Füllsimulation, welche durch das Modell von Folgar-Tucker oder dem darauf basierenden und modifizierten Modell von Wang und Jin (RSC-Modell) ermittelt werden, und den Werten der Micro-CT [21, 24]. Wie in Bild 3 dargestellt, sind die berechneten Orientierungen aus der Füllsimulation im Vergleich zu den Micro-CT-Daten durchschnittlich um ca. 10 – 20 % höher. Bei beiden Methoden nimmt die Orientierung von innen nach außen zu. Desweiteren zeigt die Füllsimulation keine Veränderung der Kernzone, wohingegen die Micro-CT-Daten eine Vergrößerung der Kernzone von außen nach innen erkennen lassen.

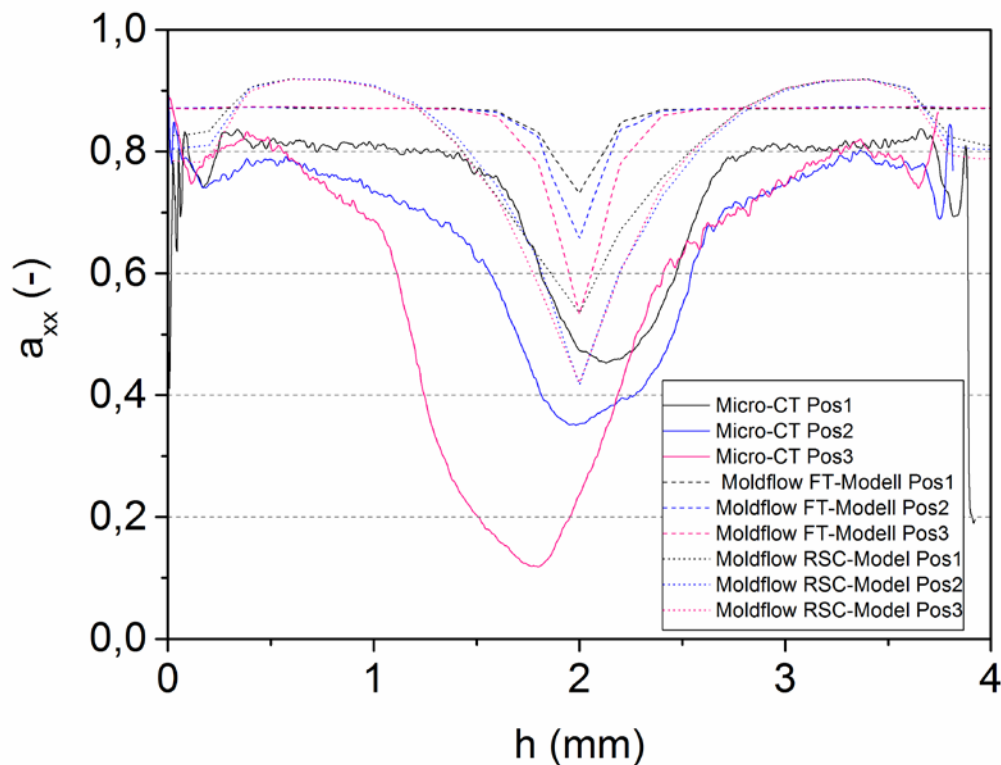


Bild 3: Darstellung der Tensorkomponente a_{xx} der Faserorientierung aus der Füllsimulation und der Micro-CT für jeweils drei Positionen

Sollen die Werte der Faserorientierung in einer integrativen Simulation weiterverwendet werden, so ist eine Modifizierung der Daten notwendig, um realistischere Ergebnisse von Festigkeitsberechnungen erzielen zu können.

Werden die Prüfkörper einem trocken-heißen Klima (z.B. 85 °C, 10 % rF) oder einer Kälte von -40 °C für 1000 h ausgesetzt, ergibt sich die in Bild 4 dargestellte Änderung der Zugfestigkeit. Wie erwartet, zeigen beide Kurven nur eine geringe Veränderung der Zugfestigkeit. Erst ab einem Klima von 95 °C und 10 % rF sind die Auswirkungen von chemischen Alterungsprozessen feststellbar, so dass nach 1000 h eine Abnahme der Zugfestigkeit um ca. 9 % zu beobachten ist.

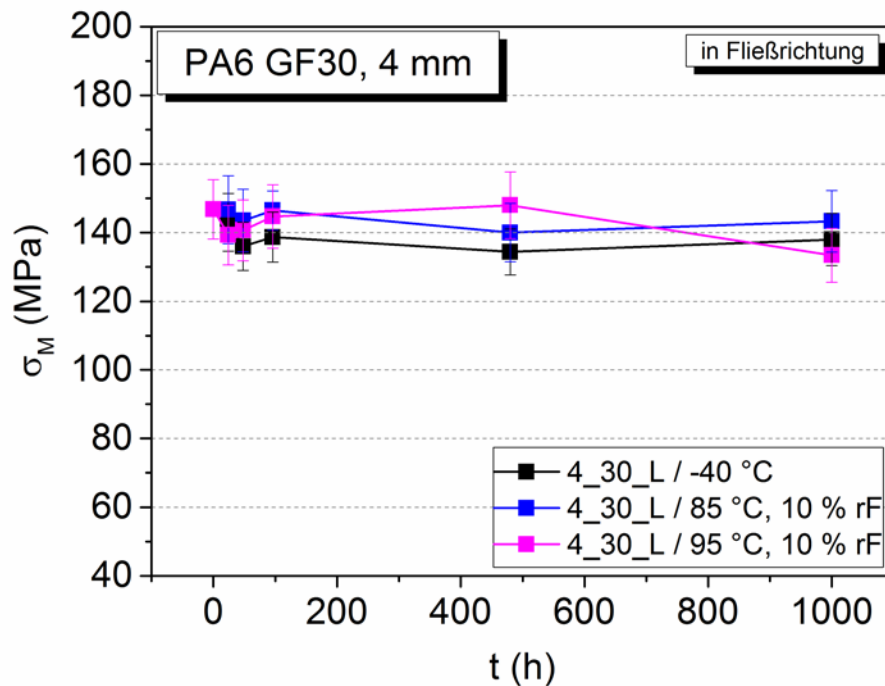


Bild 4: Veränderung der Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei trocken-heißen und kalter Klimalagerung

Wird derselbe Werkstoff einem feucht-heißen Klima ausgesetzt, verändert sich das mechanische Eigenschaftsniveau nachhaltig. Wie in Bild 5 zu erkennen ist, dominiert innerhalb des Klimabereichs von 65 °C bis 95 °C und einer konstanten relativen Feuchte von 85 % zuerst die Feuchteaufnahme. Dies führt bekanntermaßen zu einem Verlust der Zugfestigkeit innerhalb von 96 h um bis zu 50 %, welcher sich ebenso bei einer hydrothermischen Alterung einstellt [8]. Im Unterschied zur Alterung in Wasser, in welcher ein weiterer Abbau der Zugfestigkeit erfolgt, findet nach den ersten 96 h kein weiterer Abbau der Zugfestigkeit statt. Das Minimum ist erreicht und es erfolgt wieder ein Anstieg der Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Temperatur durch eine stattfindende Nachkristallisation. Diese bewirkt durch den höheren Kristallisationsgrad eine höhere Zugfestigkeit und zusätzlich führt sie zur Wasserverdrängung, was ebenso in eine Rückgewinnung von Festigkeit mündet. Dieser Effekt ist bei 85 °C stärker ausgeprägt als bei 65 °C, bei 95 °C wird er durch stattfindende chemischen Alterungsprozesse wie Hydrolyse, ausgeglichen. Bei einer Klimalagerung in 40 °C ist nach 1000 h nicht das Ende der Abnahme an Zugfestigkeit erreicht. Es muss mit einer weiteren aber geringen Abnahme gerechnet werden, da hier nicht mit einer Nachkristallisation zu rechnen ist. Die Veränderung des Kristallisationsgrades wurde auf Basis der Schmelzenthalpie ermittelt und ist in Tabelle 2 für trocken-heiße und feucht-heiße Klimalagerung aufgelistet. Bei beiden Klimalagerungen nimmt der Kristallisationsgrad zu, wobei die größere Zunahme bei feucht-heißen Klima (auf Grund der vorhandenen Wassermoleküle in den amorphen Bereichen, welche eine Makromolekülbewegung erleichtern) stattfindet.

Das Vorhandensein von chemischen Alterungsprozessen lässt sich mit Hilfe einer Gelpermeationschromatografie (GPC) oder mit der Analyse der Viskositätszahl ermitteln. Die Ergebnisse beider Analysevarianten sind in Tabelle 3 aufgelistet.

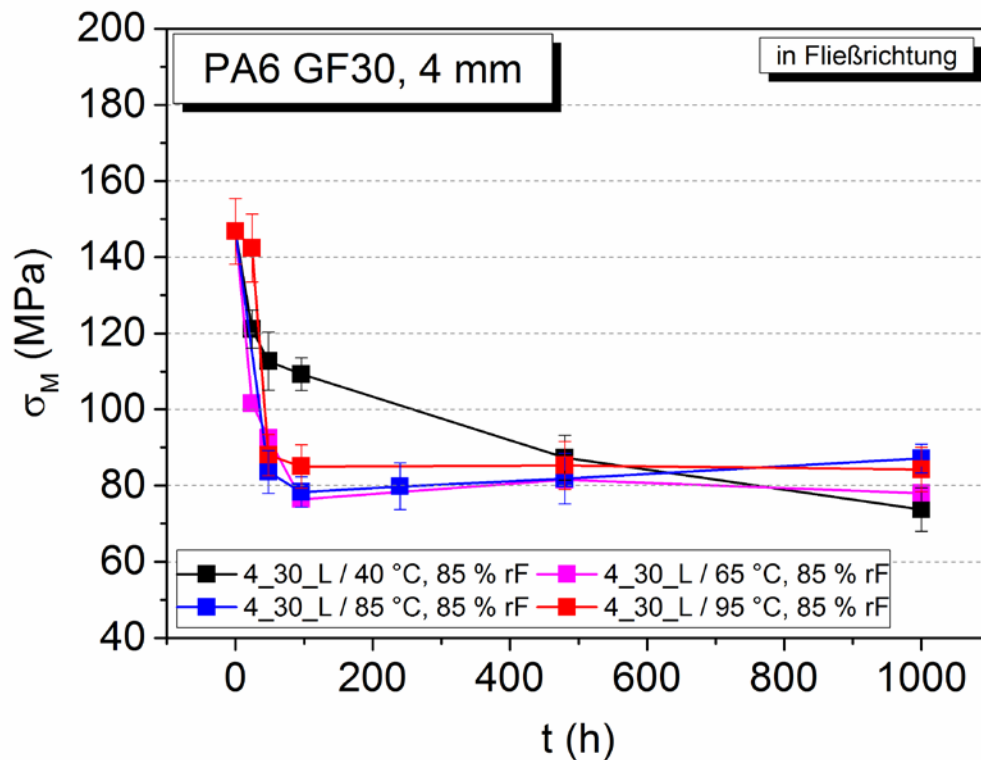


Bild 5: Veränderung der Zugfestigkeit bei verschiedenen feucht-heißen Klimalagerungen

Es ist zu beobachten, dass bei einer trocken-heißen Klimalagerung eine Nachpolymerisation und somit eine geringe Zunahme der mittleren Molmasse stattfindet. Im Gegensatz dazu, findet bei feucht-heißer Klimalagerung ein Abbau der mittleren Molmasse auf Grund der Hydrolyse statt. Dieser Abbau wird durch die negative Veränderung der Viskositätszahl bestätigt und ist im mechanischen Eigenschaftsniveau ab einer Klimalagerung bei 95 °C anhand der Abnahme der Zugfestigkeit zu bemerken.

Tabelle 2: Änderung des Kristallisationsgrades bei verschiedenen Klimalagerungen

Klimalagerung	Relative Änderung Kristallisationsgrad
85 °C, 10 % rF (nach 1000 h)	+1,1 %
85 °C, 50 % rF (nach 1000 h)	
85 °C, 85 % rF (nach 1000 h)	+1,6 %

Tabelle 3: Veränderung der mittleren Molmasse und der Viskositätszahl bei verschiedenen Klimalagerungen

Klimalagerung	Relative Änderung mittlere Molmasse M_n	Relative Änderung Viskositätszahl VN
85 °C, 10 % rF (nach 1000 h)	+3,1 %	+2,1 %
85 °C, 50 % rF (nach 480 h)	+ 0,9 %	-0,7 %
85 °C, 85 % rF (nach 1000 h)	-8,0 %	-7,6 %

4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Faserorientierung von kurzen Glasfasern einen sehr großen Einfluss auf die mechanische Festigkeit hat. Wird die Faserorientierung analysiert, so hat die angewendete Methode einen großen Einfluss auf die Ergebnisse und die Verwertbarkeit in der integrativen Simulationen. Eine trocken-heiße Klimalagerung hat innerhalb von 1000 h wenig Auswirkung auf die mechanische Festigkeit, ebenso wie bei Kältelagerung. Dagegen ist bei feucht-heißer Klimalagerung eine Abnahme der Zugfestigkeit auf Grund Wasseraufnahme bei gleichzeitig stattfindender Hydrolyse und Nachkristallisation festzustellen. Mit den vorgestellten Erkenntnissen wird ermöglicht, dass bereits im Produktdesign die Auswirkungen einer Alterung berücksichtigt werden können.

5 Literaturverzeichnis

- [1] Becker, G.W., Braun, D.: Kunststoff-Handbuch 3. Thermoplaste 4. Polyamide. Carl Hanser Verlag, München, Wien, (1998)
- [2] Kohan, M.I.: Nylon Plastics Handbook. Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, New York, (1995)
- [3] Johannaber, F., Michaeli, W.: Handbuch Spritzgießen. Carl Hanser Verlag, München, (2004)
- [4] Hassan, A., Salleh, N.M., Yahya, R., Sheikh, M.: Fiber length, thermal, mechanical, and dynamic mechanical properties of injection-molded glass-fiber/polyamide 6, 6: plasticization effect. Journal of Reinforced Plastics and Composites 30 (2011) 488-498
- [5] Thomason, J.: The influence of fibre length, diameter and concentration on the modulus of glass fibre reinforced polyamide 6, 6. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 39 (2008) 1732-1738
- [6] Thomason, J.: Micromechanical parameters from macromechanical measurements on glass reinforced polyamide 6, 6. Composites Science and Technology 61 (2001) 2007-2016
- [7] Thomason, J.: The influence of fibre properties of the performance of glass-fibre-reinforced polyamide 6, 6. Composites Science and Technology 59 (1999) 2315-2328
- [8] Bergeret, A., Ferry, L., Lenny, P.: Influence of the fibre/matrix interface on ageing mechanisms of glass fibre reinforced thermoplastic composites (PA-6, 6, PET, PBT) in a hygrothermal environment. Polymer Degradation and Stability 94 (2009) 1315-1324
- [9] Jia, N., Kagan, V.A.: Effects of time and temperature on the tension-tension fatigue behavior of short fiber reinforced polyamides. Polymer Composites 19 (1998) 408-414

- [10] DIN EN 60068-2-2: Umgebungseinflüsse - Teil 2-2: Prüfverfahren - Prüfung B: Trockene Wärme. (2008)
- [11] DIN EN 60068-2-78: Umgebungseinflüsse - Teil 2-78: Prüfverfahren - Prüfung Cab: Feuchte Wärme, konstant. (2014)
- [12] DIN EN 60068-2-1: Umgebungseinflüsse - Teil 2-1: Prüfverfahren - Prüfung A: Kälte. (2008)
- [13] DIN EN ISO 3167: Kunststoffe - Vielzweckprobekörper. (2014)
- [14] DIN EN ISO 527-1: Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundsätze. (2012)
- [15] DIN EN ISO 527-2: Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen. (2012)
- [16] O’Gara, J.F., Novak, G.E., Wyzgoski, M.G.: Predicting the Tensile Strength of Short Glass Fiber Reinforced Injection Molded Plastics. 10th-Annual SPE® Automotive Composites Conference & Exhibition (ACCE), Sept 15–16 2010, Troy, Michigan (2010)
- [17] Mouhmid, B., Imad, A., Benseddiq, N., Benmedakhène, S., Maazouz, A.: A study of the mechanical behaviour of a glass fibre reinforced polyamide 6, 6: experimental investigation. *Polymer Testing* 25 (2006) 544-552
- [18] Fu, S.-Y., Lauke, B.: Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers. *Composites Science and Technology* 56 (1996) 1179-1190
- [19] Bernasconi, A., Davoli, P., Basile, A., Filippi, A.: Effect of fibre orientation on the fatigue behaviour of a short glass fibre reinforced polyamide-6. *International Journal of Fatigue* 29 (2007) 199-208
- [20] Ferreno, D., Carrascal, I., Ruiz, E., Casado, J.: Characterisation by means of a finite element model of the influence of moisture content on the mechanical and fracture properties of the polyamide 6 reinforced with short glass fibre. *Polymer Testing* 30 (2011) 420-428
- [21] Folgar, F., Tucker, C.L.: Orientation behavior of fibers in concentrated suspensions. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 3 (1984) 98-119
- [22] DIN EN ISO 11357-1: Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 1: Allgemeine Grundlagen. (2010)
- [23] DIN EN ISO 307: Kunststoffe - Polyamide - Bestimmung der Viskositätszahl. (2013)
- [24] Wang, J., Jin, X.: Comparison of recent fiber orientation models in autodesk moldflow insight simulations with measured fiber orientation data. *Proceedings of the Polymer Processing Society 26th Annual Meeting, Banff, Canada, (2010)*
- [25] Langer, B.: Bruchmechanische Bewertung von Polyamid-Werkstoffen. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Merseburg, (1997)
- [26] Illing, T., Schoßig, M., Bierögel, C., Grellmann, W.: Influence of Hygrothermal Aging on Dimensional Stability of Thin Injection-Molded Short Glass-Fiber Reinforced PA6 (in Vorbereitung)
- [27] Illing, T., Gotzig, H., Schoßig, M., Bierögel, C., Grellmann, W.: Influence of Hygrothermal Aging on Tensile Strength and Poisson Ration of Thin Injection-Molded Short Glass Fiber Reinforced PA6 (in Vorbereitung)

Faserverstärkte Polyamide und der Einfluss der Wasseraufnahme auf deren mechanisches und thermo-mechanisches Verhalten

P. Guttman¹, F. Röper, G. Pilz¹

**¹ Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe,
Leoben (Österreich)**

1 Einleitung & Zielsetzung

Polymere Werkstoffe werden vermehrt in Bereichen eingesetzt, in denen bislang klassische Konstruktionswerkstoffe wie Metalle oder Keramiken dominierten. Ein starker, erkennbarer Trend in den größten Märkten wie unter anderem auch der Automobilindustrie zu Gewichts- und/oder Raumreduktion verlangt nach innovativen und integrativen Bauteilen und damit auch neuen und spezifisch angepassten Kunststoffen. In diesem Zusammenhang ist ganz besonders die Klasse der Polyamide (PA), aliphatisch, teil- oder vollaromatisch, hervorzuheben. Auf Grund der vergleichsweise hohen Festigkeiten und Steifigkeiten von Polyamid-Bauteilen gepaart mit hohen Zähigkeiten und einer verglichen mit anderen Kunststoffklassen außerordentlich großen Vielfalt kommerziell verfügbarer Werkstofftypen sind Polyamide oft die erste Wahl für den Einsatz in strukturell hoch beanspruchten Bauteilen. Insbesondere faserverstärkte Polyamide erfüllen das Anforderungsprofil mechanisch, thermisch und thermo-mechanisch hoch belasteter Bauteile und bieten eine sinnvolle Alternative zu klassischen Konstruktionswerkstoffen mit den Vorteilen energieeffizienter und integrativer Verarbeitungsmethoden. Das hohe mechanische Eigenschaftsniveau der Polyamide wird vor allem durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen (CONH) und den Methylgruppen (CH₂) der Hauptkette bestimmt [5]. Diese können aber insbesondere durch aufgenommene Feuchte geschwächt werden. Um Bauteile mit langen Gewährleistungsfristen risikoarm konstruieren zu können, ist es daher auch zwingend notwendig, die Eigenschaften der eingesetzten Polyamide unter anwendungsrelevanten Bedingungen, d.h. bei anwendungsrelevanter Temperatur im konditionierten Werkstoffzustand über einen ausgedehnten Belastungszeitraum zu kennen. Zur Erstbeurteilung des Steifigkeitsverhaltens über einen weiten Temperatur- und Frequenzbereich eignet sich hier vor allem die dynamisch-mechanische Analyse (DMA). Weiterführende Kriechversuche im Wasser geben Aufschluss über das Verhalten über einen ausgedehnten Zeitraum bei erhöhten Temperaturen und direktem Wassereinfluss.

2 Methodik & Experimentelles

Die untersuchten Werkstoffe Polyamid 66-30% glasfaserverstärkt (PA66-GF30), Polyamid 66-50 % glasfaserverstärkt (PA66-GF50) und ein teilaromatisches Polyamid-35 % glasfaserverstärkt (PPA-GF35) wurden bei 60 °C im Wasserbad 14 Tage bis zum Sättigungszustand ausgelagert. In dynamisch-mechanischen Untersuchungen (DMA) wurde das temperatur- und frequenzabhängige thermo-mechanische Verhalten in einem weiten Temperaturbereich (-60 °C bis 180 °C) und breiten Frequenzbereich (0,1 bis 100 Hz) im 3-Punkt-Biegemodus analysiert.

Zur Evaluierung des Langzeit-Deformationsverhaltens dienten Zug-Kriechversuche bei 60 °C unter einer konstanten Kriechspannung von 20 MPa und einer Beanspruchungsdauer von 24 Stunden. Mit der Verwendung einer speziell entwickelten Medien-Zelle für Kriechprüfungen (Bild 1), konnte der konstante Sättigungsfeuchtezustand der Prüfkörper während der Kriechversuche gewährleistet werden [1, 2].

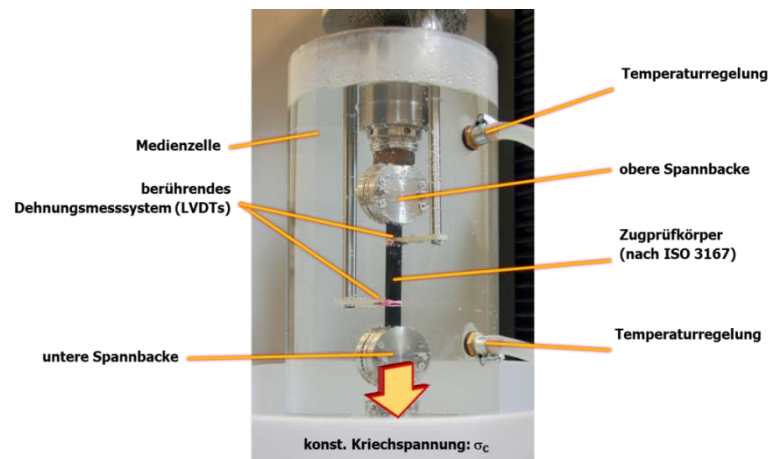


Bild 1: Prüfaufbau mit Medien-Zelle für Kriechprüfungen bei erhöhten Temperaturen im Wasser [1].

Die Kriechversuche wurden nach der Stepped Isothermal Method (SIM) in Anlehnung an ASTM D6992-03 durchgeführt. Der ausschlaggebende Unterschied zu klassischen Kriechversuchen besteht bei SIM darin, dass dabei innerhalb eines Kriechversuchs mehrere Temperaturstufen bei einer durchgehend anliegenden konstanten Kriechspannung an einem einzelnen Prüfkörper geprüft werden [3, 4]. Unter Anwendung des Prinzips der Zeit/Temperatur-Verschiebung (TTS) wurden die bei höheren Temperaturen (70 und 80 °C) bestimmten Kriechmodulverläufe zu längeren Zeiten verschoben und damit für eine Referenztemperatur von 60 °C die Kriechmodulmasterkurve für den Langzeitbereich erstellt.

3 Ergebnisse & Diskussion

In Bild 2 sind die Wasseraufnahmekurven bei Auslagerung in Wasser bei 60 °C der untersuchten Polyamid-Werkstoffe dargestellt. Nach 14 Tagen ist weitestgehend von einem Sättigungszustand der Werkstoffe auszugehen, wobei PA66-GF30 einen relativen Wassergehalt von 5,2 m-%, PA66-GF50 von 3,4 m-% und PPA-GF35 von 1,5 m-% aufweist. Im Allgemeinen nimmt die Wasseraufnahme von Polyamid-Werkstoffen mit steigendem Verhältnis von Methylgruppen zu Amidgruppen (CH_2/CONH) ab [5]. So kann auch die niedrigere Wasseraufnahme der PPA-GF35 Type im Vergleich zu den PA66 Typen erklärt werden. Der niedrigere relative Wassergehalt von PA66-GF50 im Vergleich zu PA66-GF30 ist auf den niedrigeren Gehalt der PA66 Matrixkomponente, welche im Compound vorrangig Wasser aufnehmen kann, zurückzuführen.

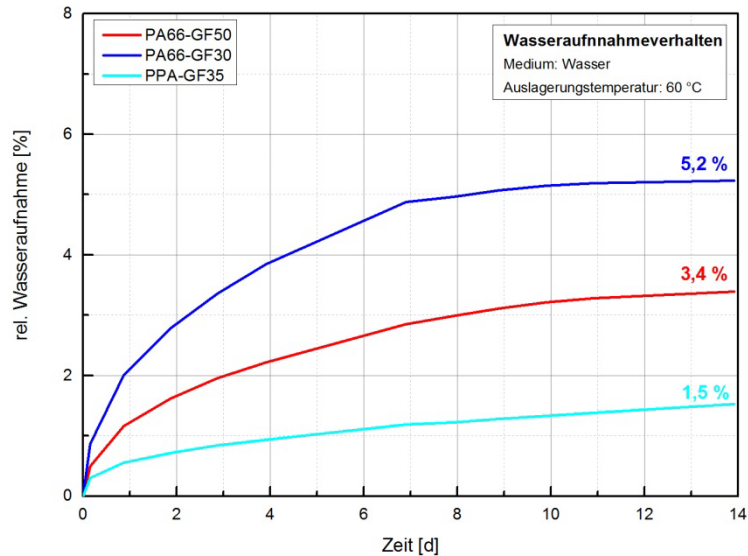


Bild 2: Wasseraufnahmekurven bei 60 °C der untersuchten Polyamid-Werkstoffe.

Bild 3 (a) zeigt die temperaturabhängigen Verläufe des dynamischen Biegemoduls $E'(T)$ der Werkstoffe im Trocken- und Feuchtzustand für Prüffrequenzen von 0,1 bis 100 Hz. Innerhalb des betrachteten Temperaturbereiches von -60 bis 180 °C ist jeweils der stufenförmige Biegemodulabfall des Glasüberganges feststellbar, der sich für den Trockenzustand für PA66-GF30 von ca. 55 bis 65 °C bzw. PA66-GF50 von ca. 30 bis 40 °C erstreckt. Im Vergleich dazu liegt der Glasübergang für PPA-GF30 im Trockenzustand in einem deutlich höheren Temperaturbereich von ca. 130 bis 140 °C. Die vergleichsweise breiten Temperaturbereiche für den Glasübergang resultieren v.a. aus der Verschiebung der Glasübergangstemperatur T_G zu höheren Werten mit steigender Frequenz im Bereich von 0,1 bis 100 Hz, wobei sich die hier angegebenen T_G -Wertebereiche auf den Onset des jeweiligen Biegemodulabfalles beziehen. Einen noch deutlich stärkeren Einfluss auf die Temperaturlage des Glasüberganges hat aber vor allem die Wasseraufnahme der untersuchten Werkstoffe mit einer Verschiebung zu signifikant niedrigeren Temperaturen. Konkret betrug der feuchtebedingte T_G -Abfall ca. 90 °C für PA66-GF30, ca. 70 °C für PA66-GF50 und ca. 80 °C für PPA-GF35, sodass die prüffrequenzabhängigen Glasübergangstemperaturen im sättigungsfeuchten Zustand für PA66-GF30 bei ca. -35 bis -25 °C, für PA-66GF50 bei ca. -40 bis -30 und für PPA-GF35 bei ca. 50 bis 60 °C (Bild 3 (b)). Auffällig ist jedoch, dass die Stufenabfälle an den Glasübergangsbereichen im Sättigungsfeuchtzustand der untersuchten PA-Typen vergleichsweise flach ausgeprägt sind. Dies ist vor allem auf den Trocknungseffekt während der DMA-Prüfung in trockener Umgebung und ansteigender Temperatur zurückzuführen. Diese Rücktrocknung betrifft insbesondere den Randbereich des Prüfkörpers, der wiederum für die Auswertung der unter 3-Punkt-Biegung gemessenen Eigenschaften maßgebend ist und ein Anheben des E-Modulniveaus bewirkt.

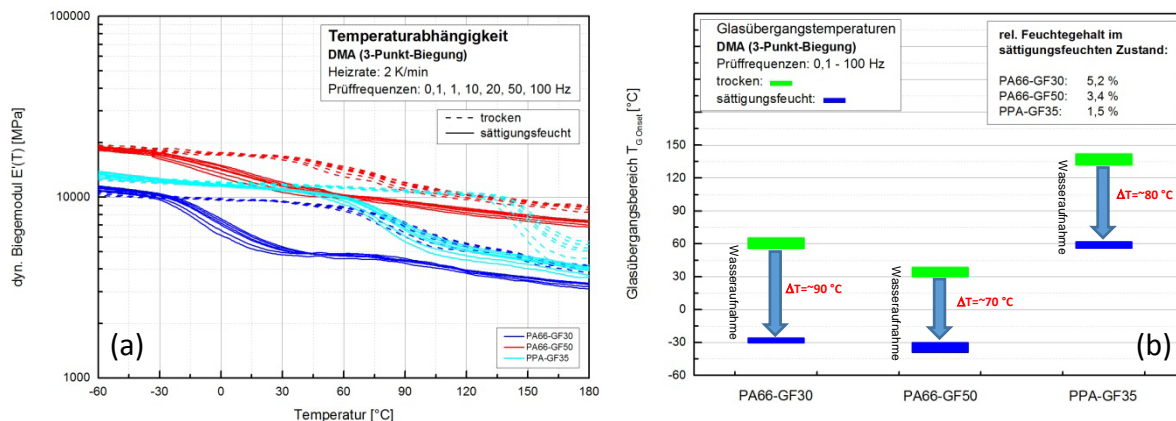


Bild 3: Temperaturabhängigkeit des dyn. Biegemoduls $E'(T)$ (a) und Glasübergangsbereiche T_G (b) der untersuchten PA-Werkstoffe im Trocken- und Sättigungsfeuchtzustand.

Das Kriechverhalten der untersuchten PA-Werkstoffe im Sättigungsfeuchtzustand ist in Bild 4 zu sehen. Ermittelt aus 24 h Zug-Kriechversuchen nach der Stepped Isothermal Method (SIM) und nachfolgender Zeit-Temperaturverschiebung sind in Bild 4 (a) die jeweiligen Kriechmodulmasterkurven $E_C(t)$ für die Referenztemperatur von 60 °C und einen weiten Zeitbereich von 0,01 Stunden bis 10 Jahre dargestellt. PA66-GF30 zeigt hierbei ein beginnend niedriges Kriechmodul-Niveau bei einem Kurzzeitwert nach 0,01 h ($E_{C0,01h}$) von 4100 MPa und sinkt auf einen Wert von 3000 MPa bei einer extrapolierten Kriechzeit von 10 Jahren. Im direkten Vergleich der PA66 Typen weist die 50 % glasfaserverstärkte Type ein naturgemäß höheres Kriechmodulniveau auf. Beginnend bei $E_{C0,01h}$ von 8000 MPa sinkt der Kriechmodul bei einer angenommenen Beanspruchungszeit von 10 Jahren auf 6400 MPa. PPA-GF35 zeigt im sättigungsfeuchten Zustand auch im Kriechversuch ein deutlich ausgeprägteres zeitabhängiges Verhalten als die beiden PA66 Werkstoffe. Beginnend bei $E_{C0,01h}$ von 6300 MPa sinkt der Kriechmodul nach 10 Jahren auf ein Niveau von 2900 MPa. Noch deutlicher werden die unterschiedlichen Kriechneigungen, wenn man den normierten Kriechmodul E_{CN} (berechnet nach Gl. 1) über die Kriechzeit betrachtet.

$$E_{CN} = \frac{E_C}{E_C(t=0,01)} \quad \text{Gl. 1}$$

Die niedrigste Kriechtendenz weist PA66-GF50 mit einem Abfall des Kriechmoduls von ~20 % über 10 Jahre Kriechdauer auf. Das Kriechmodulniveau von PA66-GF30 ist zwar bedingt durch den geringeren Fasergehalt deutlich niedriger als das von PA66-GF50 (Bild 4 (a)), betrachtet man jedoch den normierten Kriechmodul E_{CN} (Bild 4 (b)), zeigt sich für PA66-GF30 eine nur geringfügig höhere Kriechtendenz mit einem Abfall über 10 Jahre von ~27 %. Signifikant ist wiederum die höchste Kriechtendenz von PPA-GF35 im Vergleich der untersuchten Werkstoffe. Mit einem Kriechmodulwert $E_{C0,01h}$ von 6300 MPa liegt das Kriechmodulniveau zu Beginn der Kriechversuche zwar v.a. bedingt durch den höheren Fasergehalt im Vergleich zu PA66-GF30 noch deutlich höher. Mit einem Abfall von ca. 56 % auf einen Kriechmodul von 2900 MPa nach 10 Jahren ist dieser jedoch schon knapp unter den der PA66-GF30 Type gefallen. Wie aus den DMA-Ergebnissen ersichtlich, weist PPA-GF35 im sättigungsfeuchten Zu-

stand einen Glasübergangsbereich von ca. 55 bis 65 °C auf, der der Haupterweichung und damit signifikant erhöhter molekularer Mobilität des amorphen Anteils der teilkristallinen Polyamid-Matrix entspricht. Die Referenztemperatur der Kriechmodulmasterkurven von 60 °C liegt damit unmittelbar im Glasübergangsbereich der PPA-GF35 Type, sodass die damit verbundene erhöhte molekulare Beweglichkeit auch zu einer deutlich verstärkten Kriechneigung des PPA-GF35 Werkstoffes führt. Einschränkend muss hierbei erwähnt werden, dass durch die Zeit-Temperatur-Verschiebung das Langzeitverhalten über mehrere Jahre mittels der durchgeführten Kriechversuche nur näherungsweise beschrieben werden kann. Zusätzliche Einflussfaktoren auf das Kriechverhalten wie zeitabhängige physikalische oder chemische Alterungsvorgänge, die über die experimentelle Prüfzeit von 72 h hinausgehend auftreten können, bleiben in den vorliegenden Betrachtungen unberücksichtigt.

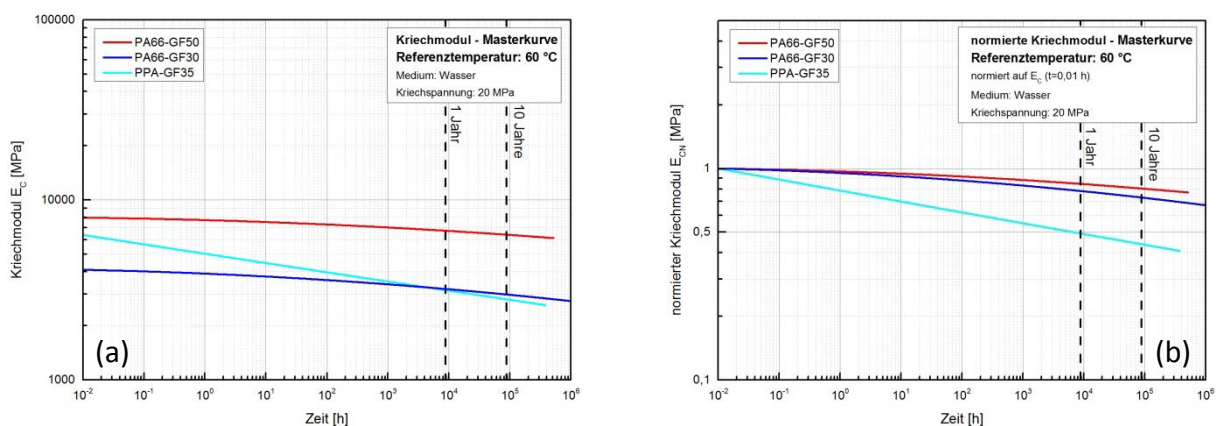


Bild 4: Zeitabhängiger Kriechmodul E_C (a) und normierter Kriechmodul (b) E_{CN} der untersuchten Polyamid-Werkstoffe.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Für die drei untersuchten Polyamid-Typen konnte mit Hilfe effizienter Prüfmethode der Einfluss der Wasseraufnahme auf das zeit- und temperaturabhängige Deformationsverhalten der Werkstoffe sehr gut dargestellt werden. Die dynamisch-mechanische Analyse stellt hierbei ein ausgezeichnetes Werkzeug zur Charakterisierung der mechanischen und thermo-mechanischen Eigenschaften für den Trocken- und Feuchtzustand der Werkstoffe dar. Es konnte für alle untersuchten PA-Werkstoffe für den Feuchtzustand eine signifikante Verschiebung der Glasübergangsbereiche zu niedrigeren Temperaturen gezeigt werden. In weiterführenden Kriechversuchen, ist es unter Verwendung einer Medien-Zelle möglich, das Langzeitdeformationsverhalten unter Wassereinfluss zu untersuchen und Unterschiede im Langzeitverhalten verschiedener Polyamid-Werkstoffe im Sättigungsfeuchtzustand aufzuzeigen. Dabei wurde ersichtlich, dass, wenn die Referenztemperatur im Einflussbereich des Glasübergangs eines Werkstoffes gewählt wird, auch die Kriechneigung der untersuchten Werkstoffe deutlich zunimmt. Der Glasübergangsbereich des sättigungsfeuchten PPA-GF35 lag im Bereich von 55 bis 65 °C. Bei einer Prüftemperatur von 60 °C befindet man sich somit im Glasübergang des Werkstoffes, woraus, verglichen mit den sättigungsfeuchten PA66 Typen, die beide deutlich über ihren Glasübergangsbereichen geprüft wurden, eine signifikant

höhere Kriechtendenz resultierte. Limitierend ist hierbei die mangelnde Berücksichtigung von Alterungsvorgängen anzumerken, die im realen Langzeitanwendungsfall das Kriechverhalten beeinflussen können.

5 Literaturverzeichnis

- [1] Guttmann, P., Röper, F., Pilz, G.: Polymer Selection and testing methodology for high demand applications under environmental conditions. Proceedings of Polymeric Materials (2012) 58-59
- [2] Guttmann, P., Röper, F., Pilz, G.: THE IMPACT OF TIME, TEMPERATURE AND MEDIA ON POLYMER SELECTION FOR HIGH DEMAND APPLICATIONS. The Proceedings of the Austrian – Slovenian Polymer Meeting 2013. (2013) 60 – 63
- [3] ASTM D6992-03 (2009): Standard Test Method for Accelerated Tensile Creep and Creep-Rupture of Geosynthetic Materials Based on Time-Temperature Superposition Using the Stepped Isothermal Method, ASTM International, West Conshohocken, PA
- [4] Achereiner, F., Engelsing, K., Bastian, M., Heidemeyer, P.: Accelerated creep testing of polymers using the stepped isothermal method. Polymer Testing, 32 (2013) 447 - 454
- [5] Bonner, R.M., Kohan, M.I., Lacey, E.M., Richardson, P.N., Roder, T.M., Sherwood, L.T.: Nylon Plastics, John Wiley and Sons, New York (1973) 327 - 407

Bestimmung der stabilen Rissverlängerung mit Hilfe der Fluoreszenzadsorptions-Kontrastmethode (3D-FAK-Methode)

M. Kroll¹, B. Langer²; W. Grellmann³

¹ BASF Leuna GmbH, Leuna (Deutschland), ² Hochschule Merseburg, Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften, Merseburg (Deutschland),

³ Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Zentrum für Ingenieurwissenschaften, Halle (Saale)

1 Einleitung

Das Deformations- und Bruchverhalten von PA6-Werkstoffen wurde zurückliegend umfassend für unverstärkte Werkstoffe [1], glas- und kohlefaserverstärkte Werkstoffe [1–3], elastomermodifizierte Blendsysteme [1, 4–12] und sogenannte hybride Werkstoffe aus PA6, Elastomer und Glasfasern untersucht [13–18]. Dabei hat sich die Bestimmung von Risswiderstandskurven (R-Kurven) und den dabei ermittelten bruchmechanischen Kenngrößen als sehr zweckmäßig zur Aufstellung von Morphologie-Eigenschafts-Korrelationen bei den durch Wasseraufnahme oder Elastomermodifizierung duktilen Polyamidwerkstoffen erwiesen. In den meisten Arbeiten werden Werkstoffe mit Verstärkungsgraden bis zu 30 M.-% bzw. ca. 16 Vol.-% untersucht.

Der Einsatz von verstärkten Polyamidwerkstoffen mit höheren Glasfasergehalten von 40, 50 oder sogar 60 M.-% hat aber eine große technische Bedeutung. Bei diesen Verstärkungsgraden war die Ermittlung von Risswiderstandskurven bisher nicht durch die direkte Messung stabiler Rissverlängerungen auf der Bruchfläche möglich [2, 3]. Deshalb wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit [19] eine geeignete experimentelle Methodik für die Bestimmung stabiler Risswachstumsanteile bei hochverstärkten Werkstoffen entwickelt. Mit der **3D-Fluoreszenzadsorptions-Kontrastmethode (3D-FAK)** war es erstmals möglich, Risswiderstandskurven verstärkter PA6-Werkstoffe mit einem Glasfasergehalt von mehr als 30 M.-% durch direkte Ausmessung der stabilen Rissverlängerung Δa zu bestimmen und zu interpretieren.

2 Werkstoffsystem

In **Tabelle 1** sind die Werkstoffe dargestellt, an denen Risswiderstandskurven mit der weiterentwickelten experimentellen Methodik ermittelt wurden.

Tabelle 1: Untersuchtes Werkstoffsystem

Werkstoffgruppe		GF-Gehalt [M.-%]	Elastomeranteil [M.-%]
PA6	<i>unverstärkt</i>	0	0
PA6 GF	<i>glasfaserverstärkt</i>	5 – 50	0
PA6/E GF	<i>hybrider Werkstoff</i>	40	5 – 10

Die untersuchten Werkstoffe sind bei der Herstellung mittels Extrusion mit einem Ruß schwarz eingefärbt worden. Der Matrixwerkstoff PA6 ist hier der kommerzielle PA6-Typ ULTRAMID® B27 der BASF [20]. Die in den glasfaserverstärkten Werkstoffen eingesetzten Fasern sind industrielle E-Glasfasern mit einer für Polyamide optimierten Schlichte als Kopplungsagenz. Als Elastomermodifikator wurde ein kommerziell erhältlicher mit Maleinsäureanhydrid gepropfter Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPR-g-MA) eingesetzt.

3 R-Kurven-Bestimmung im Instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (IKBV)

Die experimentelle Anordnung entsprach der Stopp-Block-Methode in Mehrprobentechnik, welche in der MPK-Prozedur vorgegeben ist [21, 22]. Die Ausgangsriszlänge der Prüfkörper a betrug 4,5 mm und setzte sich aus einem 3 mm langen V-Fräskerb mit einem Kerbgrundradius von 0,1 mm und einem Metallklingenkerb als scharfer Anriss mit einer Länge von 1,5 mm zusammen.

Es wurden jeweils mehrere J - Δa -Wertepaare im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (IKBV) ermittelt. Durch Beschränkung der maximalen Durchbiegung mittels Stopp-Block konnten so verschiedene Prüfkörperdurchbiegungen und damit unterschiedliche stabile Rissverlängerungen Δa in den Prüfkörpern realisiert werden. Die jeweils dazugehörigen Kraft (F)-Durchbiegungs (f)-Diagramme wurden zur Bestimmung der J -Werte verwendet. Zunächst wurde ein F-f-Diagramm ohne Stopp-Block aufgezeichnet. Anschließend wurden beginnend bei kleiner Prüfkörperdurchbiegung mehrere Prüfkörper beansprucht bis zu einer Kraft $F \leq F_{max}$ des vorher aufgezeichneten kompletten Diagramms [22].

Bei den unverstärkten und niedrig glasfaserverstärkten Werkstoffen wurden die so vorbeanspruchten Prüfkörper schließlich mittels Kryobrush durch einen instabilen Restbruch des Ligaments bei einer durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff stark herabgesetzten Prüfkörpertemperatur zerschlagen. Die zu den ermittelten F-f-Diagrammen gehörigen stabilen Rissverlängerungen Δa wurden mit der nachfolgend beschriebenen Methode bestimmt.

Die resultierenden R-Kurven wurden mit Hilfe einer der Wurzelfunktionen (1), (2) oder der linearen Funktion (3) angepasst.

$$J, \delta = C_1 \Delta a^{C_2} \quad (1)$$

$$J, \delta = C_3 + C_1 \Delta a^{C_2} \quad (2)$$

$$J, \delta = C_3 + C_1 \Delta a \quad (3)$$

Um das Rissinitiierungsverhalten charakterisieren zu können, wurden die technischen Rissinitiierungswerte $J_{0,2}$ bzw. $\delta_{0,2}$ verwendet. Diese Werte sind die jeweiligen J - bzw. δ -Werte der R-Kurve an der Stelle $\Delta a = 0,2$ mm.

Der Reißmodul (Tearing Modul) ergibt sich aus dem Anstieg der R-Kurve und wird nach Gl. (4) bestimmt. Der Tearing Modul ist im Falle eines linearen R-Kurven-Fits nach Gl. (3) unabhängig von Δa . Bei anderen zu Grunde liegenden Funktionen der Risswiderstandskurve ist T_J abhängig von Δa . T_J ist an der Stelle des technischen Rissinitiierungswertes $J_{0,2}$ angegeben.

$$T_J = \frac{dJ}{d\Delta a} \frac{E}{\sigma_F^2} \quad (4)$$

4 Verfahrensentwicklung

Zur Darstellung von Risswiderstandskurven ist eine genaue und reproduzierbare Ausmessung des Anteils der stabilen Rissverlängerung Δa auf der Bruchfläche notwendig. Bedingt durch die mit steigendem Glasfasergehalt zunehmende Unebenheit und Zerklüftung der Prüfkörperbruchfläche ist es mit konventionellen lichtmikroskopischen Methoden schwer, die unterschiedlichen Bruchflächenanteile genau zu identifizieren und zu vermessen [2, 3].

Kardelky [23] und *Schoßig* [24] verwendeten zur Ermittlung von Risswiderstandskurven an PP/GF bzw. iPP/EPR/PE-Werkstoffen die Bruchzeit als Rissfortschrittsparameter. Bei glasfaserverstärkten PA6/PA66 Verbundwerkstoffen kamen bisher auch die Schnittmethode bei *Nase et. al.* [3] sowie die Bruchzeitmethode in [2] zum Einsatz. Um eine Vergleichbarkeit mit Risswiderstandskurven anderer Werkstoffe und bei anderen experimentellen Rahmenbedingungen zu gewährleisten, wurde ein neues Verfahren zur Ausmessung der stabilen Rissverlängerungen auf der Bruchfläche hochverstärkter Polyamide entwickelt, das die Vorteile verschiedener experimenteller Methoden kombiniert:

- konventionelle R-Kurven-Aufzeichnung mit der Stopp-Block-Methode [21],
- Fluoreszenzeinfärbung von Rissen und Oberflächendefekten [25],
- 3D Digitalmikroskopie mit Tiefenschärfe durch **Depth From Defocus** [26–28].

Ein kommerzielles System aus dem fluoreszierendem Penetrationsmittel ARDROX 985P12 und der zugehörigen Emulgatorlösung ARDROX 9PR12 [29] wurde für die Fluoreszenzeinfärbung verwendet. Diese Art Färbemittel wird seit geraumer Zeit erfolgreich zur Detektion von Rissen und anderen hohlraumbildenden Oberflächenfehlern an Bauteilen aus Metall, Keramik oder auch Faserverbundwerkstoffen eingesetzt [25, 29].

Bisher gibt es noch kein Beispiel für den Einsatz von fluoreszierenden Penetrationsmitteln zur mikroskopischen Bruchflächenanalyse von Polymerwerkstoffen. Es ist bekannt, dass es bei geeigneter Wahl der Fluoreszenzlösung zu einer Diffusion des fluoreszierenden Stoffes in das Polymer und damit zur Sekundärfluoreszenz kommen kann, was von *Samuel* und *Haque* [30] erfolgreich zur Visualisierung der Rissabstumpfung von Polydimethylsiloxan (PDMS) unter Blaulichtanregung eingesetzt wurde. Das Prinzip der Detektion von Rissen an der Oberfläche von Bauteilen ist nachfolgend skizziert:

- Benetzung der Bauteiloberfläche mit dem Penetrationsmittel,
- Abspülen und Reinigen der Oberfläche mit einem geeigneten Emulgator,
- Trocknung der Bauteiloberfläche,
- makro- oder mikroskopische Begutachtung der Oberfläche.

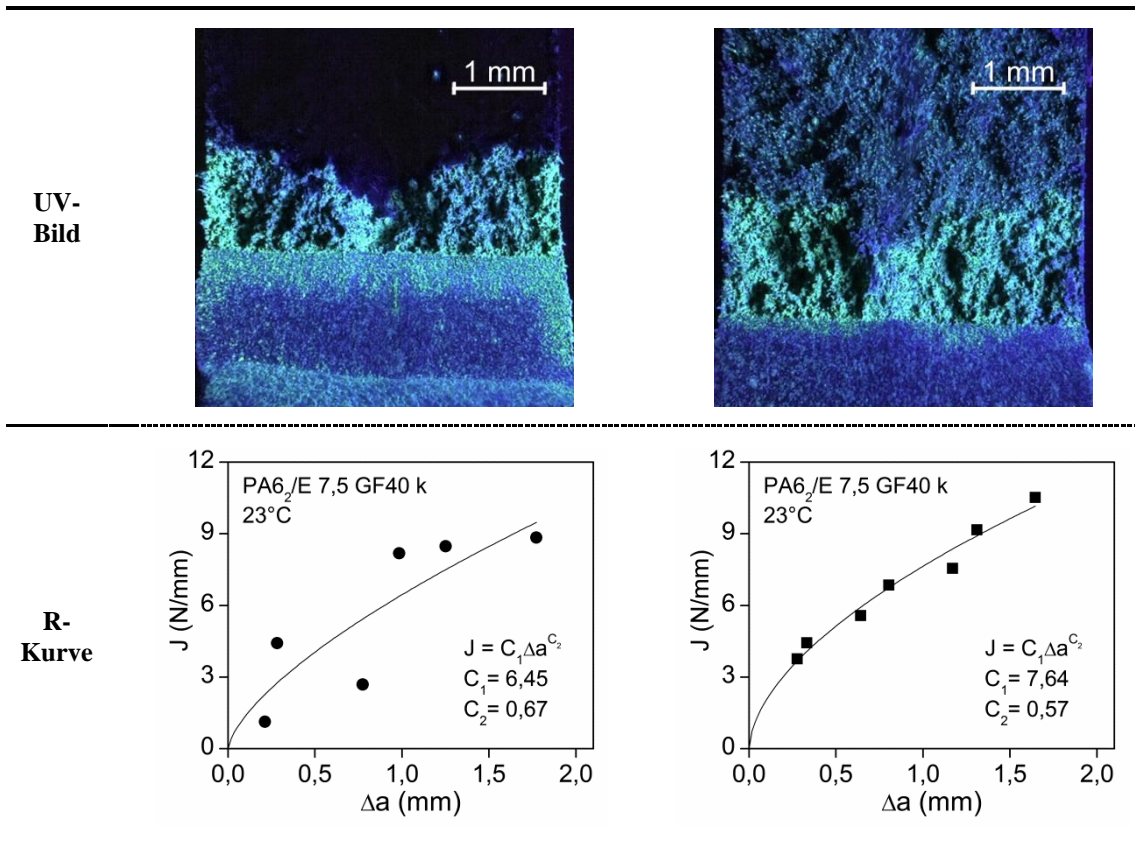
Bei der Oberflächenbenetzung dringt das Penetrationsmittel in Risse und andere Hohlräume ein. Damit ist die Intensität einer Einfärbung abhängig von der Benetzbarkeit der Bauteiloberfläche und der Kapillarität. Nachdem im zweiten Schritt das Penetrationsmittel nahezu vollständig von der Werkstoffoberfläche entfernt wird, enthalten nur noch Risse und Hohlräume Reste davon. Dadurch werden diese Fehler bei der Beobachtung sofort sichtbar. Mit Hilfe der Methoden der statistischen Versuchsplanung wurde das Standardverfahren des ARDROX-Systems auf die Anforderungen zur Einfärbung von Bruchflächen hochverstärkter PA6-Werkstoffe angepasst. Im Rahmen der Voruntersuchungen wurden zwei prinzipielle

Verfahren zur Identifizierung der stabilen Rissverlängerung auf der Bruchfläche durch Fluoreszenzeinfärbung untersucht. Einerseits erfolgte die Einfärbung vor dem Bruch des Restligaments (**Verfahren A**) und andererseits wurde die komplette Bruchfläche erst nach erfolgtem Restbruch des Ligaments benetzt (**Verfahren B**). Der Verfahrensablauf der Prüfkörpereinfärbung, Prüfung und mikroskopischen Begutachtung als Ergebnis der Optimierung ist für beide alternativen Strategien in **Tabelle 2** dargestellt. Bei beiden Verfahren werden jeweils die gleichen Arbeitsschritte in unterschiedlicher Reihenfolge durchgeführt. Wesentlich für Verfahren A ist die Applizierung des fluoreszierenden Penetrationsmittels auf den vorbeanspruchten Kerb des Prüfkörpers vor dem instabilen Restbruch des Ligaments. Bei Verfahren B wurde das Penetrationsmittel erst nach instabilem Restbruch des Ligaments auf die offene Bruchfläche appliziert.

Diese zwei Herangehensweisen führten zu unterschiedlichen Bruchflächenaufnahmen. Einerseits ist der Kontrast bei Verwendung von Verfahren A zwischen stabilem Risswachstum und instabilem Restbruch maximal, weil das Ligament nicht mit dem Penetrationsmittel in Kontakt kam. Andererseits ist nicht sichergestellt, dass das Penetrationsmittel die gesamte Fläche des stabilen Risswachstums benetzen konnte, weil die bleibende Rissöffnung im Prüfkörper möglicherweise zu klein für eine Penetration war. Die mit Verfahren B gefertigten Bruchflächenaufnahmen wiesen immer noch einen sehr hohen Kontrast zwischen stabilem Risswachstum und instabilem Restbruch auf.

Tabelle 2: Experimenteller Ablauf der Fluoreszenzeinfärbung

Schritt	Verfahren A		Verfahren B	
	Ablauf	Parameter	Ablauf	Parameter
1	PK kerben	$a = 4,5 \text{ mm}$	PK kerben	$a = 4,5 \text{ mm}$
2	PK mit Stopp-Block mit definierter Durchbiegung beanspruchen	4 J Pendel , $1,5 \text{ m/s}$	PK mit Stopp-Block mit definierter Durchbiegung beanspruchen	4 J Pendel , $1,5 \text{ m/s}$
3	Bruchfläche mit Emulgatorlösung reinigen	10% wässrige Lösung	Restbruch des Ligaments	Kryobruch ($N_{2fl.}$)
4	fluoreszierendes Penetrationsmittel auf Kerb des beanspruchten PK applizieren	$t_F = 15 \text{ min}$	Bruchfläche mit Emulgatorlösung reinigen	10% wässrige Lösung
5	PK in Emulgatorlösung spülen	$t_E = 150 \text{ s}$, 10% wässrige Lösung	fluoreszierendes Penetrationsmittel auf Bruchfläche applizieren	$t_F = 15 \text{ min}$
6	PK im Ofen trocknen	$t_T = 30 \text{ min}$, $T_T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$	PK in Emulgatorlösung spülen	$t_E = 150 \text{ s}$, 10% wässrige Lösung
7	Restbruch des Ligaments	Kryobruch ($N_{2fl.}$)	PK im Ofen trocknen	$t_T = 30 \text{ min}$, $T_T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$
8	Bruchfläche unter UV-Anregung im Digitalmikroskop betrachten		Bruchfläche unter UV-Anregung im Digitalmikroskop betrachten	



Durch Benetzung der gesamten Bruchfläche war hierbei auch sichergestellt, dass der gesamte Anteil des stabilen Risswachstums gefärbt wurde. Insgesamt erwies sich die zweite Variante als die experimentell günstigere. Neben der einfacheren Durchführung spricht insbesondere die geringere Streuung der Δa -Beträge für dieses Verfahren.

Insbesondere die elastomermodifizierte Werkstoffe zeichneten sich durch einen sehr hohen Kontrast zwischen dem Anteil der stabilen Rissverlängerung Δa und dem instabilen Restbruch auf der Bruchfläche aus. Die Ursache liegt in der starken plastischen Deformation dieser Werkstoffe im Bereich des stabilen Risswachstums. Multiples Scherfließen ist der dominierende Deformationsprozess, der hauptsächlich für die Zähigkeitssteigerung von Polyamidwerkstoffen durch Elastomermodifikation verantwortlich ist [31]. Die starke Faser-Matrix-Haftung führt durch die beschriebenen Prozesse zu einer zerklüfteten Bruchfläche mit einer sehr großen Oberfläche und Hohlräumen mit entsprechender Kapillarwirkung. In **Bild 1** sind die Bruchflächen zweier Prüfkörper von PA6/EPR-g-MA GF40 mit unterschiedlicher stabiler Rissverlängerung nebeneinander in REM, UV-FM (UV-Fluoreszenzmikroskopie) und mit ihren Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen dargestellt. Die hohe Anzahl der gebildeten Mikrohohlräume auf der Bruchfläche im Bereich von Δa ist für eine hohe Adsorption des fluoreszierenden Benetzungsmittels verantwortlich, während die spröde gebrochene Kryobruchfläche eine glatte und wenig adsorbierende Oberfläche aufweist.

Auch wenn die Trennschärfe bei unmodifizierten Werkstoffen mit geringerer plastischer Deformation und Hohlräumbildung im Bereich des stabilen Risswachstums kleiner ist, reicht die hohe Auflösung und Tiefenschärfe der Bruchflächenaufnahmen dennoch für exakte Δa -Messungen.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte UV-Fluoreszenzmethode für den Nachweis des stabilen Risswachstums mittels 3D-Digitalmikroskop wird als **3D FAK-Methode** (**3D** Fluoreszenz-Adsorptions-Kontrast-Methode) bezeichnet.

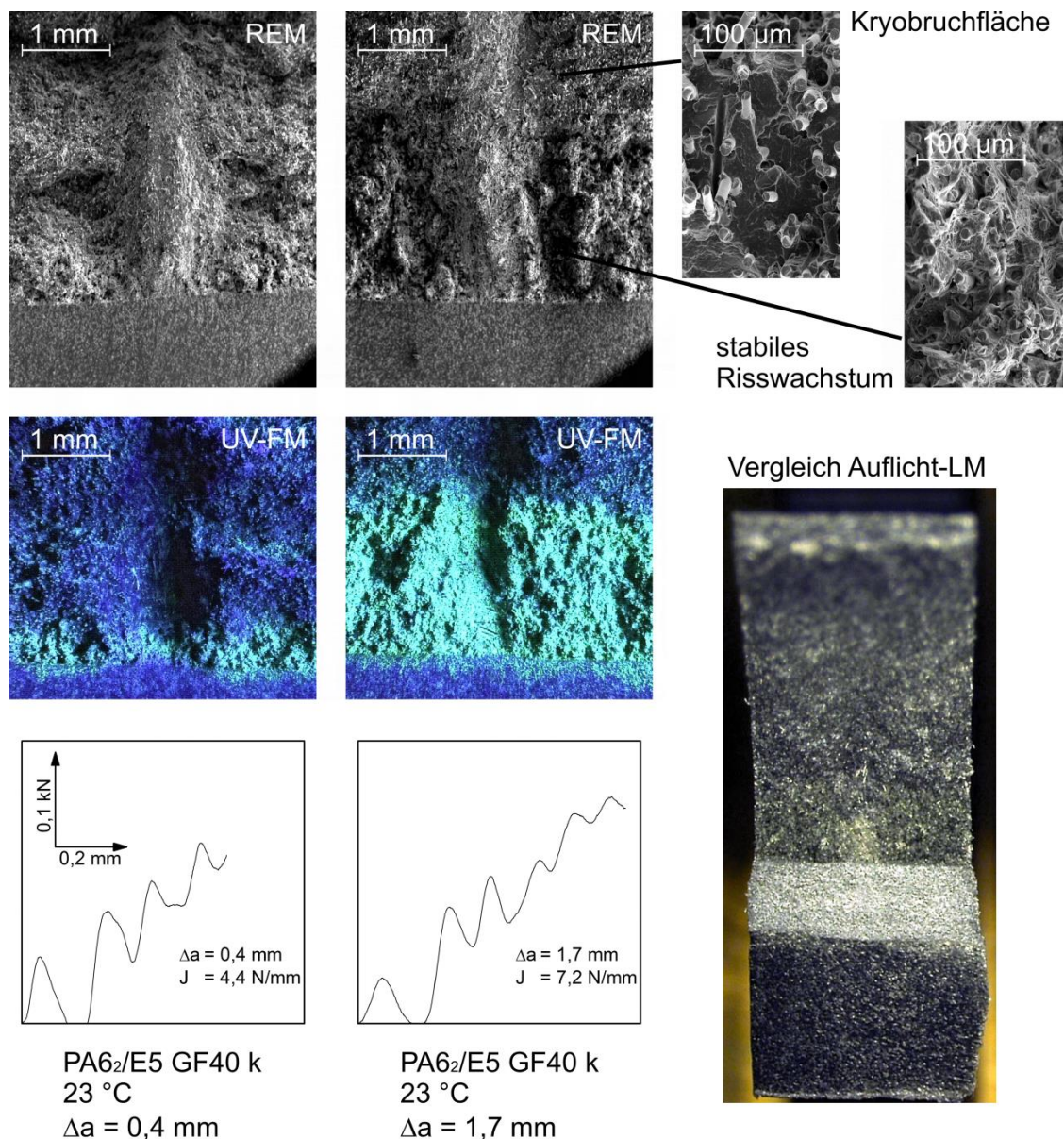


Bild 1: Δa -Bestimmung bei elastomermodifizierten hochverstärkten PA6-Werkstoffen mit der UV-Fluoreszenzmikroskopie im Vergleich zu REM und Aufricht-Lichtmikroskopie

Die Hauptvorteile dieses Verfahrens zur Δa -Ausmessung werden nachfolgend aufgelistet.

- Die mikroskopischen Abbildungen sind unabhängig von der Farbe des Werkstoffs oder den optischen Eigenschaften der Bruchfläche (insbesondere dem Reflexionsvermögen, dem Glanz und der Lichtbrechung).
- Der Helligkeitskontrast der Oberfläche resultiert einzig aus der Struktur und Benetzbarkeit der Oberfläche sowie der Diffusionsrate der Fluoreszenzlösung in den Werkstoff und beinhaltet gegenüber einem lichtmikroskopischen Bild zusätzliche Informationen. Das Verfahren ist sensitiv gegenüber hohlraumbildenden Deformations- und Risswachstumsprozessen und daher besonders für die Bewertung von Bruchflächenphänomenen geeignet. Dadurch ist der Kontrast zwischen unterschiedlich deformierten Bruchflächenanteilen bei elastomermodifizierten Werkstoffen besonders hoch (siehe Bruchflächenaufnahmen in **Tabelle 2** und **Bild 1**).

- Die Abbildungsschärfe reicht beim Einsatz eines 3D-Digitalmikroskops mit DFD-Technologie aus, um aufgrund der Bruchflächenstruktur eindeutig zwischen den Bruchflächenanteilen differenzieren zu können, auch wenn es keinen signifikanten Helligkeitskontrast zwischen dem Anteil des stabilen Risswachstums und der Restbruchfläche gibt.
- Das Verfahren ist einfach und nachgewiesenermaßen sehr robust gegenüber Parameterschwankungen.

5 Mit 3D-FAK bestimmte Morphologie-Eigenschafts-Korrelationen

In **Bild 2** sind die Abhängigkeiten der bruchmechanischen Kennwerte des stabilen Risswachstums vom Fasergehalt dargestellt.

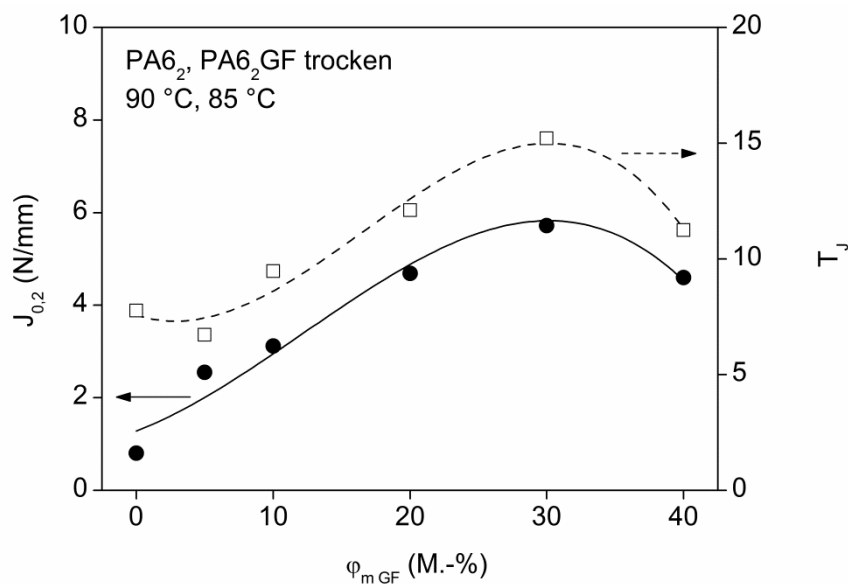


Bild 2: Kennwerte des Widerstands gegenüber stabiler Risseinleitung und -ausbreitung von PA6 in Abhängigkeit vom Fasergehalt

Bei den gewählten Prüfbedingungen, die für ein dominierend stabiles Risswachstum verantwortlich sind, ergeben sich für trockene PA6-Werkstoffe ausgeprägte charakteristische Kennwert-Maxima bei 30 M.-% Glasfasergehalt. Die Rissinitiierungswerte $J_{0,2}$ sowie die Tearing-Moduli T_j steigen bis zu diesem Fasergehalt nahezu linear an. Allerdings nimmt der Tearing-Modul beim geringsten Fasergehalt von 5 M.-% zunächst ab. Oberhalb von 30 M.-% nehmen beide bruchmechanischen Zähigkeitskennwerte wieder ab. Der Interpretation von *Lauke et al.* [32] folgend, kommt es beim Überschreiten des Maximums der Brucharbeit zu einer signifikanten Verkürzung der wirksamen Debondinglänge l_d und Gleitlänge l_s der energiedissipierenden Glasfasern. Außerdem wird, wie bereits von *Gomina und Laura* [17, 33] festgestellt, die Größe der Prozesszone durch den steigenden Fasergehalt vermindert. Diese Effekte bewirken die Ausbildung eines Maximums der bruchmechanischen Kennwerte und konnten im Rahmen der Untersuchungen [19] modellhaft beschrieben und anhand der dominierenden Matrix-, Faser- und Verbundversagensmechanismen bei der rasterelektronenmikroskopischen Bruchflächenanalyse nachgewiesen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Langer, B.: Bruchmechanische Bewertung von Polyamid-Werkstoffen. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1997).
- [2] Kroll, M., Langer, B., Schumacher, S., Grellmann, W.: The influence of carbon black batches on the fracture behavior of glass fiber reinforced PA6/PA66 blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 116 (2010) 1, S. 610–618.
- [3] Nase, M., Langer, B., Schumacher, S., Grellmann, W.: Toughness optimization of glass-fiber reinforced PA 6/PA 66-based composites: Effect of matrix composition and colorants. *J. Appl. Polym. Sci.* 111 (2009) 5, S. 2245–2252.
- [4] Bethge, I., Reincke, K., Seidler, S., Grellmann, W.: Influence of modifier content and temperature on toughness behaviour of polyamide. In: Grellmann, W., Seidler, S. (Eds.): *Deformation and Fracture Behaviour of Polymers*, Springer Verlag, Berlin (2001) S. 242–256.
- [5] Muratoglu, O. K., Argon, A. S., Cohen, R. E., Weinberg, M.: Microstructural processes of fracture of rubber-modified polyamides. *Polymer* 36 (1995) S. 4771–4786.
- [6] Araújo, E. M., Jr., E. H., Carvalho, A. J. F.: Effect of compatibilizer in acrylonitrile-butadiene-styrene toughened nylon 6 blends: Ductile-brittle transition temperature. *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 10, S. 2643–2647.
- [7] Kayano, Y., Keskkula, H., Paul, D. R.: Fracture behaviour of some rubber-toughened nylon 6 blends. *Polymer* 39 (1998) S. 2835–2845.
- [8] Kayano, Y., Keskkula, H., Paul, D. R.: Evaluation of the fracture behaviour of nylon 6/SEBS-g-MA blends. *Polymer* 38 (1997) 8, S. 1885–1902.
- [9] Burgisi, G., Paternoster, M., Peduto, N., Saraceno, A.: Toughness enhancement of polyamide 6 modified with different types of rubber: The influence of internal rubber cavitation. *J. Appl. Polym. Sci.* 66 (1997) 4, S. 777–787.
- [10] Oshinski, A. J., Keskkula, H., Paul, D. R.: The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends: 1. Morphology. *Polymer* 37 (1996) S. 4891–4907.
- [11] Oshinski, A. J., Keskkula, H., Paul, D. R.: The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends: 2. Room temperature Izod impact toughness. *Polymer* 37 (1996) 22, S. 4909–4918.
- [12] Oshinski, A. J., Keskkula, H., Paul, D. R.: The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends: 3. Ductile-brittle transition temperature. *Polymer* 37 (1996) 22, S. 4919–4928.
- [13] Laura, D. M., Keskkula, H., Barlow, J. W., Paul, D. R.: Effect of rubber particle size and rubber type on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6. *Polymer* 44 (2003) 11, S. 3347–3361.
- [14] Ching, E. C. Y., Li, R. K. Y., Tjong, S. C., Mai, Y.-W.: Essential work of fracture (EWF) analysis for short glass fiber reinforced and rubber toughened nylon-6. *Polym. Eng. Sci.* 43 (2003) 3, S. 558–569.
- [15] Laura, D. M., Keskkula, H., Barlow, J. W., Paul, D. R.: Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6. *Polymer* 43 (2002) 17, S. 4673–4687.
- [16] Cho, J. W., Paul, D. R.: Glass fiber-reinforced polyamide composites toughened with ABS and EPR-g-MA. *J. Appl. Polym. Sci.* 80 (2001) 3, S. 484–497.
- [17] Laura, D. M., Keskkula, H., Barlow, J. W., Paul, D. R.: Effect of glass fiber and maleated ethylene-propylene rubber content on the impact fracture parameters of nylon 6. *Polymer* 42 (2001) 14, S. 6161–6172.

- [18] Laura, D. M., Keskkula, H., Barlow, J. W., Paul, D. R.: Effect of glass fiber and maleated ethylene-propylene rubber content on tensile and impact properties of Nylon 6. *Polymer* 41 (2000) 19, S. 7165–7174.
- [19] Kroll, M.: Hybride PA6-Werkstoffe – Methoden der bruchmechanischen Zähigkeitscharakterisierung und Eigenschaftsprofil in Abhängigkeit von den Verarbeitungsbedingungen und der Werkstoffzusammensetzung. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2013).
- [20] BASF: plasticsportal Europe. <http://www.plasticsportal.net>, (2007), Zugriff am: 24.10.2007.
- [21] Grellmann, W., Seidler, S., Hesse, W.: Procedure for determining the crack resistance behaviour using the instrumented impact test. In: Grellmann, W., Seidler, S. (Eds.): *Deformation and Fracture Behaviour of Polymers*, Springer Verlag, Berlin (2001) S. 71–86.
- [22] MPK-IKbV (2012): Prozedur zur Ermittlung des Risswiderstandsverhaltens aus dem in–strumentierten Kerbschlagbiegeversuch – Teil I: Kennwertermittlung als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung. http://www2.iw.uni-halle.de/ww/mpk/p_d.pdf.
- [23] Kardelky, S.: Einfluss der Nukleierungsmittelart und des -anteils auf die Deformations- und Bruchmechanismen in PP/GF-Verbunden. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2002).
- [24] Schoßig, M.: Struktur und Eigenschaftscharakterisierung von ternären iPP/EPR/PE-Blends. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2003).
- [25] Unbekannter Autor: Ja zur Anregung mit LED! Aber warum müssen es gerade 365 nm sein? *ZfP-Zeitung* 117 (2009) Dezember 2009, S. 21–22.
- [26] Leroy, J.-V., Simon, T., Deschenes, F.: Real time monocular depth from defocus. In: Elmoataz, A., Lezoray, O., Nouboud, F., Mamass, D. (Eds.): *Image and Signal Processing*, Springer Verlag, Berlin (2008) S. 103–111.
- [27] McCloskey, S., Langer, M., Siddiqi, K.: Evolving Measurement Regions for Depth from Defocus. In: Yagi, Y., Kang, S. B., Kweon, I. S., Zha, H. (Eds.): *Computer Vision – ACCV 2007*, Springer Verlag, Berlin (2007) S. 858–868.
- [28] Schechner, Y. Y., Kiryati, N.: Depth from defocus vs. stereo: How different really are they? *International Journal of Computer Vision* 39 (2000) 2, S. 141–162.
- [29] Technical Datasheet: Ardrex 985P11 – 985P14. Chemetall (2003).
- [30] Samuel, B. A., Haque, M. A.: Visualization of crack blunting using secondary fluorescence in soft polymers. *Polym. Test.* 27 (2008) 4, S. 404–411.
- [31] Michler, G. H.: *Electron Microscopy of Polymers*. Springer Laboratory, Springer Verlag, Berlin (2008).
- [32] Lauke, B., Schultrich, B., Pompe, W.: Theoretical considerations of toughness of short-fibre reinforced thermoplastics. *Wissenschaftliche Berichte* 40, Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstoffforschung, Dresden (1989).
- [33] Gomina, M., Pinot, L., Moreau, R., Nakache, E.: Fracture behaviour of short glass fibre-reinforced rubber-toughened nylon composites. *Fracture of Polymers, Composites and Adhesives II Volume* 32 (2003) S. 399–418.

Nanoprägen von Polymerwerkstoffen

**A. Thormann und A. Heilmann;
Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM Halle, Walter-Hülse-Str. 1,
06120 Halle (Saale), Deutschland**

*annika.thormann@iwmh.fraunhofer.de

Viele Material- und Grenzflächeneigenschaften wie z. B. die biologische oder chemische Kompatibilität oder auch optischen oder physikalischen Eigenschaften lassen sich durch die Oberflächentopographie beeinflussen [1,2]. Für eine Vielzahl von Kunststoffanwendungen insbesondere in der Biotechnologie, Medizintechnik und Optik sowie in anderen Bereichen ist eine wirtschaftliche und inlinefähige Strukturierung der Kunststoffoberfläche im Nanometerbereich erwünscht, um die jeweiligen Eigenschaften wie das Benetzungsverhalten, die Reflektion oder die topographische Strukturausbildung zu verbessern.

Um Kunststofffolien mit Oberflächenstrukturierungen im Submikrometerbereich zu versehen, werden derzeit spezielle Nanopartikelhaltige Batches während der Folienherstellung verwendet. Die Integration der Partikel in die Folien führt nur zu einer geringen Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, aber zu großen Problemen bei der Folienverarbeitung, insbesondere durch Fließanomalien an der Folienoberfläche. Außerdem können Partikelaggregationen nicht vermieden werden, die die mechanischen Eigenschaften der Folien verschlechtern. Ein Verfahren zur stochastischen Nanostrukturierung von Polymeren sind verschiedene Plasmaätzverfahren. Dabei wird durch die energiereichen Ionen des Plasmas an der Polymeroberfläche eine unregelmäßige Noppenstruktur im Bereich von 40 bis 200 nm erzeugt [3,4]. Verschiedene Herangehensweisen zur Erzeugung von nanostrukturierten Oberflächen durch Abformtechniken wie die Nano-Imprint-Technik unter Verwendung von lithografisch hergestellten Nickel- oder Siliziumprägeelemente sind möglich, häufig können diese jedoch nur schwer technisch umgesetzt und nicht universell angewendet werden [5,6,7].

Eine deutliche technologische Weiterentwicklung zu den bislang eingesetzten Verfahren zur Erzeugung von Strukturen im Submikrometer bzw. Nanometerbereich ist das Thermoumformen (Heißprägen oder auch Spritzgießen) von Polymerwerkstoffen mittels strukturierten Abformwerkzeugen auf Basis von nanoporösen Aluminiumoxid (Bild 1 links).

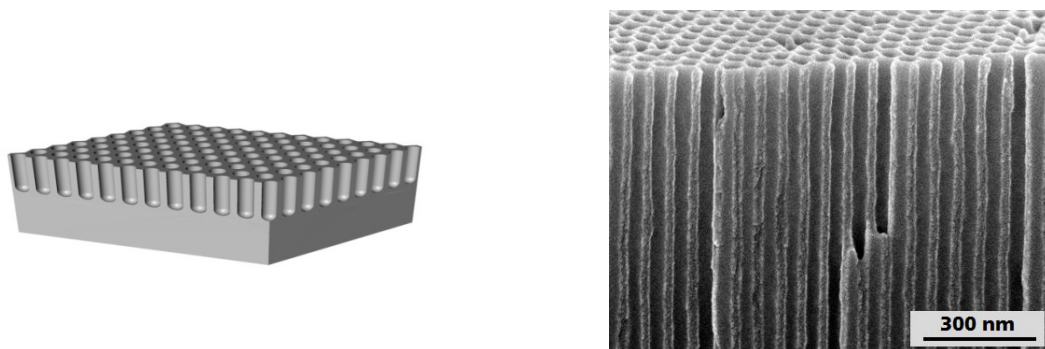


Bild 1: Prinzipskizze (links) und rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (rechts) des nanoporösen Aluminiumoxids, das durch anodische Oxidation erzeugt wurde

Ausgangspunkt ist die Herstellung von Abformwerkzeugen durch anodische Oxidation von Aluminium in polyprotischen Säuren bei Anodisierspannungen von einigen 10 bis einigen 100 V. An der Oberfläche des Prägewerkzeuges entsteht eine poröse Nanostruktur mit senkrecht zur Oberfläche angeordneten, parallelen Nanoporen (Bild 1 rechts) [8,9]. Durch geeignete Wahl der Prozessparameter lassen sich Nanostrukturen mit Porendurchmesser von 10 bis 450 nm und einer Porosität von 10 bis 50% auf der Formteilerfläche gezielt einstellen (Bild 2) [10].

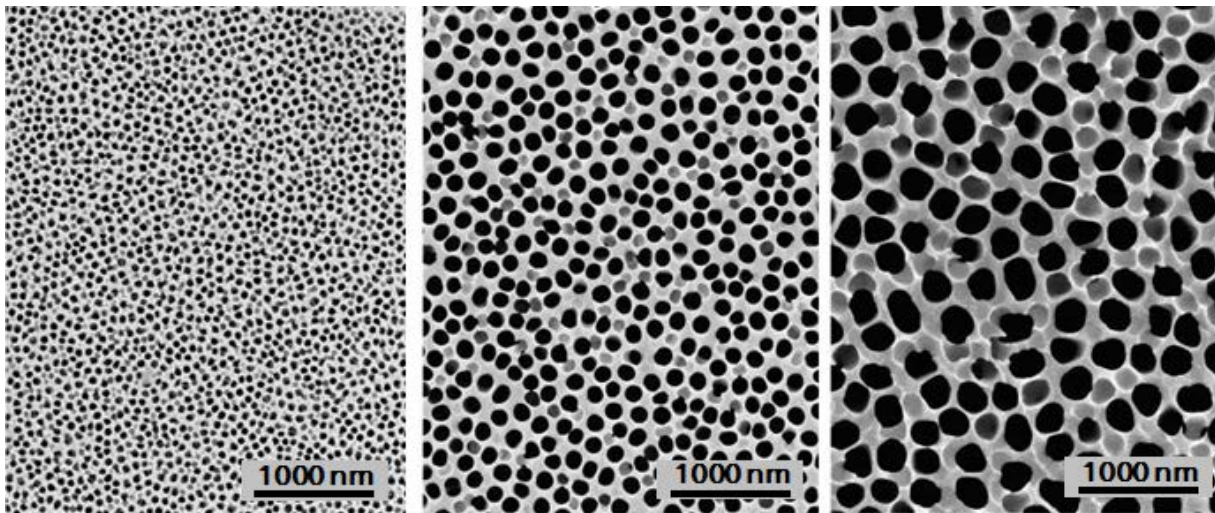


Bild 2: Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen der Prägestempeloberfläche hergestellt in Schwefelsäure bei 20V, in Oxalsäure bei 80V (Mitte) und in Phosphorsäure bei 160V (rechts)

Die Nanostrukturierung verschiedener thermoplastischer Polymere wie Low-Density-Polyethylen (LD-PE), High-Density-Polyethylen (HD-PE), Polycarbonat (PC), Polypropylen (PP), und Polymethylmethacrylat (PMMA) sowie Sandwichstrukturen aus HD-PE und Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene (UHMWPE) erfolgte durch Thermoabformen unter Einsatz einer Heißpräganlage (Collin P300). Hierzu wurden Abformwerkzeuge mit Porendurchmessern von 115 nm und 225 nm verwendet. Im Prägeprozess wurden die Polymerwerkstoffe bzw. ihre Oberflächen bis auf die jeweilige Umformtemperatur erwärmt. Anschließend wurde das temperierte Prägewerkzeug unter Anwendung von mechanischem Druck in die Polymeroberfläche gepresst. Nach Abkühlen unter Formzwang erfolgte die Entformung durch Abziehen des Polymerwerkstoffes vom Prägewerkzeug. Nach systematischer Parameterstudie wurden die nanostrukturierten Polymerfolien hinsichtlich ihrer Oberflächenmorphologie, physikalischen und optischen Eigenschaften charakterisiert und bewertet. Wie Abbildung 3 zeigt, konnte mit diesem innovativen Verfahren für verschiedene Thermoplasten eine gute Abformbarkeit der nanoporösen Strukturen reproduzierbar erreicht werden. Die zum Abformwerkzeug inversen Polymeroberflächenstrukturen variierten entsprechend den verwendeten Prozessparametern sowie der Porendurchmessern des Prägewerkzeuges in Form und Größe. Typischerweise wurden Strukturen in Form von Noppen und Fäden im Submikrometer und Nanometerbereich erzeugt (Bild 2). Hier konnten Aspektverhältnisse von 1:1 bis 1:40 erzielt werden. Die Erhöhung der effektiven Oberfläche lag bei bis zu 50%.

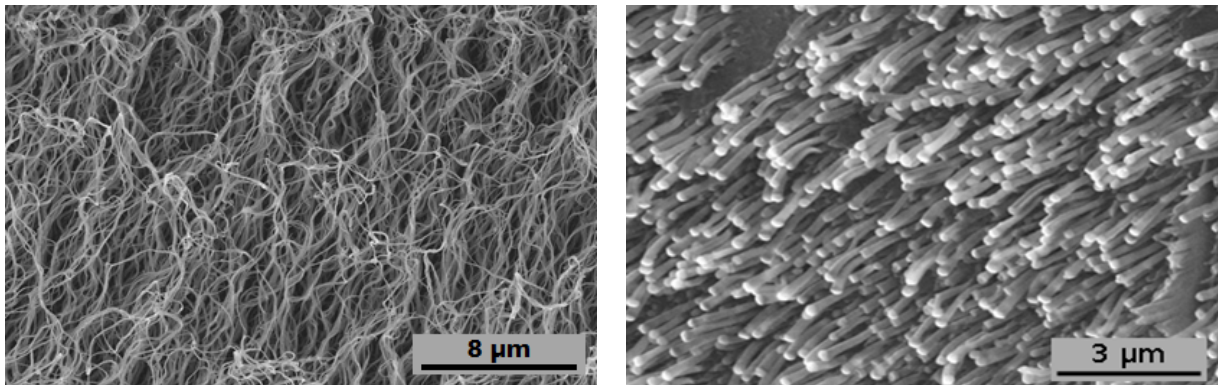


Bild 2: REM-Abbildung der mittels Nanoprägen hergestellten Oberflächenstruktur von HD-Polyethylen (links) und Polycarbonat (rechts).

Durch Kontaktwinkelmessungen konnte für die nanostrukturierten Polymerfolien gezeigt werden, dass die mittels Nanoprägen erhaltene Oberflächentopographie einen eindeutigen Einfluss auf das Benetzungsverhalten der Polymerwerkstoffe hat. Die Nanostrukturierung der Polymeroberfläche hat für die untersuchten Thermoplaste eine Erhöhung des Kontaktwinkels zur Folge. Neben der Oberflächenspannung lassen sich durch die Nanostrukturierung auch die optischen Eigenschaften wie Reflektion und Transmission der Polymerwerkstoffe optimieren. Die mittels UV-Vis-Spektroskopie ermittelten Transmissionspektren der nanostrukturierten Polymerfolien zeigen, dass die Intensität der transmittierten Strahlung von der Strukturgröße abhängig ist, wobei die Transparenz der Polymerfolien mit abnehmender Strukturgröße ansteigt. Wird die Nanostruktur zusätzlich in einer Größendimension unterhalb der Wellenlänge des Lichtes realisiert, konnte eine Verminderung der Reflexion (Entspiegelung) erreicht werden.

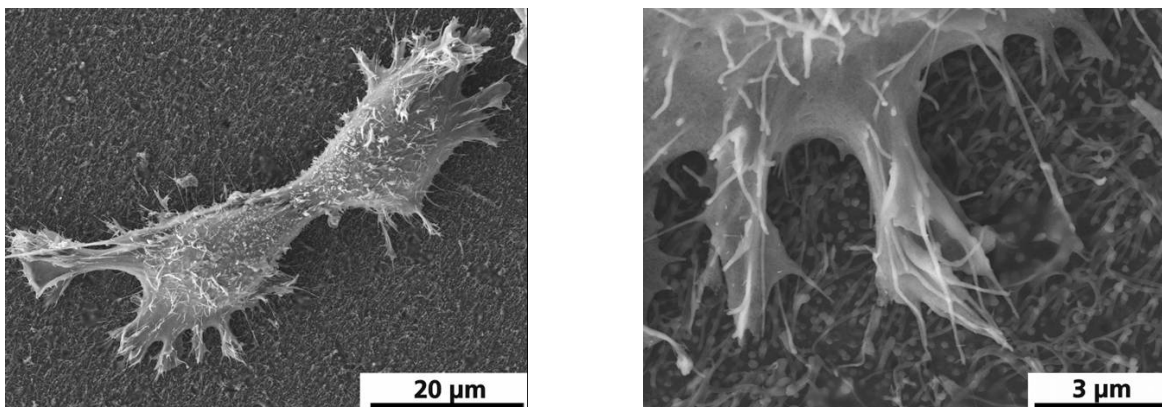


Bild 3: Zellwachstum von Fibroblasten auf einer nanostrukturierten PP-Oberfläche, links: Fibroblast in Gesamtansicht, rechts: Ausschnittsvergrößerung (REM-Aufnahmen)

Die Anwendungsmöglichkeiten dieser mittels Nanoprägen erzeugten nanostrukturierten Polymere sind in unterschiedlichen Bereichen zu finden. Die nanostrukturierten Polymere sind geeignet für optische Anwendungen (Display, Brillen, Linsen), als industrielle Schutz- und Verpackungsfolie mit Anti-Fog-Eigenschaften als auch für die Pharmazie als Wirkstoffträger zur retardierten Wirkstofffreigabe. In der regenerativen Medizin können Zellkultursubstrate mit artifiziellen Leitstrukturen erhalten werden (Bild 3).

Mit diesem neuartigen Verfahren können herkömmliche Technologien für die anspruchsvolle Strukturierung im Nanometerbereich, die technisch und zeitlich sehr aufwendig und vor allem sehr kostenintensiv sind, durch eine vergleichsweise einfache und leicht zugängliche Abformtechnik ersetzt werden. Zusätzlich kann die Polymernanoprägung mittels nanoporösen Aluminiumoxids direkt in die Prozesse der Folienherstellung (Extrusion, Casting-Verfahren) eingebunden werden.

Die Autoren danken der Investitionsbank Sachsen-Anhalt für die anteilige Förderung der Forschungsarbeiten (FuE 84/13)

Literatur

- [1] M. Ma and R. M. Hill, Superhydrophobic surfaces, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 11, 2006, pp. 193-202.
- [2] T. A. Desai; Micro- and nanoscale structures for tissue engineering constructs, *Med. Eng. & Phys.*, 22 (2000), 595
- [3] U. Yilmazer, G. Ozden, *Polym. Compos.* 2006, 27 (3), 249. 10.1002/pc.20191.
- [4] S. Kuhn, Molding of micro- and nanostructured plastic parts. *Micro-nano-Integration*, 2009
- [5] W. Lee, J.-K. Lee; Non-lithographic Approach to the Fabrication of Polymeric Nanostructures with a Close-Packed 2D Hexagonal Array, *Adv. Mater.*, 14 (2002), 1187
- [6] W. Wei, L. L. Yang, M. Bachman, P.-L. Guann; Demonstration of nano-structures using wedge-molding process, *IEEE Conference on Nanotechnology San Francisco 2003, Conf. Proc.*, 789
- [7] H. Schiff, Nanoimprint lithography: an old story in modern times? A review, *J. Vac. Sci. Technol. B* 26(2), 458–480 (2008).
- [8] J. P. O'Sullivan, G.C. Wood; The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium, *Proc. Royal. Soc. Lond. A.*, 317 (1970), 511
- [9] H. Masuda, H. Asoh, M. Wabe, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura; Square and triangular nanohole array architectures in anodic Alumina, *Adv. Mater.*, 13 (2001), 189
- [10] A. Thormann, N. Teuscher, M. Pfannmöller, U. Rothe, A. Heilmann. Nanoporous aluminum oxide membranes for filtration and biofunctionalization. *Small* 2007 Jun. 3 (6): 1032-40

Epoxy modifications for rehabilitation of pipe joints

C. Schoberleitner¹, T. Koch¹, V.-M. Archodoulaki¹

¹ Institute of Materials Science and Technology, Vienna (Austria)

1 Introduction

The project Developing Water Loss Prevention (DeWaLoP, led by Vienna Water) includes a comprehensive concept for repairing leaky lead joint sockets. Sockets of 150 years old grey cast iron pipes were caulked up to the 1920's with a hemp pack and a lead ring (M. Werderitsch, 25.08.2010, personal communication) and are to be replaced.

The sealing was secured by a swollen hemp pack and a lead ring stabilising the hemp in the socket. A decomposing of the hemp pack and possible displacement of the lead ring can cause leakage [1]. However, the static and metallurgical conditions of these pipes are not critical. Described by Burn and Rajani in [2, 3], leakage leads to erosion of pipe bedding and, furthermore, imposes stress to the pipe. The likelihood of pipe breaks increases as a result of this process. Also an economic loss in terms of damages to foundation of roads and buildings and to the water supply systems arises [2, 4].

The designed DeWaLoP in-pipe robot crawls into water pipes (diameter 800 mm to 1000 mm), inspects, cleans and applies the sealing material. The recent study covers a sealing material modification for pressure operating grey cast iron pipes. Such a special environment demands, that numerous boundary conditions and requirements have to be met. The material has to fulfill the requirements of the national standard ÖNORM B5014-1:2012 in order to eliminate a deterioration of the water quality. The operating pressure in supply systems ranges from 0,4 to 0,6 MPa. It depends on the difference in altitude. In the event of closing a gate valve in transport pipes, the pressure can increase up to 1 MPa (M. Werderitsch, 17.10.2012, personal communication). Inexact alignment during the assembly can cause rehabilitation problems because of a varying socket gap clearance. For a successful rehabilitation a feasible socket gap is necessary. Thus, a gap clearance of 5 to 30 mm was set as boundary condition for the rehabilitation. Considering the above, the mechanical properties like strength and stiffness have to be sufficient. To compensate elongation due to minimal pipe movements also appropriate elasticity has to be ensured.

Based on the previous investigations [5], epoxy materials have proved advantageous for this application. The thermoset materials form a rigid network having in large part proper material properties like pressure resistance, high stiffness and adhesion. Adversely, the high stiffness prevents the material capability to absorb relative movements between pipe segments. Hence, the task is to develop a matched material formulation which combines toughness enhancement and good performance of the epoxy material. Therefore, in the recent work epoxy resin is modified by the addition of different components to improve the flexibility.

2 Experimental Section

The used base epoxy system is commonly used for pipe rehabilitation with an inliner. It is a proprietary material but commercial available. The liquid resin and hardener used in this work for all modifications were (the acronym for the virgin, cured epoxy is EP):

- A diglycidylether Bisphenol-A (DGEBA) resin with the diluent 1,6-hexandiglycidylether. The epoxy equivalent is 200 (g/eq).
- A customised proprietary amine curing agent.

The modifiers used are:

- EPDM rubber powder, grain size of 63-100 μm and a hardness of 40 Shore A
- Reactive liquid polymer (RLP); an amine-terminated butadiene-acrylonitril (ATBN) copolymer, 1300X16, 16 % acrylonitril and an amine equivalent weight of 900 g/eq
- epoxidised modifier 1, (EM 1): glycidyl ether of castor oil (three epoxy end-groups), epoxy equivalent 656 is g/eq
- epoxidised modifier 2, (EM 2): triglycidyl ether of propoxylated glycerol (three epoxy end-groups), epoxy equivalent is 644 g/eq

For reason of comparability two customised proprietary epoxies (primarily applied in the field for sewer rehabilitation) were also investigated (acronyms: C-EP 1, C-EP 2).

For preparing the formulations the components were stirred by hand in a bleaker to a homogenous mixture. The acronyms of the tested samples and their compositions are shown in Table 1. Producing the characteristic samples for the mentioned methods, silicon moulds were used. If needed the surface was grinded (polished) to remove irregularities.

Table 1: Acronyms for the epoxies and their composition

Acronym	Resin (g)	Modifier	Modifier content (g)	Silica
EP/EPDM 1	100	EPDM	10	60 ml
EP/EPDM 2	100	EPDM	40	-
EP/ATBN 1	100	ATBN	20	60 ml
EP/ATBN 2	100	ATBN	40	60 ml
EP-EM 1	90	EM1	10	60 ml
EP-EM 2	90	EM2	10	60 ml
C-EP 1	customised epoxy 1			
C-EP 2	customised epoxy 2			
EP	neat epoxy, used for modification			

Dynamic mechanical analyses were performed to assess the glass transition temperature (T_g) and the storage modulus (E'). Measurement parameters: oscillatory frequency of 1 Hz, heating rate of 3 K/min, amplitude of 70 μm , 3 point bending mode (50 mm support span). The glass transition temperature was determined at the maximum of the loss modulus E'' . The measurements were arranged with a DMA 2980 (TA Instruments). Sample dimensions are 10 mm x 3 mm x 60 mm (width x height x length).

The mass change of a specimen as a function of time and/or temperature was determined by thermogravimetric analysis (TGA) with a TGA 2050 (TA Instruments). Cured material (initial condition) was investigated first, then the material after exposure to water for 28 days at 40 °C was tested. The mass loss up to 200 °C was considered for determining the water content. The TGA experiments were carried out using a heating rate of 20 K/min, air atmosphere as purge gas a sample mass of app. 50 mg and an alumina pan. These tests were performed from ambient temperature to 600 °C.

Tensile strength and strain at break were determined by common tensile tests. Each testing series consisted of 6 specimens of shape 5A. For determining the modulus of elasticity the elongation was measured with an extensometer. Followed by cross head detection and 50 mm/min for measuring the tensile strength and strain at break. Adhesion tensile tests were arranged to gather information about the materials adhesion properties at the grinded grey cast iron surface. The dimensions and the design of the samples are shown Figure 1 (left). Test speed was 5 mm/min and the adhesion tensile strength was registered and a 2D-image correlation analysis was applied (GOM, Aramis). The recording frequency was 4 Hz. As strain at break, the major strain at crack initiation was analysed as the medium of three sections through the measurement area (Figure 1 (right)).

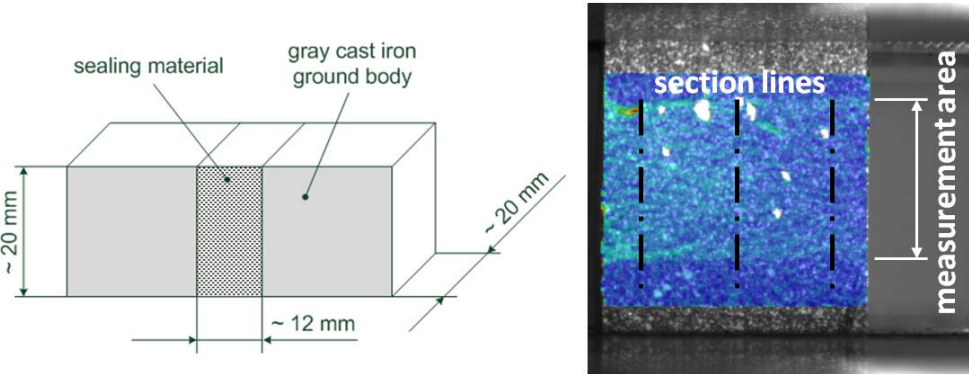


Figure 1: (left) - built up of the adhesion tensile test samples; (right) - scheme for determining the major strain at crack initiation from 2D-image correlation analysis

For the testing of the materials pressure resistance first an in-house developed pressure chamber (Figure 2 (a)) and finally a pipe test setup (Figure 2 (c)) was used. During pretesting of the material in the testing plate (Figure 2 (b)) the influence of the gap size on the materials pressure resistance was analysed with a 3D-image correlation system. Pictures are taken second by second by two inclined cameras. The maximum obtainable pressure is 1 MPa. The 3D-image correlation analysis was arranged with Aramis (GOM) and the major strain is shown.

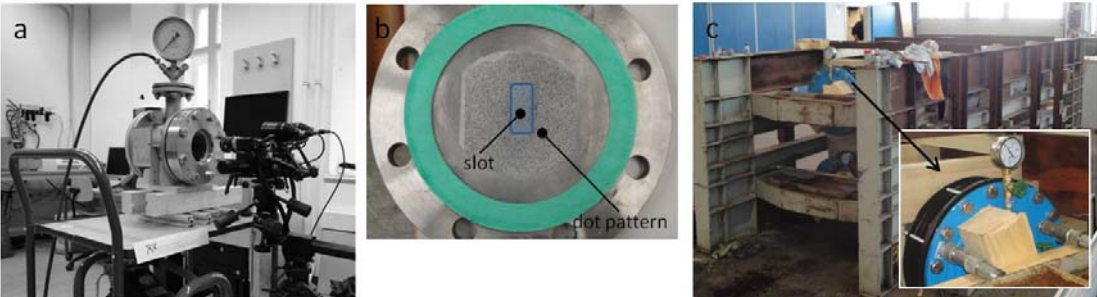


Figure 2: (a) - in-house developed pressure chamber and optical system for the 3D-image correlation system; (b) - testing plate with 30 mm slot and dot pattern; (c) - pipe test setup

3 Results and Discussion

The modulus of elasticity measured by dynamic mechanical analysis (DMA) is exemplarily depicted in Figure 3 (left). Modifications with reactive liquid polymer (EP/ATBN 1) or rubber powder (EP/EPDM 1) form a two phase system. This reactive liquid polymer (ATBN) is miscible with epoxy resin. The functionalised amine chain ends of the RLP react with the epoxy phase and bond covalently to the epoxy resin. During curing, the rubber phase becomes less miscible with the resin, separates and form dispersed rubber particles in the matrix [6]. It shows different glass transition temperatures (T_g) of the modifier and the epoxy. Almost constant mechanical properties in the application temperature range and a decrease in the modulus of elasticity - in comparison to neat epoxy - can be observed. The modification with epoxidised modifier (EP-EM 1) belongs to the group of internal plasticised epoxies. They are added and dissolved as a second component and react with the curing agent. The modifying component is incorporated in the epoxy matrix. Trifunctional modifiers are used in the recent study. The slope of the modulus of elasticity of this modification in the application temperature range is quite flat. The customised proprietary epoxy (C-EP 1) seems to be a copolymer of epoxy and flexibiliser. A strong slope of the modulus of elasticity in the application temperature range can be observed. Also strong differences in the mechanical properties between minimum and maximum application temperature arise, which are not desired.

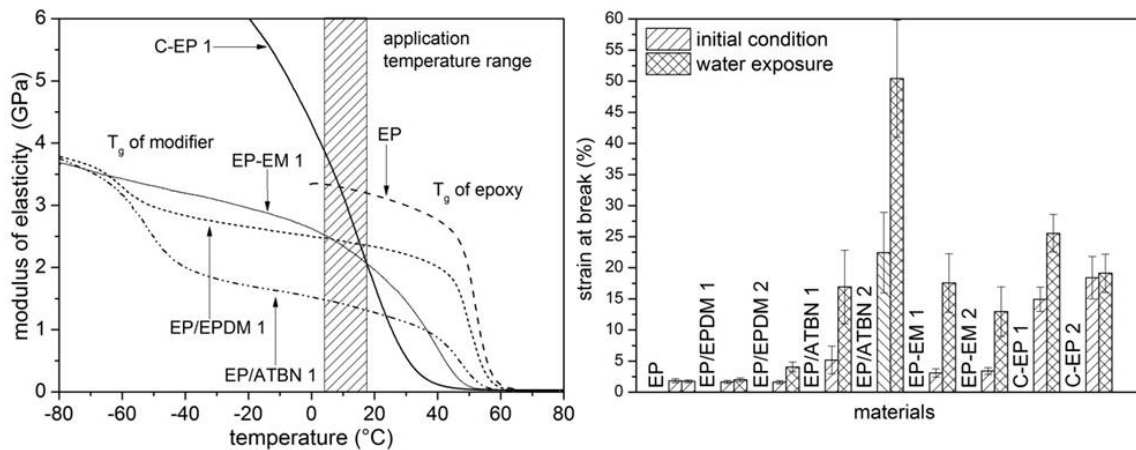


Figure 3: (left) - results determined by DMA, storage modulus (E'), examples of characteristic curves; (right) - results of the tensile test, strain at break of the initial condition (fully cured) and of samples after water exposure for 28 days, at 40 °C

In order to avoid this, the T_g of the materials should not be in the same range as the application temperature. As reported in [7, 8, 9] modification of epoxy is linked to a decrease of the T_g . The dissolved rubber within the matrix of the formulations with the RLP as well as the reduced crosslink density of the formulations with epoxidised modifiers cause a shift of the T_g . This is discussed in [10] for all formulations and different modifier contents of the recent study. In addition, in any case the immersion to water of epoxy results in a further shift of the T_g to lower temperatures which is also explained by [11, 12]. Consequently the application temperature range is changed for each analysed material.

Changes in the mechanical properties like modulus of elasticity and strength of flexibilised epoxy are also reported in [7, 13, 14]. The material behaviour of the strain at break is depicted in Figure 3 (right) and the influence on the tensile strength is shown in [10]. The main reason for the modification is the necessity of the materials ability to compensate relative movements between the pipe segments. These can be caused by temperature variations or subsidences in the pipe bedding. According to the results in Figure 3 (right), the most successful method seems to be the addition of expoxidised modifiers or reactive liquid polymer. Chikhi explained the changes of the mechanical properties in [7] as follows: rubber affects the tensile properties. They depend on the intrinsic strength of the rubber, on the rubber content and on the compability of the rubber with the matrix. A consequence of ATBN addition is a decrease of the tensile strength, specifically might due to the effect of the softy structure in the matrix. As described in [13], rubber particles are known to enhance the strain at break because of an interaction of the crack tip stress field with the rubber particles. The rubber particles cavitate and they initiate or assist yielding in the epoxy matrix. The chemical reaction between the epoxy and the ATBN is a precondition for the explanation above is. As described in literature, infrared spectroscopy is a valuable method to investigate the occurrence of chemical reactions between the epoxy resin and ATBN. But is should be noted that ATBN hide the effect of the curing agent because both containing amine groups which react with the epoxy. Furthermore Chikhi described in [7] that a decrease of glass transition temperature as well as an increase of strain at break of the epoxy can be an indication for chemical reactions between the epoxy and the ATBN. Both could be observed in the recent study. It is generally known that polymeric materials absorb water. Also epoxy as a polymeric material absorbs water and it depends on crosslink density, exposure- temperature and time. Water absorption results in an increase of chain mobility because the interchain Van der Vaals forces are disrupted. So it acts like a plasticiser [15, 16]. As it can be seen in Figure 3 (right) and [10] the tensile properties are strongly influenced by the water absorption. The tensile strength decreases and the strain at break increases. According to results of strain at break, the materials blended with rubber powder (EP/EPDM) are not suitable for this purpose.

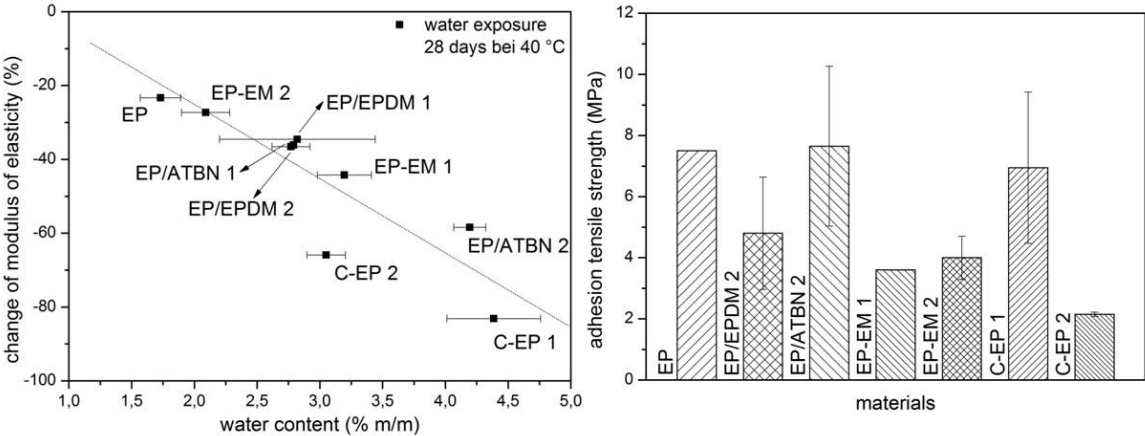


Figure 4: (left) – ordinate: change of the modulus of elasticity after water exposure for 28 day at 40 °C in relation to the initial condition (fully cured), abscissa: water content of the materials after 28 days at 40 °C; (right) - adhesion tensile strength of the materials, initial condition

In relation to the neat epoxy a change of the modulus of elasticity occurs at all formulations. Due to the presence of the rubbery phase the modulus of elasticity of the cured epoxy polymer decreases, probably due to lowering the crosslink density [10]. For all materials a further change of the modulus of elasticity can be observed after water exposure for 28 days at 40 °C (Figure 4 (left)). The modulus of elasticity of material C-EP 2 is on a very low level and additionally influenced by water exposure. Hence, the material is not suitable for application. The material C-EP 1 is highly influenced by water as well but further considered for application. So it can be concluded, that no material is resistant to water absorption. This influence of water absorption corresponds well with their strong decrease of the strength, enhancement of strain at break as well as the shift of the T_g . The material properties gathered from tensile test differs significantly from the properties of the sealant applied on the grey cast iron. Therefore, adhesion tensile tests for the given purpose of the application are necessary. The results are shown in Figure 4 (right). Adhesion tensile strength of neat epoxy is in the same range than those of epoxy modified with ATBN and the customised epoxy C-EP 1. The remaining materials show a reduction of their adhesion tensile strength.

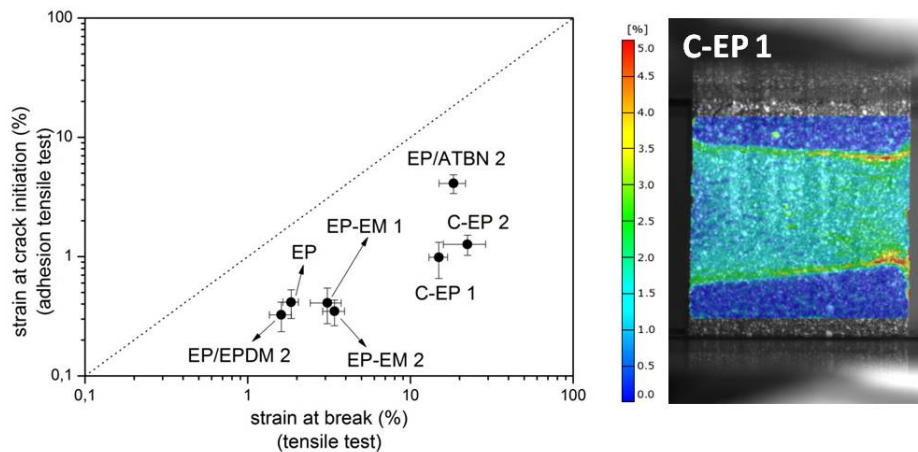


Figure 5: (left) - correlation of strain at break measured by common tensile test and strain at crack initiation from adhesion tensile test; (right) - 2D-image correlation: major strain at crack initiation of an adhesion tensile test sample, E-CP 1

Figure 5 (left) depicts the correlation between the strain at break (tensile test) and major strain at crack initiation of the grey cast iron - epoxy compound. Processed as compound, no material could reach the strain at break measured by common tensile test. In this context the differences in the cross-section of the samples (tensile test, adhesion tensile test) have to be noted. An increase of sample cross-section leads to a decrease of strain at break in a common tensile test. Nevertheless, the differences were not as high as in the adhesion tensile test. As shown in Figure 5 (right), it becomes clear that the strain distribution in the epoxy layer is inhomogeneous. Especially in the interphase near the adhesion surface the strain is much higher than in the bulk which results in crack initiation and failure at lower loads. The materials C-EP 1, C-EP 2 and EP/ATBN 2 achieved the best results. Also the ability to compensate the pressure due to water in the pipe is of great interest.

Concerning the appropriate results of the materials EP/ATBN 2 and the customised epoxy C-EP 1 in the adhesion tensile test, the pressure resistance of these materials was investigated.

At both, 10 and 30 mm slot all two materials fulfill the criterion of pressure resistance up to 1 MPa. The major strain is at both samples on a neglectable level as can be seen in Figure 6. For the tests in the pipe test setup four sockets of fiber concrete pipes were repaired by a robot using the material C-EP1. Water tightness of the sockets can be still guaranteed at a pressure of 1,3 MPa as well as up to 3 mm displacement (perpendicular to the one meter long pipe segments).

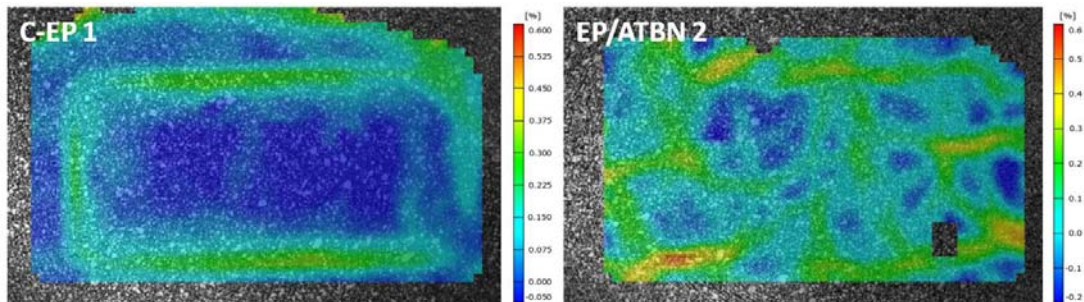


Figure 6: major strain distribution, testing plate with 30 mm slot at a pressure of 1 MPa, (left) - material C-EP 1; (right) - material EP/ATBN 2

4 Conclusion

The main reason for the modification or flexibilisation of an epoxy sealing is the necessity of the materials ability to compensate relative movements between the pipe segments. Epoxy modified with EPDM rubber powder, reactive liquid polymer (ATBN), and epoxidised modifiers as well as two customised epoxies were analysed. The results show a comparison of the different methods to enhance the flexibility: Concerning the DMA results, nearly constant mechanical properties in the application temperature range (7-17 °C) could be observed at the formulations with reactive liquid polymer (ATBN) or EPDM. The customised proprietary epoxy and formulations with epoxidised modifier showed a slope in this temperature range. The glass transition temperature decreased and thus a change of the materials operating temperature range occurred. A reduction of the mechanical properties like tensile strength and modulus of elasticity were observed at all formulations. No enhancement of strain at break could be achieved by modifying with EPDM rubber powder. TGA measurements showed that all epoxy absorb water after immersion. Due to the water absorption a plasticisation effect was observed. Further changes in the materials operating temperature ranges have to be considered. Mechanical properties evaluated by tensile tests could not be reached in the adhesion tensile test. Inhomogeneous strain distribution in these adhesive compounds and a maximum of stress near the interphase were leading to crack initiation at lower loads. The modified epoxy EP/ATBN 2 as well as the customised epoxy C-EP 1 fulfilled the requirement of pressure resistance up to 1 MPa. The measured major strain was negligible. Results of the pipe test setup show, that the material processed with a robot in a pipe socket can be set under presser up to 1,3 MPa as well as inclinations of a pipe segment are possible without any problems.

Acknowledgments

This work is part-financed by the Project DeWaLoP from the European Regional Development Fund, Cross-Border Cooperation Program Slovakia-Austria 2007-2013 "Creating the Future" and Vienna Water.

References

- [1] Kottmann, A.: Rohre und Rohrwerkstoffe in der Gas- und Wasserversorgung. Vulkan-Verlag, Essen, Germany, (1997)
- [2] Burn, S., DeSilva, D., Eiswirth, M., Hunaidi, O., Speers, A., Thornton, J. In *Pipe Leakage - Future challenges and solutions*, Pipes Wagga Wagga, 1999; 1999; p. 18
- [3] Rajani, B., Zhan, C., Kuraoka, S.: Pipe-soil interaction analysis of jointed water mains. *Can. Geotech. J.* 33 (1996) 393-404
- [4] Hunaidi, O., Chu, W., Wang, A., Guan, W.: Detecting leaks in plastic pipes. *J. Am. Water Works Ass.* 92 (2000) 82-94
- [5] Schoberleitner, C., Archodoulaki, V.-M., Koch, T., Lüftl, S., Mateos, L.A., Vincze, M., Werderitsch, M., Kuschnig, G.: Development of a sealing material and robot for automatic socket rehabilitation of grey cast iron pipes in drinking water supply systems. *Water Science & Technology: Water Supply* 13 (2013) 924-931
- [6] Jansen, B.J.P., Tamminga, K.Y., Meijer, H.E.H., Lemstra, P.J.: Preparation of thermoset rubbery epoxy particles as novel toughening modifiers for glassy epoxy resins. *Polymer* 40 (1999) 5601-5607
- [7] Chikhi, N., Fellahi, S., Bakar, M.: Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber. *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 251-264
- [8] Ikram, S., Munir, A.: Mechanical and Thermal Properties of Chemically Modified Epoxy Resin. *O. J. S. T. A.* 1 (2012) 36-43
- [9] Park, S.J., Jin, F.L., Lee, J.R.: Thermal and mechanical properties of tetrafunctional epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil. *Mater. Sci. Eng., A* 374 (2004) 109-114
- [10] Schoberleitner, C., Archodoulaki, V.-M., Koch, T., Lüftl, S., Werderitsch, M., Kuschnig, G.: Developing a Sealing Material: Effect of Epoxy Modification on Specific Physical and Mechanical Properties. *Materials* 6 (2013) 5490-5501
- [11] de Nève, B., Shanahan, M.E.R.: Effects of humidity on an epoxy adhesive. *Int. J. Adhes. Adhes.* 12 (1992) 191-196
- [12] Zhou, J., Lucas, J.P.: Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature. *Polymer* 40 (1999) 5513-5522
- [13] Balakrishnan, S., Start, P.R., Raghavan, D., Hudson, S.D.: The influence of clay and elastomer concentration on the morphology and fracture energy of preformed acrylic rubber dispersed clay filled epoxy nanocomposites. *Polymer* 46 (2005) 11255-11262
- [14] Miwa, M., Takeno, A., Hara, K., Watanabe, A.: Volume fraction and temperature dependence of mechanical properties of silicone rubber particulate/epoxy blends. *Composites* 26 (1995) 371-377
- [15] Moy, P., Karasz, F.E.: Epoxy-water interactions. *Polym. Eng. Sci.* 20 (1978) 315-319
- [16] Zhou, J., Lucas, J.P.: Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: The nature of water in epoxy. *Polymer* 40 (1999) 5505-5512

Thermal long-term stability of an epoxide adhesive system: A comparative study of mechanical properties and chemical degradation

R. Tiefenthaller¹, R. Fluch², B. Strauß², S. Hild¹;

¹ Institute of Polymer Science, Johannes Kepler Universität, Linz (Österreich),

² voestalpine Stahl GmbH, Linz (Österreich)

1 Introduction

Epoxide systems are today widely used in industries for adhesives, coatings and composite matrices due to their remarkable properties such as a good chemical and radiochemical resistance, excellent insulating properties and an easy processability. Their good adhesion to many different kinds of materials in combination with appropriate mechanical properties make them favourable for adhesive systems [1–7]. Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) is used as the basic resin in many epoxy formulations, because of its low cost, low viscosity at room temperature and good stability caused by the aromatic structure. In case of 1-K adhesives with high temperature resistance, dicyandiamide (DICY) is commonly used, since it combines high latency with a good thermal stability of the resulting thermoset.

Despite their known good thermal stability they exhibit a limited lifetime – like every material – as a result of thermal degradation. The evaluation of thermal stability is very time consuming at typical service temperatures (below 180 °C). Hence, there is an urgent need for accelerated testing methods with the simplest approach of increasing the ageing temperature. However, this requires that the chosen testing conditions do not change the degradation mechanisms.

Lifetime prediction is usually based on measurements of performance properties such as tensile strength, impact strength, weight, adhesion or elongation that reflect the degradation process. A quantitative relationship between these properties and the ageing temperature can be established by applying an Arrhenius approach [8]. T-peel testing is widely used for the assessment of the adhesive strength. Since it is a rather harsh test, it can reveal even minor deficiencies in the adhesive system and is very sensitive to typical ageing phenomena like embrittlement or loss of adhesion. A deeper insight into degradation mechanisms and products is necessary e.g. for future improvements of the material or possible side effects of (partly) degraded material. Spectroscopic techniques like Infrared (IR) and Raman can be used as a diagnostic tool to study chemical changes on a molecular level. Thermogravimetric analysis (TG) gives a general overview of the thermal stability and can display differences in stability of aged samples, while Thermomechanical Analysis (TMA) provides an insight into the network structure.

2 Experimental

In the present investigation, a thermosetting thin film adhesive based on a DGEBA resin and a DICY crosslinker in a stoichiometric amount was studied in terms of thermal ageing under atmospheric conditions. T-peel testing was chosen to quantify the degradation process of

the studied adhesive system. For the T-peel samples carbon steel with a smooth surface ($R_a < 0,4 \mu\text{m}$, $R_{p0,2} = 275 \text{ MPa}$, $R_m = 432 \text{ MPa}$, thickness = $0,5 \text{ mm}$) served as a substrate and was coated with $5 \mu\text{m}$ of the adhesive on each side. The samples were adhered under a pressure of 1 MPa at $200 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2 hours. Subsequent isothermal ageing was performed at 6 temperatures: 180, 190, 200, 220, 230 or $250 \text{ }^\circ\text{C}$. In irregular intervals samples were taken out of the drying oven and tested at ambient conditions according to DIN EN ISO 11339 [9]. Each sampling consisted of 5 replicate samples. Due to the difficulty of applying spectroscopic techniques or thermo-mechanical analysis (TMA) to the samples from the T-peel test, free films of the adhesive ($20 \mu\text{m}$) were prepared and aged at $200 \text{ }^\circ\text{C}$ after curing for 30 min at the same temperature.

For infrared spectroscopy the ATR technique was used (Bruker, Tensor 27), Raman spectroscopy was carried out with a Horiba Jobin Yvon spectroscope (Labram 010, Horiba Scientific), equipped with a HeNe laser (633 nm). The glass transition temperature (T_g) was determined by TMA in extension and penetration mode on a Q400_{EM} (TA Instruments). Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a Netzsch STA 409 PC Luxx.

3 Results and Discussion

In order to explain degradation processes on a molecular level, free adhesive films were investigated. For this purpose, the adhesive was coated on steel sheets covered with a Teflon foil. After curing, these films were aged in a drying oven at $200 \text{ }^\circ\text{C}$ and samples taken out in irregular intervals. The adhesive films were lifted off the Teflon foil and prepared for TMA, TGA, IR and Raman spectroscopy.

TMA revealed that the T_g (onset-value in penetration mode) steadily increased with ageing time, starting from $78 \text{ }^\circ\text{C}$ with the cured adhesive film up to $237 \text{ }^\circ\text{C}$ after 334 h ageing at 200°C . This can be explained by a degradation process associated with proceeding immobilisation of network segments e.g. due to elimination of free rotatable elements and thus resulting in a denser network with higher rigidity.

Typical IR-spectra of free coating films at different ageing times are presented in figure 1. For spectra aged for more than 150 hours, a decreasing resolution of attributable IR-bands was observed, making quantification more difficult. Even non specific aromatic bands were affected. This implies a complete deterioration of the polymer network.

In a more detailed analysis common degradation trends for bands that could be attributed to the same functional group have been found. For each functional group a generalized trend was calculated and is visualized in figure 2a.

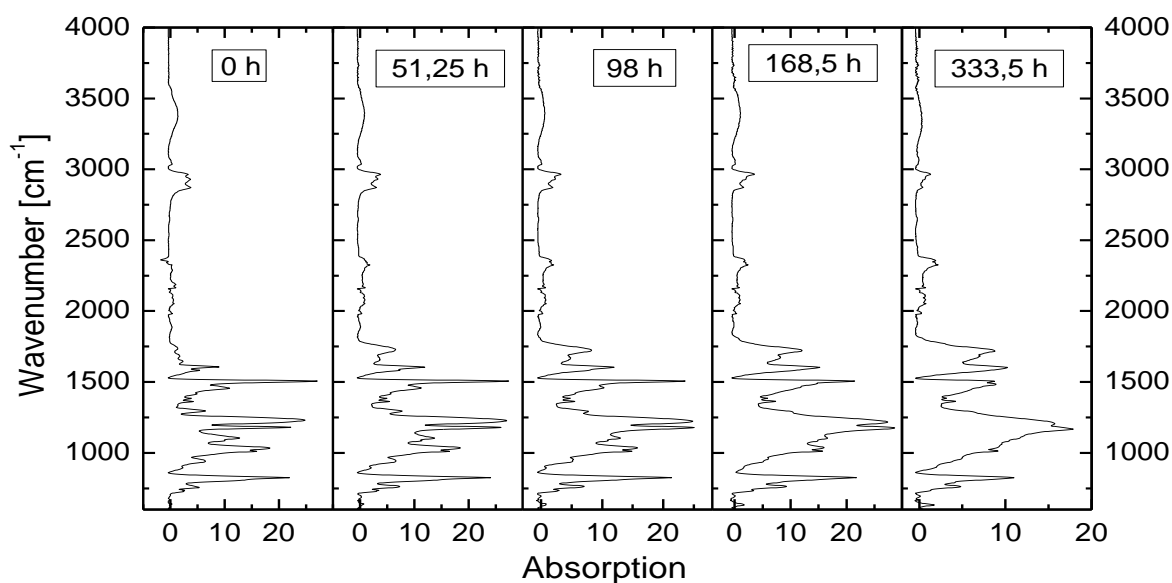


Figure 1: A selection of some IR-spectra of films, aged at 200 °C. The ageing time is shown in the spectra.

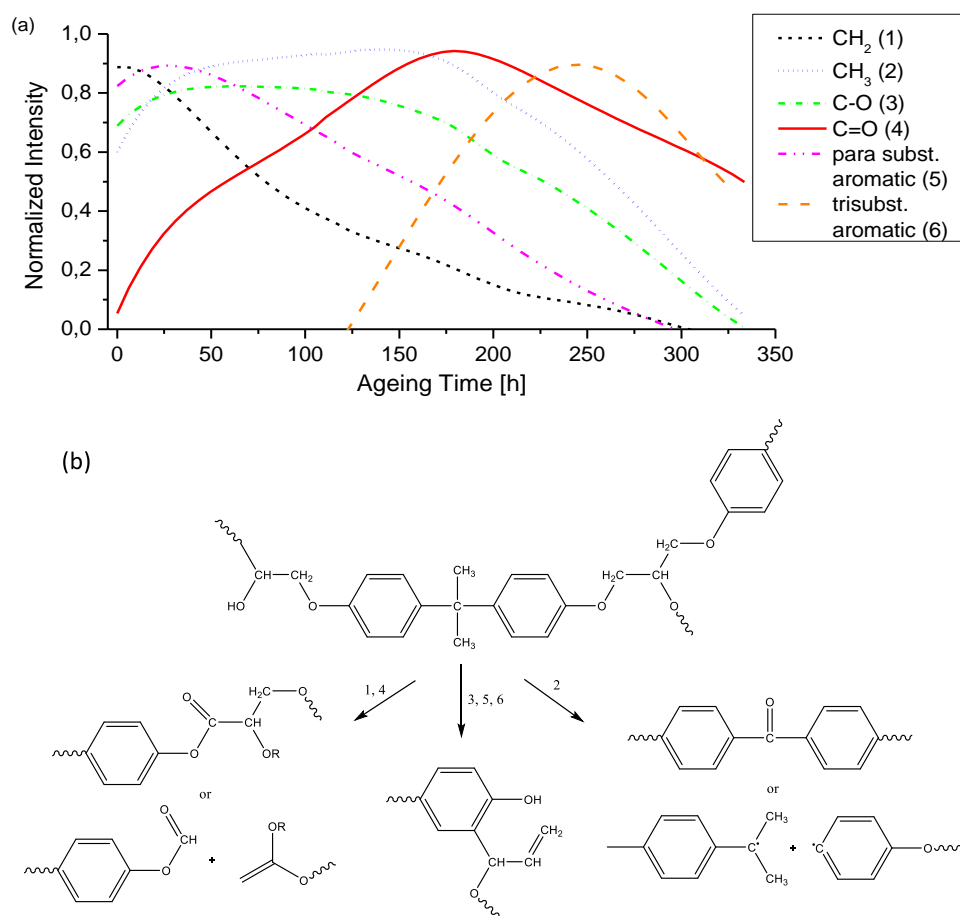


Figure 2: (a) Generalized trends of IR-intensities of several functional groups over ageing time at 200 °C. (b) Some possible degradation routes entailing the degradation or formation of the functional groups in (a).

As can be concluded from this plot, methylene groups are oxidised first, indicated by a decrease of the bands for CH₂ and an increase of the oxidation bands (C=O), comprising all kinds of ketone, aldehyde, esters and amides. Besides the C=O bond also C=C groups absorb in the region from 1650-1700 cm⁻¹; that's why the formation of C=C bonds can also contribute to the increase of the C=O signals. From literature [6] thermo-oxidative degradation mechanisms resulting in chain scission with carbonyl and C=C double bonds formation are well known.

The typical deformation bands for para substituted aromatic compounds (bisphenol A moieties) are found to be constant in a first stage, before starting to degrade after approx. 50 hours at 200 °C in two steps: The first degradation step is accompanied by a first decrease of the bands for the methyl groups and the ether bonds. As both functional groups are in vicinity of the aromatics, rearrangements of the polymer chains are a possible explanation. The rearrangements, which can result in bond breakage and new bond formations as well, can be ascertained by shifts of the ether bands in the spectrum. During the second degradation step of the para substituted aromatic bands with a steeper decrease, new bands can be found in the spectrum growing in intensity with ageing time. These bands are characteristic of trisubstituted aromatic compounds, which can be explained by mechanisms like a Claisen-rearrangement. Some possible degradation routes are shown in figure 2b [3,4,10].

Several hints for char formation - as a growing background noise level in IR-spectroscopy or the colour change to brownish upon ageing - could be evidenced by Raman spectroscopy (figure 3). While in the non-aged spectrum only several bands of low intensity from DGEBA could be detected, spectra from samples aged for more than 200 h showed pronounced peaks for amorphous carbon (confirmed by comparison to databases). Further, even TGA results obtained in nitrogen are indicative for char formation: Residues at 500 °C were distinctly higher for longer aged samples compared to shorter aged samples.

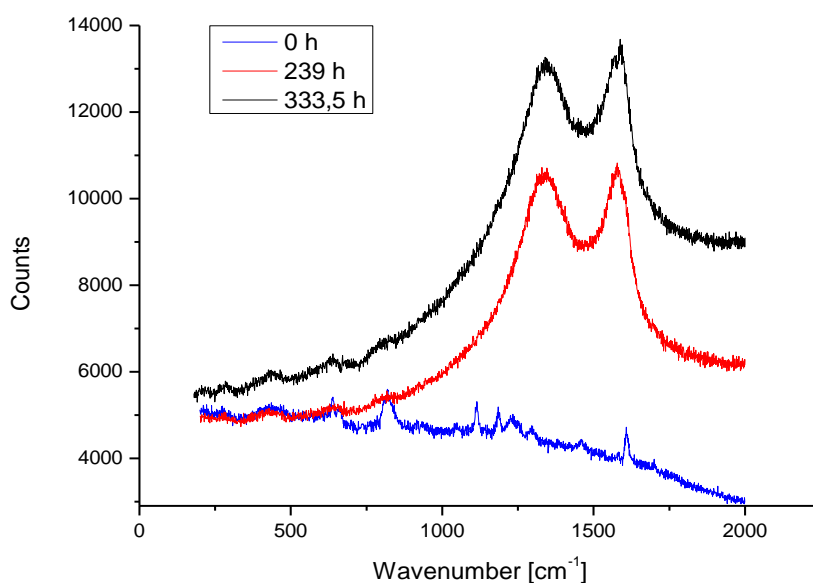


Figure 3: Raman spectra of free adhesive films indicating char formation at samples aged for 239 and 333,5 h at 200 °C.

Lifetime predictions are typically based on the observation of the decline of a mechanical property of the investigated material over time. The T-peel strength is an example of such a mechanical property to test the adhesive force. It measures the force needed to pull apart two adhered steel sheets (150 x 25 mm). To obtain the T-peel strength the forces measured at each point of the sample length were averaged and related to the sample width. Degradation was followed by ageing samples at a constant temperature in a drying oven and taking samples in irregular intervals, just as was done with the free adhesive films. As visualised in figure 4, short-term testing at higher temperatures is necessary, to evaluate the thermal stability of an epoxide adhesive, due to the long testing times needed for temperatures ≤ 200 °C. At the lowest testing temperature chosen (180 °C), the samples were aged for nearly 5000 h to obtain a total breakdown in adhesion. For the reduction to half of the initial value of the T-peel strength still >3000 h were registered at this temperature. The different time scale between ageing of the T-peel samples and free films (for both aged at 200 °C) can be explained by different exposure conditions during ageing: While free films were exposed to the atmosphere from all sides, adhered samples were “protected” from two sides by the steel substrate.

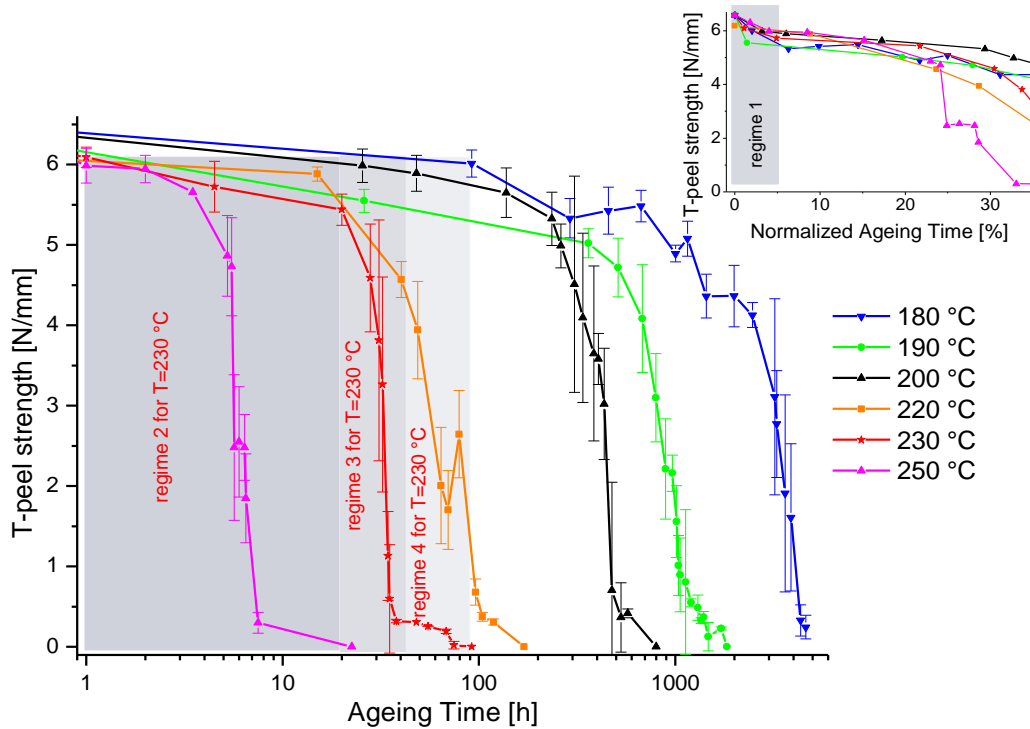


Figure 4: Results from T-peel tests: The T-peel strength plotted over the ageing time in hours at the tested isothermal temperatures. The initial region is magnified in the right corner by a plot of the T-peel strength over the relative ageing time (i.e. normalized) in percent. The first regime is marked for all ageing temperatures in the magnified diagram; regimes 2 – 4 are marked in the overall diagram for 230 °C ageing temperature.

Analysing the degradation trends of the 6 isothermal temperatures (figure 4), 4 different regimes can be observed:

In an initial phase during the first about 5 % of the normalized ageing time only minor changes can be observed with a decrease of the T-peel strength by approx. 1 N/mm (marked in the magnified diagram in figure 4). The initial phase is followed by a plateau with a rather constant strength level before in a third regime the breakdown, indicated by a steep decrease of the adhesive strength, can be monitored. The last regime is characterized by a fade-out with a smoother slope. For ageing at 230 °C regimes 2 – 4 are indicated by a grey background in figure 4.

While the first two regimes and the last one cannot be used for detailed lifetime estimations, the third one is most suitable following the procedure described in DIN EN 60216 [11,12]. After normalizing the T-peel strength for each temperature to [0, 1], an ageing time can be calculated, at which the strength has decreased to a defined percentage of its initial value.

Keeping in mind the Arrhenius relationship

$$r_d \propto k_d(T) = k_{0,d} * e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

(r_d = rate of degradation, $k_d(T)$ = degradation rate constant, $k_{0,d}$ = degradation pre-exponential, E_A = activation energy, R = gas constant and T = absolute temperature), a plot of the logarithmic form of the ageing time to the defined T-peel strength-level over the inverse temperature should result in a linear slope, if all requirements are fulfilled. As exemplified in figure 5 for the degradation to 40% T-peel strength, linearity is given for the studied system over the whole temperature range. This result justifies the assumption, that short-term testing up to 250 °C is possible for this type of adhesives. This Arrhenius extrapolation should only be performed in the range from 30 – 70 % T-peel strength, as this is the region of a constant decay within the third regime. Beneath and above this region the decrease of T-peel strength is rather smooth (figure 1), which causes a considerably bigger error for the calculation of the ageing time at each temperature.

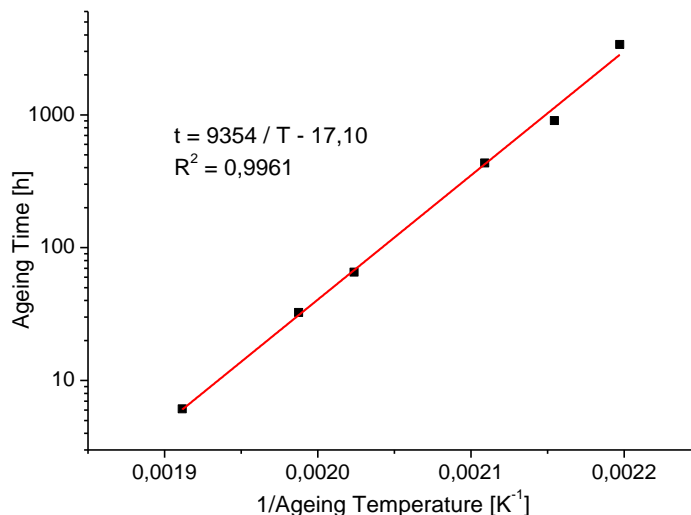


Figure 5: Plot of the ageing time until 40 % of the initial T-peel strength is reached versus the inverse ageing temperature. The red line visualizes the linear fit, which can be used for an extrapolation to other temperatures. The equation of the fit and the correlation coefficient are displayed in the figure with t = ageing time and T = ageing temperature.

Concerning the failure mode of adhered samples often a cohesive failure is demanded, showing that adhesive forces to the substrate are higher than the cohesiveness within the polymer. Examining the fracture patterns of the samples, in all cases a cohesive failure was observed. Thus, thermal ageing of the samples did not change the failure mode, as exemplified in figure 6 for a sample aged for 406 h at 200 °C, where each side of the tested steel half is still completely covered by the adhesive. Only the colour of the adhesive on the steel substrate changed to brownish. Further analysis of the tested samples was impossible due to the fact that too little substance was left on both halves of the formerly adhered samples.

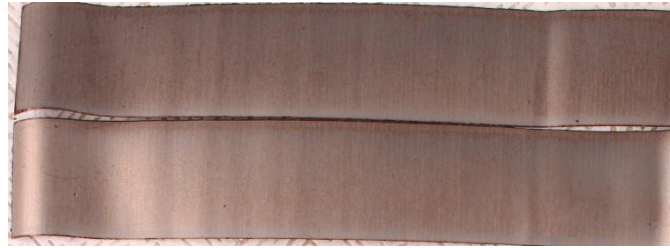


Figure 6: Fracture pattern of a sample aged for 406 h at 200 °C, with a T-peel strength of 50 % from the initial value.

4 Conclusions

The usefulness of accelerated thermal ageing for the evaluation of epoxy adhesive systems could be illustrated by reducing extremely long ageing times at service temperatures of 180°C from > 4000 h to < 10 h at 250°C, which equates to an acceleration factor of nearly three decades. For lifetime prediction, an Arrhenius approach can be applied to this DGEBA-DICY based system within the temperature range described above. The T-peel test offers a good possibility to quantify the degradation process of the polymer. On a molecular level oxidation processes could be detected from the very beginning of ageing. Methylene groups have shown to be the least stable functional groups within the polymer chain. At longer ageing times the aromatic structure is affected, leading to new aromatic compounds by rearrangements as well as to char formation. On a network level this process results in a proceeding immobilisation of chain segments which is reflected by a constant increase in T_g .

5 References

- [1] Nikolic, G., Zlatkovic, S., Cakic, M., Cakic, S., Lacnjevac, C., Rajic, Z.: Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy GY Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH Polyamine Adducts. *Sensors* 10 (2010) 684–696
- [2] González, M., Cabanelas, J., Baselg, J.: Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. in: *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*. In Tech (2012) 261–284
- [3] Pei, Y.-m., Wang, K., Zhan, M.-s., Xu, W., Ding, X.-j.: Thermal-oxidative aging of DGEBA/EPN/LMPA epoxy system: Chemical structure and thermal–mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 1179–1186

- [4] Zahra, Y., Djouani, F., Fayolle, B., Kuntz, M., Verdu, J.: Thermo-oxidative aging of epoxy coating systems. *Progress in Organic Coatings* 77 (2014) 380–387
- [5] Damian, C., Espuche, E., Escoubes, M.: Influence of three ageing types (thermal oxidation, radiochemical and hydrolytic ageing) on the structure and gas transport properties of epoxy–amine networks. *Polymer Degradation and Stability* 72 (2001) 447–458
- [6] Li, K., Wang, K., Zhan, M.-s., Xu, W.: The change of thermal–mechanical properties and chemical structure of ambient cured DGEBA/TEPA under accelerated thermo-oxidative aging. *Polymer Degradation and Stability* 98 (2013) 2340–2346
- [7] Chen, J.-S., Ober, C., Poliks, M.: Characterization of thermally reworkable thermosets: materials for environmentally friendly processing and reuse. *Polymer* 43 (2002) 131–139
- [8] Anderson, B.: Thermal stability and lifetime estimates of a high temperature epoxy by Tg reduction. *Polymer Degradation and Stability* 98 (2013) 2375–2382
- [9] DIN EN ISO 11339 (2010): Klebstoffe - T-Schälprüfung für geklebte Verbindungen aus flexiblen Fügeteilen
- [10] Lin, S., Bulkin, B., Pearce, E.: Epoxy resins. III. Application of fourier transform IR to degradation studies of epoxy systems. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 17 (1979) 3121–3148
- [11] DIN EN 60216-1 (2014): Elektroisolierstoffe - Eigenschaften hinsichtlich des thermischen Langzeitverhaltens - Teil 1: Warmlagerungsverfahren und Auswertung von Prüfergebnissen
- [12] DIN EN 60216-3 (2007): Elektroisolierstoffe - Elektroisolierstoffe - Eigenschaften hinsichtlich des thermischen Langzeitverhaltens - Teil 3: Anweisungen zur Berechnung technischer Langzeitkennwerte

Vortragsprogramm (Freitag, 27 Juni 2014; HS 8)

- 09.00 Uhr *Wolff, T.*
Optimierte Fließfronten durch das Konzept druckmäßig ausbalancierter Stromfäden bei Geometriesprüngen
- 09.30 Uhr *Michel, P.*
Fertigungsverfahren für thermoplastische Polymere in Strukturanwendungen für den Automobilbau
- 09.50 Uhr *Jüttner, G./Brunner, D./Naumann, S.*
Kompaktextruder mit neuartigen Plastifizierelementen
- 10.10 Uhr *Karatzias, C./Hopmann, C./Fischer, K.*
Einstufige Herstellung von Sandwichbauteilen mit endlosfaserverstärkten Deckschichten und unverstärktem Schaumkern mit Epoxidharz
- 11.00 Uhr *Monami, A./Reincke, K./Kretzschmar, B./Grellmann, W.*
Quantitative Charakterisierung des Exfolierzustandes von polymeren Nanokompositen am Beispiel von PA6/OMMTNanokompositen
- 11.20 Uhr *Focke, W. W./Washington, M./Herminio, M./Hermanns, K./Albertus. T.*
Expandable graphite as flame retardant for polymers
- 11.40 Uhr *Hoang X. T.*
Electrical properties of carbon nanotubes-based epoxy nanocomposites
- 12.00 Uhr *Asran, A./Sänger, T./Laub, M./Michler, G. H./Henning, S./Jennissen, H. P.*
Electrospinning of nanofibers and their composites with bioactive molecules for tissue engineering
- 13.30 Uhr *Stolte, I./Androsch, R./Di Lorenzo, M. L.*
Effect of random copolymerization on the crystallization of polybutene-1
- 13.50 Uhr *Ivankova, E./Popryadukhin, P./Dresvyanina, E./Dobrovolskaya, I./Yudin, V./Elokhovskiy, V./Kasatkin, I./Morganti, P.*
Investigation of bioresorbable composite fibers on the base of Chitosan with Chitin nanowhiskers
- 14.10 Uhr *Tahir, M./Stöckelhuber, K. W./Mahmood, N./Heinrich, G.*
Novel preparation method and properties of the blends based on nitrile butadiene rubber (NBR) and in-situ synthesized thermoplastic polyurethane-urea (PUU)
- 14.30 Uhr *Hölzer, S./Schubert, U. S./Weidisch, R./Gutmann, M./Koplin, C./Beiner, M.*
Controlling the mechanical and thermal behavior by blending olefin random and block copolymers

Optimierte Fließfronten durch das rheologische Ausbalancieren von Stromfäden bei Geometriesprüngen

T. Wolff;
BMW Group

Zur Vermeidung von Fließlinien durch Bindenähte im Spritzguss ist es notwendig, die Fließfront stetig über Geometriesprünge zu führen. Durch das rheologische Ausbalancieren des Druckverlustes einzelner Stromfäden gelingt dieses bereits mit einfachen analytischen Ansätzen selbst bei komplexen Geometrien.

In der Prozessgestaltung eines Spritzgussbauteils gilt es, Bindenähte und Fließlinien zu vermeiden. Insbesondere bei sichtbaren Oberflächen führen Bindenähte im weiteren Fließverlauf zu Fließlinien, die die Qualitätsanmutung negativ beeinflussen und im schlechtesten Fall eine mechanische Schwächung des Bauteils hervorrufen.

Besonders anspruchsvoll gestaltet sich die rheologische Auslegung solcher Bauteilbereiche, die umgeben von flächigen Bereichen mit einem Geometriesprung versehen sind. Als Beispiel wird hier die Türgriffmulde der vorderen Tür des BMW i3 vorgestellt.

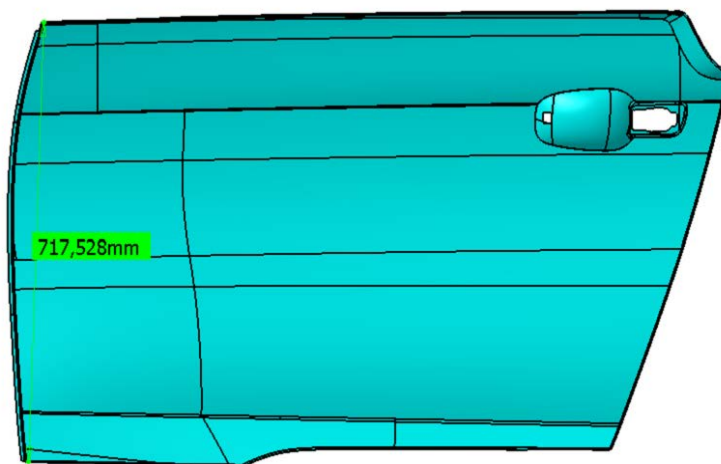


Bild 1: Vordere Tür des BMW i3 mit einem Geometriesprung in Form der Türgriffmulde

Die vordere Tür wird von der unteren Bauteilkante aus angespritzt. In Ermangelung einer Charakterlinie zur Kaschierung eines zentralen Angusses, muss das gesamte Bauteil flächig gefüllt werden. Die Fließweglänge beträgt somit >800mm. Am Ende des Fließweges befindet sich die Türgriffmulde, die aufgrund der Ergonomie und der Einbindung des Griffbügels stark konkav

ausgeprägt ist. Die Herausforderung besteht in der Durchströmung dieses Bereiches, ohne die Fließfront zu trennen und somit im weiteren Verlauf eine Fließlinie hervorzurufen.

Bei ersten praktischen Untersuchungen an einem Versuchswerkzeug mit einem Werkzeugeinsatz im Bereich der Türgriffmulde stellen sich unter der Randbedingung konstanter Wanddicken im flächigen und im muldenförmigen Bereich mannigfaltige Fließlinien oberhalb der Türgriffmulde ein. Die Optimierung erfolgt mit Hilfe einfacher rheologischer Ansätze [1] und folgt der Theorie der Balancierung des Druckverlustes einfacher Fließlinien.

$$\frac{\Delta p}{l} = \left(\frac{2^{m+1}(m+2)\dot{V}}{\Phi B H^{m+2}} \right)^{\frac{1}{m}}$$

Jeder Stromfaden neben und durch den Geometriesprung wird über die Korrelation von Druckverlust p und Volumenstrom \dot{V} beschrieben. Bei annähernd gleichen Verhältnissen der Viskositätskennzahlen wird das Verhältnis lediglich durch die Geometrie (H ist hier die Wanddicke im Werkzeug und l die Länge des Stromfadens) bestimmt. Soll ein Stromfaden nicht zurückbleiben, also die Fließfront nicht aufreißen, muss jeder Stromfaden vom Anguss ($p = \text{Injektionsdruck}$) zur Fließfront ($p = 0$) den annähernd gleichen normierten Volumenstrom \dot{V}/B aufweisen.

Nachdem die Optimierung in beschriebener Weise erfolgt ist, zeigt die Fließfront ein sehr gleichmäßiges Überströmen des Geometriesprungs und die Fließlinien können vermieden werden.

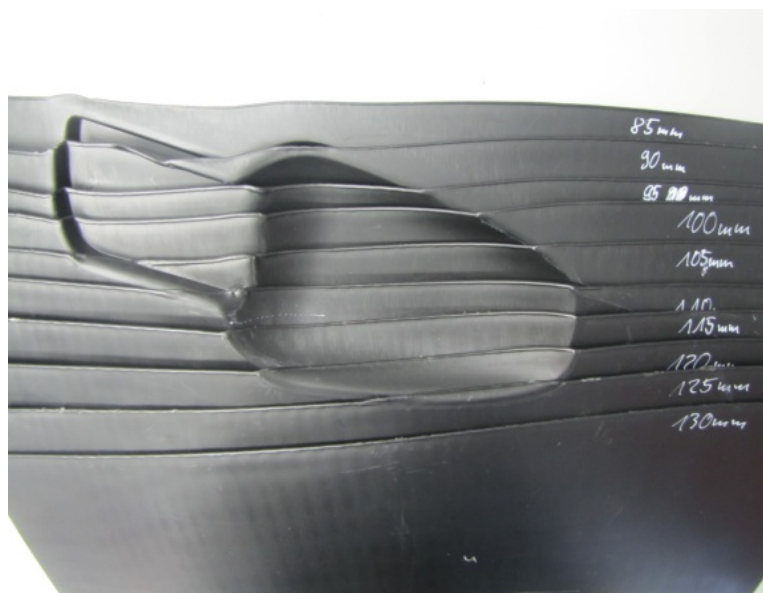


Bild 2: Füllbildstudie über den Geometriesprung nach der Optimierung.

Literaturverzeichnis

- [1] Plajer, O.: Praktische Rheologie für Kunststoffschmelzen. *Plastverarbeiter* 23 (1972) 6, S. 407-412

Kompaktextruder mit neuartigen Plastifizierelementen

G. Jüttner¹, D. Brunner², St. Naumann³;

¹ Kunststoff-Zentrum in Leipzig gGmbH, Leipzig,

² CKT GmbH, Mittweida (Italien), ³ HTWK Leipzig

Einleitung und Zielstellung

Die Mikrotechnik mit ihren breiten Einsatzmöglichkeiten erobert viele Anwendungen im täglichen Leben. Sie ist ein oft unauffälliger Bestandteil von Produkten, die in der Regel nicht als typische Mikrotechnik-Erzeugnisse in Erscheinung treten. Dabei steht die Kunststofftechnik auf verschiedenste Weise vor der Aufgabe, kleine Schmelzemengen optimal aufzubereiten und in Urformprozessen zu verarbeiten.

Für den Plastifiziervorgang von Kunststoffen werden gegenwärtig vorrangig Schnecken- und Kolbensysteme eingesetzt. Für die Mikro-Kunststofftechnik existieren bisher einerseits miniaturisierte Kolbensysteme (diskontinuierliche Plastifizierung) für einen Plastifizierstrom bis ca. 50 mg/s. Dieser Plastifizierstrom ist aufgrund fehlender Scherdeformation nur mit Einschränkungen hinsichtlich Homogenität zu vergrößern. Andererseits sind modifizierte Schneckensysteme für die meisten Kunststoffe erst ab ca. 200 mg/s Plastifizierstrom optimal.

Das Ziel der hier vorgestellten Arbeiten ist, bekannte physikalische Prinzipien für die Plastifizierung von Kunststoffen für die aktuellen Aufgaben der Mikro-Kunststofftechnik zu nutzen und weiterzuentwickeln. Die neu entwickelten Plastifiziersysteme sollen sehr kompakt und robust aufgebaut sein und bei mikrotypischen Plastifizierströmen optimale thermische und stoffliche Schmelzequalität liefern. Diese Plastifiziersysteme stehen für die kontinuierliche und diskontinuierliche Extrusion im Technikumsmaßstab zur Verfügung und können beispielsweise für Mikroextrusion, Mikro-Coextrusion, Mikrocompoundierung und Mikrospritzgießen eingesetzt werden.

In dieser Arbeit werden folgende Stufen der Entwicklung gezeigt: Als Grundlage für die Miniaturisierung und umfassende Erprobung des Scheibenplastifizierprinzips dient die vorhandene und erprobte Scheibenplastifiziereinheit der CKT. Damit verbunden wird ein modularer Mikroextruderaufbau entwickelt und realisiert. Dieser Extruder kann neben den Scheibenplastifizier-Rotoren auch Kompaktschnecken aufnehmen und in verschiedener Anwendungskonfigurationen eingebunden werden.

1 Stand der Technik

1.1 Mikroextrusion

Der Begriff Mikroextrusion wird in der Literatur in folgenden Zusammenhängen erwähnt [1]: Mikroextruder werden meist im Laborbetrieb eingesetzt, oft im Zusammenhang mit Compoundieraufgaben mit zwei konischen, gleichsinnig drehenden Schnecken und mit

absperrbarem Rezirkulationskanal. Darüber hinaus kommen Couette-Extruder, kleine Zweiwellen-Knetter, Zweischnckencompounder mit konfigurierbaren Schncken und kleindimensionierte Einschncken-Extruder zum Einsatz. Die für Rapid Prototyping eingesetzten Schmelzedüsen werden gelegentlich auch Mikroextruder genannt. Außerhalb des Laborbetriebs wird Mikroextrusion hauptsächlich bei der Mikroschlauchextrusion für die Medizintechnik eingesetzt. Ein weiteres Anwendungsfeld ist die Extrusion von kleinen Mengen mit Beistelleextrudern für Dichtlippen, Scharnieren und dünnen Schichten. Aus wissenschaftlicher Sicht werden aktuell die rheologischen Vorgänge in engen (Düsen)-Kanälen und die Vermeidung von Abbauerscheinungen bei resorbierbaren Polymeren behandelt.

1.2 Scheibenplastifizierung

Der Begriff „Scheibenplastifizierung“ (auch elastodynamischer Extruder, normal stress extruder, disc extruder usw.) wird für das Extruderprinzip verwendet, welcher den Weissenberg-Effekt (s. z. B. [2]) zur Generierung des Schmelzestromes nutzt. Damit gehört dieses Extruderprinzip zur Gattung schnckenloser Extruder [3]. Das Plastifizierprinzip wird auf Maxwell und Scalora [4] zurückgeführt. Vom Ende der 50er bis in die 70er Jahren wird intensiv auf dem Gebiet geforscht mit der Erkenntnis, dass die auf Normalspannung beruhenden Durchsätze bis zu zwei Zehnerpotenzen geringer sind, als eine vergleichbare Konfiguration mit Einzugshilfen (z. B. [5]). So sind verschiedene Einzugs- und Förderhilfen entstanden (z. B. [6]). Nachdem die ursprünglichen Hoffnungen wegen des geringen Durchsatzes nicht erfüllt werden konnten, erlebt das Prinzip neuerdings eine vorsichtige Wiederentdeckung für Compoundieraufgaben (z. B. [7]) und als Vorplastifizieraggregat beim Mikrospritzgießen (z. B. [8]).

2 Kompaktplastifiziereinheiten

2.1 Kurzschnckengeometrien

Üblicherweise sind Plastifizierschncken für die Thermoplastverarbeitung mit L/D-Verhältnissen zwischen 15 und 30 „schlank“ gestaltet. Die Beibehaltung dieser L/D-Verhältnisse ist bei der Miniaturisierung der Schncken für kleine Durchsätze nicht zielführend, weil sich die Höhe der Schnckenstege im Einzugsbereich an der Granulat Korngröße orientieren muss. So stellt sich die Frage, ob Kompaktschncken mit L/D-Verhältnissen unter 4 den Anforderungen der Mikroplastifizierung besser gerecht werden können.

Grundsätzlich lassen sich die wichtigsten Schnckenparameter, wie Gangtiefen, Kompressionsverhältnis, Steigung (partiell auch der Steigungswinkel) und Länge des Schnckenkanals auch bei Kompaktschncken realisieren. Mit Verringerung des L/D-Verhältnisses wird die Realisierung der notwendigen Temperaturgradienten zwischen Düsenbereich/Austragszone und Einfüllzone/Feststoffförderzone immer problematischer. Dabei ist es besonders wichtig, dass das Granulat im Einfüllbereich nicht an der Schnckenoberfläche anschnilzt/anhftet.

2.2 Scheibenplastifizierung der Fa. CKT als Ausgangspunkt

Die Plastifiziereinrichtung (Abb. 1) ist so aufgebaut, dass die Scheibenplastifizierung mit einer Schneckenzuführung kombiniert wird. Die Kombination Scheibenelement und Schneckenzuführung wird im weiteren als „Rotor“ bezeichnet. Der Stator ist dementsprechend als Gegenstück ein kurzer beheizter Zylinder. Über das Schneckensegment wird das Granulat dosiert, vorgewärmt und entgast. Anschließend wird in dem Scherspalt zwischen der mit gleicher Schneckendrehzahl wie das Schneckensegment rotierenden Scheibe und einem Stator der Kunststoff plastifiziert und homogenisiert sowie ein Teil des Förderdruckes erzeugt. Bei der Entwicklung wurden in der Vergangenheit verschiedene Schneckensegmente und Plastifizierscheiben bei unterschiedlichem Spalt zwischen Stator und Scheibe (Rotor) untersucht. Das Ziel der Untersuchungen bestand darin, die Feststofffördermenge des Schneckensegmentes auf die Aufschmelzleistung der Scheibenplastifizierung abzustimmen. Diese Scheibenplastifizierung $\varnothing 60$ mm liefert Plastifizierströme formmasseabhängig zwischen 0,12 und 0,42 g/s [1].



Abb. 1: Versuchsvorrichtung zu Scheibenplastifizierung. Rechts die vertikale Kompletanlage, Mitte: Plastifizierrotor mit Spiralscheibe, rechts: Scheibengeometrien „glatte Scheibe“ (unten) und „Spiralscheibe mit 10 Kammern“ (oben).

2.3 Neugestaltung und Miniaturisierung der Scheibenplastifizierung

In der ersten Etappe der Weiterentwicklung von Kompaktplastifiziereinheiten wird eine Scheibenplastifiziereinheit mit einem reduzierten Durchmesser von 60 auf 40 mm realisiert. Weiteres Ziel ist die konstruktive Optimierung im engeren (Plastifiziersystem) und im erweiterten (modulare Extrudereinheit, Kap 4) Sinne hinsichtlich Plastifiziergeometrie, Temperaturführung, Wartungsfreundlichkeit und Antriebstechnik. So ist die aktuelle Ausführung der Kompaktplastifiziereinheit auf den Schnecken- bzw. Rotordurchmesser von 40 mm ausgelegt. Der prinzipielle Aufbau für eine Scheibenplastifizierung ist in Abb. 2 dargestellt. Die Rotoren der Plastifiziereinheiten (die Schnecke bzw. der Grundkörper für die Scheibe) als dünnwandige Hohlkörper ausgeführt. Diese passive Temperiermethode durch die verringerten Querschnitte reduziert effektiv den Wärmestrom und unterstützt so die

Entstehung der notwendigen Temperaturgradienten von Einzugszone zur Austragszone. Aktuell stehen zwei Rotoren/Zylinder-Längen mit $L/D = 1,5$ und $2,5$ zur Verfügung. Der Zylinder besitzt 2 bis 3 Heizzonen (die stirnseitige Heizplatte am Düsenstock ist in der Abb. nicht dargestellt), der Einzugsbereich ist flüssigkeitsgekühlt. Die Verstellung des Spaltes zwischen Rotorspitze (Scheibe) und Düsenstock erfolgt über Distanzringe. Die Rotorspitze ist austauschbar und steht mit verschiedenen Spitzenwinkeln zur Verfügung. Die verschiedenen Düsensysteme (in der Abb. nicht dargestellt) sind separat beheizt.

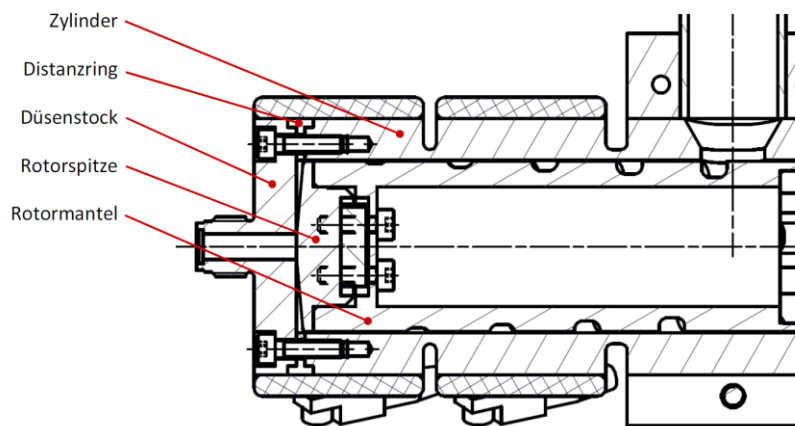


Abb. 2: Das aktualisierte Plastifiziersystem

3 Charakterisierung der Kompaktplastifiziereinheiten

3.1 Experimentelles

Die experimentellen Arbeiten beschäftigen sich mit der Charakterisierung der Scheibenplastifiziereinheiten unter Einsatz verschiedener Scheibengeometrien. Als Versuchsvorrichtung dient sowohl die oben vorgestellte vertikal aufgebaute Scheibenplastifiziereinheit der Fa. CKT mit 60 mm, als auch das neue Plastifiziermodul mit dem längeren Rotor ($L/D = 2,5$; $\varnothing 40$).

Die Ermittlung der Massedurchsätze erfolgt durch Wiegen von 5 unmittelbar hintereinander und über 30 s extrudierter Stränge. Volumenströme werden mit Hilfe der Schmelzedichte, welche aus den entsprechenden pT -Diagrammen bei 1 bar Druck abgelesen wird, errechnet.

Zur Ermittlung der Druckabhängigkeit der Fördermengen dient ein neu entwickeltes Lastdüsen-system. Es umfasst 7 verschiedene Düsen (Abb. 3) und beinhaltet eine Druckmesskammer und die Adaptierungsmöglichkeit an verschiedene Apparaturen. So können Druck-Durchsatz-Kennlinien für die Plastifiziersysteme ermittelt werden.

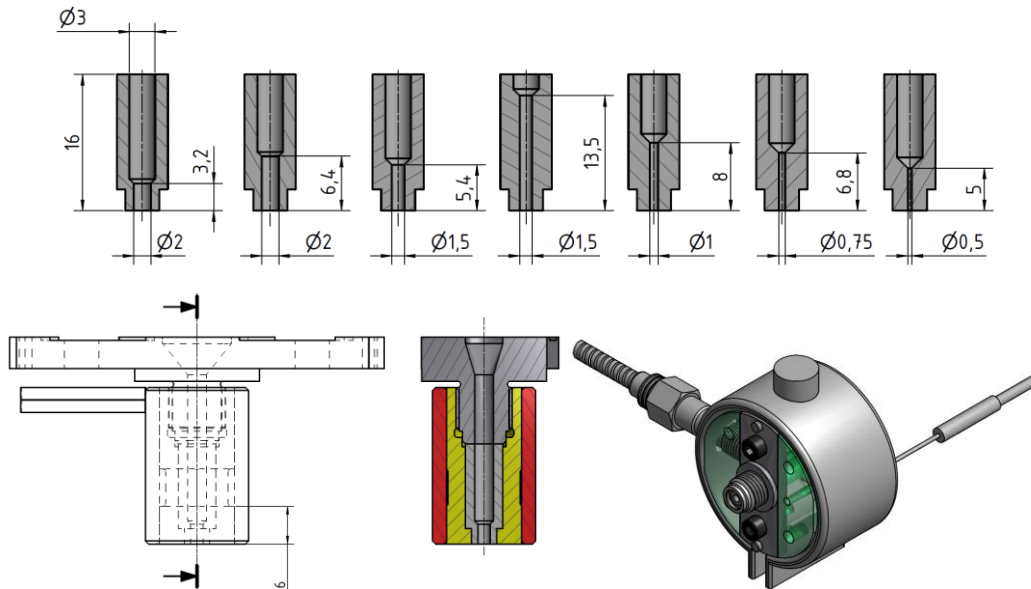


Abb. 3: Druckmessmodul und Lastdüsen-system. Oben: Düsen (mit von links nach rechts steigendem Düsenwiderstand), unten: Düsenadapter mit Heizung und Druckmesskammer mit Heizung

3.2 Ergebnisse

3.2.1 Plastifizierleistung

Die ermittelten Massedurchsätze (Abb. 4) weisen das Optimierungspotenzial von Scheibenplastifiziereinheiten nach und zeigen, dass die neu entwickelte Einheit mit $\varnothing 40$ mm Scheibendurchmesser trotz Miniaturisierung die Plastifizierleistung der früheren $\varnothing 60$ -mm-Scheibe deutlich übertrifft. Neben der Optimierung der Geometrie des Schneckensegmentes spielt die verbesserte Temperaturführung eine wesentliche Rolle.

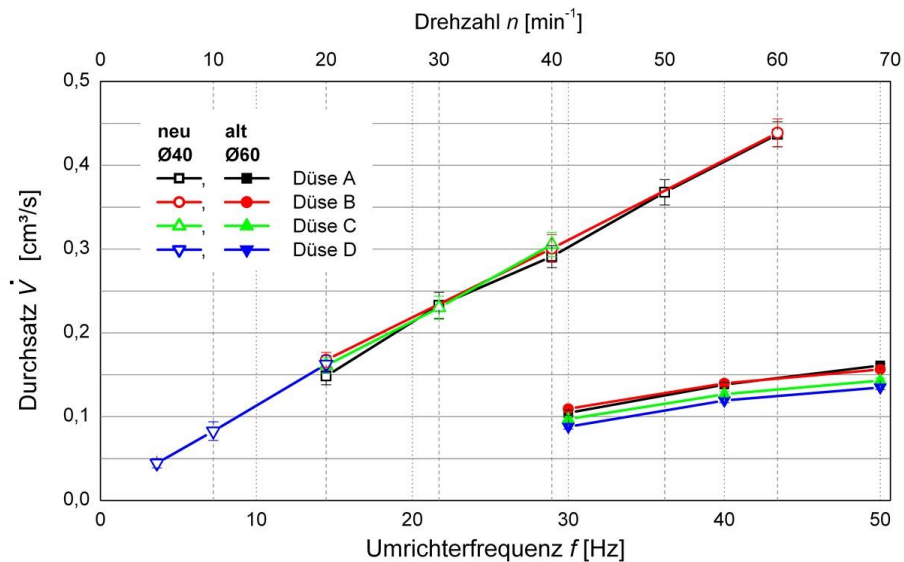


Abb. 4: Vergleich der Plastifizierleistungen der früheren $\varnothing 60$ -mm-Scheibe mit der aktuellen $\varnothing 40$ -mm-Ausführung (DOW-PP H733, 230 °C)

3.2.2 Scheibengeometrie mit Spiralstruktur

Eine weitere, zumindest theoretische, Möglichkeit zur Erhöhung der Plastifizierleistung ist die geeignete Strukturierung der Scheibengeometrien. Dazu wurden neben den glatten Scheiben Scheiben mit logarithmischen Spiralen in drei Varianten (6 bzw. 10 Kammern für $\varnothing 60$ mm und 8 Kammern für $\varnothing 40$ mm) hergestellt. Wie in der Abb. 5 zu sehen ist, nimmt sowohl bei der glatten Scheibe als auch bei den Spiralscheiben der Durchsatz im untersuchten Bereich nahezu linear mit der Schneckendrehzahl zu. Erwartungsgemäß steigt auch mit höher werdenden Temperaturen der Durchsatz, was mit dem Abfall der Schmelzeviskosität und mit der Zunahme der über Wärmeleitung eingebrachten Energie erklärbar ist (ohne Abb., s. [Quelle]). Die Wirksamkeit der Spiralscheiben hängt von der Effektivität des Schneckensegmentes ab. Während bei der ursprünglichen Vorrichtung ($\varnothing 60$) die Durchsätze merklich gesteigert werden (s. auch [1]), bleiben Spiralscheiben bei der optimierten Geometrie des neuen Systems ($\varnothing 40$) ohne Wirkung. Eine Erklärung dafür liefern die Druck-Durchsatz-Kennlinien

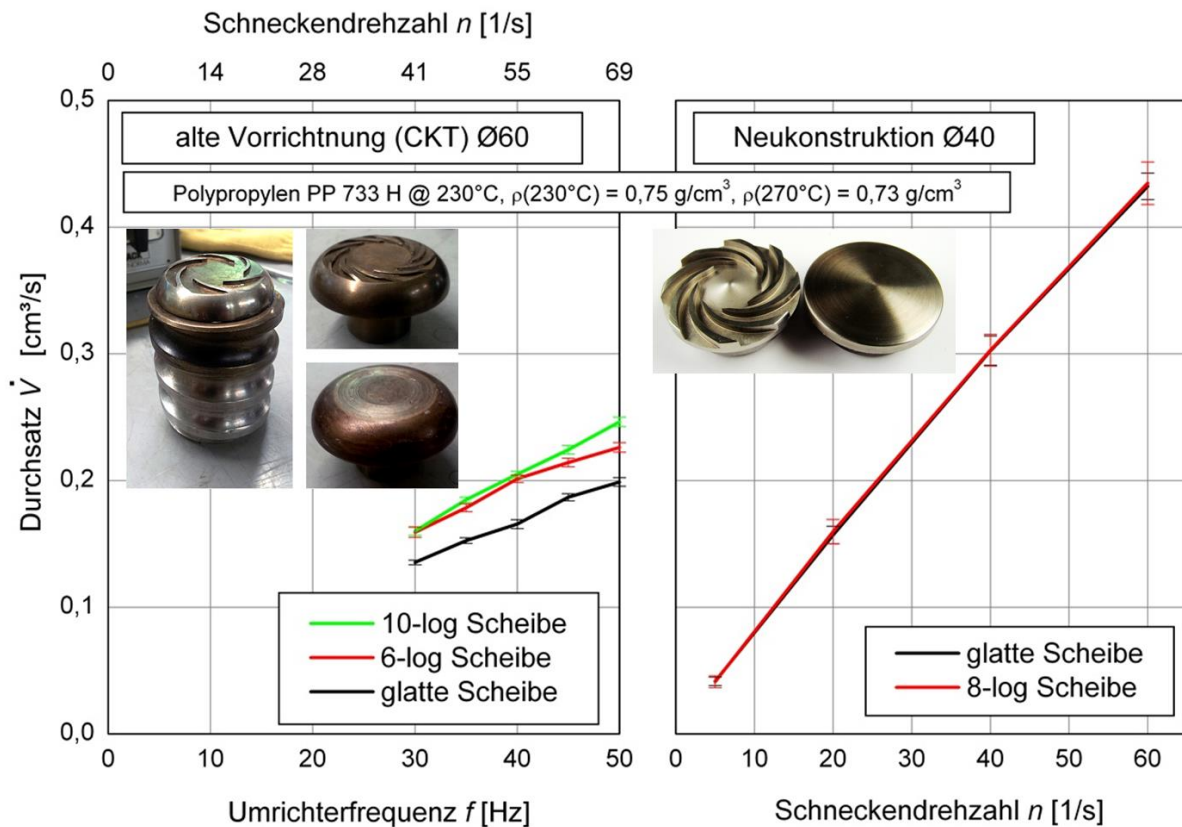


Abb. 5: Plastifizierströme mit unterschiedlich strukturierten Scheiben für die beiden untersuchten Plastifiziereinheiten

3.2.3 Druck-Durchsatz-Kennlinien

Zur Erstellung der Druck-Durchsatz-Kennlinien wird das im Kap. 3.1 vorgestellte Lastdüsen-system mit Druckmessung verwendet. Abb. 6 zeigt für das $\varnothing 60$ -System anhand zweier Polypropylen-Typen unterschiedlicher Fließfähigkeit, dass höher werdende Lasten (Düsendrücke) geringere Durchsätze bedeuten. Dagegen arbeitet das optimierte $\varnothing 40$ -mm-

System sowohl mit teilkristallinen als auch amorphen Werkstoffen weitgehend lastunabhängig (Abb. 7).

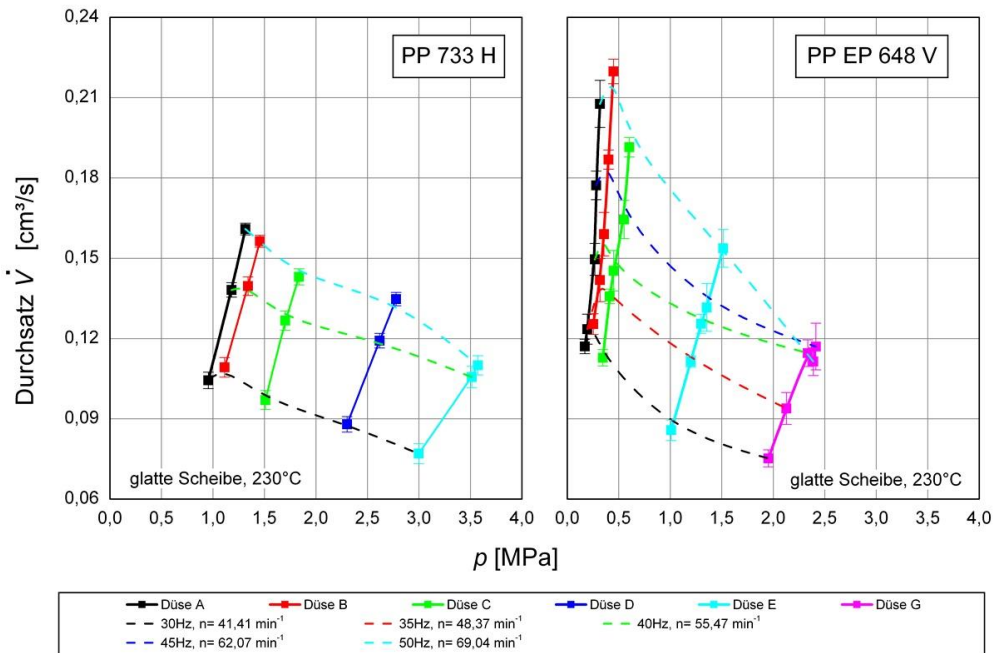


Abb. 6: Druck-Durchsatz-Kennlinien für zwei PP-Typen unterschiedlicher Fließfähigkeit (DOW PP H 733 : MFI = 7,5 = ; Moplen EP 648 V : MVI = 100; beide bei 190°C/2,16g).

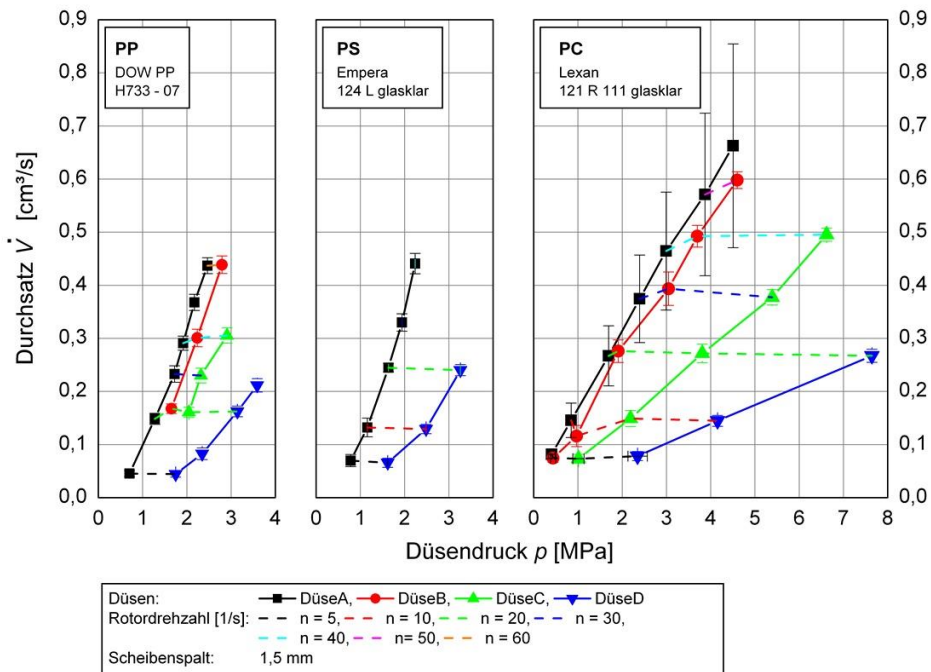


Abb. 7: Druck-Durchsatz-Kennlinien für verschiedene Materialien

3.2.4 Einfluss des Scheibenspaltes

Weiterführende Untersuchungen dienen zur Beschreibung des Einflusses der Spalthöhe im Scheibenbereich. Dazu werden bei den mit unterschiedlichen Düsen aufgenommenen Versuchen neben den schon vorgestellten Kenngrößen Volumenstrom (Plastifizierstrom \dot{V}) und Düsendruck (p : Druckbedarf zur Überwindung des Widerstandes im Druckmessmodul mit Messdüse) auch Strangtemperatur T und Drehmoment des Antriebes M für das neue Plastifiziermodul mit dem längeren Rotor ($L/D = 2,5$; $\varnothing 40$) aufgezeichnet. Die Spalthöhe kann vielfältig den Einfluss auf die Prozessgrößen zeigen. Im Spalt wird durch viskoelastische Effekte Druck aufgebaut, aber auch der im Schneckensegment aufgebaute Druck durch Strömung im Spalt abgebaut. Eine Druckänderung verändert auch die Kompression. Die Spalthöhe beeinflusst die Scherbelastung der Schmelze und durch die Variation des Spaltvolumens die Verweilzeit.

Die Untersuchungen zeigen, dass im verwendeten Spaltbereich die Spalthöhe wenig Einfluss zeigt, zumindest wenn die noch nicht untersuchte stoffliche Homogenisierung unberücksichtigt bleibt. Beim Polystyrol hat die Spaltstellung keinen signifikanten Einfluss auf den Plastifizierstrom (Abb. 8). Auch die Düsendrücke ändern sich nicht, d. h., Viskositätszuwachs durch die niedrigeren Schmelzestrangtemperaturen bei der größeren Spaltweite ist gering. Beim Einfluss des Spaltes auf die Schmelzestrangtemperatur spielen zwei wesentliche Faktoren eine Rolle: Erwärmung durch instationäre Wärmeleitung und durch Dissipation. Mit zunehmendem Spalt steigt die Verweilzeit (Durchwärmzeit) im Spalt linear, während die für eine Temperaturänderung notwendige Zeit (instat. Wärmeleitung) quadratisch zunimmt. Die Scherung der Schmelze nimmt mit der Spalthöhe linear ab. Damit wird die Temperaturerhöhung sowohl durch Wärmeleitung als auch durch Dissipation mit steigender Spalthöhe geringer. Der dissipative Anteil ist anhand der Änderung der gemessenen Antriebs-Drehmomente nachvollziehbar.

Auch beim Polypropylen (Abb. 9) zeigen sich keine signifikanten Durchsatzänderungen durch Spaltverstellung. Die steigenden Düsendrücke bei höheren Spaltweiten lassen auf eine eindeutige Viskositätserhöhung bei den auch hier detektierten Temperaturabfällen schließen. Ein dissipativer Wärmeeintrag ist bei dem Material über die Drehmomente nicht eindeutig nachweisbar.

3.2.5 Schneckensegment mit $L/D = 1,5$

Für Anwendungen in begrenztem Bauräumen kann eine weitere Verkürzung der Plastifiziergeometrie sinnvoll sein. Die Erprobung zeigt, dass ein verkürzter Rotor mit $L/D = 1,5$ und $\varnothing 40$ mm eine praxisgerechte Alternative darstellt (Abb. 10), auch wenn das Drehzahlspektrum für viele Formmassen gegenüber der $L/D = 2,5$ -Variante eingeschränkt ist.

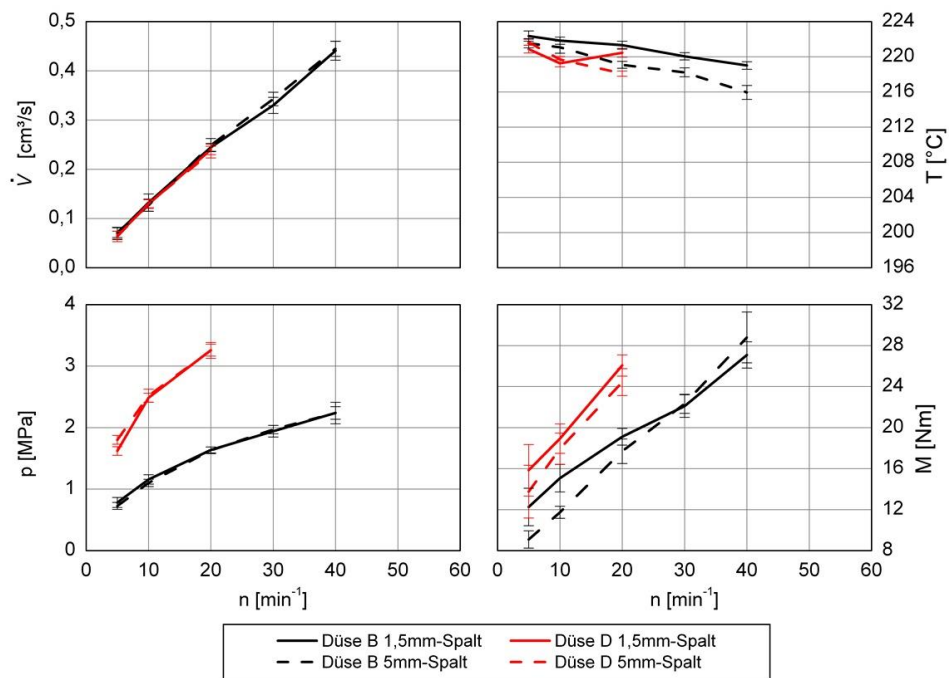


Abb. 8: Prozessgrößen für die PS-Formmasse Empera 124L bei 230 °C (\dot{V} : Plastifizierstrom, p : Düsendruck, M : Drehmoment des Antriebes, T : Schmelzestrangtemperatur)

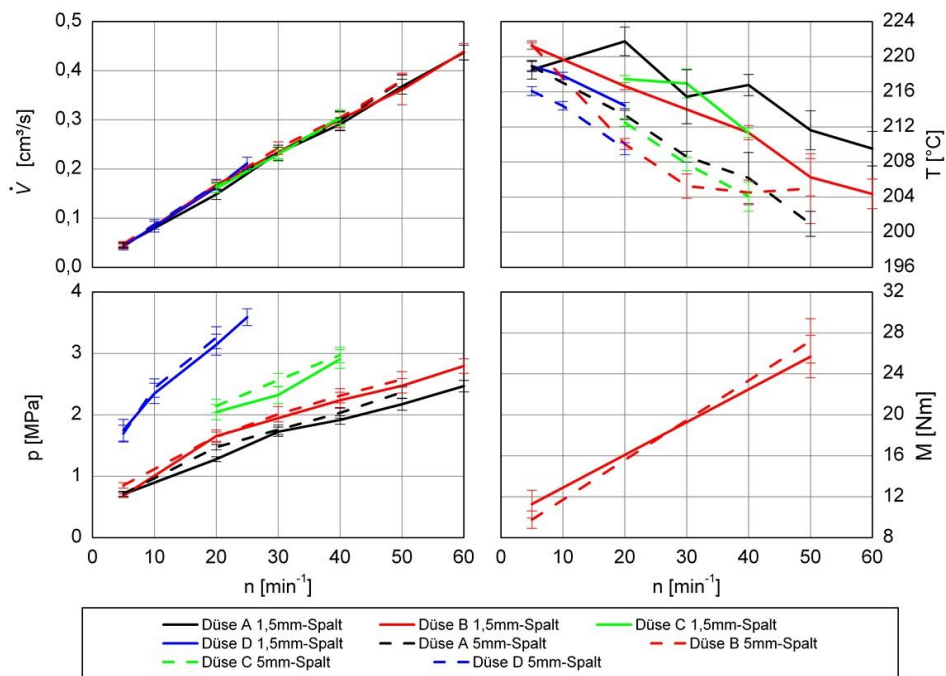


Abb. 9: Prozessgrößen für die PP-Formmasse DOW-PP H733 bei 230 °C

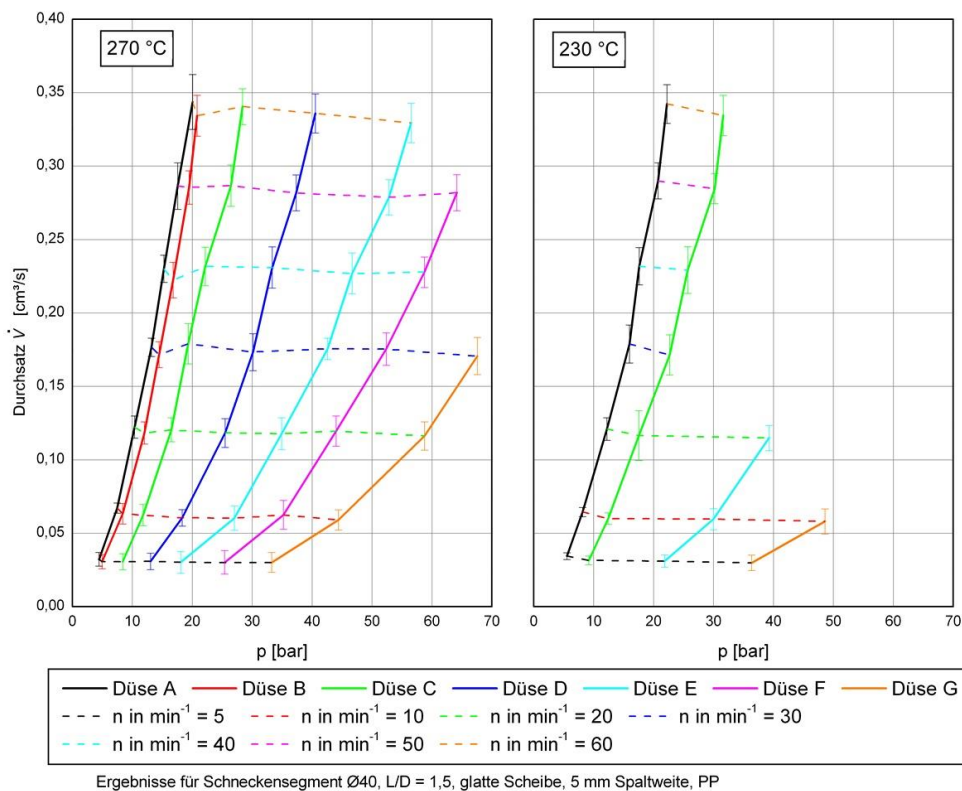


Abb. 10: Druck-Durchsatz-Kennlinien mit dem kurzen Schneckensegment für PP bei verschiedenen Temperaturen.

4 Kompaktextruder im Modulkonzept

Die in Kap. 2.3 vorgestellte Plastifizierkomponente ist in ein Modulkonzept integriert. Die Kernkomponente ist der Kompaktextruder, welcher mit verschiedenen Zylinderlängen und Servoantrieben kombiniert werden kann. Bei den Zylindern stehen aktuell zwei Längen zur Verfügung. Bei den Antrieben stehen zwei Größen, eine kompakte Variante für intermittierenden Betrieb oder für niedrigere Drehzahlen und ein größer dimensionierter für den Dauerbetrieb, zur Auswahl. Der Extruder besitzt abhängig von der verwendeten Konfiguration 2 bis 5 Heizzonen, wassergekühlten Einzugsbereich und Grundplatte („Gehäuse“) und kann mit einer volumetrischen Dosiervorrichtung ergänzt werden.

Das modulare Gesamtsystem besteht darüber hinaus aus:

- Maschinensteuerung mit benutzerfreundlicher Bedieneroberfläche für alle Antriebskomponenten und Heizzonen sowie Parameterverwaltung, automatisierte Funktionen für den Anfahrprozess und Überwachung der Prozessgrößen
- verschiedene Werkzeuge (Düsen), z. Zt. ein Mikrorohrwerkzeug und Düsen für 7 verschiedene Strangdurchmesser als Lastdüsensystem;
- Kalibriereinheit, z. Zt. die Außenkalibrierung für das Mikrorohr;
- Kühlwanne;
- Abzugsvorrichtung mit Schrittmotorantrieb;

- vielseitig konfigurierbarem Gestellsystem, welches die flexible räumliche Konfiguration und eine schnelle Verstellung der Einzelkomponenten ermöglicht;
- Druckmessmodul für übliche Schmelzdruckaufnehmer, welche durch Adapterstücke an verschiedenen Stellen der Maschinenanordnung verwendet werden kann.

Von den vielfältigen Konfigurationsmöglichkeiten sind bisher folgende erprobt:

- Konfiguration mit Druckmesssystem zur Charakterisierung der Plastifizierleistung
- Strangextrusion mit Kühlwanne und Abzugsvorrichtung für Strangherstellung zur Untersuchung der stofflichen Homogenität der Schmelze
- Mikrorohrextrusion mit Rohrdüse, Kalibrierung und Abzugsvorrichtung (Abb. 11)
- Vorplastifizieraggregat an einer Mikrospritzgießmaschine formicaPlast in diskontinuierlicher Arbeitsweise (Abb. 12)



Abb. 11: Applikationsbeispiel Rohrextrusion

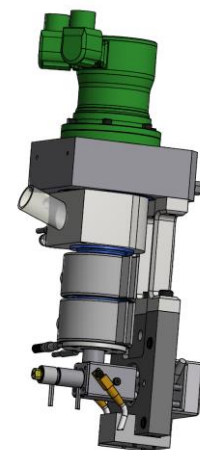


Abb. 12: Applikationsbeispiel Mikrospritzgießen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse weisen nach, dass das Prinzip der Scheibenplastifizierung auch in weiter miniaturisierter Form gut funktioniert und die notwendige Förderleistung bei sehr guter Schmelzequalität bringt. Im nächsten Schritt werden auch kompakte Schnecken konzipiert und erprobt.

Bei der Neukonstruktion der Maschinentechnik ist eine deutliche Miniaturisierung gelungen. Verbunden mit den ebenfalls neu entwickelten Modulbausteinen ist die Technik für verschiedenste Aufgaben der Extrusion vorbereitet. Als Beispielapplikation für die kontinuierliche Arbeitsweise ist eine Rohrextrusionsstrecke, als Applikation für den intermittierenden Betrieb eine Scheiben-Vorplastifiziereinheit für Mikrospritzgießmaschinen aufgebaut.

Literatur

- [1] Jüttner, G.; Brunner, D. ; Naumann, St.: Kompakte Extrudervorrichtung für kleine Schmelzemengen. In: Tagungsband zu Technomer '13 in Chemnitz, 2013, S. V 7.5, 1-14
- [2] Pahl, M. H.; Laun, H. M.; Gleißle, W.: Praktische Rheologie der Kunststoffschmelzen und Lösungen. VDI Verlag Düsseldorf, 1995
- [3] Carlowitz, B. (Hrsg.): Die Kunststoffe – Chemie, Physik, Technologie. Carl Hanser Verlag, 1990
- [4] Maxwell, B.; Scalora, A. J.: The elastic melt extruder-works without screw. Modern Plastics 37 (1959)2, S. 107
- [5] Fritz, H.-G.: Die theoretische und experimentelle Untersuchung eines Drehscheibenextruders, dessen Funktionsweise ausschliesslich auf dem Normalspannungseffekt nach Weissenberg beruht, Universität Stuttgart, Dissertation, 1971
- [6] Kocherov, V. L.; Lukach, Yu. E.; Sporyagin, E. A.: Secondary flows in the gap between a rotating cone and a stationary disk. Journal of Engineering Physics and Thermophysics 25 (1975)5, S. 1441–1444
- [7] Galea, T.; Mills, T.; Halliwell, R.; Jayaraman, K: Screwless extrusion of natural fibre-reinforced htermoplastic composites. In: Ye, L (Hrsg.); Mai, Y-W (Hrsg.) ; Su, Z (Hrsg.): Composite technologies for 2020: Proceedings of the fourth Asian-Australasian conference on composite materials ACCM 4. Woodhead Publishing Ltd., 2004, S. 28–32
- [8] Seidel, F.; Brunner, D.; Wißuwa, E ; Jost, M.: Kleines Gewicht, große Anforderungen – Plastifiziereinheit zum Spritzgießen von Klein- und Mikroformteilen. Plastverarbeiter 60 (2009)5, S. 24–27

Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie für die finanzielle Unterstützung des dieser Veröffentlichung zugrunde liegenden Projektes (Reg.-Nr.: MF120014).

Einstufige Herstellung von Sandwichbauteilen mit Epoxidharz-Schaumkernen und endlosfaserverstärkten Deckschichten

Ch. Hopmann, C. Karatzias
Institut für Kunststoffverarbeitung an der RWTH Aachen (Deutschland)

1 Einleitung und Problemstellung

Faserverstärkte Kunststoffe (FVK) werden überall dort eingesetzt, wo hohe mechanische Eigenschaften bei gleichzeitig geringem Gewicht gefordert sind. Um das Gewicht eines Bauteils weiter zu reduzieren besteht eine Möglichkeit darin, einen Schaumkern in das Bauteil zu integrieren und auf diese Weise ein Sandwichbauteil zu erzeugen. Aufgrund der gewichtsspezifischen Anforderungen sind insbesondere Deckschichten aus FVK von Bedeutung, die durch die gezielte Orientierung der Verstärkungsfasern eine optimale Ausnutzung der spezifischen Werkstoffeigenschaften ermöglichen. In der industriellen Praxis führt der stetig steigende Wettbewerbsdruck dazu, dass die Forderungen nach neuen, wirtschaftlichen Fertigungsverfahren sowie kostengünstigen Materialien zunehmend an Bedeutung gewinnen. Gleichzeitig tritt die Forderung nach leichten und zugleich hochfesten Werkstoffverbunden verstärkend in den Vordergrund der Anwenderindustrien.

In der klassischen Sandwichtechnologie werden z. B. vorgefertigte Polymerschäume oder strukturelle Waben eingesetzt, deren vorgelagerte mechanische Bearbeitung einen hohen Anteil der Fertigungskosten verursacht. Zur Herstellung von Bauteilen mit solchen Kernen finden in der industriellen Praxis zahlreiche Verfahren Anwendung, wie z. B. die Prepreg-technologie, manuelle Verfahren oder diverse Flüssigimprägnierverfahren [1]. Obwohl die klassische Sandwichtechnologie Vorteile (hohe Festigkeit und Steifigkeit bei geringem Gewicht) zu bieten hat, verhindern die Nachteile einen verbreiteten Einsatz, insbesondere im Automobilbau. Dies sind hauptsächlich die stark eingeschränkten Möglichkeiten der Formgebung sowie der durch die aufwendige und meist mehrstufige Herstellung von Schaumkern und Endbauteil bedingte hohe Preis für FVK-Sandwichstrukturen.

Ein neuartiger Herstellungsprozess kann dazu beitragen, die Vorteile von Strukturschäumen, wie eine Erhöhung der Steifigkeit, der Dauerschwingfestigkeit und der Verbesserung des Vibrationsverhaltens, mit denen endlosfaserverstärkter Strukturen zu kombinieren und wirtschaftlich zu fertigen. Vorteilhafter als eine mehrstufige Fertigung von FVK mit vorkonfektionierten Kernen wäre eine hochintegrierte Fertigung des Polymerschums bei gleichzeitiger Imprägnierung der tragenden endlosfaserverstärkten Deckschichten in einem einstufigen Prozess. Auf diese Weise könnten vorgeschaltete Schaumkernfertigungsprozesse vollständig entfallen und eine Reduzierung der Fertigungskosten, des Personaleinsatzes sowie der Zykluszeiten für die Herstellung solcher Bauteile erfolgen.

2 Zielsetzung und Lösungsansatz

Ziel eines aktuellen Forschungsprojekts am Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV) in Industrie und Handwerk an der RWTH Aachen ist es daher, ein Nasspressverfahren weiterzu-

entwickeln, bei dem ein so genanntes syntaktisches Schaumsystem, basierend auf Epoxidharz (EP) als Matrixwerkstoff und Mikrohohlkugeln als Treibmittel die Möglichkeit bietet, die Imprägnierung endlosfaserverstärkter Deckschichten mit einem angestrebten Faservolumengehalt von 50 % in die Schaumerzeugung zu integrieren.

Mikrohohlkugeln lassen sich in expandierte Mikrohohlkugeln und in expandierbare Mikrohohlkugeln unterscheiden [2]. Bei den expandierbaren Mikrohohlkugeln handelt es sich um eine flexible Polymerhülle, welche mit einer niedrig siedenden Flüssigkeit gefüllt ist. Mit steigenden Temperaturen wird die Polymerhülle weicher. Gleichzeitig verdampft das Fluid im Inneren und die Mikrohohlkugeln dehnen sich durch den steigenden Innendruck aus. Im Gegensatz zu den expandierbaren Mikrohohlkugeln sind die bereits expandierten Hohlkugeln nicht mit einer niedrig siedenden Flüssigkeit gefüllt, sondern mit einem Feststoff geringer Dichte. Mikrohohlkugeln geben dem syntaktischen Schaum eine niedrige Dichte, hohe spezifische Festigkeit und eine niedrige Feuchtigkeitsabsorption. Die spezifische Dichte des Schaums kann z. B. durch die Dichte und den Füllgrad der eingemischten Mikrohohlkugeln bestimmt werden, während die mechanische Festigkeit des Materials ansteigt, sobald Mikrohohlkugeln mit einer größeren Wandstärke verwendet werden [3].

Zur Herstellung von Sandwichbauteilen im Nasspressverfahren unter Verwendung syntaktischer Schäume werden zwei Verfahrenskonzepte untersucht. Ein Verfahrenskonzept basiert auf der Verwendung von EP-Schaumsystemen mit vorexpanzierten Mikrohohlkugeln (Bild 1 links). Die bereits konfektionierten Fasergelege werden mit der EP-Schaummasse zunächst in das geöffnete Nasspresswerkzeug eingelegt. Die Positionierung der Faserverstärkungen im Randbereich der Kavität erfolgt durch den anschließenden Pressvorgang. Durch den während des Formgebungsprozesses erzeugten Werkzeuginnendruck wird ein Teil des Epoxidharzes aus dem Schaumgemisch in die Verstärkungsstrukturen gepresst und somit die Verstärkungsstrukturen mit Epoxidharz imprägniert. Die Verstärkungsstrukturen wirken dabei beim Imprägniervorgang als Filtermedien und grenzen den Schaum von den Deckschichten ab.

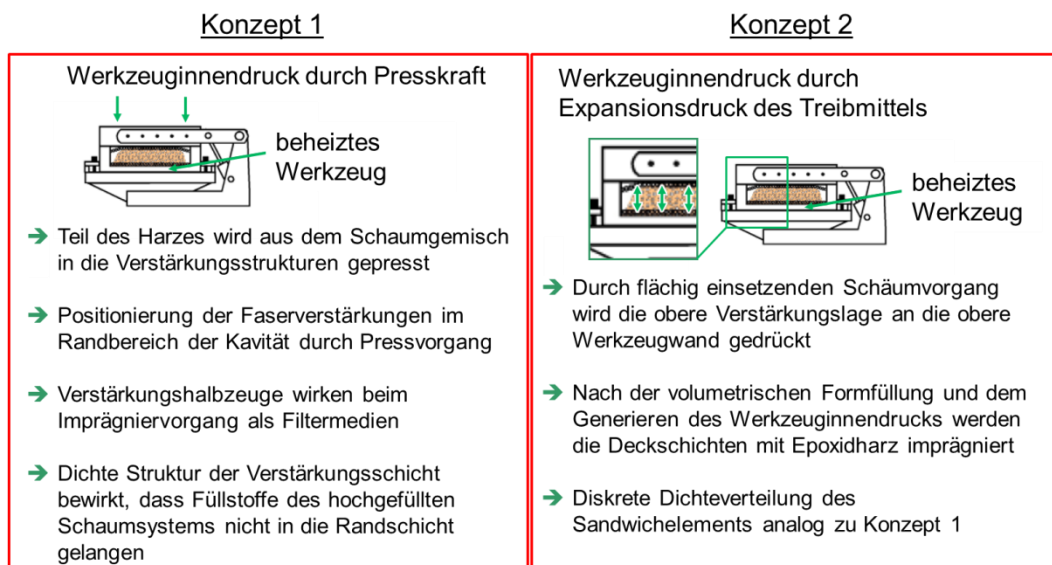


Bild 1: Verwendung von vorexpanzierten Mikrohohlkugeln (Konzept 1) und nicht vorexpanzierten Mikrohohlkugeln (Konzept 2)

In einem weiteren Verfahrenskonzept wird die Expansionswirkung der expandierenden Mikrohohlkugeln genutzt. Hier wird die Schaumstruktur durch den Expansionsdruck des Treibmittels erzielt (Bild 1 rechts).

Mit Hilfe einer gezielten Modifizierung der Epoxid-Schaumsysteme wie z. B. ein höherer Harzanteil oder größere Füllstoffe, sowie durch geeignete verfahrenstechnische Maßnahmen wie z. B. eine Erhöhung des Werkzeuginnendrucks oder eine Absenkung der Viskosität des Epoxidharzes durch eine erhöhte Werkzeugtemperatur, soll eine hinreichende Imprägnierung der Deckschichten erzielt werden. Der maximale Pressdruck hängt dabei im Wesentlichen vom realisierenden Schäumdruck des eingesetzten EP-Schaumsystems bzw. den entsprechenden Mikrohohlkugeln ab. Bei den syntaktischen Schäumen, die beispielsweise nur eine geringe Expansionswirkung erzeugen, sind höhere Pressdrücke zur Realisierung des notwendigen Werkzeuginnendrucks nötig als bei expandierenden Mikrohohlkugeln, bei dem eine Anpassung des Pressdrucks an den resultierenden Expansionsdruck erfolgen muss.

Durch die Aufschäumung des Epoxidharzes mithilfe der Mikrohohlkugeln und die Integration von Verstärkungshalbzeugen im Schäumprozess kann die niedrige Viskosität des Epoxidharzes dazu genutzt werden, Sandwichstrukturen in einem einstufigen Fertigungsprozess herzustellen. Die Integrationstiefe der Sandwichherstellung, die bei der Verwendung von Schaumkernen mindestens einen zusätzlichen Fertigungsschritt erfordert, kann hierdurch weiter gesteigert werden.

Im Rahmen des Projekts werden daher Epoxidharz-Schaumsysteme und endlosfaserverstärkte Deckschichten aus Glas- bzw. Kohlenstofffasern untersucht. Aufgrund des fehlenden Prozesswissens hinsichtlich der einstufigen Verarbeitung von Epoxidharzen zu Sandwichstrukturen mit FVK-Deckschichten im Nasspressverfahren sind grundlegende wissenschaftliche und technische Untersuchungen erforderlich. Für den erweiterten Einsatz von Schäumen als Kernwerkstoff sollen daher systematisch Zusammenhänge zwischen der Struktur, den zugehörigen Eigenschaften und dem Fertigungsverfahren aufgezeigt werden.

Das angestrebte Nasspressverfahren wird dabei in zwei Stufen entwickelt und untersucht. Im ersten Schritt werden an ebenen Sandwichstrukturen (Bild 2 links) mit faserverstärkten Deckschichten die Einflüsse unterschiedlicher Material- und Prozessparameter auf die resultierenden Bauteileigenschaften ermittelt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird im zweiten Schritt anhand einer zweiten Bauteilgeometrie (Bild 2 rechts) die realisierbare Komplexität gefertigter Sandwichbauteile untersucht und analysiert.

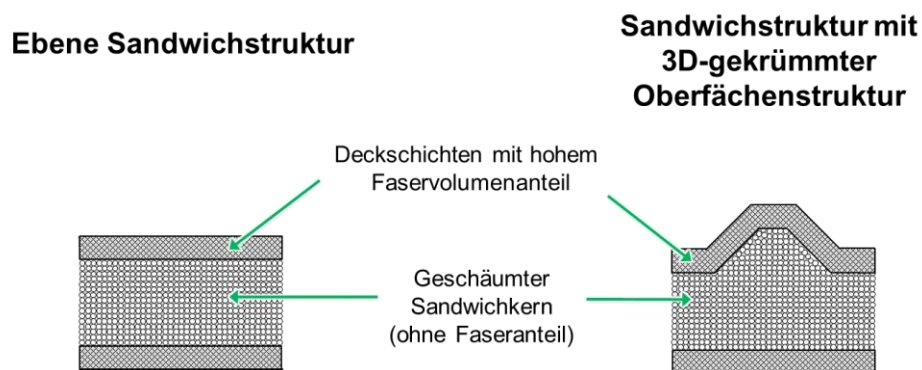


Bild 2: Zielsetzung: Endlosfaserverstärkte Sandwichprofile mit geschäumtem Kern aus Epoxidharz

3 Ergebnisse

Um erste Erkenntnisse über das Verhalten von Mikrohohlkugeln in Kombination mit Epoxidharz zu erhalten, sind Probebauteile ohne Faserverstärkung an freier Oberfläche in Aluminiumschalen hergestellt worden. Dabei sind verschiedene Typen von expandierenden Mikrohohlkugeln der Fa. Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd., Japan, verwendet worden. Als Matrixsystem ist das Epoxidharz XB 3585 mit dem Härter Aradur® 22962 der Huntsman Advanced Materials GmbH, Basel, Schweiz, eingesetzt worden. Die Bauteile geben u. a. Aufschluss über das Expansionsverhalten sowie den optimalen Bereich an Treibmittelgehalt und der Verfahrenstemperatur. Zudem hilft es die Exothermie der Aushärtungsreaktion des Epoxidharzes besser abzuschätzen und deren Einfluss auf die Mikrohohlkugeln vorherzusagen. Für die Versuche sind die Mikrohohlkugeln jeweils mit dem Epoxidharz vermischt und die Parameter Treibmittelgehalt (1 - 3 Gew.-%) sowie Aushärtetemperatur (90 – 110 °C) für das Epoxidharz variiert worden. Es zeigte sich, dass obwohl eine Temperaturstabilität der Mikrohohlkugeln von 110 °C theoretisch möglich ist, die Probenbauteile zunächst eine hochporöse Struktur durch Aufplatzen der Mikrohohlkugeln sowie eine ausgeprägte bräunliche bis schwarze Verfärbung der Poren aufweisen, was auf einen thermischen Abbau hindeutet (Bild 3).

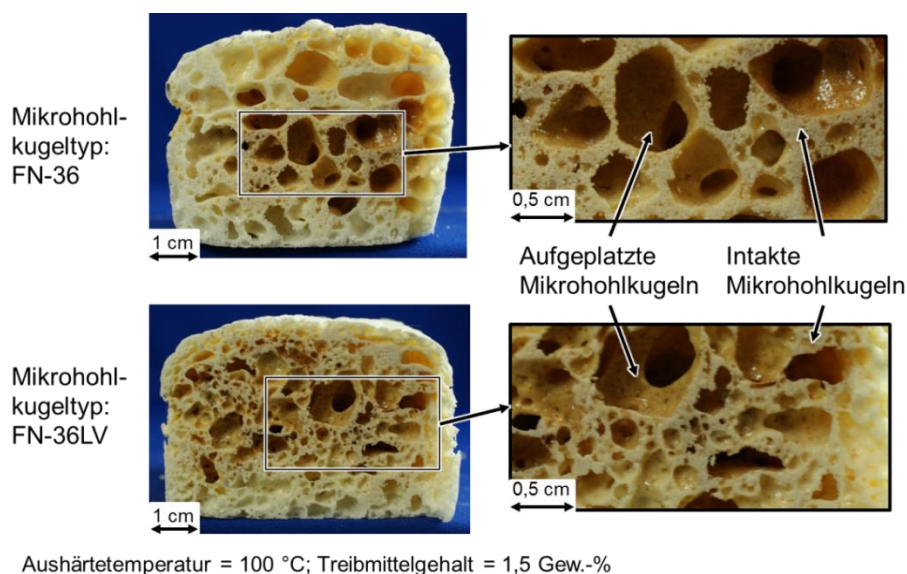


Bild 3: Vergleich zweier Mikrohohlkugeltypen bei gleichen Verarbeitungsparametern

Auch durch eine Senkung der Temperaturen und der Variation des Treibmittelgehalts, exemplarisch für den Mikrohohlkugeltyp FN-36LV, konnte keine Verbesserung der Schaumstruktur bezüglich des thermischen Abbaus erfolgen. Es wird vermutet, dass durch eine zu große Exothermie während der Aushärtereaktion des Epoxidharzes die maximale zulässige Temperatur der Mikrohohlkugeln überschritten wird. Hierdurch dehnt sich das Gas in den Mikrohohlkugeln sehr stark aus. Ist nun kein Gegendruck (z. B. durch eine Werkzeugwand) vorhanden, überschreiten die Mikrohohlkugeln ihre Elastizitätsgrenze und platzen auf.

In weiteren Untersuchungen ist anhand eines ausgewählten Mikrohohlkugel/Epoxidharz-Gemisches (Mikrohohlkugeltyp FN-36LV) die Verarbeitung in einem geschlossenen Werkzeug durchgeführt worden, um den Einfluss des vorherrschenden Drucks auf den thermischen Abbau und der Schaumstruktur durch Anpassung der Verarbeitungsparameter zu evaluieren. Zudem sind im geschlossenen Werkzeug Quadraxialglasfasergelege der Saertex GmbH & Co. KG, Saerbeck, in der Deckschicht eingelegt worden, um die Imprägnierung durch den Schaumdruck in dieser Phase visuell zu bewerten.

Um dem thermischen Abbau des Materials entgegenzuwirken, ist in den Untersuchungen u. a. der Aufschäumvorgang durch die Kavität begrenzt worden, so dass ein innerer Druck auf das expandierende Gemisch entsteht. Wie Bild 4 zeigt, wird durch die Minimierung des Volumens der Kavität nicht nur der thermische Abbau reduziert, sondern auch eine Verringerung der Porengröße erreicht. Der durch die Reduzierung des Kavitätsvolumens erzeugte Druck spielt demnach eine wichtige Rolle beim Aufschäumvorgang und ist für die späteren Versuche im Nasspresswerkzeug ein zentraler Parameter.

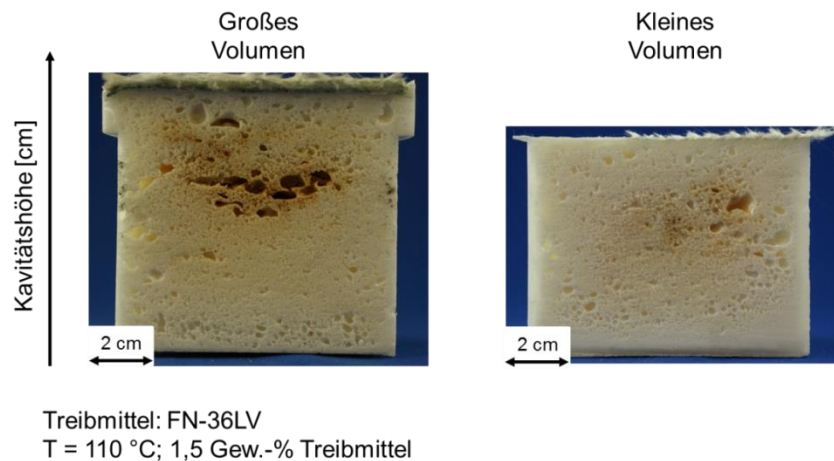


Bild 4: Einfluss des Drucks auf die Schaumstruktur durch die Reduzierung des Kavitätsvolumens

Die Reduzierung des Kavitätsvolumens bei gleichbleibender Materialmenge bringt noch weitere Vorteile mit sich. Die Imprägnierung der Faserverstärkung bei diesen Proben erreicht einen höheren Grad im Vergleich zu den Proben mit größerem Kavitätsvolumen. Der Schäumdruck reicht entsprechend aus, um die Faserverstärkung zu imprägnieren. Auch im analogen Fall der Druckerzeugung, durch eine Erhöhung der Materialmenge bei gleichbleibendem Kavitätsvolumen, wird der gleiche Effekt beobachtet. Durch die indirekte Erhöhung des Drucks werden die Fasern besser imprägniert (Bild 5). Eine vollständige Imprägnierung der Fasern wird jedoch im verwendeten Versuchswerkzeug noch nicht erreicht.

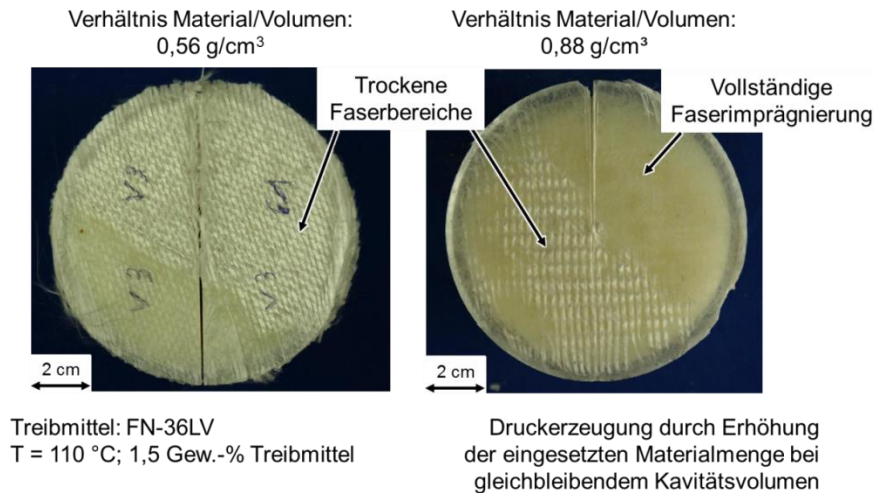


Bild 5: Einfluss des Drucks auf die Imprägnierung der Deckschichten

Einen Einfluss auf die erzeugte Schaumstruktur konnte ebenfalls durch die eingestellte Temperatur im Werkzeug beobachtet werden. In diesem Fall konnte durch eine Temperatursteigerung die Porenstruktur verfeinert werden, da die Stabilisierung der Mikrohohlkugeln durch die schnellere Vernetzung des Epoxidharzes früher einsetzt. Allerdings kann eine zu kurze Aushärtezeit dazu führen, dass Mikrohohlkugeln noch nicht expandieren und damit in Bodennähe verbleiben.

5 Fazit

In den bisherigen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Bauteildicke und die Druckeinwirkung auf das Material während des Aushärtezyklus die maßgeblichen Faktoren darstellen, die einem thermischen Abbau der Mikrohohlkugeln entgegen wirken und die Imprägnierung der Fasern in der Deckschicht begünstigen (Bild 6). Weitere Prozessparameter, wie die Temperatur und die Aushärtungsdauer hatten zwar eine geringere Auswirkung auf die Imprägnierung der Fasern, allerdings wurde eine Korrelation zwischen diesen Parametern und dem homogenen Erscheinungsbild des Schaumkerns beobachtet.

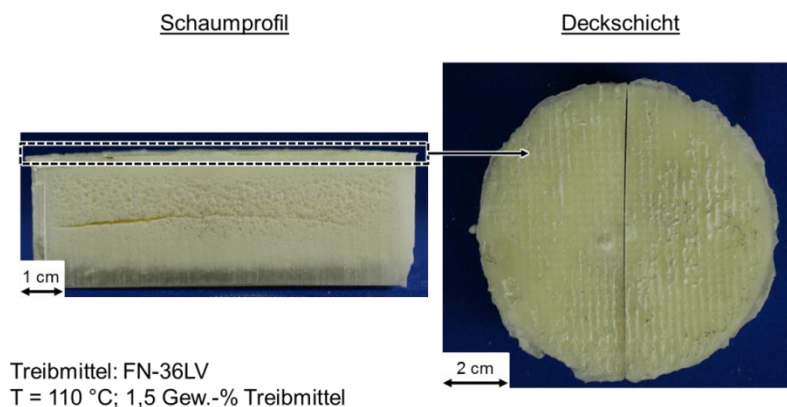


Bild 6: Schaumprofil und Deckschicht eines Sandwichbauteils

6 Zukünftige Arbeiten

Im weiteren Verlauf des Forschungsprojekts wird weiterhin das Verarbeitungsverhalten der ausgewählten Mikrohohlkugeln mit Epoxidharz in geschlossenen Formen analysiert und das Verarbeitungsfenster eingegrenzt, bevor Sandwichstrukturen mit Faserverstärkung im Nasspresswerkzeug realisiert werden. Hierdurch wird unter verschiedenen Prozessbedingungen der Temperaturbereich während des Formgebungsprozesses weiter experimentell eingegrenzt. In Kombination mit rheologischen Untersuchungen ermöglicht diese experimentelle Bestimmung des Temperaturbereichs eine Abschätzung der Deckschichtausbildung in der einstufigen Sandwichherstellung und die Eingrenzung der idealen Prozessparameter. Weiterhin steht in den Untersuchungen die Ermittlung des Einflusses der wesentlichen Verarbeitungsparameter (Werkzeug- und Harzangfangstemperatur, Formfüllgrad, Werkzeuginnen- druck, Art des Epoxidharzeintrags, Treibmittelgehalt, Hohlkugeltyp) auf die Schaumausbreitung und die Schaumqualität im Vordergrund. Es wird daher eine gezielte Variation dieser qualitätsbeeinflussenden Parameter durchgeführt. Für eine Beurteilung der Schaumstruktur erfolgt abschließend eine systematische Analyse der Schaumzellenausbreitung und -qualität anhand der Kriterien Zellstruktur und -größe sowie Dichteverteilung. Außerdem werden die Zusammenhänge zwischen den bedeutenden Material- und Prozessparametern und den resultierenden Bauteileigenschaften durch optische (Mikroskopie, Micro-Computertomographie), mechanische (Biegefestigkeit, Biegesteifigkeit, Impactverhalten, Dämpfung) und thermische (Wärmeleitfähigkeit) Analysen ermittelt.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 17981 N der Forschungsvereinigung Kunststoffverarbeitung wird über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Allen Institutionen gilt unser Dank.

Literaturverzeichnis

- [1] Eyerer, P.; Hirth, T.; Elsner, P.: Polymer Engineering. Springer-Verlag, Berlin (2008)
- [2] Jönsson, L.; Rosskothén, K.R.: Mikrosphären - ein universelles und effizientes Treibmittel. Kunststoffe 93 (2003), 86-88
- [3] Tröger, K. A.: Analyse der elektrischen Durchschlagmechanismen in syntaktischen Schäumen. Dissertation, RWTH Aachen, 2009

Quantitative Charakterisierung des Exfolierungszustands von polymeren Nanokompositen am Beispiel von PA6/OMMT-Nanokompositen

A. Monami¹, K. Reincke¹, W. Grellmann¹, B. Kretzschmar²;

¹ Polymer Service GmbH Merseburg, Merseburg (Deutschland),

² Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Dresden (Deutschland)

1 Einleitung

Basierend auf nahezu jedem Polymerwerkstoff in Kombination mit einer Vielzahl von nanoskaligen Partikeln wurden in der Zwischenzeit polymere Nanokomposite hergestellt und ihre Eigenschaften untersucht. Sehr häufig wird dabei eine starke Verbesserung einiger Eigenschaften beobachtet, während andere Werkstoffeigenschaften sich gleichzeitig deutlich verschlechtern. So nehmen die Steifigkeit und die Festigkeit eines partikulär verstärkten polymeren Nanokomposits deutlich zu, während seine Zähigkeit und Risszähigkeit abnehmen [1-3]. Um die Steifigkeits- und die Festigkeitserhöhung beispielsweise durch Schichtsilikatplättchen wie chemisch modifiziertes Montmorillonit (OMMT) zu maximieren, wird eine exfolierte Struktur, also eine gleichmäßige und statistische Verteilung der Partikel in der Polymermatrix, angestrebt. Bleiben die Plättchen parallel in Stapeln geordnet, spricht man von einer interkalierten Struktur. In Nanokompositen basierend auf technischen Kunststoffen wird meist eine hybride Struktur aus exfolierten und interkalierten Plättchen erzielt [4]. Die erzielte Struktur in einem polymeren Nanokomposit wird mit einer Kombination aus Röntgenstrukturanalyse (XRD-Messung) und transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM) charakterisiert [4]. Mittels XRD-Analyse können nur interkalierte, parallel geordnete Plättchenstapel detektiert werden. Der Nachweis einer exfolierten Struktur ist mit dieser Methode nur durch den Ausschluss der Existenz interkalierter Strukturen möglich. Exfolierte Strukturen können mittels TEM-Aufnahmen optisch sichtbar gemacht werden. Aufgrund der kleinen Probenmenge können TEM-Aufnahmen jedoch nur als Stichprobe gelten. Trotz verschiedener Ansätze, die Struktur mittels unterschiedlicher Kennwerte und Methoden [5-8] zu beschreiben, wurde bisher keine zuverlässige Methode entwickelt, die Struktur von Nanokompositen basierend auf einfach zu ermittelnden Kennwerten zu charakterisieren.

Im Folgenden wird die Ermittlung des Exfolierungsfaktors beschrieben, welcher es ermöglicht, basierend auf der Steifigkeit der Nanokomposite und der Plättchengometrie des OMMTs die Struktur der schichtsilikatverstärkten Nanokomposite mehrparametrig, quantitativ zu beschreiben und ihre Werkstoffeigenschaften abzuschätzen [9].

Für schichtsilikatverstärkte Nanokomposite geht man generell von der Hypothese aus, dass mit zunehmender Exfolierung die Werkstoffeigenschaften, insbesondere Festigkeit und Steifigkeit zunehmen, da das Aspect Ratio durch die Vereinzelung der OMMT-Plättchen ansteigt. Diese Annahme spiegelt sich auch im mikromechanischen Modell von Halpin-Tsai wider [10, 11], in dem eine ideale Werkstoffstruktur und eine ideale Bindung zwischen Partikel und Polymermatrix angenommen werden. Aufgrund dieser Übereinstimmung dient dieses Mo-

dell als Grundlage zur Definition des Exfolierungsgrades. Weitere Vorteile des Modells von Halpin-Tsai sind, dass es sich auf die verschiedensten Polymermatrizes und Partikelgeometrien anwenden lässt. Die Berechnungsgleichungen des Modells finden sich in [11, 12].

In Bild 1 sind die nach dem Modell von Halpin-Tsai berechneten Werte und die experimentell ermittelten Ergebnisse am Beispiel eines exfolierten und eines interkalierten Werkstoffs dargestellt. Die Geometrie der OMMT-Plättchen, welche mittels TEM-Aufnahmen untersucht wurde, ist nahezu identisch, so dass sich die Berechnungsergebnisse nur marginal unterscheiden. Die experimentellen Ergebnisse des exfolierten Nanokomposites entsprechen nahezu den berechneten Werten. Die experimentell ermittelten Ergebnisse des interkalierten Nanokomposits weichen mit zunehmendem OMMT-Anteil deutlich von der Berechnung ab. Der Exfolierungsfaktor F^{Exf} wurde demzufolge als Verhältnis zwischen dem aus experimentellen Untersuchungen gewonnenen Wert E_t/E_m und dem nach Halpin-Tsai berechneten Wert für E_{ct}/E_m (siehe Gl. 1) definiert, wobei E_t der experimentell bestimmte E-Modul der Nanokomposite, E_m der experimentell bestimmte E-Modul der Matrix und E_{ct} der berechnete E-Modul der Nanokomposite ist. Dies entspricht dem Verhältnis von experimentellem Wert E_t zum berechneten Wert E_{ct} und beschreibt die Abweichung zwischen den berechneten und den experimentellen Werten.

$$F^{\text{Exf}} = \frac{E_t/E_m}{E_{ct}/E_m} = \frac{E_t}{E_{ct}} \quad (1)$$

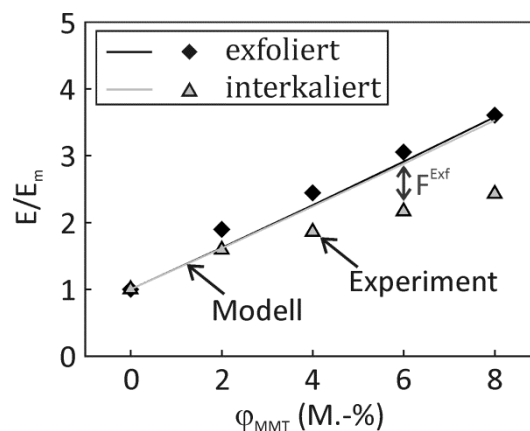


Bild 1: Experimentelle (Symbole) und berechnete (Linien) Werte eines exfolierten und eines interkalierten Werkstoffs zur Bestimmung des Exfolierungsfaktors F^{Exf}

Ist der Wert von $F^{\text{Exf}} < 1$, so ist dieser Werkstoff als nicht vollständig exfoliert bzw. interkaliert definiert. Ist der Wert von $F^{\text{Exf}} \geq 1$, so ist der Werkstoff gut exfoliert. In die Berechnung von E_{ct} fließt der in TEM-Aufnahmen ermittelte größte Plättchendurchmesser ein, der von dem zufällig gewählten Ausschnitt des TEM-Bildes abhängt. Durch eine mehrfache Wiederholungsmessung kann die Genauigkeit erhöht werden [9].

In diesem Beitrag wird gezeigt, dass der Exfolierungsfaktor die mehrparamtrige, quantitative Beschreibung der Struktur verschiedener PA6/OMMT-Nanokomposite ermöglicht. Zusätzlich wird die Übereinstimmung des Exfolierungsfaktors mit anderen Analysemethoden, die die Beschreibung des Plättchenzustands ermöglichen, dargestellt.

2 Experimentelles

2.1 Werkstoffe

Die Untersuchungen basieren auf Werkstoffen mit einer Matrix aus PA6 (Ultramid B27 E01) von der Firma BASF AG, Deutschland. Das unverstärkte PA6 diente als Referenzwerkstoff zu den mit vier verschiedenen OMMT-Typen verstärkten Nanokompositen. Die OMMT-Typen Nanofil®9 (PA/N9), Nanofil®919 (PA/N919), Nanofil®5 (PA/N5) und Cloisite®30B (PA/30B) variieren in der chemischen Modifizierung und der Primärpartikelgröße. Hersteller der OMMT-Typen ist die Firma Rockwood Specialties Group Inc., USA (ehemals Süd-Chemie AG (Nanofil®) und Southern Clay (Cloisite®)). Die Vielzweckprüfkörper wurden in einem Doppelschneckenextruder ZE 25 UTS von der Fa. Berstorff, Deutschland, mit Korotation der Schnecken und einem L/D-Verhältnis von 36 extrudiert. Das Temperaturprofil betrug dabei 235–250 °C, die Schneckendrehzahl 300 rpm und der Durchsatz 10 kg/h. Nach der Extrusion wurden Vielzweckprüfkörper vom Typ 1A nach DIN EN ISO 3167 [13] an einer Spritzgussmaschine Ergotech 100/420-310 von der Firma Demag, Deutschland, gefertigt.

2.2 Methoden

Der Zugversuch wurde nach DIN EN ISO 527 [14] an Vielzweckprüfkörpern an der Universalprüfmaschine Z020 von der Firma Zwick, Deutschland, durchgeführt. Der Elastizitätsmodul E_t wurde mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min ermittelt. Die Wegänderung wurde im elastischen Verformungsbereich mit dem Multisens Wegmesssystem gemessen. Der Abstand der Wegaufnehmer l_0 betrug 50 mm, die Einspannlänge l_E der Prüfkörper 115 mm. Die bruchmechanischen Untersuchungen wurden mit dem instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (IKBV) nach der MPK-Prozedur [14-16] durchgeführt. Es wurden die bruchmechanischen Kennwerte Bruchzähigkeit K_{Id} und die J -Werte J_{Id}^{ST} nach der Näherungsgleichung von Sumpter und Turner zur Bewertung des Widerstands gegen instabile Rissinitiierung- und ausbreitung ermittelt. Verwendet wurden einseitig gekerbte Prüfkörper mit der Länge $L = 80$ mm, der Breite $W = 10$ mm und der Dicke $B = 4$ mm (SENB). Die Kerben wurden mit einer Metallklinge mit einer Dicke von 30 μ m eingebracht, wobei mit einer Kerbtiefe a_0 von 2 mm ein a/W -Verhältnis von 0,2 realisiert wurde. Der Energieinhalt des verwendeten Pendelhammers betrug 4 J, die Auftreffgeschwindigkeit 1,5 m/s und die Stützweite s 40 mm. Die Durchführung und Auswertung der Versuche erfolgte nach der akkreditierten MPK-Prüfnorm [15]. Die aufgenommenen Kraft-Durchbiegungs-Diagramme wurden ausgewertet, indem am Übergang vom elastischen zum elastisch-plastischen Werkstoffverhalten der charakteristische Wert F_{gy} und am Maximum die maximale Kraft F_{max} ermittelt, sowie die dazugehörigen Durchbiegungen f_{gy} und f_{max} bestimmt wurden. Dadurch konnte die Schlagenergie in einen elastischen und einen plastischen Anteil aufgespalten werden. Basierend auf der Bestimmung dieser charakteristischen Mess- und Energiegrößen wurden die bruchmechanischen Kennwerte Bruchzähigkeit K_{Id} und die J -Werte J_{Id}^{ST} bestimmt. Dazu ist es notwendig, aus dem linearen Anteil der F - f -Diagramme der ungekerbten Prüfkörper den dynamischen E-Modul E_d und die dynamische Streckgrenze σ_d zu bestimmen [15]. Die kraftdeterminierte Bruchzähigkeit K_{Id} wird nach Gl. 2 bestimmt.

$$K_{Id} = \frac{F_{\max} S}{BW^{3/2}} f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (2)$$

Für die Bestimmung der J -Werte wurde die Näherungsgleichung von Sumpter und Turner verwendet (siehe Gl. 3).

$$J_{Id}^{ST} = \eta_{el} \frac{A_{el}}{B(W-a)} + \eta_{pl} \frac{A_{pl}}{B(W-a)} \frac{W-a_{eff}}{W-a} \quad (3)$$

mit der effektiven Risslänge a_{eff} , dem Poissonverhältnis ν , dem elastischen Anteil η_{el} und dem plastischen Anteil η_{pl} der Geometriefunktion.

Zur Bestimmung des Plättchenabstands in den Nanokompositen wurden Kleinwinkel-Röntgenstreuungsuntersuchungen (SAXS) im Transmissionsmodus einer Kratky-Kamera von der Fa. Anton Paar, Österreich, ausgestattet mit einem PSD-Detektor und mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Nach der Bragg'schen Gleichung wurde der Abstand $d_{(001)}$ zwischen den OMMT-Plättchen bestimmt.

Zur Visualisierung der Plättchendisposition wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden Aufnahmen von Dünnschnitten aus den Prüfkörpermitten am Transmissionsmikroskop, teilweise am JEM 2010 der Fa. JEOL, Japan und zum Teil am EFTEM LEO 912 der Fa. Leo, Deutschland, angefertigt.

3 Ergebnisse und Diskussion

Der Exfolierungsfaktor F^{Exf} wurde für die verschiedenen Nanokomposite nach Gl. 1 bestimmt. Es zeigt sich, dass der Exfolierungsfaktor F^{Exf} der Nanokomposite vom Schichtsilikatanteil und dem chemischen Modifikator abhängig ist. Mit zunehmendem Schichtsilikatanteil nimmt F^{Exf} ab (siehe Bild 2). Die Werte für F^{Exf} der Nanokomposite PA/N9 und PA/N919, die sich nur in der Primärpartikelgröße unterscheiden, sind sehr ähnlich und die Werkstoffe haben somit einen vergleichbaren Exfolierungsgrad.

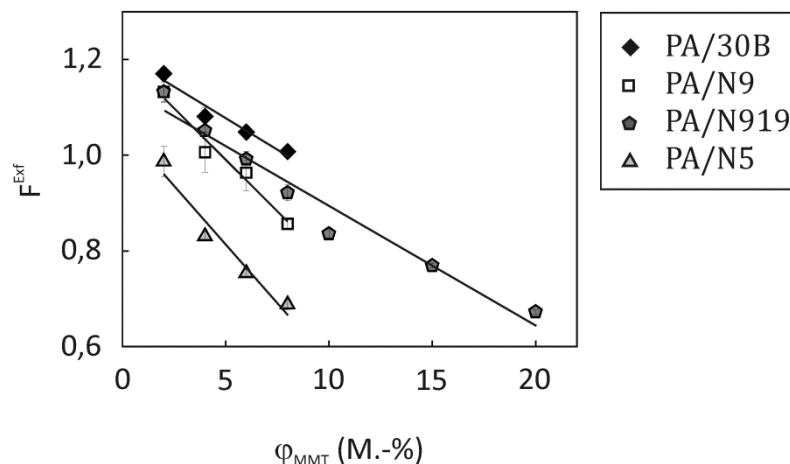


Bild 2: Exfolierungsfaktor F^{Exf} der Nanokomposite als Funktion des Schichtsilikatanteiles ϕ_{MMT} und die linearen Anpassungen

Die Werte des Exfolierungsfaktors des Werkstoffes PA/N5 sind deutlich niedriger als die der anderen Nanokomposite bei vergleichbarem Schichtsilikatanteil. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen, da dieser Werkstoff aufgrund der chemischen Modifizierung des OMMTs

eine interkalierte Struktur hat. Der Zusammenhang zwischen dem Exfolierungsfaktor und dem Schichtsilikatanteil ist für alle hier untersuchten PA6/OMMT-Verbunde linear.

Zur Verifizierung des Exfolierungsfaktor F^{Exf} ist ein Vergleich mit den Ergebnissen aus der XRD-Messung notwendig. Aus den XRD-Messungen (siehe Bild 3) lassen sich die Abstände $d_{(001)}$ der interkalierten Plättchen berechnen. Es bildet sich ein Bereich aus, in dem die Ergebnisse aller Werkstoffe liegen, für die der Abstand $d_{(001)}$ bestimmt werden kann. Dieser Bereich ist in Bild 3 durch zwei Linien gekennzeichnet. Mit steigendem $d_{(001)}$ nimmt F^{Exf} wie erwartet zu, da der Abstand zwischen den Plättchen mit zunehmender Exfolierung steigt. Somit kann F^{Exf} mit Hilfe der Ergebnisse aus der XRD-Messung und den TEM-Aufnahmen für diese Werkstoffe als verifiziert betrachtet werden. Zusätzlich ist in Bild 3 die Grenze zwischen exfolierten und interkalierten Werkstoffen, die bei $F^{Exf} = 1$ liegt, eingezeichnet.

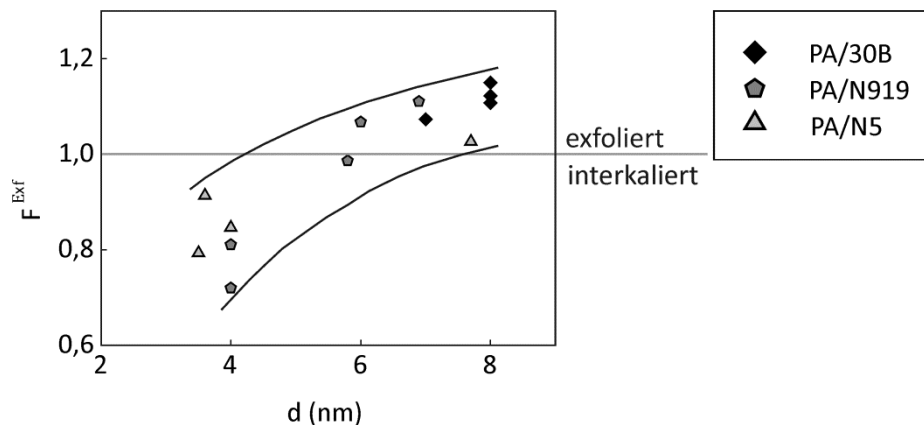


Bild 3: Zusammenhang zwischen dem Exfolierungsfaktor F^{Exf} und dem Plättchenabstand $d_{(001)}$

Die bruchmechanischen Kennwerte Bruchzähigkeit K_{Id} und J -Werte sind besonders sensitiv gegenüber Änderungen der Werkstoffstruktur. Der Zusammenhang zwischen dem Exfolierungsfaktor F^{Exf} und den normierten bruchmechanischen Kennwerten der untersuchten Nanokomposite mit verschiedenen chemischen Modifikatoren, bezogen auf die entsprechenden Kennwerte der unverstärkten PA6-Matrix, wird in Bild 4 gezeigt.

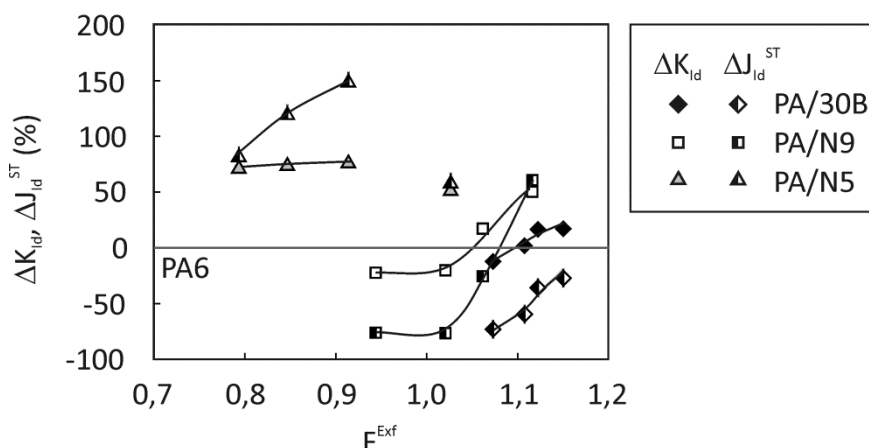


Bild 4: Korrelation zwischen den bruchmechanischen Kennwerten ΔK_{Id} und ΔJ_{Id}^{ST} bezogen auf die Werte der Matrix und dem Exfolierungsfaktor F^{Exf} für PA6/OMMT-Verbunde mit unterschiedlichen chemischen Modifikatoren

Mit steigendem Exfolierungsfaktor nehmen die normierten bruchmechanischen Eigenschaften der exfolierten Werkstoffe (PA/30B und PA/N9) zu. Ab einem Exfolierungsfaktor größer 1,05 nehmen die bruchmechanischen Eigenschaften stark zu. Dieser Zusammenhang wird nicht für den interkalierten Werkstoff PA/N5 beobachtet. Er hat trotz eines kleinen Exfolierungsfaktors eine hohe normierte Risszähigkeit.

Der Zusammenhang zwischen der normierten Bruchzähigkeit bzw. den normierten J -Werten und dem Exfolierungsfaktor der Werkstoffe PA/N9 und PA/N919 ist in Bild 5 abgebildet. Die Werte der Nanokomposite PA/N9 und PA/N919, die sich nur hinsichtlich der Primärpartikelgröße unterscheiden, liegen auf einer Kurve. Man erkennt einen Grenzwert bei etwa 1,05. Sind die Werte des Exfolierungsfaktors größer als 1,05, nehmen die normierten bruchmechanischen Kennwerte stark zu und werden größer als die Werte der Matrix. Der Zusammenhang zwischen dem Exfolierungsfaktor und der Risszähigkeit erlaubt eine Abschätzung der Risszähigkeit für diese Nanokomposite für OMMT-Anteile, für die keine experimentellen Daten vorliegen.

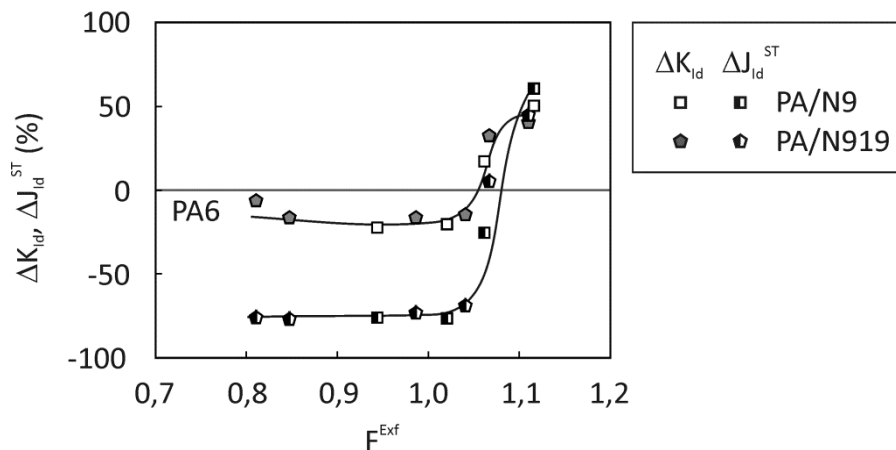


Bild 5: Korrelation zwischen den bruchmechanischen Kennwerten ΔK_{Id} und ΔJ_{Id}^{ST} bezogen auf die Matrix und dem Exfolierungsfaktor F^{Exf} für die Nanokomposite PA/N9 und PA/N919 mit unterschiedlicher Primärpartikelgröße

4 Zusammenfassung

Um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzustellen ist eine quantitative Bewertung der Struktur polymerer Nanokomposite notwendig. In diesem Beitrag wurde am Beispiel von PA6/OMMT-Nanokompositen gezeigt, dass mittels des Exfolierungsfaktors F^{Exf} eine quantitative mehrparametrische Beschreibung der Struktur von möglich ist. Zwischen dem Exfolierungsfaktor und dem OMMT-Anteil besteht ein linearer Zusammenhang, der vom OMMT-Typ beeinflusst wird. Bruchmechanische Kennwerte wie die Bruchzähigkeit K_{Id} und die J -Werte J_{Id}^{ST} sind besonders sensitiv gegenüber Änderungen der Werkstoffstruktur. Die Korrelation zwischen den bruchmechanischen Kennwerten und dem Exfolierungsfaktor zeigt, dass der Exfolierungsfaktor geeignet ist, die Struktur der Nanokomposite quantitativ zu beschreiben. Mit zunehmendem Exfolierungsfaktor, also einer zunehmenden Exfolierung der OMMT-Plättchen im PA6/OMMT-Nanokomposit nehmen die bruchmechanischen Kennwerte zu.

5 Literaturverzeichnis

- [1] Hasegawa, N., Kawasumi, M., Kato, M., Usuki, A., Okada, A.: Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer. *J. Appl. Polym. Sci.* 67 (1998) 87–92
- [2] Fornes, T. D., Yoon, P. J., Keskkula, H., Paul, D. R.: Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight. *Polymer*. 42 (2001) 09929–09940
- [3] Monami, A., Reincke, K., Grellmann, W., Kretzschmar, B.: Temperature dependence of fracture behavior of PA6/OMMT nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (2013) 1885–1894
- [4] Alexandre, M., Dubois, P.: Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng., R.* 28 (2000) 1–63
- [5] Song, Y., Zheng, Q.: Application of two phase model to linear dynamic rheology of filled polymer melts. *Polymer*. 52 (2011) 6173–6179
- [6] Aït Hocine, N., Médéric, P., Aubry, T.: Mechanical properties of polyamide-12 layered silicate nanocomposites and their relations with structure. *Polym. Test.* 27 (2008) 330–339
- [7] Bur, A. J., Roth, S. C., Start, P. R., Lee, Y. H., Maupin, P. H.: Monitoring clay exfoliation during polymer/clay compounding using fluorescence spectroscopy. *Transactions of the Institute of Measurement and Control.* 29 (2007) 403–416
- [8] Wurm, A., Ismail, M., Kretzschmar, B., Pospiech, D., Schick, C.: Retarded crystallization in polyamide/layered silicates nanocomposites caused by an immobilized interphase. *Macromolecules.* 43 (2010) 1480–1487
- [9] Monami, A.: Struktur, Exfolierungszustand und Eigenschaften von PA6/OMMT-Verbundwerkstoffen. Dissertation, Martin Luther University Halle-Wittenberg, 2013
- [10] Halpin, J. C.: Stiffness and expansion estimates for oriented short fiber composites. *J. Compos. Mater.* 3 (1969) 732–734
- [11] Halpin, J. C., Kardos, J. L.: The Halpin-Tsai equations: A review. *Polymer Engineering & Science.* 16 (1976) 344–352
- [12] Dong, Y., Bhattacharyya, D.: Mapping the real micro/nanostructures for the prediction of elastic moduli of polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer.* 51 (2010) 816–824
- [13] DIN EN ISO 3167 (2014): Kunststoffe – Vielzweckprobekörper
- [14] DIN EN ISO 527-1 (2012): Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundsätze
- [15] Grellmann, W., Seidler, S., Hesse, W., Prüfen von Kunststoffen – Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch. Prozedur zur Ermittlung des Risswiderstandsverhaltens aus dem instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch. MPK-Prozedur, 2012.
- [16] Grellmann, W., Bierögel, C., Reincke, K.: Lexikon Kunststoffprüfung und Diagnostik, 2013 (<http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Hauptseite>)

Expandable graphite as flame retardant for polymers

W. W. Focke¹, H. Muiambo¹, W. Mhike¹, H. J. Kruger¹ and Osei Ofosu²;
¹ SARChI Chair in Carbon Technology and Materials, Institute of Applied Materials, Pretoria (South Africa), ² CSIR, Port Elizabeth (South Africa)

1 Introduction

Expandable graphite (EG) contains intercalated sulfuric acid anions in between the stacked graphene layers.[1, 2] It exfoliates explosively in a worm-like manner when heated to high temperatures.[3-5] When this occurs at the surface of a polymer, a loose cover of fluffy vermicular graphite is deposited that provides a protective barrier similar to that generated by conventional intumescent additives. Better fire properties are possible with combinations of EG and other intumescent flame retardants.[6-8] We considered expandable graphite and the intumescent flame retardant ethylene diamine phosphate as additives for polyethylene and PVC.[9-11] The fire performance of sheets with a nominal thickness of 3.2 mm was tested in a cone calorimeter at a radiant flux of 35 kW m⁻².

2 Experimental

Sasol Polymers supplied the low density polyethylene in powder and pelletform. It was injection moulding grade LT019 with density 0.919 g cm⁻³ and MFI 20.5g/10min @ 190 °C/2.16 kg. TPC Paste Resin Co., Ltd. supplied the poly(vinyl chloride) emulsion grade PG680. It was a free flowing powder with a K-value of 69. Reofos 50, a synthetic isopropylated triaryl phosphate ester plasticizer, was supplied by Chemtura.

Carbon black grade N660 was sourced from Ferro Industrial Products. The expandable graphite grade ES250 B5 was sourced from Qingdao Kropfmuehl, China. The d₁₀, d₅₀, and d₉₀ particle sizes were 306 μm, 517 μm and 803 μm respectively (Mastersizer Hydroliser 2000, Malvern Instruments, Malvern, UK) and the density was 2.08 ± 0.01 g cm⁻³. Ethylene diamine phosphate was synthesized by reacting the amine with phosphoric acid and recovering the precipitate by filtration.

SEM micrographs of the temperature driven dynamic expandable graphite exfoliation processes were obtained using a scanning electron microscope (FEI QUANTA 200 ESEM) fitted with a heating stage. The graphite flakes were placed inside a crucible and mounted in the heating stage. They were viewed at 200x magnification. The pressure was 0.5 kPa, voltage 20 kV, spot size 6-7 and a working distance of 16 – 20 mm. Temperature was ramped at 20 °C min⁻¹.

Polyethylene compounds containing expandable graphite and/or DABAP were compounded on a 28 mm co-rotating intermeshing twin screw laboratory extruder (L/D = 16) at a screw

speed of 140-220 rpm. The compounder's screw design comprised intermeshing kneader elements with a forward transport action. The four extrusion processing stage temperatures, feed to die, were set at 120 °C, 175 °C, 175 °C and 180 °C respectively. The extruded strands were granulated and pressed into flat sheets in a hot press set at 180 °C. The final sheet dimensions were 100 mm × 100 mm × 3.2 ± 0.1 mm.

The 20 wt.% graphite compound was prepared using the plastisol route. PVC powder (100 g), Reofos 50 (60 g) and expandable graphite (40g) were mixed together in a high shear mixer for 15 minutes. The paste mixture was immediately poured into a mould (100 mm × 100 mm × 4 mm) and heated for 10 minutes in a convection oven set at 130 °C. Thereafter the sheets were cured at 150 °C and 10 MPa in a hot press for 5 minutes. Other samples were made in a similar way by varying the expandable graphite content but keeping the plasticizer level fixed at 60 parts per 100 parts PVC resin.

The ISO 5660-1 standard was followed in performing the cone calorimeter tests using a Dual Cone Calorimeter (Fire Testing Technology (UK) Ltd.). Three specimens of each composition were tested and average values are reported. The sheet dimensions were 100 mm × 100 mm × 3.2 mm. They were placed horizontally on aluminium foil and exposed perpendicularly from above to an external heat flux of 35 kW m⁻².

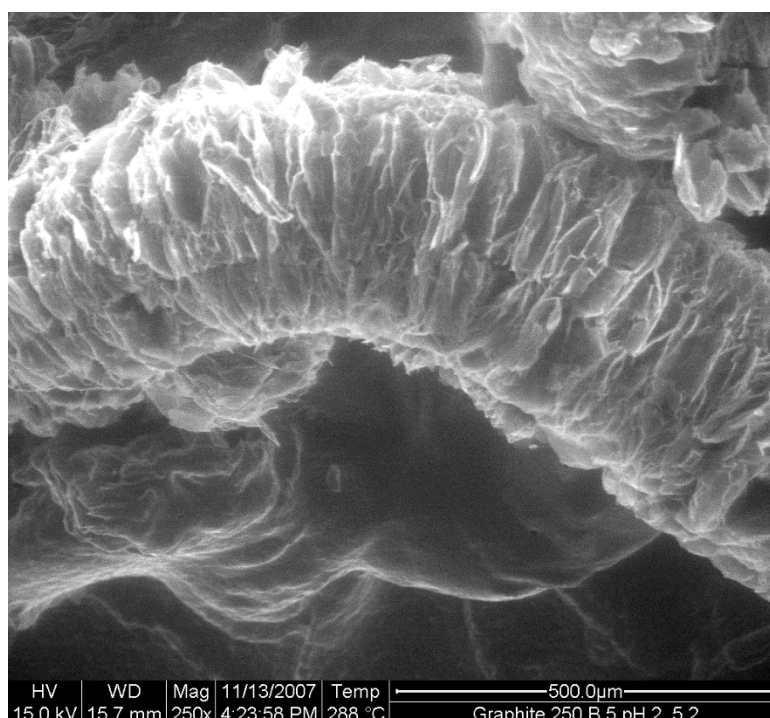


Figure 1: ESEM Micrograph of the expanded graphite samples after exfoliation

3 Results and discussion

The expandable graphite particles had a flake-like nature. Figure 1 shows a micrograph of the vermicular residues of the expanded graphite sample taken in the ESEM. The expansion of the low temperature EG resulted in “worms” with a fairly regular cross-section. According to the manufacturer, the volume expansion of the EG was at least 250 mL g⁻¹.

The cone calorimeter results for the polyethylene and the PVC compounds are presented in Figure 2 to Figure 5 and are summarized in Table 1 and 2. Figure 2 shows the heat release rate (*HRR*) curves obtained from the cone calorimeter tests conducted on the polyethylene samples. All the neat samples ignited and flamed for extended periods of time. The heat release curves for the neat polyethylene compound exhibited the shape characteristic of a thermally thin sample.[12] Thermally thin samples feature a sharp peak in their *HRR* curves as the whole sample is pyrolyzed at once. *HRR* curves characteristic of thermally thick, char-producing samples show a sudden rise to a plateau value.[12] The *HRR* curves for the flame retarded polyethylene samples approach this shape. They showed a rapid rise after ignition followed by a slower downward taper. All the flame retarded samples expanded during the fire test but expansion was more pronounced in the samples containing EG. The peak heat release rate (*pHRR*) results are tabulated in Table 1. The *pHRR* for the neat polyethylene was 710 ± 109 kW m⁻². The best result was obtained from 10 wt.% EG plus 20 wt.% EDAP (187 ± 1 kW m⁻²) but even addition of just 10 wt.% EG alone reduced the value to 231 ± 7 kW m⁻². Table 1 shows that the 10 wt.% EG compound is more effective at reducing the *pHRR* than the 27 wt.% EDAP compound. The improved fire performance with respect to the peak heat release rate is attributed to the formation of a heat-insulating protective barrier at the solid surface. This limited heat transfer to the substrate and thus slowed down the rate of thermal degradation.

Table 1 lists the ignition time and time to peak heat release for the various polyethylene samples. Addition of the flame retardants increased the propensity of the material to ignite. The time to ignition (*t_{ign}*) was 58 ± 3 s for the neat polyethylene and 46 ± 2 s for the compound containing 10 wt.% EG but decreased to 41 ± 1 s for the compound containing 27 wt.% EDAP. See Table 1 for other values.

The maximum average rate of heat emission (*MAHRE*) and the fire growth rate (*FIGRA*) are indices that may be used to interpret cone calorimeter data.[12, 13] The *MAHRE* parameter is defined as the peak value of the cumulative heat emission divided by time.[13] It provides a measure of the propensity for fire development under real scale conditions.[13] The *FIGRA* is an estimator for the fire spread rate and size of the fire whereas the *MAHRE* guesstimates the tendency of a fire to develop.[13] The *FIGRA* is taken as the ratio of the peak heat release rate (*pHRR*) to the time to *pHRR*, i.e. $FIGRA = pHRR/t-pHRR$.

Table 1 and 2 list the *FIGRA* and *MAHRE* indices. A marked reduction of up to 50% relative to the neat polyethylene was observed for the *MAHRE* measured for the 10 wt.% EG + 20 wt.% EDAP combination. The *FIGRA* values are also significantly reduced, and they differ markedly depending on the flame retardant formulation.

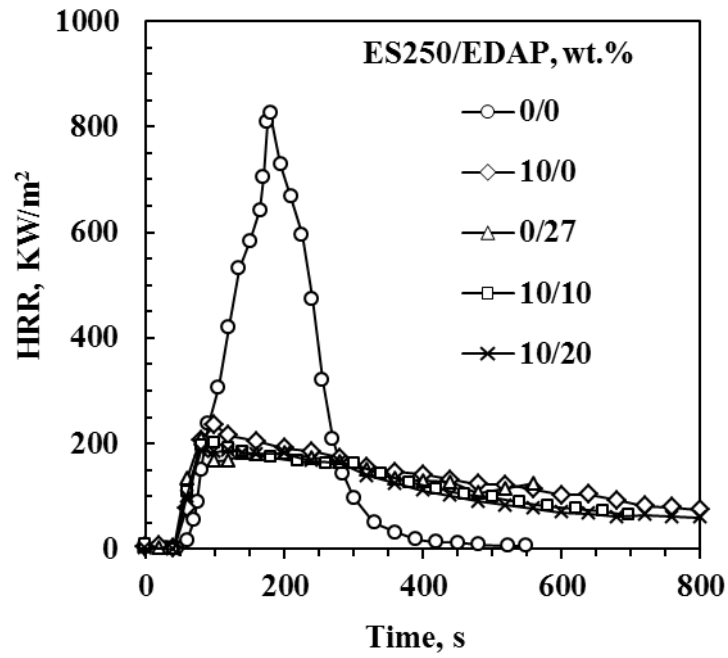


Figure 2: Cone calorimeter heat release rate curves for compounds containing expandable graphite (ES250) and ethylenediamine phosphate (EDAP)

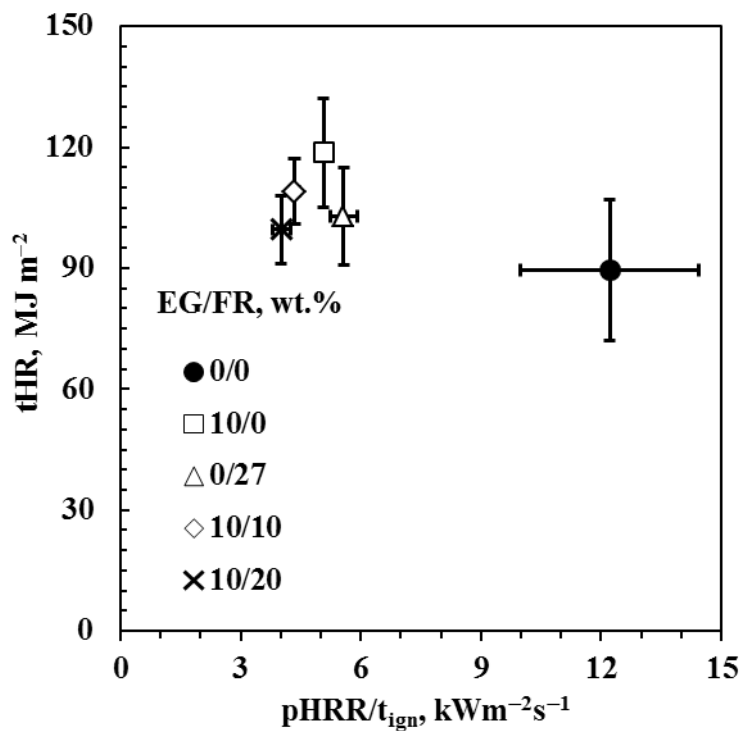


Figure 3: Petrella plot for the polyethylene compounds containing expandable graphite (ES250) and ethylenediamine phosphate (EDAP)

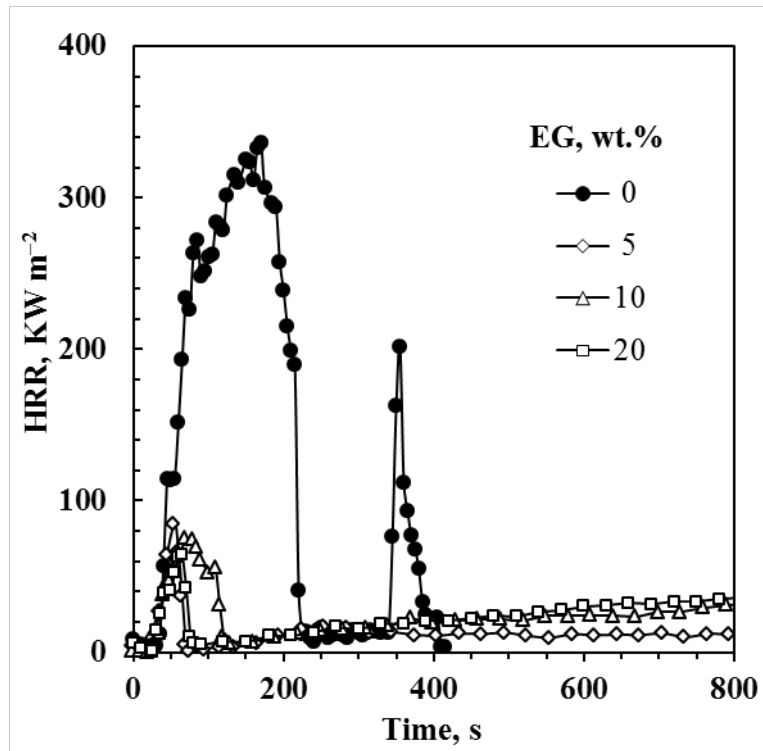


Figure 4: Cone calorimeter heat release rate curves for the plasticized PVC compound and its composites with expandable graphite

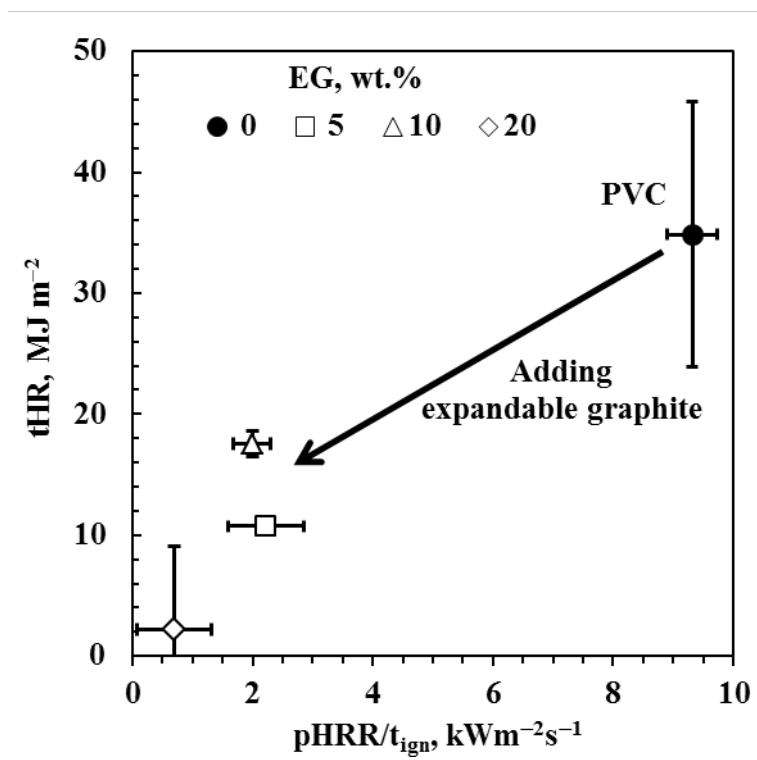


Figure 5: Petrella plot for PVC and its expandable graphite composites

Table 1: Cone calorimeter data summary for peak heat release rate ($pHRR$), time to peak heat release rate ($t-PHRR$), $MAHRE$, $FIGRA$ and the fire growth index ($pHRR/t_{ign}$)

ES250/EDAP (wt.%)	$pHRR$ (kW m^{-2})	t_{ign} (s)	$t-PHRR$ (s)	$MAHRE$ (kW m^{-2})	$FIGRA$ ($\text{kWm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	$pHRR/t_{ign}$ ($\text{kWm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
0/0	710 ± 109	58 ± 3	177 ± 6	317 ± 47	4.0 ± 0.5	12 ± 2
10/0	231 ± 7	46 ± 2	97 ± 3	154 ± 6	2.4 ± 0.1	5.1 ± 0.2
0/27	230 ± 5	41 ± 1	73 ± 3	149 ± 6	3.1 ± 0.2	12 ± 3
10/10	197 ± 10	45 ± 1	97 ± 8	141 ± 1	2.1 ± 0.2	5.6 ± 0.3
10/20	187 ± 1	47 ± 3	128 ± 53	141 ± 2	1.6 ± 0.7	6.1 ± 0.4

Table 2: Cone calorimeter data summary for PVC with expandable graphite

Property	Units	Expandable graphite (wt.%)			
		0	5	10	20
Time to ignition (t_{ign})	s	35 ± 3	28 ± 3	29 ± 2	40 ± 9
Time to flame out	s	146 ± 59	50 ± 9	80 ± 43	54 ± 11
Time to $pHRR$	s	152 ± 18	45 ± 10	50 ± 14	50 ± 9
Peak heat release rate ($pHRR$)	kW m^{-2}	325 ± 11	63 ± 23	60 ± 23	20 ± 8
Total heat release (tHR)	MJ m^{-2}	35 ± 11	10.7 ± 0.3	18 ± 7	2.2 ± 1.1
$FIGRA$	$\text{kW m}^{-2}\text{s}^{-1}$	2.2 ± 0.2	1.4 ± 0.2	1.0 ± 0.2	0.4 ± 0.1
$MAHRE$	MJ m^{-2}	154 ± 48	23 ± 8	27 ± 18	23 ± 1
$pHRR/t_{ign}$	$\text{kW m}^{-2}\text{s}^{-1}$	9.3 ± 0.4	2.2 ± 0.6	2.0 ± 0.6	0.5 ± 0.3

However, the $FIGRA$ and $MAHRE$ indices try to capture the relevant cone calorimeter information in a single number. This is clearly an oversimplification that can even be misleading. [12] A better assessment can be made if two most important parameters pertinent to fire hazards (the fire load and flame spread [12]) are considered simultaneously. The fire load is the total amount heat that can be generated by a flammable material if it's ignited. In the cone calorimeter this index is quantified by the total heat released (tHR). Unfortunately flame spread is not directly measured in a cone calorimeter. The fire growth index ($pHRR/t_{ign}$) proposed by Petrella [14] is probably a better estimator of flame spread than $FIGRA$. [12] The Petrella plot helps to visualize the effect of a flame retardant on the magnitude of both fire hazard parameters [12, 14]. It is a plot of the total heat released tHR (as fireload) against $pHRR/t_{ign}$ (as a fire growth index). Figure 3 shows a Petrella plot for the present polyethylene formulations. All the flame retarded compounds showed a decrease in the $pHRR/t_{ign}$ parameter but a slight increase in the heat load.

The cone calorimeter results for the PVC compounds are presented in Figure 4 and 5 and they are summarized in Table 2. Figure 4 shows representative heat release rate (HRR) curves obtained from the cone calorimeter tests. All the neat PVC compound samples ignited and

flamed briefly. This gave rise to the sharp peak in the *HRR* at short times. One of the neat PVC samples subsequently re-ignited and burned. It is the *HRR* curve for this sample that is plotted in Figure 4. All the neat PVC samples produced a large amount of smoke. The heat release curves for the neat plasticized PVC compound exhibited the shape characteristic of thermally thin samples. [12] Thermally thin samples are identified by a sharp peak in their *HRR* curves as the whole sample is pyrolyzed at once.

HRR curves characteristic of thermally thick, char-producing samples show a sudden rise to a plateau value. [12] However, the *HRR* curves for the samples containing expandable graphite were more complex. They showed a sharp peak at short times and a second flatter and broader curve at longer times. The PVC-EG composites ignited and flamed briefly during the time period corresponding to the first peak in the *HRR*. However, compared to the neat PVC compound, the first sharp peak in the *HRR* for the PVC-EG composites was much reduced in intensity. Neither a second ignition nor a visible flame was observed during the time period corresponding to the second *HRR* peak. However, profuse smoke evolution continued. This suggests the PVC-EG composites samples were pyrolyzed while at the same time a glowing combustion occurred at the surface during the second part of the test. All the EG-containing samples left an expanded residue.

Table 2 shows the effect of adding EG to PVC on the peak heat release rates (*pHRR*) and the total heat release. The *pHRR* results are also tabulated in Table 3. The *pHRR* for the neat PVC compound was $325 \pm 11 \text{ kW m}^{-2}$. The best result was obtained with 20 wt.% EG ($20 \pm 8 \text{ kW m}^{-2}$) but even with 5 wt.% EG the value was $63 \pm 23 \text{ kW m}^{-2}$. Adding expandable graphite, even at the 5 wt.% level, caused a significant lowering of the *pHRR*. Similar observations hold for the total heat release. It was $35 \pm 11 \text{ MJ m}^{-2}$ for the neat PVC compound and only $10.7 \pm 0.3 \text{ MJ m}^{-2}$ for the compound with 5 wt.% EG. Adding 20 wt.% EG decreased the total heat release value to only $2.2 \pm 1.1 \text{ MJ m}^{-2}$. The improved fire performance with respect to the peak heat release rate and the total heat release is attributed to a combination of factors. Firstly the expansion of the EG formed a low density layer of 'worm like' structures that provided a protective barrier at the polymer surface. This limited heat transfer to the substrate and thus slowed down the rate of thermal degradation. Secondly, the gases concurrently released by the exfoliation of the EG (CO_2 and SO_2) and the release of the HCl by the decomposing PVC apparently also prevented flaming combustion during the latter part of the cone calorimeter tests. This can be attributed to a dilution effect on the air-fuel mixture in the gas phase. However, the halogen entering the gas phase also contributed to a "flame poisoning effect", i.e. the slowing down of the free radical chain reactions occurring in the flame [15]. In combination, these two effects explain why the cone calorimeter test proceeded without a visible flame following an initial short-lived ignition. It degenerated into a bulk pyrolysis experiment in combination with a surface glowing-combustion event.

Table 2 also lists the times to ignition and time to flame out for the various samples. The time to ignition (t_{ign}) was $35 \pm 3 \text{ s}$ for the neat PVC compound and $28 \pm 3 \text{ s}$ for the compound containing 5 wt.% EG but increased to 40 ± 9 for the compound containing 20 wt.% EG. Adding EG also reduced the time to flame out considerably.

Table 2 indicates marked decreases of up to 50% relative to the neat PVC compound were observed for the *FIGRA* as the EG content was increased to 20 wt.%. At the same time the *MAHRE* decreased by almost a factor of six.

Figure 5 shows a Petrella plot for the PVC composites fabricated in this work. For a material to be effectively flame retarded both the fire load and the fire growth index should assume low values. Figure 5 shows a dramatic decrease for all the EG composites relative to the neat PVC compound. It shows that expandable graphite is a very effective flame retardant for the plasticized PVC considered in this study.

4 Conclusion

In the polyethylene excellent fire performance was realized using just expandable graphite at 10 wt.%. However a significant improvement was gained by adding ethylenediamine phosphate together with expandable graphite. This was attributed to the formation of a more cohesive char with better thermal and mass transfer barrier properties in the presence of ethylenediamine phosphate as intumescent.

The performance of expandable graphite in PVC plasticized with 60 phr phosphate ester was investigated. Adding just 5 wt.% expandable graphite lowered the peak heat release rate from $325 \pm 11 \text{ kW m}^{-2}$ to $63 \pm 23 \text{ kW m}^{-2}$ and the total heat release from $35 \pm 11 \text{ MJ m}^{-2}$ to only $10.7 \pm 0.3 \text{ MJ m}^{-2}$. All samples containing expandable graphite ignited and burned only very briefly before flame out. The remarkable effectiveness of the expandable graphite is attributed to an excellent match between the exfoliation onset temperature of the graphite and the onset of decomposition of the PVC. This means that the exfoliation of the graphite forms a protective barrier layer at the right place at the right time. In addition, the simultaneous release of halogen species by the polymer matrix and the exfoliating graphite prevents the formation of a flammable air fuel mixture.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work is based upon research supported by the South African Research Chairs Initiative of the Department of Science and Technology (DST) and the National Research Foundation (NRF). Any opinion, findings and conclusions or recommendations expressed in this material are those of the authors and therefore the NRF and DST do not accept any liability with regard thereto.

Literature

- [1] Furdin, G., Exfoliation process and elaboration of new carbonaceous materials. *Fuel*, 1998. **77**(6): p. 479-485.
- [2] Camino, G., et al., Mechanism of Expandable Graphite Fire Retardant Action in Polyurethanes, in *Fire and Polymers*. 2001, American Chemical Society. p. 90-109.
- [3] Wissler, M., Graphite and carbon powders for electrochemical applications. *Journal of Power Sources*, 2006. **156**(2): p. 142-150.

- [4] Chung, D.D.L., Exfoliation of graphite. *Journal of Materials Science*, 1987. **22**(12): p. 4190-4198.
- [5] Chung, D.D.L., Review: Graphite. *Journal of Materials Science*, 2002. **37**(8): p. 1475-1489.
- [6] Han, Z., Y. Li, and H. Zhao. An investigation on synergistic effect of EG with IFR in polyethylene. 2007.
- [7] Xie, R. and B. Qu, Expandable graphite systems for halogen-free flame-retarding of polyolefins. I. Flammability characterization and synergistic effect. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001. **80**(8): p. 1181-1189.
- [8] Qu, B. and R. Xie, Intumescent char structures and flame-retardant mechanism of expandable graphite-based halogen-free flame-retardant linear low density polyethylene blends. *Polymer International*, 2003. **52**(9): p. 1415-1422.
- [9] Focke, W.W., et al., Characterization of commercial expandable graphite fire retardants. *Thermochimica Acta*, 2014. **584**(0): p. 8-16.
- [10] Focke, W.W., et al., Polyethylene flame retarded with expandable graphite and a novel intumescent additive. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014. **131**(13): p. n/a-n/a.
- [11] Focke, W.W., et al., Flexible PVC flame retarded with expandable graphite. *Polymer Degradation and Stability*, 2014. **100**(0): p. 63-69.
- 12. Schartel, B. and T.R. Hull, Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data. *Fire and Materials*, 2007. **31**(5): p. 327-354.
- [13] Sacristán, M., et al., Cone calorimetry studies of fire retardant soybean-oil-based copolymers containing silicon or boron: Comparison of additive and reactive approaches. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. **95**(7): p. 1269-1274.
- [14] Petrella, R.V., The Assessment of Full-Scale Fire Hazards from Cone Calorimeter Data. *Journal of Fire Sciences*, 1994. **12**: p. 14-43.
- [15] Weil, E.D., S. Levchik, and P. Moy, Flame and smoke retardants in vinyl chloride polymers - Commercial usage and current developments. *Journal of Fire Sciences*, 2006. **24**(3): p. 211-236.

Effect of random copolymerization on the crystallization of isotactic polybutene-1

I. Stolte¹, R. Androsch¹, M. L. Di Lorenzo²;

¹ Martin Luther University Halle-Wittenberg, Center of Engineering Science, Halle (Saale) (Germany), ² Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto per i Polimeri, Compositi e Biomateriali, Pozzuoli (NA) (Italy)

1 Introduction

The crystallization kinetics of isotactic polybutene-1 (iPB-1) is governed by a complex crystal polymorphism that is crucial in terms of an efficient large-scale application of this semicrystalline polyolefin [1-3]. Although the materials property profile meets advanced requirements particularly in heat distortion and creep resistance, industrial applications are limited to specialty products like hot water pipes and seal-peel packaging solutions [4-6]. The crystallization of iPB-1 from the melt at atmospheric pressure is a two-stage process according to Ostwald's rule of stages [7]. First, the kinetically favored Form II mesophase solidifies from the melt with a tetragonal unit cell. Subsequently, the mesophase reorganizes within a solid – solid phase transition to trigonal Form I crystals, which are thermodynamically stable [8-10]. Whereas the melt – Form II transition is completed at 330 K within few seconds, the Form II – Form I transformation is relatively slow and requires 6 to 10 days at around 290 to 300 K [11]. The two common crystal modifications in iPB-1, the Form II mesophase and Form I crystals, differ in their molecular arrangement as indicated in Figure 1.

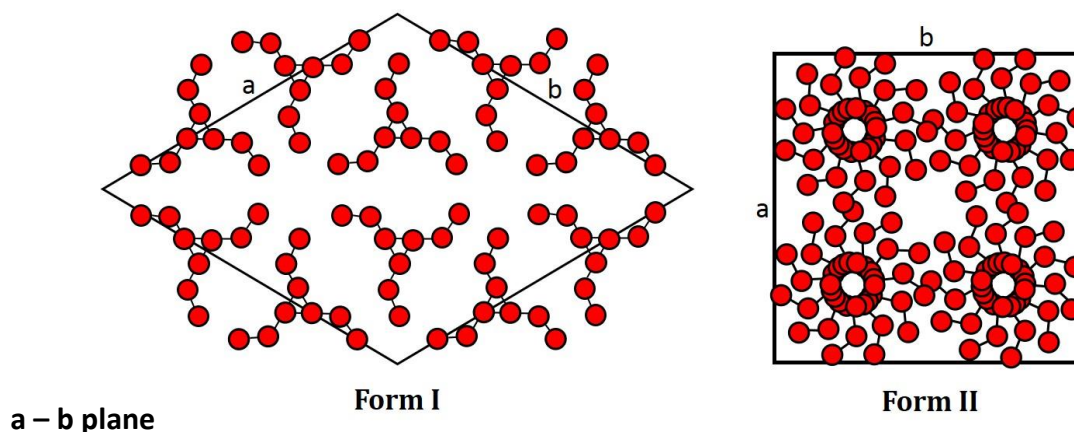


Figure 1: Projection of the basal planes of the unit cell of trigonal Form I modification with $2 \cdot 3/1$ helix (left) and the Form II mesophase modification with tetragonal unit cell and $2 \cdot 11/3$ helix (right). Red circles represent carbon atoms in the iPB-1 chain, shown as a top view. The chain axis c is perpendicular to the projection [1, 2].

The random copolymerization of butene-1 and a minor amount of 1-alkene co-units is an advantageous tool to control the various polymorphic phase transitions, and in particular to accelerate the Form I formation, in order to facilitate the processing and to offer a tailoring of the material performance for future applications. Ethylene and propylene co-units act as constitutional defects in the butene-1 chain and increase the Form II – Form I transition rate

efficiently [12-15]. However, the mechanism of crystal formation is different in butene-1/ethylene and butene-1/propylene copolymers due to the different size of co-units. Ethylene comonomers are considered to be excluded from the butene-1 lattice, hindering the ordering process, whereas propylene co-units are partially incorporated [12]. While the transformation of Form I from the Form II mesophase is well characterized, a quantification of the initial step of the solidification process of polybutene-1 based materials and the effect of ethylene and propylene co-units is not available yet. However, the Form II mesophase formation determines the final crystallinity of the material and the spherulitic superstructure [16]. Therefore, we consider the knowledge of non-isothermal solidification of butene-1 based copolymers as well as the isothermal assessment of the melt – Form II transition kinetics as a necessary supplement to former work in order to contribute to the further understanding of the crystallization behavior and the processing of butene-1 copolymers with 1-alkene co-units.

2 Materials and Methods

In the present investigation we used an isotactic polybutene-1 (iPB-1-A) and random butene-1/ethylene copolymers from Lyondell Basell (iPB-E) as well as polybutene-1 (iPB-1-B) and random butene-1/propylene copolymers (iPB-P) containing 3.5, 7.1 and 11.4 mol% propylene, synthesized using Ziegler-Natta catalysts, as described elsewhere [20]. Selected material data are summarized in Table 1.

Table 1: Information on the studied polybutene-1 homopolymer and random copolymers of butene-1 comprising either ethylene or propylene. Data include comonomer content, mass-average molar mass (M_w) and polydispersity index (PD)

Sample names	Co-unit content		M_w (kg mol^{-1})	PD (-)
	(mol%)	(m%)		
Homopolymer				
iPB-1-A (PB0300M)	0	0	398	-
iPB-1-B	0	0	90	4.2
Butene-1/ethylene copolymers				
iPB-E.1p5 (PB8340M)	1.5	0.75	293	-
iPB-E.4p3 (PB8220M)	4.3	2.2	400	-
iPB-E.10p5 (DP8130M)	10.5	5.5	305	-
Butene-1/propylene copolymers				
iPB-P.3p5	3.5	2.63	763	15.1
iPB-P.7p1	7.1	5.24	501	9.3
iPB-P.11p4	11.4	8.16	472	9.2

Calorimetric measurement of the mesophase solidification and solid-solid phase transition was performed applying fast scanning chip calorimetry (FSC) is described elsewhere [17, 19]. The spherulite growth on cooling was monitored by hot stage polarized optical microscopy (POM) [17]. The determination of the materials crystallinity was done using wide-angle X-ray scattering (WAXS) [20].

3 Results and Discussion

3.1 Non-isothermal crystallization of butene-1 based copolymers

In Figure 2 are shown the FSC heating scans of polybutene-1 homopolymers and iPB-E and iPB-P copolymers that solidified on slow cooling of the melt at 0.1 K s^{-1} (6 K min^{-1}). In the left part, the solidification of iPB-1-A and iPB-E copolymers is summarized, a single melting event, which is assigned to the prior solidification of the Form II mesophase from the melt, confirmed by WAXS measurements. It is known that the transition of the mesophase to Form I requires several days in the iPB-1 homopolymer. With increasing ethylene content, the melting temperature of Form II is decreased due to the lower thermodynamic stability of the ordered phase that is caused by ethylene chain defects. In case of the butene-1 based copolymer with 10.5 mol% ethylene, any melting peak remained absent, indicating that the cooling with 0.1 K s^{-1} is sufficient to fully vitrify the iPB-E material with 10.5 mol% ethylene.

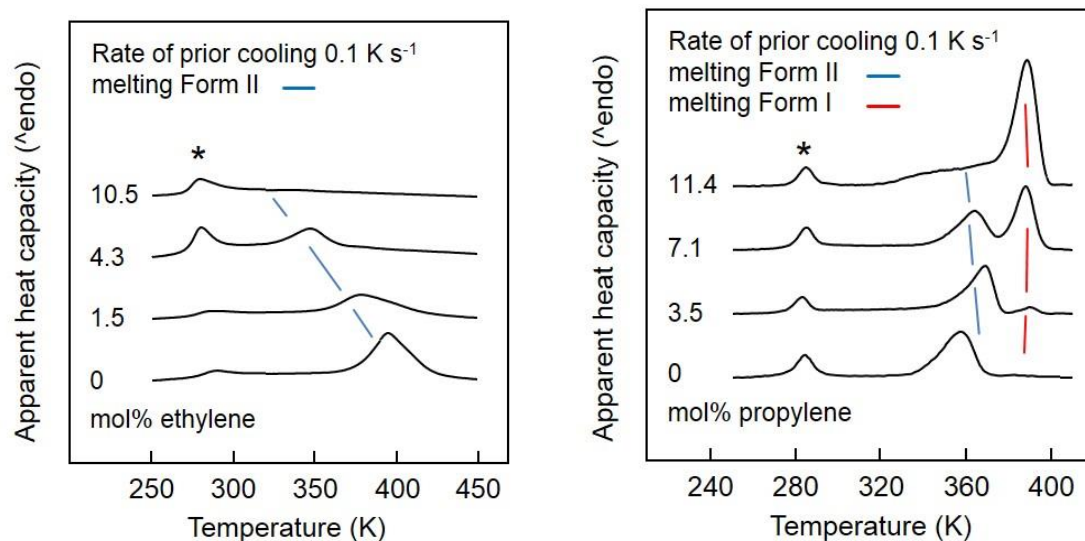


Figure 2: FSC heating scans of random butene-1/ethylene copolymers (left) and random butene-1/propylene copolymers (right) of different comonomer content, as it is indicated at the left-hand side of each curve. The heating rate was $1,000 \text{ K s}^{-1}$ and prior solidification of the melt was performed on cooling at 0.1 K s^{-1} (6 K min^{-1}). The asterisk marks the enthalpy-recovery peak at the glass transition. Data adapted from Stolte [17].

Comparison to the melting behavior of iPB-P copolymers in the right part of Figure 2 reveals that the solidification of iPB-E copolymers from the melt into the mesophase can be suppressed with lower critical cooling rate than in case of iPB-P copolymers. For copolymers of butene-1 with increasing content of propylene co-units, the phase transition to Form I crystals proceeds distinctly faster, as it is judged by the evolution of the high-temperature melting event in dependence of the propylene content. The area of the low-temperature melting peak of the Form II mesophase decreases on expense of the high-temperature melting peak of Form I crystals. In case of the iPB-P copolymer containing 11.4 mol% propylene, the solid-solid phase transformation to Form I is almost completed even during the cooling of the initially formed Form II mesophase. In detail, the critical cooling rates to suppress ordering/

crystallization are 10, 2, 0.3 and 0.1 K s⁻¹ for iPB-1-A and iPB-E copolymers with 1.5, 4.3 and 10.5 mol% ethylene, respectively, whereas critical cooling rates amount to 3, 0.8 and 0.5 K s⁻¹ for iPB-P copolymers with 3.5, 7.1 and 11.4 mol% propylene [17].

In Figure 3, as an example, a set of FSC heating curves obtained on a random copolymer of butene-1 with 7.1 mol% propylene is shown. Prior to the measurement of the heating curves, the sample was solidified at different cooling rates as indicated at the right hand side of the plot. The fast scan rate of 1,000 K s⁻¹ on heating suppressed reorganization and cold crystallization, permitting the evaluation of the effect of the cooling rate that is not directly accessible due to a low signal-to-noise ratio. The heating curve of the rapidly cooled sample, shown in front, include the glass transition at about 270 K that is superimposed by an enthalpy-recovery peak, which is caused by the difference of the scan rates on heating and cooling. On continuous heating, no further thermal events occur, which indicates the complete vitrification of the material. The following FSC heating scans after cooling with decreasing scan rate exhibit a decrease in the enthalpy-recovery peak at the glass transition due to a decreased amount of amorphous structure and the occurrence of melting peaks determines the critical cooling rate to allow ordering/crystallization of the material. The low-temperature melting peak is assigned to the Form II mesophase, whereas the high-temperature melting peaks is related to the melting of Form I crystals [17].

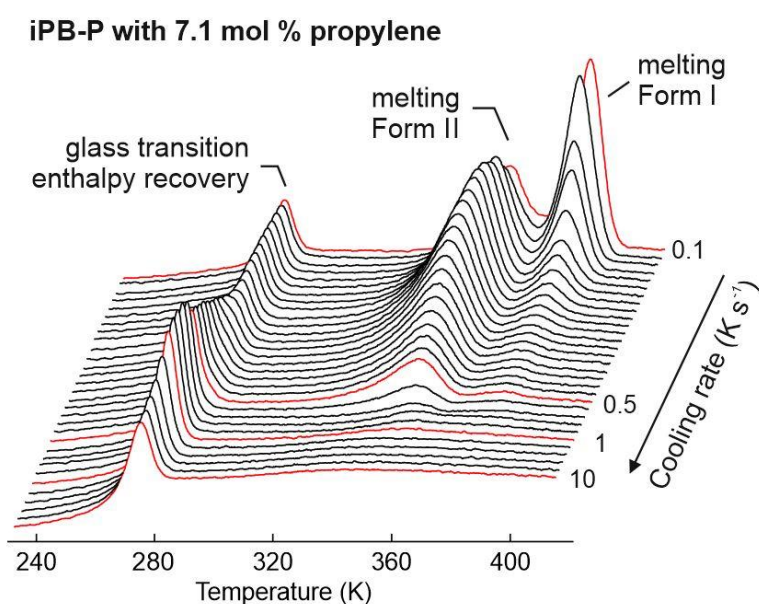


Figure 3: Set of FSC curves of the random butene-1/propylene copolymer with 7.1 mol% propylene, recorded on heating at 1,000 K s⁻¹. The various curves were obtained subsequent to cooling of the sample at different rate between 0.1 and 10 K s⁻¹ [17].

The crystallinity as a function of the co-monomer content is shown in Figure 4 for random butene-1/ethylene copolymers (blue squares) as well as butene-1/propylene copolymers (red circles). The data have been obtained in recent work on slow cooling from the melt to achieve maximum crystallinity [19, 20]. We assume that 1-alkene co-units act as constitutional defects in the ordering of the butene-1 chain that result in a reduction of the crystallinity with increasing co-unit content. In case of iPB-P copolymers, the crystallinity decreases proportionally with increasing amount of propylene, whereas the drop of the maximum crystallinity of iPB-E copolymers is distinctly larger. The different effect of ethylene and

propylene co-units is explained by the different acceptance of the co-units in the ordering/crystallization process. Ethylene co-units in the butene-1 chain segments are rejected at the crystal growth front, leading to a decrease of the available number of segments longer than the critical stem length. On the contrary, it is assumed that propylene co-units are partially incorporated in the crystal phase of butene-1/propylene copolymers [12, 19, 20]. The supposed difference in the ordering processes of iPB-E and iPB-P copolymers is illustrated in the right part of Figure 4.

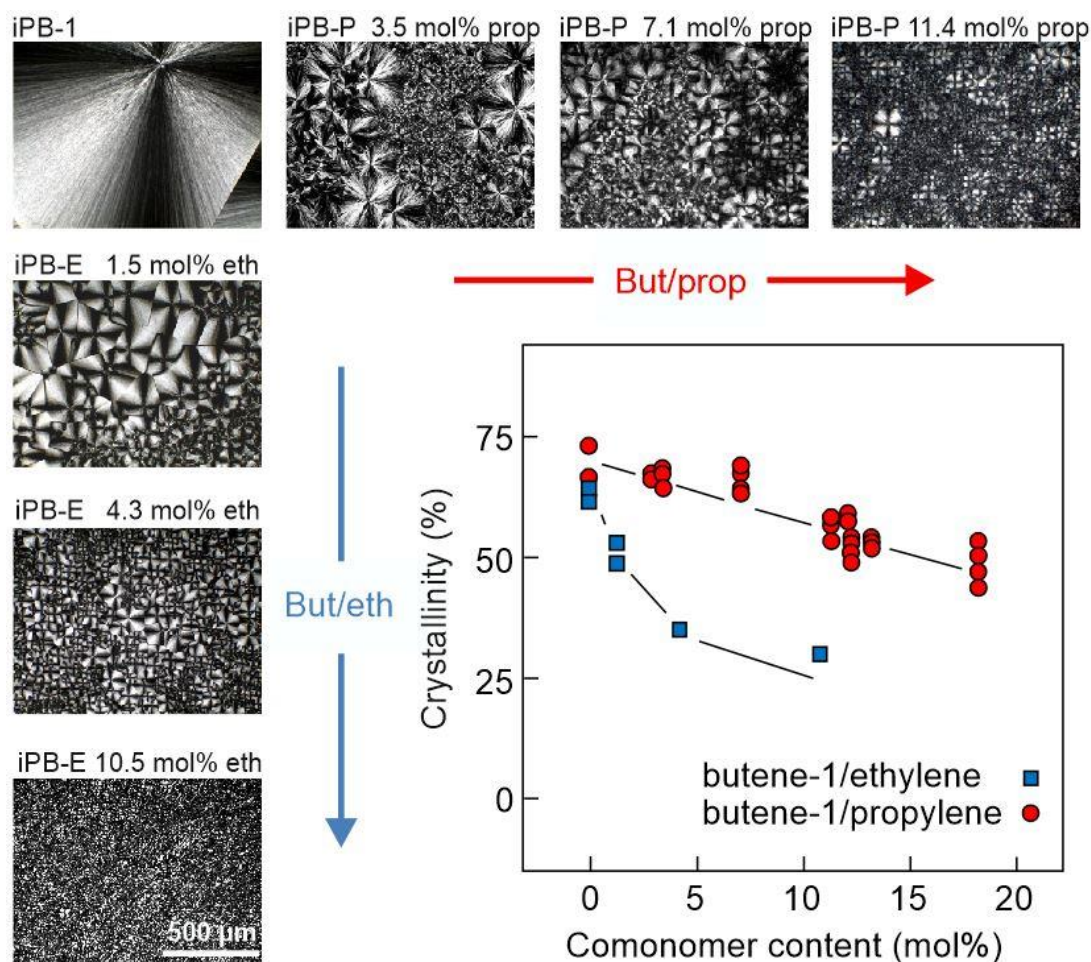


Figure 4: Crystallinity of random butene-1/propylene copolymers (red symbols) and butene-1/ethylene copolymers (blue symbols) as a function of the concentration of co-units (left) determined by WAXS [19, 20], surrounded by polarized light microscopy exposures showing the spherulite structure on cooling butene-1 based copolymers containing either ethylene (but/eth) or propylene (but/prop) co-units. Optical micrographs were taken after slow cooling of the samples from the melt at 1 K min^{-1} employing a hot stage.

The formation of the spherulitic superstructure in polybutene-1 and copolymers of butene-1 with ethylene or propylene was analyzed by polarized optical microscopy. In Figure 5, optical micrographs of specimens are shown after prior solidification from the melt on cooling with a scan rate of 1 K min^{-1} . In case of the homopolymer, spherulites with a diameter larger than 1 mm were observed, while the spherulite size decreased as a function of the co-unit content. Equivalently to the trends in crystallinity reduction, summarized in Figure 4, the spherulite size

decreased to lesser extent in butene-1/propylene copolymers, if compared to butene-1/ethylene copolymers.

3.2 Isothermal crystallization of butene-1 based copolymers containing alkene co-units

In Figure 6, the half-times of the isothermal melt – Form II mesophase transition of random copolymers of butene-1 with ethylene and propylene co-units are shown, in the temperature range from 273 to 343 K. Data were obtained from calorimetric measurements employing fast scanning chip calorimetry, with the procedure described elsewhere [11, 17-19]. In the left part, transition half-times of butene-1/ethylene copolymers are shown as a function of both temperature and ethylene content (filled symbols) in comparison to the iPB-1-A homopolymer (unfilled symbols).

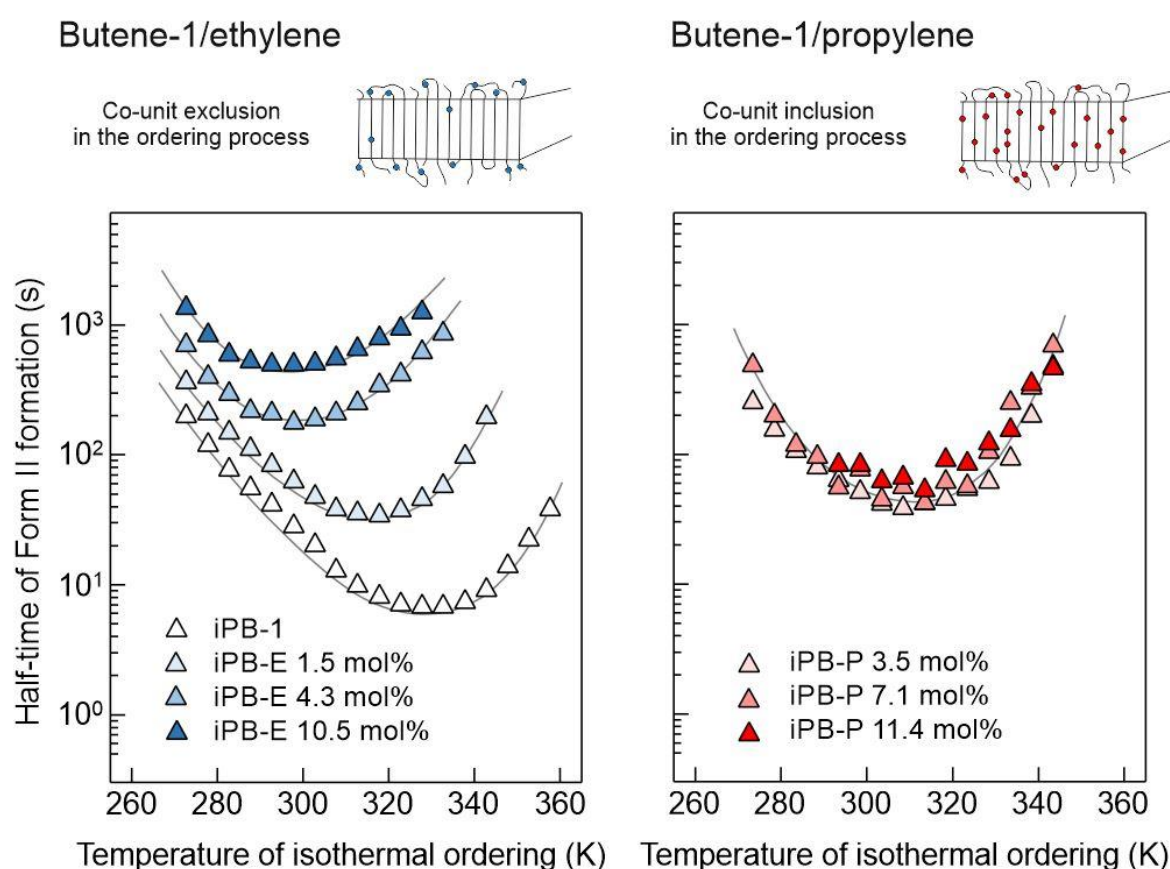


Figure 5: Half-time of Form II mesophase formation of an iPB-1 homopolymer and random butene-1/ethylene copolymers (left) and random butene-1/propylene copolymers (right) in dependence on the comonomer content [11, 17, 18].

It can be recognized that Form II mesophase formation in the iPB-1 homopolymer is distinctly faster than in the iPB-E copolymers, with the temperature of the maximum transition rate to be around 330 K and the half-time being about 10 s. With increasing content of ethylene co-units, the half-time of the Form II mesophase formation is increased. Simultaneously, the temperature of the minimum half-time is decreased, from 330 K in case of the homopolymer to 300 K for the iPB-E material with 10.5 mol% ethylene co-units. It is assumed that the decrease of the melting temperature of maximum transition rate is due to the decrease of the

equilibrium/disordering temperature of the Form II mesophase related to the presence of ethylene co-units [19].

In the right part of Figure 6, half-times of the melt – Form II transition of random butene-1/propylene copolymers are shown for comparison. The minimum half-time of the melt – Form II phase transition, that is, maximum mesophase-formation rate, is around 300 to 320 K. The general trend of temperature dependence of the crystallization rate, same as for butene-1/ethylene copolymers, is controlled by the increase of the thermodynamic driving force for the phase transition and decrease of the mobility of chain segments with increasing supercooling [16]. In contrast to the findings discussed above, the melt – Form II phase transition seems not to be influenced by the content of propylene comonomers, which is assumed to be due to the inclusion of propylene chain defects into crystals [12, 20].

4 Conclusions

In the present study, the effect of the presence of either ethylene or propylene co-units in the butene-1 chain has been investigated with respect to the ordering and crystallization of butene-1 based copolymers. Random isotactic butene-1/propylene and butene-1/ethylene copolymers were non-isothermally crystallized and the co-unit-induced chain defects were confirmed to affect the two-stage crystallization process of the butene-1 chains. Both ethylene and propylene co-units in butene-1 based copolymers are known to accelerate the Form II – Form I phase transition, suggesting that random copolymerization with 1-alkene co-units is an advantageous tool to minimize the materials short-term aging and to optimize the processing. However, knowledge of the kinetics of the initial step of the melt – Form II mesophase solidification was not available yet. The quantitative analysis of the Form II mesophase formation in recent work and ongoing research highlights the importance of understanding the acceptance of co-units during the ordering at the crystal growth front. In random butene-1/ethylene copolymers, the butene-1 chain segments form crystals with the ethylene co-units excluded from crystallization, which decelerates the kinetics of the initial Form II formation and decreases the maximum achievable crystallinity and spherulite size. In contrast, partial inclusion of propylene co-units in the butene-1/propylene copolymer results in a smaller impact on the crystallinity and spherulitic superstructure than it is the case for random copolymers of butene-1 with ethylene.

The effect of the different co-unit acceptance on the crystallization behavior of butene-1 based copolymers has been confirmed at isothermal crystallization conditions. For the first time, the kinetics of the Form II mesophase formation from the melt was evaluated in a wide temperature range from 273 to 343 K and the dependence on comonomer content was quantified in a comparative study of copolymers of butene-1 with either ethylene or propylene also with regard to simultaneously ongoing liquid - solid and solid - solid phase transitions.

Literaturverzeichnis

- [1] De Rosa, C., Auriemma, F., Resconi, L.: Metalloorganic polymerization catalysis as a tool to probe crystallization properties of polymers: the case of isotactic poly(1-butene). *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 9871–9874
- [2] Androsch, R., Di Lorenzo, M. L., Schick, C., Wunderlich, B.: Mesophases in polyethylene, polypropylene, and poly(1-butene). *Polymer* 51 (2010) 4639–4662
- [3] Nase, M., Androsch, R., Langer, B., Baumann, H. J., Grellmann, W.: Effect of polymorphism of isotactic polybutene-1 on peel behavior of polyethylene/polybutene-1 peel systems. *J. Appl. Polym. Sci.* 107 (2008) 3111–3118
- [5] Product Information, Lyondell Basell (2014). Electronic version available at <https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/polybutene-1>
- [6] Nase, M., Funari, S. S., Michler, G. H., Langer, B., Grellmann, W., Androsch, R.: Structure of blown films of polyethylene /polybutene-1 blends. *Polym. Eng. Sci.* 50 (2010) 249–256
- [7] Gedde, U. W., Viebke, J., Leijström, H., Iwarson, M.: Long-term properties of hot water polyolefin pipes – a review. *Polym. Eng. Sci.* 34 (1994) 1773–1787
- [8] Threfall, T.: Structural and thermodynamic explanations of Ostwald’s rule. *Org. Proc. Dev.* 7 (2003) 1017–1027
- [9] Danusso, F., Gianotti, G.: The three polymorphs of isotactic polybutene-1: Dilatometric and thermodynamic fusion properties. *Makromol. Chem.* 61 (1963) 139–156
- [10] Boor, Jr., J., Mitchell, J. C.: Kinetics of crystallization and a crystal-crystal transition in poly-1-butene. *J. Polym. Sci. A 1* (1963) 59–84
- [11] Stolte, I., Androsch, R., Di Lorenzo, M. L., Schick, C.: Effect of aging the glass of isotactic polybutene-1 on Form II nucleation and cold-crystallization. *J. Phys. Chem. B* 117 (2013) 15196–15203
- [12] Turner Jones, A.: Cocrystallization in copolymers of α -olefins II-butene-1 copolymers and polybutene type II/I crystal phase transition. *Polymer* 7 (1966) 23–59
- [13] Azzurri, F., Alfonso, G. C.: Polymorphic transformation in isotactic 1-butene/ethylene copolymers. *Macromolecules* 37 (2004) 3755–3762
- [14] De Rosa, C., Auriemma, F., Vollaro, P., Resconi, L., Guidotti, S., Camurati, I.: Crystallization behavior of propylene/butene copolymers: the trigonal form of isotactic polypropylene and Form I of isotactic poly(1-butene). *Macromolecules* 44 (2011) 540–549
- [15] Gianotti, G., Capizzi, A.: Butene-1/propylene copolymers: influence of the comonomeric units on polymorphism. *Makromol. Chem.* 124 (1969) 152–159
- [16] Wunderlich, B.: *Macromolecular physics*, Vol. 2. Crystal nucleation, growth, annealing. Academic Press, New York (1976)
- [17] Stolte, I., Androsch, R.: Comparative study of the kinetics of non-isothermal melt solidification of random copolymers of butene-1 with either ethylene or propylene. *Coll. Polym. Sci.* (2014) doi: 10.1007/s00396-014-3224-x
- [18] Stolte, I., Cavallo, D., Gardella, L., Alfonso, G. C., Portale, G., van Drongelen, M., Androsch, R.: Analysis of crystallization of random butene-1/propylene copolymers by fast scanning chip calorimetry and fast X-ray scattering using synchrotron radiation. *Europ. Polym. J.* (in prep.)
- [19] Stolte, I., Androsch, R.: Kinetics of the melt – Form II phase transition in isotactic random butene-1/ethylene copolymers. *Polymer* 54 (2013) 7033–7040
- [20] Androsch, R., Hohlfeld, R., Frank, W., Nase, M., Cavallo, D.: Transition from two-stage to direct melt-crystallization in isotactic random butene-1/propene copolymers. *Polymer* 54 (2103) 2528–3861

Novel preparation method and properties of the blends based on nitrile butadiene rubber (NBR) and in-situ synthesized thermoplastic polyurethane-urea (PUU)

M. Tahir ^{1,2,*}, K. W. Stöckelhuber ¹, N. Mahmood ³, G. Heinrich ^{1,2};

¹Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Dresden (Germany),

²Technische Universität Dresden, Institut für Werkstoffwissenschaft, Dresden (Germany), ³Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, Technische Chemie

und Makromolekulare Chemie, Halle (Germany), *Corresponding Author:

tahir@ipfdd.de

1 Introduction

The blending of polymeric materials is recognized as the most versatile and economical method to obtain new materials able to meet complex demands for performance [1-4]. The ever-increasing need for the high performance materials stimulates the evolvement of new blending methodologies. Accordingly, in the present work, blends of Nitrile butadiene rubber and thermoplastic polyurethane-urea are effectively prepared by a novel reactive blending method in contrast to the prior art solution-and melt-blending methods.

2 Experimental Section

2.1 Materials

Acrylonitrile butadiene rubber (NBR3345) was kindly provided by Lanxess, Germany. The 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and polyester (PES) based prepolymer was purchased from Bayer. The chain extender, 1,3-phenylenediamine (99%), was obtained from Sigma-Aldrich. Perkadox BC-40K-pd is a 40% dicumyl peroxide from Akzo Nobel Polymer Chemicals B.V. The co-agent, Rhenogran TAC-50, was supplied by Rhein Chemie Rheinau GmbH, Mannheim, Germany.

2.2 Characterization techniques

The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra were recorded on Vertex 80v FTIR spectrometer (Bruker). The ¹H NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III 500 spectrometer operating at 500.13 MHz for ¹H. Tensile testing of samples was performed according to DIN 53504. Shore A hardness was measured by impact penetration method (DIN 53505). Abrasion loss was determined by following DIN 53516 standard. Tear strength was measured according to the test method B explained in ISO 34-1:2004 (E) standard. The differential scanning calorimetric analysis (DSC) was carried out on a DSC analyzer Q100, TA Instruments, USA. Dynamic mechanical analysis (DMA) was performed in tensile mode using Eplexor 150 N Dynamic Mechanical Thermal Spectrometer (Gabo Qualimeter, Ahlden, Germany). Transmission electron microscopy (TEM) images were obtained on a LIBRA 120 transmission electron microscope at an accelerated voltage of 120 kV.

2.3 Preparation of NBR/PUU blends

The formulation of compounds is given in Table 1. The in-situ synthesis of thermoplastic polyurethane-urea (PUU) and blending with Nitrile butadiene rubber (NBR) were carried out in an internal mixer at 100°C and 70 rpm. Initially, the NBR was masticated in a heated internal mixer for about 5 minutes. Subsequently, the stoichiometric quantities of diamine and prepolymer were incorporated for a reactive blending process which continued for another 4 minutes. The spontaneous polyaddition of highly reactive diamine to prepolymer produced PUU in-situ during blending with NBR for a new kind of NBR/PUU blends. The prepared blends were structurally characterized by FTIR and ¹H NMR to verify the in-situ synthesis of PUU (Fig 1). Subsequent to the structural verification, the blends were compounded with curatives on a two-roll mixing mill at about 50°C at a friction ratio of 1.2 for about 10 minutes. The curing studies of the compounds were performed using a rubber processing analyzer Scarabaeus SIS V50 in an isothermal time sweep mode at 160°C for 60 min. The compounds were cured at the respective optimum cure times.

Table 1: Formulation of compounds in parts per hundred blend

	NBR	NBR/PUU 90/10	NBR/PUU 80/20	NBR/PUU 70/30
NBR	100	90	80	70
Prepolymer: Diamine mixture (1:1)	-	10	20	30
Perkadox BC-40K-pd	3	3	3	3
Rhenogran TAC-50	2	2	2	2

3 Results and Discussion

3.1 Structural characterization by FTIR spectroscopic analysis

The in-situ addition reaction of the prepolymer with diamine is confirmed in the first place by FTIR analysis immediately after reactive blending in internal mixer. The FTIR spectroscopic analysis of blends shows the disappearance of isocyanate group (2258 cm⁻¹) and two -NH₂ (3350 cm⁻¹, 3425 cm⁻¹) stretching bands for the prepolymer and diamine respectively. Concurrently, new stretching bands at 1667 cm⁻¹ and 3357 cm⁻¹ for the urea-carbonyl and N-H group of urea moieties of PUU appears.

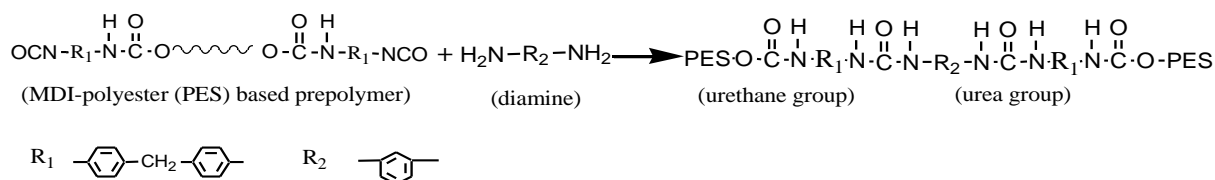


Figure 1. The polyaddition reaction during the in-situ synthesis of PUU in NBR matrix

3.2. Structural characterization by ^1H NMR spectroscopy

The solvent-extracted PUUs from blends were directly characterized by ^1H NMR spectroscopy. Fig. 2 depicts the spectrum of the extract from NBR/PUU 70/30 blend which is exemplarily for all spectra. The spectrum is a superposition of signals from NBR and PUU. Signals of urea protons (6, 7) confirm the in-situ synthesis of PUU. The signal at 6.18 ppm is characteristic for 9'' proton of non-reacted aminophenyl rings. The proton signal of reacted 1,3-phenylene diamine appears at 7.61 (8). The conversion of amino groups was calculated from the signals integrals of protons 9'' and 8. For all PUUs the conversion of amino groups was found to be 89 – 91%. The results of FTIR and ^1H NMR spectroscopy prove the successful formation of the PUU blend component during the reactive blending process.

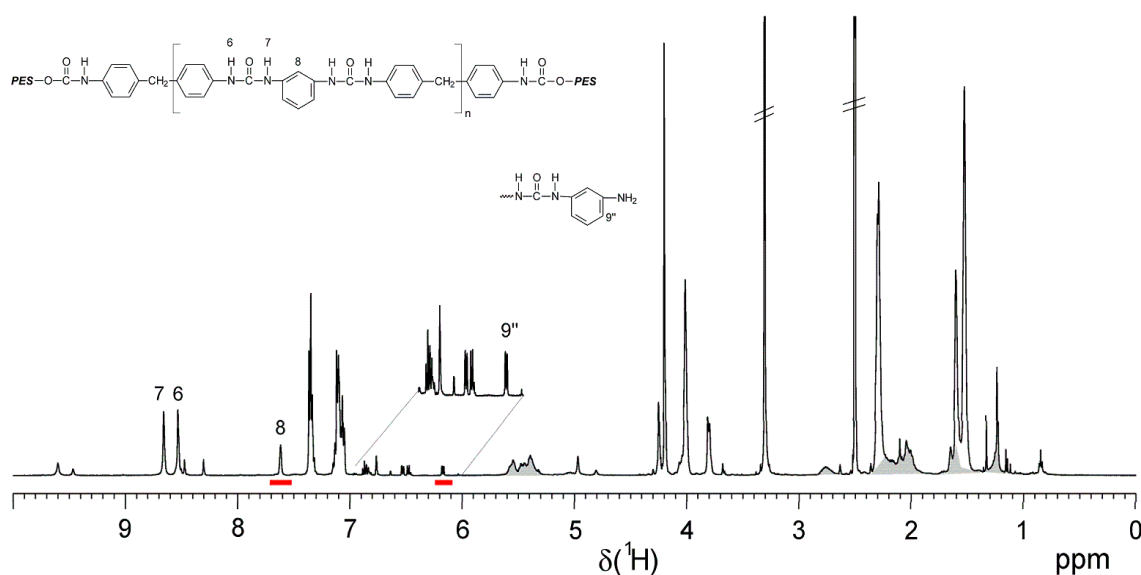


Figure 2: ^1H NMR spectrum of NBR/PUU 70/30 blend with the formula of PUU for signal assignment. Signals of dissolved NBR and additives are greyed out

3.3 Mechanical properties

The stress-strain behaviour of NBR and NBR/PUU blend vulcanizates is shown in Fig. 3. The tensile profile of the blend vulcanizates reflects improvement in modulus and ultimate strength with the addition of PUU in NBR matrix. The elastic modulus and tensile strength are 2.70 MPa, and 2.82 MPa respectively for NBR, the incorporation of PUU enhances tensile characteristics to 6.72MPa and 5.16 MPa for a 70/30 blend vulcanizate

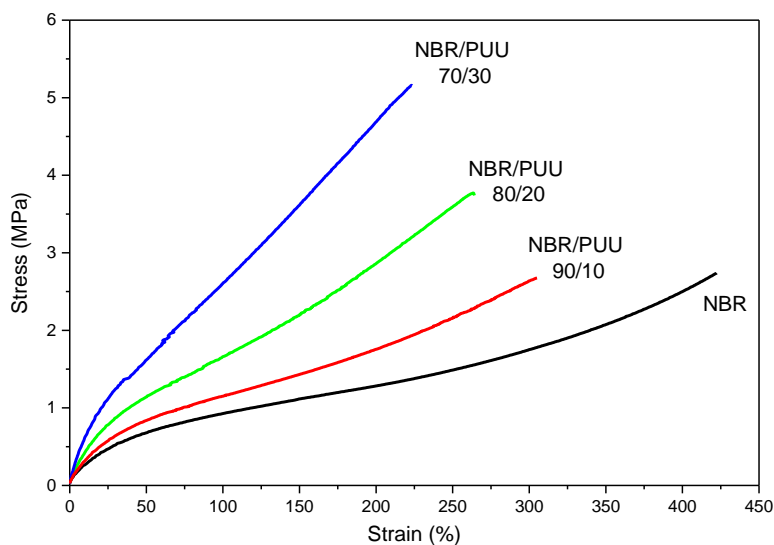


Figure 3: Stress-Strain curves of NBR and NBR/PUU blend vulcanizates

Table 2 reflects an improvement in hardness, tear strength and abrasion resistance of the NBR matrix with the incorporation of PUU.

Table 2: Mechanical properties of NBR vulcanizates with and without PUU

	NBR	NBR/PUU 90/10	NBR/PUU 80/20	NBR/PUU 70/30
Hardness (Shore A)	44	49	55	63
Tear Strength (kN/m)	5.9	7.0	9.3	10.5
Abrasion loss (mm³)	257	176	154	168

3.4 Dynamic mechanical testing

Dynamic mechanical behaviour of NBR and blend vulcanizates is shown in Fig. 4. The peak of loss factor ($\tan \delta$) is taken as a value of glass transition temperature (T_g) and corresponds to -13.1°C for NBR. In the blends, no prominent shift in the glass transition temperature of NBR and no distinct loss peak for the soft-segments of PUU are observed. However a progressive drop in the loss factor and a corresponding rise in storage modulus (E') through the transition region describe a concentration dependant reinforcement of NBR by PUU phase.

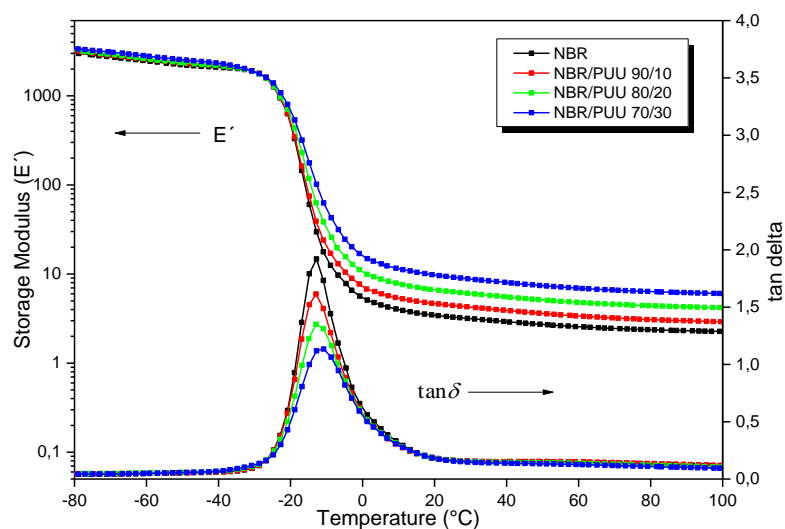


Figure 4: Temperature sweep dynamic-mechanical analysis showing the temperature dependence of storage Modulus (E') and loss factor ($\tan\delta$) for NBR, NBR/PUU blend vulcanizates

3.4 Differential scanning calorimetric analysis

Fig. 5 reflects the DSC plots of NBR and NBR/PUU blend vulcanizates. The glass transition temperatures of NBR and PUU phase are -24.9°C and -39.7°C respectively. Blends show an obvious transition of NBR phase however a very weak transition (marked on Fig. 5) is observed for PUU. NBR/PUU blend vulcanizates don't exhibit melting endotherm at higher temperatures; such a behavior is contrary to a typical thermal phenomenon observed for a virtually crosslinked and phase-separated thermoplastic polyurethane-urea.

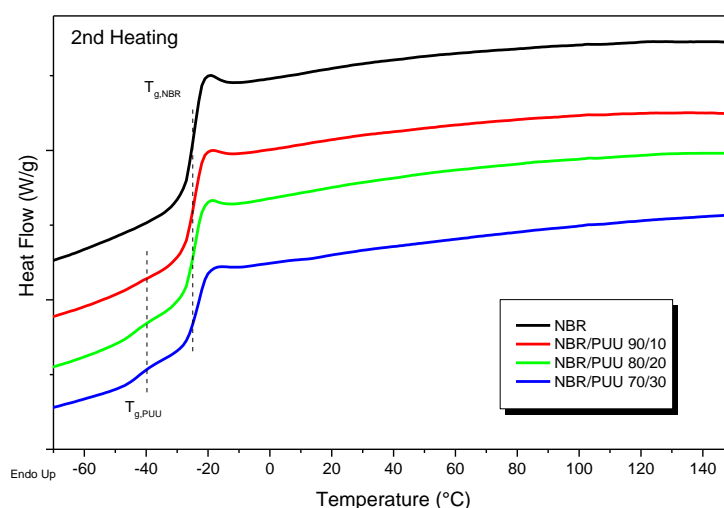


Figure 5: DSC curves of NBR and NBR/PUU blend vulcanizates

3.6 TEM of blend vulcanizates

TEM micrographs of blend vulcanizates having dispersed phase morphology are shown in Fig. 6. TEM images show irregular bright domains of PUU dispersed in the dark continuous NBR phase. The obscure and irregular nature of the interfacial boundary explains the aforementioned improvement in the performance characteristics of the blend vulcanizates.

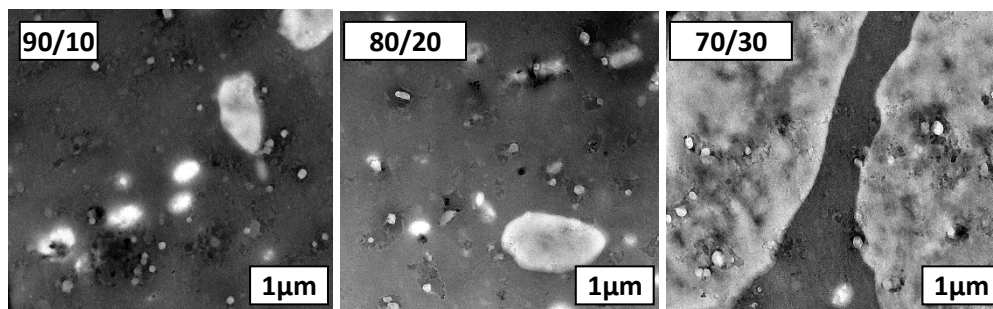


Figure 6: TEM images of blend vulcanizates with different NBR to PUU weight ratio.

4 Conclusions

Blends of NBR and in-situ synthesized PUU were successfully prepared a reactive blending. ^1H NMR spectroscopic analysis of solvent-extracted PUU shows up to 91% conversion of diamine during the reactive-blending process. The incorporation of in-situ synthesized PUU improves tremendously the mechanical and dynamic-mechanical properties of NBR which reflects good mutual compatibility between NBR and PUU phases.

5 Acknowledgement

Fruitful discussions with Dr. Hartmut Komber and Dr. Mikhail Malanin are highly appreciated.

6 References

- [1] Utracki LA. Polymer blends handbook. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; 2002.
- [2] Manson JA, Sperling LH. Polymer blends and composites. New York: Plenum Press; 1976.
- [3] Martuscelli E, Palumbo R, Kryscewski M. Polymer blends: processing, morphology, and properties. New York: Plenum Press; 1980.
- [4] Hofmann W. Rubber technology handbook. New York: Hanser Publishers; 1989.

Controlling the mechanical and thermal behavior by blending olefin random and block copolymers

S. Hölzer^{1,2}, U.S. Schubert¹, R. Weidisch², M. Gutmann³, C. Koplin³ and M. Beiner²

¹ Laboratory of Organic and Macromolecular Chemistry, Jena (Germany),

² Fraunhofer IWM, Halle /Saale (Germany),

³ Fraunhofer IWM, Freiburg i. Breisgau (Germany)

1 Introduction

Polyolefins, like Polyethylene (PE) and Polypropylene (PP), are one of the most important classes of common polymers, due to the adjustability of their mechanical behavior and an excellent low costs-value ratio. One way to influence their mechanical properties is to adjust their crystallization behavior. In the case of PE, this can be effectively tailored by randomly incorporating α -olefins (e.g. hexene or octene) in the main chain. Octene contents of around 10 mol% lead to linear low density PE with crystallinities of 10 to 20 % and an elastomeric property profile. Thereby, the crystals typically arrange as fringed micelles with a hexagonal crystal structure, whereas orthorhombic crystals are generally observed at crystallinities above 40 %.[1] The application of ethylene-co- α -olefins has long been limited to the olefin random copolymers (ORC) until a team from Dow introduced the chain shuttling synthesis approach, where two catalysts with a different monomer selectivity and a chain shuttling agent allow the synthesis of PE-based multiblock copolymers in one-pot.[2] Thereby, blocks with a higher content of the octene show lower crystallinities and are referred as “soft” blocks, whereas low octene contents lead to high crystallinities and blocks that act as hard segments in these olefin block copolymers (OBC).[3]

In this contribution, the effect of blending random and blocky olefin copolymers with similar octene contents is reported. The aim is to study the influence on the thermal behavior as well as the mechanical properties, i.e. tensile tests, dynamic-mechanical analysis and tribological studies. A detailed report on large parts of this contribution can also be found in reference [4].

2 Experimental

Materials and processing. Ethylene-octene copolymers with different molecular architectures were provided together with material data by Dow (Horgen, Switzerland). ORC is a random copolymer, in which the octene units are randomly distributed along the polymer chain. OBC is the corresponding block copolymer with similar overall octene contents of about 12 mol%, similar molecular weights (111 and 124 kg/mol) and PDIs of 2.1. The blends were prepared by melt mixing in a mini compounder (Minilab II/Thermo Scientific) and subsequent compression molding at 190°C. The samples were stored for one week at room temperature before starting the characterizations. The denotation of the compounds indicate the mass percentage of random copolymer (ORC) inside the compound, i.e. R25, R50 and R75 contain 25%,50% and 75% ORC, respectively.

Methods. Calorimetric measurements were carried out on a NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix between -50 and 150 °C with a heating rate of 10 K/min. The melting enthalpy of 190 J/g [5] for perfect PE crystals was used to calculate the crystallinity. The Boardhurst equation for alkanes[6]

$$T_m(n) = 413.3 \text{ K} \frac{1.5 + n}{5.0 + n} \quad (1)$$

was taken to estimate the number of methylene stems n and the PE lamellae thickness, depending on the observed melting point T_m . AFM measurements were performed on a JPK Nanowizard II in tapping mode. A DMA Q800 (TA Instruments) was used for dynamic mechanical analysis between -100 to 50 °C in tension mode at 1 Hz. Tensile tests were carried out on a Zwick/Roell Z10 according to DIN EN ISO 527. Adhesion tests were performed at 25 °C and 45% relative humidity. A glass ball, fixed to the lower side of a sub- μg balance was (i) brought into contact with the sample until a compression force of 9.81 mN was reached, (ii) held for 10 s and (iii) moved back to detach sample and glass ball. The detachment energy was calculated from the detachment force and length. Tribological experiments were carried out on a three-balls-on-plate geometry with glass balls used as tribological partners. The normal load was set to 5 N and the velocity set between 1.4 to 45.2 mm/s. Every velocity was held for 5 cycles. The mean values of the friction coefficient μ were calculated from the data of the last cycle of each velocity.

3 Results & Discussion

Thermal Properties The first heating scans of ORC, OBC and their blends is given on the left side of Figure 1. Two distinct melting regimes were observed. The first melting regime occurs at temperatures between 30 to 80 °C and a second one in a temperature range of about 120 °C. Using equation (1), the mean crystal thickness in each melting regime is found to be 2 to 5 nm in the low temperature melting regime and 10 to 20 nm for the melting peak at 120 °C. A detailed analysis of the melting enthalpy (right side of Figure 1) shows that the fraction of the high temperature peak is linearly increasing with higher fractions of the olefin block copolymer. This is a clear indication that this endothermic peak corresponds to the melting of OBC crystals and the low temperature peak to the melting of ORC crystals. A similar argumentation holds for the low temperature endothermic peak and the melting of ORC crystals. However, the melting enthalpy of ORC chains is obviously decreasing non-linearly in the presence of OBC. This effect can be explained by a constrained crystallization of ORC chains in the already semi-crystalline matrix. Note that co-crystallization effects were not observed in these DSC measurements.

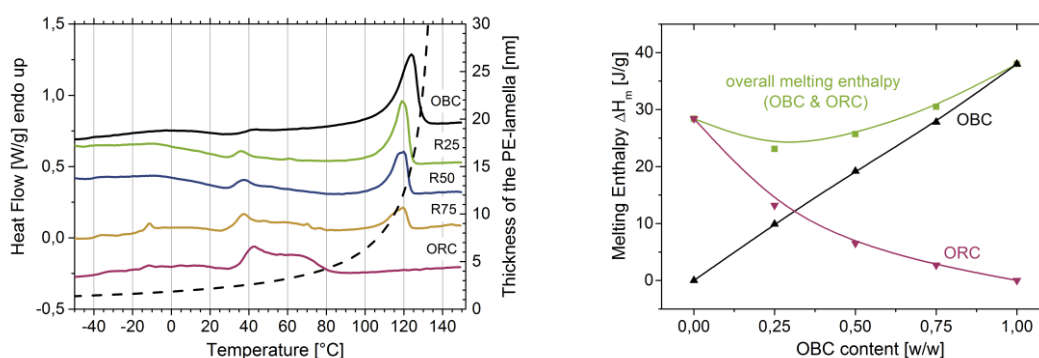


Figure 1: *Left:* DSC curves for OBC, ORC and their blends during the first heating. The dashed line represents the dependence of the thickness of the PE lamellae on the melting temperature, based on equation (1). The curves are shifted for better visibility. *Right:* Calculated melting enthalpies, for the high melting temperature peaks ($\approx 120^\circ\text{C}$, \blacktriangle) and the low melting temperature ($\approx 50^\circ\text{C}$, \blacktriangledown) that are attributed to OBC and ORC chains, respectively.

Mechanical Behavior The temperature dependence of the storage modulus E' and loss modulus E'' are shown in Figure 2. A distinct relaxation can be found between -60°C and -50°C , which is attributed to dynamic glass transition $T_{g,1\text{Hz}}$ of the amorphous phase of the compounds at 1 Hz. For all samples, a single relaxation maximum similar peak widths were found in $E''(T)$. Hence, no evidence for superimposed relaxation peaks were found, which is a clear indication for a miscible amorphous phase between ORC and OBC. Thereby, $T_{g,1\text{Hz}}$ increases with higher ORC contents, being -58°C in the pure block copolymer and -49°C in the pure random copolymer. The differences in the dynamic glass transition temperature can be explained by different amounts of octene in the amorphous phase of each sample, since the octene fraction in the amorphous phase of OBC is higher due to its chain architecture.

Representative stress-strain curves from tensile tests are given on the left side and the extracted mechanical properties are depicted on the right side of Figure 3. All samples show an elastomeric material behavior. At small strains, the stress-strain behavior is only slightly changing. At higher strains, the samples show pronounced differences in their mechanical behavior, e.g. lower 300% secant modulus, higher strain at break or a lower onset of strain hardening with OBC fractions. Note that the overall tensile strength seems to be only slightly affected by the blend composition. The results show that the mechanical behavior can be easily controlled by the blend composition, without changing the overall octene content of the system. This underlines a strong influence of the crystallinity and morphology on the mechanical behavior of polymeric systems. The blocky architecture of OBC results on large, but rare crystals as well as long, flexible chain segments. In contrast, ORC contains smaller but well distributed crystals with smaller, flexible chain segments in between. This leads to higher repulsive forces due to entropy elasticity and higher stresses compared to OBC, which explains the systematic changes in the compounds regarding the 300% secant modulus as well as strain at break.

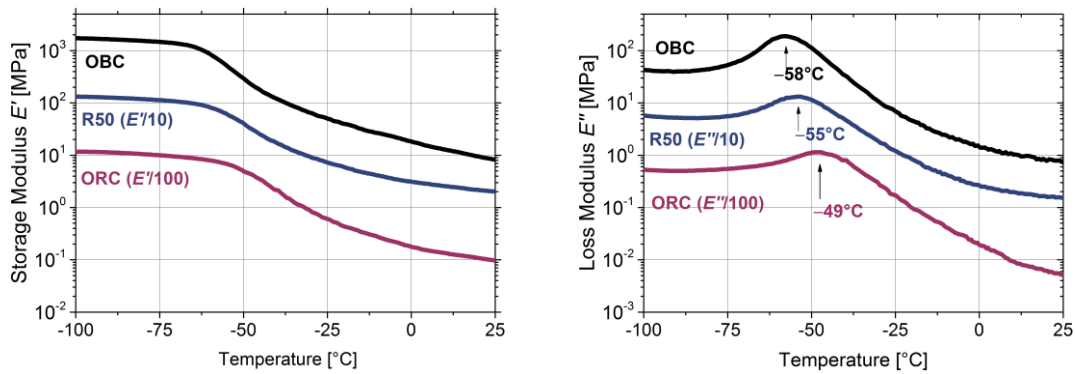


Figure 2: Storage (Left) and loss modulus (right) of OBC, ORC and their 1:1 mixture (R50) at 1 Hz. The curves are shifted for better visibility, as noted in the graphs. A single glass transition temperature was found for each composition, which is increasing with higher fractions of random copolymer. This indicates that the amorphous phase of ORC and OBC is miscible.

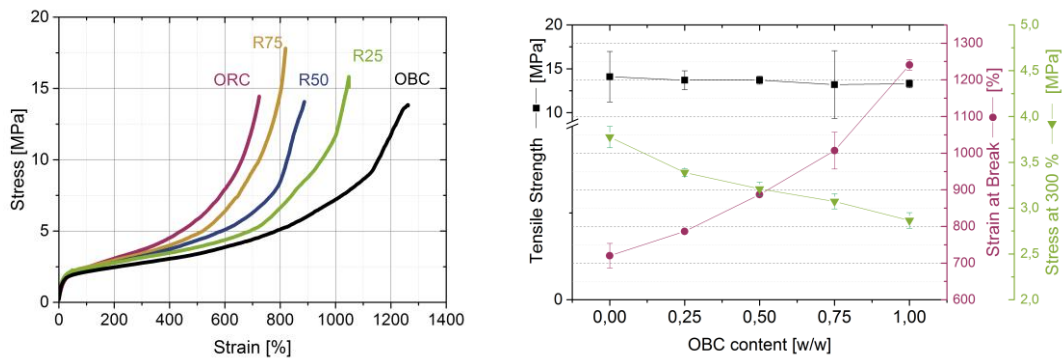


Figure 3: Left: Typical stress-strain curves of the investigated blends. Right: Important mechanical parameters (tensile strength, strain at break and 300% secant modulus).

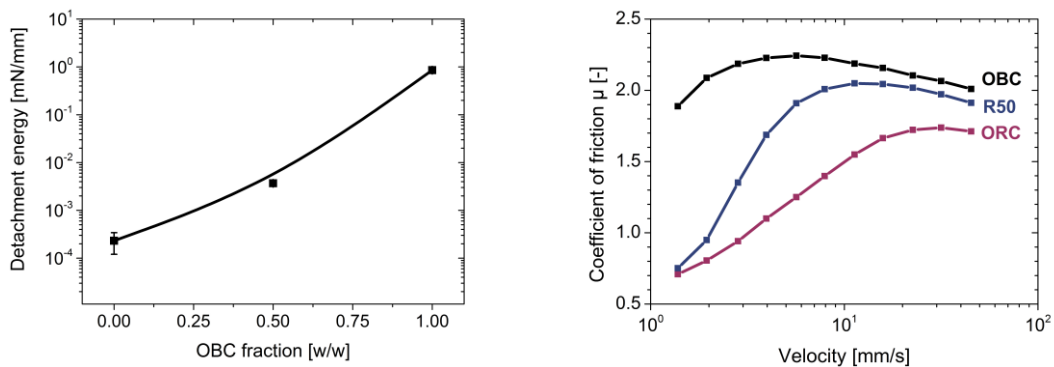


Figure 4: Left: The shown detachment energies for ORC, R50 and OCB increase several orders of magnitude with higher fractions of olefin block copolymer. Right: Velocity dependence of μ for ORC, R50 and OBC.

The results of the tribological tests are given in Figure 4. These are divided into detachment tests (left) and friction studies (right). The detachment test is a direct method to characterize interactions between two surfaces. Therefore, the results are generally closer to conditions in a real friction experiment, compared to indirect experimental methods like contact angle measurements. Following the model of Schallamach, the friction of elastomers sliding on macroscopic smooth surfaces is mainly driven by adhesion.[7] Therefore, the detachment tests give a first impression on the general tribological behavior of the sample. According to Schallamach, higher adhesion energies should lead to higher friction coefficients. From the studied polymer systems, ORC shows the lowest detachment energy; the energies of R50 and OBC are systematically increasing two to three orders of magnitude with higher OBC fractions. These results are in good agreement with the friction studies, where OBC obtains the highest coefficient of friction μ and ORC shows the lowest values of μ in the investigated velocity range. Friction coefficients of R50 are between the values of OBC and ORC. The different tribological behavior might be explained by the different morphologies of OBC and ORC, due to their macromolecular architecture. OBC has higher octene contents in the amorphous phase and thus a higher intrinsic flexibility. In other words, OBC has a softer amorphous phase that might be able to obtain a larger “real” contact area between sample and glass ball, due to viscoelastic adaption. This larger contact area gives an explanation for the higher detachment energy and the higher coefficients of friction, especially at low velocities. Since the amorphous phases of OBC and ORC are miscible, it seems not surprising that the friction curves of R50 lies between ORC and OBC. Another observation in Figure 4 is that the maximum of the friction coefficient is systematically shifting to lower velocities with increasing OBC fractions. As known from investigations from Grosch [8] on different rubber systems, the dynamic-mechanical and the tribological behavior are closely related to each other, i.e. a shift in the glass transition temperature also leads to a shift of the maximum of the friction curve.[8] We assume that a similar trend holds here for the olefin based elastomer system.

Morphology Amorphous and crystalline phases obtain different hardness and can therefore be distinguished in phase contrast imaging using AFM tapping mode. These images are given in Figure 5. In OBC and OBC-rich blends, needle-like structures with a thickness of 14 ± 4 nm can be observed. This is close to the estimated PE-lamellae thickness of the OBC crystals by DSC (Figure 1). In addition, their fraction in the AFM image is systematically increasing with higher amounts of OBC. A detailed study of ORC crystals in these AFM images is hard, since the size of the ORC-crystals is very close to the radius of the AFM tip, so that they cannot be clearly resolved by this technique. An accurate calculation of the widths of the ORC crystals is therefore not possible. However, a network-like morphology can be observed in ORC. In the micrographs of the blends, the features of both single polymers can be observed. This indicates separate crystallization of each component, which is in agreement with the DSC results.

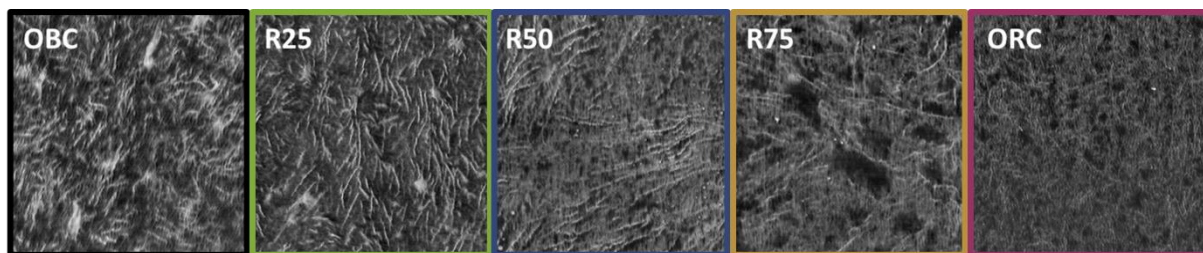


Figure 5: AFM phase images of ORC, OBC and their blends on $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

Summary

Olefine random (ORC) and blocky (OBC) copolymers with similar octene contents were blended and investigated according to their thermal (DSC) morphological (AFM) and mechanical behavior (DMA, tensile tests, tribological measurements). OBC and ORC crystallize independently, although the crystallisation of ORC seems to be hindered by the presence of OBC crystals, as indicated by the chart of the melting enthalpies. A single amorphous phase is found for every blend composition, as indicated by the dynamic glass transition relaxation, observed by DMA. The mechanical behavior can be effectively tailored by the blend composition as shown by tensile tests. With increasing OBC-fractions, strain at break increases and 300% secant modulus slightly decreases. The tensile strength was similar for all investigated compositions. Since ORC and OBC are nearly identical – except for their macromolecular architecture – these blend systems are also suitable as model systems for tribological investigations, as shown by detachment tests and friction studies. Future investigations regarding the frequency-dependent dynamic-mechanical behavior (master curves) at conditions similar to the tribological tests might help to get a better understanding of the underlying mechanisms in this system.

Acknowledgements

The authors kindly thank Dr. Olaf Henschke (The DOW Chemical Company, Horgen, Switzerland) for providing the polymers, support and discussions. We also sincerely thank Qamer Zia and Matthias Menzel for carrying out the DSC and AFM measurements. Financial support within the project “Triboelastomers” by the Fraunhofer Gesellschaft, as well as funding by the Deutsche Forschungsgesellschaft in the framework of projects B9 and A5 and in the SFB TRR 102 is greatly acknowledged.

References

- [1] Bensason, S., Minick, J., Moet, A., Chum, S., Hiltner, A., Baer, E.: Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 34 (1996) 1301-1315
- [2] Arriola, D.J., Carnahan, E.M., Hustad, P.D., Kuhlman, R.L., Wenzel, T.T.: Catalytic production of olefin block copolymers via chain shuttling polymerization. *Science*, 312 (2006) 714-719
- [3] Wang, H.P., Khariwala, D.U., Cheung, W., Chum, S.P., Hiltner, A., Baer, E.: Characterization of some new olefinic block copolymers. *Macromolecules*, 40 (2007) 2852-2862
- [4] Hölzer, S., Menzel, M., Zia, Q., Schubert, U.S., Beiner, M., Weidisch, R.: Blends of ethylene–octene copolymers with different chain architectures – Morphology, thermal and mechanical behavior. *Polymer*, 54 (2013) 5207-5213
- [5] Wang, H.P., Chum, S.P., Hiltner, A., Baer, E.: Comparing Elastomeric Behavior of Block and Random Ethylene-Octene Copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 113 (2009) 3236-3244
- [6] Höhne, G.W.H.: Another approach to the Gibbs-Thomson equation and the melting point of polymers and oligomers. *Polymer*, 43 (2002) 4689-4698
- [7] Schallamach, A.: A theory of dynamic rubber friction. *Wear*, 6 (1968) 375-382
- [8] Grosch, K.A.: The Relation between the Friction and Visco-Elastic Properties of Rubber. *Proceedings of The Royal Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences*, 274 (1963) 21-39

NANO AND MICROMECHANICS OF POLYMERS AND NANOCOMPOSITES RELATING TO NANOSTRUCTURE

F.J. Baltá Calleja

Instituto de Estructura de la Materia, C.S.I.C., Serrano 119, Madrid
28006, Spain.

The main concern of this presentation is to offer an overview of results concerning the nano-structural characterization of polymers and composites by means of microindentation hardness. Indentation with a sharp indenter, involving deformation on a very small scale, is one of the simplest ways to measure the mechanical properties of a material. The basic aspects of the microindentation mechanisms will be first introduced and the correlation between microhardness and yield stress will be highlighted. The relationship between microhardness and nanostructural parameters is discussed and models of plastic deformation to predict the microhardness of lamellar polymer crystals will be reviewed. Several examples illustrating the microhardness enhancement of semicrystalline polymers by means of micro-additives (fullerenes, carbon fibres, graphene, layered silicates) will be highlighted. In particular, the influence of filler structure and particle size on the microhardness of carbon black/polymer composites will be discussed. Earlier studies on the nanostructure and micromechanical properties of polyethylene/fullerene composites will be recalled. Finally, the microhardness-nanostructure correlation in case of poly(butylene terephthalate) nano-composites with single- and multi-walled carbon nanotubes will be emphasized, including the dependence of the creep constant on the carbon nanotube content.

References

- 1) F. Ania, G. Broza, M.F. Mina, K. Schulte, Z. Roslaniec, F.J. Baltá-Calleja
Composite Interfaces **13**, (1), 33–45 (2006)
- 2) F.J. Baltá Calleja, G. Di Marco, A. Flores, M. Pieruccini, Physical Review **B75**
22401 (2007)
- 3) R. Adhikari, C. Damm, G.H. Michler, H. Münstedt, F.J. Baltá-Calleja,
Composite Interfaces **15**, (5), 453–463 (2008)
- 4) A. Flores, F. Ania, F.J. Baltá Calleja, Polymer, **50**, 729-746 (2009)
- 5) R. Adhikari, S.K. Khatri, S. Adhikari, G.H. Michler, F.J. Baltá Calleja
Macromolecular Symposia, **290** 166-174 (2010)
- 6) M.E. Cagiao, F. J. Baltá-Calleja, F. Spieckermann, S. Scholtyssek, M. F. Mina
J. Appl. Polym. Sci., **124**, 3147–3153 (2012)

Vortragsprogramm (Freitag, 27 Juni 2014; HS 9)

- 09.00 Uhr *Baltá-Calleja, T.*
Nano and micromechanics of polymers and nanocomposites relating to nanostructure
- 09.30 Uhr *Klüppel, M.*
Theorie und Praxis der Gummireibung
- 09.50 Uhr *Behnke, R./Kaliske, M.*
Thermomechanical analysis strategies for dynamically loaded elastomeric components
- 10.10 Uhr *Le Hong Hai/Heinrich, G./Radusch, H.-J.*
Selective wetting of CNTs in rubber blends
- 11.00 Uhr *Kučera, J./Monami, A./Langer, B.*
Verhältnis zwischen Morphologie und Bruchverhalten von Polypropylen-Random-Copolymer
- 11.20 Uhr *Boragno, L./Braun, H.*
Polypropylene for pressure pipes – From polymer design to long-term performance
- 11.40 Uhr *Gerets, B.*
Langsames Risswachstum von Polyethylen: Beschleunigte und alternative Prüfmethode
- 12.00 Uhr *Berer, M./Pinter, G.*
Bruchmechanische Optimierung der Lebensdauer von POM-Rollen
- 13.30 Uhr *Adhikari, R.*
Manipulation of mechanical properties in the blends of styrenic block copolymers and epoxy resin
- 13.50 Uhr *Schulenberg, L./Seelig, T.*
Modellierung des Schädigungs- und Versagensverhaltens langfaserverstärkter Thermoplaste
- 14.10 Uhr *Stein, M./Schneider, K.*
Thermographische Charakterisierung des Deformations- und Bruchverhaltens von Polymeren mit hoher Orts- und Zeitauflösung
- 14.30 Uhr *Großmann, L./Nase, M./Rennert, M./Langer, B.*
Untersuchung des Einflusses der Rezeptur und des Alterungsverhaltens auf die Peeleigenschaften von Adhäsiven Peelfoliensystemen

NANO AND MICROMECHANICS OF POLYMERS AND NANOCOMPOSITES RELATING TO NANOSTRUCTURE

F.J. Baltá Calleja

Instituto de Estructura de la Materia, C.S.I.C., Serrano 119, Madrid
28006, Spain.

The main concern of this presentation is to offer an overview of results concerning the nano-structural characterization of polymers and composites by means of microindentation hardness. Indentation with a sharp indenter, involving deformation on a very small scale, is one of the simplest ways to measure the mechanical properties of a material. The basic aspects of the microindentation mechanisms will be first introduced and the correlation between microhardness and yield stress will be highlighted. The relationship between microhardness and nanostructural parameters is discussed and models of plastic deformation to predict the microhardness of lamellar polymer crystals will be reviewed. Several examples illustrating the microhardness enhancement of semicrystalline polymers by means of micro-additives (fullerenes, carbon fibres, graphene, layered silicates) will be highlighted. In particular, the influence of filler structure and particle size on the microhardness of carbon black/polymer composites will be discussed. Earlier studies on the nanostructure and micromechanical properties of polyethylene/fullerene composites will be recalled. Finally, the microhardness-nanostructure correlation in case of poly(butylene terephthalate) nano-composites with single- and multi-walled carbon nanotubes will be emphasized, including the dependence of the creep constant on the carbon nanotube content.

References

- [1] F.Ania, G.Broza, M.F.Mina, K.Schulte, Z.Roslaniec, F.J.Baltá-Calleja
Composite Interfaces **13**, (1), 33–45 (2006)
- [2] F.J. Baltá Calleja, G. Di Marco, A. Flores, M. Pieruccini, Physical Review **B75**
22401 (2007)
- [3] R. Adhikari, C. Damm, G.H. Michler, H. Münstedt, F.J. Baltá-Calleja,
Composite Interfaces **15**, (5), 453–463 (2008)
- [4] A. Flores, F. Ania, F.J. Baltá Calleja, Polymer, **50**, 729-746 (2009)
- [5] R. Adhikari, S.K. Khatri, S. Adhikari, G.H. Michler, F.J. Baltá Calleja
Macromolecular Symposia, **290** 166-174 (2010)
- [6] M.E. Cagiao, F. J. Baltá-Calleja, F. Spieckermann, S. Scholtyssek, M. F. Mina
J. Appl. Polym. Sci., **124**, 3147–3153 (2012)

Theorie und Praxis der Gummireibung

A. Lang¹, M. Klüppel¹;

¹ Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V.,
Hannover (Deutschland)

1. Einleitung

Reibung von Bauteilen jeglicher Art spielt in unserer Zeit eine zentrale Rolle, wenn es um Energieeffizienz und Umweltschonung geht. Gerade die Gummiartikel wie Dichtungen, Förderbänder, Riemen – um nur einige zu nennen – und vor allem Reifen mit der Einführung des EU-Reifenlabels stehen hohen Anforderungen an die Reibeigenschaften gegenüber. Die Reifen sollen möglichst leise zu Werke gehen, dabei energiesparend sein und zudem einen hohen Nassgriff aufweisen. Um die Einflussfaktoren auf die vorgegebenen Kriterien hin zu bestimmen und anschließend besser verstehen zu können, müssen die Kontakteigenschaften zwischen dem Gummibauteil – in diesem Fall handelt es sich um eine Reifenlauffläche – und dem Reibpartner (Granit, Asphalt) näher untersucht werden. Da auch die Kontaktbedingungen durch viele Faktoren (Oberflächenenergien der Reibpartner, Temperatur, Last, vorliegende Relativgeschwindigkeit, Lubrikation, etc.) beeinflusst werden, wird in diesem Beitrag die Lastabhängigkeit des Reibkoeffizienten, der eine Relation zwischen der benötigten Reibkraft und der aufliegenden Last beschreibt, in Abhängigkeit von Temperatur und Geschwindigkeit gemessen. Zusätzlich wird das erweiterte theoretische Modell von Klüppel und Heinrich zur Beschreibung der einzelnen Reibbeiträge in die Auswertung miteinbezogen [1-6]. Dadurch soll auch überprüft werden, wie gut das Modell die Druckabhängigkeit beschreibt und Anhang der so gewonnenen Informationen soll geklärt werden, ob eine richtige Annahme der Kontaktbedingungen vorliegt.

2. Theorie der Reibung

In diesem Abschnitt werden die mathematischen Beschreibungen für die Oberflächenparameter und Reibtheorie kurz erläutert.

2.1. Beschreibung der Oberflächenrauheit

Die Beschreibung der Oberflächenrauheit ist für die Berechnung der Kontaktbedingungen essentiell. Die Annahmen für die Berechnung der Oberflächenparameter müssen deshalb sorgfältig getroffen werden und möglichst realitätsnah sein. Im Allgemeinen ist bekannt, dass Oberflächen wie z.B. Asphalt oder aufgeraute Granitoberflächen selbst affine Strukturen aufweisen, d.h. bei einer Vergrößerung α in lateraler Richtung (x-y-Ebene) resultiert eine Ver-

größerung α^H in die vertikale (z-) Richtung. Der Hurst-Exponent H ist dabei mit der fraktalen Dimension D_f über die Gleichung $D_f = \delta - H$ verknüpft, wobei δ die Dimension des betrachteten Einbettungsraumes ist. Diese Selbstähnlichkeit ist gültig unterhalb zweier charakteristischer Längenskalen in lateraler ($\xi_{||}$) und vertikaler (ξ_{\perp}) Richtung. Diese können aus der Bestimmung der Höhendifferenzkorrelation (HDK) für das jeweilige Substrat ermittelt werden. Folgender Ausdruck berechnet die HDK:

$$C_z(\lambda) = \langle (z(x+\lambda) - z(x))^2 \rangle \quad (1)$$

Die Gleichung beschreibt die mittleren quadratischen Höhenunterschiede $\langle (\Delta z)^2 \rangle = \langle (z(x+\lambda) - z(x))^2 \rangle$ für alle Punkte der Substratoberfläche in Abhängigkeit des lateralen Abstandes λ zueinander. Ein Beispiel für eine Auswertung der Höhendifferenzkorrelation einer rauen Oberfläche ist in **Abbildung 1** dargestellt.

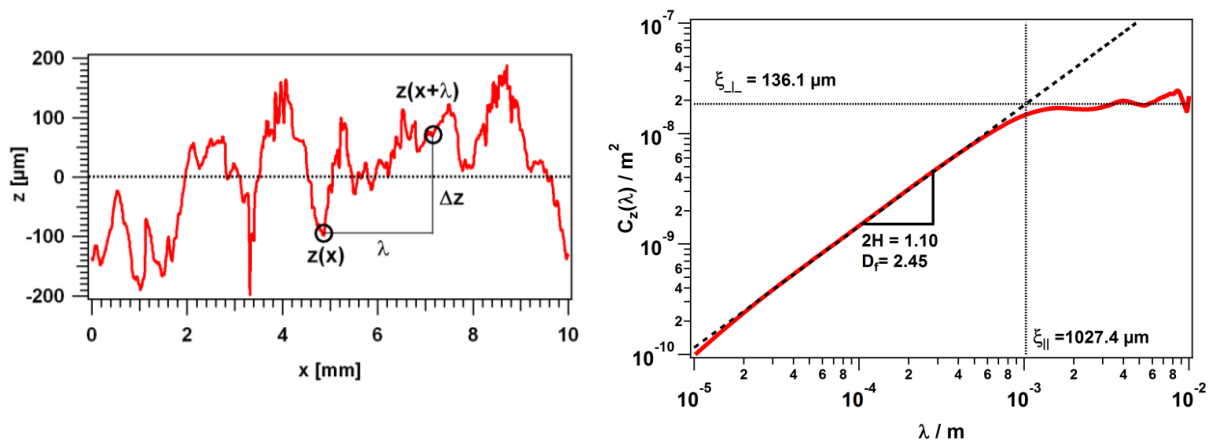


Abbildung 1: Oberflächenprofil (links) und die resultierende Höhendifferenzkorrelation (rechts) einer Granitoberfläche mit den Deskriptoren $\xi_{||}$, ξ_{\perp} und D_f

Unterhalb der beiden Korrelationslängen $\xi_{||}$ und ξ_{\perp} zeigt die HDK die Steigung $2H$ (Hurst-Exponent). In diesem Bereich kann der Zusammenhang zwischen $C_z(\lambda)$ und den so genannten Deskriptoren ($\xi_{||}$, ξ_{\perp} und D_f) auf folgende Weise hergestellt werden:

$$C_z(\lambda) = \xi_{\perp}^2 \cdot \left(\frac{\lambda}{\xi_{||}} \right)^{2H}, \quad \text{für } \lambda < \xi_{||} \quad (2)$$

Damit erhält man zur Beschreibung der Oberflächenrauheit nur drei Parameter. Wir erinnern uns, dass dieses nur gilt, wenn wir eine selbst affine Oberflächenstruktur vorliegen haben. Dabei ist es egal, wie viele Bereiche durch lineare Zusammenhänge zwischen der lateralen und vertikalen Richtung beschrieben werden sollen. Der Ausdruck kann multifraktal erweitert werden [6]. In dieser Arbeit wird eine bi-fraktale Auswertung der Oberflächen herangezogen.

2.2. Modell der Hysteresereibung

Betrachtet man nun einen Reibvorgang, bei dem die Reibpartner – Gummi auf Substrat – eine Relativbewegung zueinander ausführen, so stellt man fest, dass mehrere Prozesse in solch einen Vorgang involviert sind. Man hat Beiträge aus den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Reibpartnern (Adhäsion), aus der Deformation des Gummis (Hysterese) und abrasive sowie hydrodynamische Beiträge. Die beiden Letztgenannten seien im Folgenden vernachlässigt. Die einzelnen Beiträge lassen sich als eine Summe schreiben und folgendermaßen reduziert darstellen:

$$\mu = \mu_{Adh.} + \mu_{Hys.} \quad (3)$$

μ sei ein Reibkoeffizient, der ein Maß für die Reibkraft (F_R) im Verhältnis zur Anpresskraft (F_N) darstellt. $\mu_{Adh.}$ und $\mu_{Hys.}$ sind die Einzelbeiträge kommend aus der Adhäsionsreibung und der Hysteresereibung. Betrachtet wird hierbei nur die Gleitreibung, bei der gegenüber der Haftreibung die beiden Reibpartner sich gleichmäßig relativ zu einander bewegen.

Die Hysteresereibung tritt auf, wenn die Oberflächenrauheit des Substrats das Gummi lokal deformiert. Dies führt zu inneren Energieverlusten im Gummi in Form von Wärme. Gemäß dem Modell von Klüppel & Heinrich [1] hängt die Hysteresereibkraft von der Geschwindigkeit v ab

$$\mu_{Hys.}(v) \equiv \frac{F_{Hys.}}{F_N} = \frac{\langle \delta \rangle}{2 \sigma_0 v} \cdot \left(\int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} \omega \cdot E''(\omega) \cdot S(\omega) d\omega \right) \quad (4)$$

und berücksichtigt die spektrale Leistungsdichte $S(\omega)$ – kommend aus dem Rauheitsspektrum der Oberfläche – und den Verlustmodul E'' (viskoelastischen Eigenschaften des Gummis). $\langle \delta \rangle = b \langle z_p \rangle$ ist dabei die mittlere angeregte Schichtdicke des Gummivolumens, die abhängig von der mittleren Anregungstiefe durch die Asperitäten des Substrats $\langle z_p \rangle$ skaliert mit dem Faktor b ist. σ_0 ist die aufliegende Last.

Für die Beschreibung der Kontaktbedingungen und der Berechnung der mittleren Eindringtiefe $\langle z_p \rangle$ wird das Modell von Greenwood & Williamson erweitert [7]. Dieses basiert im Wesentlichen auf der Kontakttheorie von Hertz [8]. Als ein Ergebnis liefert die Berechnung die reale Kontaktfläche, die sich zwischen den beiden Reibpartnern bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten einstellt. Die reale Kontaktfläche A_c sieht im Verhältnis zur nominellen Oberfläche des Kontaktes A_0 folgendermaßen aus:

$$\frac{A_c}{A_0} \approx \left(\frac{(2D-4)^2 \xi_{\parallel} \cdot F_0^2(t) \cdot F_{3/2}(t_s) \cdot |E^*(2\pi\nu/\xi_{\parallel})|}{808\pi \cdot s^{3/2} \cdot \xi_{\perp} \cdot |E^*(2\pi\nu/\lambda_{\min})|} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

Zu erkennen ist die Abhängigkeit der realen Kontaktfläche von den Deskriptoren und auch von den erwähnten Greenwood - Williamson Funktionen.

$$F_n(t) = \int_t^{\infty} (x-t)^n \cdot \phi(x) dx \quad (6)$$

$t (=d/\sigma_H)$ und $t_s (=d/\sigma_{SH})$ sind normierte Abstände zwischen der mittleren Höhe der Oberflächenrauheit und der Unterkante des Gummis mit σ_H als Standardabweichung der Höhenverteilung und σ_{SH} der Standardabweichung einer mit einem s Parameter affin-transformierten Summit-Höhenverteilung. Die Berücksichtigung der Summit-Höhenverteilung ist essentiell für die Kontakttheorie und approximiert die makroskopischen Asperitäten als Kugeln im Rahmen einer Hertzschen Kontakttheorie [7,8]. Detaillierte Beschreibung des Modells ist in der angegebenen Literatur zu finden [1-6].

2.3. Modellierung der Adhäsionsreibung

Während die Hysteresereibung vor allem auf nassen Oberflächen dominiert, werden adhäsive Beiträge hauptsächlich auf trockenen Unterlagen aktiv. Diese Reibkräfte F_{Adh} werden durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Reibpartnern hervorgerufen und sind auch geschwindigkeitsabhängig.

$$\mu_{Adh} = \frac{F_{Adh}}{F_N} = \frac{\tau_s \cdot A_c}{\sigma_0 \cdot A_0} \quad (7)$$

Der Reibkoeffizient hängt von dem Verhältnis zwischen der realen Kontaktfläche A_c und der nominellen Fläche A_0 ab sowie von der Normallast σ_0 und der Scherspannung τ_s im Kontaktbereich. Die Scherspannung wird durch folgenden Ausdruck beschrieben:

$$\tau_s = \tau_{s,0} \cdot \left(1 + \frac{E_{\infty}/E_0}{(1 + (v_c/v))^n} \right) \quad (8)$$

Die statische Scherspannung $\tau_{s,0}$ und die kritische Geschwindigkeit v_c , bei der die Scherspannung τ_s ihr Maximum erreicht, sind freie Anpassungsparameter. E_{∞}/E_0 und n sind Materialparameter, die aus dem viskoelastischen Spektrum des Gummimaterials extrahiert werden können.

3. Experimentelle Durchführung

In diesem Abschnitt wird das experimentelle Vorgehen näher erläutert. Zunächst werden die verwendete Oberfläche genauer charakterisiert und die wesentlichen Oberflächenparameter aufgeführt und anschließend die Proben und die Testeinstellungen beschrieben.

3.1. Oberfläche

Für die Reibversuche wurde eine möglichst raue, aber dennoch thermisch und mechanisch stabile Oberfläche eingesetzt. Die Granitoberfläche wurde mittels eines Weisslichtinterferometers auf ihre Rauheit hin untersucht und die Deskriptoren bestimmt, die für die Simulation der Kontaktbedingung nötig sind. Die Auswertung wurde bi-fraktal ausgeführt, um eine bessere Genauigkeit der HDK-Darstellung zu gewährleisten. Diese sind in **Tabelle 1** aufgelistet.

Tabelle 1: Fraktalen Parameter der untersuchten Granitoberfläche. λ_c ist die laterale Längenskala, bei der die beiden Skalierungsbereiche sich schneiden.

$D_{f,1}$ [-]	$D_{f,2}$ [-]	ξ_L [mm]	λ_c [mm]	$\xi_{//}$ [mm]
2,4	2,7	0,31	1,65	3,5

Die **Abbildung 2** zeigt die berechnete HDK und die Anpassungen durch die Deskriptoren. Für kleinere Längenskalen $\lambda < \lambda_c$ hat man eine typische fraktale Dimension von 2,4, wohingegen für größere Abstände eine größere fraktale Dimension gefunden wird, bis die HDK-Kurve in ein Plateau übergeht. D.h. ab einer Längenskala $\xi_{//}$ ist im Mittel keine Korrelation zwischen dem lateralen Abstand λ und der Höhendifferenz zu finden – die Kurve bleibt auf einem konstanten Wert ξ_L .

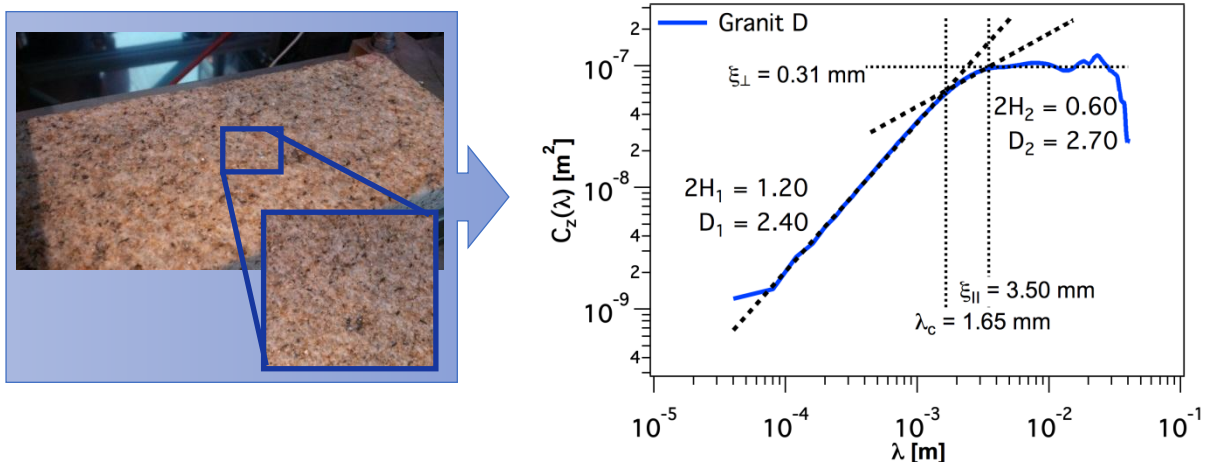


Abbildung 2: Höhendifferenzkorrelation (rechts) der verwendeten rauhen Granitoberfläche (links) zur Beschreibung der Oberflächenrauheit durch die Deskriptoren.

3.2. Proben und Testparameter

Die für die Reibuntersuchungen verwendeten Proben wurden aus der Lauffläche eines Reifens herauspräpariert. Die Untersuchungen wurden damit mit realer Laufflächenmischung durchgeführt. Die Probengeometrie betrug 20mm x 20mm x 8,5mm, wobei die Dicke des Laufflächengummis ca. 4mm ergab. Für die Simulationen ist es notwendig, die so genannten viskoelastischen Masterkurven zu kennen, die die Frequenzabhängigkeit des komplexen Schubmoduls für das vorliegende Kautschukmaterial beschreibt. Diese wurden mittels einer dynamisch-mechanischen Analyse bestimmt und die dazu gehörigen horizontalen Verschiebungsfaktoren ermittelt. Die Referenztemperatur wurde auf 70°C gesetzt (s. **Abbildung 3**).

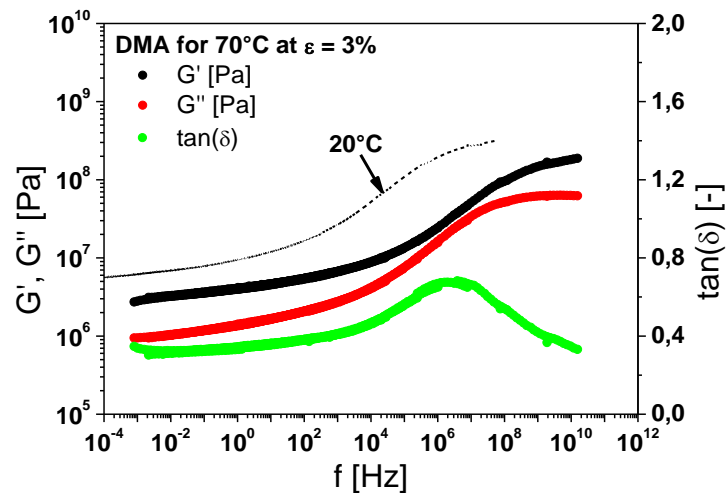


Abbildung 3: Gezeigt ist die viskoelastische Masterkurve des komplexen Schermoduls G^* für die Referenztemperatur von 20°C und 70°C der vorliegenden Proben bei 3% Scheramplitude.

Die Verschiebungsfaktoren sind zudem erforderlich, um Reibmasterkurven bei 70°C zu erstellen. Dazu wurden Reibmessungen bei trockenen Bedingungen und unterschiedlichen Temperaturen zwischen 2°C und 100°C durchgeführt. Die Geschwindigkeit wurde zwischen 0,1 mm/s und 300 mm/s variiert und die Last typisch für PKW- und LKW-Reifen zwischen 1 bar und 7 bar eingestellt. Für die Ermittlung des Reibkoeffizienten wurde eine konstante Anpresskraft entsprechend der nötigen Last eingestellt und die resultierende Reibkraft parallel zur Bewegungsrichtung bei konstanter Geschwindigkeit und isothermen Bedingungen über die Versuchszeit detektiert. Um eine möglichst gute Aussagekraft über die so ermittelten Werte zu erhalten, wurde die Probe vor jeder Messserie vorkonditioniert. Die Probe wurde eingerieben, bis die Gleitreibungskraft einen konstanten Wert einnahm. In der Regel benötigt man dazu ca. 2 m Fahrweg. Die Reibkraft bei einer definierten Geschwindigkeit wurde über mehrere Versuche hinweg gemittelt.

4. Experimentelle Ergebnisse und Simulationen

Mit diesem Experiment soll in erster Linie überprüft werden, wie gut die beschriebene Theorie die Druckabhängigkeit und indirekt die Kontaktbedingungen von solchen Reibprozessen erfassen und beschreiben kann. Die experimentellen Ergebnisse – gezeigt in **Abbildung 4** – geben uns die Information, wie sich der Reibkoeffizient zwischen den Reibmaterialien in Abhängigkeit von Geschwindigkeit und Druck bei verschiedenen Temperaturen einstellt.

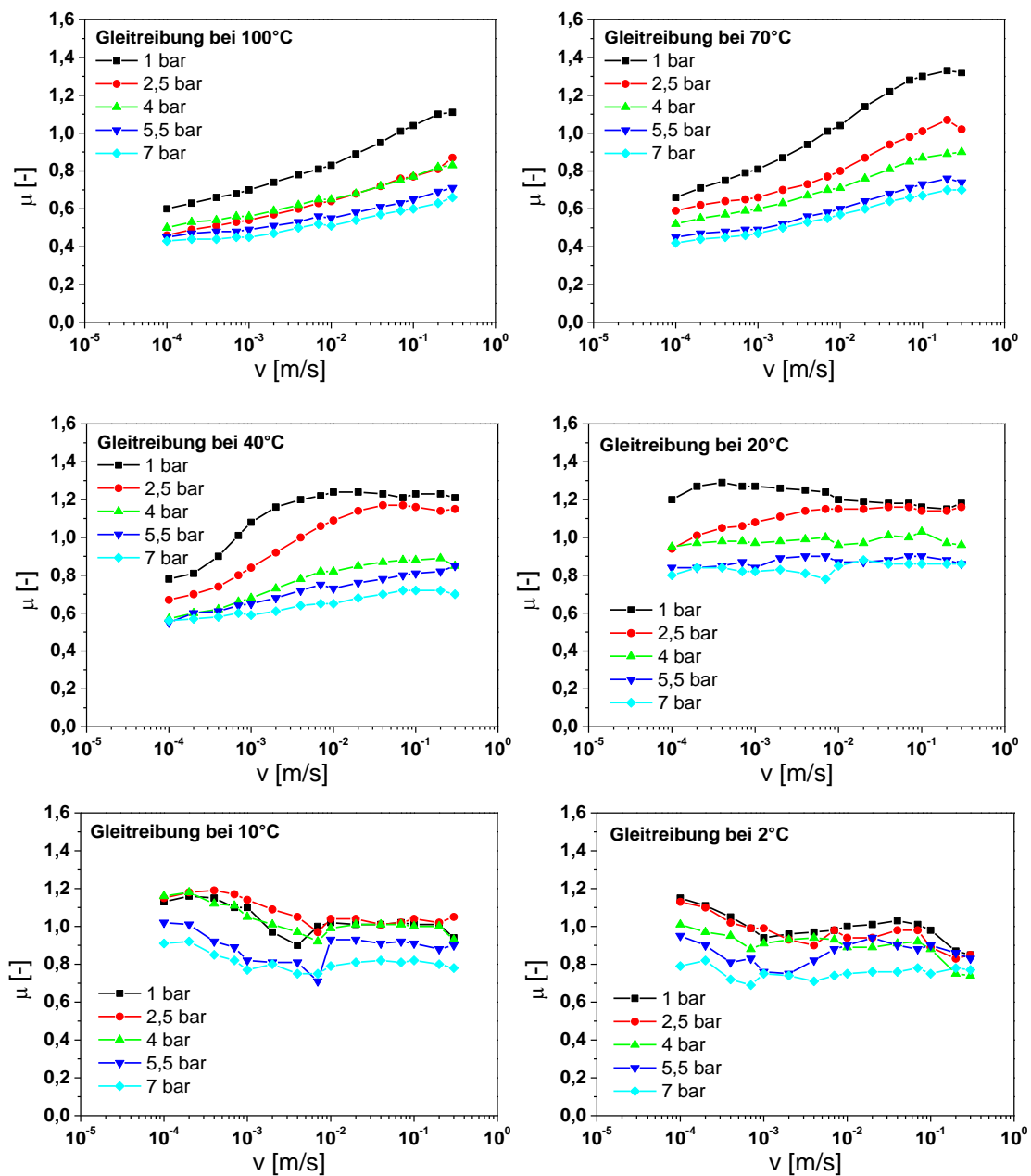


Abbildung 4: Messungen des Reibkoeffizienten auf stark aufgerautem Granit in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und Druck bei verschiedenen Temperaturen.

Das Reibverhalten wird größtenteils durch die Materialeigenschaften des Gummis beeinflusst. Man erkennt den typischen Kurvenverlauf, der die Geschwindigkeitsabhängigkeit - äquivalente Beziehung zu Frequenz – darstellt. Bei den Temperaturen 100°C, 70°C, 40°C und ange-deutet auch bei 20°C nimmt die effektive Oberflächenenergie mit zunehmender Geschwin-digkeit zu, wodurch die Reibkraft ebenso zunimmt. Das Maximum wird je nach Temperatur bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten eingenommen. Danach dominiert die Abnahme der realen Kontaktfläche – T = 20°C, 10°C und 2°C – und der Reibkoeffizient nimmt mit der Ge-schwindigkeit ab.

Die experimentellen Daten zeigen ebenso deutlich das druckabhängige Verhalten des Reibko-effizienten. Mit zunehmender Last auf die Gummiprobe steigt zwar die Reibkraft an, dennoch sinkt der Reibkoeffizient teilweise enorm. Betrachtet man das Maximum nimmt der Reibwert von 1,4 bei 1bar auf 0,7 bei 7 bar Last ab. Dieses zeigt das höchst nichtlineare Verhalten von Elastomeren bei verschiedenen Lasten während eines Reibvorgangs. Zudem ist zu beobach-ten, dass der Unterschied zwischen 5,5 bar und 7 bar kleiner ausfällt, d.h. es sieht danach aus, dass eine Sättigung bei etwas höheren Lasten erreicht wird. In **Abbildung 5** sind Reibmasterkurven auf zwei unterschiedlichen Granitoberflächen gezeigt. Dadurch lässt sich der experi-mentell zugängliche Geschwindigkeitsbereich (0,1 mm/s ... 300 mm/s) zu höheren und nied-rigeren Geschwindigkeiten erweitern, wobei die thermischen Effekte, die typisch bei höheren Geschwindigkeiten auftraten, nicht berücksichtigt werden (reine isotherme Messergebnisse).

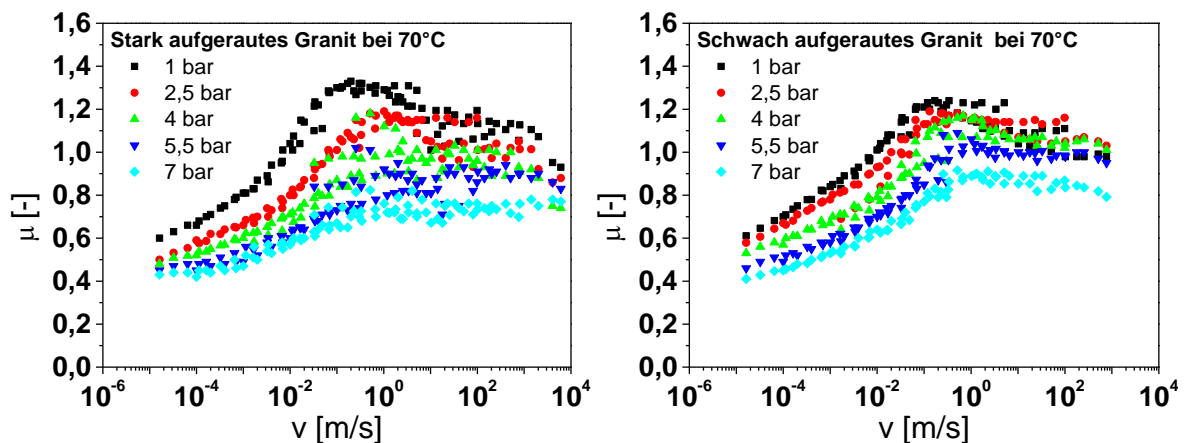


Abbildung 5: Reibmasterkurven für eine Referenztemperatur von 70°C bei unterschiedlicher Belastung auf zwei unterschiedlich rauen Granitoberflächen. Mit der Last nimmt zwar die Reibkraft zu, der Reibkoeffizient sinkt aber.

Für die Reibmasterkurven wurden jeweils Simulationen mit der Theorie von Klüppel & Heinrich angefertigt und an das Experiment angepasst. Die Fit-Parameter – aufgelistet in – wurden

für jeden Druck ermittelt. Die Simulationen wurden anschließend mit einem festen Parametersatz (Medianwerte) erstellt. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 6** dargestellt.

Tabelle 2: Anpassungsparameter der Simulation für unterschiedliche Drücke.

Last [bar]	b [-]	v_c [mm/s]	$\tau_{s,0}$ [kPa]
1	6,57	21,1	48,8
2,5	6,77	63,2	59,9
4	7,09	48,7	64,1
5,5	7,99	38,7	54,9
7	6,9	14,5	54,9

Die Fitparameter zeigen eine nur schwache bis keine Lastabhängigkeit. Dies lässt den Schluss zu, dass die Druckabhängigkeit vom Modell mitberücksichtigt wird. Auch die Simulationen mit einem Parametersatz zeigt die guten Übereinstimmungen zwischen dem Experiment und den Simulationen. Um die Kontaktbedingungen festzulegen, wird auch die reale Kontaktfläche zwischen dem Granit und der Gummiprobe berechnet. Diese ist ebenfalls in **Abbildung 6** gezeigt. Es ist festzustellen, dass der reale Kontakt nur ein Hundertstel bis ein Zehntel der nominellen Fläche A_0 entspricht. Weiterhin werden durch die Simulation eine Abnahme mit der Geschwindigkeitszunahme und eine Zunahme der realen Kontaktfläche mit der Last vorhergesagt. Auch das nichtlineare Verhalten der Gummiprobe bei zunehmender Last ist in der Simulation gut wiedergegeben.

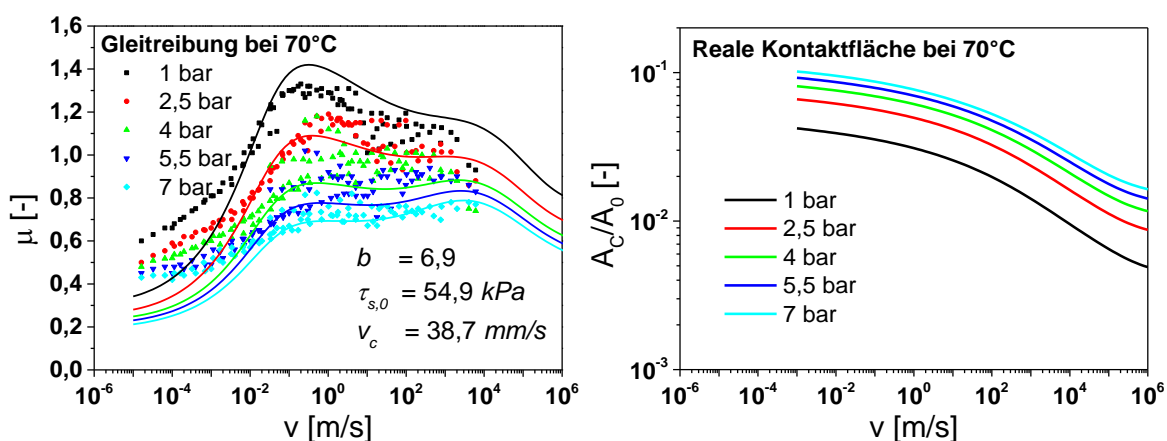


Abbildung 6: Simulationen auf stark aufgerautem Granit bei konstant gehaltenen Parametern und Vergleich mit dem Experiment (links). Die Druckabhängigkeit wird gut durch die Theorie wiedergegeben. Rechts ist die Simulation der realen Kontaktfläche dargestellt, die eine Abnahme der Kontaktfläche mit der Geschwindigkeit und eine Zunahme mit der Last vorhergesagt.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die theoretische Beschreibung des Reibvorgangs im Experiment durch die Theorie von Klüppel & Heinrich hinreichend gut ist, so dass eine Vorhersage für die verschiedenen Drücke gemacht werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] Klüppel, M., Heinrich, G.: Rubber friction on self-affine road tracks. *Rubber Chem. Technol.* 73, (2000) 578
- [2] Heinrich, G., Klüppel, M., Vilgis, T. A.: *Comp. Theor. Polym. Sci.* 10 (2000) 53
- [3] Klüppel, M., Müller, A., Le Gal, A., Heinrich, G.: Dynamic Contact of Tires with Road Tracks. Rubber Division, ACS Paper No. 49 (2003)
- [4] Le Gal, A., Yang, X., Klüppel, M.: *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 014704
- [5] Heinrich, G., Klüppel, M.: *Wear* 265 (2008) 1052
- [6] Le Gal, Klüppel, M.: *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008) 015007
- [7] Greenwood, J. A., Williamson, J. B. P.: Contact of nominally flat surfaces. *Proc. R. Soc. London A*295 (1966) 300
- [8] Hertz, H.: *Miscellaneous Papers*, Macmillan, London (1896) 146

Thermo-mechanical analysis strategies for dynamically loaded elastomeric components

R. Behnke¹, M. Kaliske¹;

¹ Institut für Statik und Dynamik der Tragwerke, Fakultät Bauingenieurwesen,
Technische Universität Dresden, 01062 Dresden (Deutschland)

1 Introduction and overview

Due to their distinct properties, which are large deformations upon rupture, damping of mechanical excitations and outstanding frictional behavior on various surface types, elastomers are widely employed in industry. Products which are completely or partially made out of elastomers are for example engine bearings, seals, conveyors, V-belts and pneumatic tires, see Fig. 1. As already mentioned, their distinct properties are normally used to transmit or handle time-dependent (dynamical) loadings. Especially for short-time loadings (shock and impact loading), an energy absorption of the mechanical overload is desired. Due to the dissipative nature of the elastomeric material, one part of the mechanical energy is transformed into thermal energy which leads to an increase of the temperature field in the considered body. For cyclic loading conditions, the permanent loss of mechanical input energy yields a steadily increasing core temperature of the elastomeric component. The heat build-up in the component can A) affect the mechanical response by changing the material properties at higher temperature (temperature dependency), B) lead to chemical reactions or other irreversible material alteration which is undesired and C) even trigger complete failure of the component by accumulated thermal damage.

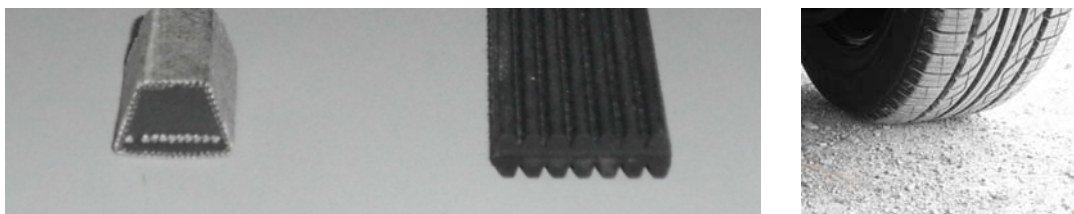


Fig. 1: Dynamically loaded elastomeric components: V-belt, fan belt, tire

In consequence, the coupled study of the mechanical field (displacements) and the thermal field (temperatures) of the component and their interaction is promising on the one hand. On the other hand, the thermo-mechanically coupled numerical analysis of dynamically loaded elastomeric components requires appropriate solution strategies and is theoretically as well as computationally challenging. First, beside the mechanical balance of momentum, the energy balance and its evolution has to be captured by the model. In addition, not only mechanical, but also thermal boundary conditions have to be qualitatively set up and finally quantified. Second, adequate solution schemes are required to solve the thermo-mechanical problem.

In this contribution, different finite element solution schemes for the evolution of the displacement and temperature field are discussed. In Section 2, a simultaneous solution scheme is presented for cyclically loaded rubber samples. Within the simultaneous solution scheme both, the displacement and the temperature field are updated at the same time and with the same linear time discretization. As a consequence, thermo-mechanical interactions are considered at any point in time. As simplest example, a rubber cube is subjected to cyclic loading and its temperature evolution is numerically studied using different time discretizations (time steps). In Section 3, another solution approach is addressed. For the modeling of steady state dynamical systems, a sequentially coupled solution scheme is adapted. In this case, the displacement and the temperature field are decoupled first. Two different linear time discretizations are introduced. The coupling of both fields is finally accomplished by common solution crosspoints in time where the displacement field is updated by the thermal field and vice versa. As an illustrative example, the numerical and experimental analyses of a steady state rolling tire are shown.

2 Simultaneous solution scheme – Unique time scale

In this section, the simultaneous solution of a thermo-mechanical problem with a unique time scale or time discretization for the update of the displacement and temperature field is addressed. After linearization of the weak form of the balance of linear momentum (first equation line) and the weak form of the balance of energy (second equation line) using finite element discretized volumes, the fully coupled equation system

$$\begin{bmatrix} \mathbf{K}_{uu} & \mathbf{K}_{u\theta} \\ \mathbf{K}_{\theta u} & \mathbf{K}_{\theta\theta} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \mathbf{u} \\ \Delta \Theta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Delta \mathbf{f} \\ \Delta \mathbf{q} \end{bmatrix} \quad (1)$$

is obtained with tangent terms \mathbf{K}_{ij} representing dynamic (time-dependent) nodal stiffness matrices and the right hand side with entries $\Delta \mathbf{f}$ (residual nodal force vector) and $\Delta \mathbf{q}$ (residual nodal heat flux vector). At a given time t , the update of the solution quantities in form of $\Delta \mathbf{u}$ (increment in nodal displacement vector) and $\Delta \mathbf{q}$ (increment in nodal heat flux vector) has to be computed by solving Eq. (1) with respect to $\Delta \mathbf{u}$ and $\Delta \mathbf{q}$. Note that due to the off-diagonal terms, the tangent matrix is unsymmetrical. In addition, to each finite element node with the nodal displacement vector \mathbf{u} , a fourth degree of freedom Θ (nodal temperature) has to be associated as illustrated in Fig. 2.

In the following, a numerical study on an elastomeric, viscoelastic cube with a side length of $l = 10$ mm is considered (see Fig. 2). Inertia effects are included in the modeling. The temperature change $\Delta \Theta$ of the cube due to a cyclic loading (frequency $f = 1$ Hz) is computed. The excitation consists of a sinusoidal displacement-driven uniaxial loading (tension-compression) with strain amplitudes of ± 25 %. The thermal boundary conditions are set in such a way that no heat exchange takes place and all the dissipated energy contributes to the uniform temperature rise of the elastomeric cube. The focus is on the time discretization which is the same for the displacement and temperature field. The undeformed and the deformed configuration of the cube at maximum tensile stretch are depicted in Fig. 2. In the numerical simulation, the elastomeric material is represented by the thermo-mechanical material model given in [2].

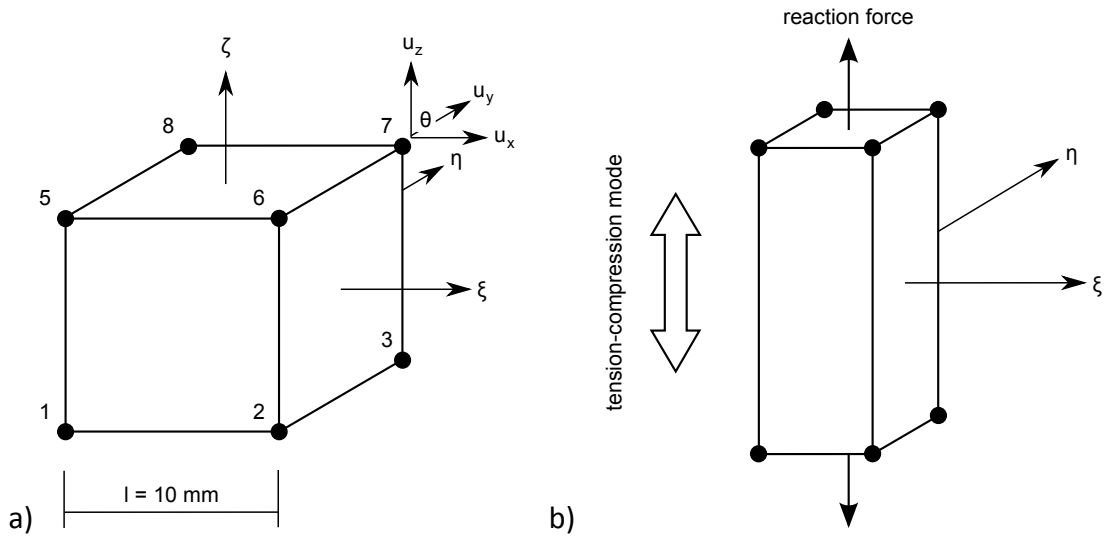


Fig. 2: Completely thermally insulated elastomeric cube with a side length of $l = 10$ mm and model parameters $\rho = 1.12$ g/cm³, $\kappa_0 = 1000$ MPa, $G_c = 0.1867$ MPa, $\delta = 0.09693$, $G_e = 0.2169$ MPa, $\beta = 0.20$, $G_c^v = 1.45$ MPa, $\dot{\gamma}_0/\hat{t}^m = 0.00145$ s⁻¹MPa^{-m}, $c = 957$, $m = 1.094$, $a = 1$, $b = 1$, $\Theta_0 = 298$ K, $c_v = 1.68$ N mm⁻²K⁻¹, $\alpha_0 = 0.0$ K⁻¹ with creep rate expression $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \lambda_e^c (\tau_v/\hat{t})^m$, see [2]: a) undeformed configuration; b) deformed configuration (cyclic uniaxial loading tension-compression) with strain amplitude $\hat{\epsilon} = \pm 25$ %

In Fig. 3, the computed reaction force forming a hysteresis loop and the simulated temperature rise due to mechanical energy dissipation are depicted for a total simulation time of $t = 25$ s. With decreasing time step Δt , the shape of the hystereses is more detailed but their envelop remains unaffected. The solution of the temperature evolution is sensitive to the time step and converges for decreasing time steps Δt .

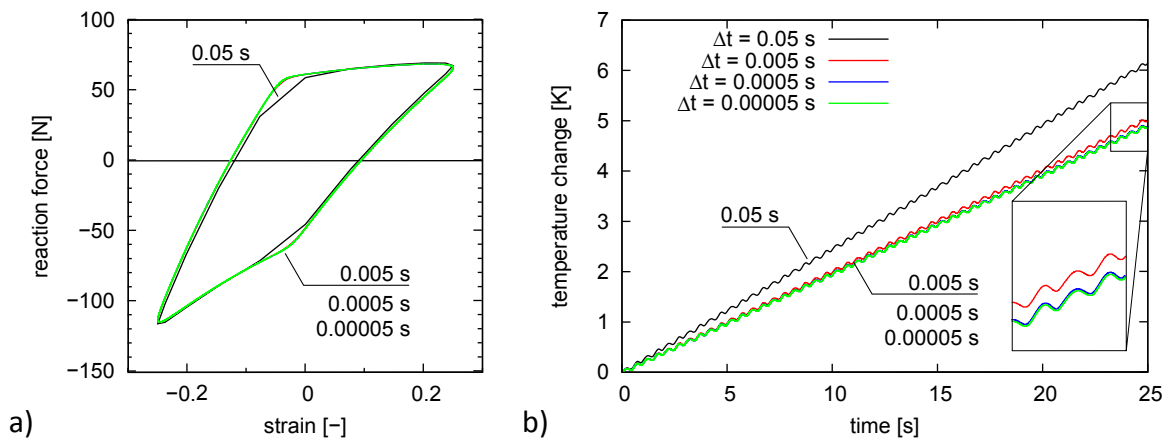


Fig. 3: Reaction force and temperature change as function of time t and time discretization Δt : a) reaction force forming hysteresis loop for $24 \text{ s} \leq t \leq 25 \text{ s}$; b) internal temperature change $\Delta\Theta$

For larger time steps, the numerically computed dissipation is overestimated in general which leads to a steeper increase of the temperature change (heat build-up). Due to the fact that the energy loss is computed based on a time-discretized solution quantity itself [1,5,6],

the computed temperature field is sensitive to the time step even for standard, fully implicit and numerically stable time integration schemes as employed in the present example. In Tab. 1, the total CPU time and the relative error of the final cube temperature change in comparison to the converged solution are summarized. It can be concluded that a small time step Δt is required to correctly compute the energy dissipation from the mechanical field and, in consequence, the correct core temperature of the component. However, a small time step Δt will slow down the total computation process since not only the mechanical, but also the temperature field have to be solved.

Tab. 1: Computational aspects: required CPU time (machine-dependent) for a total simulation time of $t = 25$ s and relative solution error as function of time discretization Δt of the thermo-mechanical problem with cycle duration $T = 1$ s

time discretization Δt [s]	total CPU time [s]	relative temperature solution error [%]
0.05 = $T/20$	44.44	26.00
0.005 = $T/200$	924.92	2.72
0.0005 = $T/2000$	6866.91	0.25
0.00005 = $T/20000$	50069.82	0*

*reference solution

3 Sequential solution scheme - Decoupled time scale

In the following, the fully coupled equation system given in Eq. (1) is reduced to its decoupled form

$$\begin{bmatrix} \mathbf{K}_{uu} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{K}_{\theta\theta} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \mathbf{u} \\ \Delta \theta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Delta \mathbf{f} \\ \Delta \mathbf{q} \end{bmatrix} \quad (2)$$

with zero off-diagonal terms leading to a symmetric tangent matrix. In addition, the two equation lines are numerically decoupled and can be treated as two subproblems, i.e. a purely mechanical problem

$$\mathbf{K}_{uu}|_{\theta=\text{const}} \Delta \mathbf{u} = \Delta \mathbf{f}|_{\theta=\text{const}} \quad (3)$$

at fixed current temperature θ and a purely thermal problem

$$\mathbf{K}_{\theta\theta}|_{\mathbf{u}=\text{const}} \Delta \theta = \Delta \mathbf{q}|_{\mathbf{u}=\text{const}} \quad (4)$$

at constant deformation \mathbf{u} . However, the two subproblems are still linked by the dependencies $\mathbf{K}_{uu}(\theta)$ and $\Delta \mathbf{f}(\theta)$ as well as $\mathbf{K}_{\theta\theta}(\mathbf{u})$ and $\Delta \mathbf{q}(\mathbf{u})$. The latter relation takes the thermo-elastic and thermo-viscoelastic coupling (oscillating temperature variation around mean temperature for cyclic loading, see e.g. Fig. 3) into account which is normally neglected in case of a sequentially analysis. Therefore, only the mean temperature rise is considered by A) solving Eq. (3) at constant temperature θ for an entire cycle duration using time steps Δt_u , B) deriving the energy dissipation rate, C) using the computed dissipation rate as heat source term in Eq. (4) and solving Eq. (4) for a time step $\Delta t_\theta > \Delta t_u$. The latter assumes that

the time scale of the mechanical subproblem is much smaller than the time scale of the thermal subproblem.

In the following, a rolling tire on a drum test rig is studied and the obtained results for rolling resistance and temperature evolution are compared with a finite element model of the tire in a sequentially coupled thermo-mechanical analysis scheme, see e.g. [4,7,8]. The sequentially thermo-mechanical analysis scheme is illustrated in Fig. 4.

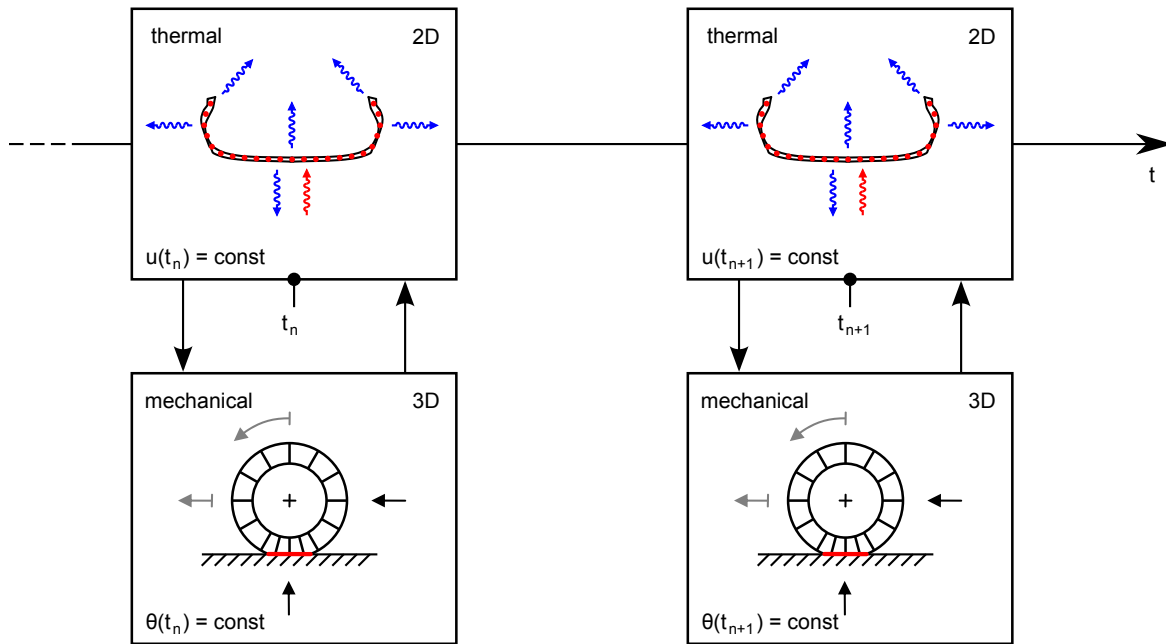


Fig. 4: Representation of the computation scheme for the thermo-mechanically sequential analysis: mechanical and thermal module and interactions

The analysis consists of a mechanical module and a thermal module. In the mechanical module, the deformation of the rotating, viscoelastic tire is computed at constant temperature using an Arbitrary Lagrangian Eulerian (ALE) finite element framework. From an internal time measure and the history of a material point travelling on a streamline (one loading cycle), an average dissipation rate is computed per cross-sectional point of the tire. In the thermal module, the average dissipation rates are used as heat source terms to compute a new temperature profile for the cross-section in its reference (undeformed) configuration where the temperature in circumferential direction of the tire is assumed to be constant (instantaneous thermo-elastic and thermo-viscoelastic coupling are neglected). With the new temperature profile of the tire cross-section, the mechanical response is updated to give finally an updated dissipation rate. For more details, the reader is referred to [3].

In Fig. 5, the rolling tire under investigation is depicted on a drum test rig ($d = 1.707$ m). Via infrared measurement of the tire's side profile, the temperature evolution of the surface temperature can be compared to the simulation outcome. The tire is subjected to a constant vertical load of 5260 N and a constant rotational velocity corresponding to a translational velocity of $v = 80$ km/h. The inner pressure $p = 2.45$ bar has been measured at the beginning of the test.

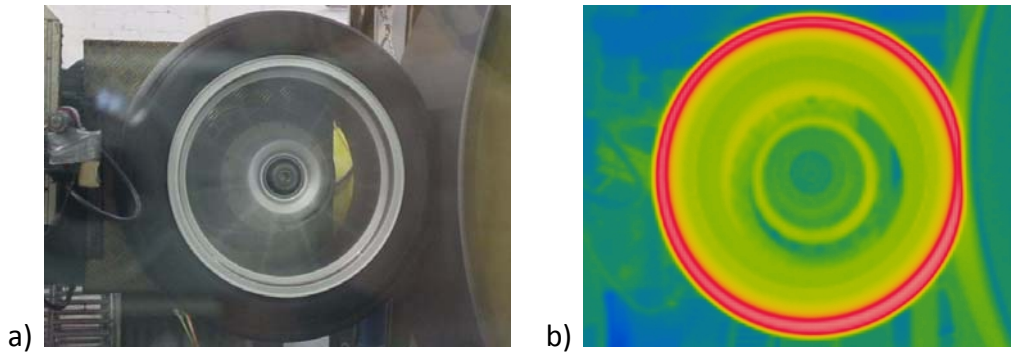


Fig. 5: Tire on drum test rig to reveal rolling resistance and surface temperature evolution during rolling: a) photo of the rolling tire on the drum; b) infrared image of the tire's side profile

A corresponding finite element model of the tire with a fine finite element discretization in the potential contact zone (footprint zone with rigid drum) and a coarse discretization in the upper circumferential region has been built-up. The material properties of the elastomeric compounds have been identified based on multistage tests (finite hyperelastic response) and on DMA tests (viscoelastic frequency spectrum).

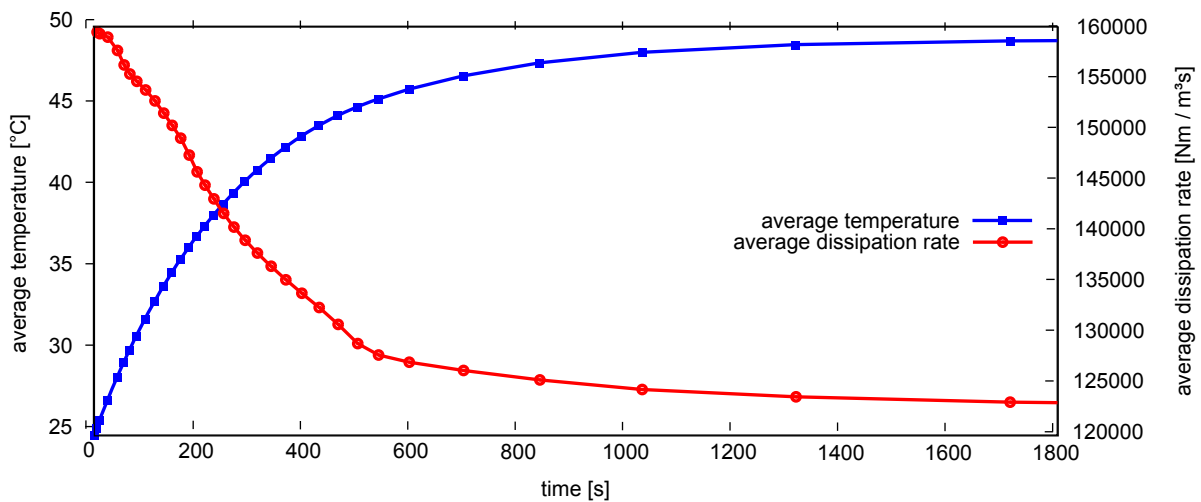


Fig. 6: Crosspoints of mechanical and thermal analyses, controlled by a sensitivity measure based on the average dissipation rate and the average cross-sectional temperature

In Fig. 6, the adaptive time discretization of the thermal subproblem is highlighted by depicting the evolution of the average dissipation rate and the average cross-sectional temperature of the tire. First, the sensitivity of the thermo-mechanical problem with respect to the average dissipation rate and the average cross-sectional temperature is assessed. Second, a sensitivity measure is derived from their evolution to control the allowed time step Δt_{θ} in the thermal subproblem.

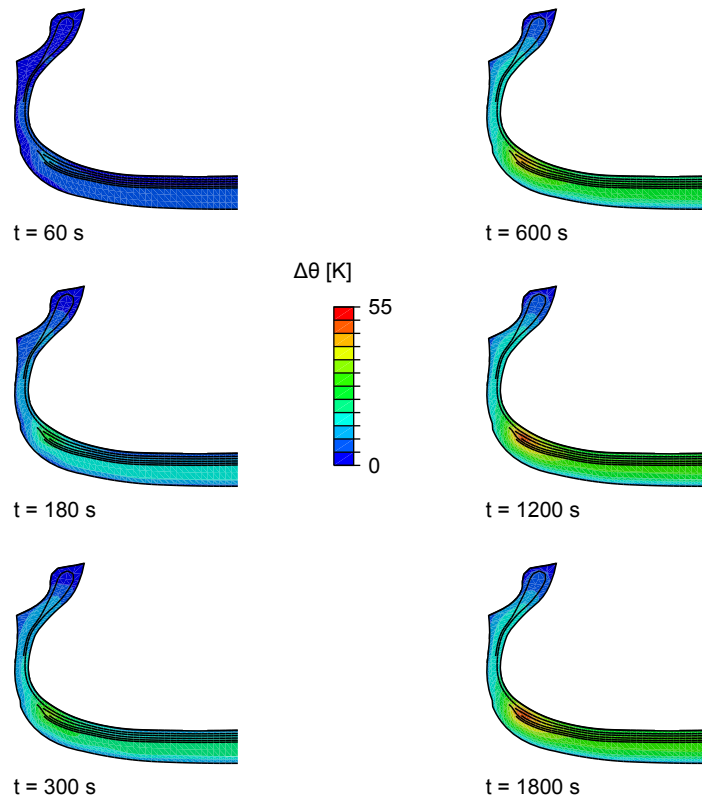


Fig. 7: Numerically simulated evolution of temperature change in the tire cross-section for tire rolling on drum test rig (corresponding translational velocity $v = 80$ km/h)

In Fig. 7, the computed cross-sectional temperature change is depicted for different points in time. The surface temperature profile has been compared to the measured one and shows a good agreement. It has to be mentioned that the thermal boundary conditions are hard to determine experimentally in-situ and, in consequence, are hard to incorporate into the simulation model. In the present example, the thermal boundaries are assumed to be dependent on the rotational speed. Finally in Tab. 2, the measured and the simulated deformed load radius of the tire on the drum test rig and the rolling resistance throughout the test (converged value of the heated tire) are given and compared.

Tab. 2: Comparison of experimental and numerical simulation results for tire on drum test rig (corresponding translational velocity $v = 80$ km/h)

	load radius [m]	rolling resistance [N]
measurement	0.2968	48.46
simulation	0.2956	47.79
relative error [%]	0.40	1.40

4 Conclusion and outlook

The examples of the previous sections illustrate and highlight the fact that the thermo-mechanically coupled numerical analysis of dynamically loaded elastomeric components requires appropriate solution strategies. Although the simultaneous solution of the fully coupled problem might be rigorous and attractive from a physical point of view, for most engineering applications it is too numerically time consuming and demands for a large computational effort (increase of the degrees of freedom of every node in the finite element mesh). It has been shown that the use of distinct time discretizations (two time scales) combined with a sequential decoupled analysis of a purely mechanical and a purely thermal subproblem enables the numerical investigation of large scale finite element models, e.g. for real life engineering tasks.

For both solution methods discussed in this contribution, the engineer's expertise is required to first set up the correct model (also with respect to the model boundaries and the thermal boundary conditions) and solve it in an adequate and still efficient way.

Acknowledgement

Parts of the research outlined in this contribution have been financially supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) under grant KA 1163/16. The authors gratefully acknowledge the support by Hankook Tire Co.

Literature

- [1] Armero, F., Simo, J.: A new unconditionally stable fractional step method for non-linear coupled thermomechanical problems. *Int. J. Numer. Meth. Eng.* 35 (1992) 737–766
- [2] Behnke, R., Dal, H., Kaliske, M.: An extended tube model for thermo-viscoelasticity of rubberlike materials: theory and numerical implementation. In: Jerrams, S., Murphy, N. (Eds.): *Constitutive Models for Rubber VII*, CRC Press, Taylor & Francis Group, London (2011) 87–92
- [3] Behnke, R., Kaliske, M.: Thermo-mechanically coupled investigation of steady state rolling tires by numerical simulation and experiment. *Int. J. Non-Linear Mech.* (2014) under review
- [4] Ebbott, T., Hohman, R., Jeusette, J.-P., Kerchman, V.: Tire temperature and rolling resistance prediction with finite element analysis. *Tire Sci. Technol.* 27 (1999) 2–21
- [5] Groß, M., Betsch, P.: Stable long-term simulation of dynamically loaded elastomers. *Proc. Appl. Math. Mech.* 8 (2008) 10501–10502
- [6] Romero, I.: Thermodynamically consistent time-stepping algorithms for non-linear thermomechanical systems. *Int. J. Numer. Meth. Eng.* 79 (2009) 706–732
- [7] Suwannachit, A., Nackenhorst, U.: A novel approach for thermomechanical analysis of stationary rolling tires within an ALE-kinematic framework. *Tire Sci. Technol.* 41 (2013) 174–195
- [8] Wang, Y., Wei, Y., Feng, X., Yao, Z.: Finite element analysis of the thermal characteristics and parametric study of steady rolling tires. *Tire Sci. Technol.* 40 (2012) 201–218

Polypropylene for pressure pipes – from polymer design to long-term performance

L. Boragno¹, H. Braun¹, A.M.Hartl², R.W.Lang²;

¹ Borealis Polyolefine GmbH, St. Peter Straße 25, 4021 Linz (Austria),

² Institute of Polymeric Materials and Testing, Johannes Kepler University, Altenberger Str. 69, 4040 Linz (Austria)

1 Introduction

The polypropylene (PP) pipes market is continuously expanding, requiring at the same time materials with higher performances. Low specific weight, ease of installation and excellent chemical resistance are among the main properties which make plastic pipe materials interesting and competitive against the main competing materials like metal or concrete. Applications such as sewage, steel pipe coating, oil and gas transportation require different materials having different and specific properties, in order to guarantee the best performances.

Pressure resistance, especially at high temperatures, is one of the most important properties which a pipe material should have when Hot and Cold water (H&C) applications are considered. Also good impact resistance is required to facilitate installation and endurance.

In order to create materials fulfilling these application requirements, good knowledge of the material's structure-property relationships is necessary, as well as the right tools to measure such properties and to design the polymer architecture accordingly.

The main H&C related properties can be divided into two time-related categories, describing the material properties and the final application requirements. They can be summarised as follows:

- Short term properties, intended as the material capability to resist external stresses of high intensity and short application time, which might lead to immediate failure.
- Long term/final product properties; in this case the mechanical properties are more related to pressure resistance, thus lower stresses continuously applied for a long period of time.

For both categories proper evaluation methods and tests are necessary. Regarding the impact resistance of common H&C materials, it is interesting to study how to improve this property while keeping the balance with the other properties, since it is usually difficult to keep all properties at high level. Different possibilities will be illustrated here, covering polymer design, nucleation and optimized processing.

Pressure resistance is of course extremely important and the requirements are regulated by international standards. Nevertheless, for those who are involved in the material development for pipe applications, linking the short term material behaviour to the long term pressure resistance has always been of high interest. Predicting the behaviour of a pipe 50 years in advance is of course challenging, and would be a huge step forward for the design of new materials and the comprehension of certain aspects of PP mechanical behaviour. Thus, based on the experience reported on PE, an attempt has been done to close the gap between short and long term behaviour, for which some preliminary results will be reported.

2 Short term properties – Charpy and pipe falling weight

Two PP base resins were compounded with different types and amounts of nucleating agent and under different conditions in order to obtain materials with varying content of the β -polymorph of i-PP. The MFR of all the materials is around 0,2-0,5 g/10min. The relative β -content has been measured via WAXS analysis, in order to have a direct and reliable evaluation of the crystalline structure of the polymers. Impact properties were measured on the compounded materials and on pipes prepared from the same polymer formulations. The effect of the β -content on the mechanical properties is discussed here, taking also other parameters into consideration, like the nucleating agent employed and the processing conditions.

The mechanical properties of the analysed materials have been correlated with the relative β -phase content. In Figure 1 is shown as an example the linear correlation between beta crystals amount and impact strength at 0°C.

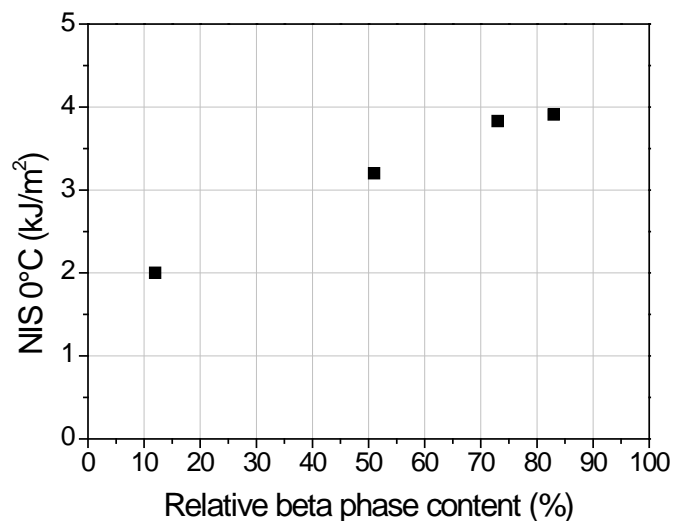


Figure 1: Notched impact strength (NIS) at 0°C as function of the relative beta content.

Materials' properties change with the β -phase content. Apparently, the property profile of the materials is mainly related to the amount of β -crystals, and is less influenced by the kind of nucleating agent employed. The impact performances were measured for the different samples at different temperatures and the results are analysed as function of beta content. The trend found at low temperature (shown in Figure 1) is confirmed also at room temperature and it was found that there's a certain threshold beta content value above which the impact properties start to sensibly improve. This threshold value was found to be above a K_{β} value of 0,5.

Also processing conditions during pipe extrusion have been investigated and it is demonstrated that process parameter have an influence on the crystallization behaviour of the pipe, thus on the final properties such as pipe falling weight measurements [1].

3 Long term behaviour – pressure resistance and slow crack growth in PP materials

Currently the common way to test long-term failure behavior of PP pipe grade materials for pressure pipe application is to measure the failure times in internal pressure tests according to ISO9080. Improvements of crack growth resistance in the pipe led to too long and impractical failure times. Hence in the last years, in PE pipes field a method has been presented and standardized which applies cyclic fatigue loads and concepts of linear elastic fracture mechanics (LEFM) for cracked round bar specimens (CRB) resulting in a significant reduction in testing times [2,3]. In this work a similar approach has been used to test PP pipe materials, with the aim of developing a short term test which will help the development of high performance pipe materials.

Three types of PP materials were investigated within this framework, one lower bound PP homopolymer (method implementation) and two random copolymer PP types with and without β -nucleation, which represent state of the art PP pipe grades (investigation of occurring failure mechanisms).

The CRB test methodology was so far successfully implemented for the lower bound material, leading to failure by slow crack growth at room temperature within one month of testing (see Figure 2). Contrary to tests with PE, major hysteretic heating was observed at 10 Hz and hence the frequency was reduced to 5 Hz. By this reduction the hysteretic heat was reduced and it was possible to initiate a crack growth in the specimen.

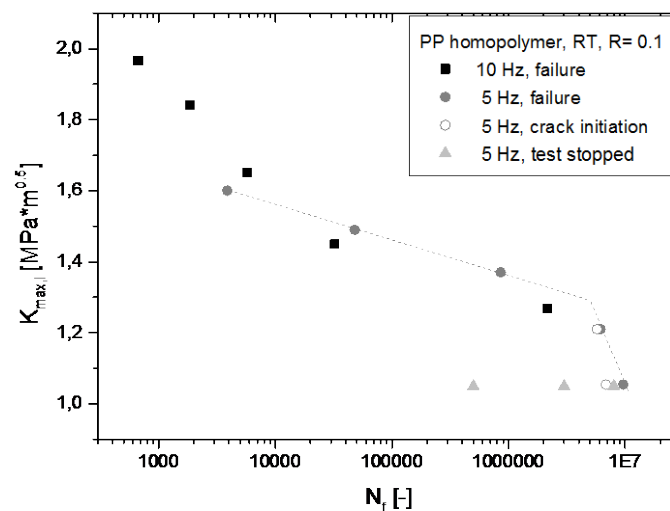


Figure 2: Failure diagram of PP homopolymer tested at room temperature, a R-ratio of 0.1 and at a frequency of 5 and 10 Hz, respectively.

Furthermore the ratio of crack initiation to failure times was rather high. The crack initiation was verified by interrupting tests and microtoming of the specimens. Here, extensive plastic zone formation ahead of the crack tip was observed (see Figure 3).

Generally, the quasi-brittle and “weeping” (leakage without major loss of structural integrity) failure mechanisms in modern PP grades are not yet fully understood. Apparently the

development and break down of plastic deformation zones, possibly superimposed with various physical and chemical ageing mechanisms, are dominating factors governing lifetime also in apparently quasi-brittle failed pipes (no major ductile deformation).

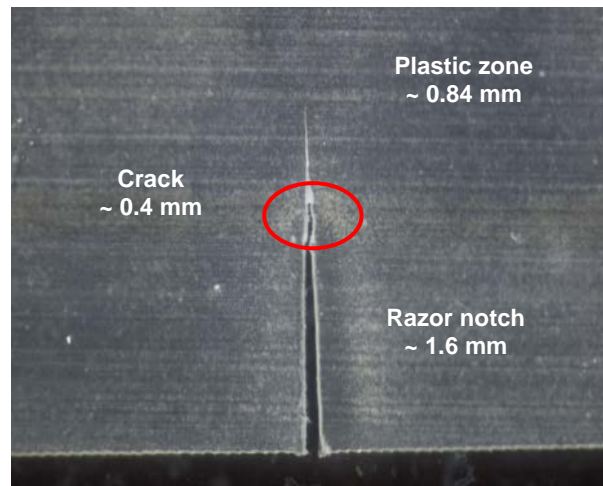


Figure 3: Side view of crack (stopped after 9.2 E6 cycles; test cycles beyond mechanically determined crack initiation cycles).

4 Conclusions

Different properties of pipe materials were analysed, considering both short term – impact behaviour – and long term – pressure resistance – of the base resins.

The effect of crystallization conditions on the impact resistance of the materials and of the final products (pipes) was studied. Influence of polymorphism and processing conditions is reported, showing that increasing the β -phase content in the base material leads to improved Charpy impact resistance, and increasing melt temperature and annealing temperature during pipe extrusion lead to an improvement in the pipe falling weight test.

A short term method for measuring the slow crack growth was successfully applied on one sample material, and a crack has been observed via microscopy. This method is still under development and further samples will be analysed to prove the results found and correlate with long term properties.

Literature

- [1] Nestelberger et al., PPS24 conference proceedings 2008 and EP 1887034 B1
- [2] V. Favier, T. Giroud, E. Strijko, J.M. Hiver, C. G'Sell, S. Hellinckx, A. Goldberg (2002), Polymer 43, 1375-1382
- [3] R.W. Lang, G. Pinter, W. Balika (2005), 3R international 44, 33-41.
- [4] G. Pinter, M. Haager, W. Balika, R. W. Lang (2007), Polymer Testing 26, 180-188.

Manipulation of morphology and mechanical properties in blends of styrenic block copolymers and epoxy resin

R. Adhikari^{1,2*}, R. Pandit¹, A. Berkessel³, R. Lach^{4,5}, W. Grellmann^{4,5},
S. Henning⁶, G. H. Michler⁷;

¹ Tribhuvan University, Central Department of Chemistry, Kirtipur, Kathmandu (Nepal), ² Nepal Polymer Institute (NPI), Kathmandu (Nepal), ³ University of Cologne, Department of Chemistry, Cologne (Germany), ⁴ Martin-Luther University Halle-Wittenberg, Centre of Engineering, Halle/Saale (Germany), ⁵ Institut für Polymerwerkstoffe (IPW), Merseburg (Germany), ⁶ Fraunhofer Institute for Mechanics of Materials, Halle/Saale (Germany), ⁷ Martin-Luther University Halle-Wittenberg, Institute of Physics, Halle/Saale (Germany),
* nepalpolymer@yahoo.com

1 Introduction and preparation

Epoxy resins are important thermosets having several technical applications. However, their effective uses are limited by their inherent brittleness. Many works have been carried out to improve their physical properties, mainly through the incorporation of flexible elastomeric domains within the brittle epoxy network. One of such ways includes the toughness modification of the resins through the addition of the block copolymers. The latter induces nanostructured morphology in the resin.

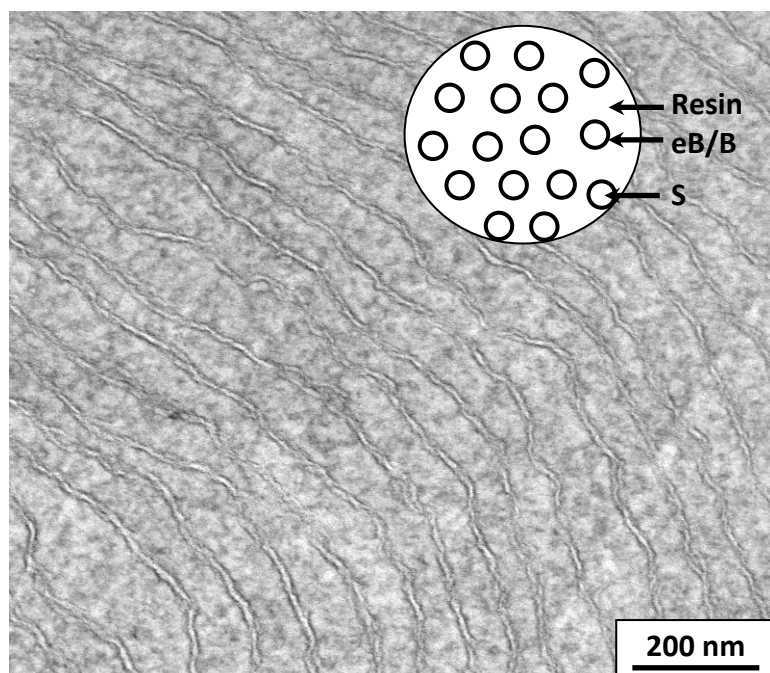


Figure 1: Transmission electron micrograph of a blend comprising epoxy resin and epoxidized styrene/butadiene star block copolymer

In this work (for literature and preliminary studies see [1–3]), we investigate the binary blends of a star shaped polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene (SBS) triblock copolymer with epoxy resin, (diglycidyl ether of bisphenol-A; DGEBA), in presence of methylene dianiline (MDA) as hardener. The SBS samples were epoxidized by using meta-chloroperoxybenzoic acid (MCPBA).

2 Characterisation and results

It was found that the interplay between macro- and microphase separation in those blends occurs depending upon the degree of epoxidation of the block copolymer. The techniques used were Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and electron microscopy (TEM as well as SEM – transmission and scanning electron microscopy) for the morphological characterization and microindentation tests for the determination of mechanical properties.

The presence of nanostructured morphology (see Figure 1) was attested by the optical transparency of the blends as well as of the composites with nanofiller. Consequently, the mechanical properties of the blends could be adjusted by controlling the degree of epoxidation and amount of the block copolymer used to prepare the blends. A brittle to ductile transition was observed in the copolymer modified epoxy resin. The correlation between morphology and micromechanical deformation behavior of the materials will be presented.

References

- [1] Pandit, R., Giri, J., Michler, G. H., Lach, R., Grellmann, W., Youssef, B., Saiter, J. M., Adhikari, R.: Effect of epoxidation of diene component of SBS block copolymer on morphology and mechanical properties. *Macromolecular Symposia* 315 (2012) 152–159
- [2] Pandit, R., Lebek, W., Lach, R., Grellmann, W., Saiter, J. M., Berkessel, A., Adhikari, R.: Epoxidation of styrene/butadiene star block copolymer by different methods and characterization of the blends with epoxy resin. *Macromolecular Symposia* (2014), in press
- [3] Pandit, R., Lach, R., Grellmann, W., Lebek, W., Berkessel, A., Adhikari, R.: Blends of epoxy resin and SBS block copolymers: Morphology and mechanical behaviour. In: *Proceedings (CD-ROM) PolyMerTec 2014* (25.–27.06.2014). Merseburg (2014), 5 pages

Numerical modelling of damage initiation and failure of long fiber reinforced thermoplastics

Lukas Schulenberg¹, Dong-Zhi Sun², Thomas Seelig³;

^{1,2}Fraunhofer-Institute for Mechanics of Materials IWM, Freiburg (Germany)

³Institute of Mechanics, KIT, Karlsruhe (Germany)

Summary: The main subject of this numerical study is to identify relevant parameters in a micromechanical finite element model of a long fiber reinforced thermoplastic (LFT) composite. Therefore different unit cell models of discontinuous fibers embedded in a polypropylene matrix are analyzed numerically to identify major mechanisms related to damage and failure in relevant loading directions.

Introduction

Long fiber reinforced thermoplastics (LFT) are a class of composite materials that have a high priority in industrial applications. The advantages of LFT arise from the combination of short-fiber reinforced thermoplastics and from those of infinitely long fibers that give the material excellent properties, e.g. high strength. Characterizing the mechanical properties including failure is a challenging task. The macroscopic behavior is generally associated with parameters like fiber orientation, fiber density and fiber length. A thorough understanding of the micromechanical mechanisms gets more and more important for describing macroscopic behavior. Large aspect ratios (fiber length divided by fiber diameter) of LFTs make it difficult to create numerical models of the microstructure. Representative Volume Elements (RVE) for LFT that consider the microstructure in a cross section over the entire thickness lead to a large computational effort. Numerical explorations of selectively predetermined fiber constellations can reduce the model size. In addition, complex interface behavior can be considered.

Problem formulation

Experimental observation

An injection molded LFT of polypropylene and 30% glass fibers (mass fraction) has been examined. Uniaxial tension tests in three different extrusion directions (0°, 45°, 90°) have been performed and are shown in figure 1. Haul-off speed was 0.01 mm/s. For simplicity, in the present study strain rate effects are not considered. The material shows an anisotropic behavior. In uniaxial tension the highest strength has been observed in 0° and the lowest strength in 90° towards the extrusion direction.

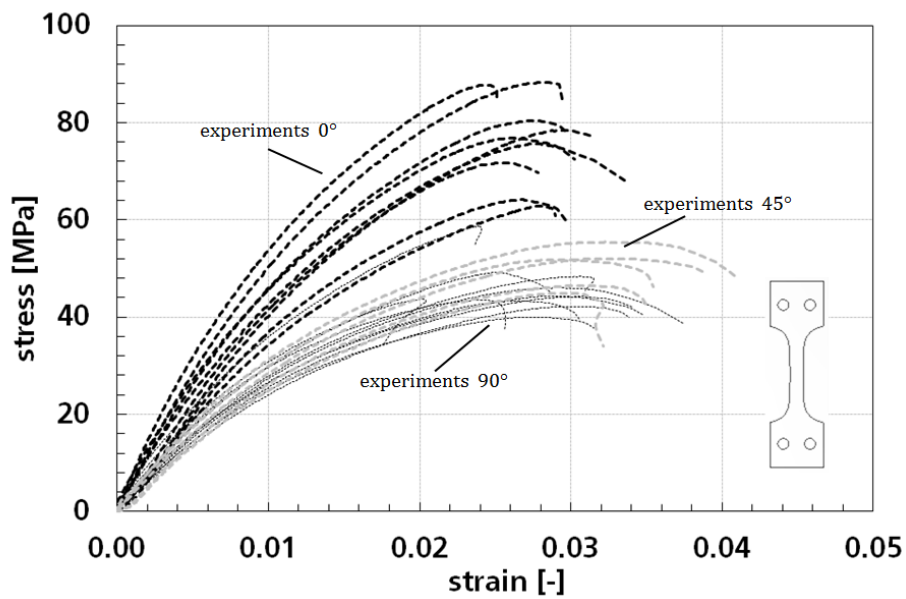


Fig. 1: Experimental results of uniaxial tension tests in three different extrusion directions for LFT made of polypropylene and 30% glass fibers (weight fraction).

Microscopic observation

As shown in Fig. 2 there are three regions of distinct fiber directions over the thickness coming from the flow direction during manufacturing. Apparently each layer has a fiber direction rotated through 90° to the next layer.

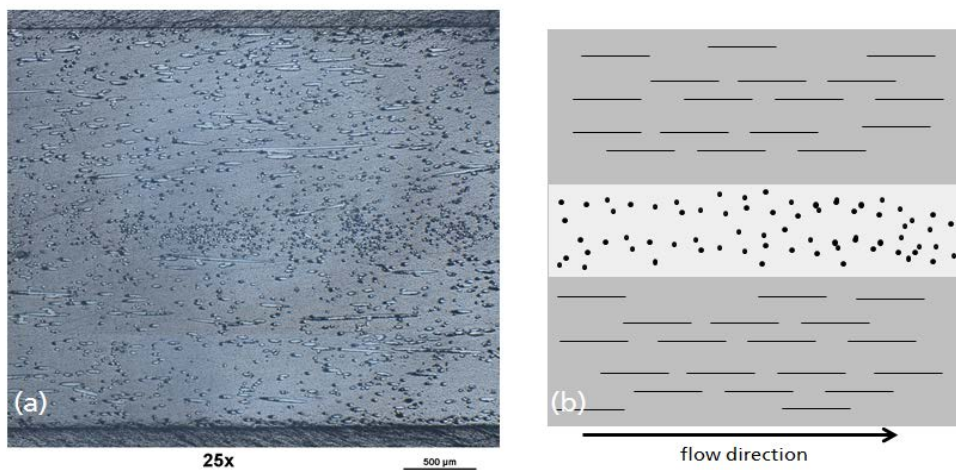


Fig. 2: (a) Polished micrographic cross section of LFT perpendicular towards injection molded flow direction. (b) Schematic drawing of the principle fiber orientation.

As the middle layer is very thin it is feasible that experimental results perpendicular to the flow direction have a lower strength than tension tests in 0° (Fig. 1).

Considering the whole thickness of a cross-section like Fig. 2b in one RVE, the large aspect ratio of LFT would lead to a large computational effort. Therefore selectively predetermined fiber constellations can be used to reduce the model size. The significant advantages of

those smaller models are by illustrating the complex interactions of fiber and matrix as well as the interface behavior in much more detail.

Experimental studies of comparable classes of materials [1] show that primary damage initiation starts in the fiber-matrix interface and can be identified as the initial mechanism (Fig. 3). In a micro-mechanical simulation this fact is largely to take into account in order to gain useful results and deeper insights in the failure process. There are many different ways to identify the interface behavior experimentally. Common methods are for example the Micro-Bond test and the Fiber-Pull-Out test [2]. These tests have in common that interface debonding is analyzed under uniaxial tension in fiber direction. Thinking about the plausible fact that loading parallel towards the fiber direction is giving the composite its highest strength then this mechanical mechanism of interface failure along the fibers should play a high role in the composite damage behavior.

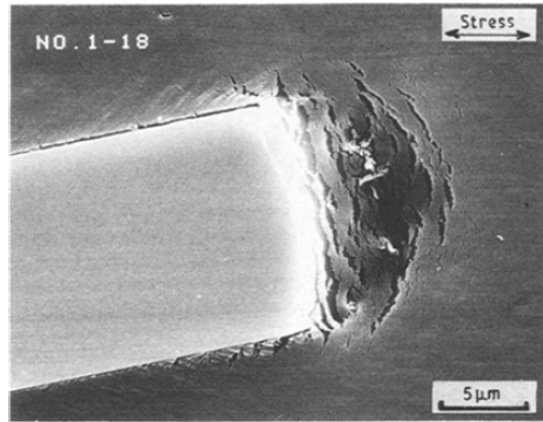


Fig. 3: Microcracks occurring in the matrix around the fiber tip where interface debonding starts. Example of a short fiber reinforced thermoplastic composite, which was obtained under about 50% of failure load [1].

Numerical microstructural model

A three dimensional unit cell model out of under integrated solid elements has been generated for the numerical analysis using the explicit finite element solver LS-Dyna.

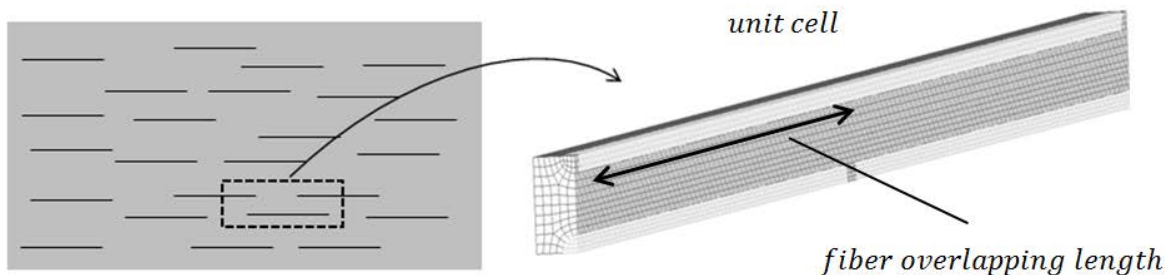


Fig. 4: Unit cell from one layer of LFT with a quasi-unidirectional fiber orientation and discontinuous staggered fibers.

The material model for the matrix of polypropylene is an elastic-plastic material model (MAT_024 in LS-Dyna) with isotropic hardening according to von Mises. Viscoelastic behavior like strain rate dependency and time depended relaxation has been neglected. The matrix failure criterion is based on a Johnson-Cook failure curve plotting equivalent plastic strain against stress triaxiality. The material model for the glass fibers are based on a purely elastic model (MAT_ELASTIC in LS-Dyna) with a failure criterion based on maximum principal stress. Parameters were taken from literature and are based on experimental tests.

The interface behavior is described by a cohesive zone model using a bilinear mixed-mode traction–separation law (Fig. 5). It is dependent on the parameters of fracture toughness for mode I (T), mode II (S) and critical energy release rates for both modes respectively described as area under each triangle shaped curve. Interface failure occurs when the crack opening reaches the critical value δ^F [5].

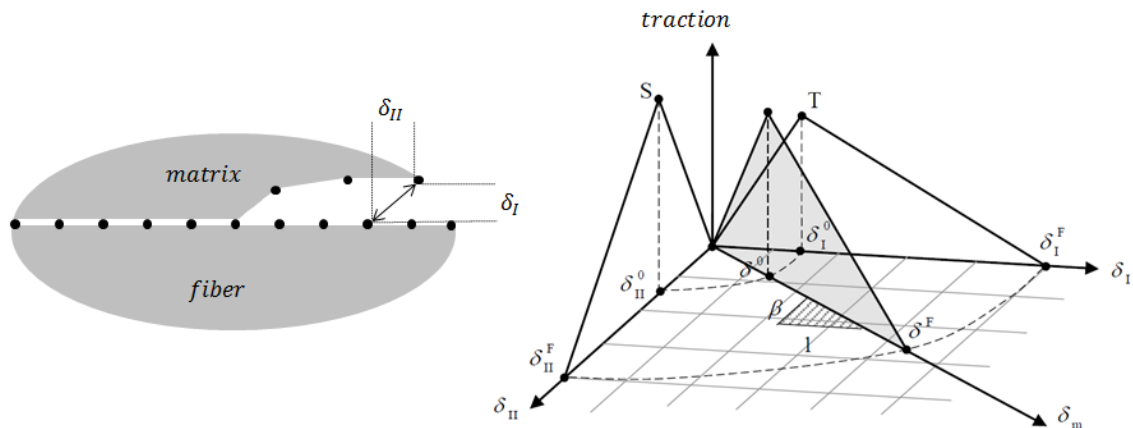


Fig. 5: Schematic drawing of crack opening at interface (left); Mixed-mode traction-separation law of the cohesive zone formulation for interface behavior between fiber and matrix (right) [5].

After interface failure fiber pull out occurs. This is influenced by residual stresses and friction between fiber surface and matrix. A shear stress after interface failure at the fiber surface arising from friction is a result of normal stresses towards a rough debonded fiber surface (e.g. [4]). It is known that LFT implies residual stresses coming from curing in the manufacturing process where normal stresses on the fiber surface can be allocated to. Those induced residual stresses are modeled by a homogeneous dynamic relaxation of the matrix depending on a thermal expansion coefficient and a temperature difference. The friction itself is modeled using a high friction coefficient in a surface to surface contact algorithm.

The interface parameters have been fitted numerically. The Micro-Bond test has a repetitive accuracy. It is shown in [4] that analytical equations are giving a good approach for the experimental force displacement curves of the Micro-Bond test. For this study a numerical model of the Micro-Bond test has been set up. The interface parameters for failure of the cohesive zone model and the frictional sliding behavior after interface failure have been fitted by comparing the numerical force-displacement curves with the analytical solutions. This procedure is according to [2] where a numerical model of the Micro-Bond test is modeled equally.

Numerical results

One fiber unit cell under uniaxial tension

To elaborate the interface mechanisms between fiber and matrix a simple single fiber unit cell model has been generated. Uniaxial tension loading under 0° towards the fiber direction

(here z-direction in Fig. 6) causes the described interface failure mechanism. Crack propagation starts at fiber tips and proceeds from both sides.

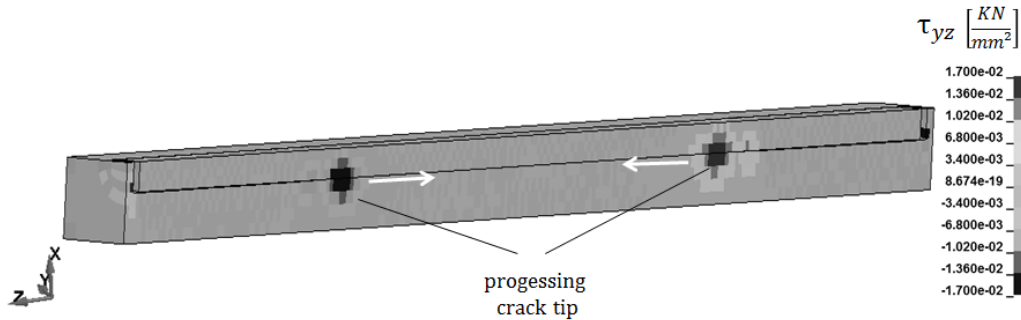


Fig. 6: One fiber unit cell model under uniaxial tension in 0° fiber direction. The highest shear stresses (dark) show where the crack tip of interface failure is located.

The according overall stress-strain curves are shown in Fig. 7. For elongation up to a strain of about 0.5% the response of the unit cell is elastic. For higher elongation interface failure starts and the crack between fiber and matrix grows along the fiber. The decreasing load is an indication of unstable crack growth. After the crack tips reach the middle of the fiber (strain between 0.25% and 0.3%) strain hardening of the matrix material sets in and in addition the influence of frictional sliding can be identified.

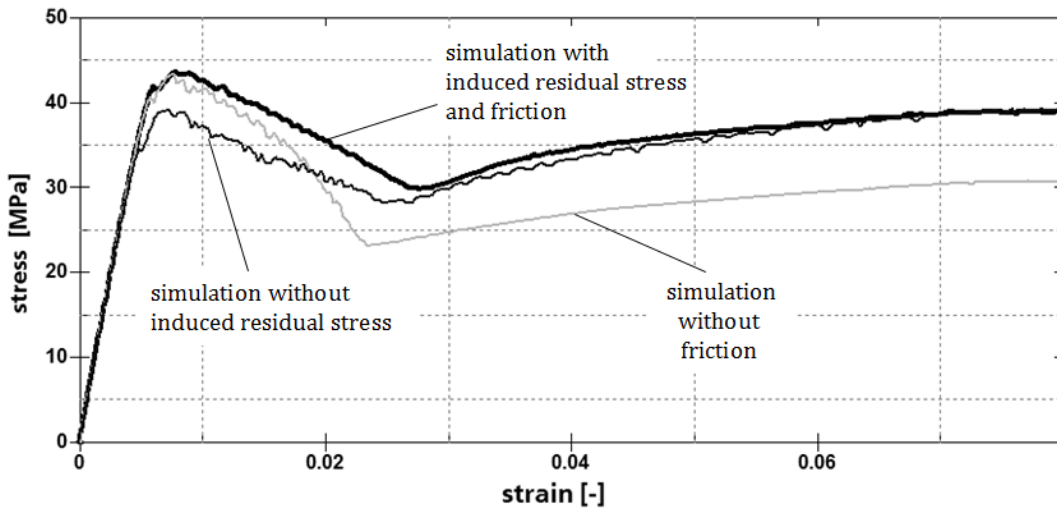


Fig. 7: Stress-strain curves from single fiber unit cell model under uniaxial tension in 0° fiber direction illustrating the influence of interface friction and residual stresses.

It is shown in Fig. 7 that induced residual stresses increase the peak force and crack initiation starts at higher strains. This suggests a better adhesive strength when residual stresses exist. To understand the force transfer from matrix to fiber Fig. 8 shows the shear stresses along the interface over a normalized fiber length. Frictional sliding reduces the speed of unstable crack propagation identified from $\epsilon_{\text{true}} = 0.01$ of elongation. The significant lower stress-strain curve from Fig. 7 becomes clear by noticing that for higher strains a bigger force transfer through shear stresses exists (Fig. 8 with $\epsilon_{\text{true}} = 0.128$).

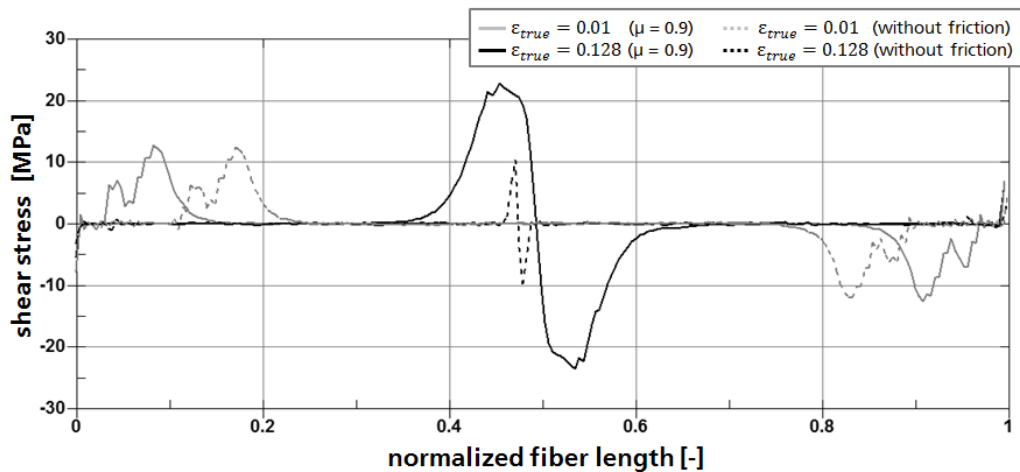


Fig. 8: Shear stresses along the fiber from FEM calculations in the matrix elements at the interface. Two different stages of elongation are shown to illustrate the effect of frictional sliding.

Unit cells containing three fibers

More complex stress states can be analyzed by unit cell models containing staggered fibers (Fig. 9). Uniaxial tension loading in 0° fiber direction gives the stress-strain curves shown in (Fig. 10).

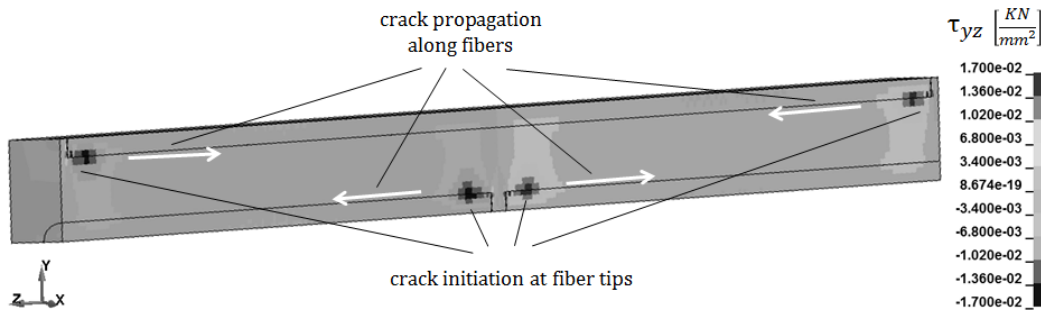


Fig. 9: Mechanism of interface failure for three fiber unit cell. High shear stresses at each crack front (dark).

Five different sections in the stress-strain curve can be identified. Section I again shows a pure elastic response. The kink at II is where crack initiation starts at fiber tips. Different from the single fiber unit cell, crack propagation along fibers proceeds with an increasing load (section III) and can be identified as stable crack propagation. At section IV stable crack propagation turns into an unstable behavior. This drop down of the force is related to a quick load rearrangement from fibers to the matrix. The crack tips of the staggered fibers grow in opposite directions (Fig. 9) until the cracks cross each other. Section V is according to the single fiber unit cell where the load is basically carried by the matrix material and only transferred onto the fibers by frictional sliding at the debonded interface. After unstable crack propagation a strong oscillation in the numerical model can be identified and is related

to the strong effect of quick load rearrangements in the explicit finite element simulation. In this unit cell model the influence of residual stresses and friction have a much higher effect on the peak force than in the single fiber unit cell.

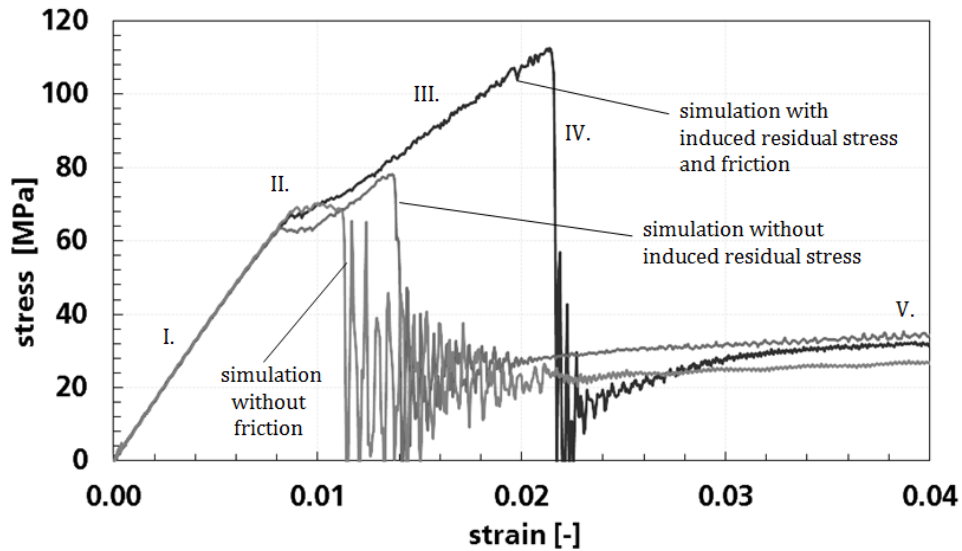


Fig. 10: Typical stress-strain curves of a unit cell element loaded under uniaxial tension in 0° fiber direction. Influence of induced residual stress and friction is shown.

Variations of the fiber overlapping length and load direction

When stable crack propagation proceeds load capacity increases until the crack tips of the neighboring fibers cross each other. A logical consequence is that the fiber overlapping length (Fig. 4) is responsible for the maximum load capacity of a unit cell. Figure 11 shows the results of different unit cell calculations.

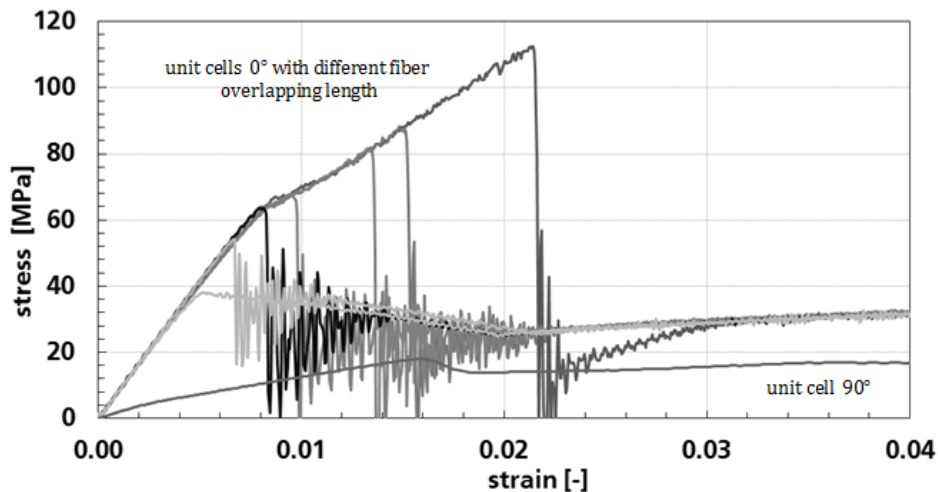


Fig. 11: Stress-strain curves of numerical unit cell calculations with different fiber overlapping length and two loading directions (0° and 90°).

The minimum fiber overlapping lengths is 0 mm which produces a stress-strain curve analogical to the one fiber unit cell. The longest fiber overlapping length with 1.33 mm (half of the

fiber length) shows the highest stress. The shorter the length of overlapping, the early unstable crack propagation occurs. The simulations cover a wide range of possible stress-strain curves for loading in 0° towards the fiber direction. A loading direction perpendicular (Fig. 12) towards the fibers is independent of the fiber overlapping length and therefore for all unit cells very similar in its stress-strain response.

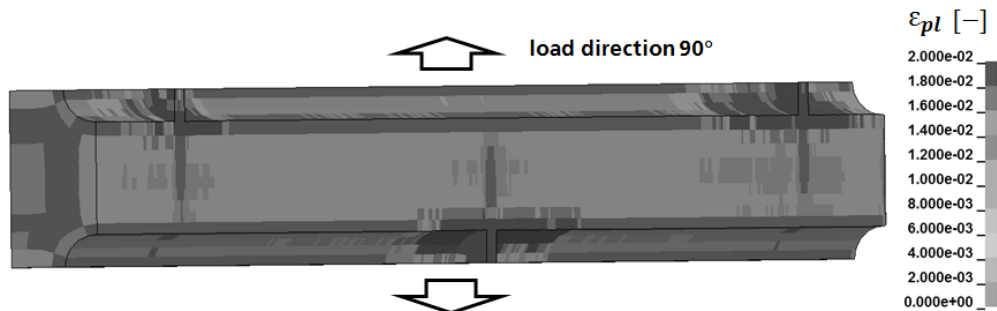


Fig. 12: Unit cell under tensional load 90° towards the fiber direction. The contour plot shows the equivalent plastic strain in the matrix material just before interface debonding starts ($\epsilon_{true} = 0.016$). High plastic strains (dark) occur around the fiber tips.

Discussion

The numerical results of the unit cells with variations in fiber overlapping length and loading direction (Fig. 11) compared to the experiments (Fig. 1) show that the stress-strain curves of the numerical results cover the area of experiments. Reconsidering the microscopic observation (Fig. 2) that three different layers of main fiber orientations have been examined it appears to be logical that a combination of unit cells and load directions of 0° and 90° to the fiber orientation could be able to represent the macroscopic behavior. Obviously this study builds only a foundation for further calculations where several other effects for example strain rate dependency or a more complex matrix failure criteria can be considered. The great relevance of induced residual stresses and the effects of friction towards damage and failure behavior of LFT composite materials have been turned out.

References

- [1] Sato, C., Kurauchi, t., Sato, S., Kamigaito, O.: Microfailure behaviour of randomly dispersed short fibre reinforced thermoplastic composites obtained by direct SEM observation. *Journal of Materials Science* 26 (1991) 3891-3898
- [2] Sockalingam, S., Moutushi, D., Gillespie Jr., J., Keefe, M.: Finite element analysis of the microdroplet test method using cohesive zone model of the fiber/matrix interface. *Composites: Part A* 56 (2014) 239-247
- [4] Zhandarov, S., Gorbatkina, Y., Mäder, E.: Adhesion pressure as a criterion for interfacial failure in fibrous microcomposites and its determination using a microbond test. *Composites Science and Technology* 65 (2005) 149–160
- [5] LS-DYNA keyword user's manual, Version R7.0. Livermore Software Technology Corporation (2007)

Thermographische Charakterisierung des Deformations- und Bruchverhaltens von Polymeren mit hoher Orts- und Zeitauflösung

M. Stein¹, K. Schneider², S. Bach¹;

¹ Technische Universität Dresden, Professur für Verarbeitungsmaschinen und Verarbeitungstechnik, Dresden (Deutschland), ² Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Dresden (Deutschland)

1 Einleitung

Trotz der bekannten Energiedissipation bei der nichtelastischen Deformation wird bisher kaum der Einfluss der erhöhten Temperatur auf die (molekularen) Deformationsmechanismen beim Zugversuch im Detail diskutiert. Diverse Arbeiten beschreiben einen Zusammenhang zwischen plastischer Deformation und Energiedissipation und damit einhergehender Erwärmung sowie deren Einfluss auf den Spannungsverlauf im Rahmen der thermomechanischen Kopplung. [1-4]

Eine wesentliche Herausforderung derartiger Messungen stellt die hohe zeit- und ortsaufgelöste Erfassung der dehnungsinduzierten Erwärmung mittels Infrarotthermographie dar. [5] Die Entwicklungen der letzten Zeit ermöglichen jetzt Messungen mit Auflösungen im ms- sowie sub-mm-Bereich. [6] Dabei zeigt sich, dass sich mit Erreichen des Yieldpunkts sowie dem Einsetzen der Dehnverfestigung bzw. der Rissausbildung die Mechanismen ändern. [3, 7]

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen an amorphem Polyethylenterephthalat (A-PET) sowie Polykarbonat (PC) dargestellt und die Probenerwärmung hinsichtlich der molekularen Beweglichkeit bzw. der relevanten Strukturänderungen bei der Deformation diskutiert.

2 Dehnungsinduzierte Materialerwärmung

Aus Gründen der Energieerhaltung verursacht eine Deformation einerseits eine Temperaturerhöhung, andererseits kann eingetragene Energie durch Phasenumwandlung (z.B. das Schmelzen von Kristalliten) oder über eingefrorene Spannungen gespeichert bzw. durch irreversible Materialschädigung dissipiert werden. Eine detaillierte Trennung der einzelnen Bestandteile ist diffizil. Über online-Messungen kann wenigstens die Probenerwärmung orts- und zeitaufgelöst erfasst werden.

Im überwiegenden Teil der bislang veröffentlichten Untersuchungsergebnisse wird ein relevanter Einfluss der dehnungsinduzierten Materialerwärmung auf das Verhalten für plastische Deformation lediglich bei sehr großen Streckraten beschrieben. [3, 8] Am Beispiel von unterschiedlich konditionierten Polypropylen-Proben wurde eine Abhängigkeit der Temperaturerhöhung im Übergang zur plastischen Verformung nach Überschreiten des Yield-Punktes vom Kristallisationsgrad festgestellt. [1] Der Beginn einer Materialerwärmung für amorphes PA6 konnte erst mit einem zeitlichen Versatz nach Erreichen der Yield-Spannung nachgewiesen werden. [7]

3 Materialien und Methoden

Für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden mit amorphem Polyethylenterephthalat (A-PET) und Polycarbonat (PC) ein teilkristallines und ein klassisch amorphes Polymer verwendet. Bei A-PET wurden Prüfkörper aus einer extrudierten Folienbahn mit einer Dicke von 400 μm (hergestellt von Wipak®) als Schulterstab mittels eines Schneidplotters ausgeschnitten bzw. als taillierte Probe ausgestanzt. Die taillierten PC-Proben (Lexan 121 von GE Plastics) wurden aus spritzgegossenen Platten mit einer Dicke von ca. 1,3 mm ausgefräst. Die Probengeometrien sind in Bild 1 dargestellt. Die taillierten Proben sollen sicherstellen, dass bei Deformation eine Spannungskonzentration und damit eine Einschnürung in der Probenmitte auftritt, was eine bessere Lokalisierung des untersuchten Deformationsbereiches ermöglicht.

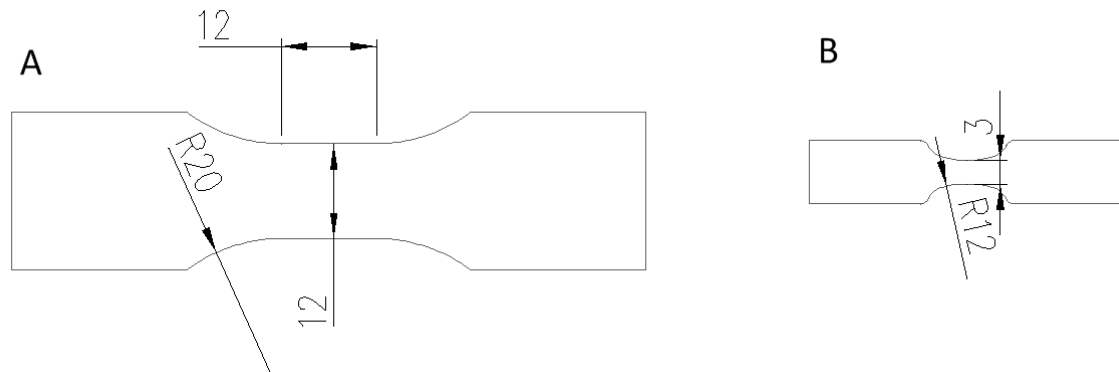


Bild 1: Zur thermographischen Charakterisierung genutzte Probengeometrie: Schulterstab (A) bzw. taillierte Probe (B)

Die uniaxiale Streckung der Proben wurde auf einer servoelektrisch angetriebenen Zugprüfmaschine (Z005 von Zwick-Roell®), die Traversengeschwindigkeiten bis zu 3000 mm/min ermöglicht, unter Normbedingungen durchgeführt.

Als thermographisches Messsystem wurde eine Hochgeschwindigkeitskamera ImageIR 8300 der Firma InfraTec mit Teleobjektiv (Brennweite von 50 mm) verwendet, die bei einer Auflösung von 640 x 512 Pixeln mit 70 x 70 μm^2 pro Pixel einen Sichtbereich von 45 mm x 36 mm abbildet. Die maximale nutzbare Messfrequenz ist abhängig von der gewählten Größe des Bildausschnittes, für eine maximale Messfrequenz von 850 Hz beträgt der Bildausschnitt 160 x 128 Pixel.

Für die quantitative Auswertung der thermographischen Messungen wurde der Messaufbau mittels unverstreckter (transparenter) und verstreckter (opaker) Proben in einem temperierten Luftstrom mittels eines geeichten Thermoelements kalibriert. Für die Emissionskoeffizienten ϵ ergaben sich für den betrachteten Temperaturbereich bis 150°C annähernd konstante Werte, so dass die Messungen mit Emissionskoeffizienten für A-PET zu 0,78 und für PC zu 0,93 durchgeführt wurden.

Der generelle Versuchsaufbau zur Untersuchung des thermischen Verhaltens von Polymeren bei mechanischer Belastung ist in Bild 2 dargestellt.

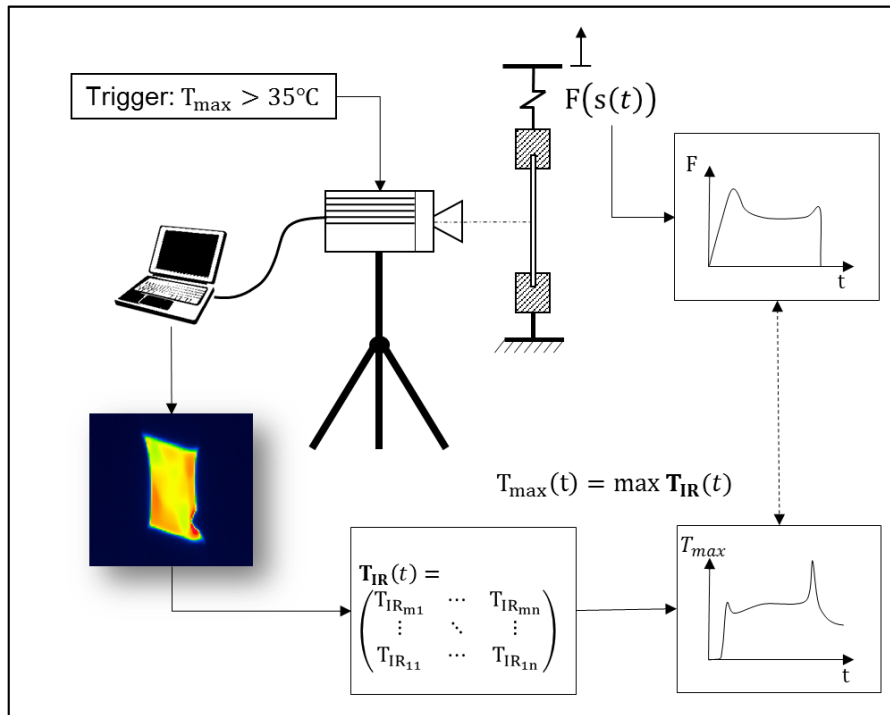


Bild 2: Methodisches Vorgehen zur simultanen Messung von lokaler Probenoberflächentemperatur und Spannungs-Dehnungs-Verhalten.

Dieser sieht die getrennte Erfassung des Kraft- und Wegsignals über die Zeit, $F(t)$ und $s(t)$ und damit global $F(s)$ sowie die Temperaturverteilung der Probenoberfläche vor. Die thermographische Aufnahme startet durch einen softwareseitigen Trigger bei Überschreiten einer Mindesttemperatur im Messbereich. Im Zuge der sich an die Messungen anschließenden Messdatenverarbeitung wird zunächst die Temperaturverteilung $T_{IR}(t)$ nach der maximalen Temperatur hin ausgewertet und mit der Kraft-Zeit-Kurve in Bezug gesetzt.

3 Ergebnisse und Diskussion

Amorphes PET

Für Schulterstabproben von A-PET wurde bei Geschwindigkeiten von 10 bis 3000 mm/min das Erwärmungsverhalten untersucht. In Bild 3 ist jeweils der charakteristische Verlauf der maximal gemessenen Temperatur für die beiden extremen Geschwindigkeiten dargestellt. In den Messkurven sind die Zeitpunkte markiert, auf die sich die rechts dargestellten Temperaturverteilungen beziehen.

Nach einer anfänglichen leichten elastischen Abkühlung des Materials (1) zeigt sich bei beiden Zuggeschwindigkeiten mit Erreichen der Streckgrenze die Ausbildung eines schrägen warmen Bereiches durch Scherdeformation mit typischen maximalen Temperaturen von ca. 80 °C, die lokal, insbesondere an der Risspitze im schnellen Versuch, bis auf über 110°C ansteigen (2-4). Besonders bei der Rissausbreitung zeigt sich eine Ausweitung des Temperaturbereiches von ca. 110 °C auf bis zu 130 °C über die sich ausbildenden Rissufer. Bei der langsam gestreckten Probe fällt die Maximaltemperatur, die bei der Initiierung der Verstreckung auftrat, mit

der Ausbreitung der scherbedingten Einschnürung relativ schnell auf Werte um 35 °C ab (Bild 3 a, Teilbild 5,6).

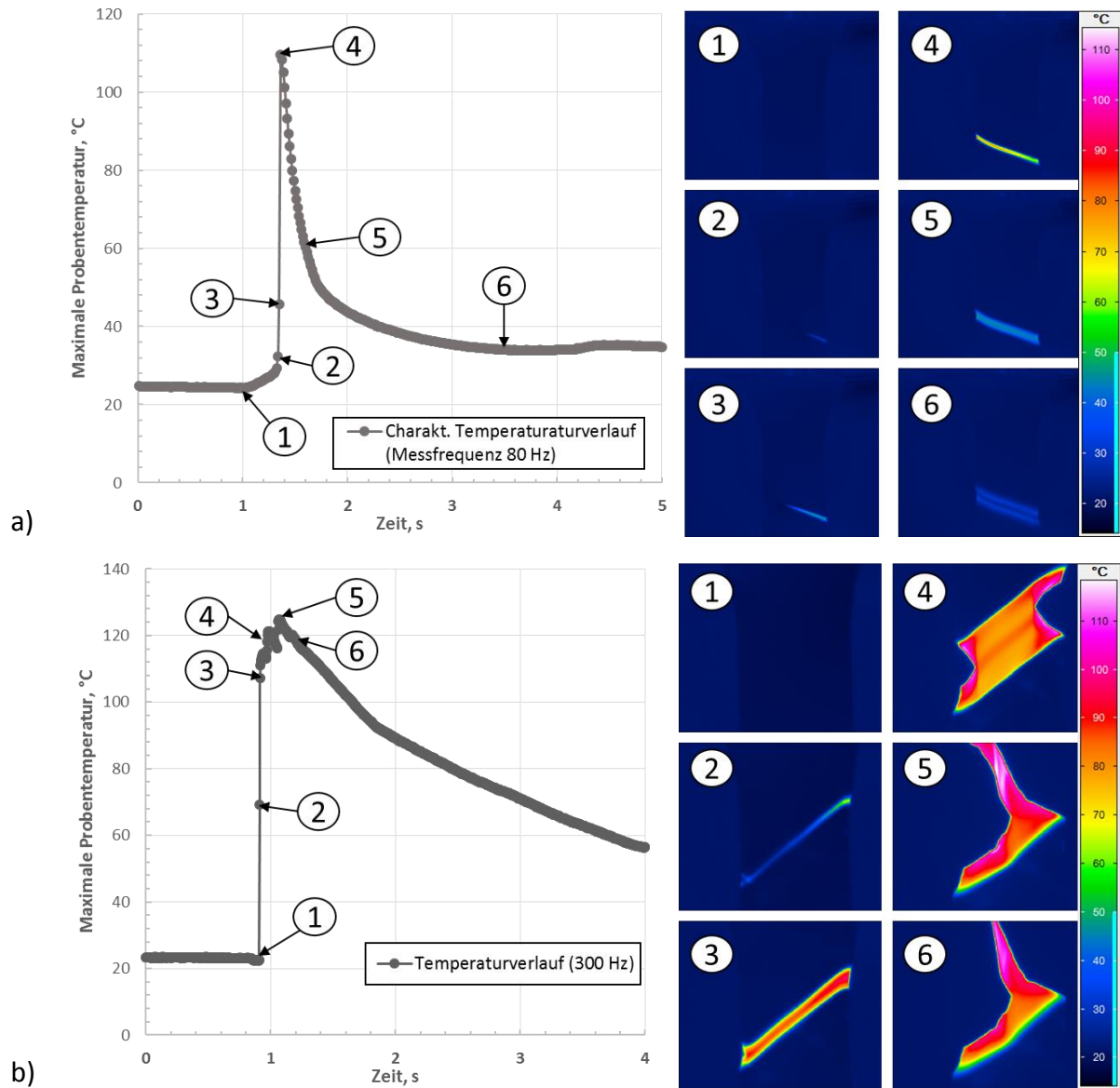


Bild 3: Thermographische Messung von A-PET: Verlauf der Maximaltemperatur bei 10 mm/min, Einschnürung der Probe ohne Riss (a) sowie für 3000 mm/min, bei Einschnürung und direktem Übergang zum Bruch der Probe (b) jeweils links; rechts jeweils charakteristische Temperaturverteilungen an den gekennzeichneten Positionen.

Ein analoges Verhalten ist auch für die untersuchten Geschwindigkeiten von 100 und 1000 mm/min zu beobachten

Für eine detailliertere thermographische Erfassung des Streckprozesses wurden die Messungen mit der Probengeometrie B wiederholt.

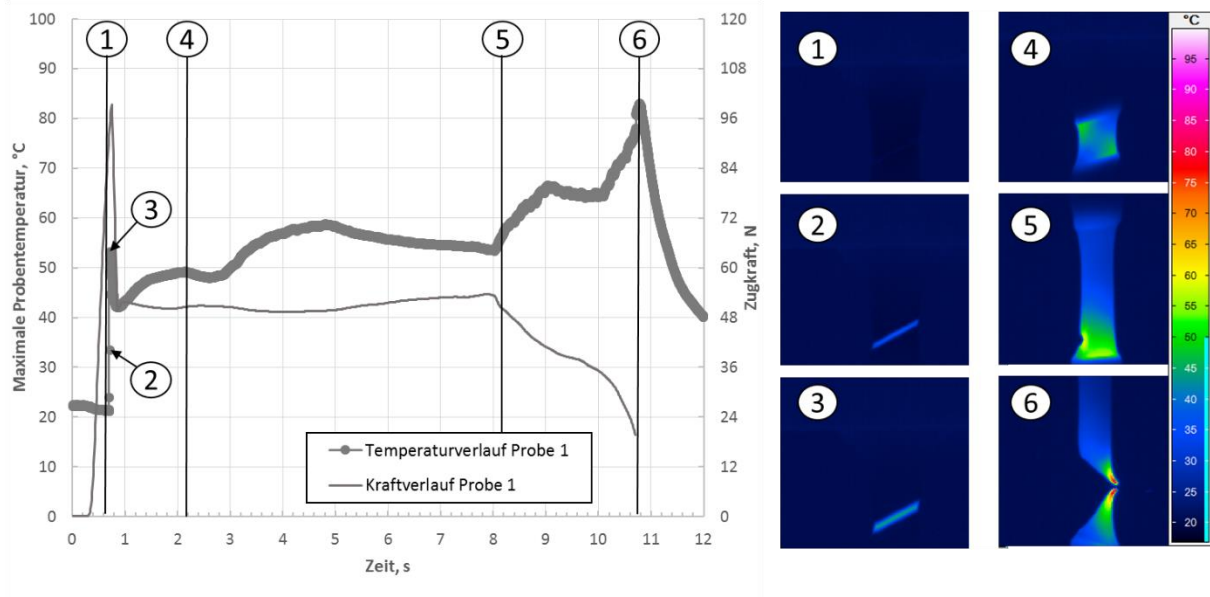


Bild 4: A-PET: Korrelation der maximalen Oberflächentemperatur und der gemessenen Zugkraft (links) für 100 mm/min Traversengeschwindigkeit sowie Bildverlauf des Streckvorganges (rechts) für Probengeometrie B.

Trotz des Fehlens eines ausgedehnten parallelen Bereichs bildet sich die initiale Erwärmung, wie in Bild 4 gezeigt, durch Scherung in einem linienförmigen Band unter einem charakteristischen Winkel zur Zugrichtung aus (vgl. Bild 4, Thermographiebilder 2-3). Die maximal gemessene Probenoberflächentemperatur zeigt ein Temperaturniveau von ca. 60 °C in der plastischen Zone mit deutlichem Temperaturmaximum an den Kanten des gescherten Bereiches. Der Spannungsabfall mit Erreichen des Yieldpunktes korreliert unmittelbar mit der temperaturbedingten Erweichung.

Mit dem initialen Einreißen der Probe (5) geht eine weitere Temperaturerhöhung mit Maximum im finalen Riss einher. Daran schließt sich die Abkühlung des Rissbereiches auf Raumtemperatur an. Die Höhe des initialen Temperatursprunges bei Rissinitiierung fällt mit 60°C ca. 40°C geringer aus als bei der Geometrie A. Die Temperatur der Rissspitze steigt mit fortlaufender Rissausbreitung schließlich bis auf ca. 90 °C.

Vergleiche des Verhaltens für amorphes Material am Beispiel Polycarbonat

Für (amorphes) Polycarbonat (PC) in Probenform B sind in Bild 6 Kraft-Zeit-Kurven und Maximaltemperatur-Zeit-Kurven sowie einige ausgewählte Thermographiebilder dargestellt.

Zu Beginn der uniaxialen Streckung kommt es - wie auch beim A-PET - zur homogenen Abkühlung infolge elastischer Dehnung (1). Unmittelbar mit Erreichen des Yieldpunktes setzt im Einschnürbereich eine lokale Erwärmung auf ein Temperaturniveau im plastischen Verformungsbereich ein (2-3). Die Deformation ist hier eher affin, es ist kaum eine Scherkomponente zu erkennen. Die Höhe dieses Niveaus steigt dabei mit zunehmender Prüfgeschwindigkeit an (von 32°C bei 10 mm/min auf über 55°C bei 3000 mm/min). Zudem nimmt die Höhe des Niveaus auch mit zunehmender Deformation angesichts der steigenden Kraft durch die taillierte

Probenform und damit der fortlaufende plastische Deformationsbereich in der Probenmitte zu.

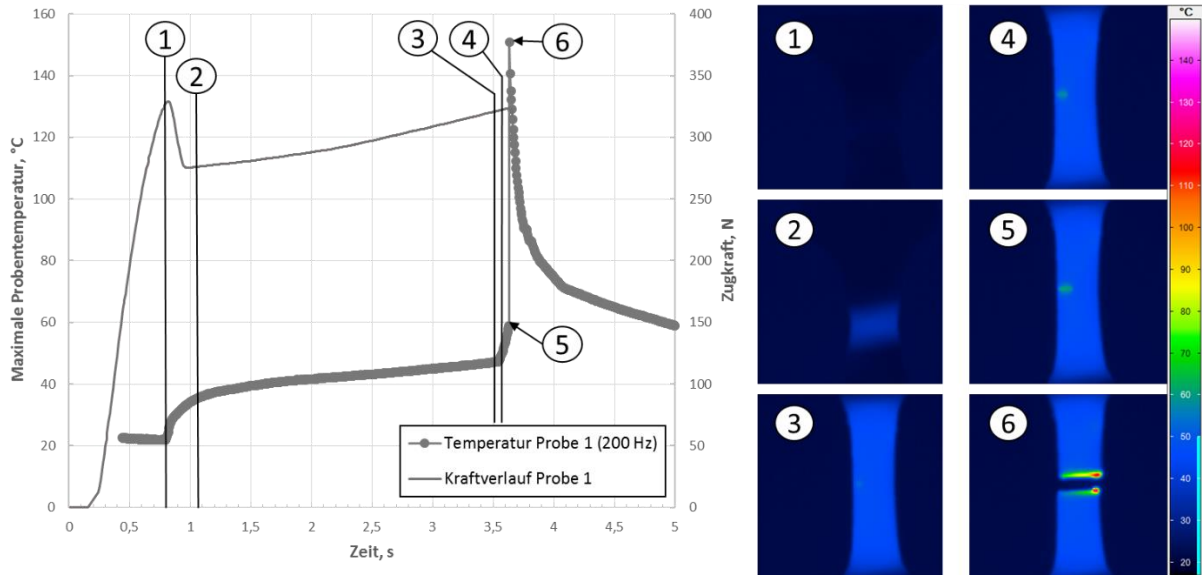


Bild 5: PC mit Probengeometrie B: Korrelation der maximalen Oberflächentemperatur und der gemessenen Zugkraft (links) für 100 mm/min Traversengeschwindigkeit sowie Bildverlauf des Streckvorganges (rechts).

Der spontane Riss, der im Gegensatz zum A-PET, in Form einer schlagartigen Zunahme der Temperatur in der Risszone einhergeht, kündigt sich bereits durch eine lokale, punktförmige Erwärmung an (3-5). Die direkt aufeinanderfolgenden Thermographiebilder 5 und 6 besitzen einen zeitlichen Abstand der Aufnahme von lediglich 5 ms. Der dazwischen stattfindende, hochdynamische Rissfortschritt konnte auch mit der höchstmöglichen zeitlichen Auflösung bei 850 Hz nicht gemessen werden. Allerdings ist festzustellen, dass die lokale Erwärmung bei Rissinitiierung (3-5) zu einer Querschnittreduzierung führt, was eine Spannungsüberhöhung im verbleibenden Querschnitt, in dem der eigentliche Riss stattfindet, zur Folge hat. Die maximale gemessene Temperatur an der Rissflanke liegt bei ca. 150 °C für alle untersuchten Geschwindigkeitseinstellungen.

6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Unterschiede der Materialerwärmungen bei der Verstreckung von A-PET und PC sind auf verschiedene zugrunde liegende Mechanismen zurückzuführen. Die Ausbildung eines stetigen Temperaturniveaus in der plastischen Zone für das amorphe PC liegen in Einklang mit den Angaben in der Literatur. [7, 8] Dabei ist deutlich, dass die Verstreckung letztlich bei Temperaturen unter der Glasübergangstemperatur T_g von ca. 150 °C stattfindet. Diese wird erst annähernd im Bereich der Risspitze beim Versagen erreicht, aber auch nicht an der gesamten Bruchfläche. Wegen des spröden Bruchs tritt neben den Rissflanken kaum plastische Deformation auf. Insofern kann eine mögliche sehr lokale Erwärmung der Rissfläche angesichts der beschränkten Ortsauflösung der Thermographie nicht sicher ermittelt werden.

Die Scherverformung beim A-PET deutet darauf hin, dass hier – trotz der amorphen Struktur – Scherung zwischen Domänen stattfindet wie im Fall teilkristalliner Polymere. Es ist bisher nicht klar, ob es sich dabei schon um Kristallite handelt oder nur Bereiche unterschiedlicher Kettenorientierung. Dadurch kann es zu lokaler Molekülorientierung und gegebenenfalls bei hinreichender molekularer Beweglichkeit zur dehnungsinduzierten Kristallisation kommen. Die deutlich erhöhten Temperaturen im Bruchbereich liegen noch deutlich unterhalb der Schmelztemperatur von PET. Insofern steht hier wieder die Frage, ob es im unmittelbaren Bruchbereich auf sehr kleinen Längenskalen zu einer weiteren Erwärmung kommt, die mittels der aktuellen Ortsauflösung nicht gefunden wurde, oder ob diese Temperaturen lokal für das Versagen nicht erforderlich sind angesichts der überlagerten Spannung sowie ausreichend großer amorpher Bereiche. Die Maximaltemperaturen deutlich über der Glasstemperatur bei der Rissausbreitung weisen aber deutlich darauf hin, dass es für das Versagen hier ausreicht, wenn die amorphe Phase durch Überschreiten von T_g beweglich wird. Eine quantitative Verfolgung der Energiebilanz von Deformation und Probenerwärmung ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

Literaturverzeichnis

- [1] Pawlak, A., Rozanski A., Galeski A.: Thermovision studies of plastic deformation and cavitation in polypropylene, *Mechanics of Materials*, 67 (2013) 104-118
- [2] Rabin, Y., Rittel, D.: Infrared temperature sensing of mechanically loaded specimens: Thermal analysis. *Experimental Mechanics*, 40 (2000) 197-202
- [3] Regev, A., Rittel, D.: Simultaneous Transient Temperature Sensing of Impacted Polymers Using Infrared Detectors and Thermocouples. *Experimental Mechanics*, 48 (2008) 675-682.
- [4] Rittel, D., Rabin, Y.: An investigation of the heat generated during cyclic loading of two glassy polymers. Part II: Thermal analysis. *Mechanics of Materials*, 32 (2000) 149-159
- [5] Bjerke, T.W., Lambros, J.: Theoretical development and experimental validation of a thermally dissipative cohesive zone model for dynamic fracture of amorphous polymers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 51 (2003) 1147-1170
- [6] Vollmer, M., Möllmann, K.-P.: *Infrared Thermal Imaging: Fundamentals, Research and Applications.*, Wiley-VCH, Weinheim (2010)
- [7] Tulsyan, K., Toshniwal, S., Dorairaju, G., Schmidt, D. F., Reynaud, E.: Thermomechanical Assessment of Plastic Deformation in Model Amorphous Polyamide/Clay Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*. 2010. DOI: 10.1155/2010/679786
- [8] Garg, M., Mulliken, A.D., Boyce, M.C.: Temperature Rise in Polymeric Materials During High Rate Deformation. *Journal of Applied Mechanics*, 75 (2008). DOI: 10.1115/1.2745388

Poster

1. *Hoang, X. T., Che, D. B., Le, H. H.*
Morphology, electric conductivity and mechanical properties of carbon nanotubes reinforced rubber composites
2. *Khatiwada, S. P., Pandit, R., Lach, R., Grellmann, W., Le, H. H., Henning, S., Adhikari, R.*
Effect of copolymer architecture and composition on nanostructured thermosetting resin blends
3. *Pokhrel Bhattarai, S. Neupane, B., Khatiwada, S. P., Lebek, W. Godehardt, R., Lach, R., Le, H. H., Grellmann, W., Radusch, H.-J., Yadav, P. N., Adhikari, R.*
Synthesis of prawn shell chitosan and characterization of mechanical and antimicrobial properties of blends with polyvinyl alcohol
4. *Giri, J., Bhandari, N.I., Adhikari, R.*
Preparation and characterization of nanocellulose from Bamboos
5. *Krulis, Z., Rybnicek, R., Lach, R., Tondl, D., Kotek, J., Slouf, M., Grellmann, W.*
Gamma ray modification of PE-HD to improve toughness
6. *Reincke, K., Nase, M., Arndt, S., Rennert, M., Androsch, R., Lach, R., Grellmann, W.*
Untersuchungen zum Einfluss der Dicke auf die mechanischen und bruchmechanischen Eigenschaften einer PE-LD-Folie
7. *Rennert, M., Horst, T., Reincke, K., Heinrich, G., Grellmann, W.*
Quantitative analysis of rough fracture surfaces on nano length scales
8. *Rennert, M., Fiedler, S., Nase, M., Günther, S., Kressler, J., Grellmann, W.*
Investigation of migration behavior of low molecular weight PIB for improved cling properties in LLDPE/ α -olefin copolymer blown stretch films
9. *Achereiner, F.*
Zeitraffende Bestimmung des Langzeit-Kriechverhaltens von Kunststoffen
10. *Bräuer, M., Gedan-Smolka, M., Häußler, L., Kühnert, I., Lappau, U., Lehmann, D., Scheibner, H., Schneider, K., Tuschla, M.*
Grenzflächenaktives Spritzgießen von Mehrkomponentenverbunden
11. *Sirch, C., Arndt, S., Bierögel, C., Grellmann, W.*
Korrelationen zwischen mechanischen und akustischen Eigenschaften von Kunststoffen in Abhängigkeit von der Temperatur
12. *Kotter, I., Grellmann, W.*
Failure Analysis of Thermoplastics Products – Practical Examples
13. *Sirch, C., Bierögel, C., Grellmann, W.*
Einfluss von Eigenspannungen auf die lokale Dehnung in Kunststoffen
14. *Krolopp, T., Lach, R., Mecklenburg, T., Grellmann, W.*
Entwicklung eines Verfahrens zur Simulation des Langzeitkriechverhaltens polymerer Werkstoffe mit Hilfe der registrierenden Makroeindringprüfung
15. *Schöne, J., Lach, R., Bierögel, C., Grellmann, W.*
Instrumented indentation techniques for assessment of the mechanical properties of polymers as a function of temperature

16. *Monami, A., Reincke, K., Kretzschmar, B., Grellmann, W.*
Influence of temperature on the mechanical and fracture mechanical properties of PA6/layered silicate nanocomposites
17. *Monami, A., Langer, B., Sadilek, J., Kučera, J., Grellmann, W.*
Mechanische und Bruchmechanische Eigenschaften von polymorphen Polypropylenwerkstoffen
18. *Reincke, K., Grellmann, W.*
Verfahren zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von Folien und Elastomeren
19. *Langer, B., Schmidt, A., Enderle, H.-F., Grellmann, W.*
Risswachstum in PE-Rohrwerkstoffen – Deformations- und Schädigungsmechanismen
20. *Reincke, K., Schoßig, M., Langer, B., Grellmann, W.*
Bewertung der Alterungsbeständigkeit von Folien durch künstliche Bestrahlung
21. *Sirch, C., Oluschinski, A., Bierögel, C., Grellmann, W.*
Ultrasonic testing of polymers
22. *Rudolph, M., Gottschling, D., Heilmann, A., Knoll, W.-D.*
Zyklische Belastung von Unterkiefer-Rekonstruktionsplatten aus PEEK
23. *Hessler, C., Grünhage, L., Schwan, S., Heilmann, A., Knoll, W.-D.*
Modellierungen zur Entwicklung neuer Kunststoffimplantate für Mittelgesichtsfrakturen
24. *Smejda-Krzewicka, A., Rzymiski, W. M., Dmowska, P.*
The influence of a wood flour on the cross-linking and properties of acrylonitrile-butadien rubber
25. *Do Quang Khang, Hai Luong Nhu, Trung Sy Do, Hoa Hoang Thi, Thao Nguyen Thi*
Study on preparation and properties characterization of some rubber nanocomposites
26. *Dmowska, P., Rzymiski, W. M., Pijewski P., Smejda-Krzewicka, A.*
Influence of iron oxid(III) and silica filler on curing and properties of blends composed of chloroprene and styrene-butadiene rubber
27. *Balgová, V., Babka, M., Habrová, V., Vrátničková, Z.*
Biodegradable polymer blend – controlled degradation
28. *Staudinger, U., Krause, B., Pötschke, P., Voit, B., Thoma, P., Gordan O. D.*
Development of thin layers of electrically conductive polycarbonate/MWCNT composites with low filler content and high transparency
29. *Grünhage, L., Thormann, A., Hessler, C., Knoll, W.-D., Heilmann, A.*
Neue Polymermaterialien mit nanostrukturierten Oberflächen für Implantate für Mittelgesichtsfrakturen
30. *Habrová, V., Balgová, V., Paravanova, G., Herecova, L.*
Processing stability of halogen-free flame retarded polypropylene during multiple extrusion

31. *Mujtaba, A., Keller, M., Ilisch, S., Radusch, H.-J., Thurn-Albrecht, T., Saalwächter, K., Beiner, M.*
Polymer dynamics and crosslink density of SBR nanocomposites containing fillers with different surface area
32. *Döhler, S., Reincke, K., Heuert, U., Grellmann, W.*
Entwicklung eines hybriden Prüfverfahrens zur strukturellen Aufklärung von Deformationseigenschaften elastomerer Werkstoffe
33. *Mahmood, N., Beiner, M.*
Influence of shear processing on morphology orientation and mechanical properties of styrene butadiene triblock copolymers
34. *Schoßig, M., Bierögel, C., Grellmann, W.*
Zusammenhang zwischen Schädigungsmechanismen und Schallemissionscharakteristik in Polyolefin/GF-Verbunden unter schlagartiger Beanspruchung
35. *Monami, A., Langer, B., Grellmann, W., Kaufhold, I.*
Werkstoffeigenschaften von elektronenstrahlvernetzten Polyethylenwerkstoffen
36. *Schmidt, N., Tesch, M., Rahener, M., Langer, B.*
Wiederaufbereitung von PA-Kunststoffen
37. *Höher, R., Katzenberg, F., Tiller, J. C.*
Tunable multi-shape memory polyethylene
38. *Palmstingl, M., Salaberger, D., Schoßig, M., Koch, T.*
Acoustic emission and X-Ray computed tomography of short fibre reinforced polypropylene
39. *Mehle, K., Gottschling, D., Rudolph, M., Schwan, S., Knoll, W.-D.*
Modellierungen zur Entwicklung von PEEK-Rekonstruktionsplatten für Humanunterkiefer
40. *Pandit, R., Lach, R., Grellmann, W., Lebek, W., Berkessel, A., Adhikari, R.*
Blends of epoxy resin and SBS block copolymers: Morphology and mechanical behaviour
41. *Großmann, L., Nase, M., Rennert, M., Langer, B.*
Untersuchungen des Einflusses der Rezeptur und des Alterungsverhaltens auf die Peeleigenschaften von adhäsiven Peelfoliensystemen
42. *Smejda-Krzewicka, A., Rzymiski W.M., Dmowska, P.*
Wood flour as a filler of natural rubber and epoxidised natural rubber
43. *Waly, Ahmed Ibrahim*
Improvement of toughness of nanostructured nanofiber composites
44. *Fuhrich, R., Dietz, R., Gehde, M.*
Zeitstandfestigkeit alternativer Schweißverfahren im Apparate- und Behälterbau
45. *Littek, S., Schöppner, V.*
Berechnung und Modellierung des Materialabbaus von Thermoplasten während des Plastifiziervorganges

46. *Krugmann, J., Moritzer, E.*
Nutzung der Materialdeformation zur Entwicklung eines neuartigen Kunststoffblindniets
47. *Gorelova, S., Schneider, K., Kipscholl, C., Lombardi, R., Calabrò R., Heinrich, G.*
Methode zur mehrachsigen zerstörungsfreien und bruchmechanischen Materialcharakterisierung von Elastomeren
48. *Illing, T., Schoßig, M., Bierögel, C., Grellmann, W.*
Spezifische Zugfestigkeit und Querkontraktionszahl in Abhängigkeit der Faserorientierung in spritzgegossenen PA6/GF-Werkstoffen
49. *Zepnik, S., Kabaci, S., Radusch, H.-J.*
Influence of melt rheology on the foam extrusion behaviour of externally plasticized cellulose acetate
50. *Kučera, J., Sadílek, A., Monami, A., Nezbedová, E.*
JR curve fit (ISO/CD 28860, ASTM D6068) – The case of positive discrimination of measured data
51. *Kučera, J., Sadílek, J., Hutař, P.*
Influence of PP-RC pipe annealing on the lifetime and on the level of internal stress
52. *Sadílek, J.*
Determination of fracture characteristic of tough types of polypropylene
53. *Kalinowska, A., Gehde, M., Fuhrich, R.*
In-Mold Printing während des Spritzgießens
54. *Lach R., Satapathy, B. K., Schlegel, R., Weidisch (†), R., Grellmann, W., Knoll, K.*
Three-phase model of two-component blends consisting of a polystyrene–polybutadiene star block copolymer and a polystyrene homopolymer
55. *Lichtenberger, R.*
DIC/Flächenhafte Verformungsmessung: Mehr Kameras für mehr Nutzen
56. *Kamper, A., Posch, J., Deinert, J., Radusch, H.-J.*
Eigenschaftscharakterisierung von PVC/PLA-Blends
57. *Kolosov, I., Dolynchuk, O., Borreck, S., Radusch, H.-J.*
Morphology controlled one- and two-way shape memory behavior of polyethylene/poly(e-caprolactone) blends
58. *Keller, M., Le, H. H., Wutzler, A., Radusch, H.-J.*
Erweiterung des Benetzungskonzepts zur Charakterisierung der Füllstofflokalisierung in Kautschukblends
59. *Anton, W., Patel, K., Radusch, H.-J., Wutzler, A.*
Wirkung von Ethylvinylacetat als polymere Blendkomponente auf die Eigenschaften von Polylactidtypen
60. *Wutzler, A., Paetz, C., Radusch, H.-J.*
Charakterisierung der Stereokomplexbildung in PLLA / PDLA Blends mittels zeit- und temperaturabhängiger FTIR-Spektroskopie
61. *Benhamida, A., Kaci, M., Focke, W.W., Muiambo H., Atanasova, M., Androsch, R.*
Effect of different nanofillers on the mechanical properties of PA 11

62. *Euchler, E., M. Gehde, M., Stoček, R., Michael, H., Voldánová, J.*
Komplexe dynamische Prüfungen von Gummiqualitäten für Off-Road-Reifen
63. *Zierdt, P., Henning, S., Putsch*
Direct Blending Injection Molding of Polyamide 6 Blends
64. *Weis, N., Poser, S., Frank, W., Cepas, V.*
Untersuchungen zur Charakterisierung von Biofilmen
65. *Hohlfeld, R., Schicktanz, C., Cepas, V.*
NMR-spektroskopische Ermittlung des Verzweigungsgrads von Polyolefinen
66. *Frank, W., Poser, S., Hohlfeld, R., Schicktanz, C., Cepas, V.*
Polymercharakterisierung mit kombinierten Methoden der Instrumentellen Analytik
67. *Schawe, J.E.K., Possart, W., Krogh, L.*
Solid state rheology of polymer films and layers: Influence of the thickness on mechanical properties of a PU-adhesive between metallic substrate
68. *Giri, J., Khatiwada, S. P., Le, H. H., Radusch, H.-J., Lach, R., Grellmann, W., Bledzki, A. K., Shrestha, L. K., Adhikari, R.*
Structure–properties correlations studies in biodegradable composites comparing rice husk and microfibrillated cellulose
69. *Beinersdorf, H., Ganß, M., Kuhne, M., Hildebrand, J., Könke, C.*
Dehnungsmessung mit faseroptischen Sensoren in der polymeren Klebschicht von Verbindungen: Simulation und Experiment
70. *Stolte, I., Froberg, P., Pietzsch, M., Ulrich, J.*
Production of protein-based materials: Interaction of functional additives and enzymatic cross-linking
71. *Alig, I., Oehler, H., Bargmann, M., Lellinger, D.*
Ultraschallmikroskopie für die Schadensanalyse von Kunststoffen und Beschichtungen
72. *Stam-Creutz, T., Seitz, Mathias*
Katalytische Spaltung von Polymeren - Eine Möglichkeit zur Depolymerisation
73. *Mertlová, O., Nezbedova, E.*
Round robin test on FNCT as a basis for ISO 16770 revision
74. *Lach, R., Reincke, K., Ruiz Zúñiga, M., Grellmann, W., Langer, B.*
Mechanische und bruchmechanische Eigenschaften von extrudiertem PE-LD in Abhängigkeit von der Prüfkörperdicke
75. *Robertson, D.*
High pressure autoclave test for measuring oxidative resistance of polyolefin based products
76. *Schöneich, M., Stommel, M.*
Kurzglasfaserverstärkter Probekörper zur Bestimmung biaxialer Werkstoffkennwerte
- S1 *Grellmann, W., Langer, B.*
Industriekooperationen der Polymer Service GmbH Merseburg
- S2 *Grellmann, W., Langer, B.*
Polymer Service GmbH Merseburg Kooperationspartner und Geschäftsfelder

- S3 *Rödel, T., Grellmann, W., Schoßig, M.*
Institut für Polymerwerkstoffe e.V. (IPW)
Kooperationspartner und Tätigkeitsfelder
- S4 *Grellmann, W., Reincke, K.*
Akademie Mitteldeutsche Kunststoffinnovationen (AMK)
- 77 *Sirch, C., Bierögel, C., Grellmann, W., Döhler, S., Hohndorf, T., Heuert, U.*
Untersuchungen an Kunststoffbauteilen in Tauchtechnik und Luft-Ultraschall

Electrical and electromagnetic wave absorbing properties of multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) based epoxy nanocomposites

X. T. Hoang^{1,2}, D. B. Che², H.H. Le³

**¹ Faculty of Materials Technology - Department of Polymer Materials –
University of Technology - Vietnam National University –
HCM City - Vietnam**

**² National Laboratories for Polymer and Composite Materials - University
of Technology - Vietnam National University - HCM City – Vietnam**

**³ Leibniz-Institute of Polymer Research Dresden,
D-01069 Dresden - Germany**

E-mail: hoangxuantung@yahoo.de

In the present work, the effects of presence of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) on the electrical and mechanical properties of an epoxy system (D.E.R 331-80wt% and EPOTEC-20wt%) was investigated using the ultrasonic technique for dispersion of nanoparticles. This study focuses on the characterization of MWNT-epoxy nanocomposites for different MWNTs such as Baytube C150 and Nanocyl NC 7000 and different MWNT concentrations of 0; 0.1; 0.3 and 0.5 wt% by correlating different analysis techniques, including online and offline resistivity measurement during and one week after producing and curing of samples. The addition of this low fraction of both MWNTs in epoxy resulted in raising the electrical conductivity and increasing the electromagnetic wave (4-16 GHz) absorbing effectiveness with increasing of CNT loading. The resistivity of epoxy decreased from $10^{14}\Omega\cdot\text{m}$ of neat epoxy to $10^5\Omega\cdot\text{m}$ with 0.5% NC7000 CNTs content. Moreover, presence of MWNTs enhanced the Young's modulus and toughness of the prepared nanocomposites. The TEM micrographs were used for the investigation of the dispersion state of MWNTs in the matrix. It can be deduced that the NC7000 MWCNTs are suitable for electrical conducting applications and Baytube C150 MWCNTs are good for electromagnetic wave absorbing utilization.

Keywords: MWNTs, epoxy, nanocomposite, electrical conductivity, electromagnetic wave absorbing, online and offline resistivity measurement.

Effect of copolymer architecture and composition on nanostructured thermosetting resin blends

S. P. Khatiwada^{1,2}, R. Pandit^{1,2}, R. Lach^{3,4}, W. Grellmann^{3,4}, H. H. Le⁵,
S. Henning⁶, R. Adhikari^{1,2*};

¹ Tribhuvan University, Central Department of Chemistry, Kritipur, Kathmandu (Nepal), ² Nepal Polymer Institute (NPI), Kathmandu (Nepal),
³ Martin-Luther University Halle-Wittenberg, Centre of Engineering, Halle/Saale (Germany), ⁴ Institut für Polymerwerkstoffe (IPW), Merseburg (Germany), ⁵ Leibniz Institute for Polymer Research (IPF), Dresden (Germany),
⁶ Fraunhofer Institute for Mechanics of Materials, Halle/Saale (Germany),
* nepalpolymer@yahoo.com

Abstract

In this work (for literature and preliminary studies see [1–3]), we investigate the effect of copolymer chain architecture and composition of a block copolymer on its blends with epoxy resin. The block copolymer was used as template for nanostructured resin, the former being obtained by epoxidation of polystyrene/polybutadiene block copolymers having various chain architecture using *meta*-chloroperoxybenzoic acid (MCPBA) as an epoxidizing agent. The thermoset system formed by a diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy resin and methylene dianiline (MDA) hardener was chosen to ensure the miscibility of most of the epoxidized block copolymer with the matrix.

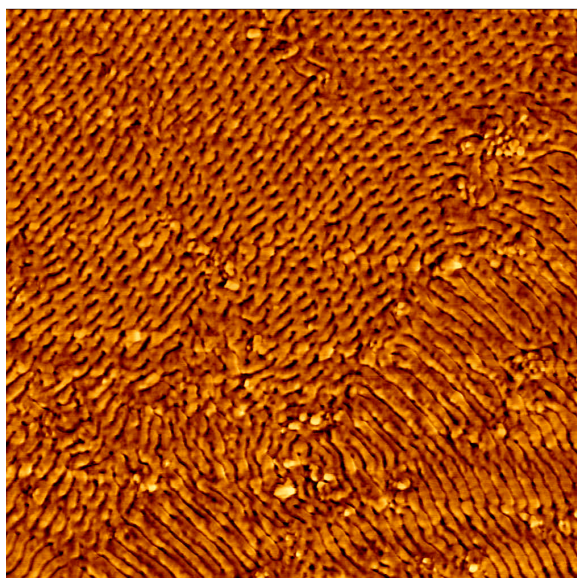


Figure 1: AFM phase image of a blend comprising 70% by weight of epoxy resin and 30% by weight of epoxidized diblock copolymer; 2.5 μm \times 2.5 μm scan

The epoxidation of the block copolymer was characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy while the mechanical behavior of the blends was analyzed using re-

ording microindentation technique. The block copolymer consists of epoxy-philic and epoxy-phobic blocks and will form micellar nanostructures within the epoxy matrix that persists after curing as shown in the atomic force (AFM) micrograph (Figure 1). In this way it was possible to design the nanostructured blends having tailored mechanical and micromechanical properties.

References

- [1] Pandit, R., Giri, J., Michler, G. H., Lach, R., Grellmann, W., Youssef, B., Saiter, J. M., Adhikari, R.: Effect of epoxidation of diene component of SBS block copolymer on morphology and mechanical properties. *Macromolecular Symposia* 315 (2012) 152–159
- [2] Pandit, R., Lebek, W., Lach, R., Grellmann, W., Saiter, J. M., Berkessel, A., Adhikari, R.: Epoxidation of styrene/butadiene star block copolymer by different methods and characterization of the blends with epoxy resin. *Macromolecular Symposia* (2014), in press
- [3] Pandit, R., Lach, R., Grellmann, W., Lebek, W., Berkessel, A., Adhikari, R.: Blends of epoxy resin and SBS block copolymers: Morphology and mechanical behaviour. In: *Proceedings (CD-ROM) PolyMerTec 2014 (25.–27.06.2014)*. Merseburg (2014), 5 pages

Synthesis of prawn shell chitosan and characterization of mechanical and antimicrobial properties of blends with polyvinyl alcohol

S. Pokhrel Bhattarai^{1*}, B. Neupane¹, S. P. Khatiwada¹, W. Lebek²,
R. Godehardt², R. Lach^{3,4}, H. H. Le³, W. Grellmann^{3,4}, H.-J. Radusch³,
P. N. Yadav¹, R. Adhikari^{1,5**};

¹ Tribhuvan University, Central Department of Chemistry, Kritipur, Kathmandu (Nepal), ² Martin-Luther University Halle-Wittenberg, Institute of Physics, Halle/Saale (Germany), ³ Martin-Luther University Halle-Wittenberg, Centre of Engineering, Halle/Saale (Germany), ⁴ Institut für Polymerwerkstoffe, Merseburg (Germany), ⁵ Nepal Polymer Institute (NPI), Kathmandu (Nepal),

* shantabhattacharai@yahoo.com, ** nepalpolymer@yahoo.com

Synthesis and characterisation

Chitin was prepared from prawn shell waste by chemical treatments such as demineralization, deproteinization, and decolourization process. Then, chitosan (for comparison see also [1]) was prepared by the process of deacetylation by treating the chitin with 50 % NaOH at 100 °C in presence of nitrogen for different intervals of time to get the series of chitosan having different degree of deacetylation.

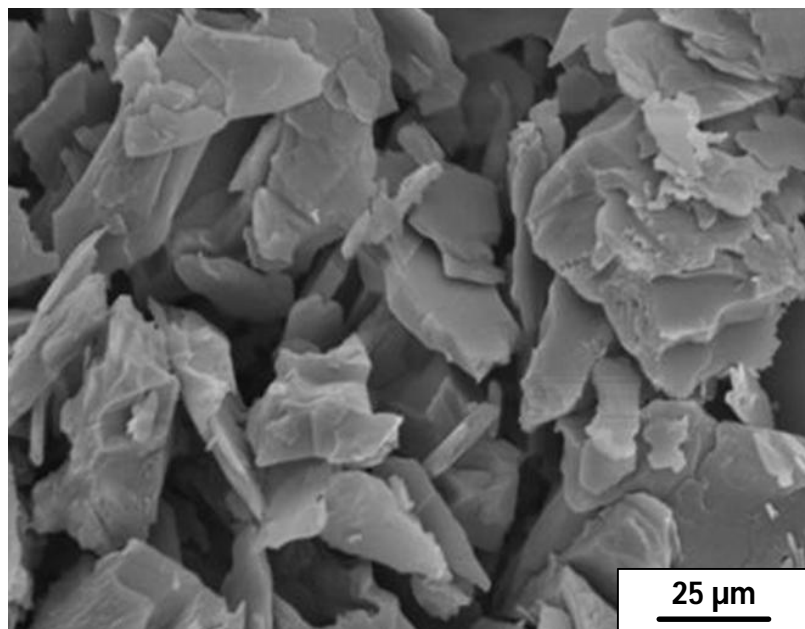


Figure 1: Scanning electron micrograph of chitosan powder extracted from prawn shells

The prepared chitosan was characterized by molecular weight determination, degree of deacetylation (DDA), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The molecular weight has determined from intrinsic viscosity using the Mark-Houwink equation. The degree of deacetylation of chitsosan was calculated by different techniques like acid base titration and potentiometric titration. The chitosan(CS)/polyvinyl alcohol blends(PVA) were prepared by solution casting method using glutaraldehyde as cross-linking agent. The morphology of chitosan and chitosan/PVA blend was studied by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and mechanical properties were characterized by microhardness technique. The antimicrobial properties of chitosan and CS/PVA blend were studied by Agar well diffusion technique method using *Klebsiella pneumonia*, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus* and *Enterococcus faecalis* were used.

Experimental results

The DDA was found that it increases with the increase of reaction time almost linearly. FTIR spectra of chitosan exhibits absorption peaks at 1648 cm^{-1} (amide I, C=O stretching) and 1552 cm^{-1} (amide II, N-H bending). The N-H stretching (3447 cm^{-1}), O-H stretching (3380 cm^{-1}), C-O-C stretching peak (1050 cm^{-1}), the characteristic peaks of chitin and chitosan were observed. Flakes-like structures of chitosan were observed in SEM micrographs. AFM phase images of CS/PVA represent that CS and PVA are the miscible system and there is no phase segregation. The hardness was increased as a function of chitosan content. Extracted chitosan and CS/PVA film is equally or more biologically active than commercial chitosan. All the strains of bacteria used were inhibited only by blend of prepared chitosan with PVA; therefore it has potential application as an antimicrobial agent.

References

- [1] Baral, R. P., Adhikari, R.: Isolation, characterization and biological properties of prawn chitosan. Kathmandu Symposia on Advanced Materials 2012 (KaSAM 2012) (09.–12.05 2012). Kathmandu (2012)

Gamma ray modification of PE-HD to improve toughness

Z. Krulis¹, J. Rybnicek², R. Lach³, D. Tondl⁴, J. Kotek¹, M. Slouf¹, W. Grellmann³;

¹ Academy of Sciences of the Czech Republic, Institute of Macromolecular Chemistry, Prague (Czech Republic), ² Centre of Excellence Prague (Czech Republic), ³ Institut für Polymerwerkstoffe e.V., Merseburg (Germany), ⁴ Czech Technical University in Prague, Faculty of Mechanical Engineering (Czech Republic)

1 Introduction

Gamma ray modification of PE-HD was carried out to study its effect on toughness. Before Gamma treatment, the PE-HD was stabilized. Stabilization was based on alfatocoferol, HAS stabilizers and NOR-HAS stabilizers. Structural and mechanical characterization was carried out with the help of tensile test, impact toughness measurement, friction and wear testing and scratch test. We have observed improvement of toughness and change in fracture behaviour.

Table 1: Tensile test data

Material	DGH		DMJ		DSX	
	Yield strength (MPa)	Yield strain (%)	Yield strength (MPa)	Yield strain (%)	Yield strength (MPa)	Yield strain (%)
Original	28.2	7.5	28.9	6.2	23.8	7.8
E	26.7	7.7	26.9	6.9	24.9	8.4
T371	28.1	7.4	27.7	6.2	24.3	8.1
CH119	25.9	8.1	28.4	6.1	23.5	7.8
CH994	26.3	7.7	29.5	6.8	23.8	8.2

2 Methods

High density polyethylene Liten DMJ 6382 (DMJ), Liten DGH 5850 (DGH) and Liten DSX (DSX) (from Chemopetrol Litvinov, Czech Republic) were stabilized by incorporation of the following antioxidants: Chimassorb 944 – oligomer HALS (Ch994), Chimassorb 119 (Ch119), Tinuvin NOR 371 – oligomer HALS NO (T371) and α -tocopherol (E). The samples were prepared by melt mixing in Brabender plastograf (Mixer W50EHT) at 190 °C, the rotation speed of 60 rpm and the period of 8 minutes. The melt material was pressed into the plates of thickness of 2 mm. The samples were irradiated (⁶⁰Co) by doses of 25, 50 and 100 kGy (kilograys). After irradiation, tensile test was carried out according to ISO 527 standard; the test speed reached 50 mm/min (Table 1). The fracture behaviour was quantified with the help of the concept of the crack tip opening displacement (CTOD) and J-integral (Merkle-Corten method). The methodology described in [1] was followed. An instrumented Charpy impact

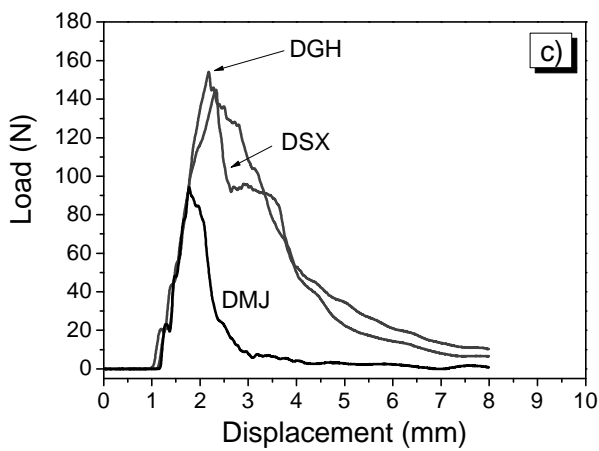
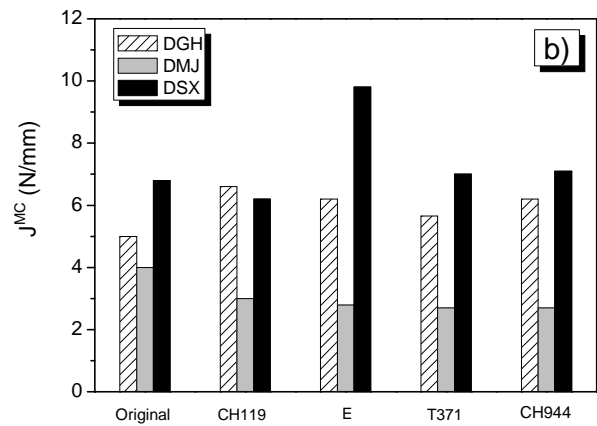
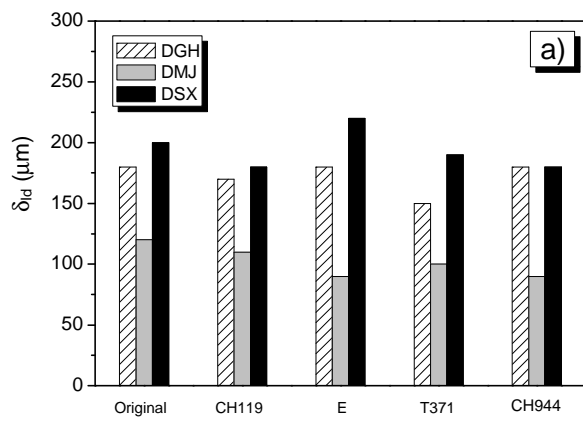
tester Cheast recorded the load–deflection (F – f) diagrams. The pendulum work capacity was 7 J (angle = 140°). The pendulum velocity reached 1.0 m/s (angle = 40°). The support span was set to $s = 40$ mm ($s/W = 4$). Scratch tests were carried out with the help of the Revetest Scratch Tester (CSM instruments). The Vickers diamond indenter with the tip radius of 200 μm was used. The scratch speed and track length was set to 100 mm/min and 30 mm, respectively, and normal load was set to 50 N. The penetration depth h , residual (plastic) depth h_p and tangential force F_t was recorded by the machine. The friction and wear was measured by using Tribometr THT-S-CE-0000 (pin-on-disc) according to the standard test method for wear testing with a pin-on-disk Apparatus (ASTM G 99). The set up was following: steel ball 100Cr6 of the diameter of 6 mm, load of 5 N and track length of 5000 m.

3 Results and discussion

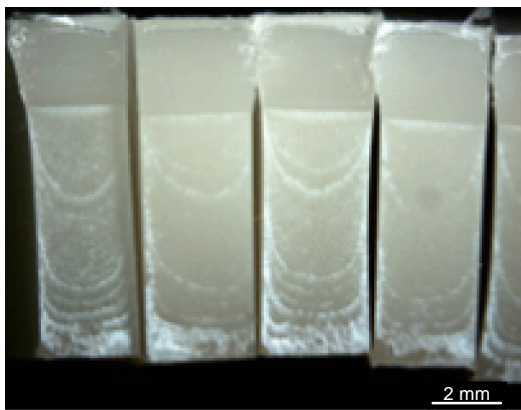
Figure 1 shows fracture behaviour of the blends. There is significant toughness improvement in terms of plastic deformation and plastic energy associated with crack initiation of the sample modified with α -tocopherol (E) (Fig. 1a,b). The samples DGH and DMJ show linear elastic deformation behaviour with small scale yielding, whereas the sample DSX exhibits elastic–plastic deformation behaviour (Fig. 1c). The crack initiation area at the notch tip is clearly distinguishable and is larger in case of DSX-E. After reaching maximum force we can observe stable crack propagation of all samples with a large damage zone of the sample DSX and reduction of crack propagation speed during the stable phase (Fig. 1d–f). SEM images of the crack initiation area of DSX (Fig. 2a,b) show larger scale of plastic deformation, pronounced fibrillation and material pull-out with localized yielding in comparison to samples DGH and DMJ (images not shown here).

In general the friction coefficient of PE-HD ranges from 0.07 to 0.4. The friction coefficients of the studied materials were DGH (0.09), DMJ (0.06) and DSX (0.18). We observed a substantial improvement of the friction coefficient in the case of DSX-E (0.05) (Fig. 3a). Wear remained constant for all samples, slightly decreasing when materials were modified with α -tocopherol (E). Scratch resistance expressed in terms of scratch penetration and residual depth improved in case of DSX-E (Fig. 3b).

When the samples were subjected to gamma radiation it was seen that the toughness increased considerably. For example, the J-integral of DSX-E grew from 8.5 N/mm (0 kGy) to 11 N/mm (25 kGy) and to 12.5 N/mm (50 kGy), which is almost 50 % toughness improvement. Moreover, DSX-Ch119 modification reached 18 N/mm at 50 kGy. Even more significant effect of gamma radiation is documented by CTOD results. The CTOD of DSX-Ch119 rises from 38 μm (0 kGy) to 236 μm (100 kGy). The change in fracture behaviour is documented by load–displacement diagrams, which exhibit a turn from linear-elastic to elastic–plastic deformation behaviour. Furthermore, fracture surfaces show progressive crack growth stabilization and whitening of the fracture surface (data not shown here).



d) DGH-E



e) DMJ-E



f) DSX-E

Figure 1: Fracture behaviour of stabilized PE-HD: (a) crack tip opening displacement, (b) J-integral according to Merkle and Corten, (c) Load–displacement diagrams, (d) fracture surface of DGH-E, (e) fracture surface of DMJ-E, (f) fracture surface of DSX-E

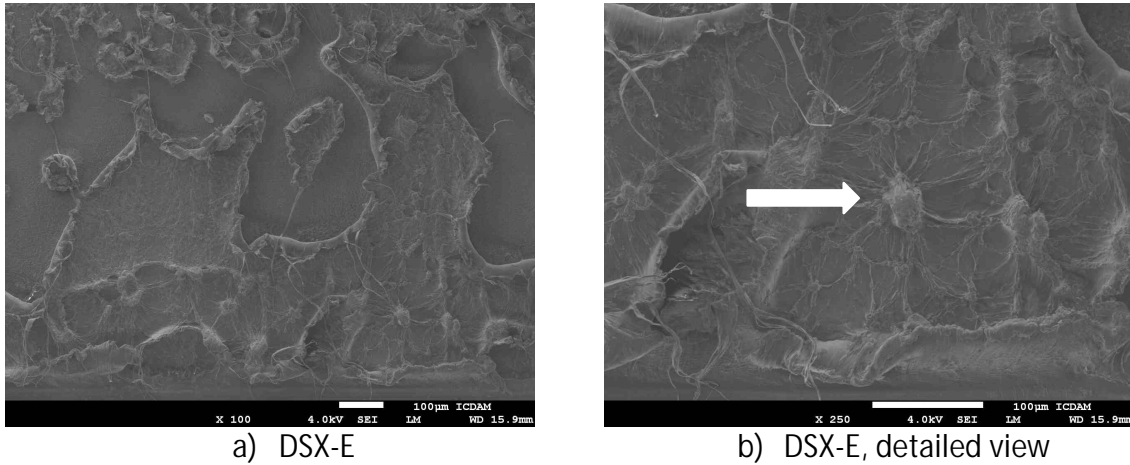


Figure 2: Fracture surfaces of the crack initiation area of PE-HD DSX-E

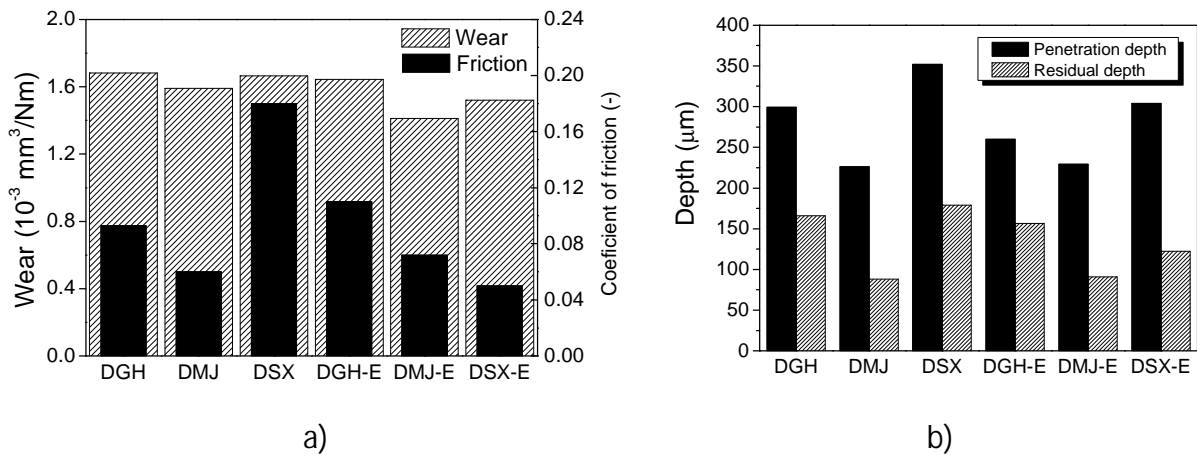


Figure 3: Tribology behaviour: (a) wear and friction, (b) scratch resistance

4 Conclusions

The following conclusions can be drawn:

- Gamma radiation does not influence dynamic yield stress and dynamic modulus.
- Gamma radiation greatly increases toughness, namely crack tip opening displacement of PE-HD and its stabilized modifications.
- The most effective stabilization of PE-HD in respect to improvement of toughness when irradiated is DSX-Ch119. DSX-E increases the fracture toughness and improves friction coefficient but when subjected to gamma radiation the effect of E is negative.

References

- [1] Grellmann. W.. Seidler. S. (Eds.): Polymer Testing. 2nd ed., Carl Hanser Verlag, Munich (2013)

Untersuchungen zum Einfluss der Dicke auf die mechanischen und bruchmechanischen Eigenschaften einer PE-LD-Folie

K. Reincke¹, M. Nase², S. Arndt³, M. Rennert², R. Androsch⁴, R. Lach⁴, W. Grellmann^{1,4}

¹Polymer Service GmbH Merseburg, Geusauer Str., Geb. 131, D-06217 Merseburg; Kontakt: www.polymerservice-merseburg.de

²Polifilm EXTRUSION GmbH, Köthener Straße 11, D-06369 Südliches Anhalt OT Weißandt-Gölzau

³Hochschule Merseburg, Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften, Geusauer Str., D-06217 Merseburg

⁴Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Zentrum für Ingenieurwissenschaften, D-06099 Halle

Einleitung

Folien finden in verschiedenen Bereichen Anwendung, zum Beispiel als Verpackungsmaterial, Klebeband oder Membran, wobei sie verschiedenen Anforderungen genügen müssen. Neben der physiologischen Unbedenklichkeit, bestimmten Permeations- oder Oberflächeneigenschaften bei guter Verarbeitbarkeit müssen auch die mechanischen Eigenschaften für Folien im Lebensmittelverpackungsbereich bestimmte Vorgaben erfüllen. Demnach muss die mechanische Prüfung ein wesentlicher Bestandteil der produktionsbegleitenden Qualitätskontrolle sowie der Neu- und Weiterentwicklung von Folienwerkstoffen sein.

Es ist bekannt, dass die Prüfkörpergeometrie, insbesondere die Prüfkörperdicke, bei der mechanischen und bruchmechanischen Prüfung einen großen Einfluss auf die Kennwerte hat. Während im Bereich der mechanischen Prüfung von starren thermoplastischen Kunststoffen die Prüfkörperabmessungen in den jeweiligen Normen als eine Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der resultierenden Kennwerte festgelegt sind, gilt dies nicht für Folien. Diese werden in der Geometrie geprüft, in welcher diese dann auch eingesetzt werden. Eine Vergleichbarkeit der an Folien unterschiedlicher Dicke ermittelten Kennwerte ist somit nicht in jedem Fall gegeben. Um die Abhängigkeit der mechanischen Kennwerte von der Foliendicke einschätzen zu können, wurden systematische Untersuchungen durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden.

Experimentelles

Die vorgestellten Ergebnisse basieren auf Untersuchungen an einer PE-LD-Blasfolie. Durch unterschiedliche Verarbeitungsbedingungen wurden 10 Folien mit Dicken zwischen 15 und 400 µm hergestellt. Die Prüfkörper für die Untersuchungen wurden parallel (längs) und senkrecht (quer) zur Maschinenrichtung entnommen, so dass zusätzlich eine Bewertung des Einflusses der Kristallitorientierung auf die Kennwerte ermöglicht wurde. Die mechanische Prüfung umfasste den Zugversuch nach DIN EN ISO 527-3, den Weiterreißversuch nach DIN 53363, sowie den Schlag- und Kerbschlagzugversuch nach DIN EN ISO 8256. Bruchmechanische Kennwerte wurden mit Hilfe der Methode der essentiellen Brucharbeit (EWF) ermittelt. Darüber hinaus wurden röntgenographische Untersuchungen zur Bewertung der Struktur durchgeführt.

Ergebnisse

Im Bild 4 sind Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen dargestellt. Zum Nachweis einer möglichen Orientierung wurden die dünnste und die dickste Folie einer Strukturuntersuchung unterzogen. Wie das Bild zeigt, ist bei der 15 µm dicken Folie eine Kristallitorientierung vorhanden.

Bild 5 zeigt ausgewählte Ergebnisse des Zugversuches. Bis zu einer Foliendicke von ca. 150 µm treten teils relativ hohe Streuungen auf, die eine Diskussion des Einflusses der Entnahmerichtung und auch des Dickeneinflusses erschweren. Die Zugfestigkeit ist mit Ausnahme der dünnsten Folie mit 15 µm Dicke wenig beeinflusst, und auch die Entnahmerichtung hat keinen Einfluss. Im Gegensatz dazu weist die Verformbarkeit in der Maschinenrichtung bei einer Foliendicke bis 100 µm niedrigere Werte als quer dazu auf. Hier ist eindeutig auch ein Dickeneinfluss erkennbar, wenn die Prüfkörper längs zur Maschinenrichtung entnommen werden. Bei 200 µm Dicke deutet sich ein Maximum sowohl der Zugfestigkeit als auch der Dehnung bei der Zugfestigkeit an.

Unter dem Aspekt der Anwendung von Folien ist die Bewertung des Reißverhaltens bei Vorhandensein eines scharfen Einschnittes von großer Bedeutung. Aus diesem Grund wurde der Weiterreißwiderstand T_s ermittelt. Bild 6 zeigt, dass in Abhängigkeit von der Dicke eine Abnahme des Weiterreißwiderstandes auftritt und auch hier kann bis zu einer Dicke von 100 µm ein Einfluss der Entnahmerichtung aufgezeigt werden. Parallel zur Maschinenrichtung besteht ein höherer Widerstand gegen das Weiterreißen. Ab 150 µm werden relativ konstante Werte ermittelt. Es wird davon ausgegangen, dass neben dem Vorhandensein einer Vorzugsrichtung im Bereich geringer Dicken während des Versuches eine unzulässige Verformung des gesamten Prüfkörpers auftritt, die zu höheren Werten führt.

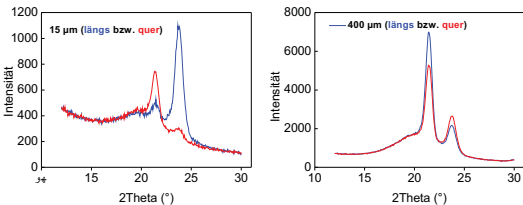


Bild 4: Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen an zwei ausgewählten Foliendicken

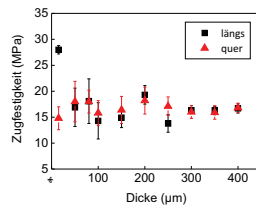


Bild 5: Zugfestigkeit σ_w und Dehnung bei der Zugfestigkeit ϵ_w der PE-LD-Folie in Abhängigkeit von der Dicke; Prüfkörperentnahme längs und quer zur Maschinenrichtung

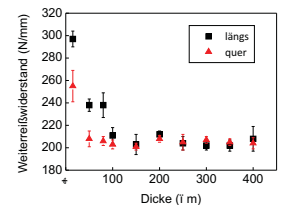
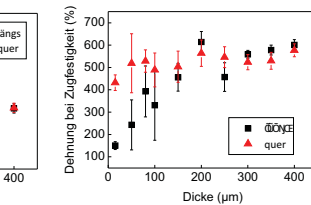


Bild 7: Kerbschlagzugfähigkeit a_{KZV} , Schlagzugfähigkeit a_{SZV} sowie Kerbempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Dicke; Prüfkörperentnahme längs und quer zur Maschinenrichtung

Ein ähnliches Ergebnis wie für T_s wurde für die Kerbschlagzugfähigkeit a_{KZV} gefunden. Mit zunehmender Foliendicke kommt es zu einer kontinuierlichen Abnahme der Zähigkeit (Bild 7). Des Weiteren kann festgestellt werden, dass hier keine Vorzugsrichtung nachgewiesen werden kann. Werden beim Schlagzugversuch ungekerbte Prüfkörper verwendet, ergibt sich eine andere Aussage (siehe Bild 7). Während a_{KZV} kontinuierlich abnimmt, zeigt sich für die Schlagzugfähigkeit a_{SZV} bis 200 µm ein relativ gleichbleibendes Niveau. Jedoch ist die Aussagefähigkeit aufgrund der großen Streubreite hier sehr stark eingeschränkt. Der Einfluss von Werkstoffinhomogenitäten ist bei der schlagartigen Prüfung generell unter Verwendung von ungekerbten Prüfkörpern größer, woraus eine wesentlich höhere Streuung resultiert als bei der Verwendung gekerbter Prüfkörper. Ein Fazit aus dem Vergleich der beiden Kenngrößen aus dem Schlagzugversuch nach DIN EN ISO 8256, die keine regelrechte Vorschrift hinsichtlich des zu verwendenden Prüfkörpertypes liefert, besteht also darin, dass bei der Prüfung insbesondere sehr dünner Folien für eine hohe Aussagekraft z.B. hinsichtlich des strukturellen Einflusses möglichst solche experimentellen Bedingungen – in dem Fall gekerbte Prüfkörper – verwendet werden, mit denen reproduzierbare und wenig fehlerbehaftete Kenngrößen erhalten werden können.

Zur Bewertung der Kerbempfindlichkeit werden üblicherweise (Kerb)Schlagzähigkeitskennwerte miteinander ins Verhältnis gesetzt, die an Prüfkörpern mit und ohne Kerbe oder mit Kerben unterschiedlicher Kerbgrundradien ermittelt werden. Je weiter das Ergebnis von 1 (bzw. 100 im Fall der prozentualen Angabe) abweicht, umso größer ist die Kerbempfindlichkeit für den gegebenen Werkstoff, welche eine hohe praktische Relevanz hat, z.B. wenn es um das Peelverhalten oder das Verhalten einer geöffneten Verpackung geht. Bild 8 zeigt die Abhängigkeit der Kerbempfindlichkeit von der Foliendicke. Überraschenderweise zeigt sich hier ein großer Einfluss. Es kann angenommen werden, dass die Variation der Dicke sowie die experimentellen Bedingungen in Kombination zu einer derartigen Beeinflussung der ermittelten Kennwerte führen, woraus eine experimentell ermittelte Variation der Kerbempfindlichkeit im Ebenen Spannungszustand für den gleichen Werkstoff resultiert.

Die Ergebnisse der EWF-Methode (Bild 8) zeigen geringfügige Unterschiede im Rissinitiations- und Rissausbreitungsverhalten der Folie in Abhängigkeit von der Dicke auf. Ab einer Foliendicke von 150 bis 200 µm sind die den Rissinitiationswiderstand charakterisierenden Werte W_e relativ konstant, ebenso wie der Rissausbreitungswert βW_e . Dies gilt mit Ausnahme der Werte bei der größten untersuchten Foliendicke. Die Entnahmerichtung hat bis zu einer Dicke von 150 bzw. 200 µm einen wesentlichen Einfluss auf beide Kenngrößen.

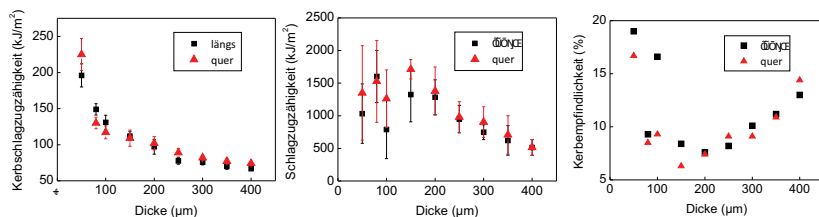


Bild 8: Essentielle Brucharbeit W_e und nicht-essentielle Brucharbeit βW_e , ermittelt durch Anwendung des EWF-Konzeptes zur Bewertung der Rissinitiations- und Rissausbreitungseigenschaften; Prüfkörperentnahme längs und quer zur Maschinenrichtung

Zusammenfassung

Röntgenographische Untersuchungen haben ergeben, dass eine Kristallitorientierung für die Folie mit sehr geringer Dicke (15 µm) vorhanden ist. Dies ist bei der Folie mit 400 µm Dicke nicht der Fall. Die Struktur steht dabei im Einklang mit den ermittelten mechanischen und bruchmechanischen Kennwerten, wobei jedoch nicht alle ermittelten Kennwerte die notwendige Sensitivität haben, um die vorhandene Vorzugsrichtung bei geringen Foliendicken aufzuzeigen.

Die Ergebnisse haben weiterhin gezeigt, dass ein Einfluss der Prüfkörperdicke besteht, der jedoch nicht mit jeder ermittelten Kenngröße gleich dargestellt werden kann. Ebenso konnte festgestellt werden, dass die Streuung der Kennwerte von der Prüfmethode abhängig ist und unterschiedlich groß ausfällt. Es kann auf der Basis der diskutierten Ergebnisse festgestellt werden, dass für den jeweiligen Zweck eine geeignete Auswahl der Prüfmethode und zu bestimmter Kennwerte erfolgen sollte. Insbesondere bei der Prüfung sehr dünner Folien sollten die experimentellen Bedingungen sorgfältig gewählt werden, um den Fehlereinfluss zu reduzieren.

Zeitraffende Bestimmung des Langzeit-Kriechverhaltens von Kunststoffen

F. Achereiner¹, K. Engelsing¹, M. Bastian¹;
¹ SKZ – Das Kunststoff-Zentrum, Friedrich-Bergius-Ring 22,
97076 Würzburg (Deutschland)

1 Einleitung

Aufgrund des ausgeprägt viskoelastischen Verhaltens zeigen Kunststoffe eine starke Zeitabhängigkeit der Werkstoffeigenschaften, die sich z. B. in Form von Kriechen bemerkbar macht. Bei der Konzeption von Kunststoffbauteilen muss deshalb das Langzeitdeformationsverhalten berücksichtigt werden. So müssen z. B. Kunststoffrohre, welche im Erdreich verlegt werden, gegen das Anwachsen der Querschnittsverformung durch Kriechen ausgelegt werden. Dabei werden Nachweise für eine Mindestlebensdauer von teilweise 50 bis 100 Jahren gefordert.

Eine Vorhersage des Langzeitdeformationsverhalten bis zu solchen sehr langen Zeiten kann jedoch nicht über konventionelle Langzeit-Kriechversuche erfolgen. Eine Extrapolation der Messdaten ist nur um eine Zeitdekade möglich, so dass die notwendigen Messungen viel zu zeitaufwändig und teuer wären. Aus diesem Grund sind geeignete zeitraffende Testmethoden nicht nur wünschenswert sondern auch notwendig.

Sehr häufig findet zur zeitraffenden Bestimmung des Kriechverhaltens von Kunststoffen das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip Anwendung [1]. Diese Methode ist seit langem bewährt. Ihre Eignung konnte bereits für eine Vielzahl von Kunststoffen nachgewiesen werden. Dabei wird das Kriechverhalten innerhalb eines begrenzten Zeitfensters bei unterschiedlichen Prüftemperaturen bestimmt. Durch Zeit-Temperatur-Verschiebung (ZTV) entsteht daraus eine Masterkurve, die das Kriechverhalten des untersuchten Kunststoffes über ein wesentlich längeres Zeitfenster (i. d. R. > 25 Jahre) für die ausgewählte Referenztemperatur beschreibt. Die Verwendung unterschiedlicher Proben für die einzelnen Kriechversuche bei der jeweiligen Prüftemperatur führt jedoch zu Streuungen, die nur durch eine Vielzahl von Messungen auszugleichen sind. In der Praxis kann deshalb, je nach Material, ein großer Messaufwand notwendig sein.

2 Prinzip der *Stepped Isothermal Method*

Ende der 1990er Jahre wurde für die Produktprüfung von Geokunststoffen eine Möglichkeit gesucht, das Langzeit-Kriechverhalten noch schneller und mit vertretbarem Messaufwand zu bestimmen. Mit der Ergänzung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips durch das Boltzmann'sche Superpositionsprinzip wurde die sogenannte *Stepped Isothermal Method* (SIM) entwickelt und 1998 von Thornton [2] erstmals beschrieben.

Die Messung kann als ein Kurzzeit-Kriechversuch mit stufenweiser Erhöhung der Temperatur beschrieben werden. Die Dehnung unter konstanter mechanische Belastung wird an einem einzigen Probekörper für alle Temperaturen gemessen, wie in Bild 1 schematisch dargestellt. Dadurch können Streuung und Messaufwand minimiert werden.

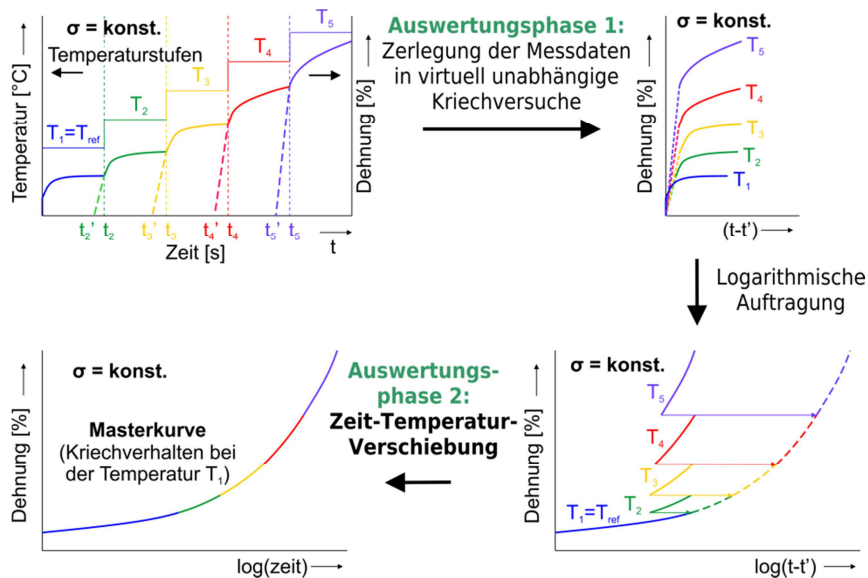


Bild 1: Bestimmung von Kriechmasterkurven nach der *Stepped Isothermal Method*

Im Vergleich zur konventionellen Vorgehensweise kann aber eine Kriechmasterkurve nicht direkt durch das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips ermittelt werden. Bei der Auswertung ist ein Zwischenschritt notwendig, in dem die einzelnen Temperaturstufen als virtuell unabhängige Versuche mit unterschiedlichen Startzeiten betrachtet werden, deren Summe in Anlehnung an das Boltzmann'sche Superpositionsprinzip das gemessene Kriechverhalten bilden. Dafür wird für jede Temperaturstufe eine virtuelle Startzeit t' definiert. Diese entspricht einem unabhängigen Kurzzeit-Kriechversuch bei konstanter Temperatur, welche zu dem gemessenen Verformungsverhalten führen würde.

Werden alle Messdaten in einer neuen Zeitskala $(t-t')$ dargestellt, entsteht eine Reihe von unabhängigen Kurzzeit-Kriechkurven, die jeweils das Kriechverhalten bei einer konstanten Temperatur beschreiben. Diese Kurven lassen sich wie bei der konventionellen Vorgehensweise auf Basis des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips entlang der logarithmischen Zeitskala verschieben, um eine Masterkurve, welche das Kriechverhalten bei der angelegten Belastung und der Referenztemperatur über ein sehr langes Zeitfenster beschreibt, zu bestimmen. Dank der Messung an einem einzigen Probekörper fügen sich die Teilkurven nahtlos aneinander an.

3 Durchführung von SIM-Versuchen

Die entscheidende Voraussetzung für die Anwendbarkeit der *Stepped Isothermal Method* ist durch eine charakteristische Eigenschaft der zu untersuchenden Produkte gegeben: Geokunststoffe verfügen im Allgemeinen über ein sehr großes Oberflächen-zu-Dicken-Verhältnis, welches eine sehr rasche und gleichmäßige Erwärmung der Bauteile ermöglicht. Dadurch ist die Annahme eines sprunghaften Temperaturanstiegs gerechtfertigt und eine darauf basierende Zerlegung in virtuell unabhängige Kriechkurven kann durchgeführt werden.

Die empirische Bestimmung der virtuellen Startzeit t' beruht auf der Besonderheit, dass ein Temperatursprung sowohl das Ende einer Temperaturstufe als auch den Anfang der nächsten Temperaturstufe darstellt. Da es sich dabei um ein und denselben Probekörper handelt,

stimmt an diesem Punkt die Kriechgeschwindigkeit für beide Stufen überein. Um dies bei den virtuell unabhängigen Versuchen auch zu berücksichtigen, wird die Zeit t' so gewählt, dass die Steigung der Kriechdehnung bzw. des Kriechmoduls am Anfang einer Temperaturstufe mit der Steigung am Ende der vorherigen Stufe auf der logarithmischen Zeitskala ($t-t'$) übereinstimmt, wie in Bild 2 dargestellt. Diese Bestimmung erfolgt iterativ für die einzelnen Temperaturstufen.

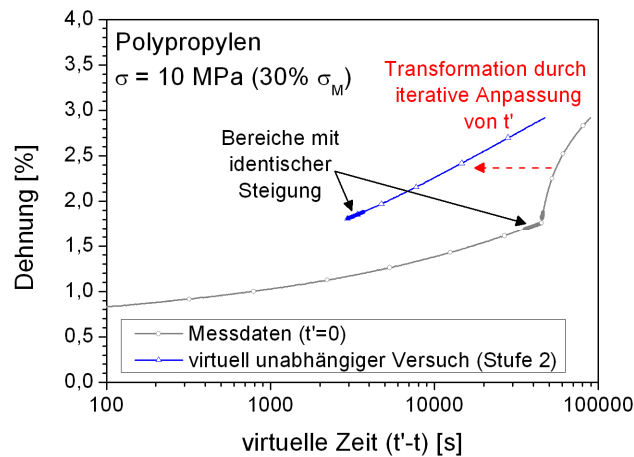


Bild 2: Empirische Bestimmung der virtuellen Startzeit t'

Die Anwendbarkeit der *Stepped Isothermal Method* ist jedoch nicht auf die Produktprüfung von Geokunststoffen beschränkt. Neben der Charakterisierung von weiteren Produkten wie z. B. Aramidfasern [3], die ein vergleichbar hohes Oberflächen-Dicken-Verhältnis wie Geokunststoffe aufweisen, zeigten Untersuchungen am SKZ [4], dass sich die Methode auch zur allgemeinen Werkstoffprüfung einsetzen lässt, wie in Bild 3 am Beispiel eines PP-Zugstabs (nach DIN EN ISO 527) bei konstanter Zugbelastung von 10 MPa (30% der Streckspannung σ_Y) dargestellt.

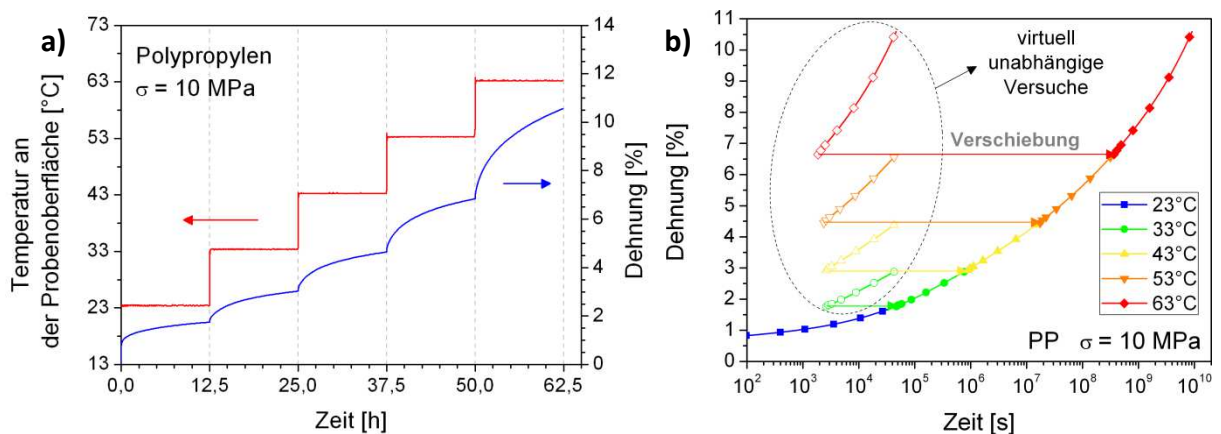


Bild 3: Messdaten eines SIM-Versuchs (a) und deren Auswertung zur Bestimmung einer Kriechmasterkurve auf Basis einer Zeit-Temperatur-Verschiebung (b)

Dafür muss die verwendete Prüfapparatur so optimiert werden, dass eine rasche und gleichmäßige Erwärmung des Probekörpers bis ins Probeninnere auch für einen 4 mm dicken Probekörper möglich ist, wie in Bild 4 dargestellt.

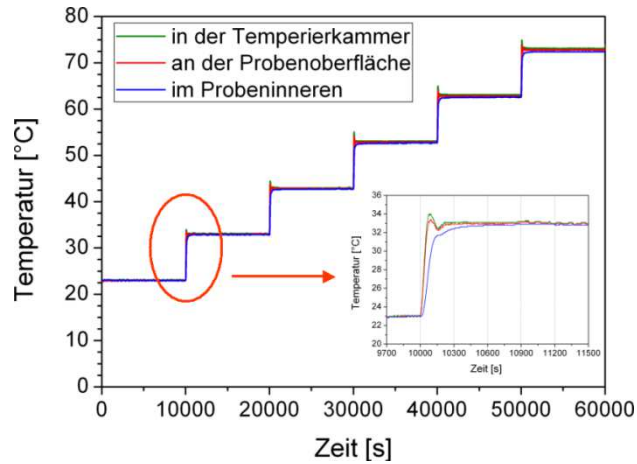


Bild 4: Sprunghafte Erwärmung eines 4 mm dicken Probekörpers in einer für die Durchführung von SIM-Versuchen optimierten Prüfapparatur

Die im Rahmen dieser Untersuchungen gesammelten Erkenntnisse zur praktischen Durchführung von SIM-Versuchen wurden in Zusammenarbeit mit der Fa. Coesfeld GmbH & Co. KG, Dortmund, direkt bei der Entwicklung einer für die *Stepped Isothermal Method* geeigneten Zeitstandanlage umgesetzt (s. Bild 5).



Bild 5: Zeitstandanlage zur Durchführung von SIM-Versuchen (bis zu 10 Messstellen mit elektromechanischem Antrieb und optischer Dehnungsmessung)

Neben der optimierten Temperierkammer zur raschen Erwärmung der Probekörper ist insbesondere die Berücksichtigung der thermischen Längenänderung wichtig. Da die Tempera-

tur des Probekörpers während des Versuchs mehrmals erhöht wird, trägt neben der Kriechdehnung auch die thermische Ausdehnung zur gemessenen Dehnung bei. Die Auswertung bezieht sich aber nur auf die Kriechdehnung, so dass der Anteil der Wärmedehnung von den Messdaten abgezogen werden muss, wie im Bild 6 beispielhaft dargestellt.

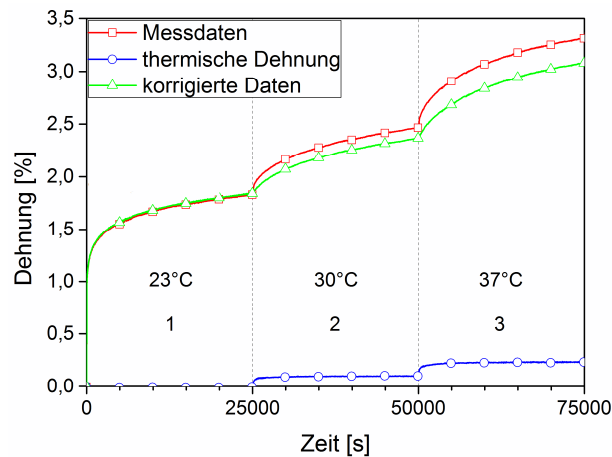


Bild 6: Korrektur der gemessenen Dehnung durch Berücksichtigung der thermischen Längenänderung

Dafür wurde von Thornton [2] ursprünglich eine empirische Vertikalverschiebung vorgeschlagen. Mit einem elektromechanischen Antrieb ist es jedoch möglich die Kraft kontinuierlich zu regeln. Dadurch muss die tatsächliche Längenänderung nicht mehr abgeschätzt werden, sondern kann direkt gemessen werden indem die Kraft konstant auf 0 N geregelt wird. Die neu entwickelte Zeitstandanlage umfasst mehrere Messstellen, so dass die Messung der thermischen Ausdehnung parallel zum SIM-Versuch durchgeführt werden kann.

Die elektromechanischen Antriebe vereinfachen dazu auch die Handhabung. Neben einer gesteigerten Benutzerfreundlichkeit erlauben sie vor allem, dass die Anfangsbelastung mit hoher Reproduzierbarkeit wiederholt werden kann. Somit ist bei der gemessenen Kriechdehnung nur eine geringe Streuung des Anfangsniveaus zu erwarten.

Bei der Durchführung von SIM-Versuchen stehen drei „Stellschrauben“ zur Verfügung, welche Messaufwand bzw. -dauer und Genauigkeit der gebildeten Kriechmasterkurve maßgeblich beeinflussen [4]: Die Dauer der Temperaturstufen, die Anzahl von Temperaturstufen und die Höhe der Temperatursprünge. Grundsätzlich führen lange Temperaturstufen und kleine Temperatursprünge zu genaueren Masterkurven, gehen jedoch zu Lasten der Versuchsdauer. Eine Optimierung aller Versuchsparameter bedeutet deshalb immer einen Kompromiss zwischen Aufwand und Genauigkeit.

Untersuchungen am SKZ [4] zeigen jedoch, dass die in ASTM D 6992 empfohlenen Parameter teilweise zu einer deutlichen Überschätzung der Langzeit-Kriechdehnung führen. Dieses Verhalten beeinträchtigt bei der Bauteilprüfung von Geokunststoffen die Nutzung der Masterkurven nicht, weil die darauf basierenden Zulassungs- bzw. Überwachungskriterien dadurch eher konservativ ausfallen. Für die Anwendung zur Materialprüfung wird jedoch empfohlen, diese Parameter an das zu prüfende Material anzupassen. Insbesondere die Haltezeit von 10000 s sollte mindestens verdoppelt werden. Dadurch ergibt sich je nach Anzahl der Tem-

peraturstufen ein Gesamtaufwand von ca. 2 bis 3 Tagen pro SIM-Versuch, welcher durchaus noch vertretbar ist.

Letztlich hängt die Genauigkeit der Kriechmasterkurven auch von der Qualität der Auswertung ab. Nachdem Lechat und Greenwood [5] auf die Empfindlichkeit der manuellen Auswertung, vor allem der Bestimmung der virtuellen Startzeiten t' , bei wechselnden Anwendern hingewiesen haben, wurde für die SIM-Zeitstandanlage eine automatisierte Auswertung auf Basis einer MATLAB-Routine entwickelt.

4 Anwendungsmöglichkeiten der *Stepped Isothermal Method*

Im Bereich der Geokunststoffe wurde die Übereinstimmung der SIM-Methode sowohl mit der konventionellen Zeit-Temperatur-Verschiebung (ZTV) als auch mit Daten aus Langzeit-Zeitstandversuchen bereits umfassend dargestellt [6, 7]. Deshalb hat sich diese Methode in den letzten Jahren für die Produktprüfung von Geokunststoffen etabliert.

Zur Materialprüfung ist die *Stepped Isothermal Method* noch vergleichsweise neu. Untersuchungen am SKZ [4] zeigen jedoch, dass SIM-Kriechmasterkurven mit Masterkurven aus konventionell durchgeführten ZTV-Versuchen sehr gut übereinstimmen. Auch die Aktivierungsenergie, die aus der Arrhenius-Darstellung der Verschiebungsfaktoren (Bild 8) berechnet wird, ist für beide Methoden im Rahmen der Messgenauigkeit identisch ($245 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die SIM-Methode und $238 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die konventionelle Vorgehensweise mit der Zeit-Temperatur-Verschiebung). Die beiden Methoden können deshalb gleichgestellt werden.

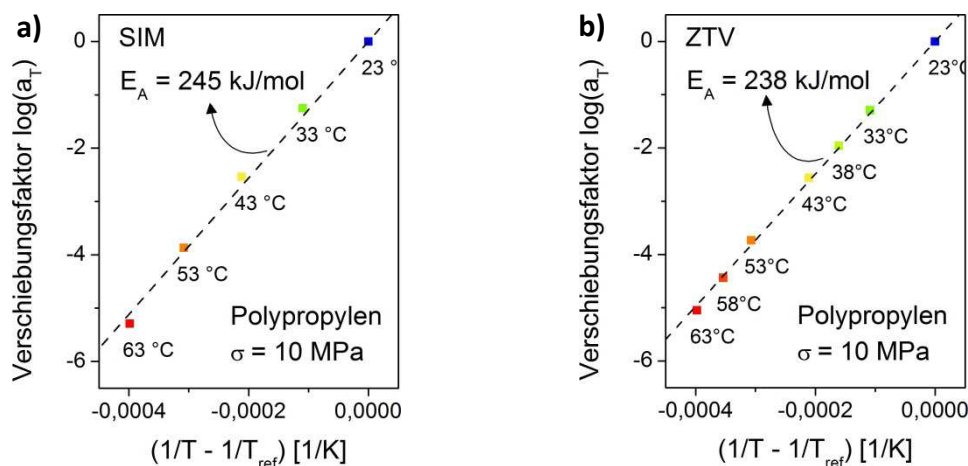


Bild 7: Bestimmung der Aktivierungsenergie auf Basis von SIM- und ZTV-Versuchen

Da die *Stepped Isothermal Method* mit der automatisierten Auswertung eine gute Reproduzierbarkeit aufweist und durch die Entwicklung einer geeigneten Prüfanlage hohe Benutzerfreundlichkeit erlangt hat, ist diese Methode besonders geeignet für schnelle Eigenschaftsscreenings oder den Einsatz in der Qualitätssicherung. Auch eine Anwendung der SIM-Methode zur Kennwertermittlung bzw. Ermittlung von Kalibrierdaten für die Simulation ist möglich. Dabei gelten die gleichen Einschränkungen wie bei der klassischen Vorgehensweise mittels der Zeit-Temperatur-Verschiebung. Durch die Bestimmung von Kriechmasterkurven

auf Basis von Kurzzeit-Versuchen entsteht eine Überschätzung der Langzeit-Kriechdehnung, da die Versuche nur einen „Snapshot“ des Materialverhaltens darstellen [8]. Dies beeinträchtigt die Nutzung der Masterkurven aber nicht, die Bauteilauslegung fällt dadurch eher konservativ aus. Um die Langzeiteigenschaften genauer abzubilden, müssen parallel ablaufende Alterungsvorgänge, insbesondere die physikalische Alterung, zusätzlich berücksichtigt werden.

Die *Stepped Isothermal Method* ist zwar auf die Bestimmung des Kriechverhaltens ausgerichtet, sie kann aber auch zur Charakterisierung der Langzeitfestigkeit eingesetzt werden [9]. Dazu werden SIM-Versuche bei unterschiedlichen Belastungsniveaus durchgeführt (Bild 8a). Die Versuche werden bis zum Versagen des Probekörpers bzw. bis zum Erreichen eines definierten Versagenskriteriums durchgeführt. Die SIM-Daten werden dann wie gewohnt ausgewertet und die Versagenszeiten aus den resultierenden Masterkurven abgelesen (Bild 8b). Diese berechneten Zeiten können dann als Ergänzung zu den mittels konventioneller Zeitstandversuche gemessenen Versagenszeiten aufgetragen werden, um eine Festigkeitstrendkurve zeitraffend zu bestimmen (Bild 8c).

Insbesondere wenn eine Änderung des Versagensmechanismus mit steigender Belastungszeit erwartet wird, müssen zur Absicherung zusätzliche Langzeit-Zeitstandversuche durchgeführt werden, da die *Stepped Isothermal Method* nur ein duktilen Versagen abbilden kann.

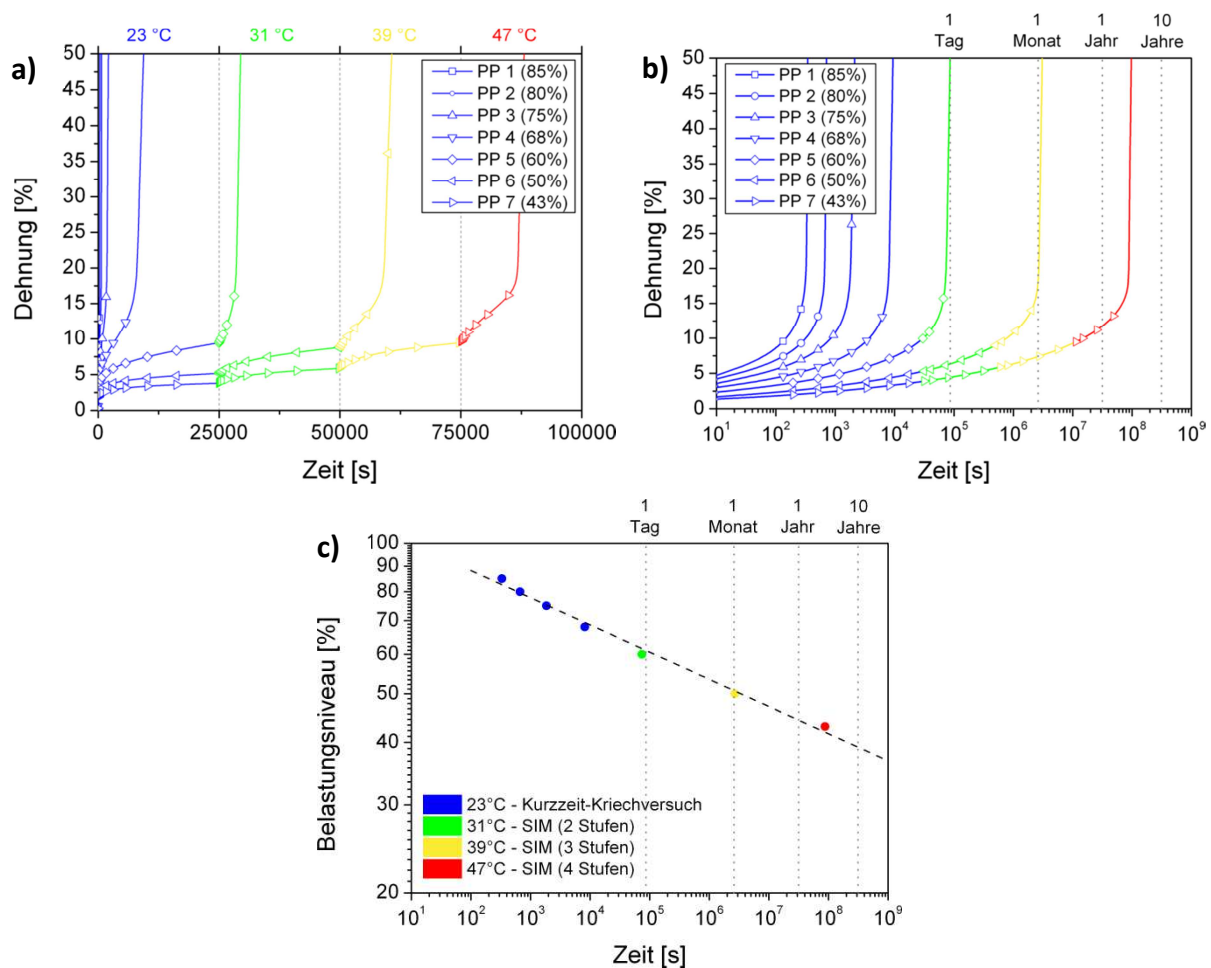


Bild 8: Bestimmung der Langzeitfestigkeit mit Hilfe der *Stepped Isothermal Method*

5 Zusammenfassung

Die *Stepped Isothermal Method* ist eine zeitraffende Prüfmethode zur Ermittlung des Langzeit-Kriechverhaltens, die für die Produktprüfung von Geokunststoffen entwickelt wurde. Diese Methode kann aber auch zur allgemeinen Werkstoffprüfung eingesetzt werden. Für die Durchführung der Kurzzeit-Kriechversuche mit stufenweiser Erhöhung der Temperatur wurde in Zusammenarbeit mit der Fa. Coesfeld GmbH & Co. KG eine geeignete Prüfanlage mit bis zu 10 Messstellen entwickelt, welche die rasche Erwärmung von konventionellen Zugprobekörpern mit einer Dicke von 4 mm ermöglicht. Die elektromechanischen Antriebe und die optische Dehnungsmessung erlauben eine schnelle und einfache Durchführung der Versuche. Die thermische Längenänderung kann ebenfalls direkt gemessen werden.

Die Auswertung basiert auf der Zeit-Temperatur-Verschiebung, durch die Messung des Kriechverhaltens bei verschiedenen Temperaturen an ein und derselben Probe bleibt aber der Messaufwand sehr gering und der Verschiebungsvorgang lässt sich leichter durchführen als bei der konventionellen Vorgehensweise. Deshalb eignet sich diese Methode besonders für schnelle Eigenschaftsscreenings oder den Einsatz in der Qualitätssicherung. Als Ergänzung zu konventionellen Zeitstandversuchen bietet die *Stepped Isothermal Method* auch die Möglichkeit die Bestimmung der Langzeitfestigkeit zu beschleunigen.

- [1] Ferry, J.D.: Viscoelastic properties of polymers. 3rd Ed., Wiley, New York (1980)
- [2] Thornton, J. S., Allen, S. R., Thomas, R. W., Sandri, D.: The Stepped Isothermal Method for time-temperature superposition and its application to creep data on polyester yarn. Proc. 6th Int. Conf. on Geosynthetics, Atlanta (1998) 699–706
- [3] Alwis, K. G. N. C., Burgoyne, C. J.: Accelerated creep testing for aramid fibres using the stepped isothermal method. J. Mater. Sci. 43 (2008) 4789–4800
- [4] Achereiner, F., Engelsing, K., Bastian, M., Heidemeyer, P.: Accelerated creep testing of polymers using the stepped isothermal method. Polym. Test. 32 (2013) 447–454
- [5] Lechat, C., Greenwood, J. H.: Variability in curve shifting when applying the Stepped Isothermal Method. Proceedings of the 9th International Conference on Geosynthetics, Guarujá, Brazil (2010) 813–816
- [6] Zornberg, J. G., Byler, B. R., Knudsen, J. W.: Creep of Geotextiles Using Time–Temperature Superposition Methods. J. Geotech. and Geoenviron. Engrg. 130 (2004) 1158–1168
- [7] Yeo, S.-S., Hsuan, Y. G.: Evaluation of creep behavior of high density polyethylene and polyethylene-terephthalate geogrids. Geotext. Geomembr. 28 (2010) 409–421
- [8] Struik, L. C. E.: Physical aging in amorphous polymers and other materials. Elsevier, Amsterdam (1978)
- [9] Thomas, R. W., Nelson, J. A.: The Stepped Isothermal Method for Estimating the Long-Term Creep Strain and Creep Rupture Strength of Polypropylene Resins Used in Civil Engineering Applications. Proceedings of the 2013 SPE International Polyolefin Conference, Houston (2013).

Grenzflächenreaktives Spritzgießen von Mehrkomponentenverbunden - Interfacereactive Injection Moulding of Multi-component Functional Parts

Matthias Bräuer, Michaela Gedan-Smolka, Liane Häußler, Ines Kühnert, Uwe Lappan, Dieter Lehmann, Holger Scheibner, Konrad Schneider und Marcel Tuschla

Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V.

PF 120411 in 01005 Dresden

Hohe Straße 6 in 01069 Dresden

E-Mail: BRAEUER@IPFDD.de

Abstract

Mehrkomponentenverbunde als Hart-Weich-Verbunde und als Metall-Kunststoff-Verbunde gewinnen für Leichtbaukonstruktionen immer mehr an Bedeutung. Der Schwerpunkt unserer Forschung besteht in der Untersuchung der Herstellung einer stoffschlüssigen Verbindung zwischen den Verbundkomponenten unter Einbeziehung chemischer Reaktionen. Dabei werden die ablaufenden Prozesse studiert sowie der Einfluss chemischer, physikalischer und technologischer Parameter bei der Verbundbildung erfasst. Ziel der Arbeiten ist die Erhöhung der Verbundfestigkeit der Verbunde durch zunehmend optimierte Herstellungsbedingungen.

Es wird über folgende Varianten von Mehrkomponentenverbunden berichtet:

1. Zweischichtverbunde
aus steifer Thermoplast – flexibler Thermoplast
Zum Beispiel PA/TPU, PC/TPU, POM/TPU
2. Dreischichtverbunde
aus steifer Thermoplast - Adhäsionsschicht – flexibler Thermoplast
Zum Beispiel PPS/TPU mit Adhäsionsschicht
3. Dreischichtverbunde
aus Stahlblech – Adhäsionsschicht - flexibler Thermoplast
Adhäsionsschicht führt zu einer Haftungserhöhung
Adhäsionsschicht zum Beispiel ein Uretdion-PUR-Pulverlacksystem
Adhäsionsschicht-Besonderheit:
Potentielle thermisch aktivierbare reaktive funktionelle Gruppen
Flexibler Thermoplast zum Beispiel TPE, TPU
4. Vierschichtverbunde
aus Stahlblech - Adhäsionsschicht - flexibler Thermoplast – steifer Thermoplast
Flexibler Thermoplast ermöglicht einen Spannungsausgleich
Steifer Thermoplast / Funktionsschicht zum Beispiel PA, PA/GF, PET, PC.

Die Herstellung der Mehrkomponentenverbunde-Schälprüfkörper erfolgt durch Montage-spritzgießen (Overmoldprozess). Entweder wird im 2K-Verfahren zeitlich direkt nacheinan-

der gespritzt, oder die steife Plattenkomponente wird als Einleger verwendet. Als zweite Technologie kommt das Pressen zum Einsatz.

Die Prüfung der flexiblen Zwei- und Dreischichtverbunde erfolgt im Rollenschälversuch (Peeltest / 90°). Die Prüfung der steifen Verbunde erfolgt im Druckscherversuch und dem DCB-Test.

Spritzgießmaschine und Probekörper



Bild 1: Spritzgießmaschine ENGEL 330H/80V/80 combi

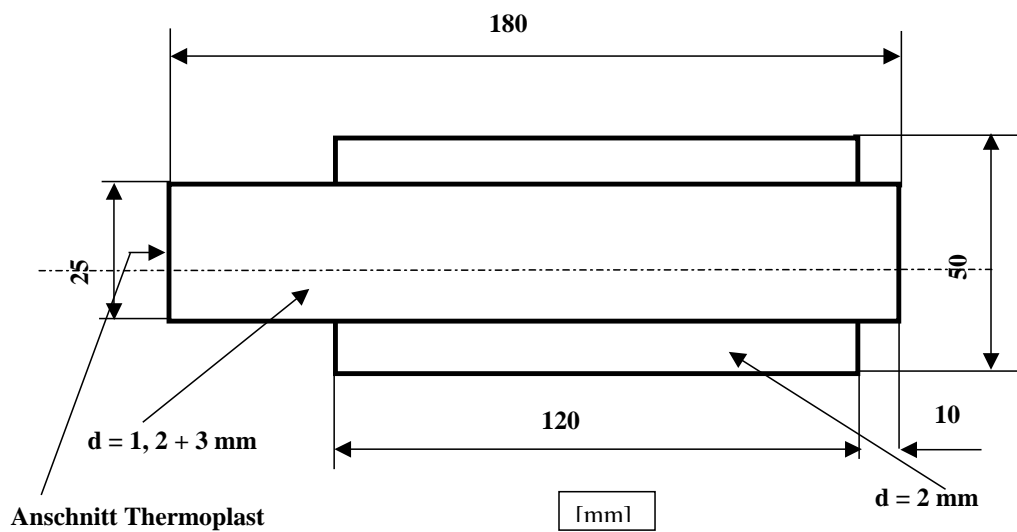


Bild 2: Maßskizze des Schälprüfkörpers

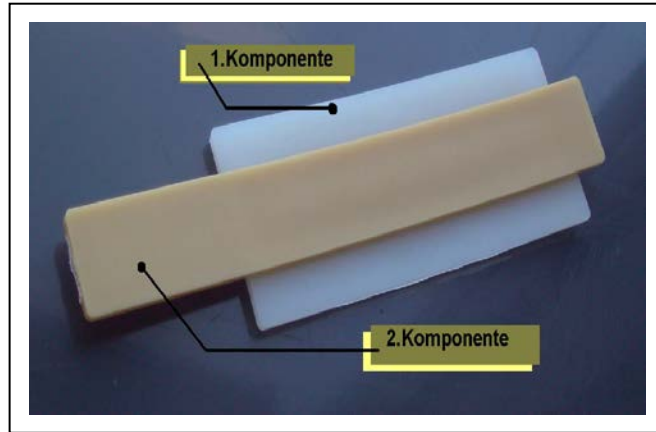


Bild 3: Zweischichtverbund

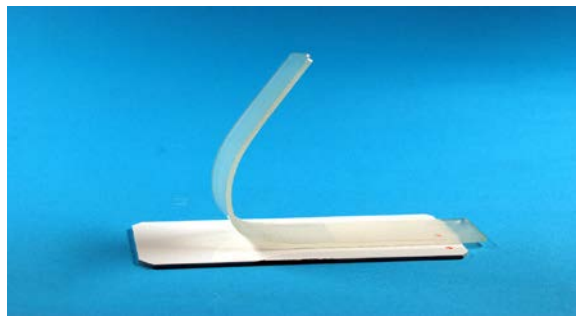


Bild 4: Dreischichtverbund

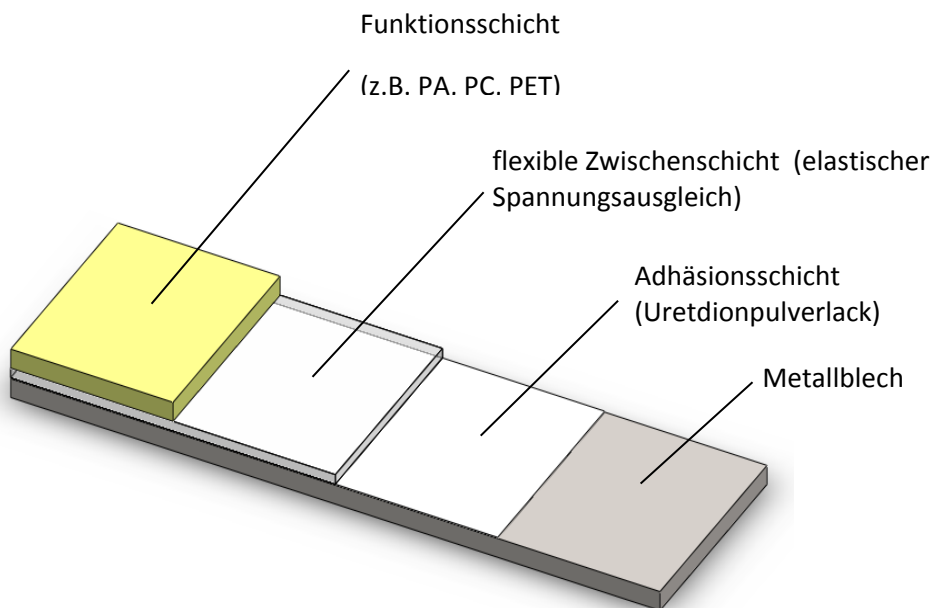


Bild 5: Schema Vierschichtverbund

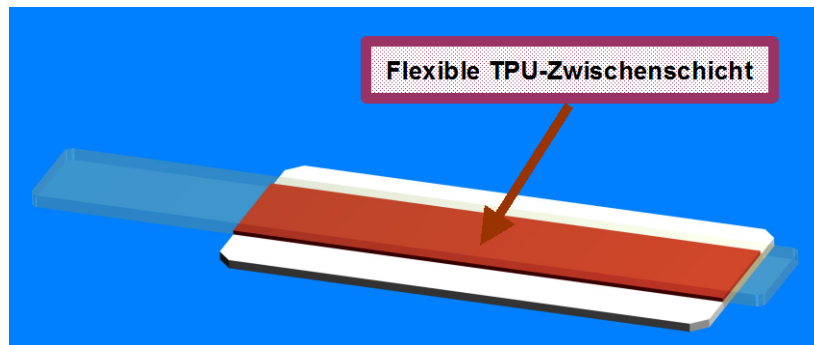


Bild 6: Vierschichtverbund

Verbundvarianten

Zweischichtverbund	Hart-Weich-Verbund	Hartkomponente	PA6/GF, PC
		Weichkomponente	TPU
Dreischichtverbund	Hart-Weich-Verbund mit Adhäsionsschicht		
		Hartkomponente	PPS
		Weichkomponente	TPU
Dreischichtverbund	Metall-Kunststoff-Verbund mit Adhäsionsschicht		
		Metall	Stahlblech, Al, Ti
		Kunststoff	TPU
Vierschichtverbund	Metall-Adhäsionsschicht-Zwischenschicht-Funktionsschicht		
		Metall	Stahlblech, Al, Ti
		Zwischenschicht	TPU
		Funktionsschicht	PA6/GF, PC

Adhäsionsschicht: Uretdion-PUR-Niedertemperatur-Pulverlacksystem
Zweistufiger Aushärtungsmechanismus

Adhäsionsschicht-Besonderheit:

Potentielle thermisch aktivierbare reaktive funktionelle Gruppen
Mögliche chemische Reaktion mit OH-Gruppen der Zwischenschicht TPU
Untersuchungen zur Wirkungsweise der Adhäsionsschicht in
Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 43 (2012) 6, 534-43

Mechanische Prüfung der Verbunde

Zweischichtverbund (flexibel)	Rollenschälversuch (Peeltest/90°)
Dreischichtverbund (flexibel)	Rollenschälversuch (Peeltest/90°)
Zweischichtverbund (steif)	DCB-Test
Dreischichtverbund (steif)	DCB-Test
Vierschichtverbund	Druckscherversuch (oder DCB-Test)

Ergebnisse

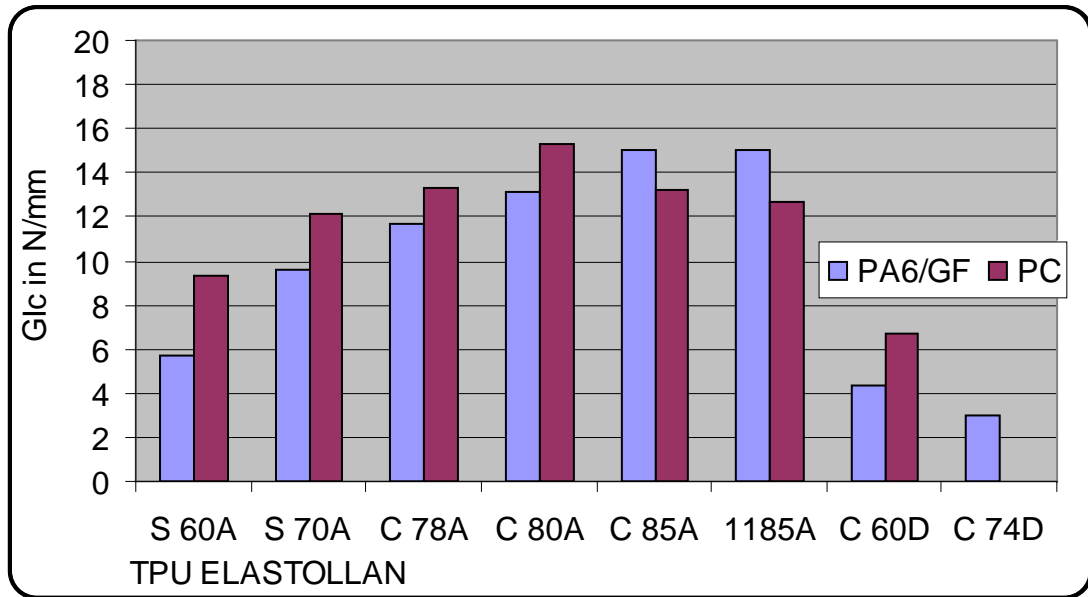


Bild 7: Kritische Energiefreisetzungsrate für Zweischichtverbunde PA/TPU und PC/TPU

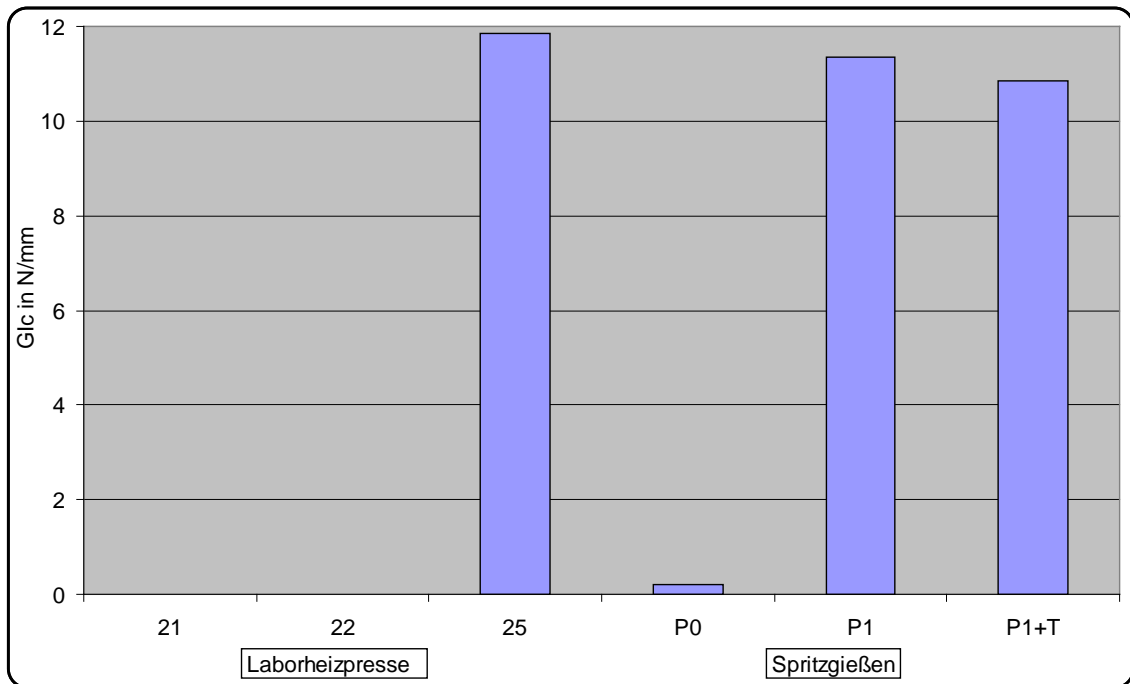


Bild 8: Kritische Energiefreisetzungsrate für Dreischichtverbunde PPS/TPU mit Adhäsionsschicht

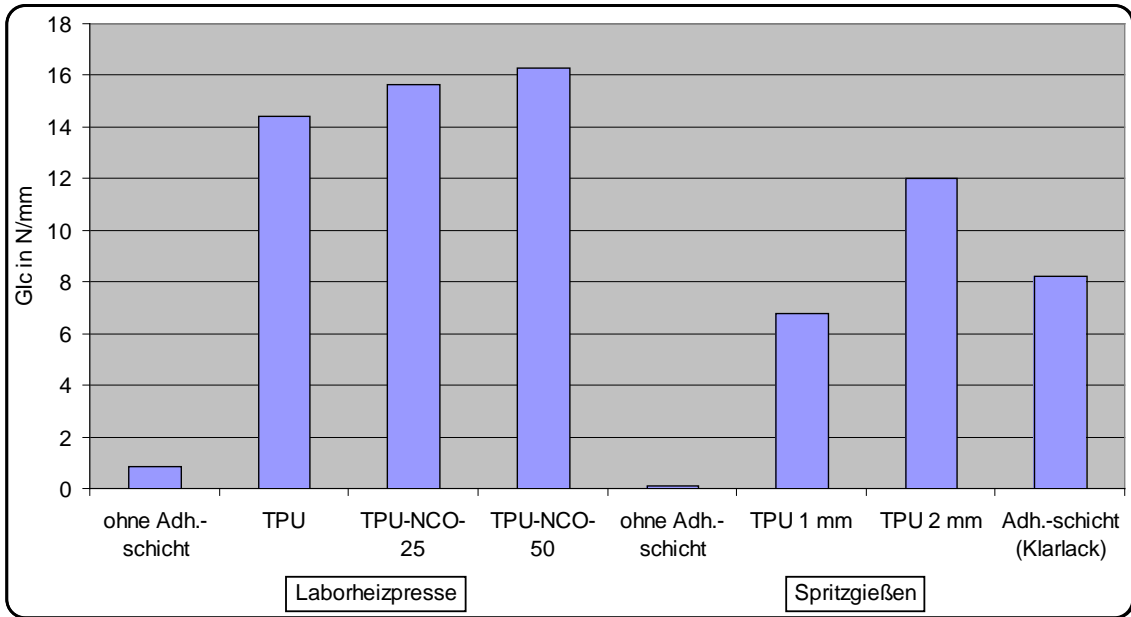


Bild 9: Kritische Energiefreisetzungsrate für Dreischichtverbunde Stahl/TPU mit Adhäsionsschicht

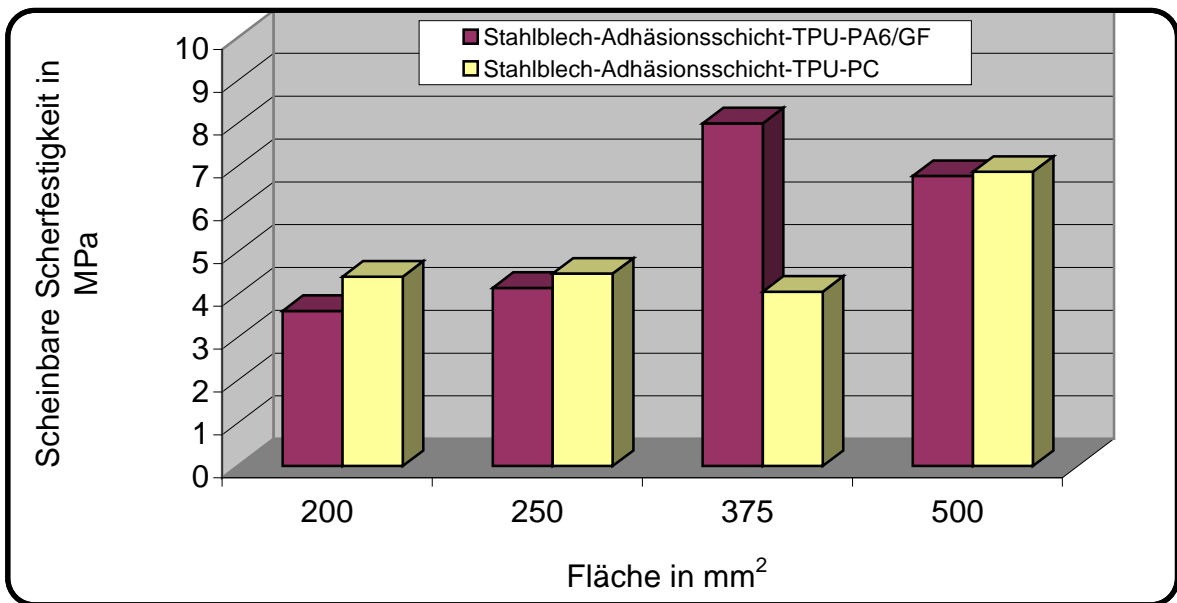


Bild 10: Scheinbare Druckscherfestigkeit für Vierschichtverbunde

Danksagung

Für die zuverlässige Durchführung der experimentellen Arbeiten danken wir Frau Kerstin Arnhold, Frau Gudrun Schmidt und Herrn Andreas Scholze. Für die exakte Prüfung der Verbunde bedanken wir uns bei Frau Kristina Eichhorn.

Literaturhinweise

Rigid flexible two component composites:

M. Bräuer, B. Hupfer, J. Nagel, D. Lehmann: Chemical Modification of Polyurethane for Two-Component Injection Molding:

J. Polym. Eng. & Sci. 42 (2002), 4, 859-869

M. Bräuer, B. Hupfer, J. Nagel, U. Reuter: Zweikomponenten-Spritzgießen von Hart-Weich-Verbunden – Neue Hart-Weich-Verbunde aus POM und TPU mit einem POM-TPU-MDI-Blend als Hartkomponente;

Kautschuk Gummi Kunststoffe 59 (2006) 3, 115-121

B. Hupfer, M. Bräuer, D. Lehmann U. Reuter, T. Günther: Verbundfestigkeiten bei Zweikomponentenanwendungen – Zugversuch und Schälversuch im Vergleich

Kautschuk Gummi Kunststoffe 60 (2007) 11, 592-596

M. Bräuer, M. Edelmann, I. Kühnert, U. Lappan, D. Lehmann, K. Schneider und M. Tuschla: Spritzgießen von Mehrkomponentenverbunden - Neue Verbunde mit dem Hochleistungskunststoff PPS

Kautschuk Gummi Kunststoffe 67 (2014) / im Druck

Powder coating material (adhesive layer):

F. Lehmann, M. Gedan-Smolka, D. Lehmann: Katalysierte Pulverhärtung bei niedrigen Temperaturen: Ein neuer Mechanismus für die Vernetzung von Uretdionen und Hydroxypolyestern

Farbe und Lack 106 (2000) 12, 62-70

M. Edelmann, M. Gedan-Smolka, G. Heinrich, D. Lehmann: Thermokinetic analysis of two-step curing reactions in melt: Part I: Investigation of low molecular model systems

Thermochimica Acta 452 (2007) 1, 59-64

M. Edelmann, G. Heinrich: Thermokinetic analysis of two-step curing reactions in melt: Part II: Investigation of polymeric model systems

Thermochimica Acta 499 (2010) 1-2, 160-165

Metal plastic hybrids:

E. Schmachtenberg, I. Kühnert, M Schuck: Fachtagung Montagespritzgießen, Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Kunststofftechnik (2007)

D. Lehmann, B. Hupfer, M. Gedan-Smolka, M. Bräuer, J. Nagel, M. Edelmann: Werkstoff-Kunststoff-Verbunde und Verfahren zu ihrer Herstellung;

DE-OS 10 2008 040 967 A1, 2010

M. Bräuer, S. Wießner, M. Edelmann, M. Gedan-Smolka, B. Hupfer, D. Lehmann, J. Nagel, K. Schneider: Verbundspritzgießen auf pulverlackierte Bleche;

Kautschuk Gummi Kunststoffe 63 (2010) 1-2, 12-18

M. Bräuer, M. Edelmann, L. Häußler, I. Kühnert: Metall-Kunststoff-Verbunde: Untersuchungen zur Wirkungsweise einer Adhäsionsschicht aus Uretdionpulverlacksystemen;

Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 43 (2012) 6, 534-543

D. Lehmann, M. Bräuer, M. Gedan-Smolka, I. Kühnert, K. Schneider:

Stoffschlüssige Metall-Kunststoff-Verbunde durch grenzflächenreaktives Spritzgießen Konstruktion (eingereicht / 2014)

Zusammenhänge zwischen mechanischen und akustischen Eigenschaften von Kunststoffen in Abhängigkeit von der Temperatur

C. Sirch¹, C. Bierögel², W. Grellmann²;

¹Hochschule Merseburg,

²Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Merseburg

1 Einleitung

Die Änderung der mechanischen Eigenschaften von Kunststoffbauteilen durch thermische Einflüsse stellt ein wesentliches Problem beim Einsatz von Kunststoffkonstruktionen dar. Für die meisten Einsatzbedingungen ist der Bereich kleiner Verformungen interessant, in dem das Deformationsverhalten durch den Elastizitätsmodul und die Querkontraktionszahl bestimmt wird. Die Schallgeschwindigkeit ergibt sich rechnerisch aus diesen elastischen Werkstoffkennwerten und der Dichte [1], woraus sich die Möglichkeit ergibt, die Ultraschallprüfung als zerstörungsfreies und kostengünstiges Prüfverfahren für die näherungsweise Bestimmung der temperaturabhängigen elastischen Kennwerte heranzuziehen. Mit der Bestimmung der Schallgeschwindigkeit kann der Zusammenhang mit dem Elastizitätsmodul über die Bewegungsgleichungen im elastischen Kontinuum hergestellt werden [2].

Die Schallgeschwindigkeit wird aus den gewonnenen elastischen Kennwerten berechnet und mit Ultraschall bestimmt. Beide Werte werden miteinander verglichen und diskutiert. Aufgrund unterschiedlicher Morphologie und Struktur verschiedener Kunststoffe ergeben sich unterschiedliche Kennfunktionen für die verschiedenen Kunststoffe, die in diesem Beitrag diskutiert werden. Die Kennfunktionen werden dabei mit den Messgrößen E-Modul und Querkontraktionszahl korreliert, um die temperaturabhängigen Werkstoffeigenschaften herauszuarbeiten und zu interpretieren.



Bild 1: INSTRON 5507

2 Experimentelle Details

Ermittlung der mechanischen Kennwerte

Die mechanischen Grundversuche, wie der Zugversuch und der Biegeversuch, wurden an der Universalprüfmaschine INSTRON 5507 realisiert, da diese über eine Temperierkammer verfügt, die frei programmiert werden kann (Bild 1). Alle Versuche wurden bei Temperaturen von -40, -20, 0, 20, 40 und 60 °C an 5 bzw. 10 Prüfkörpern durchgeführt. Zur messtechnischen Ermittlung der elastischen Konstanten (Elastizitätsmodul E_t , Querkontraktionszahl μ)

wurde entsprechend der Norm eine Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min verwendet. Zwei Feindehnungsaufnehmer des Typs 2620-601 mit einer Messwertauflösung von 0,1 µm dienen der Erfassung der Längs- und Querdehnung bei einer Ausgangslänge von 75 mm und der Initialbreite der Prüfkörper von ca. 10 mm. Der Elastizitätsmodul wurde entsprechend der Norm als Sekantenmodul im Dehnungsintervall von 0,05 bis 0,25 % bestimmt. Diese Versuche wurden mit einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min bei ansonsten identischen Bedingungen realisiert.

Messaufbau für die akustischen Untersuchungen

Zur Kennwertermittlung mit Ultraschall wurde der Versuchsaufbau nach **Bild 2** verwendet. Es wurden zwei Prüfköpfe SON 20 WB2 der Fa. SONOTEC verwendet, die in Durchschallungsanordnung an die Prüfkörper mit dem Koppelgel SONOGEL® angekoppelt wurden. Als Prüfkörper wurden Platten aus PMMA, PVC, PP und PA temperaturabhängig untersucht. Diese Prüfkörper wiesen eine Dicke von ca. 20 mm auf. Weil das Ultraschallsignal auch vom Anpressdruck der Prüfköpfe auf den Prüfkörper abhängt, ist die Vorrichtung so modifiziert worden, dass dieser Druck über den gemessenen Temperaturbereich näherungsweise konstant bleibt. Gemessen wurde in einer Temperierkammer der Fa. Mytron von -40 °C bis 60 °C. Über diesen Messbereich hinaus konnte nicht gemessen werden, weil der Einsatztemperaturbereich der Prüfköpfe andernfalls überschritten würde.



Bild 2: Versuchsaufbau zur Messung der akustischen Materialeigenschaften

Ultraschallmesssystem und Temperiereinrichtung

Die Ultraschallmessungen wurden mit dem Messsystem des Ing.-Büros Dr. Hillger USPC 3040 durchgeführt. Es zeichnet sich durch eine für die Kunststoffprüfung optimierte Hardwareanpassung aus. Dieses Messsystem verfügt über einen Impulsgenerator mit umschaltbarer Dämpfung (Parallelwiderstände zum angeschlossenen Prüfkopf) und einen breitbandigen Verstärker zur Signalanpassung. Mittels Hoch- und Tiefpassfilter und einen Tiefenausgleich ist das System multivalent anpassbar. Die Hoch- und Tiefpassfilter sind auch für verschiedene Bandpässe kombinierbar. Über das Prüfsystem USPC 3040 ist auch ein ISEL-Manipulator für die vorhandene Tauchbadtechnik ansteuerbar. Mit dem implementierten Burst-Sender ist eine Verstärkung bis zu 90 dB bei Verstärkerstufen-Bandbreiten von bis zu 50 MHz möglich. Es wurden ein Prüfkopfpaar mit jeweils 2 MHz Nennfrequenz eingesetzt und die volle Bandbreite des Messsystems USPC 3040 von 20 MHz genutzt. Zur Kontrolle der Prüfkörpertemperatur im Werkstoff wurde mittig zur Prüfkörperdicke eine Bohrung eingebracht und mittels Thermoelement die Temperatur zeitsynchron aufgezeichnet. Bei den Direktkontaktmessungen (nach **Bild 2**) wurden die Prüfköpfe am Prüfstück angebracht und an der Haltevorrichtung mit einer Vorlast fixiert. Anschließend wurde die Temperierkammer der Universalprüfmaschine (Fa. FRANK) auf -40 °C gekühlt und nach Halten dieser Temperatur die Haltekraft an dem Versuchsaufbau nachgestellt (**Bild 3**). Durch die thermische Ausdehnung der Prüfkörper wird

somit sichergestellt, dass die Kontaktbedingungen während der gesamten Messungen im Wesentlichen konstant sind.

3 Ergebnisse und Diskussion

Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen

Die Messergebnisse zum Elastizitätsmodul im Zugversuch sind in der **Tabelle 1** dargestellt. Am Beispiel von PMMA ist zu erkennen, dass im untersuchten Temperaturintervall eine fast lineare Funktionalität der Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Prüftemperatur existiert (**Bild 4**). Dieses Verhalten lässt im definierten Temperaturbereich eine lineare Regression mit hinreichender Genauigkeit des Fits zu.



Bild 3: Temperierkammer mit Versuchsaufbau

Tabelle 1: E-Modul für die Werkstoffe PMMA, PP und PVC

Werkstoff	Kennwert	E_t (MPa)					
	T (°C)	-40	-20	0	20	40	60
PMMA		5198	4517	3919	3260	2911	2330
PMMA (Fit)		5114	4550	3985	3336	2857	2292
PP		4925	4182	2920	1871	1437	935
PP (Fit)		4819	3984	3150	2190	1481	646
PVC		3567	3322	3159	2942	2673	2025
PVC (Fit)		3654	3374	3095	2773	2536	2256

Ergebnisse der akustischen Untersuchungen

Die Messergebnisse der Ultraschalluntersuchungen zeigen für PMMA ab -20 °C eine deutliche Abnahme der Schallgeschwindigkeit mit Zunahme der Temperatur (**Bild 6**). Die berechneten Werte weisen um ca. 10 % geringere Schallgeschwindigkeiten auf, wobei der Anstieg der Kurven im Mittel vergleichbar ist. In Bild 7 ist das entsprechende Diagramm für PP gezeigt. Da dieser Effekt bei den anderen Werkstoffen auch beobachtet wurde, scheint hier ein systematischer Einfluss der mechanisch-morphologischen Eigenschaften vorzuliegen, deren Ursache weiter untersucht wird. Die nicht hinterlegten Felder der Tabelle stellen die Messwerte dar, wobei hier auf die Angabe der Standardabweichung verzichtet wurde. Die blau markierten Zeilen sind linear gefittete Werte. Der E-Modul nimmt mit der Prüftemperatur ab, was im linear-viskoelastischen Werkstoffverhalten der untersuchten amorphen und teilkristallinen Werkstoffe begründet ist. Am Beispiel von PMMA (**Bild 4**) ist zu erkennen, dass hier eine lineare Regression der Messwerte gerechtfertigt ist. Ähnliche Abhängigkeiten sind auch bei den Querkontraktionszahlen ableitbar, wobei im Vergleich zum E-Modul eine reziproke Abhängigkeit von der Temperatur vorliegt. Aufgrund der zunehmenden Mobilität der Kettensegmente mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Querkontraktion ebenfalls zu, was auch das Beispiel von PMMA (**Bild 5**) zeigt. Aufgrund der Sensibilität der Dehnmesstechniken

und der Messung bei kleinen absoluten Dehnungen sind die Ergebnisse erfahrungsgemäß mit höheren Streuungen behaftet.

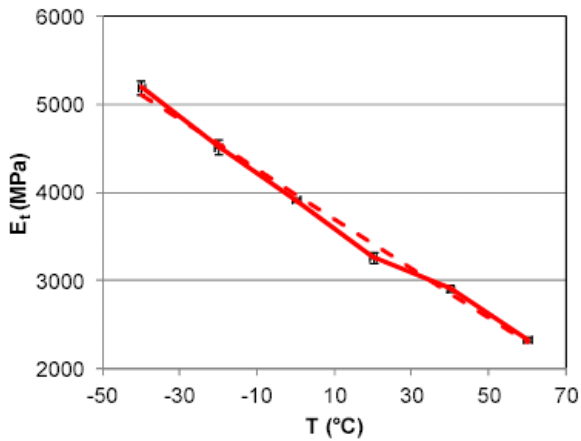


Bild 4: E-Modul von PMMA als Funktion der Temperatur

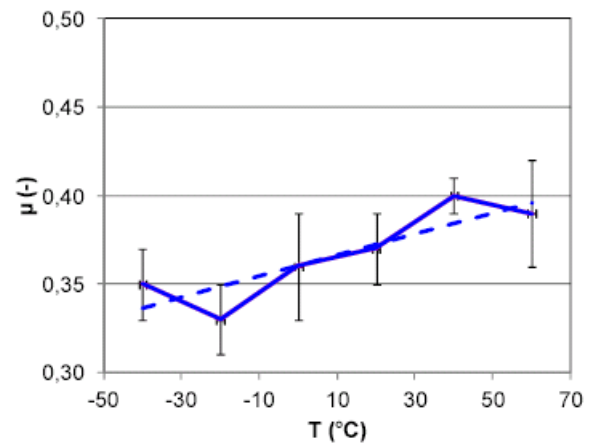


Bild 5: Querkontraktionszahl von PMMA als Funktion der Temperatur

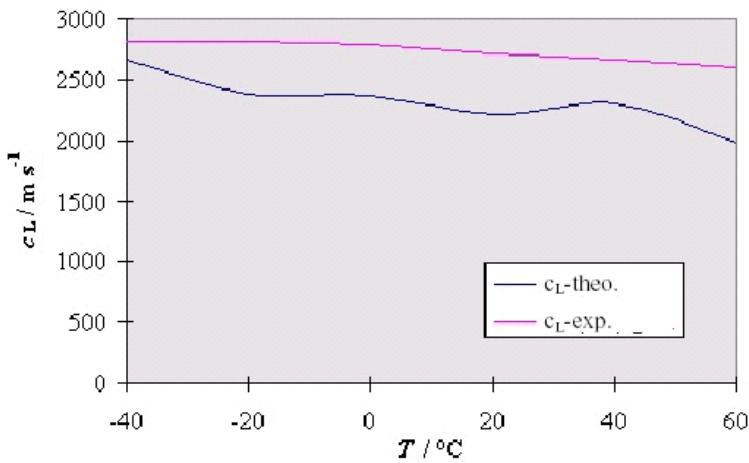


Bild 6: Berechnete und gemessene Schallgeschwindigkeit von PMMA als Funktion der Temperatur

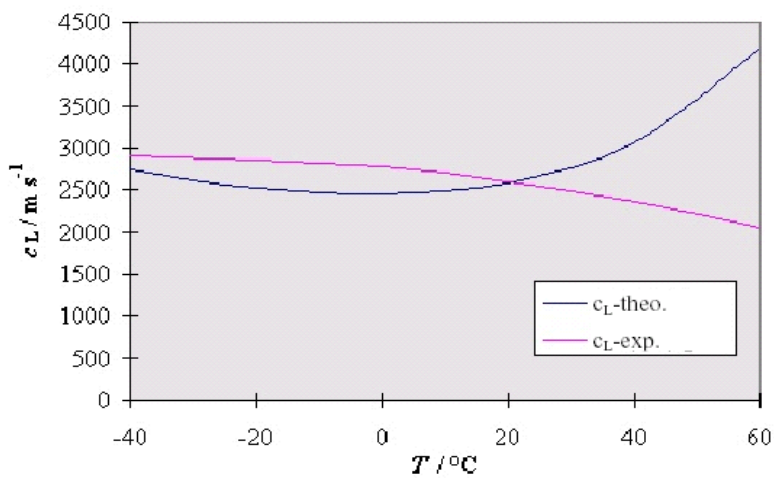


Bild 7: Berechnete und gemessene Schallgeschwindigkeit von PP als Funktion der Temperatur

4 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Ergebnisse zeigen, dass die elastische Theorie für die untersuchten Kunststoffe offenbar nicht alle materialtypischen Eigenschaften widerspiegelt, um die Ultraschallkennwerte für eine Beschreibung des mechanischen Werkstoffverhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur zu nutzen. Andererseits ist das mechanische Extensometer für die Aufzeichnung der Querdehnung aufgrund des lokalen Messprinzips nicht optimal geeignet. Durch die vier Schnitten, die paarweise die Breite des Prüfkörpers (in der Messlänge) messen, liegen zwei Querdehnungswerte vor. Wegen dem Abbau der Eigenspannungen bei den höheren Temperaturen sowie den molekularen Umlagerungsprozessen im entropieelastischen Bereich, ergeben sich großen Streuungen in den Messwerten.

Um die messtechnische Einflüsse weitgehend ausschließen zu können, sind die Messungen zur Ermittlung der Querkontraktionszahl mit einer integralen Methode, z.B. mit einem Laserextensometer im Schattenverfahren, durchzuführen. Aufgrund der Integration über die Messlänge ergibt sich ein Wert, der nur noch gering durch den Eigenspannungsabbau und die molekularen Umlagerungsprozesse beeinflusst wird [3]. Eine Thermogravimetrische Analyse (TGA) in Verbindung mit einer FT-IR-Spektroskopie wird diese Prozesse aufklären helfen.

Danksagung – An dieser Stelle sei dem Bundesministerium für Forschung und Bildung (BMBF) gedankt, welches das Verbundprojekt KUNST.US finanziert, was diese Arbeiten ermöglichte.

Literatur

- [1] L. D. Landau, E. M. Lifschitz: Elastizitätstheorie. Akademie Verlag Berlin (1991) S. 108 f.
- [2] C. Sirch, C. Bierögel, W. Grellmann, B. Rufke, S. zur Horst-Meyer: Akustische und mechanische Untersuchungen an Kunststoffbauteilen. In: Buchholz, Otto W. und Geisler, S. (Hrsg.): Herausforderung durch den industriellen Fortschritt – Tagungsband Werkstoffprüfung 2003, Verlag Stahleisen GmbH Düsseldorf, ISBN 3-514-00703-9, S. 358,364
- [3] C. Bierögel, W. Grellmann, H. Drude, K. P. Kugler: Aussagemöglichkeiten moderner Laserextensometrie-Systeme zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen. Werkstoffprüfung 1997, Bad Nauheim, 4. und 5. Dezember 1997, Tagungsband S. 127-137

Failure Analysis of Thermoplastics Products – Practical Examples –

Ines Kotter ¹, Wolfgang Grellmann ^{1,2};

¹ Polymer Service GmbH Merseburg, Germany

² Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Centre of Engineering Science,
Professorship Materials Diagnostics / Material Testing

E-Mail: Ines.Kotter@psm.uni-halle.de

Abstract

Failure analysis of thermoplastics components or products is done to detect the causes of damage. So, selective measures are initiated for remedy or prevention of damages.

The main goal of failure analyses is the following: To find an optimum of material, construction, processing and component properties under an economical point of view.

A remedy or prevention of damages can occur only then, when the causes of damage and the influences of failure are clarified by systematic investigations.

Based on these facts, failure analysis can be an important tool by improvement of the material development, the material selection, the construction, the manufacturing or the operating method.

A wide spectrum of methods for polymer testing and polymer diagnostics is available for the carrying out failure analysis of thermoplastics components or products.

The properties of thermoplastic components are strongly influenced by construction, by material selection and by processing conditions. So, it is necessary to take these influencing factors into consideration by execute failure analysis of thermoplastics components or products.

Thermoplastic components are often subjected to complex loadings (mechanical, thermal, medial and/or climatic) during application. These loadings – in connection with effects of ageing and degradation – can lead to the damage of these components.

Typical damage symptoms of thermoplastic components or products are described in this poster by means of practical examples [1,2].

Keywords: failure analysis, thermoplastics, damaged products, damage symptoms

1 Introduction

Failure has been a problem in the use of materials within living memory. Often, the development and improvement of materials resulted because of serious failure. For this reason, failure analysis has established as an important tool in material science.

The purpose of failure analysis is to discover the causes of damaged changes in materials or components up to ultimate failure. The results thereby obtained provide a basis for targeted measures to remedy or prevent failure. One of the main tasks of failure analysis is the selection of appropriate investigation methods and the science-based concentrated interpretation of the separate results.

Thermoplastic components or products are mostly comparatively inexpensive. But, plastic failure can cause economic and legal problems, as well as contributing to personal injury or death. So, mostly the consequential loss is much higher than the loss of the failed plastic component itself.

Thermoplastic materials and products made from thermoplastic materials are improved in consequence of systematic procedure of failure analyses.

By these facts, a systematic procedure of failure analysis as shown in **Fig. 1** is essential.

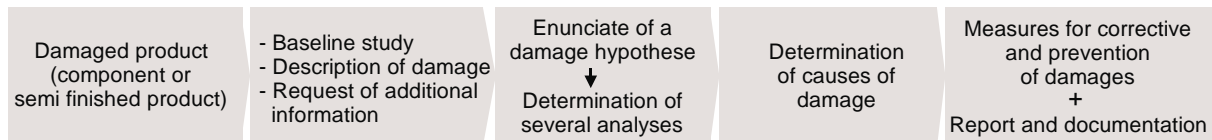


Fig. 1: Systematic procedure of failure analysis

For metallic materials a standardized procedure for failure analysis is established in industrial use since decades. The society of German engineers (Verein Deutscher Ingenieure – VDI) edited the guide line VDI 3822 in six parts as technical rules [3–8].

In the last few years these standard procedures were extended on thermoplastic products [9–18]. According to the pattern that defects in thermoplastic products can result from defects in the design, materials and manufacturing process, i.e. before use, three parts describe possible causes that can occur before use [9–11]. Six further parts describe possible causes during use [12–17]: mechanical, thermal, tribology-induced, chemical, weather-induced and microbial stress. One part explains significant instrumental analysis methods in failure analysis for thermoplastic products [18].

The objective of the guideline is to:

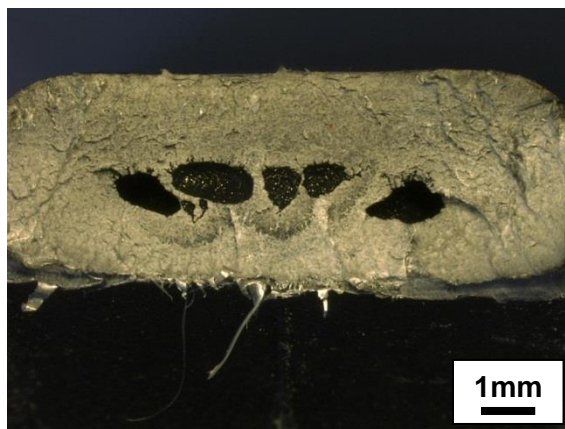
- provide definitions of terms,
- designate and describe types of failure in an uniform matter
- provide direction for systematically performing failure analyses
- ensure the comparability of the results obtained by different analytical laboratories
- establish requirements for comprehensible documentation [9–18].

2 Examples – typical damage symptoms

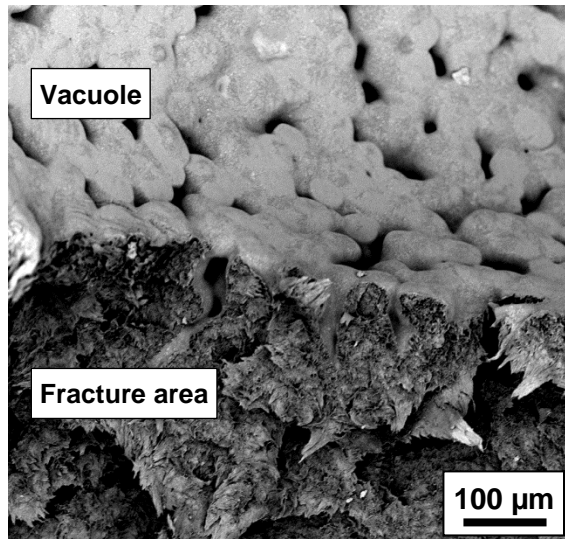
2.1 Faulty design

Vacuols can occur in regions of accumulation of molding compounds, if the wall thickness in an injection molded component is too thick or too different. Vacuols have a jagged surface because of the vacuum inside the void during its formation (**Fig. 2**). They arise as a result of disadvantageous design in connection with non-optimal processing conditions, if the outer face is solidified while the center is still molten.

If the outer face is more flexible, sink marks occur as a result of differences in shrinkage between thicker and thinner walls (**Fig. 3**). Typical regions for sink marks are accumulations of molding compound, domes, stiffening ribs or different wall thicknesses. A disadvantage in design causes the ineffectiveness of holding pressure.



a)



b)

Fig. 2: Vacuols in an injection molded POM-component in a region of large wall thickness, a) whole cross section, b) SEM-micrograph of a vacuole surface



Fig. 3: Sink marks on an injection molded PC/ABS-component in a region of large wall thickness (stiffening ribs)

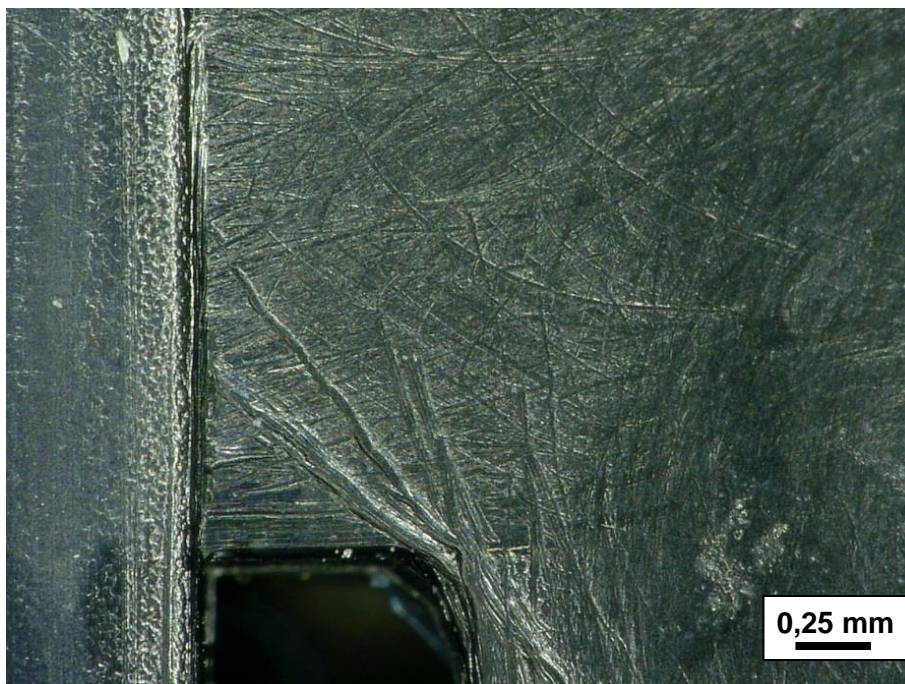


Fig 4: Negative groove on a PC/ABS-component as a result of a scratched injection molding tool

By injection molding, the surface of the injection molding tool (mold) is formed on the component surface. If scratches are in the tool, bulges are formed on the component (**Fig. 4**). The component surface quality can be improved by polishing the mold surface.

2.2 Faulty processing

To produce components from thermoplastic materials injection molding is often used. There the basic material in shape of pellets, chips or powder is continuously melted and discontinuously injected in a mold with high pressure and speed. The dwell pressure is maintained to avoid or reduce vacuols or sink marks. When the component is solidified it can be leaved the mold. Because of the expensive molds, injection molding is used and profitable for mass-producing. Injection molded parts exhibit excellent dimensional accuracy and come with smooth and glossy, textured or engraved surfaces, depending on the inside mold surface.

During injection molding process, e.g. a wrong temperature of molding compound or mold temperature or a disadvantageous pressure regime can led to component damage.

In **Fig. 5** a visible weld line of a PP-component is shown. Because of construction, at holes the melt flow is separated in front of the hole and joint behind it. If the temperature of the molding compound and/or of the mold is too low, than the melt can partially solidified before joining and the weld line is visible. In **Fig. 5** the weld line is visible as well as a notch on the surface can be a predetermined breaking point by mechanical loading.

The weld line can be confused for mold parting line, but the comparison of texture relief left and right from the weld line show a smooth transition.

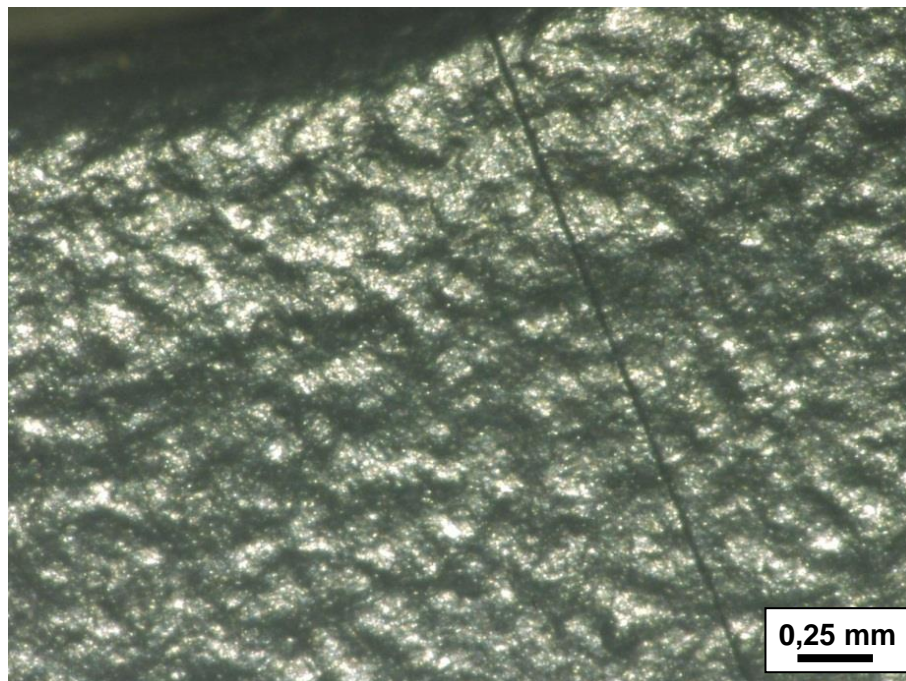


Fig. 5: Visible weld line in a PP-component

In **Fig. 6** a record grooved effect around a pinpoint gate of a POM-component is illustrated. The cooling rate was too high. So, the peripheral layer freeze and is no longer moved along

the wall. The following material flew around the solidified material and is quenched too. In consequence, grooves or notches are formed on the surface around the pinpoint gate. Because of the material solidification, the holding pressure is ineffective and the grooves cannot be closed. To avoid this effect, the injection speed and/or pressure should be raised, or the molding compound and/or mold temperature should be raised.

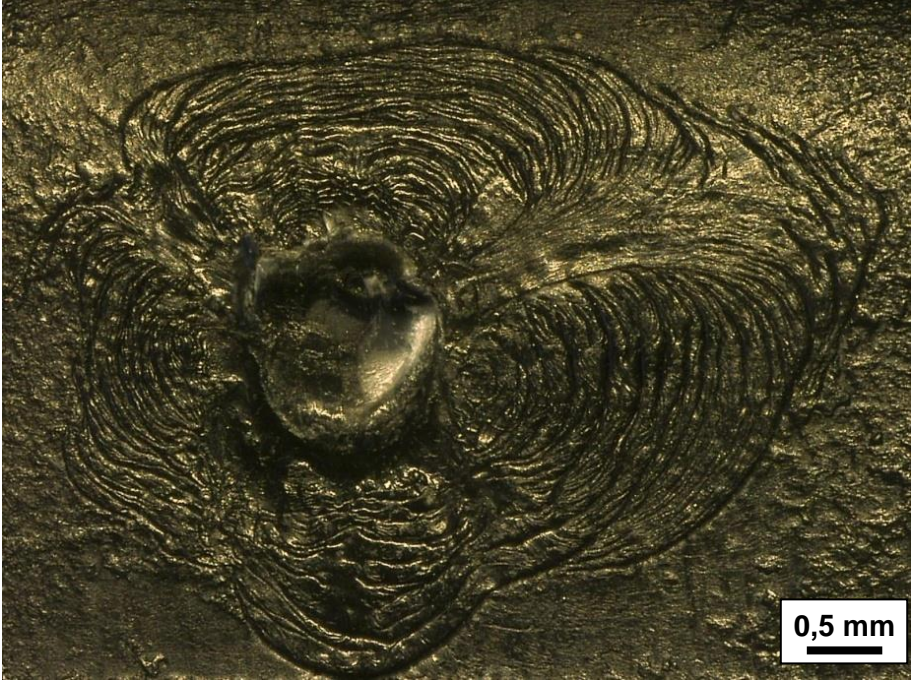


Fig 6: Record groove effect around a pinpoint gate at a POM-component

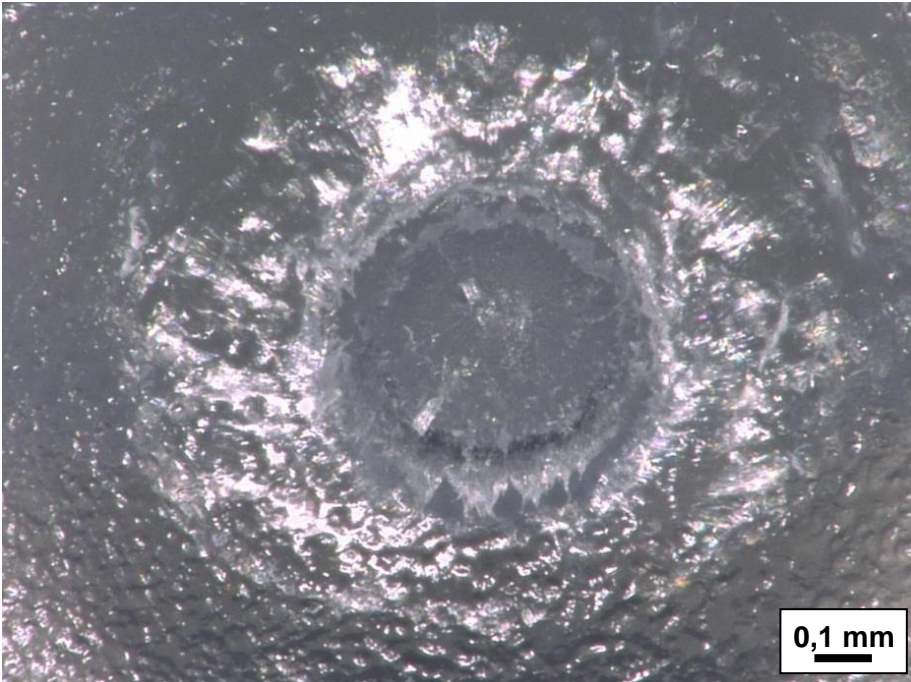


Fig 7: Pulled gate at a PE-HD-component

A plastic deformed and pulled gate of a PE-HD-component is shown in **Fig. 7**. When the component was demolded, it was not completely solidified in the area around the gate. So, the gate is not sheared off but instead plastic deformed. To avoid this effect, the cooling time is to extend and/or the size of the gate is to reduce.

2.3 Material defects

Polyamide is a hygroscopic material. If the material is not correctly dried before processing and degas during melting process, the moisture boils in the melt and gas bubbles (holes with a smooth surface) occur inside of components or in peripheral areas. The gas bubbles are mostly spherical or elongated in flow direction (**Fig. 8**).

Gas bubbles are formed by entrapped air, moisture or material that boils at low temperature and through decomposition.



Fig 8: Fracture surface of a mineral filled PA6-component with gas bubbles

In **Fig. 9** an example for material mistaken identity is given. On the component the material identity is shown as a relief (ABS/PBT + 30 % GF). This relief is generated by a mark in the mold and so formed on the component surface independent on the filling material (**Fig. 9 a**). The fracture surface of this component is shown in **Fig. 9 b**). It is a typical brittle fracture surface of a pure, i.e. unreinforced material. The fracture surface of an ABS/PBT + 30 % GF material after impact loading is shown in **Fig. 9 c**). For better comparison **Fig. 9 b**) and **c**) have the same magnification. The difference is clearly visible. In **Fig. 9 c**) the glass fibers can be seen and the surface is much rougher and a typical fracture surface of a component made from glass fiber reinforced thermoplastic material.

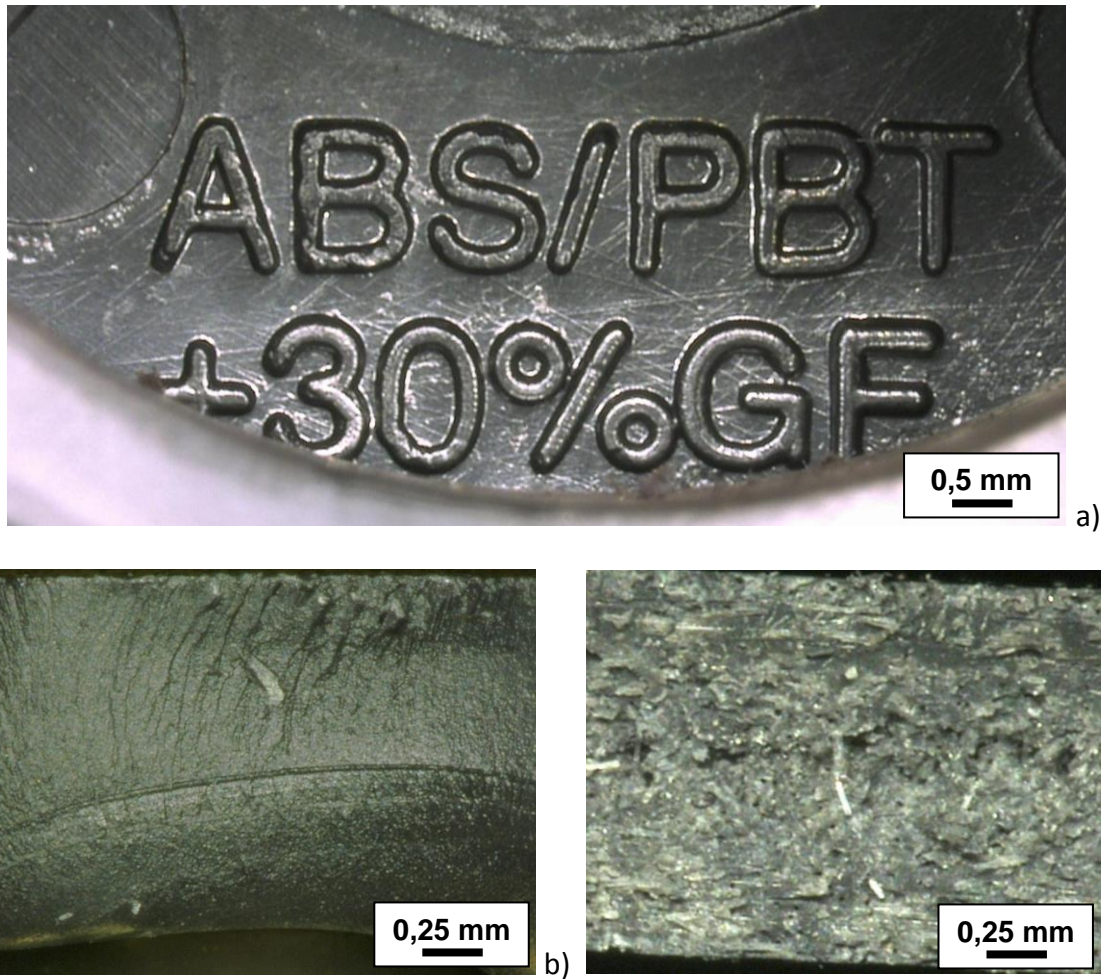


Fig 9: Example for material mistaken identity, a) relief of material identity on component, b) fracture surface of component shown in a), c) fracture surface of a component made from ABS/PBT + 30 % GF

2.4 Mechanical stress

Very often mechanical stress is an indicator for component damage caused by other types of stress or by faulty processing, design or material or the choice of an unsuitable material. Here the level of mechanical stress is comparatively low.

If a component is subject to failure during use due solely to mechanical stress, the excessive or abusive use of thermoplastic components can be assumed.

In **Fig. 10** a scratched surface of a PE-LD-component is shown. A friction with a harder friction partner leads to abrasions in the material. The optical aspect is failed because of gloss reduction.

Stress whitening in combination with plastic deformations is illustrated in **Fig. 11**. Here unnotched specimens of ABS and PP were impact loaded. In regions of local tensile loads the translucence and light dispersion changes due to microvoid formation in the material. Other causes for stress whitening are internal defects in the material, local plastic deformation with void formation, crazing and microcrack formation. Often stress whitening is combined with plastic deformations. Plastic deformation is caused by irreversible yielding by molecular replacement, crazing or shear band formation in the thermoplastic component.

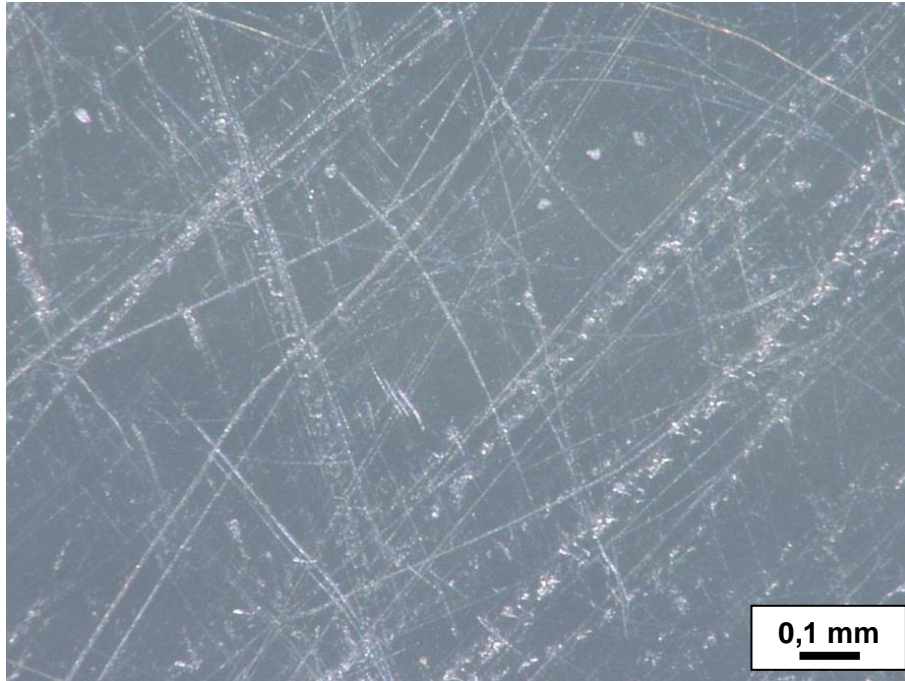


Fig. 10: Scratched surface of a PE-LD-component

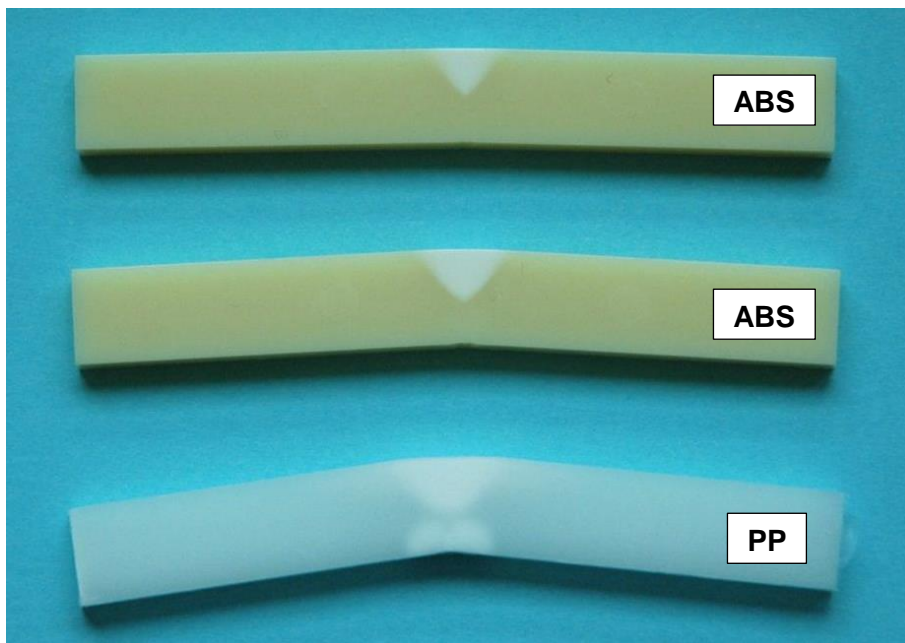


Fig. 11: Specimens after unnotched Charpy-impact test, ABS and PP

2.5 Weather induced stress

An example for wether-induced stress is given in **Fig. 12**. A PP-box is cracked and deformed in the areas subject to direct radiation after for three years of radiation from sunlight through a window pane. In shaded areas, the PP-box is undamaged.

Due to radiation can occur cross linking, degradation of the polymer molecule, environmental stress cracking or degradation of impact modifier.



Fig. 12: PP-Box after three year indoor weathering (radiation from sunlight through a window pane)

2.6 Chemical stress

Thermoplastic materials are attacked by many solvents and gases. The result is embrittlement and the loss of ductility. In **Fig. 13** a crack induced by aggressive solvent in a PP-component is shown. The interaction between internal process-related stress and the aggressive solvent leads to the crack and loss of stability.



Fig. 13: Crack in a PP-component induced by aggressive solvent

2.6 Microbial stress

The colonization of thermoplastic components or products by microorganisms leads to discoloration (in case of fungi circular red or black), loss of gloss and clouding and rise of roughness. In **Fig. 14** an example for the colonization of silicon seals by fungi in a shower tray is illustrated.



Fig. 14: Colonization of silicon seals by fungi in a shower tray [19]

3 Summary

The successful failure analysis in general and failure analysis of thermoplastic products especially requires a systematic procedure. The standardized guide line VDI 3822 describes in ten parts the several causes of damage separately. Thereby it is shown, that one damage symptom or phenomenon can be caused by different sources.

But, it is necessary to know the different symptoms or phenomena to execute targeted analytical methods for the determination of causes of damage.

The guide line VDI 3822 even perceives as a support for experts in failure analysis to unify the procedure.

4 References

- [1] <http://www.polymerservice-merseburg.de/sachverstaendigenbuero/schadensanalyse/bewertung-von-schadensfaellen/>
- [2] <http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Schadensanalyse>
- [3] VDI 3822: Failure analysis - Fundamentals and performance of failure analysis (2011)
- [4] VDI 3822 Blatt 2: Failure analysis – Failures caused by mechanical working conditions (2008)
- [5] VDI 3822 Blatt 3: Failure analysis – Failures caused by corrosion in electrolytes (2007)
- [6] VDI 3822 Blatt 1.4: Failure analysis – Failures caused by thermal loading (2011)

- [7] VDI 3822 Blatt 5: Failure-analysis – Failures caused by tribology working conditions (1999)
- [8] VDI 3822 Blatt 1.6: Failure analysis – Liquid metal induced crack growth by hot dip galvanizing (2010)
- [9] VDI 3822 Blatt 2.1.1: Failure analysis – Defects of thermoplastic products made of plastics caused by faulty design (2012)
- [10] VDI 3822 Blatt 2.1.2: Failure analysis – Defects of thermoplastic products made of plastics caused by faulty processing (2012)
- [11] VDI 3822 Blatt 2.1.3: Failure analysis – Defects of thermoplastic products made of plastics caused by an unfavorable choice of material and by defects in the material (2012)
- [12] VDI 3822 Blatt 2.1.4: Failure analysis – Defects of thermoplastic products made of plastics caused by mechanical stress (2012)
- [13] VDI 3822 Blatt 2.1.5 (draft): Failure analysis – Defects of thermoplastic products caused by thermal stress (2011)
- [14] VDI 3822 Blatt 2.1.6: Failure analysis – Defects of thermoplastic products made of plastics caused by tribology-induced stress (2012)
- [15] VDI 3822 Blatt 2.1.7 (draft): Failure analysis – Defects of thermoplastic products caused by chemical stress (2011)
- [16] VDI 3822 Blatt 2.1.8: Failure analysis – Defects of thermoplastic products made of plastics caused by weather-induced stress (2012)
- [17] VDI 3822 Blatt 2.1.9: Failure analysis – Defects of thermoplastic products made of plastics caused by microbial stress (2012)
- [18] VDI 3822 Blatt 2.1.10: Failure analysis – Significant instrumental analysis methods for failure analysis of products made of plastics (2012)
- [19] <http://solar-sicherheit.de/2008-waerme/schimmel.htm>

Wirkung von Eigenspannungen auf die lokale Dehnung in Kunststoffen

C. Sirch¹, C. Bierögel², W. Grellmann²;

¹Hochschule Merseburg, ²Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und Polymer Service GmbH, Merseburg

Kurzfassung – Das Schrumpfverhalten von Kunststoffen ist zum einen durch die Herstellungsparameter und zum anderen durch die einsetztypischen thermischen Belastungen von Kunststoffbauteilen bestimmt. Für den Konstrukteur ergibt sich das Problem, Material und Geometrie so zu optimieren, dass das Schrumpfverhalten die Funktionsfähigkeit der Bauteilkonstruktion nicht beeinträchtigt. Eine Möglichkeit, dieses Verhalten (zerstörungsfrei) zu prüfen, ist die Messung mit einem mechanischen Extensometer oder die optische Erfassung der lokalen Dehnungen. Ein sehr genaues optisches Messverfahren ist die Laserextensometrie. Dieses Verfahren ermöglicht die Eignungsprüfung des zu verwendenden Kunststoffes schon in der präkonstruktiven Phase des Bauteiles. Dieses Verfahren ist aber auch für die (nicht zerstörungsfreie) Bauteilprüfung geeignet und kann somit zur Aufklärung von Schadensfällen verwendet werden.

1 Einleitung

Eigenspannungen besitzen bei der oft einsetztypischen thermischen Belastung von Kunststoffbauteilen eine hohe Praxisrelevanz. So können z.B. an Fügenähten und mechanischen Befestigungen hohe Spannungen auftreten, die sich erst nach der Bauteilfertigung und dem Einsatz ergeben [1 – 3]. Nach der lastfreien Montage von eigenspannungsbehafteten Bauteile überlagern sich dem Eigenspannungszustand thermisch induzierte Druck- oder Zugbelastungen infolge des Ausdehnungsverhaltens der fixierten Kunststoffbauteile. Erreichen die einwirkenden Temperaturen die Nähe der Glasübergangstemperatur T_G , dann können die zusätzlichen Schrumpfspannungen ein Überschreiten der zulässigen Spannungswerte bewirken, wodurch das Bauteil, z.B. infolge von Spannungsrissen, versagt oder nicht tolerierbare Verformungen auftreten. Durch den wirtschaftlichen Einsatz von Spritzgieß- und Extrusionsverfahren ergeben sich durch die Produktion verfahrenstypische Eigenspannungsfelder, welche nur durch ein geeignetes Tempern nach der Bauteilherstellung weitgehend abbaubar sind. Wegen der großen Variationsbandbreite von Kunststoffen, Additiven und konstruktionsbedingten, ortsabhängigen Dickenveränderungen, besteht für den Kunststoffverarbeiter das Problem, den Spritzgussprozess werkstoff- und konstruktionsgerecht durchzuführen und für den Konstrukteur die Aufgabe, den thermischen Schrumpf des Bauteils bei der Konstruktion effizient zu berücksichtigen.

Um diesen thermischen Einflüssen Rechnung zu tragen, muss das Schrumpfverhalten experimentell ermittelt werden. Der Schrumpf eines Kunststoffes entsteht durch den Abbau der Zug- und Druck-Eigenspannungen mittels innerer Umlagerungsprozesse, die sich in unterschiedlichen lokalen Deformationen äußern [4, 5]. Daher ist eine berührungslose, ortsaufgelöste Dehnungsmessung geeignet, diese beiden Eigenspannungsformen nachzuweisen. Diese Art der Dehnungsmessung kann zum einen mit einem mechanischen Extensometer erfolgen, aber auch berührungslos mit der Laserextensometrie, ein Verfahren, welches eine

hohe Messgenauigkeit aufweist und im eigenen Hause seit zwei Jahrzehnten erfolgreich etabliert ist [5].

Die Vorgehensweise zum Nachweis von Druck- und Zug-Eigenstressungen wird anhand der Modellwerkstoffe Polyamid 6 (PA 6) und Polyvinylchlorid (PVC) erläutert, wobei verschiedene Dehnungs-Zeit-Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur im Intervall von 20 °C bis 60 °C untersucht wurden. Die Charakteristik der lokalen Dehnungen wird zum einen durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten α und zum anderen durch den thermischen Abbau der Eigenstressungen bestimmt. Die Ortsauflösung wird bei der Laserextensometrie durch Reflektorstreifen gewährleistet, deren Breite und Abstand zueinander 1 mm beträgt. Die Methodik der Messtechnik und der Auswertung wird für verschiedene amorphe und teilkristalline Kunststoffe erläutert und anhand von Beispielen diskutiert.

2 Experimentelle Details

Mechanische Dehnungsmessung

Für die Messungen mit dem mechanischen Extensometer stand die Universalprüfmaschine INSTRON 5507 (100 kN) mit Temperierkammer zur Verfügung. Die Prüfkörper wurden an der oberen Seite in der mechanischen 1 kN-Spannklemme befestigt, so dass die freie Wärmeausdehnung und Schrumpfung für die Einspannlänge von 80 mm gewährleistet ist. Die thermisch induzierte Dehnung wurde mit dem hochauflösenden Extensometer 2620-601 der Fa. INSTRON mit einer Initialmesslänge von 50 mm registriert. Die Regelung der INSTRON-Temperierkammer wurde unter Verwendung des internen Temperaturfühlers realisiert, wobei mit einem zusätzlichen thermischen Sensor die Temperatur in Prüfkörfernähe erfasst wurde.

Durch die Nutzung der gleichzeitigen Kühlung mit flüssigem Stickstoff, die gleichzeitig ein besseres Regelverhalten erzeugt, konnte der Start- und Endpunkt der Versuche auf 10 °C programmiert werden. Für die thermische Dehnungsanalyse (TDA) [5] in Längs- und Querrichtung der PVC-Platten wurden jeweils fünf Prüfkörper verwendet, wobei die registrierten Dehnungs-Zeit-Temperatur-Kurven als ASCII-Dateien gespeichert und nachträglich mit MS-ExcelTM und ORIGIN[®] bearbeitet und grafisch aufbereitet wurden.

Optische Dehnungsmessung

Als optisches Messsystem wurde ein Parallels scanner P 50 von der Fa. Fiedler Optoelektronik GmbH, Lützen, welches an eine Zugprüfmaschine der Fa. FRANK adaptiert wurde. Der Laserstrahl wird durch eine Laserdiode erzeugt, die Licht der Wellenlänge von 640 nm aussendet und durch Linsen fokussiert wird. Der Laserstrahl wird auf ein Prisma geleitet, das eine Parallelablenkung des Strahles erzeugt und mit einer bestimmten Frequenz rotiert. Wegen der praktischen Ortsunabhängigkeit des Brennpunktes auf der Prüfkörperoberfläche erzielt der Parallels scanner eine Auflösung von mindestens 0,1 μm . Durch eine geeignete Fokussierung sowie die Unterdrückung der thermischen Bewegungen der Luft, die wesentlich zum Signalrauschen beitragen, sind noch höhere Auflösungen erreicht worden (**Bild 1**).



Bild 1: Parallels Scanner-Laserextensometer zur temperaturabhängigen Untersuchung des lokalen Deformationsverhaltens (Vorder- und Rückansicht)

Das Prisma ist kapazitiv ablenkbar und damit in der Lage, Kreiselbewegungen auszuführen. Die Kreiselbewegungen lassen eine seitliche Ablenkung des Laserstrahls zu, womit ein zweidimensionales Scannen der Prüfkörperoberfläche möglich ist. Damit kann eine selektive Auswahl der Scanposition erfolgen, um, abhängig von der Zielstellung, bestimmte Bauteil- oder Prüfkörperbereiche zu untersuchen. Außerdem kann schon während der Messung auf diese Weise eine Mittelung der Dehnungswerte erfolgen, was zur Erhöhung der Messgenauigkeit beiträgt. Die Einspannklemmen der Prüfmaschine befinden sich in einer Temperierkammer der Fa. Mytron, die mit einer Vakuumröhre mit dem Laser verbunden ist. Diese Röhre vermindert das thermische Rauschen, welches durch die sich mit der Temperatur verändernde Brechzahl hervorgerufen wird. Die Vakuumröhre ist fest am Laserextensometer befestigt und reicht bis wenige Zentimeter an die Prüfkörperoberfläche.

Prüfkörperpräparation

Die Prüfkörper wurden entsprechend DIN EN ISO 527-2 [6] aus Polyamid 6 (PA 6) im Spritzguss gefertigt und weisen die Form von Universalprüfkörpern des Typs 1B auf. Für die Versuche mit dem Laserextensometer mussten diese Prüfkörper geeignet präpariert werden, um die Dehnungsveränderungen registrieren zu können. Dazu ist ein starker Kontrast nötig. Dieser wird durch die Schwärzung des Untergrundes, dem Aufkleben von geeigneten Masken und die anschließende Aufbringung von weißen Reflektorstreifen mittels Titandioxid (TiO_2) mit dem Air-Brush-Verfahren erreicht (**Bild 2**). Diese Methode hat den Vorteil, dass die Reflektorstreifen auch bei hohen Temperaturen durch die wärmeinduzierte Dehnung sich nicht ablösen oder Kontrastverluste infolge der induzierten Dehnung aufweisen. Die Markierungsstreifen besitzen einen Abstand sowie eine Breite von 1 mm und sind über die parallele Prüfkörperlänge symmetrisch angeordnet. Die Kontrast-Übergänge sind äquidistant und damit gleichmäßig über die Messlänge verteilt.



Bild 2: Schematisches Beispiel einer Prüfkörpermarkierung mit schwarzer Grundierung zur Kontrastmaximierung

3 Ergebnisse und Diskussion

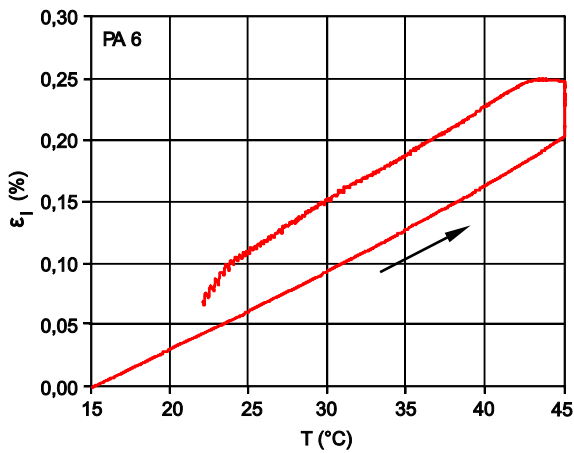


Bild 3: Messung an einem Polyamid 6-Prüfkörper mit einer Heizrate von 1 K/min

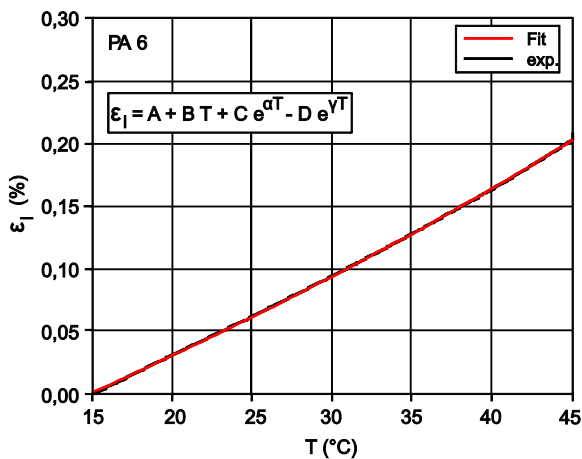


Bild 4: Darstellung der Aufheizkurve mit Fit-Funktion

Ergebnisse aus mechanischer Dehnungsmessung

Für die hier vorgestellten Messungen wurden die Prüfkörper einseitig in die Prüfmaschine INSTRON 5507 eingespannt und einem Temperaturregime mit einer Heizrate von 1 K/min unterworfen. Das Temperaturregime startete bei 15 °C und anschließend wurde mit der voreingestellten Heizrate auf 45 °C hochgeheizt und diese Temperatur wurde für 20 min gehalten. Danach wurde analog zur Heizrate mit 1 K/min abgekühlt. Das Ergebnis einer ausgewählten Messung für PVC ist in **Bild 3** dargestellt.

Das Diagramm zeigt zunächst eine lineare Dehnungszunahme und danach eine schwache Anstiegsänderung infolge der thermischen Ausdehnung des Prüfkörpers. Bei konstanter Temperatur von 45 °C nimmt dabei die Dehnung um 0,05 % zu. Der Werkstoff befindet sich demnach während dieser 20 min Standzeit noch nicht im thermischen Gleichgewicht. Nach Beginn des Abkühlens ist die Dehnungszunahme nahezu null, aber immer noch nicht negativ, sondern nimmt in den ersten 2 min weiter zu. Der Grund dafür ist in der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Polyamids 6 zu sehen. Erst nach weiteren 2 min folgt der Werkstoff (mit der Dehnung) der Abkühlrate. Bei 30 °C nimmt der Anstieg der Kurve stärker zu, was mit dem Einfrieren des geänderten Eigenspannungszustand erklärt werden kann. Die nachfolgende, noch steilere Abnahme der Dehnung ist durch die nicht optimale Einstellung der Regelparameter im Bereich der Raumtemperatur begründet. Die Analyse der Auf-

heizkurve muss demzufolge die bekannten Mechanismen beim Erwärmen von Werkstoffen enthalten, d.h. den Abbau der Eigenspannungen und strukturelle Umorientierungen. Dafür wurde eine Fit-Funktion entwickelt, die sowohl die Dehnungszunahme durch die thermische Bewegung berücksichtigt, als auch die Zug- und Druck-Eigenspannungen (**Bild 4**). Die allgemeine Fit-Funktion stellt sich wie folgt dar (Gl. 1):

$$\varepsilon = A + B \cdot T + C \cdot e^{\lambda(\sigma_{\text{Druck}})T} - D \cdot e^{\gamma(\sigma_{\text{Zug}})T} \quad (1)$$

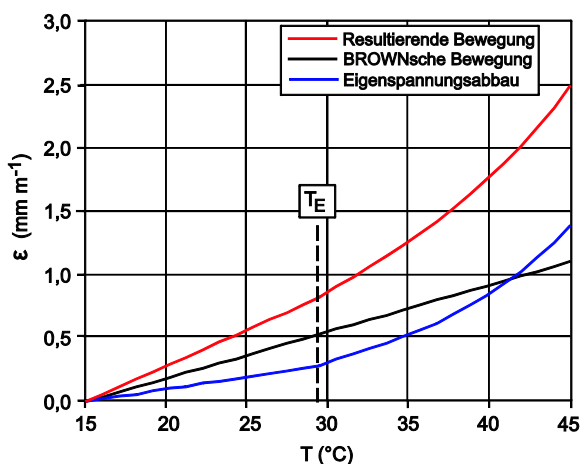


Bild 5: Fit-Funktion mit ihrer Zerlegung in einen BROWNschen und einen Eigenspannungsanteil

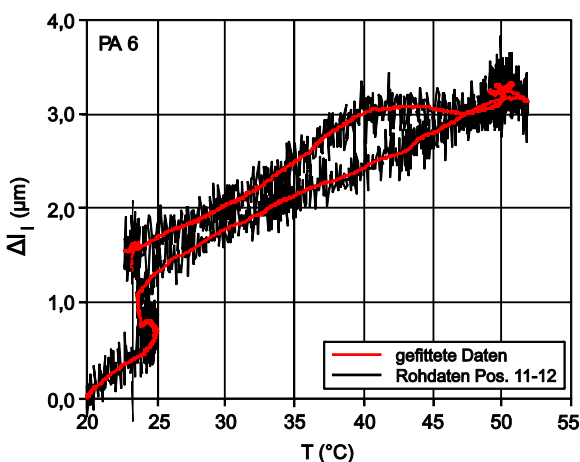


Bild 6: Diagramm der Verlängerung eines PA 6-Prüfkörpers in Abhängigkeit von der Temperatur

In (Gl.1) bedeuten der erste Term den Wert der Dehnung bei $T = 0$, der zweite Term die durch die Erhöhung der inneren Energie erzeugte höhere Beweglichkeit der Moleküle („BROWNsche Bewegung“). Der dritte Term repräsentiert die Druck- und der vierte Term die Zug-Eigenspannungen. Die Faktoren λ und γ sind dabei Funktionen dieser Eigenspannungstypen. Der Einfluss der Eigenspannungen auf die gemessene Dehnung ϵ ist in dem Beispiel relativ gering, wie **Bild 4** zeigt, da die Krümmung der Dehnungskurve minimal ist. Die konstruierte Fit-Funktion gibt den Anstieg der Dehnungskurve sehr gut wieder. Das der Ansatz für die Fit-Funktion auch die werkstoffphysikalische Prozesse wiedergibt, ist in dem **Bild 5** erkenntlich. Hierin wurden die einzelnen Terme der Fit-Funktion (Gl. 1) dargestellt, um den werkstoffphysikalischen Prozess der Erwärmung bis zum Glasübergang bei 50 – 60 °C [7, 8]) zu zeigen. Bei den geringeren Temperaturen nehmen die Einflüsse infolge nicht optimaler PID-Parameter nahe der Raumtemperatur wesentlich zu, so dass hier keine gesicherten Aussagen möglich sind.

Ergebnisse aus optischer Dehnungsmessung

Die hohe Empfindlichkeit des Lasermesssystems ergibt sich aus **Bild 6**. Dort kann eine absolute lokale Streuung von 0,2 µm bezüglich des L_0 von 2 mm abgelesen werden. Diese Empfindlichkeit liegt in der starken Fokussierung des Laserstrahls begründet, da die Kontrastübergänge der Markierungsstreifen durch das Air-Brush-Verfahren von einer systembedingten Rauheit gekennzeichnet sind, welche vom Messsystem registriert wird. Der Grund dafür ist weniger in der Maske zu suchen, als im Prozess des Ablösens der Maske vom markierten Prüfkörper. Da der Konturrand des Reflektors dadurch geschädigt werden kann, bricht das Lasermesssystem bei zu großen Soll-Ist-Differenzen die Messung infolge von Fehlstreifen ab. Die in **Bild 6** dargestellten Prozesse der lokalen Dehnung in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen einen geringfügigen negativen Schrumpf. Bis $T_E = 28$ °C zeigt das Diagramm keinen auswertbaren Kurvenverlauf, da hier die Regulationsinstabilitäten der Temperierkammer eine sinnvolle Auswertung verhindern. Zwischen der Temperatur von 28 °C und der Höchsttemperatur von 50 °C ist der Kurvenverlauf nahezu exakt linear, was nicht bedeuten muss, dass keine Eigenspannungen in den Prüfkörpern vorliegen. Das liegt daran, dass das Diagramm in **Bild 6** nur eine von 50 möglichen Scanpositionen über der Prüfkörperbreite eines Universalprüfkörpers nach DIN EN ISO 527-2 darstellt [6]. Ein höherer Aussagegehalt würde durch eine zweidimensionale Registrierung der Dehnungen erzeugt werden, die aber

mit der verfügbaren Software momentan nicht möglich ist. Dadurch können dann Dehnungsfelder in Abhängigkeit von der Prüfkörperbreite, der -länge, Zeit und Temperatur angegeben werden.

4 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Ergebnisse zeigen, dass der Nachweis der Eigenspannungen mit Hilfe der gemessenen Dehnungen bei dem untersuchten Polyamid 6 mit beiden Messsystemen gelingt. Der Unterschied liegt in der höheren Genauigkeit der Ortsauflösung des Laser-Messverfahrens gegenüber der Untersuchung mit einem mechanischen Extensometer. Die Abschätzung der Eigenspannungen ist durch die Beobachtung der lokal aufgelösten Dehnungen während des Aufheizens bis zum Glasübergang möglich. An einer quantitativen und qualitativen Ermittlung der Eigenspannungen wird zurzeit gearbeitet, indem die Exponential-Koeffizienten $\lambda(\sigma_{\text{Druck}})$ und $\lambda(\sigma_{\text{Zug}})$ der Fit-Funktion bestimmt werden.

Danksagung – An dieser Stelle wird der Arbeitsgemeinschaft industrieller Fördervereinigungen (AiF) gedankt, die diese Arbeiten in einem geförderten Projekt ermöglichte.

Literatur

- [1] H. Hoffmann, H. Kausche, E. Hille, W. Grellmann: Der Einfluß von Eigenspannungen auf das Bruchverhalten von Polypropylenspritzgußteilen. VIII. Symposium "Verformung und Bruch", Magdeburg, 6.-8.9.1988, Teil I, Plenarvorträge, S. 104–109
- [2] C. Bierögel, W. Grellmann, H. Drude, K. P. Kugler: Aussagemöglichkeiten moderner Laserextensometrie-Systeme zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen. Werkstoffprüfung 1997, Bad Nauheim, 4. und 5. Dezember 1997, Tagungsband S. 127–137
- [3] O. Bílek, I. Lukovics, D. Sámek, J. Knedlová: An Approach for Residual Stress Determination by Mechanical Indentation Technique. Scientific Proceedings, Faculty of Mechanical Engineering STU in Bratislava, Band 20, Heft 1, S. 1–6, ISSN (Online) 1338-5011, ISSN (Print) 1338–1954
- [4] O. Zöllner: Grundlagen zur Schwindung von thermoplastischen Kunststoffen. Bayer AG (2001)
- [5] W. Grellmann, C. Bierögel, K. Reincke (Hrsg.): Wiki „Lexikon Kunststoffprüfung und Diagnostik“, 2012, <http://wiki.polymerservice-merseburg.de>
- [6] DIN EN ISO 527-2 (2012): Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen
- [7] K. Oberbach, E. Baur, S. Brinkmann, E. Schmachtenberg (Hrsg.): Saechtling Kunststofftaschenbuch. 29. Ausgabe, Carl Hanser Verlag München Wien (2004) S. 709
- [8] CAMPUS-Datenbank: www.campusplastics.com/campus/de/datasheet, (rech. 06/2013)

Entwicklung eines Verfahrens zur Simulation des Langzeitkriechverhaltens polymerer Werkstoffe mit Hilfe der registrierenden Makroeindringprüfung

T. Krolopp^{1,3}, R. Lach¹, T. Mecklenburg², W. Grellmann^{1,3};

¹Polymer Service GmbH Merseburg, Merseburg (Deutschland),

²Lyondellbasell, Basell Polyolefine GmbH, Frankfurt (Deutschland), ³ Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Zentrum für Ingenieurwissenschaften, Halle/Saale (Deutschland)

1 Einleitung

Zur Schonung energetischer, stofflicher und teils endlicher Ressourcen sowie der Verminderung von Abfällen, Abwässern und Luftemissionen etc. sind vor dem Hintergrund einer ökologieorientierten Wirtschaftsweise sowie zur präzisen Bauteileinsatzplanung Kenntnisse über die vor allem werkstoffseitig abhängigen Produktlebenszyklen von entscheidender Bedeutung. Dabei steht im Rahmen dieses Vorhabens neben dem wohlbekannten elastischen (vollständig reversibel) und plastischen (irreversibel) Verformungsverhalten besonders das bei polymeren Werkstoffen unter mechanischer Beanspruchung bereits bei Raumtemperatur in Erscheinung tretende linear- und nichtlinear-viskoelastische Werkstoffverhalten (in Form von Kriechen (Retardation) und Relaxation) im Vordergrund [1]. Die Bestimmung des Langzeitkriechverhaltens von Kunststoffen wird experimentell in so genannten Langzeitkriechversuchen bzw. Kriechzugversuchen durchgeführt, die jedoch äußerst zeitaufwändig sind, große Probenvolumina sowie mehrere Prüfanlagen benötigen und infolgedessen mit finanziell hohen Aufwendungen verbunden sind.

Eine andere Möglichkeit zur Detektion des Kriechverhaltens und anderer mechanischer Eigenschaften wie bspw. Härte oder Steifigkeit von Kunststoffen stellen die quasi zerstörungsfreien Methoden der registrierenden Mikro- bzw. Makroeindringprüfung dar. Diese auf Kurzzeitprüfungen ausgelegten Verfahren zeichnen sich insbesondere durch den Einsatz kleiner Probenvolumina, der Charakterisierung von Oberflächenphänomenen sowie der Detektion lokaler mechanischer Eigenschaftsbilder aus [1].

Das wesentliche Ziel des hier beschriebenen Vorhabens besteht nun darin, eine neue, simulative und quasi zerstörungsfreie Methode mit Hilfe der registrierenden Makroeindringprüfung zur schnellen und kostengünstigen Ermittlung des Langzeitkriechverhaltens zu entwickeln und das Kennwertspektrum innovativer Polymerwerkstoffe mit kleinem Materialaufkommen (wie bspw. Werkstoff-Entwicklungsmustern) wesentlich zu erweitern.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

Die experimentelle Bestimmung des Kriechverhaltens von Kunststoffen erfolgt hauptsächlich im Zeitstandzug- bzw. Kriechversuch unter statischer einachsiger Zugbeanspruchung und dient der Bewertung des mechanischen Langzeitverhaltens von Polymerwerkstoffen.

Bei dieser nach der DIN EN ISO 899-1 [2] genormten Untersuchung (DIN EN ISO 899-2 [3] für den Zeitstandbiegeversuch) – unter Verwendung von Probekörpern des Typs 1A – bilden aufgewendete Spannungen von ca. 30 % bis 50 % der Kurzzeitzugfestigkeit des zu analysierenden Werkstoffs sowie Versuchsdauern von mindestens 10^3 Stunden die Basis des unter konstanten Umgebungsbedingungen durchzuführenden Versuchs. Die in diesem Rahmen ermittelten Kriechdaten dienen der Quantifizierung der Lebensdauer von Kunststoffbauteilen und können darüber hinaus für anwendungstechnisch interessante Zeitbereiche (≥ 10 Jahre) extrapoliert werden. Da die Ermittlung von Materialkennwerten für konstruktive Zwecke dabei die Prüfung eines breiten Bereichs an Spannungen, Zeiten und Umgebungsbedingungen erforderlich macht, ist die klassische Bewertung des Langzeitkriechverhaltens polymerer Werkstoffe durch den Zeitstandzugversuch eine extrem zeit- und kostenintensive Methode [1].

3 Vision

Eine Möglichkeit zur Reduzierung finanzieller und zeitlicher Erfordernisse zur Charakterisierung des Langzeitkriechverhaltens polymerer Werkstoffe stellt das bereits bekannte und auf dem Sektor der Geokunststoffe etablierte sowie in der ASTM 6992 standardisierte Stepped Isothermal Verfahren (SIM) dar [4, 5, 6]. Seit einigen Jahren werden Bestrebungen forciert, diese Prüfmethodik auch auf andere Gruppen polymerer Werkstoffe zu übertragen, wie Arbeiten von Achereiner [7, 8], Zanzinger [9] oder Aengenheyster [10] an verschiedenen thermoplastischen Kunststoffen (wie bspw. Polypropylen) zeigen.

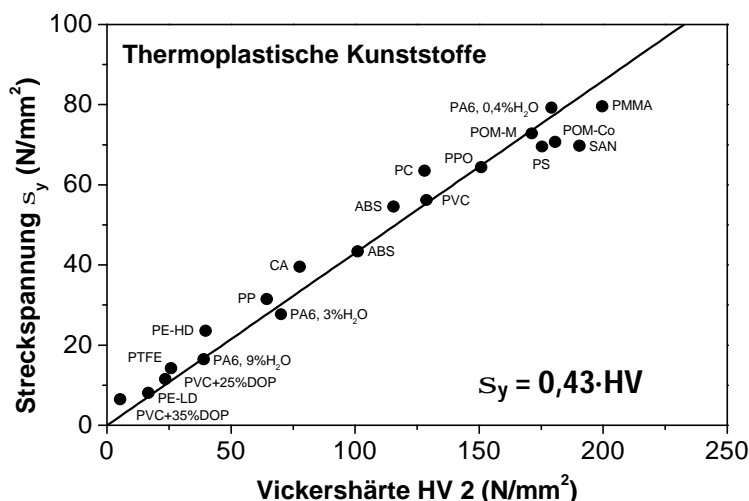


Bild 1: Relation zwischen konventioneller Vickershärte (Prüfkraft 2 N) und Streckspannung aus dem konventionellen Zugversuch [19]

Das SIM-Verfahren basiert auf dem von Arrhenius beschriebenen Ansatz, der besagt, dass Zeit (t) und Temperatur (T) in einem äquivalenten Verhältnis zueinander stehen. Das bedeutet, dass ein Versuch bei niedriger Temperatur und niedriger Geschwindigkeit im Idealfall genauso abläuft, wie ein vergleichbarer Versuch bei höherer Temperatur und höherer Geschwindigkeit.

Auf dieser Grundlage wird beim Stepped Isothermal Verfahren ein Prüfkörper des Typs 1A im Normklima einer statischen uniaxialen Zugbeanspruchung ausgesetzt, Schritt für Schritt (stufenweise) die Temperatur erhöht und die währenddessen entstehende Dehnungszunahme (ϵ) kontinuierlich erfasst. Nach der Korrektur des Temperatureinflusses auf die Dehnung (durch die lastlose Ermittlung der thermischen Volumenänderung) werden die den einzelnen Temperaturrampen entsprechenden Kurvenabschnitte nach logarithmischer Umwandlung der Zeitachse zu einer Masterkurve zusammengesetzt. Dabei hat sich gezeigt, dass die mittels SIM-Verfahrens ermittelten Kriechkurven eine sehr hohe Korrelation zu den im Zeitstandzugversuch ermittelten Kriechkurven aufweisen.

Im Vergleich zu den herkömmlichen Methoden (insbesondere den Langzeitverfahren wie dem erläuterten Zeitstandversuch bzw. Kriechzugversuch sowie verschiedener Kurzzeitverfahren) zur Analyse des Kriech- und Relaxationsverhaltens sind (teils registrierend arbeitende) Eindringverfahren relativ einfache Instrumente für eine umfassende Charakterisierung polymerer Werkstoffe. Häufig verwendete sowie standardisierte Verfahren (z.B. DIN EN ISO 2039-1 [11], DIN EN ISO 14577 [12] oder VDI/VDE 2616 Blatt 2 [13]) zur schnellen Bestimmung der Eindringhärte und anderer Werkstoffeigenschaften von Kunststoffen mit geringem Materialeinsatz unterscheiden sich dabei hinsichtlich des Lastniveaus (Nano-, Mikro- und Makrohärte) sowie der Form des Prüfstempels (wie Kegel, Kugel, Pyramide u.a.).

Der wesentliche Nachteil von Nano- bzw. Mikrohärteuntersuchungen besteht darin, dass sie lediglich Informationen über oberflächennahe Bereiche, nicht jedoch über das Volumen des Werkstoffs liefern können. Dieser Nachteil kann jedoch mit Verfahren der Makrohärteprüfung kompensiert werden.

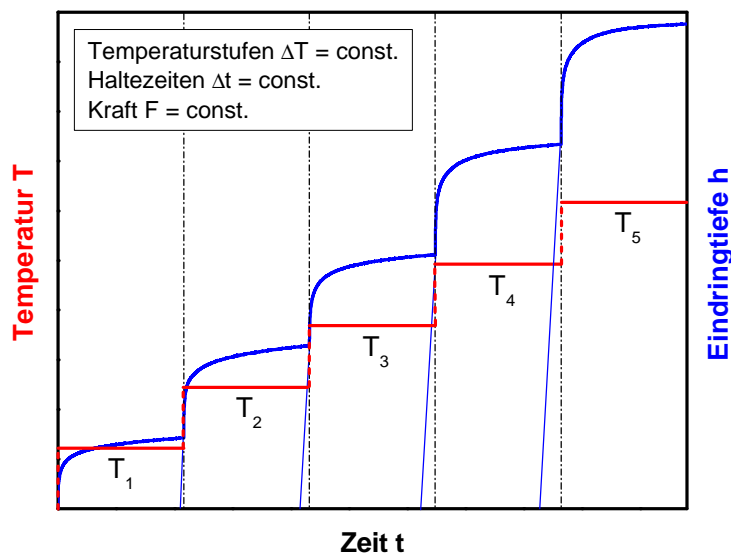


Bild 2: Schematische Darstellung des Stepped Isothermal Verfahrens für Kunststoffe mittels registrierender Eindringprüfung

Wie Arbeiten von Seltzer [14, 15], Quadrini [16] sowie eigene Vorarbeiten zeigen, stellt die registrierende Eindringprüfung eine zuverlässige Methode zur Charakterisierung des Kriech- und Relaxationsverhaltens polymerer Werkstoffe dar und ist darüber hinaus mit mittels des Kriechzugversuchs bzw. Zeitstandzugversuchs erhaltenen Ergebnissen von Langzeitanalysen

korrelierbar. Die grundsätzliche Übertragbarkeit von Ergebnissen aus dem Eindring- und Zugversuch wird auch über die bekannte Tabor-Beziehung vermittelt (Bild 1) [19]. Unter Verwendung einer Temperierkammer kann daneben mit Hilfe der registrierenden Makrohärte das Kriech- und Relaxationsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. Bei Letzterem handelt es sich um eine vergleichsweise neue jedoch bereits erprobte Methode [17], bei der die Implementierung des SIM-Verfahrens eine neuartige Möglichkeit zur Charakterisierung des Langzeitkriechverhaltens von Polymerwerkstoffen darstellen würde. Dabei wird im Gegensatz zur konventionellen SIM-Methode nicht die zeitabhängige Dehnung $\epsilon = f(t)$, sondern das zeitabhängige Eindringverhalten $h(t)$ erfasst (siehe Bild 2).

4 Technische Rahmenbedingungen zur Realisierung des Projekts

Für das geplante Vorhaben steht eine instrumentierte Makrohärteprüfmaschine vom Typ Zwicki ZHU 2.5 (max. Prüfkraft: 2,5 kN) der Fa. Zwick/Roell GmbH zur Verfügung (siehe Bild 3), für die basierend auf einer engen Zusammenarbeit zwischen der Polymer Service GmbH Merseburg (PSM) und Zwick/Roell neben der Modifizierung des Grundgeräts zwei Temperierkammern und eine Temperaturregelungseinheit entwickelt wurden, mit der ein Temperaturbereich von -100 °C bis +100 °C durch kaskadierender Regelung sowie Direktkontakttemperierung realisiert werden kann [17]. Dieser Prototyp erlaubt die Analyse der Härte (wie bspw. Kugeldruck-, Martens-, Vickershärte) sowie weiterer Kennwerte, wie z.B. des Eindringmoduls, oder des Kriech- und Spannungsrelaxationsverhaltens in Abhängigkeit von der Prüftemperatur sowie der Prüflast und Eindringtiefe im last- oder eindringtieferegelten Prüfmodus. Die Anwendbarkeit der SIM-Methode für Kunststoffe bei Heranziehung der registrierenden Makroeindringprüfung ist somit grundsätzlich gegeben.



Bild 3: Makrohärteprüfgerät Zwicki ZHU 2.5 mit Temperierkammer (rechts) und Temperaturregelungseinheit (links) inkl. der technischen Parameter

- Einspindel-Universalprüfmaschine
- Härte-Messkopf: $F_{\max} = 2,5 \text{ kN}$
- Traversenweg: max. 350 mm, Härtekopf: max. 4 mm
- Prüfgeschwindigkeit: 0,1 bis 50 mm/min
- Eindringkörper: Vickers-Pyramide und Hartmetallkugel zur Ermittlung der Martens- und Kugeldruckhärte

Darüber hinaus steht für vergleichende Messungen für das SIM-Verfahren unter uniaxialer Zugbeanspruchung eine elektromechanische Universalprüfmaschine der Fa. Instron (Typ Instron 5507: max. Prüfgeschwindigkeit: 500 mm/min, max. Prüfkraft: 100 kN) zur Verfügung. Sie verfügt neben Zusatzeinrichtungen wie bspw. Laserextensometer, Langwegaufnehmer oder Querdehnungsmesstechnik über eine Temperierkammer, mit welcher Messun-

gen in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen -70 °C und +350 °C realisiert werden können. Weitere Analysetechniken und Untersuchungsmethoden zur Realisierung dieses Projekts sind innerhalb der Labore des Fachbereichs Ingenieur- und Naturwissenschaften der HS Merseburg sowie des Instituts für Polymerwerkstoffe (IPW) e.V. (An-Institut an der HS Merseburg) im Rahmen des Kunststoffkompetenzzentrums (KKZ) Halle-Merseburg verfügbar.

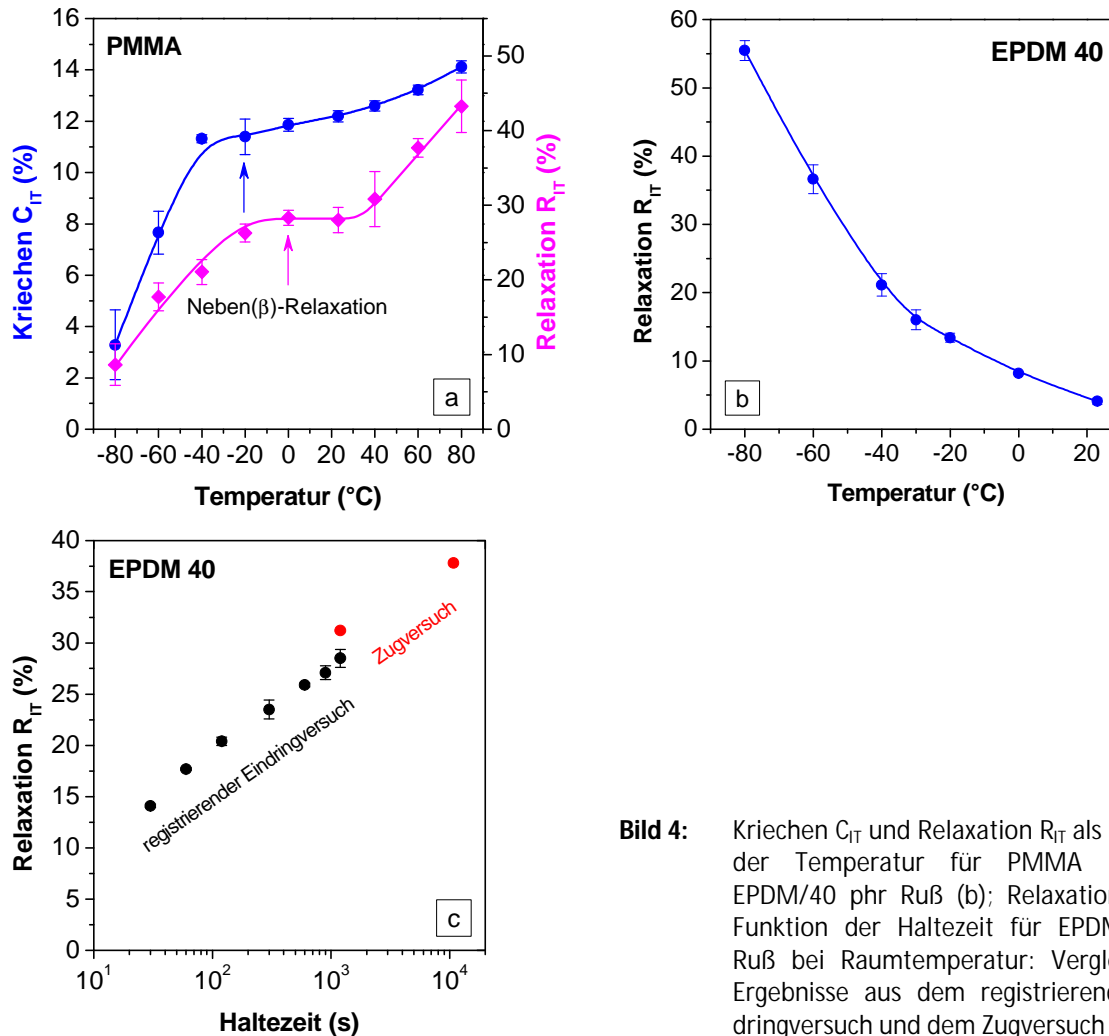


Bild 4: Kriechen C_{IT} und Relaxation R_{IT} als Funktion der Temperatur für PMMA (a) und EPDM/40 phr Ruß (b); Relaxation R_{IT} als Funktion der Haltezeit für EPDM/40 phr Ruß bei Raumtemperatur: Vergleich der Ergebnisse aus dem registrierenden Eindringversuch und dem Zugversuch (c)

5 Erste Ergebnisse

Untersuchungen des Kriech- und Relaxationsverhaltens mittels Eindringtechniken haben verglichen mit konventionellen Methoden (siehe [1], S. 171–183) den Vorteil, dass sie nur ein kleines Probenvolumen benötigen und die Bestimmung positionsabhängiger lokaler mechanischer Eigenschaften gestatten (was auch im Fall von Härte und Steifigkeit gilt). Mittels weiterentwickelter Prüfvorschriften wurden Kriech- und Relaxationsexperimente im Temperaturbereich von -80 °C bis 80 °C realisiert. Das am Beispiel von PMMA und EPDM/Ruß dargestellte Kriechen C_{IT} und Relaxation R_{IT} (Bild 4a und 4b) unterstreicht die Anwendbarkeit des neuen Messsystems für zeitabhängige mechanische Untersuchungen. Grundsätzlich wird

gefunden, dass C_{IT} und R_{IT} für thermoplastische Kunststoffe mit der Temperatur zunehmen (wie für PMMA; Bild 4a), für elastomere Werkstoffe jedoch abnehmen (wie für EPDM+40 phr Ruß; Bild 4b), jedoch zusätzlich durch die Beweglichkeit der Makromoleküle (z.B. molekulare Relaxationsphänomene) getriggert wird. So kann das Plateau in Bild 4a mit der allgemein bekannten Neben(β)-Relaxation korreliert werden [18]. Durch Bild 4c wird am Beispiel von, mit 40 phr Ruß gefülltem EPDM eindeutig gezeigt, dass die Ergebnisse, die mittels des instrumentierten Makroeindringversuchs erhalten werden, dieselben Aussagen bzgl. des Langzeitkriech- und -relaxationsverhaltens liefern, wie die Ergebnisse auf Basis konventioneller Zeitstand(zug)versuche.

Danksagung

Die Autoren danken der Investitionsbank Sachsen-Anhalt für die finanzielle Zuwendung zur Bearbeitung des Vorhabens "Entwicklung einer wirtschaftlichen Methode zur zeitraffenden Bewertung des Kriechverhaltens von Kunststoffen auf Basis der registrierenden Makroeindringprüfung mit Prüfkörpertemperierung" (Objekt-Nr.: 6060258304, Zuwendungsbescheid-Nr.: 1304/00103).

Literaturverzeichnis

- [1] Grellmann, W., Seidler, S. (Hrsg.): Polymer Testing. 2nd ed., Carl Hanser-Verlag, München (2013)
- [2] DIN EN ISO 899 (2003): Kunststoffe – Bestimmung des Kriechverhaltens Teil 1: Zeitstandzugversuch
- [3] DIN EN ISO 899 (2003): Kunststoffe – Bestimmung des Kriechverhaltens Teil 2: Zeitstandbiegeversuch
- [4] Thornton, J. S., Allen, S. R., Thomas, R. W., Sandri, D.: The stepped isothermal method for time-temperature superposition and its application to creep data on polyester yarn. In: Proceeding 6th International Conference on Geosynthetics. Vol. 2, Atlanta (1998) 699–706
- [5] Thornton, J. S., Paulson, J. N., Sandri, D.: Conventional and stepped isothermal methods for characterising long term creep strength of polyester geogrids. In: Proceeding 6th International Conference on Geosynthetics. Vol. 2, Atlanta (1998) 691–698
- [6] ASTM 6992 (2003): Standard Test Method for Accelerated Tensile Creep and Creep-Rupture of Geosynthetic Materials Based on Time-Temperature Superposition Using the Stepped Isothermal Method
- [7] Achereiner, F.: Zeittraffende Bestimmung des Langzeit-Kriechverhaltens von Kunststoffen mit der "Stepped Isothermal Method" (SIM). DVM Arbeitskreis Kunststoffprüfung und Bauteildiagnostik (BASF Ludwigshafen, 15.06.2010)
- [8] Achereiner, F., Engelsing, K., Bastian, M., Heidemeyer, P.: Accelerated creep testing of polymers using the stepped isothermal method. Polymer Testing 32 (2013) 447–454
- [9] Zanzinger, H.: Wer hat an der Uhr gedreht? – Beschleunigte Alterung von Polyolefinen. Neuigkeitenkolloquium (Würzburg, 10.05.2012)

- [10] Aengenheyster, G.: Neue Prüfverfahren und Produktanwendungen – Aktuelle Entwicklungen in der Kunststofftechnik. Informationsveranstaltung Kunststoffnetzwerk (Ems-Achse, 21.06.2011)
- [11] DIN EN ISO 2039-1 (2003): Kunststoffe – Bestimmung der Härte – Teil 1: Kugeleindruckversuch
- [12] ISO 14577-1 (2012): Metallic Materials – Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters – Part 1: Test Method
- [13] VDI/VDE 2616-2 (2000): Hardness Testing of Plastics and Rubber
- [14] Seltzer, R., Mai, Y.-W.: Depth sensing indentation of linear viscoelastic–plastic solids: A simple method to determine creep compliance. *Engineering Fracture Mechanics* 75 (2008) 4852–4862
- [15] Seltzer, R., Mai, Y.-W., Frontini, P. M.: Creep behaviour of injection moulded polyamide 6/organoclay nanocomposites by nanoindentation and cantilever-bending. *Composites Part B* 43 (2012) 83–89
- [16] Quadrini, F., Squeo, E. A., Guglielmotti, A.: Indentation creep of polymers. I. Experimental. *Polymer Engineering and Science* 50 (2010) 2431–2439
- [17] Schöne, J., Lach, R., Bierögel, C., Grellmann, W.: A new generation of testing machine: Recording macroindentation techniques for fast assessment of temperature-dependent material properties. *Polymer Testing* 32 (2013) 1497–1486
- [18] Lach, R., Grellmann, W.: Time- and temperature-dependent fracture mechanics of polymers: General aspects at monotonic quasi-static and impact loading conditions. *Macromolecular Materials and Engineering* 273 (2008) 555–567
- [19] Weiler, W.: Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen. 2., aktualisierte und erweiterte Auflage, Expert-Verlag, Ehningen bei Böblingen (1990)

Instrumented indentation techniques for assessment of the mechanical properties of polymers as a function of temperature

J. Schöne¹, R. Lach¹, C. Bierögel², W. Grellmann^{1,2};

¹ Polymer Service GmbH Merseburg, Merseburg (Germany),

² Martin-Luther University Halle-Wittenberg, Centre of Engineering, Halle/Saale (Germany)

Abstract

The authors are introducing a prototype of a recording (depth-sensing) macroindentation testing machine that has been modified and extended with a temperature chamber. This prototype allows to analyze different hardness values (Martens hardness, indentation hardness, ball indentation hardness etc.) and the indentation modulus as well as time-dependent properties such as creep and relaxation of polymers and other materials in a wide range of temperature (-100 – 100°C). The applicability of the testing machine for fast and less material-consuming determination of the temperature-dependent mechanical properties is shown on example of selected semicrystalline thermoplastics, i.e. neat (PB-1, PE-HD and PP) and reinforced with different short glass fiber contents.

Keywords: Macrohardness, ball indentation hardness, glass fiber, time-dependence, temperature-dependence

1 Introduction

Compared to other material groups such as metals thermoplastic polymers are characterized by a distinct viscoelastic deformation behavior already at room temperature, which is, for example, highly important in polymer engineering [1]. The time-dependence of the mechanical properties underlying the viscoelastic behavior is more pronounced at increasing temperature due to the increasing mobility of the macromolecules and the occurrence of molecular relaxation mechanisms [2, 3]. These time-dependence effects, known as (macroscopic) creep and relaxation, also highly affecting the long-term performance of plastic parts such as their dimensional stability have to taken into account for the determination of the related mechanical parameters of polymers. The dimensional stability can be guaranteed more difficultly as the temperature of application increases. Adding hard fillers or reinforcing agents into the polymer matrix results in decreasing creep and relaxation, whereas anti-ageing agents have the reverse effect. For analyzing the creep behavior of polymers (which is easier to handle than to analyze the relaxation behavior) tensile creep test or flexural creep test are used [4–6]. These long-term creep tests taking 10^4 to 10^5 hours mostly or ending with the break of the specimen are realized at both constant environmental condition, temperature and loading. The overall creep characteristic at a given temperature is based on several strain(ϵ)–time(t) diagrams as a function of loading. Moreover, to assess the temperature-dependent creep behavior these tests have to

be repeated at different temperatures. The conventional way of measuring the creep properties is very time-consuming and in need of a couple of testing machines to be occupied for a long time and, therefore, not very cost-effective. To overcome these problems short-term tests to superpose the long-term behavior have to be advanced comprehensively. In this regard a newly developed method, the so-called "Stepped Isothermal Method – SIM", has been standardized to determine the creep behavior of geopolymers based on short-term tensile or flexural tests [7]. The underlying idea of SIM is to load a single specimen uniformly in a creep test at stepwise increasing test temperatures and to analyze the obtained results by a master curve construction using Boltzmann's principle of superposition. Mostly, both in literature and technical data sheets of manufacturers of polymer materials only data of the long-term creep or relaxation behavior are available. In comparison, the short-term behavior has been relatively rarely referred, also in some databases (such as CAMPUS).

Compared to conventional methods of polymer testing to analyze creep and relaxation, indentation tests are a straightforward tool for characterizing polymer materials comprehensively. Different experimental procedures, often standardized tests (such as ISO 2039, ISO 14577 [8] or VDI/VDE 2616 [9], for example), which differ in respect of the load level (nano-, micro- and macrohardness approaches) and the shape of indenter (pyramids, balls, cylinders, cones and other), are used to determine the indentation hardness and other material properties of polymers fast and with low usage of material. Most scientific papers and books dealing with such approaches are focused on the nano- or microlevel of polymer hardness [10–27], where almost all measurements were realized under ambient conditions or in a very limited range of temperature. One of the most prominent disadvantages of nano- or microhardness testing is to give only information about the material very close to the surface but not about the bulk. Only few authors researched the material behavior in the macrolevel of indentation tests [28–32].

The influence of temperature, test speed and load on the indentation creep behavior of high-density polyethylene (PE-HD) and polyamide 66 (PA 66) has been studied by Quadrini et al. [33] using a temperature-controlled macrohardness testing system with a material testing machine (type "MTS Insight 5"), a flat cylindrical tungsten carbide indenter 2 mm in diameter and a temperature chamber for heating composed of an infrared lamp and a PID controller. Master curves construction has been applied for analyzing the tensile creep test data. As a result a clear correlation between indentation creep compliance and tensile creep compliance conventionally obtained has been found. However, it has to be critically noted that the precondition to be required for minimum sample thickness has not been considered to an adequate degree. The maximum penetration depth to neglect the influence of the support is defined to be less than 1/10 of the sample thickness. Often, this condition was not kept in that paper (especially for PE-HD) and, therefore, at least some of the creep data could be erroneous. Furthermore, the approaches used for heating the sample and measuring the temperature are not very suitable for polymers which exhibit a very poor thermal conductivity. Both the infrared lamp and the thermo sensing element are sensitive only to the near surface and not to the bulk, i.e. not up to 1.5 mm in depth.

Azzurri et al. [26, 27] studied the polymorphism of polybutene-1 (PB-1) using a microhardness measurement system (Leitz microindenter) at room temperature. In references [26, 27] the different crystal structures and the respective hardness behavior of PB-1 were

studied on films with a thickness of 300 μm . PB-1 exhibits different crystal configurations. Freshly molded samples are inherent in the tetragonal type II crystal conformation. The crystal structure transforms within 7–10 days into the hexagonal type I conformation. One of the consequences of this transformation is an increase in hardness properties [26, 27, 34, 35]. Baltá Calleja et al. – who investigated polyolefin materials depending on temperature [10] – found, that the hardness properties decrease with increasing temperature, which can be described by equation (1):

$$H = H_0 \cdot e^{\beta T} \quad (1)$$

In this equation, H_0 is a constant (the hardness at a reference temperature), β the coefficient of thermal softening and T the temperature measured.

2 Materials

All materials were developing products provided by LyondellBasell Industries (Germany). In table 1 the materials are listed including the matrix material and short glass fiber content. The shape of all tensile samples was according to ISO (type 1A) [34].

Table 1: Materials overview

Matrix	Glass fiber content (wt.-%)	Identification
PP; PE-HD; PB-1	0	PP; PE-HD; PB-1
	10	PPGF10; PEHDGF10;PB1GF10
	20	PPGF20; PEHDGF20;PB1GF20
	30	PPGF30; PEHDGF30;PB1GF30
	40	PPGF40; PEHDGF40;PB1GF40
	50	PPGF50; PEHDGF50;PB1GF50

3 Experimental

3.1 Depth-sensing macroindentation measuring system

All measurements were realized with the prototype of a modified commercial recording (i.e. depth-sensing) macroindentation testing machine "ZHU 2.5/Z 2.5" (Zwick/Roell GmbH & Co. KG, Germany) upgraded with a temperature chamber and a temperature controller. Detailed information on this prototype is given in [31]. In this work, the behavior of the materials was analyzed using two different indentation methods. The first method was the determination of the ball indentation hardness H_B according to ISO 2039-1 [36] with a 5 mm steel ball.

The second method was the determination of the Martens hardness H_M , indentation hardness H_{IT} and the indentation modulus E_{IT} with a Vickers diamond according to ISO 14577-1 [8] with a duration time of 30 s. This duration time was the same as applied by the ball indentation method [36].

The samples were conditioned before measuring using the equipment described above. Macrohardness testing has been done applying minimum eight indents every point.

3.2 Dynamic mechanical analysis (DMA)

A dynamic mechanical analyzer "MCR 501" (Anton Paar Company) was applied to study the mechanical behavior of the materials (PB-1, PE-HD and PP) in linear response. Before measuring all samples were conditioned. The frequency was set to be 1 Hz and the angle was 4.53 mrad (torsion mode). The temperature was ranging from -100 °C to 100 °C with a heating rate of 1 K/min. All temperature sweeps were repeated giving identical results.

4 Results and discussion

In the following figures the results of the Martens-hardness HM and the ball indentation hardness HB of PB-1, PE-HD and PP materials are shown depending on short glass fiber content and load level (1 N, 10 N and 100 N).

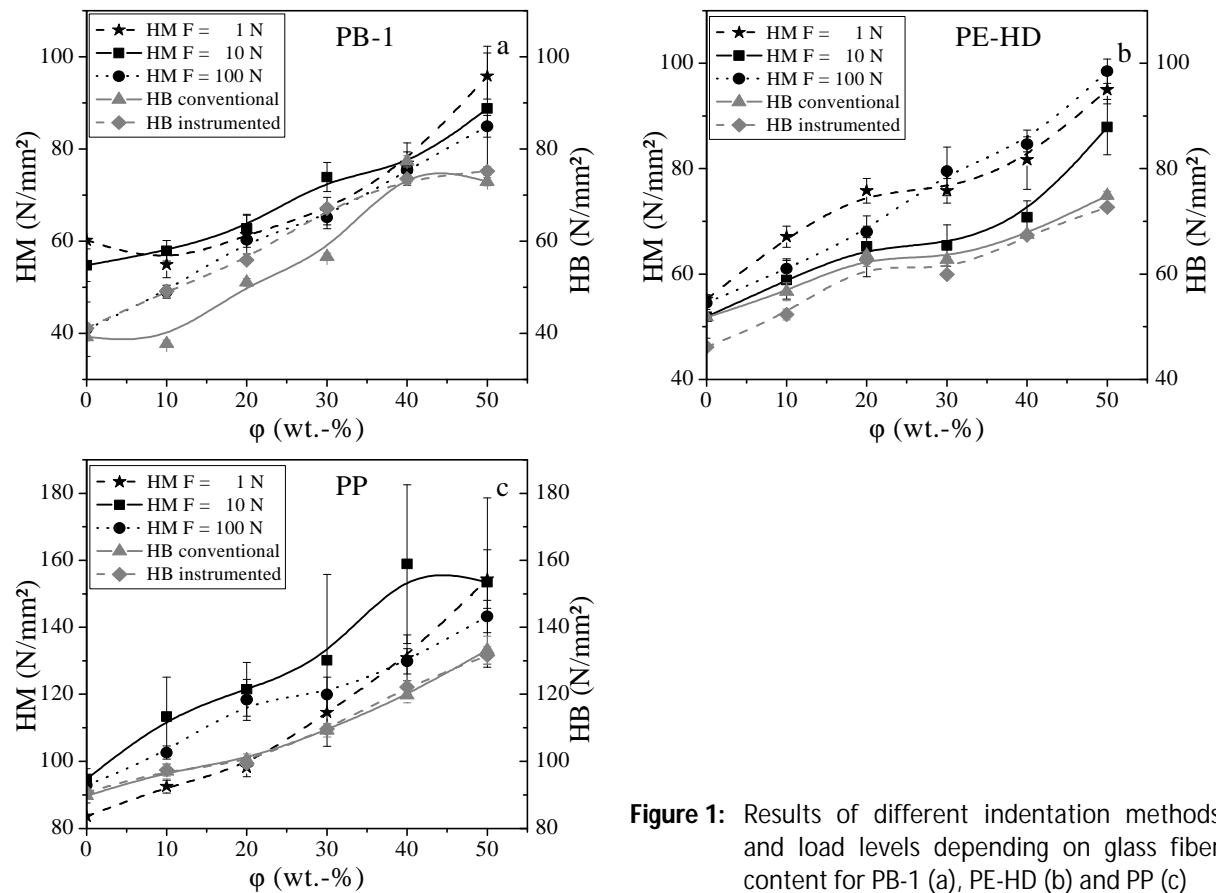


Figure 1: Results of different indentation methods and load levels depending on glass fiber content for PB-1 (a), PE-HD (b) and PP (c)

The Martens hardness HM, the indentation hardness H_{IT} and the ball indentation hardness HB were calculated by equation (2) and (3) [8] as well as equation (4), respectively:

$$HM = \frac{F_{max}}{26.43 \cdot h^2} \quad (2)$$

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{24.5 \cdot h_c^2} \quad (3)$$

$$HB = 0.0535^{-1} \cdot \frac{F}{(h-0.04)} \quad (4)$$

As shown in Figure 1, all hardness properties increase with increasing glass fiber content at room temperature. Different load levels and different indentation methods do not result in the same extent of data, but the data for PE-HD materials are more consistent than that for PP and PB-1 materials. Furthermore, it is apparent, that values of HM at different load levels are larger than that of HB measured conventionally or depth-sensitively. An advantage of the Vickers indenter is the self-similarity of the indents if the indentation depth is linearly increased. This linearity enables to measure the hardness performance of materials having very different behavior (from very soft to very hard, i.e. from rubber to hard metals) in a wide range of loading using the same testing machine, unlike if using the ball indenter. Due to the requirement that the indentation depth must be set to be ranging from 150 to 350 μm if using the ball indentation method, four fixed load levels (49 N, 132 N, 358 N and 961 N) have to be taken into account depending on the material. However, not all materials can be characterized with these fixed loads.

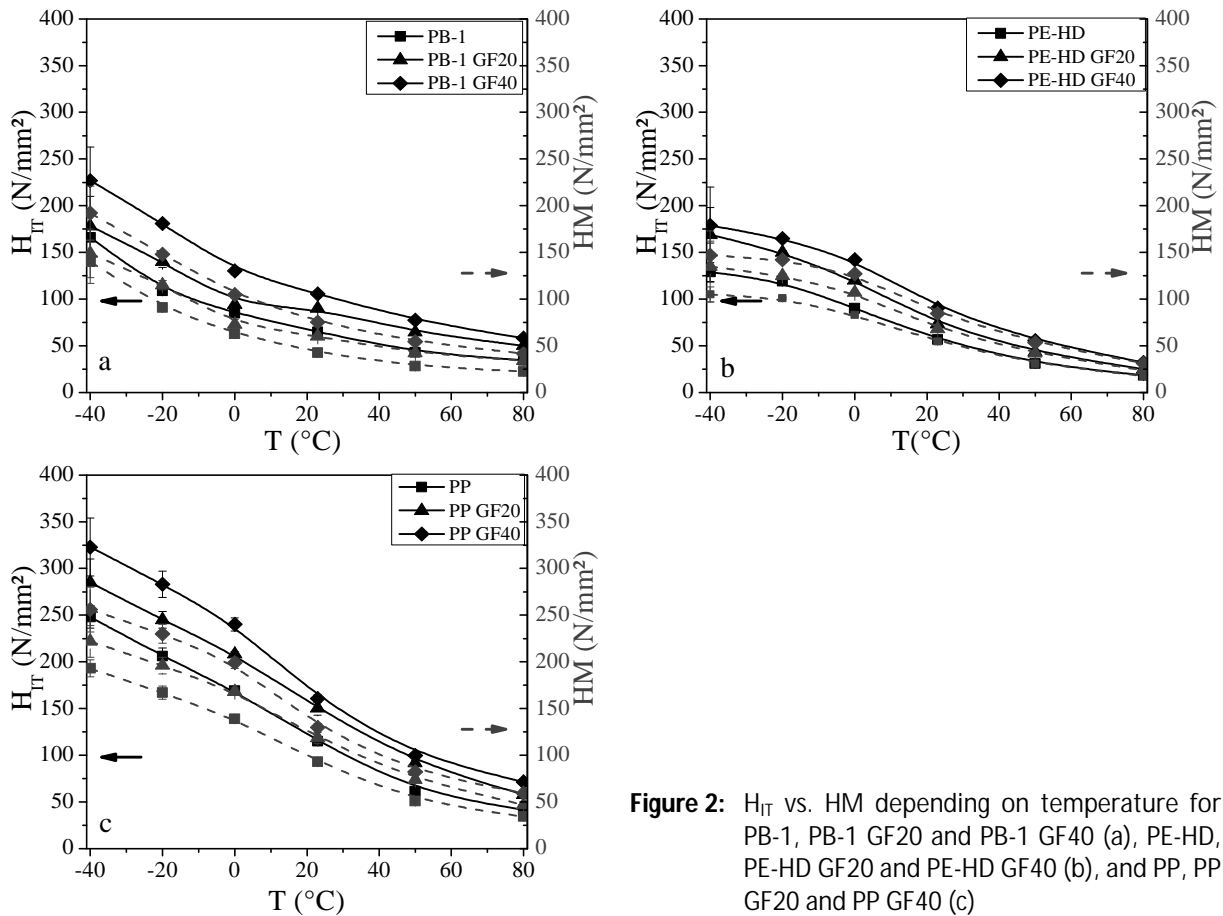


Figure 2: H_{IT} vs. HM depending on temperature for PB-1, PB-1 GF20 and PB-1 GF40 (a), PE-HD, PE-HD GF20 and PE-HD GF40 (b), and PP, PP GF20 and PP GF40 (c)

Figure 2 shows the indentation hardness H_{IT} vs. HM depending on temperature. Generally, the values decrease non-linearly with increasing temperature, but the H_{IT} values are larger than that of HM. The difference between H_{IT} and HM decreases with increasing temperature. The ratio H_{IT}/HM indicates the sink in or pile up effect [37, 38]. The creep behavior C_{IT} was calculated by equation (6) [8]:

$$C_{IT} = \left(\frac{h_2}{h_1} - 1 \right) \cdot 100\% , \quad (6)$$

where h_1 and h_2 are the indentation depth if achieving the constant load level at zero-time and the indentation depth after a preset testing time (30 s in our case) at constant load, respectively.

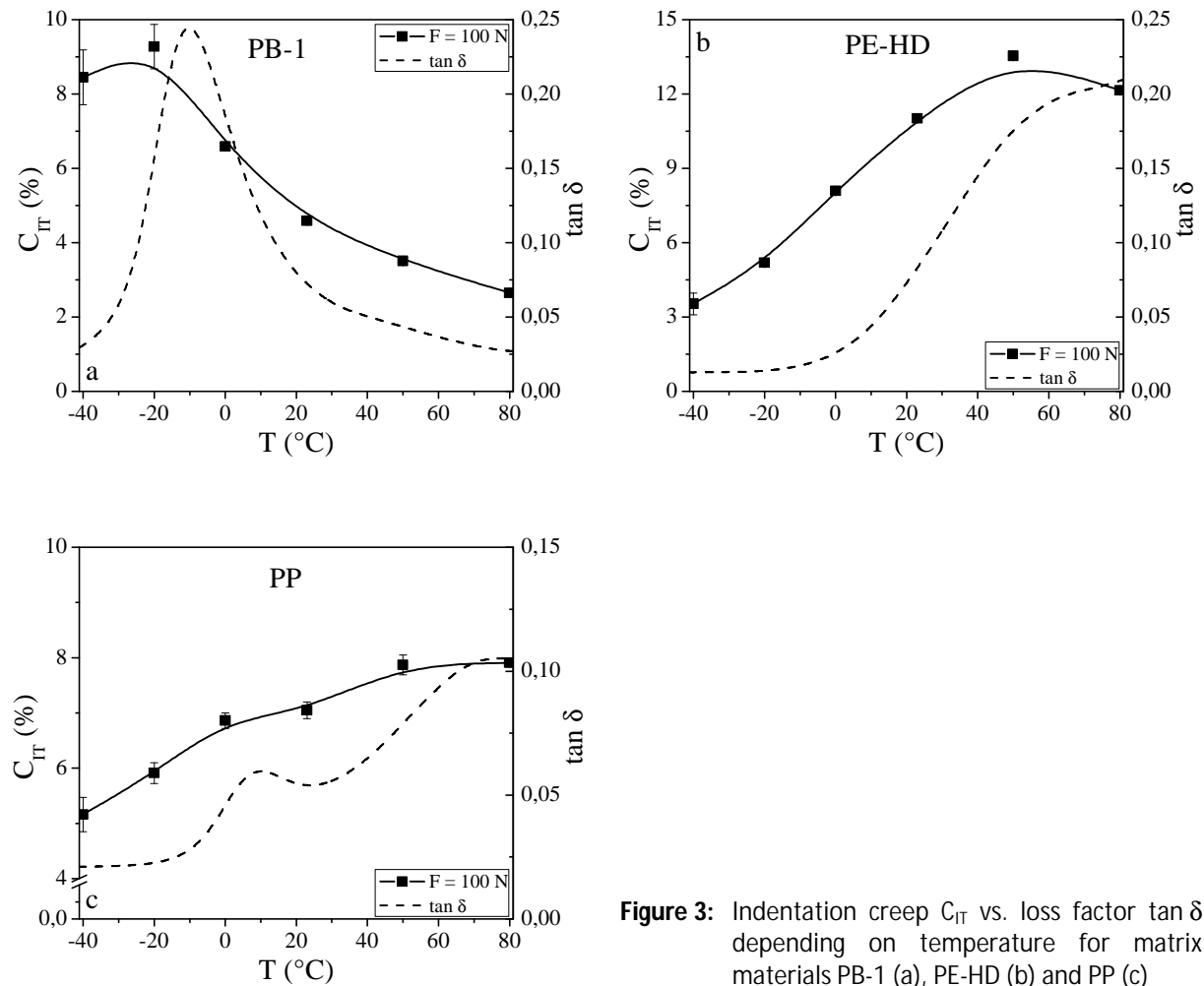


Figure 3: Indentation creep C_{IT} vs. loss factor $\tan \delta$ depending on temperature for matrix materials PB-1 (a), PE-HD (b) and PP (c)

Figure 3 shows the creep behavior (C_{IT} , determined load-controlled) of the neat matrix materials measured using the macroindentation testing machine (the load is set to be 100 N), and the mechanical loss factor $\tan \delta$ from DMA, respectively, each in dependence on temperature. In Figure 3a, $\tan \delta$ passes through a maximum at -15 °C, i.e. at the glass

transition temperature of PB-1. If shifting 20 K to higher temperatures, the C_{IT} values follow qualitatively the same trend than $\tan \delta$, where C_{IT} decreases from the temperature at maximum creep to 80 °C. For PE-HD (Figure 3b) and PP (Figure 3c), C_{IT} increases generally with increasing temperature. The glass transition temperature of PP at 10 °C (Figure 3c), however, is not clearly reflected in C_{IT} vs. temperature.

5 Conclusions

An advanced depth-sensing macroindentation measuring system extended with a temperature chamber working in the temperature range of -100 – 100 °C has been developed to analyze the indentation behavior (hardness, indentation modulus and time-dependent properties such as creep and relaxation etc.) of polymers and other materials as a function of temperature, load and duration times applying differently shaped indenters. Using the example of polyolefin materials, the effects of first-order transition or molecular mobility (mechanical loss factor) on the temperature-dependent mechanical performance have been shown. Compared to conventional approaches of polymer testing such as long-term static creep tests or uniaxial tensile tests, for example, macroindentation testing has the advantages to be easy to handle and to be less cost-intensive and time-consuming because it is in need of only relatively small volume of material and none difficult specimen preparation.

Acknowledgement

The authors wish to thank the Federal Ministry of Economics and Technology (BMW) of Germany (project No. IW 083045), the Investitionsbank Sachsen-Anhalt (endowment No. 1304/00103) and the Max-Buchner Foundation for financial support, and the Zwick/Roell Company for close collaboration during the construction of the prototype of the macroindentation testing system. Furthermore, they thank Dr. André Wutzler (Polymer Service GmbH Merseburg, Germany) for enabling the DMA measurements.

References

- [1] Erhard, G.: Design with Plastics. Carl Hanser, München (2008)
- [2] Donth, E. J.: Relaxation and Thermodynamics in Polymers: Glass Transition. Akademie Verlag, Berlin (1992)
- [3] Matsuoka, S.: Relaxation Phenomena in Polymers. Carl Hanser Verlag, München (1992)
- [4] Grellmann, W., Seidler, S.: Polymer Testing. 2nd. ed., Carl Hanser Verlag, München (2013)
- [5] ISO 899-1 (2003): Plastics – Determination of creep behaviour – Part 1: Tensile creep
- [6] ISO 899-2 (2003): Plastics – Determination of creep behaviour – Part 2: Flexural creep by three-point loading
- [7] ASTM D 6992 (2003): Standard test method for accelerated tensile creep and creep-rupture of geosynthetic materials based on time-temperature superposition using the stepped isothermal method

- [8] ISO 14577-1 (2012): Metallic materials -- Instrumented indentation test for hardness and materials parameters – Part 1: Test method
- [9] VDI/VDE 2616 Blatt 2 (2000): Härteprüfung an Kunststoffen und Gummi
- [10] Baltá Calleja, F. J., Fakirov, S.: *Microhardness of Polymers*. Cambridge University Press, Cambridge (2000)
- [11] Lach, R., Michler, G. H., Grellmann, W.: Microstructure and indentation behaviour of polyhedral oligomeric silsesquioxanes-modified thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* 295 (2010) 484–491
- [12] Low, I. M., Paglia, G., Shi, C.: Indentation responses of viscoelastic materials. *J. Appl. Polym. Sci.* 70 (1998) 2349–2352
- [13] Low, I. M., Shi, C., Hussain, M., Yamaguchi, S., Niihara, K.: Indentation responses of a graded zirconium phosphate-filled epoxy resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2001) 931–935
- [14] Lu, Y., Shinozaki, D. M.: Microindentation testing of inhomogeneous microstructures in welded polyethylene. *Polym. Eng. Sci.* 37 (1997) 1815–1824
- [15] Lu, Y., Shinozaki, D. M.: Deep penetration micro-indentation testing of high density polyethylene. *Materials Science and Engineering: A* 249 (1998) 134–144
- [16] Manfredi, L. B., Puglia, D., Tomasucci, A., Kenny, J. M., Vázquez, A.: Influence of Clay Modification on the Properties of Resol Nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* 293 (2008) 878–886
- [17] Mencik, J., He, L. H., Swain, M. V.: Determination of viscoelastic-plastic material parameters of biomaterials by instrumented indentation. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2 (2009) 318–325
- [18] Minster, J., Bláhová, O., Hristova, J., Lukeš, J., Nemecek, J., Šperl, M.: Microindentation into an epoxy composition to assess the influence of aging on mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 123 (2012) 2090–2094
- [19] Olivier, L., Ho, N. Q., Grandidier, J. C., Lafarie-Frenot, M. C.: Characterization by ultra-micro indentation of an oxidized epoxy polymer: Correlation with the predictions of a kinetic model of oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 489–497
- [20] Seltzer, R., Mai, Y.-W.: Depth sensing indentation of linear viscoelastic-plastic solids: A simple method to determine creep compliance. *Eng. Fract. Mech.* 75 (2008) 4852–4862
- [21] Seltzer, R., Mai, Y.-W., Frontini, P. M.: Creep behaviour of injection moulded polyamide 6/organoclay nanocomposites by nanoindentation and cantilever-bending. *Compos Part B-Eng.* 43 (2012) 83–89
- [22] Shen, L., Phang, I. Y., Liu, T.: Nanoindentation studies on polymorphism of nylon 6. *Polym. Test.* 25 (2006) 249–253
- [23] Shen, L., Phang, I. Y., Liu, T., Zeng, K.: Nanoindentation and morphological studies on nylon 66/organoclay nanocomposites. II. Effect of strain rate. *Polymer* 45 (2004) 8221–8229
- [24] Shen, L., Tjiu, W. C., Liu, T.: Nanoindentation and morphological studies on injection-molded nylon-6 nanocomposites. *Polymer* 46 (2005) 11969–11977
- [25] Shen, L., Wang, L., Liu, T., He, C.: Nanoindentation and Morphological Studies of Epoxy Nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* 291 (2006) 1358–1366

- [26] Azzurri, F., Flores, A., Alfonso, G. C., Baltá Calleja, F. J.: Polymorphis of isotactic poly (1-butene) as revealed by microindentation hardness. 1. kinetics of the transformation. *Macromolecules*. 35 (2002) 9069–9073
- [27] Azzurri, F., Flores, A., Alfonso, G. C., Sics, I., Hsiao, B. S., Baltá Calleja, F. J.: Polymorphism of isotactic polybutene-1 as revealed by microindentation hardness. Part II: correlations to microstructure. *Polymer* 44 (2003) 1641–1645
- [28] Lach, R., Grellmann, W.: Time- and Temperature-Dependent Fracture Mechanics of Polymers: General Aspects at Monotonic Quasi-Static and Impact Loading Conditions. *Macromol. Mater. Eng.* 293 (2008) 555–567
- [29] Lach, R., Hutar, P., Vesely, P., Nezbedova, E., Knesl, Z., Koch, T., Bierögel, C., Grellmann, W.: Assessment with indentation techniques of the local mechanical behavior of joint in polymer parts. *Polimery* 58 (2013) 53–59
- [30] Lach, R., Schöne, J., Bierögel, C., Grellmann, W.: Instrumented macroindentation techniques for polymers and composites – Mechanical properties, fracture toughness and time-dependent behaviour as a function of the temperature. *Macromol. Symp.* 315 (2012) 125–131
- [31] Schöne, J., Lach, R., Bierögel, C., Grellmann, W.: A new generation of testing machine: Recording macroindentation techniques for fast assessment of temperature-dependent material properties. *Polym. Test.* 32 (2013) 1479–1486
- [32] Schöne, J., Tondl, D., Lach, R., Rybnicek, J., Grellmann, W.: Analysis of indentation and creep behaviour of PA 6 materials depending on temperature and load level using different. *Polimery*, in press (2014)
- [33] Quadrini, F., Squeo, E. A., Guglielmotti, A.: Indentation creep of polymers. I. Experimental. *Polym. Eng. Sci.* 50 (2010) 2431–2439
- [34] Schoßig, M.: Schädigungsmechanismen in faserverstärkten Kunststoffen. Dissertation, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (2011)
- [35] Di Lorenzo, M. L., Righetti, M. C.: The three-phase structure of isotactic poly(1-butene). *Polymer* 49 (2008) 1323–1331
- [36] ISO 2039-1 (2001): Plastics – Determination of hardness – Part 1: Ball indentation method
- [37] Bolshakov, A., Pharr, G. M.: Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques. *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1049–1058
- [38] Marx, V., Reher, F. R., Gottstein, G.: Simulation of primary recrystallization using a modified three-dimensional cellular automaton. *Acta Mater.* 47 (1999) 1219–1230

Influence of Temperature on the Mechanical and Fracture Mechanics Properties of PA6/Layered Silicate Nanocomposites

A. Monami¹, K. Reincke¹, B. Kretzschmar², W. Grellmann¹

¹Polymer Service GmbH Merseburg, Merseburg (Germany)

²Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, Dresden (Germany)

1 Introduction

Structure and properties of polymeric nanocomposites have been and will be a matter of interest, due to the possible strong improvement of mechanical properties using small amounts of reinforcing nanosized components.

Very often polyamide 6 (PA6) is reinforced with organically modified montmorillonite (OMMT), a mineral consisting of platelets with a thickness of around 1 nm and a length up to a few hundred nanometers. For the chemical modification, ions in the mineral are exchanged with alkylammonium chlorides, for example, resulting in a higher distance between the platelets and a better compatibility between the platelets and the polymeric matrix [1, 2].

In polymeric nanocomposites reinforced with OMMT, three different kinds of structure can exist: The exfoliated, the intercalated and the hybrid structure. The first one is characterized by single platelets, which are evenly distributed within the polymer. It is assumed, that this structure is the one showing the best mechanical properties. In contrary, the intercalated structure is characterized by platelets ordered in parallel staples. In technical compounds, very often the hybrid structure, a mixture of single exfoliated platelets and staples of hybrid OMMT, is found [3, 4].

The increase of strength and stiffness caused by the nanoscopic OMMT is often accompanied by a decrease of toughness and crack toughness [5]. The crack toughness values show well the limitations of a material and are very sensitive to the structure and morphology of materials and can therefore be used as a basis of materials' development and optimization.

Fracture mechanics properties of polymeric nanocomposites were discussed in some articles [6-11], which mainly focus on nanocomposites with a polyamide matrix, partly with an elastomeric component. In all these publications the fracture mechanics properties are determined at room temperature. But the influence of temperature on fracture mechanics properties is seldom investigated, although the test temperature influences properties of polymeric materials strongly, due to their viscoelasticity. Only in [12], the fracture mechanics properties of PA6.6 nanocomposites as a function of temperature were investigated. It was found, that the resistance of the materials against crack propagation determined applying the essential work of fracture (EWF) concept, increases with rising temperature up to an optimum. This optimum is shifted to higher temperature by reinforcing the PA6.6 with nanoparticles like TiO₂, SiO₂ or Al₂O₃ [12].

Applications of polymeric nanocomposites will be at different temperatures. Therefore the knowledge about the materials properties as a function of temperature is important. As described above, the resistance against unstable crack initiation and propagation is structure

sensitive and therefore fracture mechanics properties should be used to describe the temperature dependence of the crack toughness of PA6/OMMT nanocomposites.

2 Materials and Experiments

2.1 Materials

The investigated materials are based on the PA6 Ultramid B27E01 of the company BASF AG, Leuna, Germany. Two different OMMT-types were used: Nanofil[®]5 and Nanofil[®]9 from the company Rockwood Clay Additives GmbH, Moosburg, Germany. Details are listed in Table 1. The used OMMTs differ only within their chemical modification. The abbreviation “MMT” refers to the inorganic part of the OMMT. To meet the application conditions much better, the materials were conditioned with water at 70 °C and at a humidity of 68 % until the mass stayed constantly.

Table 1: Information about the investigated materials

Material	Type of OMMT	MMT content (wt.-%)	Chemical modifier [13]	Recommended for [13]
PA6	-	0		
PA/N5-2	Nanofil [®] 5	2	Distearyldimethyl-	EVA, grafted PP, UP
PA/N5-6	Nanofil [®] 5	6	ammoniumchloride	
PA/N9-2	Nanofil [®] 9	2	Stearylbenzyl-dimethyl-	PBT, grafted PP,
PA/N9-6	Nanofil [®] 9	6	ammoniumchloride	PA6, PA6.6

Based upon preliminary investigations, PA6/OMMT nanocomposites were extruded with a co-rotating twin screw extruder ZE 25 UTS from the company Berstorff, Hannover, Germany, with an L/D -ratio of 36, a temperature profile from 235 °C to 250 °C, a screw rotation of 300 rpm, and a throughput of 10 kg/h. The multipurpose specimens of the type 1A according to ISO 3167 [14] were produced by injection molding with Ergotech 100/420-310 from the company Demag, Germany.

2.2 Experiments

The structure and the morphology of the materials influence the properties strongly and should therefore be investigated. The degree of exfoliation was characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis and transmission electron microscopy (TEM). XRD measurements were performed using the transmission mode with a $\text{CuK}\alpha$ -radiation and a Kratky-camera from the company Anton Paar, Graz, Austria.

Fracture mechanics properties were determined with a dynamic test, the Instrumented Charpy Impact Test (ICIT). The ICIT permits the recording of load(F)–deflection(f) diagrams, which are the basis for the determination of the fracture mechanics values $J_{\text{Id}}^{\text{ST}}$ and K_{Id} . These values are interpreted as the materials’ resistance against unstable crack growth [15]. For ICIT, the shoulders of the multipurpose specimens were cut and specimens with a length $L = 80$ mm, a width $W = 10$ mm and a thickness $B = 4$ mm were produced. These specimens were notched with a metal blade. The notch depth a was 2 mm and the support span s was

40 mm and the pendulum hammer speed 1.5 m/s. The test temperature was, starting at a temperature of -30 °C increased to the highest temperature, at which unstable crack growth still dominated, which was here 50 °C at maximum.

The analysis of the F - f diagrams and the determination of the characteristic values for the calculation of the fracture mechanics values J_{Id}^{ST} and K_{Id} were performed according to the procedure described in [15]. Using the F - f diagrams, the characteristic load F_{gy} , which refers to the transition from linear-elastic to elastic-plastic behavior, the maximum load F_{max} and the corresponding deformations f_{gy} and f_{max} were determined. The dynamic modulus E_d and the dynamic strength σ_d were determined at the linear part of the F - f diagrams of un-notched specimens. By splitting the area under the F - f diagrams of the notched specimens into the elastic and the plastic part of deformation, the calculation of the J values J_{Id}^{ST} is possible. Additionally the fracture toughness K_{Id} can be determined. Details and equations can be found at [15].

The precondition to determine the fracture toughness K_{Id} according to the concepts of the linear-elastic fracture mechanics (LEFM) is the elastic deformation behaviour of the materials. Within this concept, only small range yielding is allowed, which is characterized by a very small plastic deformation at the crack tip compared to the size of the specimens [16]. With increasing temperature, the deformation behaviour of polymers changes from linear-elastic to elastic-plastic and the determination of the fracture toughness is not longer reliable. To determine the fracture toughness outside of the limits of the LEFM concept, the equivalent energy concept can be used. Here, the fracture toughness K_{Id}^E instead of K_{Id} according to the equations 1–3 is determined. This is realized by replacing the maximum load F_{max} by the pseudo-elastic force F_Q^* [17, 18]. The principle for the determination of the pseudo-elastic force F_Q^* is shown in Figure 1a.

$$K_{Id}^E = \frac{F_Q^* \cdot s}{BW^{3/2}} f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (1)$$

with the pseudo-elastic force F_Q^* and the total deformation energy A_G

$$F_Q^* = \sqrt{2A_G \tan \alpha} \quad (2)$$

and the angle α

$$\tan \alpha = \frac{F_{gy}}{f_{gy}} \quad (3)$$

Based on the determined fracture mechanics parameters, crack toughness-temperature diagrams (K_{Id} - T or J_{Id}^{ST} - T) can be generated and the brittle-to-tough transition temperature T_{BTT} can be determined. This procedure is shown in Figure 1b: Two tangents are placed and the intersection point is T_{BTT} .

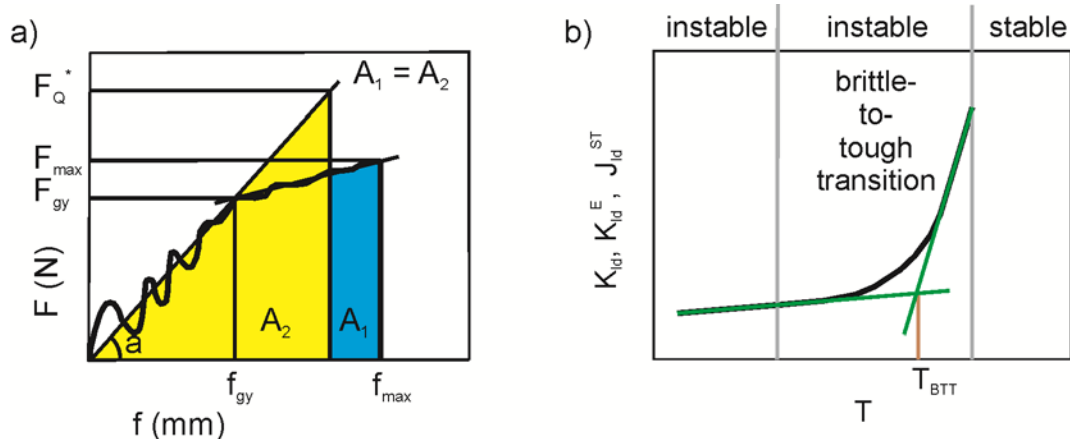


Figure 1: Determination of the pseudo-elastic load F_{Q^*} (a) and the placement of the tangents to determine the brittle-to-tough transition temperature T_{BTT} (b)

3 Results and Discussion

The structure of the nanocomposites was investigated by XRD-measurements. The results indicate a clearly intercalated structure of PA/N5-2 and PA/N5-6 with distances between the platelets of 7.7 nm in PA/N5-2 and 4 nm in PA/N5-6. The nanocomposites PA/N9-2 and PA/N9-6 show no reflection peaks in the plots and are exfoliated.

The fracture toughness K_{Id} and K_{Id}^E of PA6, PA/N5-2 and PA/N5-6 as a function of temperature are shown in Figure 2a. The dependence of PA6 and PA/N5-2 on the temperature is very similar (see also [19, 20]). The influence of the OMMT on the fracture toughness of PA/N5-6 is stronger. With increasing temperature, the fracture toughness of PA/N5-6 is higher than the fracture toughness of the pure matrix material. In Figure 2b, the J values of PA/N5-2 and PA/N9-2 as a function of temperature are shown. Just as the fracture toughness, the J values increase with rising temperature, caused by the increase of the mobility of the molecules with rising temperature and at the same time the possibility for energy dissipating deformation processes. At temperatures higher than 10 °C, the influence of the chemical modification on the J values increases. At comparable temperatures, the J values of PA/N5 are higher than the ones of PA/N9. This can be explained by the existence of energy dissipating processes like splitting, sliding and opening of the intercalated platelets of PA/N5 [11].

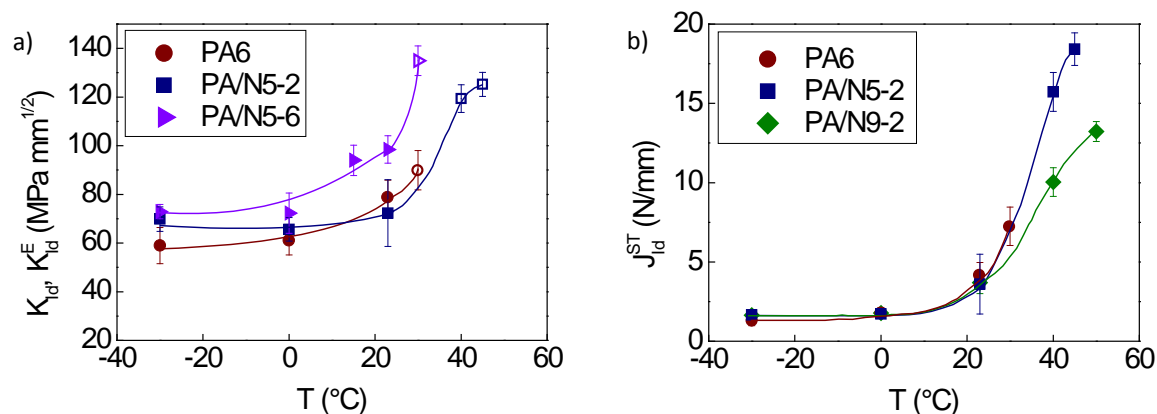


Figure 2: Fracture toughness K_{Id} (full symbols) and K_{Id}^E (open symbols) (a) and J values J_{Id}^{ST} of PA/N5-2 and PA/N9-2 (b) as a function of temperature T

The results of the temperature-depending fracture mechanics testing are shown in Figure 3. The brittle-to-tough transition temperature T_{BTT} found out in this way as described above, is almost at the same level, except for PA/N9-6.

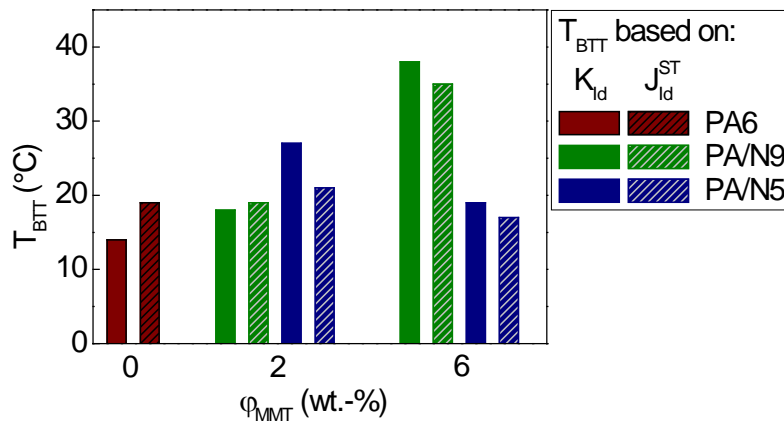


Figure 3: T_{BTT} of PA6 and nanocomposites, determined by K_{Id} - T -diagrams or J_{Id}^{ST} - T -diagrams

The T_{BTT} based on the J - T -diagrams of the materials is around room temperature, except of the T_{BTT} of PA/N9-6, which has a value of 35 °C, which is clearly above room temperature. This is the reason for the brittle behaviour of this material at room temperature. The other materials are at room temperature within the temperature range of the brittle-to-tough transition and the crack toughness is therefore already increased.

4 Conclusions

In nanocomposites with 2 wt.-% OMMT, the properties of the matrix material PA6 dominate the temperature-dependent properties. The influence of the platelets increases for nanocomposites with 6 wt.-% OMMT. The brittle-to-tough transition temperature T_{BTT} is influenced by the materials' morphology. In exfoliated PA/N9-6, the OMMT platelets inhibit the ability of the matrix to dissipate energy by plastic deformation. Therefore, the crack toughness decreases and T_{BTT} increases to 35 °C. PA/N5-6 has got a strongly intercalated structure, allowing energy dissipating deformations of the matrix material and additionally within the OMMT staples. This increases the crack toughness and T_{BTT} is kept almost constantly at 17 °C compared with the value of the pure matrix.

With increasing OMMT content, the influence of the energy-dissipating deformation within the intercalated staples on the resistance of the materials against unstable crack toughness increases.

5 References

- [1] Alexandre, M., Dubois, P.: Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng.*, R. 28 (2000) 1–63
- [2] Grellmann, W., Bierögel, C., Reincke, K.: *Lexikon Kunststoffprüfung und Diagnostik*, 2013 (<http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Hauptseite>)
- [3] Liu, T. X., Liu, Z. H., Ma, K. X., Shen, L., Zeng, K. Y., He, C. B.: Morphology, thermal and mechanical behavior of polyamide 6/layered-silicate nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 331–337

- [4] Aït Hocine, N., Médéric, P., Aubry, T.: Mechanical properties of polyamide-12 layered silicate nanocomposites and their relations with structure. *Polym. Test.* 27 (2008) 330–339
- [5] Hasegawa, N., Okamoto, H., Kato, M., Usuki, A., Sato, N.: Nylon 6/Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding nylon 6 with Na-montmorillonite slurry. *Polymer.* 44 (2003) 2933–2937
- [6] Lim, S. H., Dasari, A., Wang, G. T., Yu, Z. Z., Mai, Y. W., Yuan, Q., Liu, S., Yong, M. S.: Impact fracture behaviour of nylon 6-based ternary nanocomposites. *Composites Part B: Engineering.* 41 (2010) 67–75
- [7] Lim, S. H., Dasari, A., Yu, Z. Z., Mai, Y. W., Liu, S., Yong, M. S.: Fracture toughness of nylon 6/organoclay/elastomer nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 2914–2923
- [8] Kelnar, I., Scudla, J., Kotek, J., Kretschmar, B., Leuteritz, A.: J-integral evaluation of PA6 nanocomposite with improved toughness. *Polym. Test.* 25 (2006) 697–700
- [9] Kelnar, I., Kotek, J., Kaprálková, L., Munteanu, B. S.: Polyamide nanocomposites with improved toughness. *J. Appl. Polym. Sci.* 96 (2005) 288–293
- [10] Na, B., Xu, W., Lv, R., Tian, N., Li, Z., Su, R., Fu, Q.: Suppressed molecular orientation in nylon 6/clay nanocomposite at large strain: Role of microvoiding. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics.* 48 (2010) 514–519
- [11] Kim, G. M., Goerlitz, S., Michler, G. H.: Deformation mechanism of nylon 6/layered silicate nanocomposites: Role of the layered silicate. *J. Appl. Polym. Sci.* 105 (2007) 38–48
- [12] Zhang, H., Zhang, Z., Yang, J.-L., Friedrich, K.: Temperature dependence of crack initiation fracture toughness of various nanoparticles filled polyamide 66. *Polymer.* 47 (2006) 679–689
- [13] Süd-Chemie, Nanofil: Active NanoFillers for Polymer Applications, 2003.
- [14] DIN EN ISO 3167 (2003): Plastics - Multipurpose test specimens
- [15] Grellmann, W., Seidler, S., Hesse, W., MPK-ICIT, Testing of Plastics - Instrumented Charpy Impact Test; Procedure for Determining the Crack Resistance Behaviour Using the Instrumented Charpy Impact Test; Part 1: Determination of Characteristic Fracture Mechanics Parameters for Resistance Against Unstable Crack Propagation, 2012.
- [16] Grellmann, W., New Developments in Toughness Evaluation of Polymers and Compounds by Fracture Mechanics. In: Grellman, W., Seidler, S. (Hrsg.), *Deformation and Fracture Behaviour of Polymers.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2001, 3–26.
- [17] Witt, F. J., Mager, T. R.: Fracture toughness K_{Icd} values at temperatures up to 550°F for astm A 533 grade B, class 1 steel. *Nucl. Eng. Des.* 17 (1971) 91–102
- [18] 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
- [19] Monami, A., Reincke, K., Kretschmar, B., Grellmann, W., Einfluss der Temperatur auf die mechanischen und bruchmechanischen Eigenschaften von PA/Schichtsilikat-Nanokompositen. Conference Proceedings: 13. Tagung „Problemseminar Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen“, Merseburg2011, 1–8.
- [20] Monami, A., Reincke, K., Grellmann, W., Kretschmar, B.: Temperature dependence of fracture behavior of PA6/OMMT nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (2013) 1885–1894

Mechanische und bruchmechanische Eigenschaften von polymorphen Polypropylenwerkstoffen

A. Monami¹, B. Langer², J. Sadilek³, J. Kucera³, W. Grellmann¹;
¹ Polymer Service GmbH Merseburg, Merseburg (Deutschland),
² Hochschule Merseburg, Merseburg (Deutschland),
³ Polymer Institut Brno, Brno (Tschechien)

1 Einleitung

Die mechanischen Werkstoffeigenschaften und insbesondere die Zähigkeit von polymeren Werkstoffen werden durch ihre Struktur und ihre Morphologie stark beeinflusst [1–3]. Polypropylen (PP) ist ein sehr vielfältig eingesetzter polymorpher Werkstoff, der in unterschiedlichen Kristallmodifikationen, der α -, β - und γ -Modifikation, kristallisieren kann [4, 5]. Alle Kristallmodifikationen können zeitgleich existieren und sind ineinander umwandelbar [6]. Die α -Modifikation ist durch eine Helixstruktur in einer monoklinen Elementarzelle gekennzeichnet und die thermostabilste Kristallmodifikation von PP. Aus diesem Grund tritt diese in PP-Werkstoffen am häufigsten auf [5–7]. Die β -Modifikation ist etwas ungeordneter als die α -Modifikation, hexagonal und besitzt nicht-parallele, gekreuzte Lamellen [6, 8, 9]. Die orthorombische γ -Modifikation kann unter hohem Druck [6] oder durch die Anwendung eines Nukleierungsmittels [8, 9] entstehen.

Aufgrund der unterschiedlichen physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Kristallmodifikationen beeinflussen sie die mechanischen Eigenschaften der PP-Werkstoffe [8, 9]. PP mit dominierender β -Modifikation hat einen niedrigeren E-Modul und eine niedrigere Streckgrenze bei vergleichbarer Dehngeschwindigkeit, gleichzeitig eine höhere Schlagzähigkeit, eine höhere Bruchdehnung [6] und eine höhere Risszähigkeit [10, 11], als PP mit dominierender α -Modifikation. Es ist bereits lange bekannt, dass PP in der β -Modifikation, eine höhere Zähigkeit und Duktilität besitzt als PP in der α -Modifikation [12]. Raab [10] zeigte, dass die Struktur, die Kristallmodifikation und der Anteil der β -Modifikation die Zähigkeit von PP sehr stark beeinflussen. Mit einem Anstieg der β -Modifikation nimmt die Risszähigkeit zu [10].

Die Kristallstruktur kann sowohl durch Nukleierungsmittel als auch durch die Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst werden. In der vorliegenden Arbeit werden beide Methoden angewandt, indem ein α - bzw. β -Nukleierungsmittel verwendet wird. Zusätzlich werden gepresste PP-Platten mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten abgekühlt. Dies soll die Variation der Struktur durch den Abkühlungsgradienten innerhalb eines dickeren, kompakten Bauteils durch den Querschnitt simulieren.

2 Experimentelles

Isotaktisches Random-Copolymer mit einem Ethylenanteil von 3,9 mol.-% (abgekürzt mit PP, Mosten EH 801 von Unipetrol) wurde mit Nukleierungsmitteln versetzt, um Kristallwachstum in der α -Modifikation (α PP, ADK STAB[®]NA-21 von Adeka Palmarole) und der β -Modifikation

(βPP, NJSTAR-NU100 von New Japan Chemical Co., Ltd.) zu induzieren. Aus diesen drei Werkstoffen wurden Platten gepresst und mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten v_c abgekühlt. Diese betragen 1 K/min (-1) und 15 K/min (-15). Durch Abschrecken der Platten wurde zusätzlich eine deutlich höhere Abkühlgeschwindigkeit realisiert (quenched, -Q). Die gepressten Platten hatten die Länge $l = 170$ mm, die Breite $W = 100$ mm und die Dicke $t = 4$ mm. Daraus wurden durch Sägen und Fräsen Prüfkörper mit einer glatten Oberfläche entnommen.

Die Bestimmung des Kristallinitätsgrad χ erfolgte mit einem Differential Scanning Calorimeter (DSC) vom Typ Q100 von TA Instruments. Die Proben wurden mit einer Heizgeschwindigkeit von 10 K/min auf 170 °C erhitzt und mit verschiedenen Geschwindigkeiten v_c gekühlt. Die Abkühlgeschwindigkeiten betragen 0,06 K/min, 0,1 K/min, 0,5 K/min, 1 K/min, 2 K/min, 5 K/min und 20 K/min. Die Schmelzenthalpie von PP wurde aus dem zweiten Heizlauf der Thermogramme ermittelt und χ als Quotient der Schmelzenthalpie zur Schmelzenthalpie eines vollständig kristallinen PP $\Delta H_m = 207$ J/g ermittelt [13]. Es wurde der gesamte kristalline Anteil bestimmt, ohne zwischen Anteilen der α - und der β -Modifikation zu unterscheiden.

Mit einem Mikrotom aus den Platten entnommene 50 μ m dicke Proben wurden auf einem Halter appliziert, mit einem Heiztisch auf 180 °C erhitzt und mit einem Polarisationsmikroskop Motic BA 410 in Kombination mit dem Thermosystem Mettler Toledo FP900 mit einer vom Prüfsystem abhängigen maximal möglichen Abkühlgeschwindigkeiten von 10 K/min untersucht.

Zur Charakterisierung des Widerstands der Werkstoffe gegen stabile Rissinitiierung und Risswachstum wurden Risswiderstands(R)-Kurven aufgenommen, also der J -Wert J_d als Funktion des stabilen Risswachstums Δa bestimmt. Um J_d zu ermitteln wurde der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch (IKBV) mit einer Auftreffgeschwindigkeit von 1 m/s in Kombination mit der Stopp-Block-Methode angewandt [14-16]. Beim IKBV werden die Kraft (F)-Durchbiegungs(f)-Diagramme von ungekerbten und gekerbten Prüfkörpern (SENB mit einer Ausgangsrisslänge a_0 von 4,5 mm) aufgenommen und die charakteristischen Werte Kraftmaximum F_{max} , die Kraft am Übergang vom elastischen zum elastisch-plastischen Werkstoffverhalten F_{gy} und die zugehörigen Durchbiegungen f_{max} und f_{gy} ermittelt. Basierend auf den F - f -Diagrammen der ungekerbten Prüfkörper werden der Elastizitätsmodul E_d und die Streckgrenze σ_d bei dynamischer Beanspruchung (siehe Gleichung 1 und 2) bestimmt. Dabei war die Stützweite $s = 40$ mm, die Dicke $B = 4$ mm und die Breite $W = 10$ mm.

$$E_d = \frac{F_{gy}s^3}{4BW^3f_{gy}} \quad (1)$$

$$\sigma_d = \frac{3F_{gy}s}{2BW^2} \quad (2)$$

Aus den aufgenommenen F - f -Diagrammen der gekerbten Prüfkörper kann die gesamte Energie in den elastischen A_{el} und den plastischen A_{pl} Energieanteil aufgeteilt und J_d nach Gleichung 3 bestimmt werden, wobei η_{el} und η_{pl} elastische und plastische Faktoren zur Berechnung der Prüfkörpergeometrie sind.

$$J_d = \eta_{el} \frac{A_{el}}{B(W-a)} + \eta_{pl} \frac{A_{pl}}{B(W-a)} \left[1 - \frac{(0,75\eta_{el}-1)\Delta a}{W-a} \right] \quad (3)$$

Durch das Anhalten des Pendelhammers durch den Stopp-Block wird der Rissfortschritt bei unterschiedlichen Durchbiegungen der Prüfkörper unterbrochen. Anschließend werden die

Prüfkörper in flüssigem Stickstoff gekühlt und bei sehr hoher Geschwindigkeit durchgebrochen. Die Länge des stabilen Risswachstums Δa kann mit einem Lichtmikroskop bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der Gültigkeit der Werte wurden J_d - Δa -Kurven konstruiert und nach Gleichung 4 angepasst. Aus dem Anstieg dieser Kurven kann der Tearingmodul T_J bestimmt werden, der den Widerstand der Werkstoffe gegen stabiles Risswachstum beschreibt (siehe Gleichung 5). Die Ermittlung des Tearing Moduls $T_J^{0,5}$ erfolgte bei einer stabilen Rissverlängerung von 0,5 mm.

$$J_d = C_1 \Delta a^{C_2} \quad (4)$$

$$T_J = \frac{dJ}{d\Delta a} \frac{E}{\sigma_d^2} \quad (5)$$

Die Untersuchung der Bruchflächen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) ermöglicht die Charakterisierung der Deformationsmechanismen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Der Kristallinitätsgrad

Der mittels DSC-Analyse bestimmte Kristallinitätsgrad χ der unterschiedlichen PP-Werkstoffe hängt von der Abkühlgeschwindigkeit ab (siehe Bild 1). Bei niedrigen Abkühlgeschwindigkeiten wie 0,06 K/min ist der Kristallinitätsgrad sehr hoch und nimmt mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit wie erwartet ab. Mit steigender Abkühlgeschwindigkeit reduziert sich die für Bildung und Wachstum von Kristalliten vorhandene Zeit. Dies führt zu einer Reduktion des Kristallinitätsgrads. Der Kristallinitätsgrad der Werkstoffe PP, α PP und β PP ist sehr ähnlich, für die nukleierten Werkstoffe tendenziell etwas höher. Bei Abkühlgeschwindigkeiten oberhalb von 2 K/min ist der Kristallinitätsgrad χ als Funktion der Abkühlgeschwindigkeit v_c im untersuchten Bereich nahezu konstant. Somit ist der Kristallinitätsgrad zwischen den Werkstoffen die mit 1 K/min und 15 K/min abgekühlt wurden unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit (siehe auch [1]).

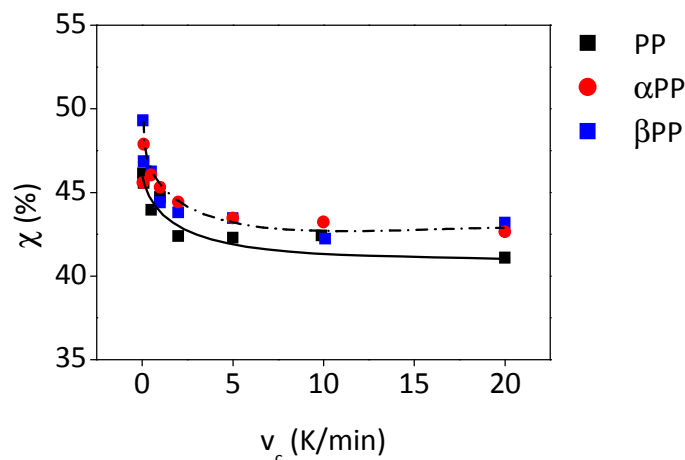


Bild 1: Kristallinitätsgrad χ als Funktion der Abkühlgeschwindigkeit v_c

Der Einfluss des Nukleierungsmittels auf die Größe der Kristallite ist in Bild 2 exemplarisch an β PP dargestellt. Durch das Nukleierungsmittel bilden sich viele, gleichmäßige Kristallite, deren Größe deutlich reduziert ist verglichen mit den Kristalliten im nicht-nukleierten PP.

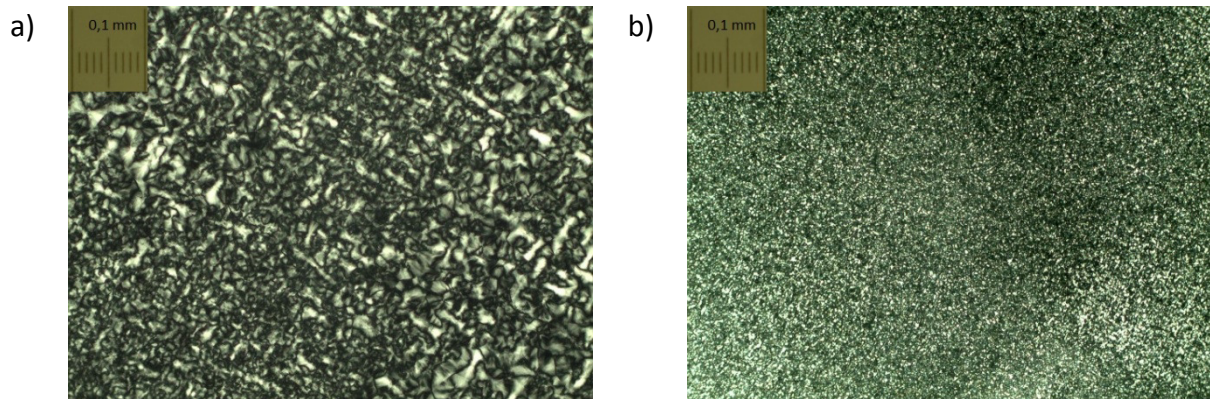


Bild 2: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von a) PP und b) β PP bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min

3.2 Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf den Widerstand gegen stabile Rissinitiierung und Ausbreitung

Die J_d - Δa -Diagramme von unterschiedlich abgekühlten PP-Werkstoffen sind in Bild 3 dargestellt. Der Widerstand gegen stabiles Risswachstum wird durch die Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst. Bei höheren Abkühlgeschwindigkeiten (PP-15 und PP-Q) ist der Anstieg der Kurven geringer als der von PP-1. Bei einer vergleichbaren stabilen Rissverlängerung Δa ist J_d von PP-1 somit höher als von PP-15 und PP-Q. Die J_d - Δa -Diagramme von PP-15 und PP-Q sind sehr ähnlich. So ist der Widerstand von PP-1 gegenüber stabilem Risswachstum höher als der von PP-15 und PP-Q. In Bild 4 sind die sich auf den Bruchflächen ausbildenden Deformationsstrukturen dargestellt.

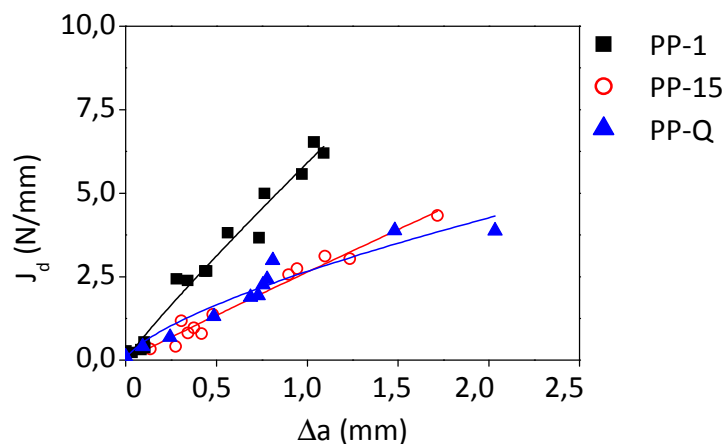


Bild 3: J_d - Δa Diagramme von bei verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten

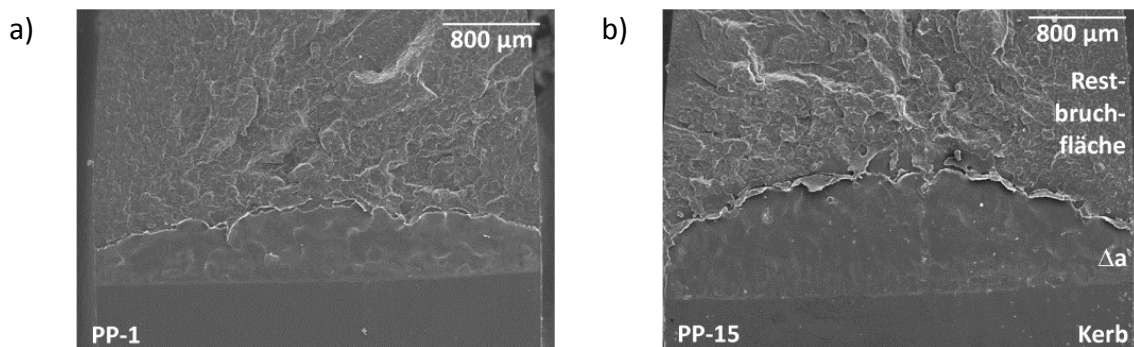


Bild 4: Exemplarische REM-Aufnahmen von a) PP-1 und b) PP-15

In Bild 5 sind die J_d - Δa -Diagramme der nukleierten und unterschiedlich abgekühlten α PP-Werkstoffe dargestellt. Die J_d - Δa -Diagramme zeigen einen starken Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf den Widerstand gegen stabiles Risswachstum. Bei einer niedrigen Abkühlgeschwindigkeit von 1 K/min (α PP-1) ist J_d höher als von α PP-15 und α PP-Q bei vergleichbarem Δa . Andererseits zeigen die J_d - Δa -Kurven von α PP-1 und α PP-Q nur geringe Unterschiede. Der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf den Werkstoff β PP ist wesentlich geringer.

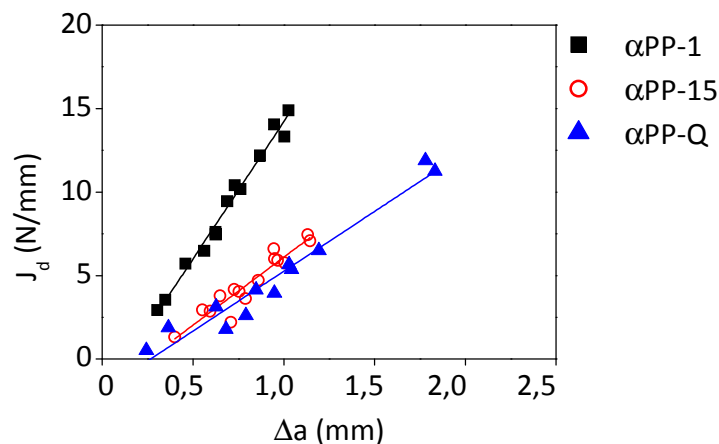


Bild 5: J_d - Δa -Diagramme von α PP hergestellt bei verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten

Der Tearingmodul $T_J^{0,5}$ bei einem stabilen Rissfortschritt $\Delta a = 0,5$ mm der unterschiedlichen Werkstoffe hängt von der Abkühlgeschwindigkeit und der Kristallstruktur ab (siehe Bild 6). Am deutlichsten unterscheiden sich der Tearingmodul $T_J^{0,5}$ der PP-Werkstoffe, die mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 1 K/min hergestellt wurden. Mit Zunahme der Abkühlgeschwindigkeit und Abnahme des Kristallinitätsgrads nimmt der Tearingmodul des nukleierten α PPs ab. Dieser Effekt ist für α PP am stärksten ausgeprägt. Für PP und β PP ist der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit und des Kristallinitätsgrads geringer. Somit ist der Einfluss des Nukleierungsmittels auf den Widerstand gegen stabiles Risswachstum bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 1 K/min am größten.

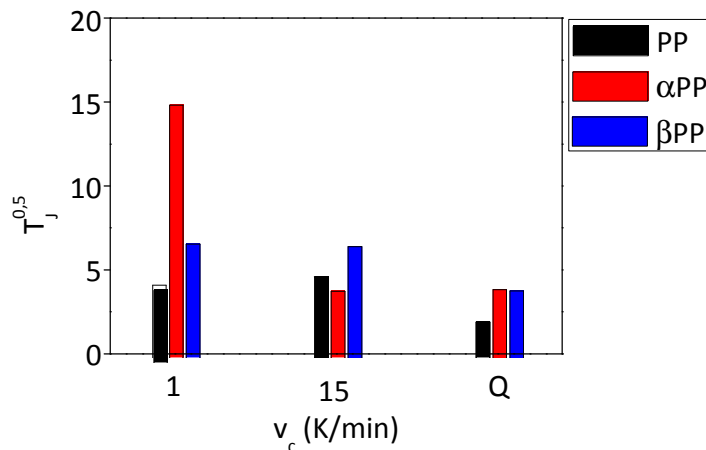


Bild 6: Tearingmodul $T_J^{0,5}$ der Werkstoffe bei einer stabilen Rissverlängerung $\Delta a = 0,5$ mm

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit und des Nukleierungsmittels (α und β) auf den Widerstand von Polypropylenwerkstoffen gegen stabile Rissinitiierung und -ausbreitung untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass der Widerstand der Werkstoffe PP und α PP gegen stabile Rissausbreitung mit dem Kristallinitätsgrad korreliert. Je höher der Kristallinitätsgrad ist, desto höher ist der Widerstand dieser beiden Werkstoffe gegen stabile Rissausbreitung. Dieser Zusammenhang existiert jedoch nicht für β PP. Die R-Kurven von β PP sind nicht primär durch den Kristallinitätsgrad beeinflusst.

5 Danksagung

Die Autoren danken Prof. H. Roggendorf und Dipl.-Ing. S. Borreck von der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg für die Durchführung der REM-Untersuchungen. Ebenso gilt der Dank Prof. R. Androsch von der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg für die Anfertigung der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Monami, A., Langer, B., Sadilek, J., Kucera, J., Grellman, W.: Fracture mechanics properties of polymorphic polypropylene. *Procedia Materials Science*. (2014) accepted
- [2] Grellmann, W., Langer, B., Bierögel, C., Schoßig, M., Mecklenburg, T.: Bruchmechanische Zähigkeitsbewertung nukleierter glasfaserverstärkter Polyolefinwerkstoffe. In: Pohl, M. (Hrsg.): *Konstruktion, Qualitätssicherung und Schadensanalyse*. Verlag Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt, 2004, 327–332.
- [3] Monami, A.: *Struktur, Exfolierungszustand und Eigenschaften von PA6/OMMT-Verbundwerkstoffen*. Mensch und Buch Verlag (2013)

- [4] Phillips, R. A., Wolkowitz, M. D.: Structure and morphology. In: Moore, E.P. (Hrsg.): Polypropylene Handbook. Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1996, 113ff
- [5] Chiu, F.-C., Lai, S.-M., Chen, J.-W., Chu, P.-H.: Combined effects of clay modifications and compatibilizers on the formation and physical properties of melt-mixed polypropylene/clay nanocomposites. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 42 (2004) 4139–4150
- [6] Maier, C., Calafut, T.: Polypropylene – The Definitive User’s Guide and Databook. William Andrew Publishing/Plastics Design Library (1998)
- [7] Foresta, T., Piccarolo, S., Goldbeck-Wood, G.: Competition between α and γ phases in isotactic polypropylene: effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates. *Polymer.* 42 (2001) 1167–1176
- [8] Marigo, A., Causin, V., Marega, C., Ferrari, P.: Crystallization of the gamma form in random propylene-ethylene copolymers. *Polymer International.* 53 (2004) 2001–2008
- [9] Marigo, A., Marega, C., Causin, V., Ferrari, P.: Influence of thermal treatments, molecular weight, and molecular weight distribution on the crystallization of beta-isotactic polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 1008–1012
- [10] Raab, M., Kotek, J., Baldrian, J., Grellmann, W., Supermolecular structure and mechanical behaviour of polymers. In: Grellmann, W., Seidler, S. (Hrsg.), Deformation and Fracture Behaviour of Polymers. Springer Verlag (2001) 153ff
- [11] Kotek, J., Raab, M., Baldrian, J., Grellmann, W.: The effect of specific β -nucleation on morphology and mechanical behavior of isotactic polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 85 (2002) 1174–1184
- [12] Karger-Kocsis, J.: How does “phase transformation toughening” work in semicrystalline polymers? *Polym. Eng. & Sci.* 36 (1996) 203–210
- [13] Ton-That, M. T., Leelapornpisit, W., Utracki, L., Perrin-Sarazin, F., Denault, J., Cole, K., Bureau, M.: Effect of crystallization on intercalation of clay-polyolefin nanocomposites and their performance. *Polym. Eng. & Sci.* 46 (2006) 1085–1093
- [14] Grellmann, W., Seidler, S., Hesse, W., Prüfen von Kunststoffen – Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch. Prozedur zur Ermittlung des Risswiderstandsverhaltens aus dem instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch. MPK-Prozedur, 2013.
- [15] Grellmann, W., Bierögel, C., Reincke, K.: Lexikon Kunststoffprüfung und Diagnostik, 2013 (<http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Hauptseite>)
- [16] Grellmann, W., Seidler, S. (Hrsg.): Kunststoffprüfung. Carl Hanser Verlag (2011)

Verfahren zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von Folien und Elastomeren

Katrin Reincke¹, Wolfgang Grellmann^{1,2}

¹Polymer Service GmbH Merseburg, Geusaer Str., Geb. 131, D-06217 Merseburg
www.polymerservice-merseburg.de; katrin.reincke@psm.uni-halle.de

²Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Zentrum für Ingenieurwissenschaften, D-06099 Halle
www.kunststoffdiagnostik.de; wolfgang.grellmann@iw.uni-halle.de



Weiterreißversuch

- Verwendung von Universalprfmaschinen (quasistatische Beanspruchung, $v = 100$ mm/min)
- Standardisierung z.B. nach ISO 34-1 (Elastomere) oder DIN 53353 (Folien)
- Verwendung verschiedener Prüfkörper (z.B. Trouser-Prüfkörper für Elastomere oder Trapezprfkrper für Folien, s. Bild 1)
- Aufzeichnung eines Kraft-Traversenweg-Diagramms (Bild 2) und Bestimmung der maximalen Kraft F_M
- Berechnung des Weiterreißwiderstandes T_S : $T_S = \frac{F_M}{E}$

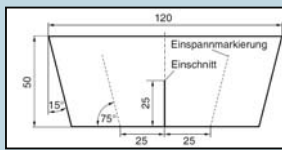


Bild 1: Schematische Darstellung eines Trapezprfkrpers für die Durchführung eines Weiterreiversuches

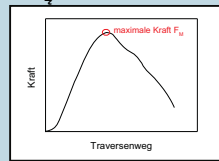


Bild 2: Beispiel eines Kraft-Traversenweg-Diagramms aus dem Weiterreißversuch (Werkstoff: thermoplastische Folie)

Instrumentierter Durchstoßversuch

- Verwendung von instrumentierten Fallwerken (dynamische Beanspruchung, $v = 4,4$ m/s)
- Standardisierung nach DIN EN ISO 7765-2 (Folien)
- Verwendung plattenförmiger Prüfkörper (Durchmesser bzw. Kantenlänge mind. 65 mm)
- Aufzeichnung und Auswertung von Kraft-Verformungs-Diagrammen (Bild 4)

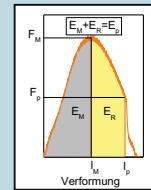
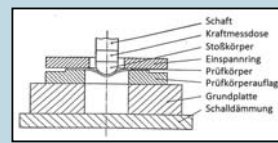


Bild 4: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung beim instrumentierten Durchstoßversuch (links) und Beispiel eines Kraft-Verformungs-Diagramms (rechts) mit den typischen Messgrößen F_M – Maximalkraft, l_M – Maximalverformung, E_M – Energie bis zur Maximalkraft, l_D – Durchstoverformung, E_D – Durchstoßenergie



Bild 3: Fallwerk Fractovis (Fa. Ceast)

Peeltests

- Verwendung von Universalprfmaschinen (quasistatische Beanspruchung)
- Ziel Bewertung der Haftkraft/des Peelverhaltens von Kunststoff/Kunststoff-Verbunden (z.B. Verpackungssysteme) oder Metall/Kunststoff- oder Metall/Papier-Verbunden (z.B. Etiketten)
- T-Peeltest- oder Fixed-Arm-Peeltest-Anordnung möglich (Bild 5)
- Aufzeichnung eines Kraft-Traversenweg-Diagramms (Bild 6)
- Auswertung: entweder "konventionell" mit Bestimmung der Peelkraft F_{peel} oder bruchmechanisch mit Bestimmung der (adhäsiven) Energiefreisetzungsrate GIC

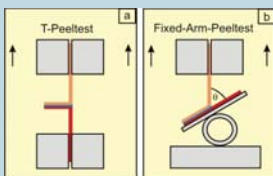


Bild 5: Schematische Darstellung der möglichen Prüfanordnungen beim Peeltest

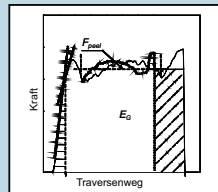


Bild 6: Kraft-Traversenweg-Diagramm (Peelkurve) aus einem Peeltest

Konventioneller und instrumentierter Kerbschlagzugversuch

- Verwendung von (instrumentierten) Pendelschlagwerken (dynamische Beanspruchung, $v = 0,5$ – $3,7$ m/s)
- Standardisierung nach DIN EN ISO 8256 (konventioneller (Kerbs)schlagzugversuch, KZV) bzw. nach hausinterner Norm (instrumentierter Kerbschlagzugversuch, IKZV)
- Verwendung doppelseitig gekerbter oder ungekerbter Prüfkörper
- Ermittlung der korrigierten Schlagarbeit (DIN EN ISO 8256) bzw. Aufzeichnung und Auswertung von Kraft-Verlängerungs-Diagrammen (hausinterne Norm)
- Bestimmung der (Kerb)Schlagzugzhigkeit a_{10} bzw. der Risszähigkeit J_R

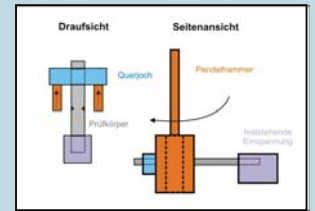


Bild 7: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung beim (Kerbs)schlagzugversuch

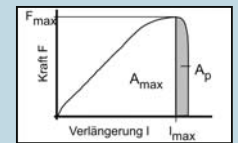


Bild 8: Schematische Darstellung eines Kraft-Verlängerungs-Diagramms aus dem IKZV mit den typischen Messgrößen F_{max} – Maximalkraft, l_{max} – Maximalverformung, A_{max} – Energie bis zur Maximalkraft, A_r – Rissausbreitungsenergie

Ausgewählte Ergebnisse/Anwendungsbeispiele: Methodische Aspekte bei der Folien- und Elastomerprfung

Einfluss von Prüfgeschwindigkeit und -temperatur

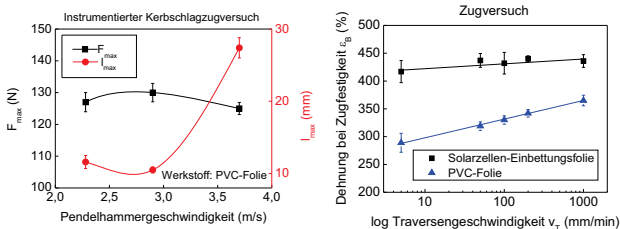


Bild 9: Ergebnisse von instrumentierten Kerbschlagzugversuchen und Zugversuchen mit thermoplastischen Folien bei jeweils unterschiedlichen Prfgeschwindigkeiten

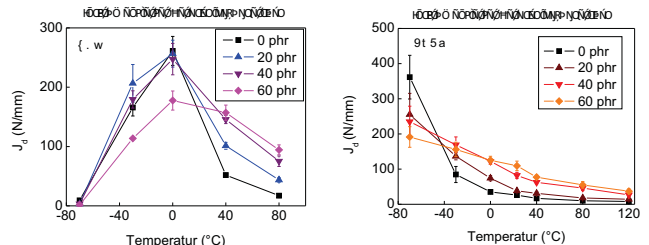


Bild 10: Einfluss der Prüftemperatur auf das Risszhigkeitsverhalten von unterschiedlich hochverstärkten Kautschukvulkanisaten auf der Basis von Styren-Butadien-Kautschuk (SBR), Naturkautschuk (NR) und Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM)

Aussagefähigkeit verschiedener Prüfverfahren

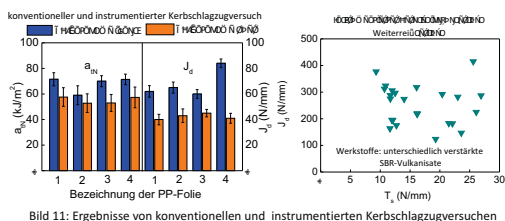


Bild 11: Ergebnisse von konventionellen und instrumentierten Kerbschlagzugversuchen

Tabelle: Prozentuale Eigenschaftsänderungen einer PVC-Folie aufgrund einer medialen Beanspruchung

Kenngröße	Δ (%)
σ_{10}	-3,3
σ_{20}	+0,3
E_1	-0,6
T_1	-1,7
a_{10}	+3,5
J_{10}	-9,0
F_{10}	-5,7
E_{10}	-1,8
E_{20}	-9,6
E_{30}	-15

Einfluss des Peelwinkels

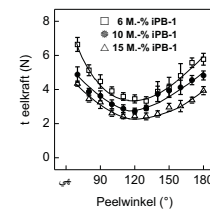


Bild 12: Einfluss des Peelwinkels auf die Peelkraft

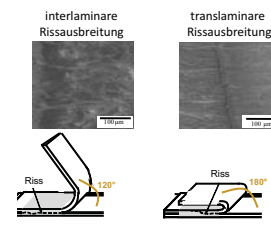


Bild 13: ESEM-Aufnahmen von *in-situ* Peeltests mit unterschiedlichen Peelwinkeln und daraus folgende unterschiedlicher Rissausbreitung

Fazit der Untersuchungen:
Änderung des Rissausbreitungsmodus von interlaminar zu translaminar bei Variation des Peelwinkels
↳ optimaler Peelwinkel: 120 bis 130°

DEFORMATIONS- UND SCHÄDIGUNGSMECHANISMEN BEIM LANG-SAMEN RISSWACHSTUM IN PE-ROHRWERKSTOFFEN

B. Langer*, A. Schmidt, W. Grellmann**, Hans-Frieder Enderle*****

*** Polymer Service GmbH Merseburg, D-06237 Merseburg**

****Zentrum für Ingenieurwissenschaften Martin-Luther-Universität Halle-
Wittenberg, D-06099 Halle/Saale, ***LyondellBasell Polyolefine GmbH,
Frankfurt/Main**

Zusammenfassung:

Die Kenntnis der Deformations- und Schädigungsmechanismen beim langsamen Risswachstum in Polyethylen-Rohrwerkstoffen ist im Hinblick auf ihre Lebensdauervorhersage von besonderer Bedeutung. Eine etablierte Möglichkeit der Simulation und Vorhersage des langsamen Risswachstums ist der Full Notched Creep Test (FNCT), der besonders bei den heute verwendeten PE-Rohrwerkstoffen durch sehr lange Prüfzeiten gekennzeichnet ist. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit nach Korrelationen gesucht, die zwischen Methoden der Kurzzeitprüfung und dem Full Notched Creep Test bestehen. Als Methoden der Kurzzeitprüfung wurden die für Kunststoffe etablierten bruchmechanischen Konzepte „Essential Work of Fracture“ und „Risswiderstandskurve“ ausgewählt.

Stichwörter:

Deformations- und Schädigungsmechanismen, Langsames Risswachstum, Polyethylen, Rohrwerkstoffe, Bruchmechanik, Full Notched Creep Test, Essential Work of Fracture (EWF), Risswiderstands-(R-)Kurven-Konzept

DEFORMATION AND DAMAGE MECHANISMS OF SLOW CRACK GROWTH IN PE- PIPES MATERIALS

Abstract:

Regarding their life time prediction the knowledge of the deformation and damage mechanisms at slow crack growth in PE pipe materials is of particular importance. One of the established methods of simulation and prediction of slow crack growth is the Full Notched Creep Test (FNCT). This test is characterized by very long testing times, particularly with the modern PE pipe materials. For this reason the aim of the present work was to search for correlations between methods of Short Term Tests and the Full Notched Creep Test. The used methods of Short Term Tests for polymers were the established fracture mechanics concepts “Essential Work of Fracture” and “Crack Resistance Curve”.

Keywords:

Deformation, Damage Mechanisms, Slow Crack Growth, Polyethylene, Pipe Materials, Fracture Mechanics, Full Notched Creep Test (FNCT), Essential Work of Fracture (EWF), Crack Resistance- (R-) Curve Concept

Einleitung

Die häufigste Ursache für das Versagen von Rohrsystemen aus Polyethylen (PE) ist die langfristige, langsame Ausbreitung von Rissen, z.B. ausgelöst durch Oberflächenkratzer oder Kerben. Sie ist ein entscheidender Faktor für die Beurteilung der Nutzungsdauer und der Wirtschaftlichkeit dieser Kunststoffbauteile.

Die heute verwendeten PE-Rohrwerkstoffe sind Werkstoffe der dritten Generation, die der Festigkeitsklasse PE 100 zugeordnet werden. Der Unterschied zur zweiten Generation (PE 80) ist die bimodale Molmasseverteilung, die eine Optimierung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften und somit auch eine Erhöhung des Widerstandes gegenüber langsamem Risswachstum zur Folge hatte.

Eine anerkannte Nachweismethode für langsames Risswachstum ist der Full Notched Creep Test (FNCT) [1]. Nachteilig ist jedoch, dass die Versuchsdurchführung für einen PE 100-Werkstoff mit einem immensen Zeitaufwand von mehr als 8000 Stunden bzw. 333 Tagen verbunden ist. Aus diesem Grund ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Zähigkeit verschiedener PE-Werkstoffe durch Kurzzeitversuche zu charakterisieren und mögliche Korrelationen zum FNCT bzw. zu den Ergebnissen des beschleunigten (acc.) FNCT zu finden. Durch den im Vergleich zu konventionellen Zähigkeitsprüfmethoden erheblich erhöhten Informationsgehalt, ist für dieses Ziel die Anwendung der Methoden der bruchmechanischen Werkstoffdiagnostik zur Bewertung des Widerstandes gegenüber Rissinitiierung und -ausbreitung besonders geeignet [2].

Langsames Risswachstum „Slow Crack Growth“ in PE-Rohren

Das langsame Risswachstum (Slow Crack Growth, SCG) findet in PE-Rohren als Folge von Inhomogenitäten, wie Oberflächenkratzern oder Kerben beim Vorhandensein einer relativ geringen Spannungskonzentration über einen langen Zeitraum hinweg statt. Die vorhandene mechanische Spannung resultiert in einem Rohrsystem aus der Kombination von Innendruck, herstellungsbedingten Eigenspannungen und äußeren Lastspannungen (z.B. Montage, Erdmasse und Autoverkehr). Da das langsame Risswachstum durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst wird, findet sich in der Literatur eine große Zahl an Studien und Untersuchungen, die das SCG-Phänomen beschreiben und einen Anstieg des Widerstandes gegen langsames Risswachstum in Polyethylen anstreben [3–5].

Der SCG-Mechanismus ist durch die Bereiche der Rissinitiierung und der Rissausbreitung sowie durch einen Spröbruch gekennzeichnet. Die Rissinitiierung findet unter Bildung einer Deformationszone an der Risspitze mit Bildung von Mikroporen, Fibrillen und Crazes statt. Das Stadium der Rissausbreitung ist durch ein Verstrecken und einer damit verbundenen Schwächung der Fibrillen und der Ausbreitung von Crazes gekennzeichnet. Nach Huang und Brown [3] ist dieser Prozess auf die Entschlafung der Tie-Moleküle zurückzuführen und die Geschwindigkeit des langsamen Risswachstums wird durch die Tie-Moleküldichte kontrolliert. Eine bimodale Molmasseverteilung mit einem mittleren Molekulargewicht, d. h. ausreichend niedermolekularen und hochmolekularen Anteilen, ist die Grundlage einer hohen Anzahl von Tie-Molekülen und einem ausreichenden Widerstand gegen langsames Risswachstum [4].

Neben den molekularen und strukturellen Gegebenheiten wird SCG auch durch äußere Einflussfaktoren wie die Umgebungstemperatur, die Beanspruchungsgeschwindigkeit, mediale und/oder geometrische Bedingungen beeinflusst. Dadurch sind die experimentellen Bedingungen der Nachweismethoden bei der Charakterisierung des Widerstandes gegen SCG von besonderer Bedeutung. Die derzeitigen auf der Grundlage der Nachweismethoden für lang-

sames Risswachstum getroffenen Lebensdauerabschätzungen für die, in einem Erfahrungszeitraum von 50 Jahren entstanden, hochentwickelten PE 100-Werkstoffe liegen bei 100 Jahren [5].

Experimentelles

Die Untersuchungen wurden an drei verschiedenen *Polyethylen-Werkstoffen* hoher Dichte (PE-HD) PE-A, PE-B und PE-C durchgeführt. Diese sind durch einen recht unterschiedlichen Widerstand gegen SCG und unterschiedliche Spannungsrissbeständigkeiten gekennzeichnet. Bezüglich ihrer Dichte ρ , ihrer Schmelze-Volumenfließrate MFR sowie der gewichtsmittleren Molmasse M_w unterscheiden sie sich kaum. In Tabelle 1 sind die verwendeten PE-HD Werkstoffe und ihre charakteristischen Eigenschaften aufgeführt.

Tabelle 1: Charakteristische Kennwerte der untersuchten Werkstoffe

Werkstoff	PE-A	PE-B	PE-C
PE-Typ	PE-HD	PE-HD	PE-HD/PE-100
Anwendung	Kanister, Fässer	Kanister, Tanks	Rohre
Verarbeitungsverfahren	Blasform	Blasform	Extrusion
Molmassenverteilung	breit	breit	bimodal
Dichte ρ (kg/m ³)	952,5	945,6	951,3
Kristallinitätsgrad (%)	67,0	59,2	56,6
M_w (kg/mol)	334	304	375
MFR (g/10min)	7,0	6,2	6,2
FNCT (h)	19,0 ± 2	27,5 ± 3,5	> 8000
acc. FNCT (h)	1,8	2,4	703

Die Anwendung des *Essential Work of Fracture* (EWF)-Konzeptes diente der Charakterisierung des Bruchverhaltens der PE-Werkstoffe. Für die Anwendung des EWF-Konzeptes wurden zweiseitig gekerbte DENT-Prüfkörper (Double-Edge-Noched Tension) der Geometrie 10 x 1,5 mm² und Ligamentlängen von 2; 4; 6 sowie 8 mm verwendet. Die Untersuchungen wurden jeweils bei Raumtemperatur und 80 °C bei einer Beanspruchungsgeschwindigkeit von 500 mm/min durchgeführt.

Zur Ermittlung von *Risszähigkeiten als Widerstand gegen stabile Rissinitiierung und -ausbreitung* wurde das Risswiderstands-(R-)Kurven-Konzept unter quasistatischer und schlagartiger Beanspruchung bei einer Prüftemperatur von 80 °C angewendet. Dabei wurde der Belastungsparmeter J in Abhängigkeit von der stabilen Rissverlängerung Δa ermittelt. Bei der experimentellen Bestimmung der R-Kurven wurde die Mehrprobentechnik angewendet.

Quasistatische Beanspruchung

Unter Zugbeanspruchung wurden Kraft-Verlängerungs-Diagramme an einseitig gekerbten SENT-Prüfkörpern (Single-Edge-Notched Tension) mit den Abmessungen 80 x 10 x 4 mm³ aufgezeichnet. An der Schmalseite wurde ein 4 mm tiefer Kerb manuell eingebracht. Die Prüfung erfolgte mit einer Geschwindigkeit von 50 mm/min.

Schlagartige Beanspruchung

Im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (IKBV) wurden unter Dreipunktbiegebeanspruchung Kraft-Durchbiegungs-Diagramme an einseitig gekerbten SENB-Prüfkörpern (Single-Edge-Notched Bend) mit den Abmessungen 80 x 10 x 4 mm³ registriert. Der Kerb war 4,5 mm tief und wurde an der Schmalseite des Prüfkörpers manuell eingebracht. Die Bewertung der Risszähigkeiten als Widerstand gegenüber stabiler Risseinleitung und -ausbreitung erfolgte in Anlehnung an die MPK-Prozedur [6].

Ergebnisse der Anwendung des „Essential Work of Fracture“-Konzeptes

Die Ergebnisse der Anwendung des EWF-Konzepts zeigt Tabelle 2. Die spezifische wesentliche Brucharbeit w_e ist für den Werkstoff PE-B am höchsten und für PE-A am niedrigsten. Wie Tabelle 2 zu entnehmen, zeigt sich zwischen den hohen Werten des FNCT bzw. des acc. FNCT des Werkstoffs PE-C (vgl. Tab. 1) und den Ergebnissen der Anwendung des EWF-Konzepts kein Zusammenhang.

Tabelle 2: Ergebnisse der Anwendung des EWF-Konzepts

	PE-A	PE-B	PE-C
<i>EFW-Konzept (23°C)</i>			
w_e	62,7	76,4	70,2
βw_p	13,1	15,3	12,3
<i>EFW-Konzept (80°C)</i>			
w_e	59,0	93,7	72,2
βw_p	16,6	15,2	11,7

Ergebnisse der Anwendung des Risswiderstands-(R-)Kurven-Konzeptes

Die Ergebnisse der Anwendung des R-Kurven-Konzepts zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3: Ergebnisse der Anwendung des R-Kurven-Konzeptes

	PE-A	PE-B	PE-C
<i>R-Kurven-Konzept (quasistatische Beanspruchung)</i>			
$J_{0,2}$ (N/mm)	17,9	27,4	21,6
$T_{J_{0,2}}$	126	233	113
<i>R-Kurven-Konzept (schlagartige Beanspruchung)</i>			
$J_{0,2}$ (N/mm)	1,58	1,83	2,37
$T_{J_{0,2}}$	7,9	11,8	18,6

In Bild 1 sind die unter schlagartiger Beanspruchung im IKBV ermittelten Risswiderstandskurven für die Werkstoffe PE-A, PE-B und PE-C dargestellt. Sie sind durch relativ niedrige J-Werte und vergleichsweise hohe Beträge der stabilen Rissverlängerung gekennzeichnet.

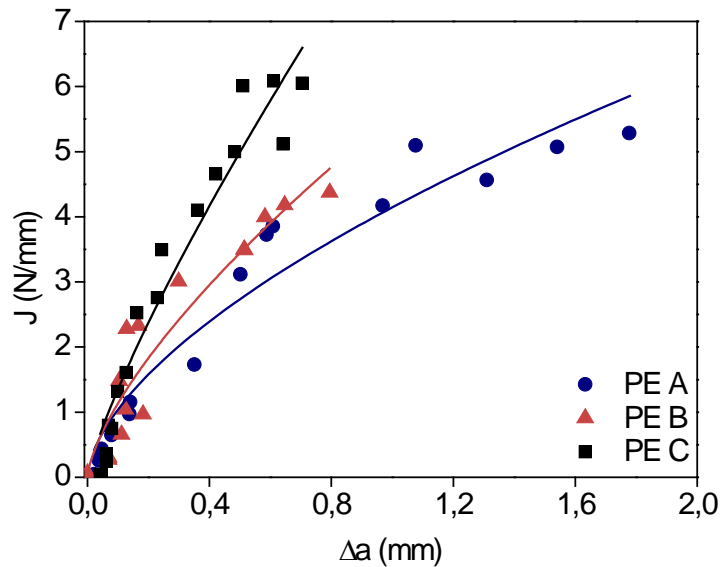


Bild 1: Risswiderstandskurven der Werkstoffe PE-A, PE-B und PE-C
Crack resistance curves of the materials PE-A, PE-B and PE-C

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, spiegeln die unter schlagartiger Beanspruchung ermittelten Kennwerte $J_{0,2}$ als Widerstand gegen stabile Rissinitiierung und der Reißmodul T_J als Widerstand gegen stabile Rissausbreitung den mittels FNCT bestimmten Widerstand gegen langsame Rissausbreitung wider.

In Bild 2 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der unter schlagartiger Beanspruchung erzeugten Bruchflächen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Fibrillen aller drei Werkstoffe etwa gleich große Strukturen der Größe 1 bis 5 μm aufweisen. Auch die Anzahl der Fibrillen ist bei allen drei untersuchten PE-Werkstoffen gleich.

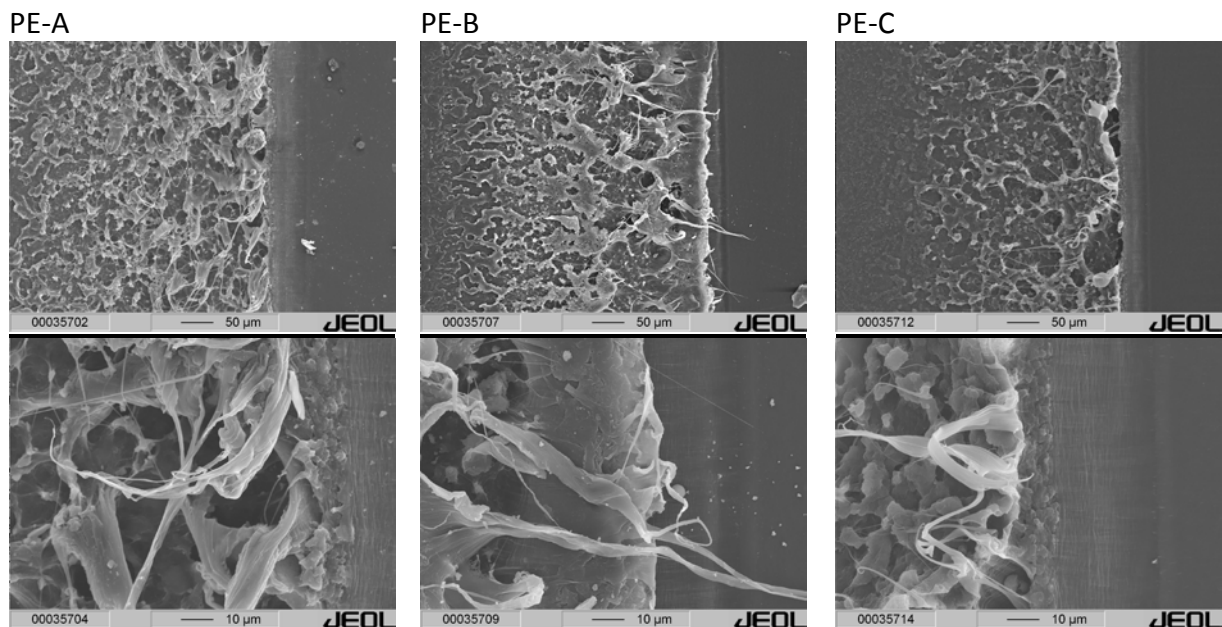


Bild 2: REM-Aufnahme der Bruchflächen von PE-A, PE-B und PE-C mit Fibrillen nach schlagartiger Beanspruchung
SEM micrographs of fracture surfaces of the materials PE-A, PE-B und PE-C with fibrils after dynamic loading

Zusammenfassung

Bild 3 zeigt, dass zwischen den Ergebnissen der Anwendung des Essential Work of Fracture-Konzeptes und des Risswiderstandskurven-Konzeptes unter quasistatischer Beanspruchung eine gute Übereinstimmung erzielt werden konnte. Die Ergebnisse zeigen gleichsinnig für PE-A die niedrigsten und PE-B den höchsten Widerstand gegenüber stabiler Rissinitiierung.

Das Ziel der Untersuchungen, die Aufstellung von Korrelationen zwischen dem FNCT und den aus Kurzzeitversuchen ermittelten bruchmechanischen Zähigkeitskennwerten konnte mit dem in Bild 4 dargestellten Zusammenhang erreicht werden. Die unter schlagartiger Beanspruchung im IKBV an den drei untersuchten Rohrwerkstoffen bestimmten T_J -Werte als Widerstand gegenüber stabiler Rissausbreitung zeigen die gleiche Tendenz wie der im acc. FNCT ermittelte Widerstand gegen langsames Risswachstum. In weiterführenden Untersuchungen ist die Übertragung dieser Korrelation auf weitere PE-Rohrwerkstoffe zu überprüfen.

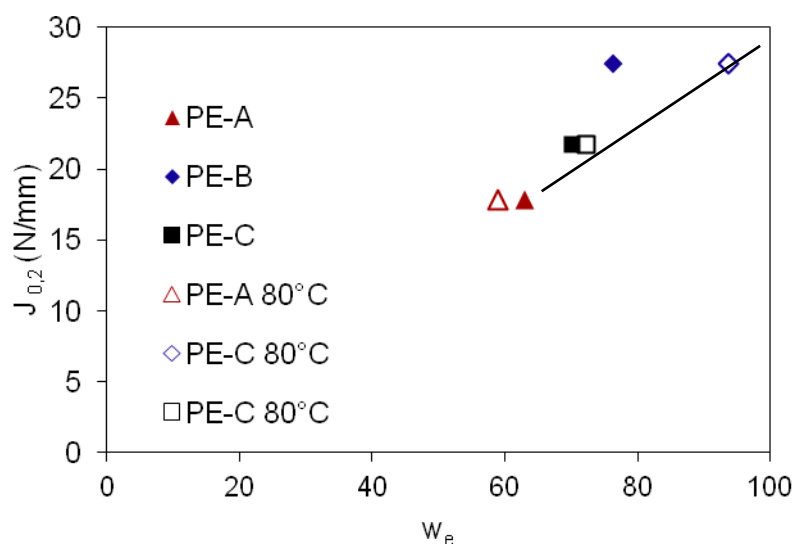


Bild 3: Zusammenhang zwischen technischem Rissinitiierungswert $J_{0,2}$ und w_e -Wert des EWF-Konzeptes
Correlation between technical crack initiation value $J_{0,2}$ and w_e -value of the EWF-concept

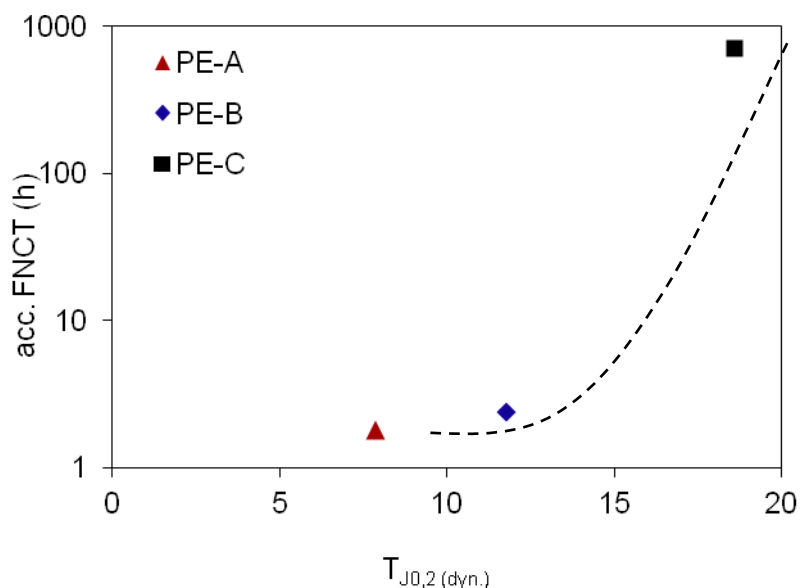


Bild 4: Zusammenhang zwischen acc. FNCT und $T_{J0,2}$
Correlation between acc. FNCT und $T_{J0,2}$

Literatur

- [1] ISO/FID 6770 (2003): Plastics-Determination of Environmental Stress Cracking (ESC) of Polyethylene- Full-Notch Creep Test (FNCT)
- [2] Grellmann, W., Seidler, S. (Hrsg.): Kunststoffprüfung. Carl Hanser Verlag, München (2011)
- [3] Huang, Y-L., Brown, N: The effect of molecular weight on slow crack growth in linear polyethylene homopolymers. *Journal of Materials Science* 23 (1988) 3648–3655
- [4] Michler, G. H.: Kunststoff-Mikromechanik, Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen. Carl Hanser Verlag, München Wien (1992)
- [5] Hessel, J.: 100 Jahre Nutzungsdauer von Rohren aus Polyethylen, Rückblick und Perspektiven. *3R international* (46) Heft 4, (2007)
- [6] Grellmann, W., Seidler, Hesse, W.: Prüfung von Kunststoffen Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch–Prozedur zur Ermittlung des Risswiderstandsverhaltens aus dem Instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch. MPK-Prozedur MPK-IKBV: (2009-01) http://www2.iw.uni-halle.de/ww/mpk/p_d.pdf

Bewertung der Alterungsbeständigkeit von Folien durch künstliche Bestrahlung

Katrin Reincke¹, Marcus Schofig^{2,3}, Beate Langer², Wolfgang Grellmann^{1,4}

¹ Polymer Service GmbH Merseburg, An-Institut an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, D-06217 Merseburg
² Hochschule Merseburg, Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften, D-06217 Merseburg
³ Institut für Polymerwerkstoffe, An-Institut an der Hochschule Merseburg, D-06217 Merseburg
⁴ Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Zentrum für Ingenieurwissenschaften, D-06099 Halle (Saale)

Einleitung

Die Alterung ist gemäß DIN 50035 [1] definiert als „die Gesamtheit aller im Laufe der Zeit in einem Material irreversibel ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge“. Dabei wird unter Alterung die i. A. negative Veränderung der Eigenschaften verstanden. Die Einflussfaktoren für eine Alterung sowie die auftretenden Alterungsvorgänge sind vielfältig und stehen häufig in Verbindung miteinander. Eine graphische Darstellung ist in Bild 1 gegeben.

Die Alterung von Kunststoffherzeugnissen in Folge von Witterungseinflüssen wie Strahlung, Temperatur, Feuchte/Wasser oder die Gegenwart von Schadgasen verursacht einen hohen wirtschaftlichen Schaden. Insbesondere der simultane Einfluss von Globalstrahlung und Feuchte/Wasser stellt an die Kunststoffherzeugnisse hohe Anforderungen. Die Globalstrahlung setzt sich aus der direkten Sonneneinstrahlung und der diffusen Himmelstrahlung über dem Horizont des Standortes zusammen und umfasst einen Wellenlängenbereich von 295–3000 nm. In Bild 2 sind der Wellenlängenbereich sowie schematisch die infolge der Bewitterung an z. B. polymeren Werkstoffen auftretenden Alterungserscheinungen dargestellt.

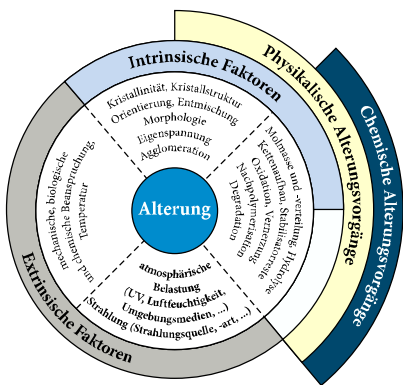


Bild 1: Wirkung unterschiedlicher Einflussfaktoren auf die chemischen und physikalischen Alterungsvorgänge; in Anlehnung an [1]

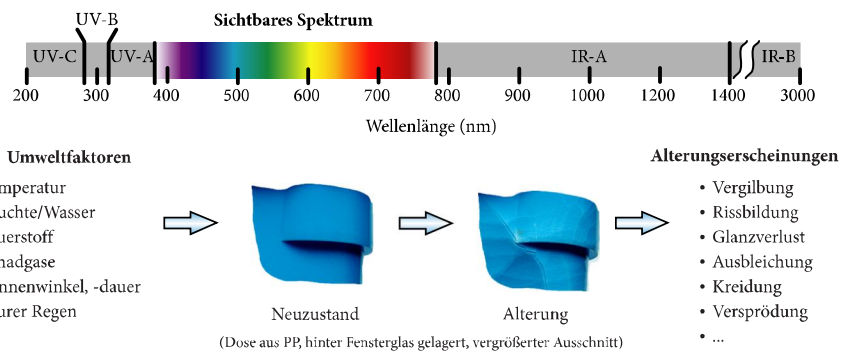


Bild 2: Darstellung des Wellenlängenbereichs der Globalstrahlung sowie der Einfluss unterschiedlicher Umweltfaktoren auf das Alterungsverhalten von Kunststoffen mit den typischerweise auftretenden Schädigungen; in Anlehnung an [1, 2]

Werkstoff / Prüfkörper

- Surlyn[®]-Folie – Randomcopolymer poly(ethylene-co-methacrylic acid) (EMAA)
- Herstellung der Prüfkörper: Stanzen

Experimentelles

Zugversuch nach DIN EN ISO 527-3:

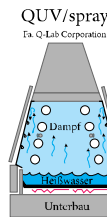
- Schulterstäbe Typ 5; Traversengeschwindigkeit $v_T = 100$ mm/min

Weiterreißversuch nach DIN 53363:

- Trapezprüfkörper mit 25 mm langem Einschnitt, $v_1 = 100$ mm/min

Instrumentierter Kerbschlagzugversuch (IKZV) in Anlehnung an MPK-IKZV [3]:

- Streifenprüfkörper; Abmessungen: $64 \times 10 \times 1,1$ mm³; Gesamtkerbtiefe $a = 2$ mm
- Prüfgeschwindigkeit $v_{II} = 2,9$ m/s



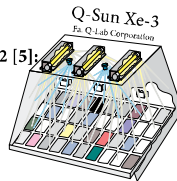
Bestrahlung mit UV-Fluoreszenz und Xenonbogenlampen

UV-Beanspruchung nach DIN EN ISO 4892-3 – Verfahren B, Zyklus 7 [4]:

- QUV/spray (Fa. Q-Lab)
- 24 h trocken, $0,76$ W/(m² nm), $50^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ (Schwarztafel)
- Auslagerungszeiten: 0 h, 200 h, 450 h und 600 h

Xenonbogenstrahlung nach DIN EN ISO 4892-2 – Verfahren B, Zyklus 2 [5]:

- Q-SUN Xe-3-HDS (Fa. Q-Lab)
- 24 h trocken, $1,10$ W/(m² nm), $65^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ (Schwarzstandard)
- Auslagerungszeiten: 0 h, 200 h, 400 h und 600 h



Ergebnisse

Quasistatischer Zugversuch (Bild 3):

- Abnahme der Zugfestigkeit σ_M unabhängig von der Bestrahlungsart bis ca. 400 h, danach geringfügige Zunahme bis 600h
- Bruchdehnung ϵ_B ändert sich unter Beachtung der Standardabweichung mit zunehmender Bestrahlungsdauer nicht, unabhängig von der Bestrahlungsart

Weiterreißversuch (Bild 4):

- Gleichbleibendes Niveau der Energie W_s für die gesamte Bestrahlungsdauer
- Abnahme des Weiterreiwiderstands T_s bis 600 h

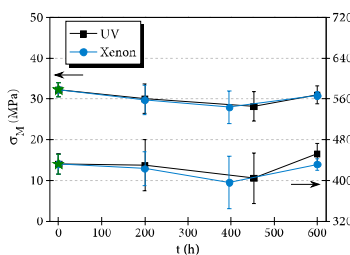


Bild 3: Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ϵ_B aus dem Zugversuch

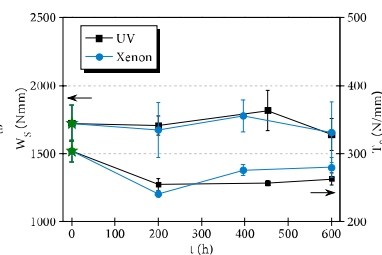


Bild 4: Energie W_s und Weiterreißwiderstand T_s aus dem Weiterreißversuch



Instrumentierter Kerbschlagzugversuch (Bild 5a, b):

- elastisch-plastisches Werkstoffverhalten mit dominierend stabiler Rissausbreitung
- Verringerung der Kraftaufnahmefähigkeit sowie Verformungsfähigkeit mit zunehmender Bestrahlungsdauer
- Abnahme der Maximalkraft F_{max} bis 400 h und anschließende Zunahme auf Anfangsniveau
- keine Abnahme des Widerstands gegenüber Rissinitiation J_s bis 400 h
- bei UV-Bestrahlung tritt bei 400 h eine Zunahme und bei Xenonbogen-Bestrahlung eine geringe Abnahme von J_s auf

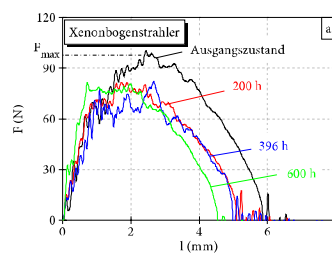
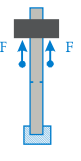
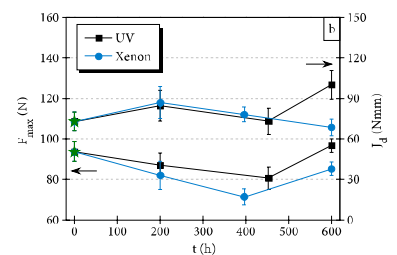


Bild 5: Kraft-Verlängerungs-Kurven (F - l -Diagramme) aus dem IKZV (a) und die daraus abgeleiteten Maximalkräfte F_{max} sowie J -Werte J_s (b)



Schlussfolgerung

Sowohl bei der Bestrahlung mit UV-Fluoreszenz- als auch mit Xenonbogenlampen konnte gezeigt werden, dass die UV-Beständigkeit der Folie bis zu einer Bestrahlungsdauer von mindestens 600 h gegeben ist.

Literatur

- [1] DIN 50035 (2012-09): Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien – Polymere Werkstoffe
- [2] VDI 3822 Blatt 2.1.8 (2010-07): Schäden an thermoplastischen Kunststoffprodukten durch Witterungsbeanspruchung
- [3] Grellmann, W., Reincke, K.: Prüfung von Kunststoffen – Instrumentierter Kerbschlagzugversuch – Prozedur zur Ermittlung des Risswiderstandsverhaltens mit dem instrumentierten Kerbschlagzugversuch, MPK-IKZV: 2010-10
- [4] DIN EN ISO 4892-3 (2014-02): Kunststoffe – Künstliches Bestrahlen oder Bewittern in Geräten – Teil 3: UV-Leuchtstofflampen
- [5] DIN EN ISO 4892-2 (2013-06): Kunststoffe – Künstliches Bestrahlen oder Bewittern in Geräten – Teil 2: Xenonbogenlampen

Ultrasonic Testing of Polymers

Christian Sirch¹, Andreas Oluschinski¹, Christian Bierögel^{2,3}, Wolfgang Grellmann³

¹University of Applied Sciences Merseburg, Merseburg, Germany

²Polymer Service GmbH Merseburg, Merseburg, Germany

³Martin Luther University Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Germany

Abstract

Testing of polymers with ultrasound has a lot of problems to penetrate the material by acoustic waves. At first, mechanical and acoustic properties of polymers are presented. One focus is concerned with the properties of the acoustic field in polymers. It begins with the distance law showing an indirect proportionality of the intensity to the square of the distance. It follows the equations of the acoustic scattering and attenuation with examples of acoustic field simulations from actual publications. Own measurements related to the problems of testing fibre reinforced polymers are shown and discussed. Finally an appropriate evaluating algorithm FreqScan is presented with measuring examples on FRP.

Introduction

Currently, fibre reinforced polymers (FRP) reach regions of mechanical properties, that were reserved for metals in the near past. That's why the substitution of metals by polymers proceeds continually faster. Furthermore, the FRPs replace metals in supporting constructions like ships, bridges, cars and aircraft. Polymers have a material behaviour that is mostly unknown compared with metals. That's why the testing of polymers, especially FRP, is a more and more important part in certain industries.

In the following table 1, characteristic values of two metals in comparison with two polymers are shown. It can be recognised that these polymers reach regions of mechanical properties of the presented metals partially.

Table 1: Mechanical values of selected metals and polymers [1,2]

	Cast Iron	Mild Steel	PA6-GF40 Ultramid B3G8	UP/GF 65 % GF
tensile strength σ_M	200 MPa	600 MPa	205 MPa	300 MPa
tensile stiffness E_t	110 GPa	200 GPa	13 GPa	19 GPa
mass density ρ	7,897 kg/m ³	7,800 kg/m ³	1,430 kg/m ³	2,000 kg/m ³
relative tensile strength σ_M/ρ	25.3×10^3 Nm/kg	76.4×10^3 Nm/kg	143.4×10^3 Nm/kg	150.0×10^3 Nm/kg
relative tensile stiffness E_t/ρ	13.9×10^6 Nm/kg	25.5×10^6 Nm/kg	9.1×10^6 Nm/kg	9.5×10^6 Nm/kg

The substitution of metals by specially developed polymers is well advanced. In the following images, two examples show the constructions with polymers for machines, mainly for the automotive industry (figure 1).



Figure 1: a) Cog wheel of polyetheretherketone (PEEK) for reap-machines (Saroplast, Italy)³; b) Borealis Xmod™ GB306 SAF polypropylene-compounds for the application in the engine bay⁴

Mechanical and Acoustic Properties of Polymer

The mechanical properties of polymers are mostly characterised by the tensile test, the bend test and the ball hardness (figure 2).

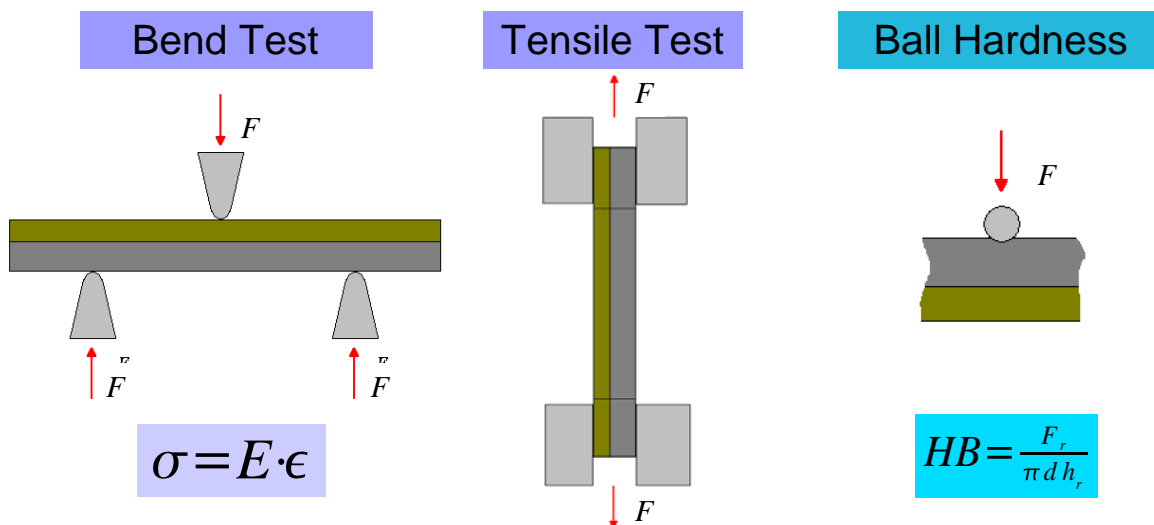


Figure 2: Schematic representation of the three mostly used material tests for polymers

The conditions of these tests are very different, even if the formulas for the tensile test and the bend test have the same structure. The result of these tests correlates with the acoustic values⁵. In the context with the acoustic properties the tensile test is very important for the calculation of the acoustic velocity in solids. The acoustic velocity v is a function of the stiffness, density and the Poisson's ratio μ (1):

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \cdot f(\mu). \quad (1)$$

This equation is available for all waves that exists in solids, such as longitudinal or transversal waves. The function $f(\mu)$ depends on the load level in the tests. For longitudinal waves, which are used for thickness measure and defectoscopy, the equation (2) has a different form in this term:

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1-\mu}{(1+\mu)(1-2\mu)}} \quad (2)$$

An other characteristic value is the acoustic attenuation α . It describes the lost of energy that passes through the tested material. The energy in this relation is given usually by the intensity, which is equal to the energy current density. In the linear case, the formula has a structure as follows:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3)$$

The acoustic attenuation α depends on the viscosity η , the acoustic velocity v , the density ρ and the frequency ω of the propagating waves. It can be seen that the attenuation depends on the square of the frequency:

$$\alpha = \frac{4\eta}{3\rho v^3} \omega^2 \quad (4)$$

Nevertheless, the ultrasonic velocity v has a wide influence on the ultrasonic attenuation. The viscosity and the density are mechanical values and can be determinated by appropriating mechanical material tests. The equation (4) is available for viscose media and can be used for solids as a good approximation.

Table 2: Ultrasonic characteristic values of metals and polymers

material	velocity (long.) $v / \text{m s}^{-1}$	intrinsic attenuation $\alpha / \text{dB mm}^{-1}$
Steel	5900	0.25
Aluminium	6400	0.13
Messing	4300	0.15
synthetic caoutchouc	1460	4.12
PMMA	2540	0.31
PS	2350	2.07
PVC	2300	1.85
PA6	2570	2.38
PP	2550	2.26
PE	1800	2.26
UP-resin: Derakane 411	2400	0.55
UP-resin: Derakane 470	2700	0.33
UP-resin: Derakane 411 (36 % GF)	2510	0.70
UP-resin: Derakane 470 (70 % GF)	3050	0.50

In the table 2 the ultrasonic values of several materials at room temperature are given. The group of metals is clearly characterised by the ultrasonic velocity above 4000 m/s. In contrast, the polymers show velocities wide under 3000 m/s. Contrarily, the values of attenuation are a magnitude higher for the polymers. PMMA makes an exception. Clearly the duromers have a lower attenuation because of its cross-linking in the matrix. With the fibre reinforcement the attenuation is mounted slightly. The reasons are the scattering effects of fibres in the investigated material.

The problems of ultrasonic testing on polymers are caused by the high attenuation and scattering of the acoustic waves. More, the attenuation and velocity in polymers sensitively depends on the temperature. The evaluation is often difficult, if there are visible echoes. Multiple echoes are possible and complicate to measure.

The described problems have consequences for the measuring with the ultrasonic test equipment:

- The accuracy of the results is much lower than by measuring metals because of the flat angle of the rising edge in echoes.
- The knowledge of the propagating acoustic waves in polymers is deficient yet.
- Often there are misinterpretations by evaluating ultrasonic echoes.

Properties of the Acoustic Field

One reason for the attenuation of acoustic waves in polymers in the far sound field is the distance law. The fundamental assumption of this law is a point source Q whereof the spherical waves are propagating. A scheme is shown in figure 3.

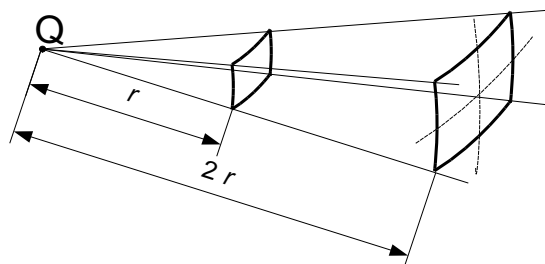


Figure 3: The distance law for plane waves⁶

The acoustic energy that is going through a surface in a time unit decrease with the square of the distance from the source. Accordingly to figure 3 the mathematical form of the distance law is

$$I_D \sim \frac{I_0}{r^2}, \quad (5)$$

where I_0 is the intensity of the point source and r the distance between the source and the considered plane. This effect of the attenuation is given by the divergence angle in the far field of a normal ultrasonic transducer.

An example of a sound field generated by a normal transducer is shown in figure 4. It can be seen that the structure of the near field is caused by the interference of elementary waves which are formed by the moving surface units of the transducer. This heterogeneous structure is the reason for the difficulties by testing FRPs and other polymers with a structure alike.⁷⁻⁸

The acoustic attenuation in the strict sense bases on two phenomena: the sound absorption and the scattering effects. The sound absorption is given by the equation (4). It is grounded on the internal friction of the polymer matrix. If the density and the viscosity are changed hardly, the absorption coefficient is a function of ω only. That is why the evaluation of the absorption coefficient α versus frequency help to understand the elastic properties of polymers.

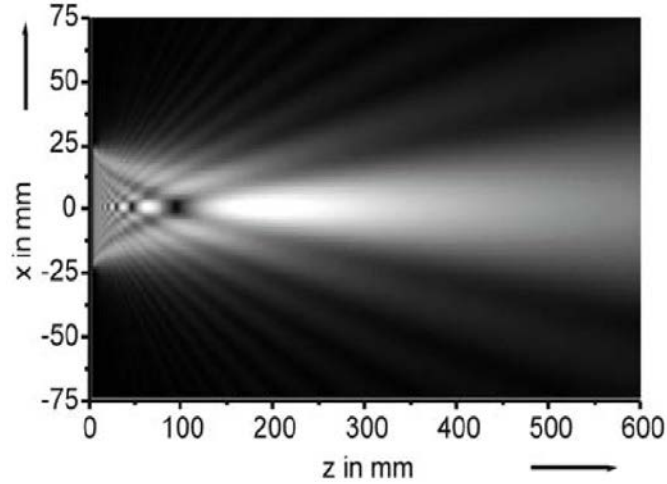


Figure 4: The sound field of a cylindrical transducer⁸

The loss of acoustic energy by scattering effects on fibres or pores can be described by a mean scattering cross section. The mathematical form is a exponential function again:

$$I(x) \sim I_0 e^{-N\bar{Q}_s x}. \quad (6)$$

The factor N is the number of scattering centres and \bar{Q}_s is the mean scattering cross section. In the practise, three structures of fibre laminates are used frequently: the textures $0^\circ/45^\circ/90^\circ$ and the $0^\circ/90^\circ$ as well as mates with a statistical distribution of fibres in a layer. These examples are shown in figure 5.

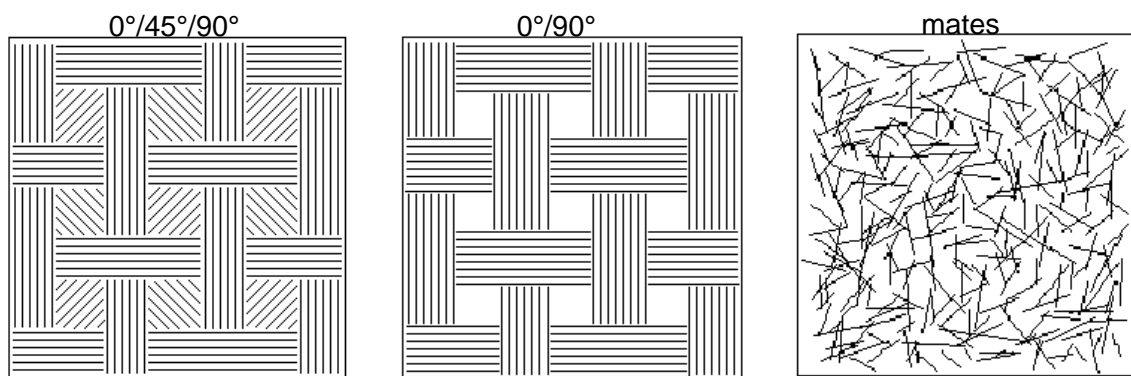


Figure 5: Three different common structures of fibre layers for FRPs

As result, the formula of the acoustic intensity shows several terms that describe the effects of the energy loss as shown in equation 7 (a is a proportionality factor):

$$I = a \cdot \frac{I_0}{r^2} \cdot (1 - |R|)^2 \cdot e^{-2\alpha x} \cdot e^{-N\bar{Q}_s x}. \quad (7)$$

Examples of Acoustic Measurements

The following measurements show the problems of ultrasonic testing of polymers. At first a comparison of aluminium and polyester resin is given. It can be seen that metals like aluminium have very sharp echo flanks and a low acoustic attenuation. In contrast, the polyester resin Derakane 411 (from Ashland®) shows a slight flank of the echoes. Furthermore, the echoes are wider in the time difference of their flanks (figure 6).

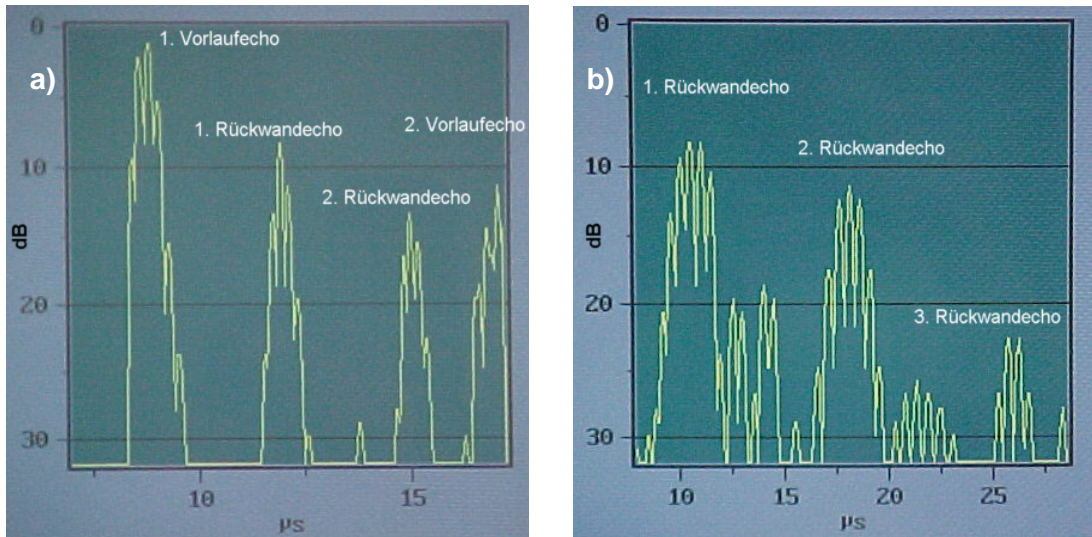


Figure 6: a) Ultrasonic measurement of aluminium ($d = 9.0 \text{ mm}$)
 b) Ultrasonic measurement of polyester resin Derakane 411

In figure 7 the measurement of polyester resin is compared with the measurement of this material reinforced with glass fibres structured like $0^\circ/45^\circ/90^\circ$. The echoes are difficult to recognise because of its overlapping and the random noise. The evaluation is not possible.

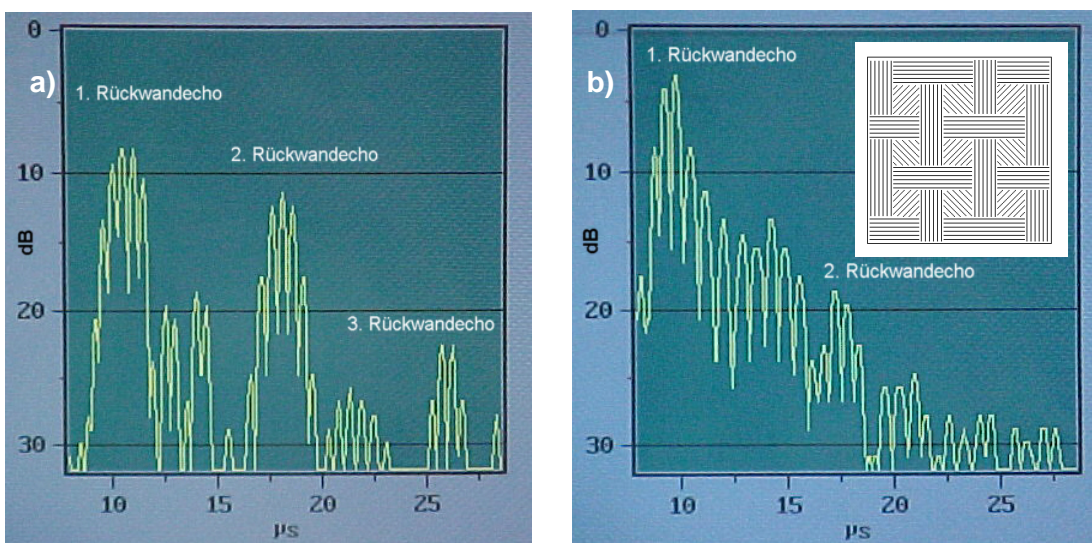


Figure 7: a) Ultrasonic measurement of polyester resin Derakane 411 ($d = 9.1 \text{ mm}$)
 b) Ultrasonic measurement of polyester resin Derakane 411 ($d = 10.0 \text{ mm}$) with glass fibres of the structure $0^\circ/45^\circ/90^\circ$

The reason of the impossibility of measuring FRPs in this example is the structure of the near field as it is described above (figure 4). For a better evaluation of the measurement (as shown in figure 7 b) a delay line has to be installed directly on the surface of the transducer. The delay line must be constructed as long as the near field is completely enclosed in it. The scheme in figure 8 shows the answer of this problem graphically.

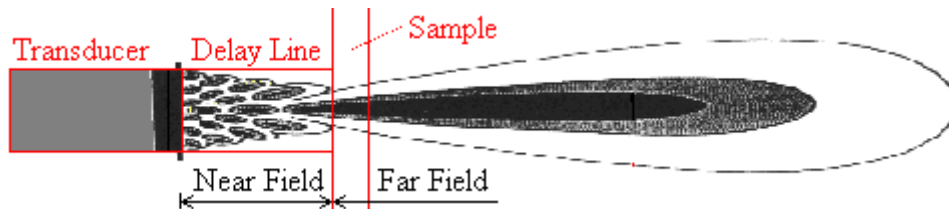


Figure 8: Scheme of the sound field created by a cylindrical transducer as solution of problems with FRP's ultrasonic testing9

The length of the near field depends on the diameter of transducer surface (oscillator), the measuring frequency and the ultrasonic velocity. The delay line of PMMA for a measuring frequency of 1 MHz and an oscillator diameter of 20 mm must have a length of 40 mm. Such a delay line is used for the measurements whose A-scans are shown in the following graphs. As comparison, a very good selectivity can be observed (figure 9 b). Now, several backwall echoes are detected and can be evaluated to determine the ultrasonic velocity and other properties. The testing material is a Derakane 411 with a random distribution of fibres as shown in figure 5. Without the delay line, only the third and the fourth backwall echo could be detected. The other ones are overlapped with the random noise and the initial pulse because the amplification of the signal was amplified at a high level. The measurement with the delay line (figure 9 b) had to be amplified to the maximum. However, the echoes are well detected because the delay line act as damper and as low-pass filter. The measuring with this equipment is very sensitive because of its delay line echo that serve as measuring start.

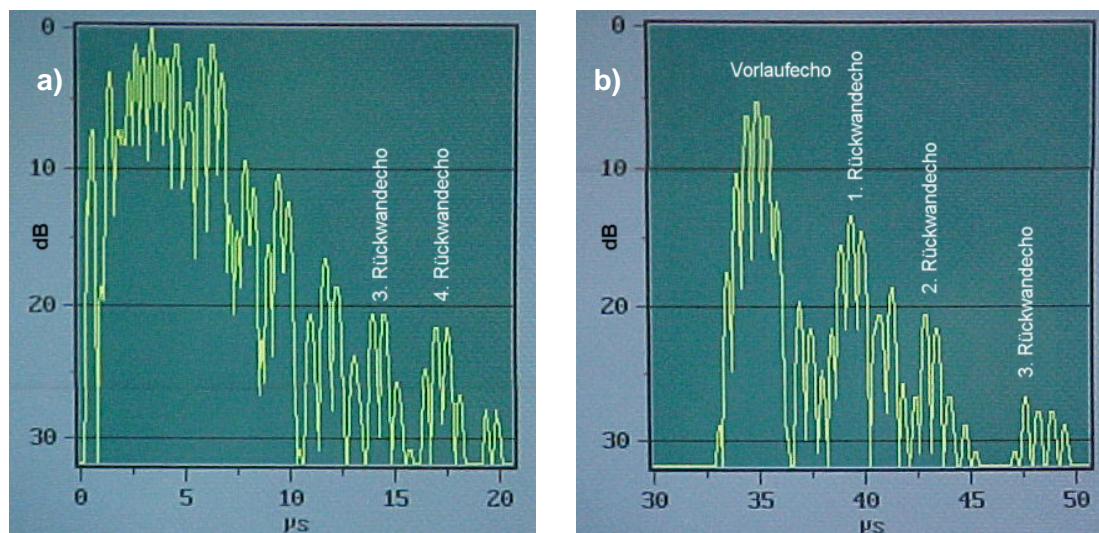


Figure 9: Ultrasonic measurement of polyester resin Derakane 411 ($d = 5.0$ mm) with random fibres (mates)
a) without delay line of PMMA
b) with delay line of PMMA

An other problem of ultrasonic testing is the superposition of longitudinal and transversal echoes in an A-scan which is possible by certain positions of backwall echoes or defects. Here the effect of damping by the delay line helps to separate the two echoes. In figure 10 a) the A-scan shows a wide echo wherein the two different types of echoes are in superposition. The band-pass filter was turned to a higher mean frequency and as result the two echoes can be separated in connection with a still higher amplification (figure 10 b).

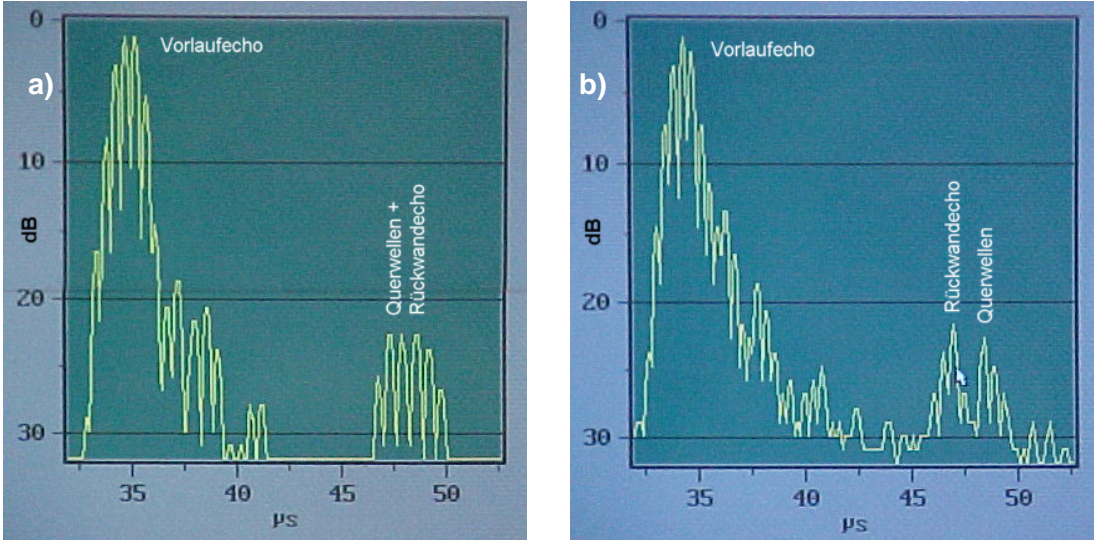


Figure 10: a) Problem by superposition of the longitudinal and transversal echo at position of 43 μs)
 b) separated echoes at position of 42 μs and 47 μs)

The last example shows a measurement on a segment of PE-HD tube with a coat of PP (figure 11 a). A transducer with a mean frequency of 5 MHz is coupled on the segment. In the sound beam is a hole of 1 mm in diameter. With a frequency filter about 5 MHz the backwall echo could be measured very precisely. The hole that is not made tangentially to the bend can be detected at about 3.5 μs. The position seems not to be very clear, that's why the solution of this problem has to be solved with a special evaluating algorithm.

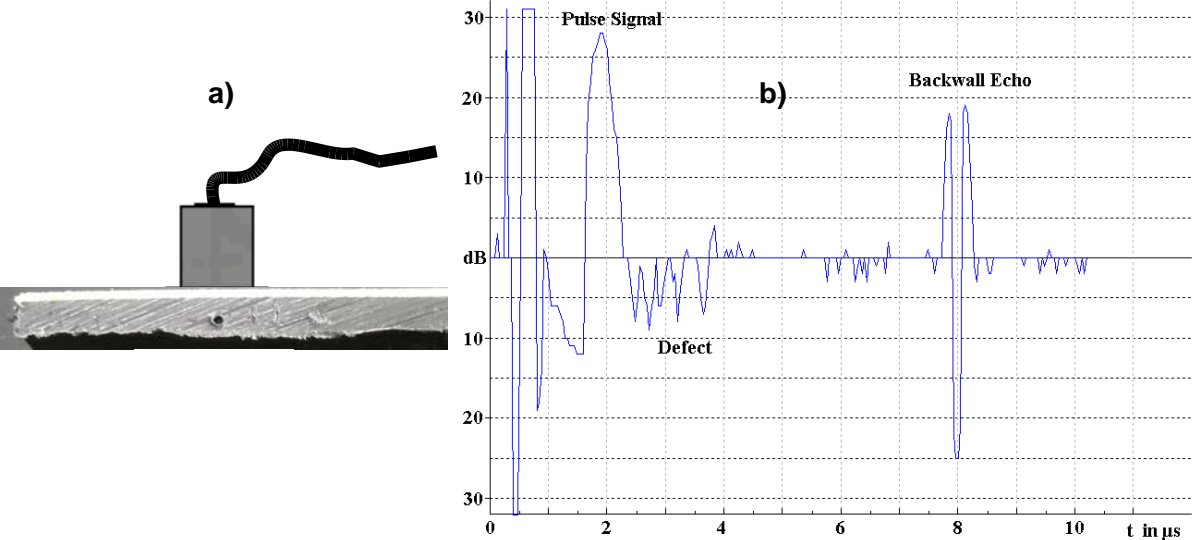


Figure 11: Ultrasonic measuring of a PE-HD tube with a hole in the sound beam
 a) Experimental set-up
 b) Graph of the full-wave Scan

The uncertainty of the hole position cannot be solved with the ultrasonic transit time method. A frequency sensitive method have to be found because the frequency dependent amplitude gives a better information about the local elastic properties. The reason is the integral over the time in a certain interval (FOURIER–transformation). On this base the FreqScan–algorithm is developed. In figure 12 this algorithm has found the two positions of hole and the backwall which are both marked with green cursor lines.

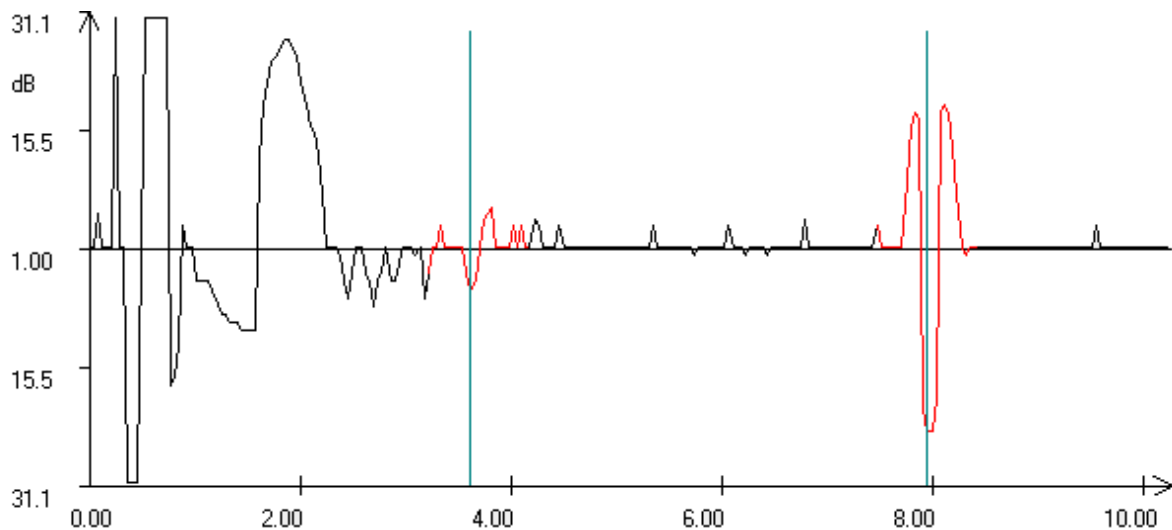


Figure 12: The defect echo (hole) and the backwall echo detected using the FreqScan–algorithm

Conclusion

The continuing substitution of metals with polymers demanded adapting solutions of ultrasonic testing equipment and special evaluation algorithms. Furthermore, polymer components are reaching regions of high–temperature applications that are reserved for metals till now. That’s why the temperature dependence has to be considered for all ultrasonic testing on polymer components.

The correlation between the mechanical and acoustic properties makes possible the determination of mechanical characteristics of polymers by ultrasonic testing. The assumption is the exact knowledge of the elastic behaviour and the structure of the matrix material.

The sound field in polymers is influenced by internal friction in the matrix material and scattering effects on reinforcing fibres and other additives. This makes the ultrasonic measurements more difficult. This problem can be solved not only with a better evaluating algorithm but also with adapted hardware and transducer technique.

The modification of the testing equipment with the installation of a appropriate delay line gives a better measuring of acoustic characteristic values because of its filtering effects. The length of the delay lines depends on the oscillator diameter of the transducer, the measuring frequency and delay line material.

The modification of evaluating algorithms can enhance the defect sensitivity. The Freq–Scan method has shown the ability for measuring distances in the tested material.

The improvement of evaluating algorithms is very limited if not alternative pulse forms of signal generators are developed. Nevertheless, other appropriate algorithms for signal analysis are existing in different measuring instruments but in the ultrasonic equipment not yet. This requires the development of new transducers for special problems of polymer

testing too. In addition, the adaptation of the transducer of bent surfaces of the testing materials generates an additional improvement.

References

- [1] Koschkin, N. I.; Schirkewitsch, M. G.: Elementare Physik, Akademie Verlag Berlin (1987)
- [2] CAMPUS – Computer Aided Material Preselection by Uniform Standards (2012)
- [3] <http://www.lightweightdesign.de> (found August 13, 2012)
- [4] <http://plasticker.de/> (found August 13, 2012)
- [5] Sirch, C.; Bierögel, C.; Grellmann, W.: Ultraschallprüfung von Kunststoffbauteilen. In: Innovationsforum „Neue Möglichkeiten beim Messen und Prüfen mit Ultraschall am 6. und 7. Dezember 2007, Halle/Saale, Tagungsband S. 35-39
- [6] Matthies, K.: Dickenmessung mit Ultraschall, DVS Verlag (1998)
- [7] Spies, M.; Rieder H.: Enhancement of the POD of Flaws in the Bulk of Highly Attenuating Structural Materials by Using SAFT Processed Ultrasonic Inspection Data. Fraunhofer ITWM, Kaiserslautern (2010)
- [8] Mielentz, F.: Einsatzpotenzial von laufzeitgesteuerten Ultraschall-Gruppenstrahlern an Betonbauteilen. Fakultät IV - Elektrotechnik und Informatik der Technischen Universität Berlin, Dissertation 2006
- [9] Deutsch, V.; Platte, M.; Voigt, M.: Ultraschallprüfung. Grundlagen und industrielle Anwendungen. Springer Verlag (1997)

Modellierungen zur Entwicklung neuer Kunststoffimplantate für Mittelgesichtsfrakturen

C. Hessler¹, L. Grünhage², A. Heilmann², W.-D. Knoll¹
¹Hochschule Merseburg, ²Hochschule Anhalt, Köthen

1 Einleitung

Die Anzahl komplexer Frakturen im Bereich des Mittelgesichtes stieg in den letzten Jahren stark an [1]. Nicht allein die Zunahme der Verkehrsdichte sondern auch soziale und andere strukturelle Veränderungen im Lebensstandard bewirken eine Steigerung der Fallzahlen. Deshalb ist wie Wiederherstellung des Mittelgesichtes unablässig. Gerade heute ist eine Stigmatisierung unbedingt zu vermeiden. Für die Rekonstruktion des Mittelgesichtes werden derzeit häufig Osteosynthesysteme aus Titan verwendet. Eine Reposition und stabile Fixierung ist bei Trümmerbrüchen, wie sie bei dünnwandigen Knochen vorkommen können, nicht möglich.

In diesem durch das BMBF geförderte Projekt sollen neue Implantate aus Kunststoff entwickelt werden, die über eine ausgeprägte Osseointegration¹ verfügen. Es ist ein schichtweiser Aufbau, bestehend aus einem lasttragendem Kern und einer offenporigen, schaumartigen Beschichtung, geplant. Eine weitere Herausforderung an die Modellierung ist die Befestigung der Systeme. Gerade Mittelgesichtsknochen haben eine geringe Dicke, was eine beliebige Platzierung von Schrauben erschwert.

2 Material und Methode

Als Grundlage für die Entwicklung dieser Implantate ist ein anatomisch korrektes Modell zu generieren. Hierzu werden anonymisierte Computertomographie-Datensätze herangezogen. Diese werden mit Amira, einer Grafiksoftware für die Visualisierung und Analyse von 3D-Daten, aufbereitet. Sie lagen in dem für die Medizin typischen DICOM-Format vor (s. Abb. 1). Das schichtweise Segmentieren der knöchernen Strukturen erfolgte über die Wahl eines Schwellwertes. Dieser Wert orientiert sich an den Hounsfield-Einheiten².

¹ strukturelle Verbindung zwischen Knochen und einer synthetischen Oberfläche

² orts aufgelöste Funktion zur Abschwächung der Röntgenstrahlung im Gewebe; Darstellung in einem Graustufenbild



Abb. 1: typische Schicht einer Schädel-CT-Aufnahme

Großflächige Defekte (s. Abb. 2) werden eingebracht und mit den Osteosynthese-systemen (s. Abb. 3) versorgt. Es werden statisch-mechanische Berechnungen der neuen Kunststoffimplantate durchgeführt.

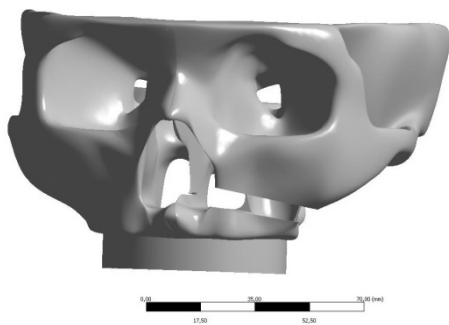


Abb. 2: linksseitiger großflächiger Defekt

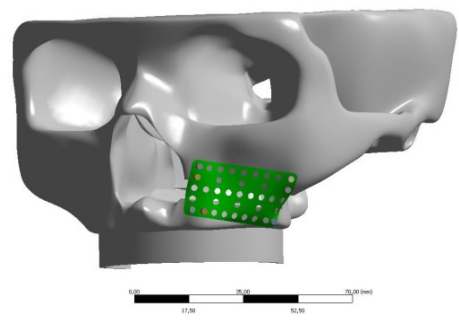


Abb. 3: Defekt mit Implantat

Die Auswahl von Kunststoffen beschränkte sich auf PEEK und Formen von PE. Bisher konnte der schichtweise Aufbau der Kunststoffimplantate



wie folgt realisiert werden:

Abb. 4: schichtweiser Aufbau der neuen Kunststoffimplantate

Der lasttragende Kern besitzt eine Stärke von 0,5 mm. Die jeweiligen Decklagen aus HDPE verfügen über eine Höhe von 0,1 mm. Als Befestigungen wurden Bolzen aus Titan mit einem Durchmesser von 2 mm gewählt.

In der numerischen Analyse wurden folgende Materialparameter verwendet:

Tabelle 1: Materialparameter für die numerische Simulation

	E-Modul [MPa]	Querkontraktionszahl ν
PEEK	3767	0,42
Knochen [2]	8700	0,33
HDPE	1000	0,4
UHMWPE [3]	650	0,46
Titan ASTMGrade2 [4]	105000	0,34

3 Ergebnisse und Ausblick

Das erstellte Modell des Mittelgesichtes enthält alle notwendigen knöchernen Strukturen. Damit lassen sich nun die Belastungen primär auf das neue Kunststoffimplantat in der Computersimulation erfassen.

Die maximale Vergleichsspannung (v. Mises) des Kunststoffimplantats aus Arten des PE beträgt 17,6 MPa (s. Abb. 6). Sie tritt am Übergang HDPE und UHMWPE der Platte auf.

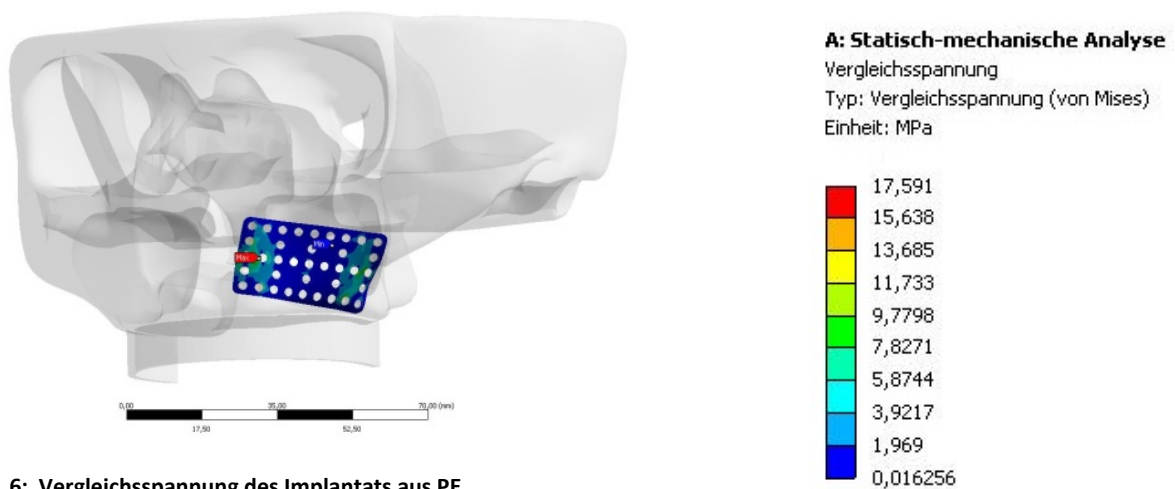


Abb. 6: Vergleichsspannung des Implantats aus PE

Aufgrund des höheren E-Moduls des PEEK als lasttragender Kern steigt die Vergleichsspannung (v. Mises) auf 46,8 MPa an (s. Abb. 7).

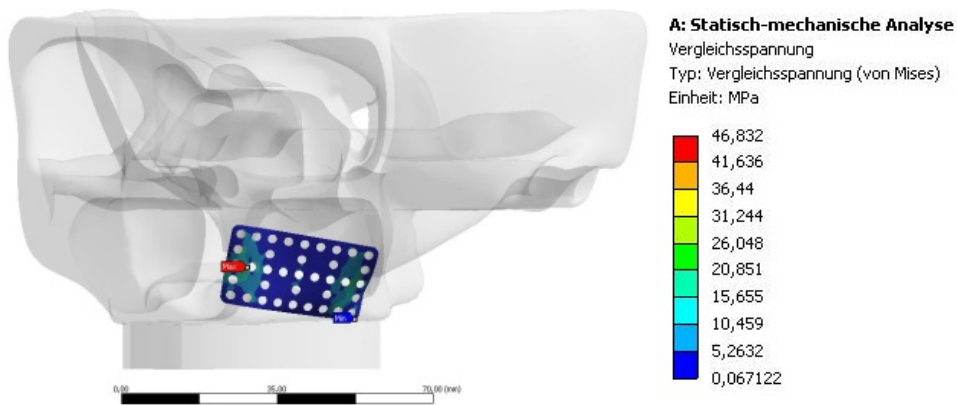


Abb. 7: Vergleichsspannung des Implantats mit PEEK als Kernmaterial

Es würden entsprechend ihrer mechanischen Kennwerte die ausgewählten Materialien den statischen Belastungen standhalten.

Zum besseren Vergleich der Ergebnisse ließ sich die Vergleichsspannung (v. Mises) des Implantates aus Titan heranziehen.

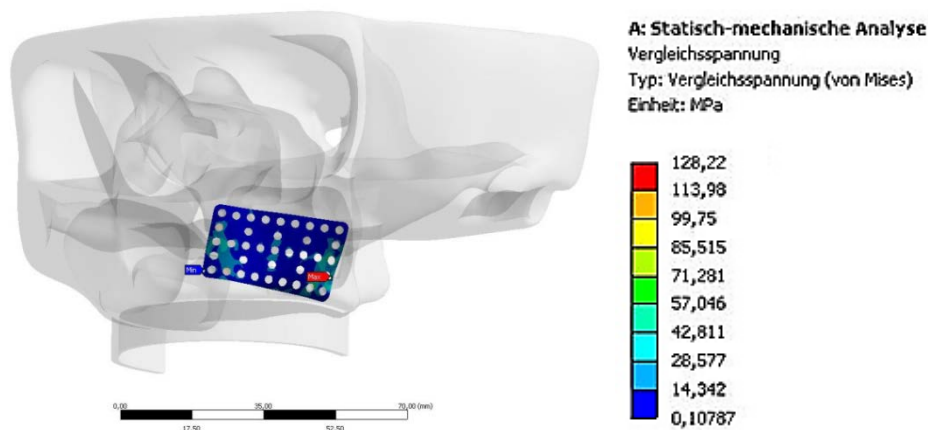


Abb. 8: Vergleichsspannung des Implantats aus Titan

Das Maximum der Vergleichsspannung (v. Mises) hat einen Wert von 128,22 MPa. Infolge der größeren Steifigkeit von Titan gegenüber der der gewählten Kunststoffe wurde dieses Ergebnis erwartet.

4 Literatur

- [1] Krampitz, D.: Epidemiologie von Frakturen des Mittelgesichtes und der frontobasalen Region: Eine retrospektive Studie von 1996 bis 2000, Hohe Medizinische Fakultät der Ruhr-Universität Bochum
- [2] Arendts, F.J. , Sigolotto, C.: Standardabmessung, Elastizitätskennwerte und Festigkeitsverhalten des Human-Unterkiefers, ein Beitrag zur Darstellung der Biomechanik des Unterkiefers – Teil 1, Biomedizinische Technik, 34, 248-255, 1989
- [3] Kurtz, S. M.: UHMWPE: Biomaterials Handbook, 2009

The influence of a wood flour on the cross-linking and properties of the acrylonitrile-butadiene rubber

**A. Smejda-Krzewicka, W. M. Rzymiski, P. Dmowska;
Lodz University of Technology, Institute of Polymer & Dye Technology,
Lodz (Poland)**

1 Introduction

Polymer modification is related to the improvement of its mechanical properties, particularly tensile strength. In the case of elastomers, the improvement of mechanical properties is achieved by its filling with carbon black or silica, and in the case of thermoplastics – various synthetic fibers, such as carbon or glass fibers, are mainly used. Undoubtedly, these methods are effective, but unfortunately very costly and affect the competitiveness of produced materials.

Finding an effective, inexpensive, natural filler that improves the performance of polymeric materials and reduces their costs, is still an important problem. Due to the growing importance of environment in recent years, increased interest in natural fillers is observed. This allows to produce the cheaper and environmental friendly polymer materials. Recently the interest in organic substances (e.g. wood flour, shale nuts, flax or hemp fibres, cereal grain, plant stems, cotton or cellulose) as fillers of polymeric materials has increased considerably [1-8]. Unfortunately, much of the published works relate to the use of natural substances as fillers in polyolefins only.

The aim of our study was to investigate the effect of the wood flour (WF) on the cross-linking and properties of polar acrylonitrile-butadiene rubber (NBR, bound acrylonitrile content: 33 wt. %) cured with conventional system.

2 Materials and methods

2.1 Materials

The polar acrylonitrile-butadiene rubber (NBR, bound acrylonitrile content: 33 wt. %) was chosen for this study.

The wood flour (WF) derived from deciduous trees (DF, brand LIGNOCEL HB120 TR, diameter of particles 40-120 μm) and derived from coniferous trees (CF, brand LIGNOCEL S150 TR, diameter of particles 70-150 μm) were used as the fillers of NBR in the amount up to 25 phr. Both type of WF are made by J. Rettenmaier & Sohne GmbH&Co.

Such filled NBR was cross-linked with conventional system, e.g. with sulphur (S) in the presence of N-cyclohexyl-2-benzothiazole-sulfenamide (CBS) as an accelerator at $T = 433 \text{ K}$ for 15 minutes.

2. 2 Testing methods

In the first NBR mixtures were prepared in 8 minutes on two-roll mill at the temperature 300-310 K.

The curing ability of NBR mixtures was determined on the basis of vulcametric measurements according to the PN-ISO 3417:1994 standard.

Test samples were prepared using a hydraulic press at the temperature of 433 K.

The equilibrium swelling was determined in toluene or 2-butanone. Four samples (40-60 mg) were cut from vulcanizates, they were placed in the solvent for 72 hours in a thermostatic chamber at 293 K. The swollen samples, before weighing, were washed with ether and their surfaces were dried on filter paper.

The tensile strength (TS_b) and elongation at break (E_b) were determined using the tensile tester Zwick 1435 according to the PN-ISO 37:2007 standard.

3 Results and discussion

We have chosen acrylonitrile-butadiene rubber to study, because we assumed that the interaction between hydroxyl groups present on the surfaces of the wood flour particles and nitrile groups present in polar NBR is possible. We have expected that the presence of such interactions can lead to improved properties of the products obtained from NBR.

Our studies showed that the incorporation of wood flour (in the amount from 5 to 25 phr) to NBR affects the curing kinetics, Table 1. The increasing of the WF amount reduces the scorch time (τ_{02}). The use of wood flour derived from deciduous trees (DF) reduces τ_{02} with the increase in the amount of DF more than when wood flour derived from coniferous trees (CF) was incorporated. The presence of CF in an amount of 25 phr results in a reduction about 10 % of scorch time found for unfilled NBR, while the presence of DF in an amount of 25 phr results in a reduction to about 30 % of this τ_{02} value.

Additionally we have observed that minimum vulcametric torque (L_{min}) of NBR filled with WF in the amount of 25 phr is increased by half compared to unfilled NBR. As expected, the increase in the degree of NBR filling leads to the increase of vulcametric torque after heating for 20 (ΔL_{20}) and 40 (ΔL_{40}) minutes. We have found that in the case of CF these values increase about 40 % and in the case of DF these values increase about 65 %, in relation to unfilled NBR. The conclusions from vulcametric measurements were also confirmed by the determination of equilibrium swelling in toluene or 2-butanone, which shows that the degree of rubber cross-linking in studied blends increases with increasing amount of the filler. This fact was confirmed by the decreasing value of the equilibrium swelling of NBR-phase (Q_w) following with increasing degree of rubber filling, Table 1.

Table 1: Effect of wood flour (CR or DF) content on curing kinetics at 433 K and swelling degree of cured NBR unfilled and filled with WF

Component	Component amount (phr)					
NBR	100	100	100	100	100	100
Paraffin	1	1	1	1	1	1
ZnO	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	1	1	1	1	1	1
S	1	1	1	1	1	1
CBS	2	2	2	2	2	2
WF	0	5	10	15	20	25
Vulcametric parameters of NBR filled with CF						
τ_{02} (s)	339	353	324	304	316	304
L_{min} (dNm)	10,7	10,7	12,6	13,9	14,7	16,8
ΔL_{20} (dNm)	72,3	58,0	77,4	82,1	82,0	102,2
ΔL_{40} (dNm)	78,3	74,3	82,6	89,8	86,0	111,0
Q_w^T (g/g)	1,74	1,36	1,27	1,11	1,08	1,04
Q_w^B (g/g)	2,75	2,39	2,05	1,88	1,87	1,65
Vulcametric parameters of NBR filled with DF						
τ_{02} (s)	339	326	232	264	247	222
L_{min} (dNm)	10,7	10,8	11,7	13,5	15,6	16,7
ΔL_{20} (dNm)	72,3	75,2	88,3	100,9	114,4	116,1
ΔL_{40} (dNm)	78,6	82,3	93,3	110,5	124,3	128,0
Q_w^T (g/g)	1,74	1,68	1,57	1,58	1,38	1,29
Q_w^B (g/g)	2,75	2,50	2,33	2,71	1,97	1,80

WF – wood flour, CF – wood flour derived from coniferous trees, DF – wood flour derived from deciduous trees, τ_{02} – scorch time, L_{min} – minimum vulcametric torque, ΔL_{20} and ΔL_{40} – increase of vulcametric torque after heating for 20 or 40 min, Q_w^T , Q_w^B – equilibrium swelling in toluene or 2-butanone

We have found that mechanical properties of WF-filled and cured NBR were changed to small extend only, Figure 1. The tensile strength of cured, unfilled NBR reached $TS_b = 3.88$ MPa, while for the cured NBR, filled with 20 phr of DF or CF are 3,48 or 3,74 MPa respectively. The influence of the WF-type used on the properties of obtained vulcanizates was negligible, probably due to similar interaction of polar $-CN$ groups of NBR with polar $-CH_2OH$ groups on the surface of both wood flours used.

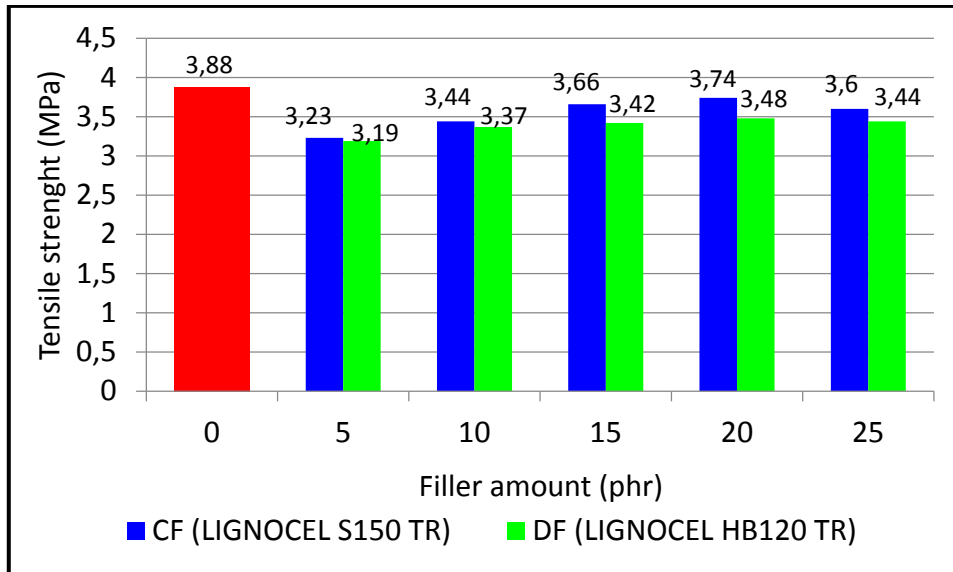


Figure 1: Effect of the filler amount and type on the tensile strength of cured NBR; CF – wood flour derived from coniferous trees, DF – wood flour derived from deciduous trees

However, the use of wood flour, regardless of its type, causes a decrease in the elongation at break (E_b). The elongation at break of cured, unfilled NBR reached $E_b = 383\%$, while for the cured NBR, filled with 25 phr of DF are 293%, and for the cured NBR, filled with 25 phr of CF are 314%, Figure 2. Both types of WF have a very similar effect on the values of elongation at break.

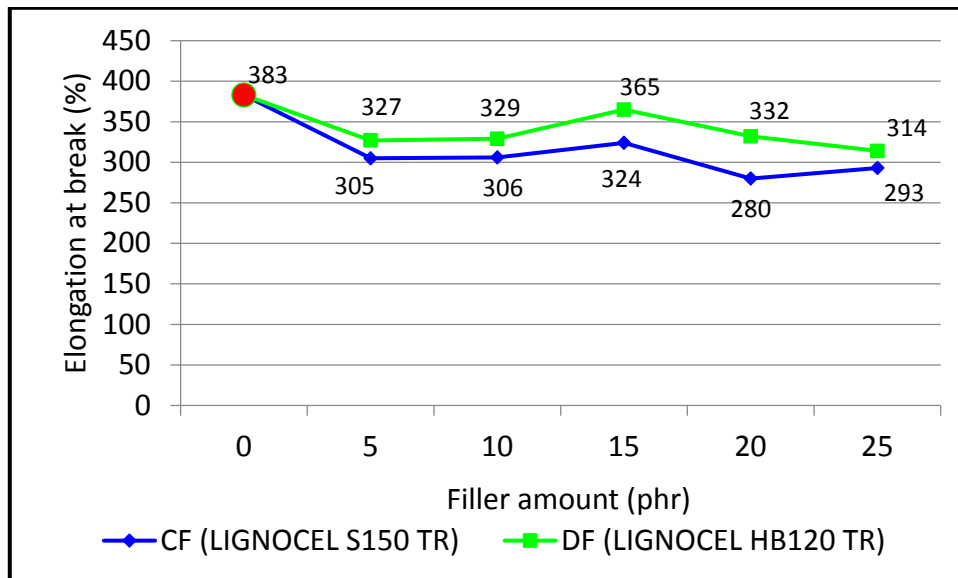


Figure 2: Effect of the filler amount and type on the elongation at break of cured NBR; CF – wood flour derived from coniferous trees, DF – wood flour derived from deciduous trees

Additionally, an attempt to fill NBR with the greatest possible amount of wood flour was carried out. For this purpose, a mixture of NBR containing 80 phr of wood flour derived from coniferous trees (CF) was made and tested. It was found a visible deterioration of the mechanical properties of obtained vulcanizates, Figure 3.

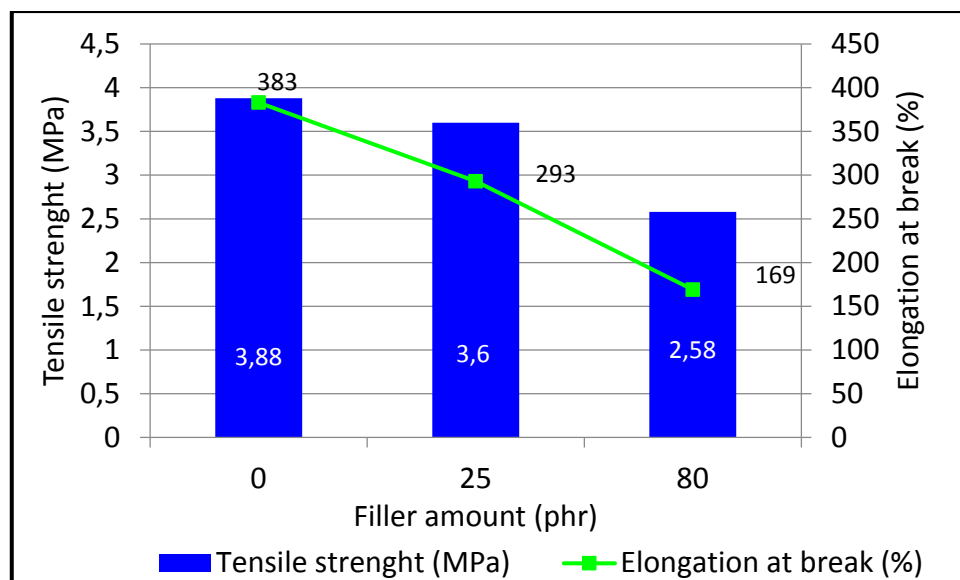


Figure 3: Comparison of mechanical properties of cured NBR, filled with different amounts of wood flour derived from coniferous trees

The use of CF at 80 phr causes a decrease in the tensile strength from $TS_b = 3,60$ MPa (CF at 25 phr) to 2,58 MPa. Similar dependence is observed for the elongation at break, in this case it has found that E_b was reduced by over 50 % with respect to unfilled NBR.

4 Conclusion

It was found that the wood flour derived from both coniferous and deciduous trees can be used as the filler of the acrylonitrile-butadiene rubber, which leads to produce of materials characterising by satisfactory properties. The filling of NBR with wood flour leads to the increase in the crosslink density, which is confirmed by the measured increase of vulcamic torque and decrease of equilibrium swelling. The incorporation of the WF into NBR leads to the reduction of scorch time, stronger in the case of DF. The mechanical properties of WF-filled and cured NBR were changed to small extend only. Thus wood flour can be used as a filler in NBR compounds.

Literature

- [1] Maiti, S. N., Chawla, C. P.: Effect of wood flour on the mechanical properties of polypropylene. *J. Polym. Mater.* (1987) 4, 155-162
- [2] Bledzki, A. K., Gassan, J.: Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog. Polymer. Sci.* (1999) 24, 221-274

- [3] Plackett, D., Logstrup, A. T., Batsberg, P. W., Nielsen, L.: Biodegradable composites based on L-poly lactide and jute fibres. *Compos Sci. Technol.* (2003) 63(9), 1287-1296
- [4] Abdelmouleh, A., Boufi, S., Belgacem, M. N., Duarte, A. P., Ben Salah, A., Gandini, A.: Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties. *Int. J. Adhes. Adhes.* (2004) 24, 43-54
- [5] Kuciel, S., Liber, A.: Ocena skuteczności wzmacniania polietylenów mączką drzewną. *Polimery* (2005) 50, 436-440
- [6] Zajchowski, S., Ryszkowska, J.: Kompozyty polimerowo-drzewne – charakterystyka ogólna oraz ich otrzymywanie z materiałów odpadowych. *Polimery* (2009) 54, 674-682
- [7] Pach, J., Kaczmar, J. W.: Wpływ chemicznej modyfikacji włókien konopnych na wybrane właściwości mechaniczne kompozytów na osnowie polipropylenowej, *Polimery* (2011) 56, 385-389
- [8] Sobczak, L., Brüggemann, O., Putz, R. F.: Polyolefin composites with natural fibres and wood-modification of the fiber/filler-matrix interaction. *J. Appl. Polymer Sci.* (2013) 1-17

The influence of a wood flour on the cross-linking and properties of the acrylonitrile-butadiene rubber

A. Smejda-Krzewicka, W. M. Rzymiski, P. Dmowska;
Lodz University of Technology, Institute of Polymer & Dye Technology,
Lodz (Poland)

1 Introduction

Polymer modification is related to the improvement of its mechanical properties, particularly tensile strength. In the case of elastomers, the improvement of mechanical properties is achieved by its filling with carbon black or silica, and in the case of thermoplastics – various synthetic fibers, such as carbon or glass fibers, are mainly used. Undoubtedly, these methods are effective, but unfortunately very costly and affect the competitiveness of produced materials.

Finding an effective, inexpensive, natural filler that improves the performance of polymeric materials and reduces their costs, is still an important problem. Due to the growing importance of environment in recent years, increased interest in natural fillers is observed. This allows to produce the cheaper and environmental friendly polymer materials. Recently the interest in organic substances (e.g. wood flour, shale nuts, flax or hemp fibres, cereal grain, plant stems, cotton or cellulose) as fillers of polymeric materials has increased considerably [1-8]. Unfortunately, much of the published works relate to the use of natural substances as fillers in polyolefins only.

The aim of our study was to investigate the effect of the wood flour (WF) on the cross-linking and properties of polar acrylonitrile-butadiene rubber (NBR, bound acrylonitrile content: 33 wt. %) cured with conventional system.

2 Materials and methods

2.1 Materials

The polar acrylonitrile-butadiene rubber (NBR, bound acrylonitrile content: 33 wt. %) was chosen for this study.

The wood flour (WF) derived from deciduous trees (DF, brand LIGNOCEL HB120 TR, diameter of particles 40-120 μm) and derived from coniferous trees (CF, brand LIGNOCEL S150 TR, diameter of particles 70-150 μm) were used as the fillers of NBR in the amount up to 25 phr. Both type of WF are made by J. Rettenmaier & Sohne GmbH&Co.

Such filled NBR was cross-linked with conventional system, e.g. with sulphur (S) in the presence of N-cyclohexyl-2-benzothiazole-sulfenamide (CBS) as an accelerator at $T = 433 \text{ K}$ for 15 minutes.

2.2 Testing methods

In the first NBR mixtures were prepared in 8 minutes on two-roll mill at the temperature 300-310 K.

The curing ability of NBR mixtures was determined on the basis of vulcametric measurements according to the PN-ISO 3417:1994 standard.

Test samples were prepared using a hydraulic press at the temperature of 433 K.

The equilibrium swelling was determined in toluene or 2-butanone. Four samples (40-60 mg) were cut from vulcanizates, they were placed in the solvent for 72 hours in a thermostatic chamber at 293 K. The swollen samples, before weighing, were washed with ether and their surfaces were dried on filter paper.

The tensile strength (TS_b) and elongation at break (E_b) were determined using the tensile tester Zwick 1435 according to the PN-ISO 37:2007 standard.

3 Results and discussion

We have chosen acrylonitrile-butadiene rubber to study, because we assumed that the interaction between hydroxyl groups present on the surfaces of the wood flour particles and nitrile groups present in polar NBR is possible. We have expected that the presence of such interactions can lead to improved properties of the products obtained from NBR.

Our studies showed that the incorporation of wood flour (in the amount from 5 to 25 phr) to NBR affects the curing kinetics, Table 1. The increasing of the WF amount reduces the scorch time (τ_{02}). The use of wood flour derived from deciduous trees (DF) reduces τ_{02} with the increase in the amount of DF more than when wood flour derived from coniferous trees (CF) was incorporated. The presence of CF in an amount of 25 phr results in a reduction about 10 % of scorch time found for unfilled NBR, while the presence of DF in an amount of 25 phr results in a reduction to about 30 % of this τ_{02} value.

Additionally we have observed that minimum vulcametric torque (L_{min}) of NBR filled with WF in the amount of 25 phr is increased by half compared to unfilled NBR. As expected, the increase in the degree of NBR filling leads to the increase of vulcametric torque after heating for 20 (ΔL_{20}) and 40 (ΔL_{40}) minutes. We have found that in the case of CF these values increase about 40 % and in the case of DF these values increase about 65 %, in relation to unfilled NBR. The conclusions from vulcametric measurements were also confirmed by the determination of equilibrium swelling in toluene or 2-butanone, which shows that the degree of rubber cross-linking in studied blends increases with increasing amount of the filler. This fact was confirmed by the decreasing value of the equilibrium swelling of NBR-phase (Q_w) following with increasing degree of rubber filling, Table 1.

Table 1: Effect of wood flour (CR or DF) content on curing kinetics at 433 K and swelling degree of cured NBR unfilled and filled with WF

Component	Component amount (phr)					
NBR	100	100	100	100	100	100
Paraffin	1	1	1	1	1	1
ZnO	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	1	1	1	1	1	1
S	1	1	1	1	1	1
CBS	2	2	2	2	2	2
WF	0	5	10	15	20	25
Vulcametric parameters of NBR filled with CF						
τ_{02} (s)	339	353	324	304	316	304
L_{min} (dNm)	10,7	10,7	12,6	13,9	14,7	16,8
ΔL_{20} (dNm)	72,3	58,0	77,4	82,1	82,0	102,2
ΔL_{40} (dNm)	78,3	74,3	82,6	89,8	86,0	111,0
Q_w^T (g/g)	1,74	1,36	1,27	1,11	1,08	1,04
Q_w^B (g/g)	2,75	2,39	2,05	1,88	1,87	1,65
Vulcametric parameters of NBR filled with DF						
τ_{02} (s)	339	326	232	264	247	222
L_{min} (dNm)	10,7	10,8	11,7	13,5	15,6	16,7
ΔL_{20} (dNm)	72,3	75,2	88,3	100,9	114,4	116,1
ΔL_{40} (dNm)	78,6	82,3	93,3	110,5	124,3	128,0
Q_w^T (g/g)	1,74	1,68	1,57	1,58	1,38	1,29
Q_w^B (g/g)	2,75	2,50	2,33	2,71	1,97	1,80

WF – wood flour, CF – wood flour derived from coniferous trees, DF – wood flour derived from deciduous trees, τ_{02} – scorch time, L_{min} – minimum vulcametric torque, ΔL_{20} and ΔL_{40} – increase of vulcametric torque after heating for 20 or 40 min, Q_w^T , Q_w^B – equilibrium swelling in toluene or 2-butanone

We have found that mechanical properties of WF-filled and cured NBR were changed to small extend only, Figure 1. The tensile strength of cured, unfilled NBR reached $TS_b = 3.88$ MPa, while for the cured NBR, filled with 20 phr of DF or CF are 3,48 or 3,74 MPa respectively. The influence of the WF-type used on the properties of obtained vulcanizates was negligible, probably due to similar interaction of polar $-CN$ groups of NBR with polar $-CH_2OH$ groups on the surface of both wood flours used.

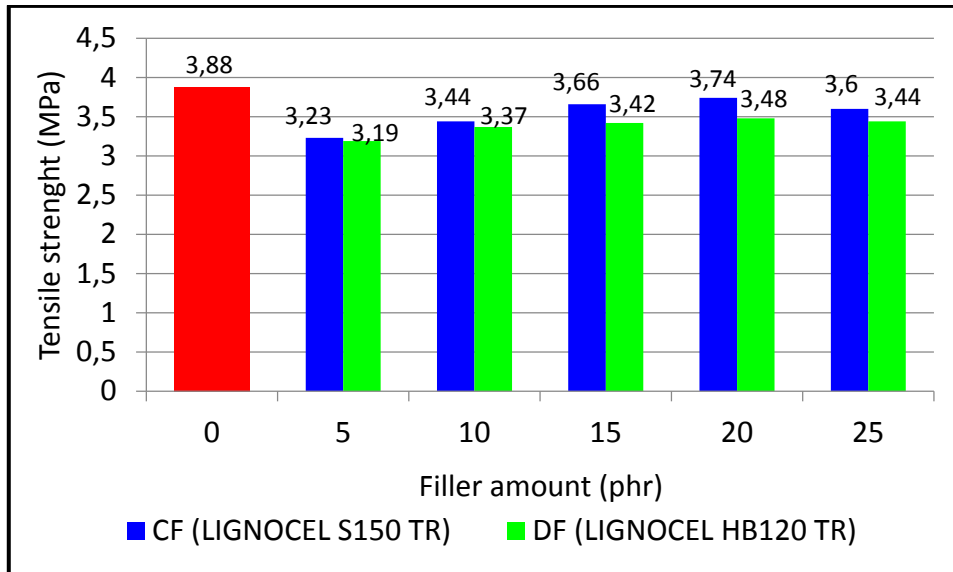


Figure 1: Effect of the filler amount and type on the tensile strength of cured NBR; CF – wood flour derived from coniferous trees, DF – wood flour derived from deciduous trees

However, the use of wood flour, regardless of its type, causes a decrease in the elongation at break (E_b). The elongation at break of cured, unfilled NBR reached $E_b = 383\%$, while for the cured NBR, filled with 25 phr of DF are 293%, and for the cured NBR, filled with 25 phr of CF are 314%, Figure 2. Both types of WF have a very similar effect on the values of elongation at break.

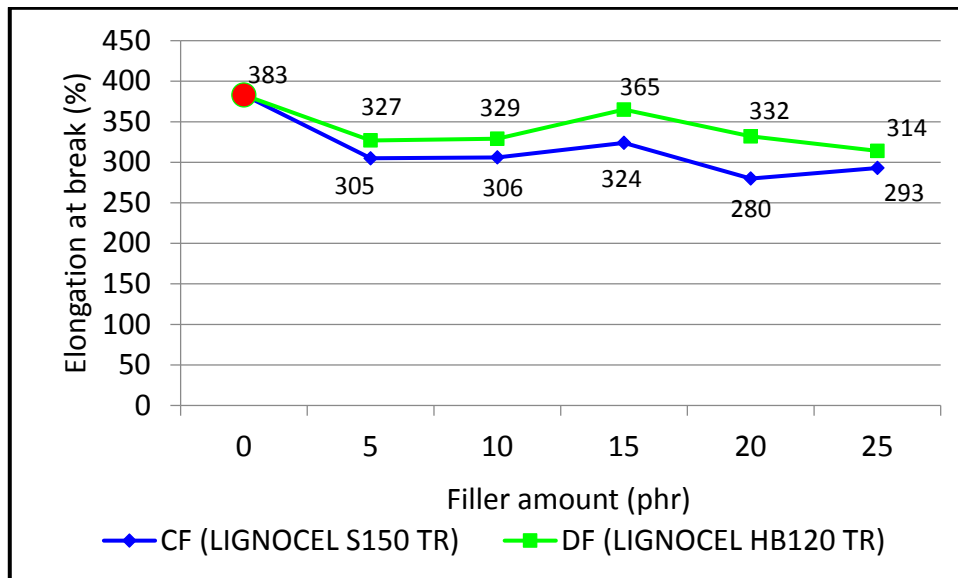


Figure 2: Effect of the filler amount and type on the elongation at break of cured NBR; CF – wood flour derived from coniferous trees, DF – wood flour derived from deciduous trees

Additionally, an attempt to fill NBR with the greatest possible amount of wood flour was carried out. For this purpose, a mixture of NBR containing 80 phr of wood flour derived from coniferous trees (CF) was made and tested. It was found a visible deterioration of the mechanical properties of obtained vulcanizates, Figure 3.

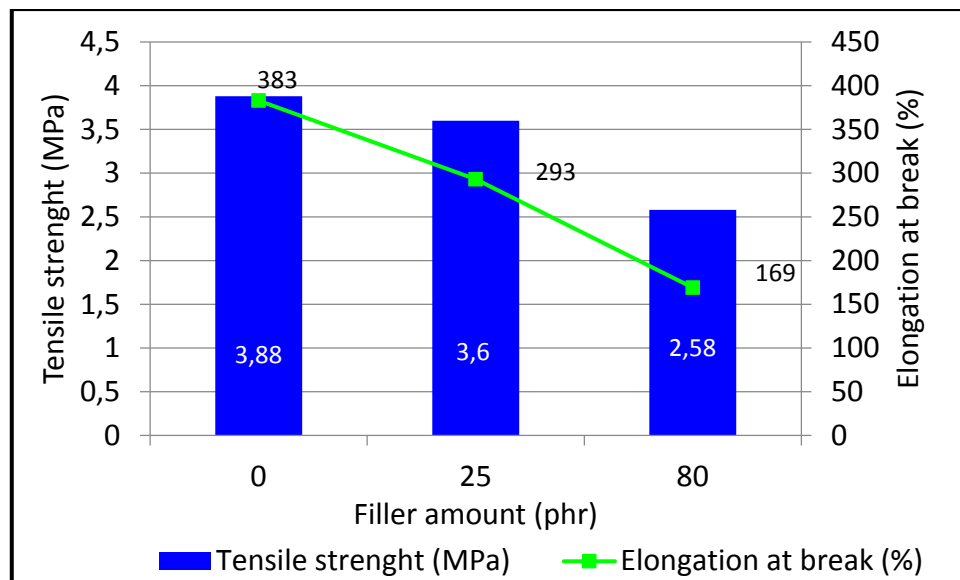


Figure 3: Comparison of mechanical properties of cured NBR, filled with different amounts of wood flour derived from coniferous trees

The use of CF at 80 phr causes a decrease in the tensile strength from $TS_b = 3,60$ MPa (CF at 25 phr) to 2,58 MPa. Similar dependence is observed for the elongation at break, in this case it has found that E_b was reduced by over 50 % with respect to unfilled NBR.

4 Conclusion

It was found that the wood flour derived from both coniferous and deciduous trees can be used as the filler of the acrylonitrile-butadiene rubber, which leads to produce of materials characterising by satisfactory properties. The filling of NBR with wood flour leads to the increase in the crosslink density, which is confirmed by the measured increase of vulcamic torque and decrease of equilibrium swelling. The incorporation of the WF into NBR leads to the reduction of scorch time, stronger in the case of DF. The mechanical properties of WF-filled and cured NBR were changed to small extend only. Thus wood flour can be used as a filler in NBR compounds.

Literature

- [1] Maiti, S. N., Chawla, C. P.: Effect of wood flour on the mechanical properties of polypropylene. *J. Polym. Mater.* (1987) 4, 155-162
- [2] Bledzki, A. K., Gassan, J.: Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog. Polymer. Sci.* (1999) 24, 221-274

- [3] Plackett, D., Logstrup, A. T., Batsberg, P. W., Nielsen, L.: Biodegradable composites based on L-poly lactide and jute fibres. *Compos Sci. Technol.* (2003) 63(9), 1287-1296
- [4] Abdelmouleh, A., Boufi, S., Belgacem, M. N., Duarte, A. P., Ben Salah, A., Gandini, A.: Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties. *Int. J. Adhes. Adhes.* (2004) 24, 43-54
- [5] Kuciel, S., Liber, A.: Ocena skuteczności wzmacniania polietylenów mączką drzewną. *Polimery* (2005) 50, 436-440
- [6] Zajchowski, S., Ryszkowska, J.: Kompozyty polimerowo-drzewne – charakterystyka ogólna oraz ich otrzymywanie z materiałów odpadowych. *Polimery* (2009) 54, 674-682
- [7] Pach, J., Kaczmar, J. W.: Wpływ chemicznej modyfikacji włókien konopnych na wybrane właściwości mechaniczne kompozytów na osnowie polipropylenowej, *Polimery* (2011) 56, 385-389
- [8] Sobczak, L., Brüggemann, O., Putz, R. F.: Polyolefin composites with natural fibres and wood-modification of the fiber/filler-matrix interaction. *J. Appl. Polymer Sci.* (2013) 1-17

Influence of iron (III) oxide on curing and properties of blends composed of chloroprene and styrene-butadiene rubber containing silica filler

P. Dmowska, W. M. Rzymiski, P. Pijewski, A. Smejda-Krzewicka;
Lodz University of Technology, Institute of Polymer & Dye Technology,
Lodz (Poland)

1 Introduction

Based on our earlier studies [1-4] it has been found that it is possible to cure styrene-butadiene rubber (SBR) with Fe_2O_3 in Friedel-Crafts alkylation of SBR phenyl rings by elastomeric polihalide (CR), catalyzed with Lewis acid formed *in situ* from its precursors (Fe_2O_3 and CR). In our researches of blends CR/SBR/ZnO described in the paper submitted to this PolyMerTec¹⁴ Conference entitled "Interelastomer reactions in chloroprene and styrene-butadiene rubber blends initiated by ZnO" it was found that the blend containing 75 phr of CR and 25 phr of SBR cured with ZnO is characterized by the best mechanical properties. In this work we present results of CR/SBR blends in which ZnO was replaced by Fe_2O_3 .

2 Materials and methods

The elastomers chosen for this study were styrene-butadiene rubber (SBR, brand KER 1502 from Synthos Group) and chloroprene rubber (CR, brand Baypren 216 from Lanxess). Blends contained also iron (III) oxide (from Sigma-Aldrich Chemical Co.) as precursors of Lewis acid, stearic acid (from POCh S.A.) and precipitated silica (Ultrasil[®] 7000 GR from Evonik Industries AG, Germany, surface area 175 m²/g). Blends was prepared in conventional way, using standard laboratory roll-mill.

The crosslinking kinetics was determined on the basis of vulcanometric measurements. Crosslinking degree was determined based on equilibrium swelling in toluene, 2-butanone (MEK) and hexane (Q_V^{TOL} , Q_V^{MEK} , Q_V^{HEX}). The degree of SBR-CR bounding ($\text{BD}_{\text{SBR-CR}}$) was estimated on the basis of extraction in boiling n-hexane and determination of bound Cl content (B_{Cl}) in cured and extracted samples. Tensile strength (TS_b) and elongation at break (E_b) were measured using Zwick tester according to the PN-ISO 37:1998 standard. Blends morphology was investigated by atomic force microscopy method (AFM).

3 Results and discussion

Based on vulcanometric measurement it was found that heating of CR/SBR/ Fe_2O_3 blends at $T = 433 \text{ K}$ leads to an increase in the vulcanometric torque greater than in blends containing ZnO as precursor of Lewis acid (Fig. 1).

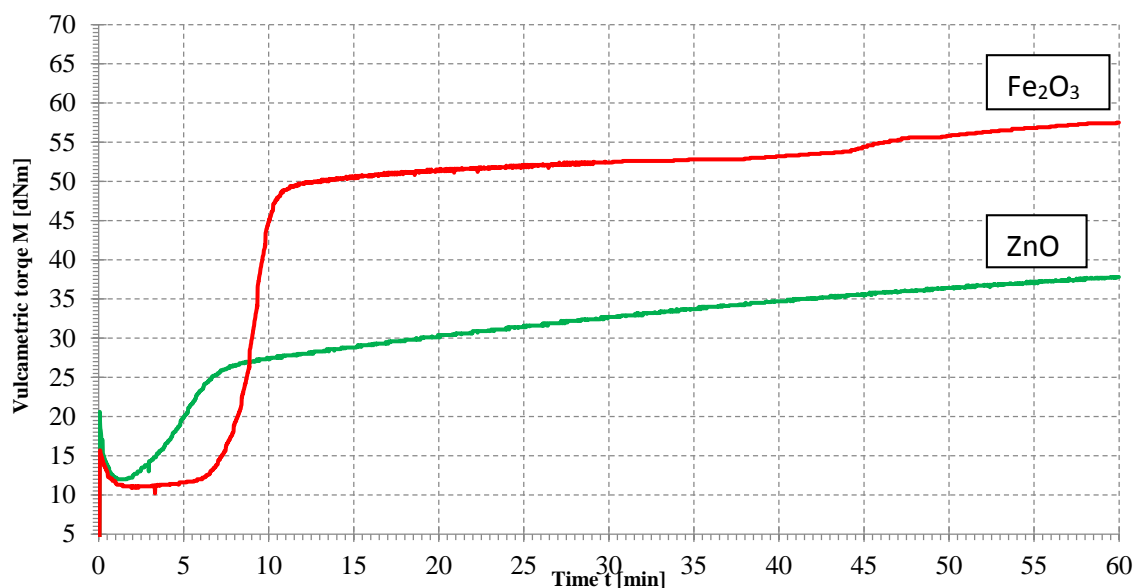


Figure 1: Influence of precursor of Lewis acid (ZnO or Fe_2O_3) on the crosslinking kinetics at $T = 433 \text{ K}$, of blends CR/SBR = 75/25 phr containing 3.75 phr of ZnO or 3,75 phr of Fe_2O_3

Heating of these blends with Fe_2O_3 leads to an increase of the torque moment and occurs without reversion. On the basis of kinetic studied was found that increase the vulcametric torque depends on the amount of blends components. Crosslinking kinetics were determined for CR/SBR/ Fe_2O_3 blends containing precipitated silica as a filler up to 50 phr. Addition of silica leads to decrease in torque moment (Fig. 2).

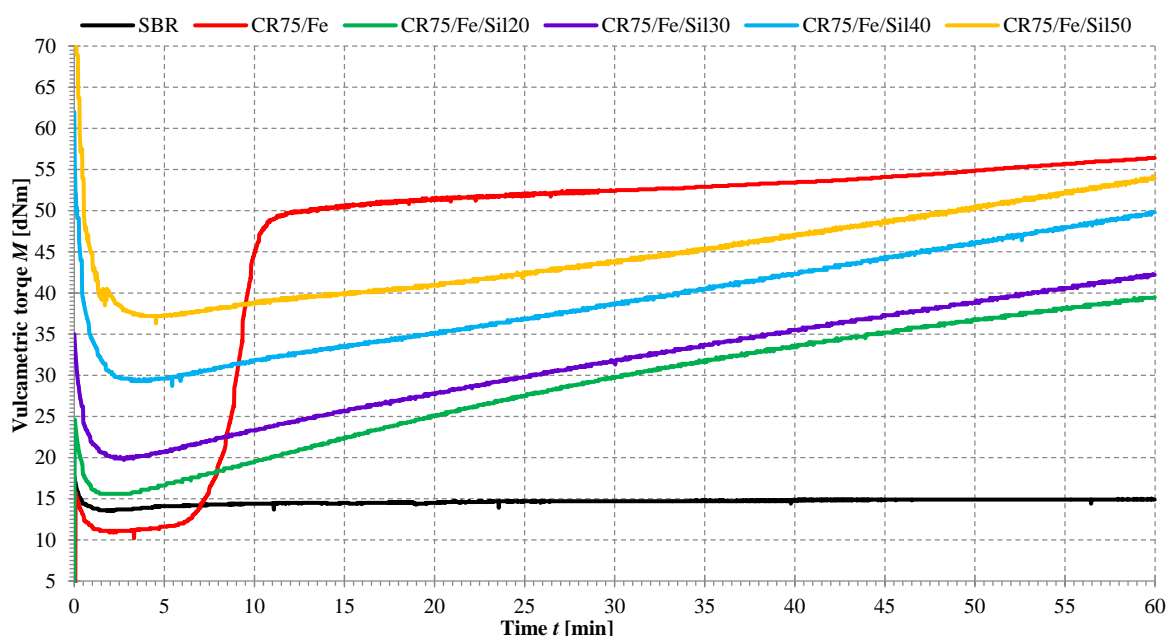


Figure 2: Influence of silica amount on the crosslinking kinetics of blends CR/SBR/ Fe_2O_3 = 75/25/3,75 phr at $T = 433 \text{ K}$; Silica content: Sil20 – 20 phr, Sil30 – 30 phr, Sil40 – 40 phr, Sil50 = 50 phr

Based on equilibrium swelling determinations it was found that the replacement of precursor of Lewis acids from ZnO to Fe₂O₃ caused increase of crosslinking degree. However it was found that incorporation of silica leads to decrease in curing rate and degree (Tab. 1, Fig. 2). It was found that cured unfilled blend is characterized by significant tensile strength. Silica filled and cured blends are characterised by worse mechanical properties. Most blends are characterized by elongation at break $E_b > 800$ %, it was caused by CR's susceptibility to crystallization. Blend containing only Fe₂O₃ without silica is characterized by the best mechanical properties.

Table 1: Blends composition, equilibrium volumetric swelling (Q_v) and mechanical properties of CR/SBR/Fe₂O₃/silica blends cured at T = 433 K for 15 minutes

	CR75/Fe	CR75/Fe/Sil20	CR75/Fe/Sil30	CR75/Fe/Sil40	CR75/Fe/Sil50	SBR
CR	75	75	75	75	75	---
SBR	25	25	25	25	25	100
Stearic acid	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	---
Fe ₂ O ₃	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	---
Silica	---	20	30	40	50	---
Ethylene glycol	---	2	3	4	5	---
Q_v^{TOL} [ml/ml]	3,27±0,06	8,9±0,2	11,1±0,7	9,6±0,3	8,4±0,2	S
Q_v^{MEK} [ml/ml]	1,15±0,03	2,43±0,06	2,56±0,03	2,8±0,2	2,81±0,06	0,85±0,01
Q_v^{HEX} [ml/ml]	0,24±0,01	0,26±0,01	0,24±0,01	0,22±0,02	0,22±0,01	S
S_{e100} [MPa]	0,90±0,18	0,57±0,02	0,61±0,02	0,69±0,01	0,69±0,01	0,39±0,01
S_{e200} [MPa]	1,58±0,09	0,76±0,02	0,83±0,01	0,97±0,02	1,18±0,04	0,47±0,05
S_{e300} [MPa]	2,4±0,2	1,06±0,03	1,20±0,02	1,42±0,03	1,71±0,04	0,55±0,09
TS_b [MPa]	9,7±1,3	4,5±0,1	4,6±0,1	5,0±0,1	5,3±0,01	0,7±0,1
E_b [%]	514±23	> 800	> 800	> 800	> 800	580±147

Q_v^{TOL} , Q_v^{MEK} , Q_v^{HEX} - equilibrium volumetric swelling in toluene, 2-butanone (MEK) or n-hexane, S – soluble, S_{e100} , S_{e200} , S_{e300} - stress at 100, 200, 300 % elongation, TS_b – tensile strength, E_b - elongation at break, Silica content: Sil20 – 20 phr, Sil30 – 30 phr, Sil40 – 40 phr, Sil50 = 50 phr

Heating and crosslinking of blends lead to change in blends morphology. Cured blends are characterised by better dispersion than blends in uncured state, it was determined by Atomic Force Microscopy (AFM). In blends the continuous phase was CR and SBR was a dispersion one (Fig. 3).

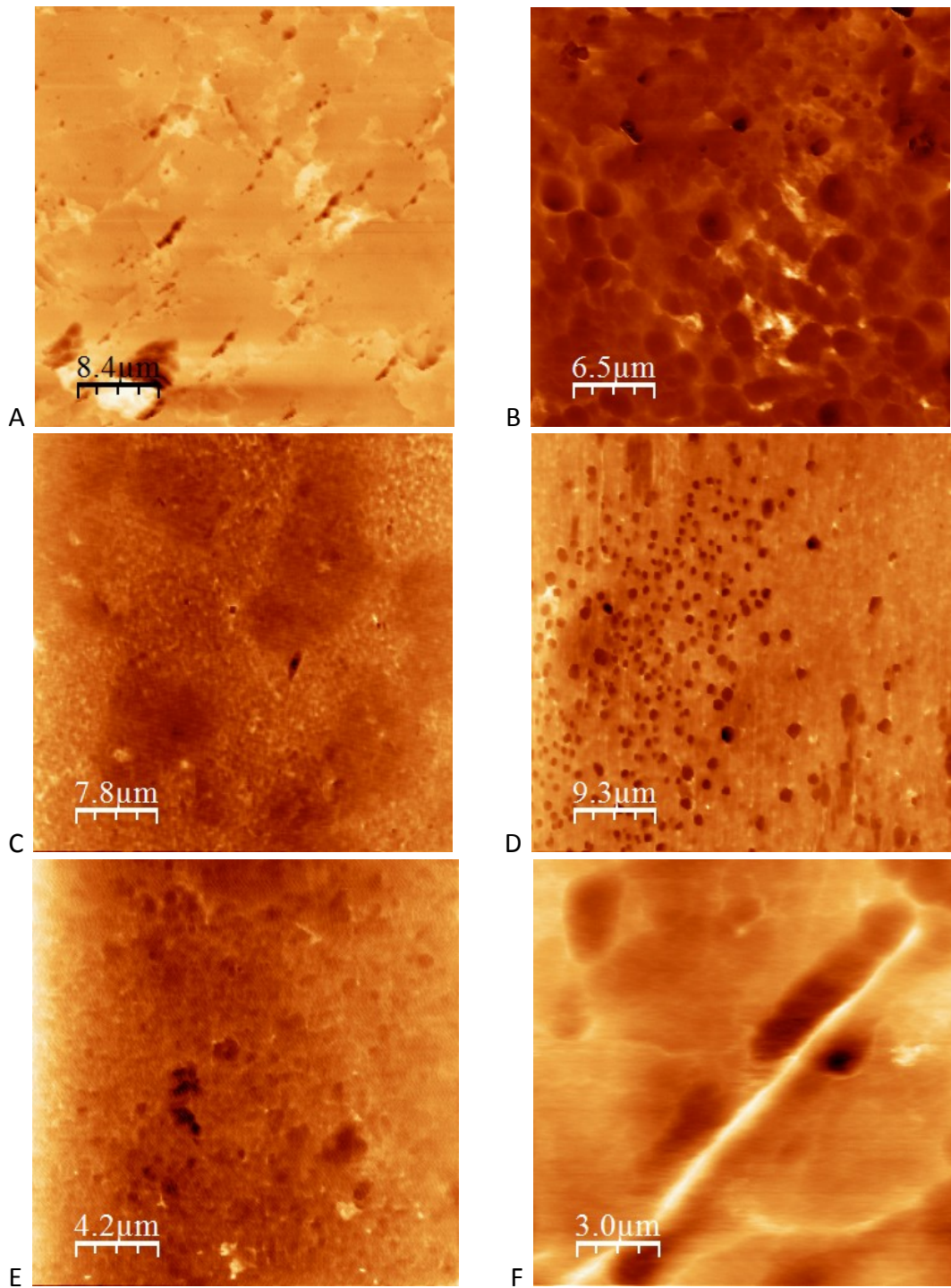


Figure 3: Morphology of blends CR/SBR = 75/25 phr containing 3.75 phr of ZnO or 3.75 phr of Fe₂O₃ without silica (A, B), before (A) and after curing (B), with 30 phr of silica (C, D), before (C) and after curing (D) and with 50 phr of silica (E, F) before (E) and after curing (F)

Curing reactions are in part connected with Friedel Crafts's alkylation of SBR phenyl rings by elastomeric polyhalide (CR) catalyzed by FeCl₃ formed *in situ* in the reactions of CR with Fe₂O₃. It follows from bound chlorine content determined in the samples extracted with n-hexane after curing, that solves uncured and not bounded SBR. In those blends part of styrene-butadiene rubber was bonded with chloroprene rubber in interelastomer network (Tab. 2).

Table 2: Degree of SBR-CR bounding in selected samples

	CR75/Fe	CR75/Fe/Sil30	CR75/Fe/Sil50
B _{Cl} [wt %]	31,5 ± 0,2	19,7 ± 0,1	19,7 ± 0,1
BD _{SBR-CR} [phr]	14 ± 1	23 ± 1	13 ± 1

B_{Cl} - bound Cl content in cured samples after extraction with n-hexane, BD_{SBR-CR} - SBR bounded with CR in cured samples

4 Conclusion

New method of curing styrene-butadiene and chloroprene rubber blends using *in situ* generated Lewis acids (FeCl₃) and blends mechanical properties were studied. It was found that crosslinking degree and mechanical properties of blends are dependent on the silica content in the blends. Incorporation of silica leads to lower crosslinking rate and degree and to worse mechanical properties comparing to unfilled blend. Probably it can be connected with the sorption of part of FeCl₃ on silica surface. The researches leads to conclusion that the curing in the blends investigated is a result of the interelastomer Friedel-Crafts alkylation of the SBR phenyl rings with CR chains. These reactions are catalyzed with Lewis acids (FeCl₃) generated *in situ* in the reaction of CR with the iron (III) oxide.

Literature:

- [1] Bociong K., Cisowska A., Gietka K., Rzymiski W. M., Syrek B.: Sieciowanie i reakcje interelastomerowe w mieszaninach kauczuków butadienowo-styrenowego i chlorobutyloвого. Polimery, (2010), 55, 461
- [2] Rzymiski, W. M., Wolska, B.: Reakcje interelastomerowe w niekonwencjonalnych mieszaninach elastomerów. Polimery, (2004) 49, 514
- [3] Rzymiski, W. M., Wolska, B.: Konwencjonalne i niekonwencjonalne sieciowanie elastomerów. Polimery, (2003) 48, 520
- [4] Rzymiski, W. M., Wolska, B.: Nowa metoda sieciowania wybranych elastomerów, in: Parasiewicz, W., Rzymiski, W. M. (edit.): Elastomery i przemysł gumowy, Piastów (2006) 129

Biodegradable polymer blend – controlled degradation

V. Balgová, M. Babka, V. Habrová, Z. Vrátníčková
Polymer Institute Brno, Tkalcovská 36/2, Brno (Czech Republic)

1 Introduction

Recent development has been focused on the preparation of the biodegradable materials. Several ways of modification of synthetic polymers [e.g. 1-5] or various composites of synthetic polymers in combination with biopolymers [e.g. 6-13] were studied with the aim to ensure biodegradability of the synthetic material. Two terms has to be distinguished bio-deterioration and biodegradation. Biodegradation implies that the material has to be degraded by the microorganisms under anaerobic or aerobic conditions. Whereas bio-deterioration means degradation of the material through weathering such as UV light, moisture, temperature etc. Synthetic polymers are not normally biodegradable. However, if their structure is changed, hydrophilic character is received and molecular mass is significantly decreased, they can undergo biodegradation step as well. This means that prior to biodegradation bio-deterioration to the significant extent must occur within short time period.

Degradation of polypropylene can be accelerated via addition of an additive promoting degradation or organic compounds consumable by microorganisms.

The aim of our research was modification of polypropylene matrix via extrusion or in-situ procedure. In-situ process meant introduction of functional group directly into polypropylene synthesis. Co-monomers such as 1,7-octadiene, 10-undecen-1-ol and higher alpha olefins such as 1-octene and 1-nonene were applied into polymerization. Co-monomers 1,7-octadiene and higher-alpha olefins were successfully introduce into polypropylene matrix with the use of Ziegler-Natta catalyst. In-situ procedure was also used for the incorporation of transition metal in the form of ion-exchange zeolite Faujasite.

Another series of composites were prepared in extruder. Polypropylene matrix was mixed with various polymers containing functional groups (ester, carbonyl, anhydride, hydroxyl groups). Advantages and disadvantages of these two methods were discussed. In the next step blends of polypropylene and functional copolymer were modified with addition of transition metal oxides. Finally, CaCO_3 was applied in order to support deterioration. Degradation of in-situ blends and blends prepared via extrusion were compared.

The degradation test was performed on foils 0.4 um thick. Testing samples were exposed to the natural environment as well as short QUV-A test was applied. In order to confirm biodegradation UV-exposed foil were inserted into composting environment. Continuance and the rate of the degradation process were followed with the use of various techniques. Infrared spectroscopy identified creation of the new type of functional groups and concentration growth of the individual groups. Differential scanning microscopy allowed us to follow polymer scission/degradation which caused shift of the melting curve to the lower temperatures. The decrease of molecular weight was ascertained with gel permeation chromatography. Our research was focused on modification of polypropylene matrix and development of an additive enabling fast bio-deteriotation followed by biodegradation process within one year.

2 Experimental

2.1 Polymerization and in-situ modification

Ziegler-Natta catalyst in combination with TEA as co-catalyst and diisobutyldimethoxysilan (DIBDMS) as external donor was used for the polypropylene synthesis. Polymerization procedure was carried out in 2L stainless reactor at 75 °C and 2.2 MPa in the case of gas-phase polymerization or at 3.0 MPa when synthesis occurred in liquid polypropylene. External donor and co-catalysts were dosed at 40 °C. Prior to initiation of polymerization zeolite suspension was injected and synthesis was initiated via catalyst dosage. Co-monomers: 1,7- octadinene, 1-octene, 1- nonene.

2.2 Extrusion modification

Polymer blend were prepared via extrusion at 220 °C, 100rpm, BRABENDER L/D=30. Various polymers containing functional groups such as maleated polypropylene, ethyl-vinyl acetate, dendrimere Boltor, ethyl-methyl acrylate, polyethylene glycol were blended with polypropylene matrix. Oxides of various transition metals as pro-degrading additive were added into polymer blend.

2.3 Thermal analysis

Thermal analysis was performed with DSC-7 differential scanning calorimeter (Perkin Elmer). 4mg of sample was used for analysis. The DSC temperature program consist of three steps when sample is heated from 50 to 200 °C at 10 °C/min rate, then kept 10 min. at 200 °C and cooling occurring at the same rate come after.

2.4 Infrared spectroscopy

FTIR spectrometer Nicolet nexus in the transmission mode with 4 cm⁻¹ resolution was employed. For the analysis foil with thickness 0.2-0.3mm was used.

2.5 Gel permeation chromatography

GPC analysis was performed on instrument Polymer Laboratories (Agilent), model PL-GPC 220 with PL-220DRI (refractive index detector) and VISCOTEK model 220R (viscosity detector) equipped with columns 3x PL gel 10 μm MIXED-B, 300 x 7.5 mm, with guard column PL gel 10μm MIXED-B, 50 x 7.5 mm. As a mobile phase 1,2,4-trichlorobenzene for chromatography (Scharlau) containing 0.025 wt. % Santonox R, to prevent oxidative degradation of polymers, was used. For the analysis 200 μL of sample with concentration 1.0 mg/cm³ was injected.

2.6 QUV-A test

The test was carried out according EN SI 4892-2. The chamber was programmed to operate at cycles. At temperature of 50 °C the sample was subjected UV light exposure for 20hours followed by condensation stage, when temperature was decreased to 40 °C and moisture was introduced. Condensation step last for 4 hours. Such procedure should simulate natural environment where sunlight, temperature and humidity have impact on polymeric material and its degradation.

3 Results and discussion

Successful introduction of C=C double bond or long side-chains led to acceleration of degradation process. However, concentration of such functional groups was limited by the synthesis procedure. Thus, in comparison with the polypropylene blend prepared via extrusion, in-situ modification did not lead to the material capable of sufficiently fast degradation. Contrary, extrusion was limited by the content of copolymers with functional groups, which terminate the process ability of the blend. Series of blends with different content of various copolymers as carriers of functional groups and series with different transition metal were prepared. All types of tested functional groups had a positive effect on the degradation with the meaning of shortening the initiation period via absorption of UV-light and the sequent formation of new functional groups or acceleration of the propagation period. In the FTIR spectra new carbonyl, ester, carboxyl/anhydride, vinyl and hydroxyl groups were identified. Duration of the initiation period was dependent on the original functional groups in the raw material. Mainly carbonyl and hydroxyl groups caused shortening of the initiation step. Esters were found to be the less effective groups and with increasing length of the substituent the effectiveness decreased. Presence of ester groups rather played role in facilitating propagation step. On the **Figure 1** evolution of functional groups during QUV-A test is demonstrated. It is clear that despite of lower initial concentration of functional groups in the PP/polyethylene glycol blend this material exhibited faster evolution of new polar groups in comparison with blend comprising ethyl-methyl acrylate. This was ascribed to the presence of carbonyl, carboxyl and vinyl groups in the initial PP/polyethylene glycol blend. The composite formed by polypropylene and ethyl-methyl acrylate copolymer contained foremost ester groups. Higher extent of the bond cleavage of PP/polyethylene glycol sample was also detected with DSC analysis. The maximum of the second melting curve shifted about 15 °C to lower temperature.

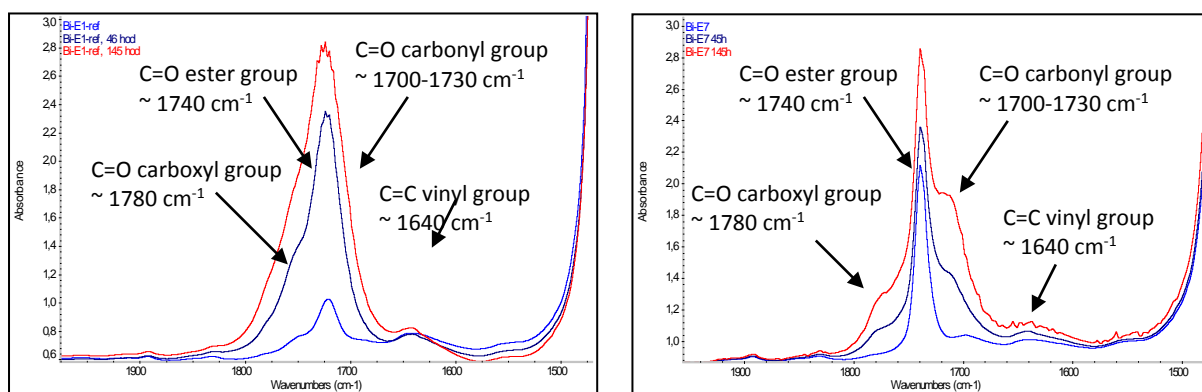


Figure 1: FTIR spectra of a) PP/polyethylene glycol blend b) PP/Ethyl-methyl acrylate blend during degradation on QUV-A

Various transition metals such as Zn, Fe, Cu, in the form of oxides, were tested in order to increase degradation rate. The presence of transition metal caused significantly easier creation of new functional groups, mainly carbonyl and hydroxyl groups, during the initiation

period. The decrease of molecular weights was more extensive with the use of Cu or Fe oxides. In the case of ZnO shift of GPC curve was similar to the composite without transition metal (Bi-E1 ref). The results of gel permeation chromatography of the composites before and after exposition on QUV-A test are summarized in the **Table 1**. According to comparison of functional groups concentrations after 259h hours on QUV-A, the efficiency of transition metal decreased in order: Cu > Fe > Zn ~ Ref. We have to mention that in the absence of metal dominates ester above carbonyl groups whereas the presence of transition metal caused opposite tendency.

Table 1: GPC analysis of composites containing polyethylene glycol and various transition metals. Molecular weight before and after 259 hours exposition on QUV-A test.

sample	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn	Intrinsic viscosity (dl/g)
Bi-E1 ref	98 065	368 600	868 350	3.76	1.73
Bi-E1 ref 259h	6 595	45 365	169 450	6.89	0.22
Bi-E1 Cu	78 925	546 650	1 347 000	6.95	1.74
Bi-E1 Cu 259h	4 623	27 585	113 900	5.98	0.19
Bi-E1 Zn	78 020	419 500	969 300	5.38	2.03
Bi-E1 Zn 259h	8 675	56 900	201 700	6.57	0.27
Bi-E1 Fe	97 855	435 550	979 300	4.46	1.87
Bi-E1 Fe 259h	5 368	30 125	106 300	5.63	0.16

The copper compound was used for the further research and the effect of metal concentration was studied. Metal ions were introduced into polypropylene matrix in two ways i) extrusion and ii) in-situ. Due to the catalyst deactivation in the presence of copper oxide zeolite Faujasite containing Cu²⁺ ions (Cu-Y) was used instead. Suspension of Cu-Y in hexane was dosed directly into the reactor. The zeolite concentration reached 0.1, 0.2 and 0.3 wt. %. Better results were obtained if lower content of the zeolite was applied. The effect of Cu ions on degradation process was clear, however, impact of the zeolite was not explicit. According to the analyses, monitoring proceeding degradation, it seemed that higher zeolite content retarded degradation. Results are depicted on the **Figure 2**, where decrease of weight average molecular weight is compared in dependence on Cu-Y content. Consistent results were obtained with FTIR analysis that revealed creation of carbonyl groups in the sample H3055G2A containing 0.1 wt. % Cu-Y already after 45h QUV-A exposition, whereas, the other two samples with 0.2 and 0.3 wt. % of Cu-Y exhibited new functional groups after 100h of QUV-A exposition. Extent of the bond cleavage monitored as shift of the whole second melting curve to lower temperatures in dependence of Cu-Y content is depicted on the **Figure 3**. Material D-Cu1, modified with Cu-Y introduced via extrusion, exhibited slower degradation at the beginning monitored as decrease of molecular weights and second melting temperature, see **Table 2**. However, within progressing degradation, differences between in-situ and extruded composites decline. Shorter induction period was ascribed to significantly better Cu²⁺ distribution through the in-situ modified polypropylene matrix.

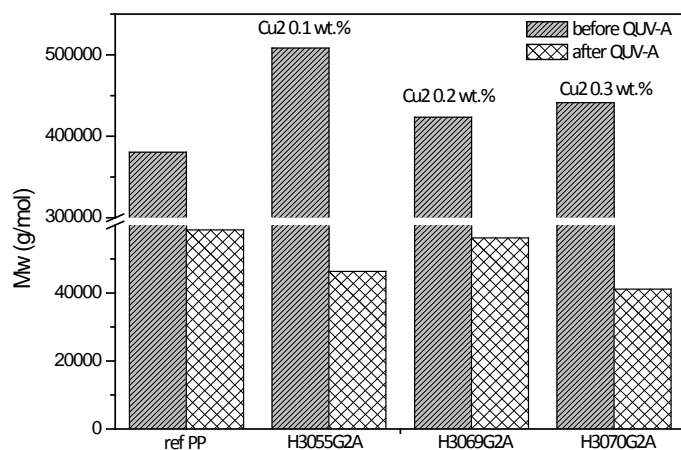


Figure 2: GPC analyses - decrease of Mw after 259h exposition on QUV-A; effect of Cu content; in-situ modification

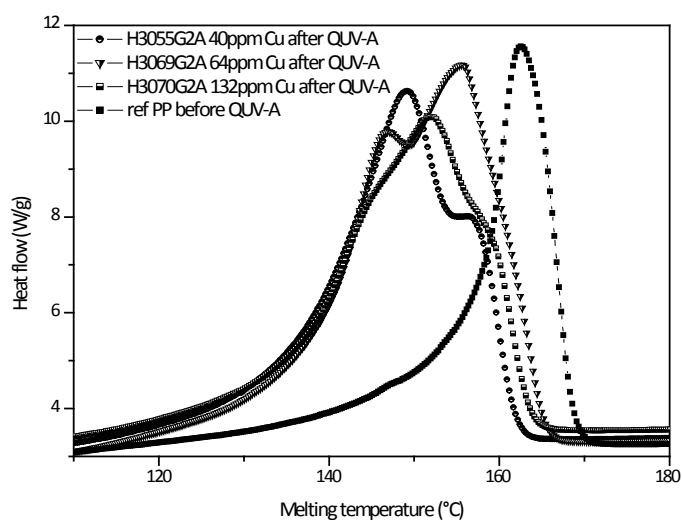


Figure 3: DSC analysis of in-situ prepared composites after 259h exposition on QUV-A; effect of Cu content.

Table 2: DSC analysis of in-situ prepared Cu-Y/PP composites with different Cu-Y content before and during QUV-A test. D-Cu1 sample prepared via extrusion.

No.	Cu2 (wt.%)	Tm1 (°C)	Tc (°C)	Hc (J/g)	Tm2 (°C)	Hm2 (J/g)
H3055G2A	0.1	165.37	115.03	101.5	163.47	105.6
45h QUV-A		163.26	113.67	99.92	159.13	104.6
259h QUV-A		147.99	113.97	96.18	148.89	103.3
H3069G2A	0.2	164.49	118.63	96.79	162.87	105.6

45h QUV-A		164.53	117.19	97.05	162.23	102.4
259h QUV-A		150.55	115.52	98.88	155.49	105.5
H3070G2A	0.3	164.54	118.59	98.93	162.95	103.3
45h QUV-A		164.14	116.51	96.06	161.86	103.5
259h QUV-A		149.56	113.24	90.53	151.89	97.23
D-Cu1	0.1	165.40	116.96	104.0	162.55	115.0
45h QUV-A		165.02	116.53	106.8	161.50	113.5
259h QUV-A		149.50	114.13	104.8	144.36/152.02	112.1

On the base of the results that provide us information about the effect of individual component on the degradation process an additive facilitating degradation was proposed. Final additive, with polypropylene as a matrix, was composed of polyethylene glycol combined with copper oxide and manganese stearate. In order to support disintegration of the synthetic material calcium carbonate was added. The additive operated on the photo-oxo degradation principle. Functional groups increased initial UV light absorption capacity of the composite. The presence of copper enabled easy creation of new carbonyl groups and further facilitated cleavage reactions which led to the formation of new reactive radicals. Due to an increase of the concentration of polar functional groups in process of time hydrophilic character of the composite became dominant. Hydrophilic character is one of the necessary conditions to be fulfilled besides sufficiently low molecular weight of the remaining material in order to allow microbial attack. Degradation process of the polypropylene bends, modified with the additive, was studied on foils which were exposed to i) accelerated aging on QUV-A test, ii) natural environment and iii) exposition to UV-light followed by the composting test. Decrease of molecular weight after degradation tests is summarized in the **Table 3**. On the **Figure 4** is depicted comparison among raw material B-E1 prior to degradation (B-E3 0), samples after 259 hours exposition on QUV-A (B-E3 259h) and sample after exposition on QUV-A followed by 6 month composting test (B-E3 K200). Unmodified polypropylene after composting test is added.

Table 3: GPC analyses of polypropylene modified with additive prior (B-E3) and after 5 month degradation test in natural environment (B-E3 5M) and after 6 month composting test (B-E3 K200).

No.	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn	Intrinsic viscosity (dl/g)
B-E3	62 285	398 200	1 095 000	6.4	6.4
B-E3 5M	7 352	36 840	191 000	5.0	5.0
B-E3 K200	9 146	31 040	88 040	3.4	3.4

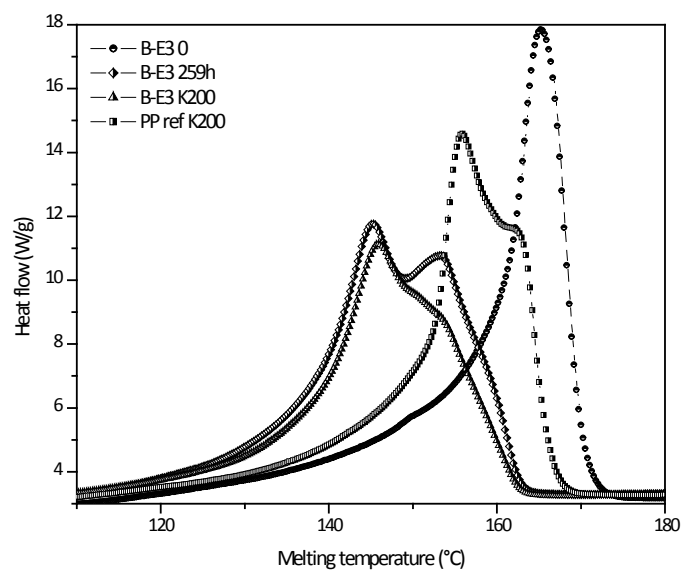


Figure 3: DSC spectra of PP/polyethylene glycol blend: B-E3 0 – sample before exposition, B-E3 259h – sample after 259h on QUV-A test, B-E3 K200 – sample after 6 month composting test, PP ref K200 – pure PP sample after composting test.

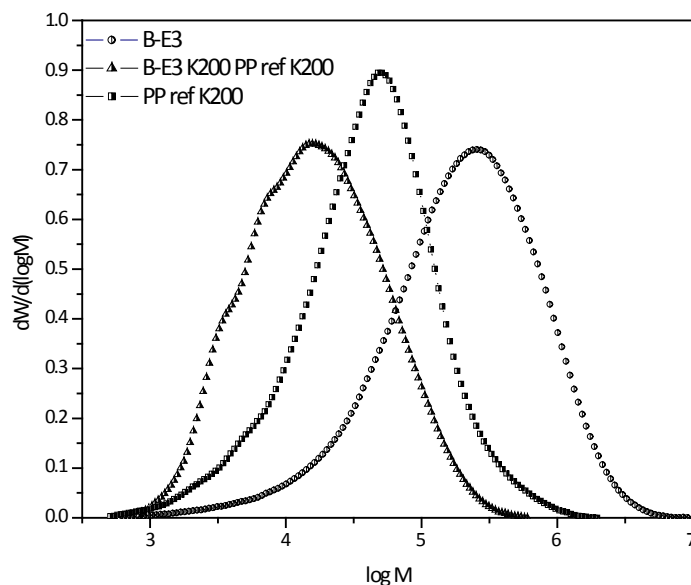


Figure 4: GPC analyses of PP/polyethylene glycol blends: B-E3 – sample before exposition, B-E3 K200 and PP ref K200 (pure PP) – sample after 6 month composting test.

C

4 Conclusions

The presence of all types' of functional groups had a positive effect on degradation process. However, as the most effective carbonyl group was ascertain. Initiation period was significantly shortened due to the presence of carbonyl groups. Contrary, ester groups accelerated propagation period. Introduction of transition metal, especially Cu, increased the extent of degradation. In-situ procedure led to more homogeneous distribution of transition metal ions in comparison with extrusion. The combination of Cu and glycol led to very fast photo-oxo-degradation causing high extent of the polypropylene matrix cleavage. Complex additive consisted of five components significantly accelerating photo-oxo degradation was developed. Additive is activated after exposition to the environment.

Literature

- [1] Miyazaki K.: J.Appl.Polym.Sci. 111 (2009) 1835
- [2] Hong C. K.: Plastic, Rubber and Composites, 37(7) (2008) 325
- [3] Miyazaki K.: J.Polym.Envirion. 16 (2008) 267
- [4] Manning S.C.: Journal of Vinyl and additive technology, 3 (1997) 184
- [5] Bohn C.C.: J.Appl. Polym.Sci. 79 (2001) 2398
- [6] Grazuleviciene V.: R.J.Appl.Chem. 80(11) (2007) 1928
- [7] Liu L.: Polym.Deg.Stab. 94 (2009) 90
- [8] Witt U.: Chemosphere 44 (2001) 289
- [9] Jakubowitz I.: Polym.Degr.Stab. 80 (2003) 39
- [10] Pandey J.K.: Biomacromolecules 2 (2001) 880
- [11] Ermolovich O.A.: R.J.Appl.Chem. 79 (2006) 1526
- [12] Breslin V.T.: J.Envirion.Polym.Degrad. 1(2) (1993) 127
- [13] Meng X.: Polymer Composites 2008

This article was written with support of the project FR-TI1/191 granted by Ministry of Industry and Trade of Czech Republic.

Development of thin layers of electrically conductive polycarbonate/MWCNT composites with low filler content and high transparency

U. Staudinger¹, B. Krause¹, P. Pötschke¹, B. Voit¹, P. Thoma², O. D. Gordan², D. R. T. Zahn²

¹ Leibniz Institute of Polymer Research Dresden (Germany), ² Technische Universität Chemnitz, Physics Department/Semiconductor Physics, Chemnitz (Germany)

1 Introduction

Aim of this research was to develop electrically conductive and transparent thin films of carbon nanotube (CNT) filled polymers for application in an optical sensor system for detection, storage and visualization of mechanical stress and load conditions. In this concept electrical charges are generated within a piezo-electric layer by application of a mechanical load to the structure. The charges are transferred to the polymer/CNT composite film and injected into photoluminescent nanocrystals (quantum dots), causing non-radiative exciton recombination. This results in photoluminescence quenching, which can be detected as a local optical contrast. For the development of electrically conductive polymer/CNT composite layers a sufficient quality of CNT dispersion within the polymer matrix is essential. Therefore, the sedimentation behaviour of a series of polycarbonate (PC)/multi-walled CNT (MWCNT) dispersions with 1 wt% of MWCNTs at different polymer concentrations was studied under centrifugal forces using a separation analyzer LUMiSizer[®] 6100-29 (L.U.M. GmbH Berlin). Subsequently, the dispersion stability and the particle size distribution could be evaluated, which is intensively discussed elsewhere [1]. From that study it was concluded that no sufficient dispersion quality of the MWCNTs was achieved by direct addition of MWCNTs to a polycarbonate-chloroform solution. However, dissolving melt mixed PC/MWCNT composites and applying only 1 to 2 min of sonication resulted in a very good dispersion stability enabling the production of homogeneous thin films of high transparency and low electrical resistivity. The present study focussed on melt mixed composites based on PC with low MWCNT contents up to 2 wt%. The influence of MWCNT type, solvent and preparation method on the dispersion quality of the nanofiller and its effect on the electrical conductivity of the composites is discussed.

2 Experimental

PC/MWCNT composites were produced applying a masterbatch dilution process using a co-rotating ZE25 twin screw extruder (Berstorff, Germany) having a screw diameter of 25 mm and a barrel length of 900 mm (L/D = 36). First, a masterbatch with 7.5 wt% MWCNT was produced by simultaneously feeding the PC granulate Makrolon[®] 2600 from Bayer Material-Science and MWCNT powder of the type Nanocyl[™] NC7000 into the hopper by the use of

gravimetric dosing. Second, pellets of the masterbatch were diluted with PC granulates into 10 varying compositions containing 0.125 to 5 wt% MWCNT. The extrusion conditions were adjusted according prior related studies [2-4].

Additionally, PC/MWCNT composites containing 2 wt% of MWCNTs were produced by direct melt mixing in a DSM 15 microcompounder by variation of the MWCNT type. NC7000 and NC3150 from Nanocyl™ and Baytubes® C150P from Bayer MaterialScience were used. Purity, diameter and length of these nanotubes are presented in Tab. 1. Moreover, NC7000 was used as a shortened type. The reduction was realised by a 10 hour treatment in a ball mill and a nanotube length of 35 % compared to as-grown NC7000 was estimated [5].

Table 1 Characteristics of the different MWCNT types [6-9]

MWCNT type	C-purity (wt%)	diameter (nm)	length (µm)
NC7000	90 [7]	10.0 [9]	1.3 [9]
NC3150	> 95 [8]	9.5 [8]	< 1 [8]
C150P	> 95 [6]	10.5 [9]	0.8 [9]
Shortened NC7000	90 [7]	10.0 [9]	0.5 [5]

The dispersion quality of the MWCNTs in the melt mixed composites was characterised by transmission light microscopy using microtome sections of 5 µm which were prepared from the extruded strands. To characterise the volume resistivity of the composites plates of 0.5 mm thickness were compression-moulded in a PW40 EH press (Paul-Otto Weber GmbH, Germany). The volume resistivity was measured using a Keithley 8009 resistivity test fixture for samples with resistances > 10⁷ Ω. Samples with lower resistance were measured with a 4-point test fixture using stripes which were cut from the plates. Both devices were combined with a Keithley electrometer 6517A (Keithley Instruments Inc., Cleveland, USA) and a Keithley multimeter DMM 2000 for high conductivities respectively.

For the production of thin films PC/MWCNT composites containing 2 wt% MWCNT were solved in chloroform at a concentration of 1 wt%. To disperse the MWCNTs in the solutions ultrasonication was applied at room temperature for 1 to 2 min using an UP200S processor (Hielscher Ultrasonics GmbH, Teltow, Germany) with a maximum frequency of 24 kHz and a power of 200 watts, adjusting an amplitude of 20 %. Thin films with a thickness of about 3 µm were prepared from the dispersions via solution casting by dropping about 100 µl of the dispersion on a glass substrate and evaporating the solvent at room temperature. Additionally thin films with varying thickness of about 180 to 270 nm were prepared via spin coating by control of the rotation speed.

The electrical surface resistivity of solution casted films was measured using a Loresta electrometer (for resistance values below 10⁷ Ω) with a 4-point electrode and a Hiresta electrometer (for resistance values above 10⁷ Ω) with a ring electrode, both from Mitsubishi.

The electrical volume resistivity of spin-coated and solution casted films was evaluated by conducting I/V measurements with a Keithley 2601A High Current Source Measure Unit using silver layers as contact electrodes on the top and bottom side of the composite film. The film thickness was evaluated by ellipsometry.

3 Results

The volume resistivity of pressed plates of melt mixed PC/NC7000 composites as a function of the MWCNT content is plotted in Fig. 1a. The percolation threshold was found at a MWCNT content of 0.5 wt%. In Fig. 1b the volume resistivity of PC/MWCNT composites with 2 wt% of MWCNTs is plotted as a function of the MWCNT type. Composites containing MWCNTs from Nanocyl exhibit a very low electrical resistivity, which is independent on the nanotube characteristics. For composites with nanotubes of type C150P the volume resistivity is significantly increased. As shown in the transmission light microscopy images in Fig. 2 this can be explained by the presence of a larger amount of remaining big agglomerates > 50 μm and therefore a declined dispersion of the MWCNTs in the polymer matrix constraining the formation of a percolating MWCNT network in contrast to PC/MWCNT composites containing nanotubes from Nanocyl. Interestingly, shortening of NC7000 results in a significant change in the composite morphology. Composites with nanotubes used as supplied (NC7000, NC3150) exhibit only a low amount of visible agglomerates up to a size of $\sim 25 \mu\text{m}$, whereas composites with shortened nanotubes show a quite large amount of agglomerates up to a size of $\sim 15 \mu\text{m}$ (Fig. 2). Similar findings were made by Krause et al. [5], where a worse dispersability of ball milled MWCNTs in melt mixed PC/MWCNT composites and in aqueous surfactant solutions as compared to the as-grown NC7000 material was discovered. In addition to the shortening of the nanotubes the ball milling process also causes the compression of agglomerates which hinders the dispersion of the MWCNTs during melt mixing or in solution because more energy input is required to break the agglomerates.

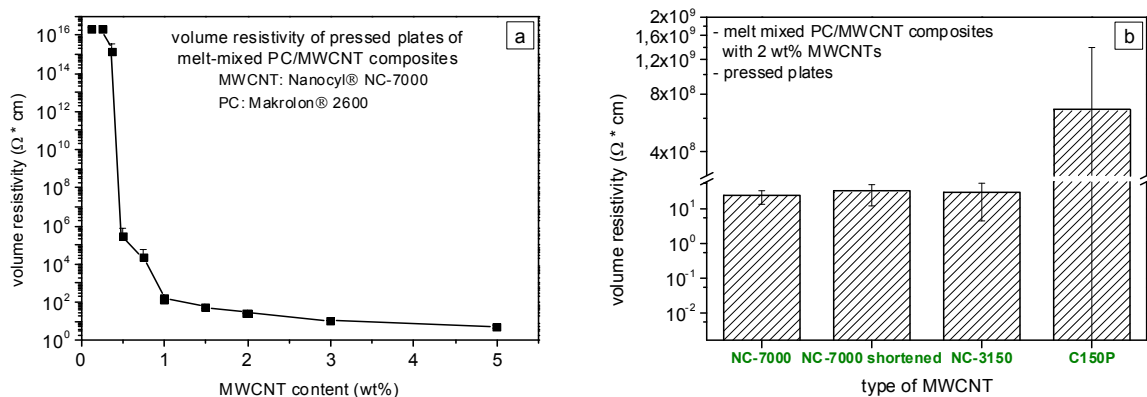


Figure 1 Volume resistivity of compression moulded plates of melt mixed PC/MWCNT composites: (a) as a function of NC7000 content and (b) for different types of nanotubes at a MWCNT content of 2 wt%

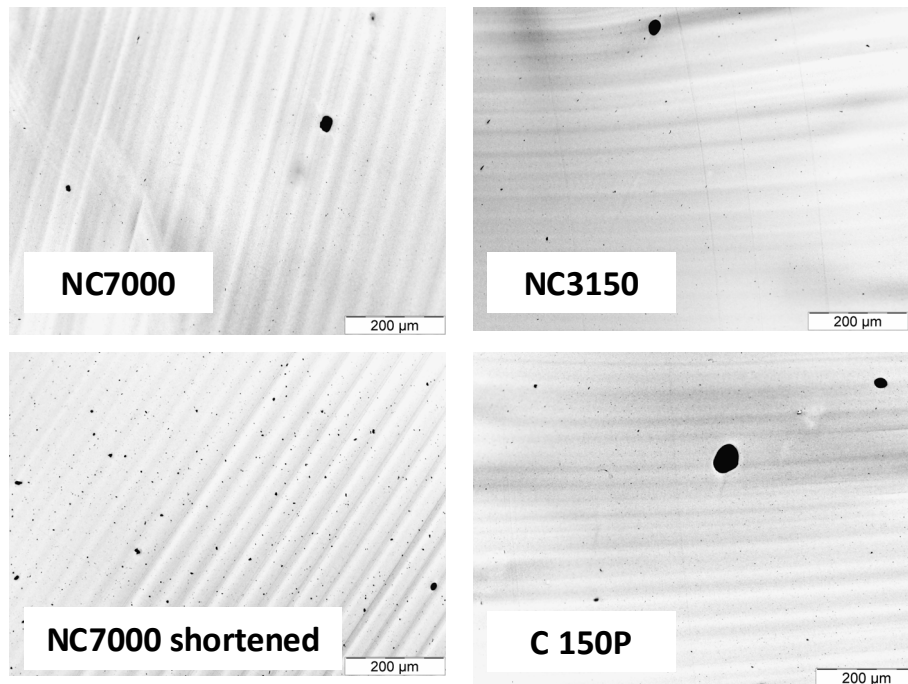


Figure 2 Transmission light microscopy at microtome sections (5 μm) of melt mixed PC/MWCNT composites containing 2 wt% of MWCNTs

Solution casted films of electrically conductive melt mixed PC/MWCNT composites with 2 wt% of nanotubes were prepared on glass substrates as described in section 2. The MWCNT dispersion was carried out by 2 min of sonication. The film quality and the measured surface resistivity of the films are illustrated in Fig. 3. As demonstrated by the photographs composites with NC7000 exhibit a homogeneous film quality with only few big agglomerates and good transparency. Using shortened NC7000 in the composite even led to a further improvement of the film quality, where no agglomerates are visible. With NC3150 the films exhibit a larger number of agglomerates. However, the differences in dispersion quality do not significantly affect the surface resistivity values of these films, which are in the range of 2.6 and $4.2 \cdot 10^5 \Omega/\text{sq}$.

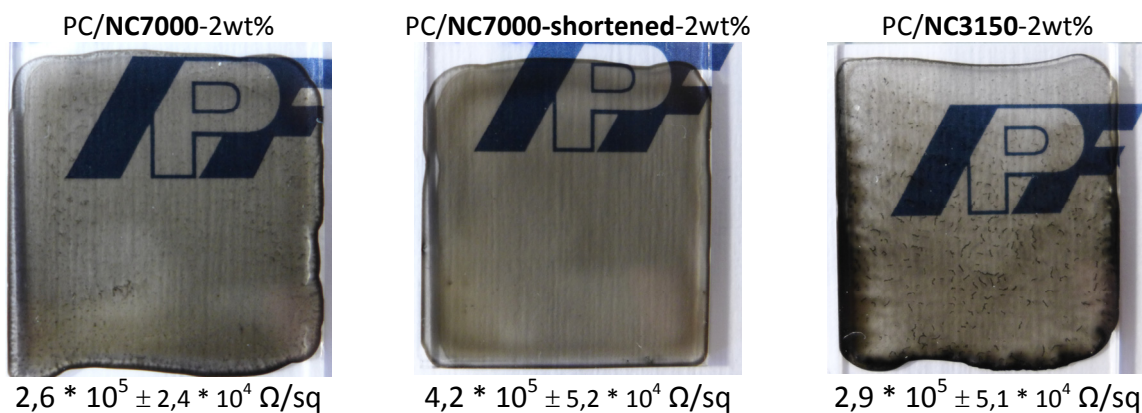


Figure 3 Solution casted films of PC/MWCNT-chloroform dispersions with 2 wt% of MWCNT after 2 min of sonication

For practical application the electron transport through the volume of the sample is of significance. Therefore, the volume resistivity of solution casted and spin-coated transparent PC-MWCNT composite films containing 1 and 2 wt% NC7000 was measured. In Tab. 2 the resistivity values and layer thickness obtained for different processing conditions of the composite films are presented.

Table 2 Volume resistivity of thin PC/NC7000 composite films

No.	composition	Processing parameter	Volume resistivity ($10^5 \Omega \cdot \text{cm}$)	Standard deviation ($10^5 \Omega \cdot \text{cm}$)	Number of measuring points	Thickness* (nm)
1	PC/1 wt% NC7000	500 rpm	143,6	88,4	14	--
2			56,5	29,1	12	246.1 +/- 0.3
3	PC/2 wt% NC7000	500 rpm	69,6	49,8	7	264.2 +/- 0.3
4			5,3	3,5	8	231.6 +/- 0.4
5	PC/1 wt% NC7000	1000 rpm	18,3	24,7	3	246.9 +/- 0.3
6	PC/2 wt% NC7000	1500 rpm	20,1	27,3	3	183.3 +/- 0.4
7	PC/2 wt% NC7000	solution casted film	78,7	20,4	2	2639 +/- 1
8			51,4	25,6	13	3430 +/- 1

*measured by ellipsometry

It has to be considered that some of the samples could not be characterised due to short circuits arisen during the measurement. With increasing thickness of the samples the number of short circuits was reduced. It is assumed, that the silver, which was thermally evaporated on the liquid nitrogen cooled composite films, partly diffuses into the composite layer during the evaporation, causing short circuits at low sample thickness but also influencing the measured resistivity values of thicker samples. The composite films exhibit volume resistivity values within the range of $5 \cdot 10^5$ to $1.4 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, with a slight tendency to lower resistivity values with decreasing film thickness and increasing MWCNT content.

4 Conclusion

Thin transparent layers on the basis of melt mixed composites consisting of a polycarbonate matrix and 2 wt% NC7000 could be produced via solution casting and spin coating. A sufficient distribution and dispersion of the MWCNTs in the polymer solution was reached via ultrasonic treatment. The electrical resistivity of these composites depends on various parameters like preparation method and film thickness, but also on the characteristics of the used nanotubes.

Acknowledgement

We thank the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) for financial support within the project of nano system integration network of excellence (nanett) "Application of nano technologies for energy efficient sensor systems", 03IS2011P. We also thank our project partners from the Fraunhofer Institute for Electronic Nano Systems (ENAS) in Chemnitz and from the Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research (IAP) in Potsdam for intensive cooperation.

References

- [1] Staudinger U, Krause B, Steinbach C, Pötschke P, Voit B. Dispersability of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate-chloroform solutions. Carbon.submitted.
- [2] Villmow T, Pötschke P, Pegel S, Häussler L, Kretzschmar B. Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix. *Polymer*. 2008;49(16):3500-9.
- [3] Kasaliwal G, Göldel A, Pötschke P. Influence of processing conditions in small-scale melt mixing and compression molding on the resistivity and morphology of polycarbonate-MWNT composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009;112(6):3494-509.
- [4] Villmow T, Kretzschmar B, Pötschke P. Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites. *Composites Science and Technology*. 2010;70:2045-55.
- [5] Krause B, Villmow T, Boldt R, Mende M, Petzold P, Pötschke P. Influence of dry grinding in a ball mill on the length of multiwalled carbon nanotubes and their dispersion and percolation behaviour in melt mixed polycarbonate composites. *Composites Science and Technology*. 2011;71:1145-53.
- [6] Baytubes® C 150 P - Developmental Product Multi-Wall Carbon Nanotubes - Preliminary Data Sheet for Product Development, Edition 2006-01-18.
- [7] NANOCYL™ NC7000 series - Product Datasheet - www.nanocyl.com.
- [8] NANOCYL™ NC3150 series - Product Datasheet – www.nanocyl.com.
- [9] Castillo FY, Socher R, Krause B, Headrick R, Grady BP, Prada-Silvy R, et al. Electrical, mechanical, and glass transition behavior of polycarbonate-based nanocomposites with different multi-walled carbon nanotubes. *Polymer*. 2011;52:3835-45.

Processing stability of halogen-free flame retarded polypropylene during multiple extrusion

V. Habrova¹, V. Balgova¹, G. Paravanova², L. Herecova³;

¹ Polymer Institute Brno, Tkalcova 36/2, Brno (Czech Republic), ² Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin, Nad Ovcirnou 3685, Zlin (Czech Republic), ³ Department of Fire Protection, Faculty of Safety Engineering, VSB-TU Ostrava, Lumirova 13, Ostrava Vyskovice (Czech Republic)

Abstract

Processing stability of halogen-free flame retarded polypropylenes was studied by changes in mechanical, flammability and flow properties during multiple extrusions. In this aim polypropylene incorporated with various fire retardants were analysed by tensile test, UL 94 flammability test and melt flow index measurement. It was found that the properties were significantly influenced by type of flame retardant. The surprising low impact of multiple manufacturing on these properties was observed.

1 Introduction

Temperature sensitivity of halogen-free flame retardants (HFFR) and related processing stability of halogen-free flame retarded polymers belong to the most significant parameters to be known for trouble-free manufacturing of products with low flammability [e.g. 1-4]. If the polymer/flame retardant is stable enough one can think of multiply manufacturing in other words of advanced waste processing. Flame retardants are often chemically complicated and also expensive additives therefore, possibility to reuse HFFR polymers in the form of unpolluted technological waste can be attractive namely from economical and ecological point of view [e.g. 5, 6].

Observation of color changes and evaluation of FTIR carbonyl index are commonly used technique for the assessment of processing stability of polymers. Testing of mechanical, flammable and flow properties, usually changing during repeated processing, can be used for this purpose as well.

The degradation during multiply extrusion of polypropylene has been a subject of many studies. However, works dealing with multiply manufacturing of halogen-free flame retarded polypropylene are sporadic. This is caused namely by undesirable sensitivity of HFFR materials to high temperature.

In this article, two types of proven HFFR systems were incorporated into polypropylene matrix. Tensile test, UL 94 flammability test and melt flow index measurement were done to observe material quality changes related to multiply extrusion.

2 Experimental

Materials

Extrusion type of impact copolymer polypropylene matrix Mosten EH 501 manufactured by Unipetrol RPA, Czech Republic was compounded with two types of intumescent HFFR (ADK STAB FP-2200 - Adeka Palmarole SAS, a mixture of piperazine pyrophosphate, blend of phosphoric acid and zinc oxide, and Exolit AP 766 - Clariant, surface modified ammonium polyphosphate). The mixtures were prepared on laboratory twin-screw extruder. The concentration of HFFR additives (see Table 1) was 22 wt. %. In the case of first HFFR system, mixtures were prepared also without basic processing stabilization to observe the effect of stabilization during multiply manufacturing.

Table 1: Sample composition.

Sample	EH 501	W11623	W11628	W11620
Mosten EH 501	100	77.7	77.7	78
Irganox B 225		0.3	0.3	
ADK STAB FP 2200		22		22
Exolit AP 766			22	

Extrusion

Multiply extrusion was performed on laboratory single-screw extruder at temperature of 220°C with the speed 100 rpm/min. The temperature was chosen purposely lower than commonly used temperature for multiply extrusion of polypropylene because of high temperature sensitivity of HFFR additives. It is also often used for processing of PP/HFFR materials. Five step by step extrusions were done and no manufacturing problems were observed during whole processing. The samples were taken in 0., 1., 2., 3. and 5. processing step and additionally tested.

Testing

Melt flow index (MFI) of sampled granulates were measured in ordinary way (ČSN EN ISO 1133) at conditions: temperature of 230 °C and load of 2.16 kg. Injection-moulded specimens were then manufactured and used for performing mechanical properties tests and UL 94 flammability test. Mechanical properties were measured at following conditions: tensile test - ČSN EN ISO 527-2, temperature 23 °C, test speed: 50 mm/min; flexural modulus - ČSN EN ISO 178, temperature 23 °C, test speed: 2 mm/min; Charpy V-notch impact test - ČSN EN ISO 179-1, temperature 23 °C, specimen position: edgewise. Vertical UL 94 test on specimens of dimensions 125 x 13 x 3 mm was used for material flammability evaluation.

3 Results

Neat polypropylene

The development of MFI and mechanical characteristics of neat polypropylene are displayed in Table 2. As can be seen, repeated extrusion led to rising of MFI with increasing number of processing steps. On the other hand, mechanical properties were influenced only slightly.

Minor decrease of strength and increase of tensile strength at break were observed. The UL 94 vertical test was not done because high flammability of commercially available neat polypropylene is well known.

Table 2: Neat polypropylene - MFI.

Sample_extrusion step	Mosten EH501_0	Mosten EH501_1	Mosten EH501_3	Mosten EH501_5
MFI (230°C; 2.16 kg), g/10 min	0.429	0.466	0.503	0.522
Tensile strength (MPa)	27.2 (±0.1)	27.1 (±0.2)	26.9 (±0.1)	26.9 (±0.1)
Tensile strain at yield (%)	6.9 (±0.2)	6.9 (±0.1)	7.1 (±0.1)	7.1 (±0.1)
Tensile strain at break (%)	128 (±24)	128 (±37)	135 (±29)	153 (±37)
Tensile modulus (MPa)	1358 (±41)	1302 (±32)	1291 (±11)	1323 (±14)
Flexural modulus (MPa)	1416 (±14)	1417 (±19)	1425 (±17)	1399 (±13)
Charpy notched impact strength +23°C (kJ/m ²)	96.2 (±1.4)	93.4 (±1.1)	92.0 (±2.1)	92.9 (±1.5)

Flame retarded polypropylene

The development of MFI, mechanical characteristics and UL 94 classification of flame retarded materials are displayed in Table 3.

Table 3: Flame retarded polypropylene – MFI, UL 94 classification.

Sample_extrusion step	W11620_0	W11620_1	W11620_2	W11620_3	W11620_5
MFI (230°C; 2.16 kg), g/10 min	0.379	0.395	0.401	0.383	0.388
Average burning time	(1.1)	(1.2)	(1.1)	(1.2)	(1.1)
UL 94 classification	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Sample_extrusion step	W11623_0	W11623_1	W11623_2	W11623_3	W11623_5
MFI (230°C; 2.16 kg), g/10 min	0.376	0.378	0.382	0.39	0.392
Average burning time	(1.2)	(1.2)	(1.1)	(1.2)	(1.3)

UL 94 classification	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Sample_extrusion step	W11628_0	W11628_1	W11628_2	W11628_3	W11628_5
MFI (230°C; 2.16 kg), g/10 min	0.359	0.413	0.443	0.489	0.531
Average burning time	(1.1)	(1.1)	(1.1)	(1.2)	(1.1)
UL 94 classification	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

Melt flow index values of the material W11620 including 22 wt. % of ADK STAB FP-2200 without processing stabilization additive did not show any definite tendency to change during multiply extrusion. Similarly to the neat polypropylene minor changes in mechanical properties in dependency on the processing steps were observed (see Fig.1). Slight decrease of strength and tensile modulus and significant increase of tensile strength at break after third processing step were noticed. As for flammability, the highest classification (V-0) with the minimum average burning time was determined in all cases. All samples were inflammable independently on the extrusion multiplicity.

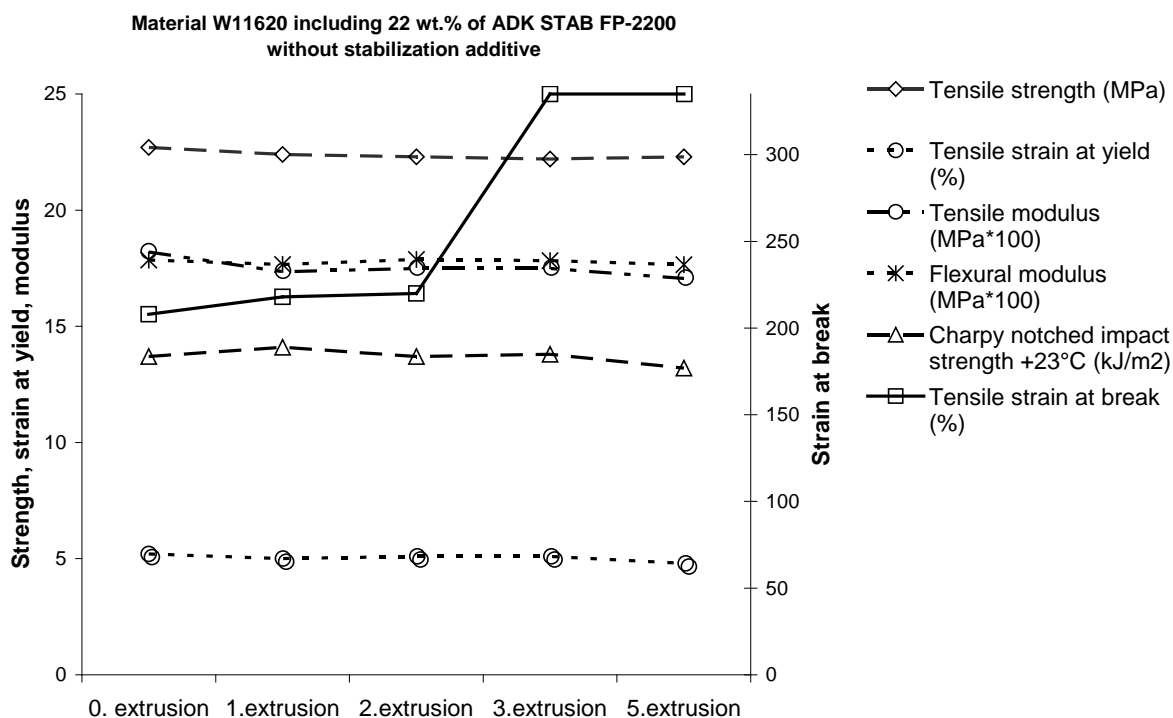


Figure 1: Mechanical properties during multiply extrusion: Material W11620.

The material W11623 with the same content and type of the flame retardant as the previous one but additionally including also 0.3 wt.% of processing stabilizer showed clear MFI values development during multiply manufacturing; see Table 3. Nevertheless, increasing trend was not expected because of the presence of processing stabilization. Similarly to the previ-

ous materials only minimal changes in mechanical properties except for tensile strength at break (see Fig. 2) and also minimal changes in flammability depended on processing steps were observed. The highest classification (V-0) with the minimum average burning time was measured in all cases.

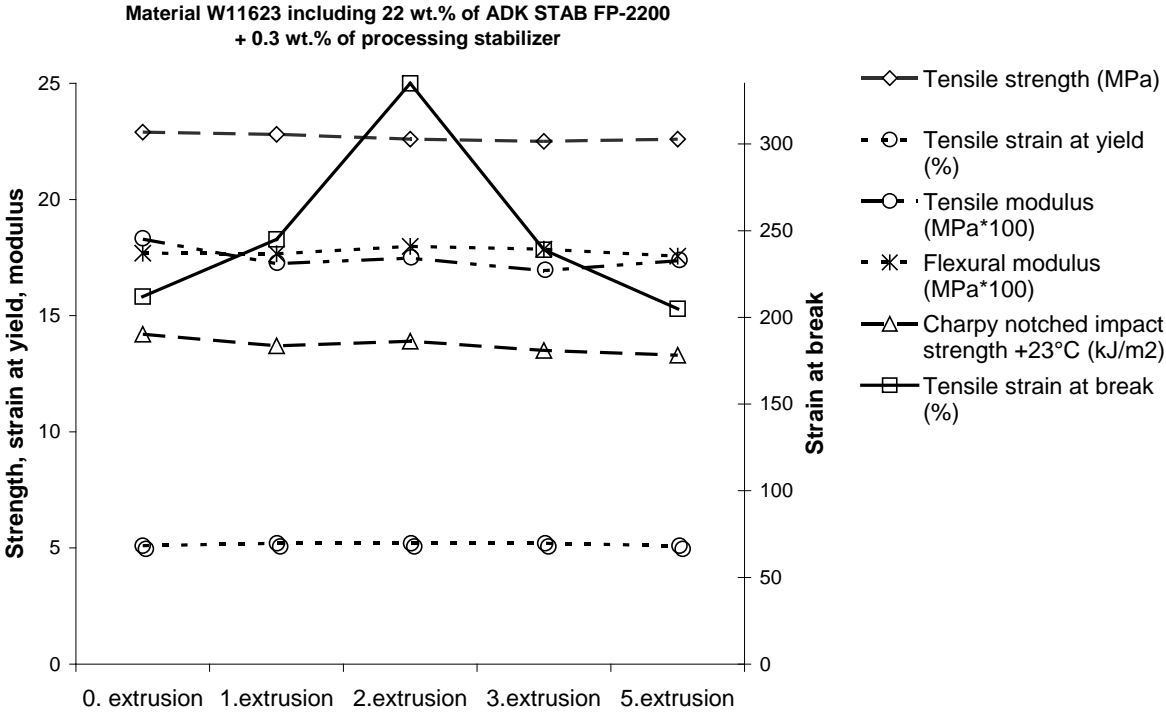


Figure 2: Mechanical properties during multiply extrusion: Material W11623.

The material W11628 comprising the same amount but different type of flame retardant, Exolit AP 766, and additionally also 0.3 wt.% of processing stabilizer showed again clear rising MFI development during multiply manufacturing. As for observation of mechanical behaviour trend, minor increase of tensile strain at break and more pronounced increase of Charpy impact strength were measured after individual processing steps. Flammability tests showed the same results as for the previous materials.

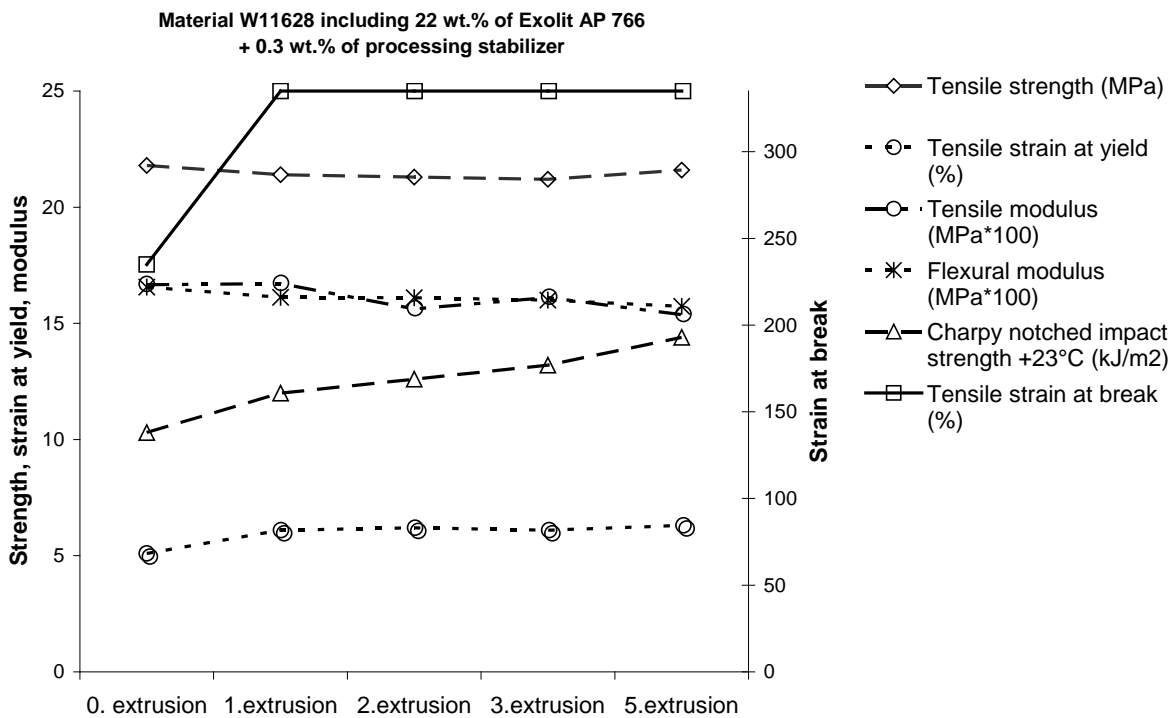
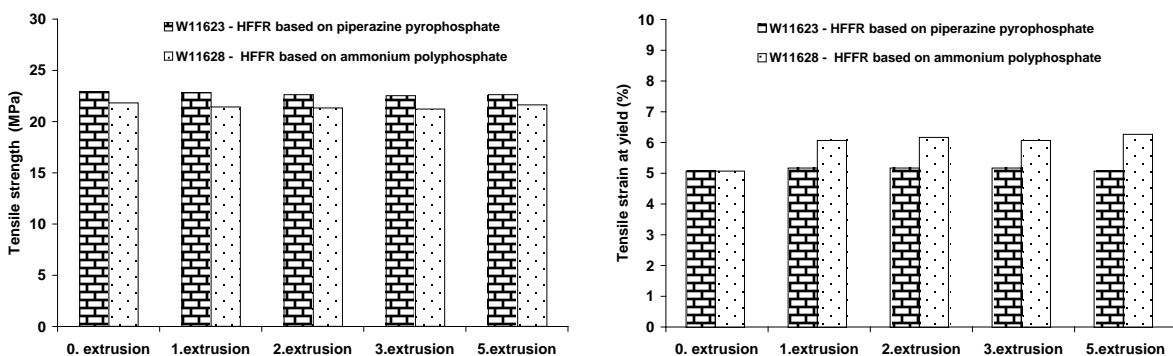


Figure 3: Mechanical properties during multiply extrusion: Material W11628.

Flame retarded materials comparison

Figures 4, 5 display comparison of flow and mechanical behaviour of flame retarded materials during multiply manufacturing. As can be seen, materials containing flame retardant based on ammonium polyphosphate show higher MFI (except for 0. extrusion step), lower strength, higher elongation, lower tensile and also flexural modulus and rather lower Charpy impact strength in general without dependency on multiplicity of extrusion. It is evident that in the case of tested HFFR mixtures the type of HFFR system was more significant factor influencing the results than multiplicity of manufacturing. As was discussed in previous text, generally the mechanical properties were not dramatically changed after multiply processing. Nevertheless, increasing toughness and flowability of the mixture based on ammonium polyphosphate in consequence of the extrusion multiplicity can mean beginning of degradation processes and therefore this mixture can be estimated as less processing stable.



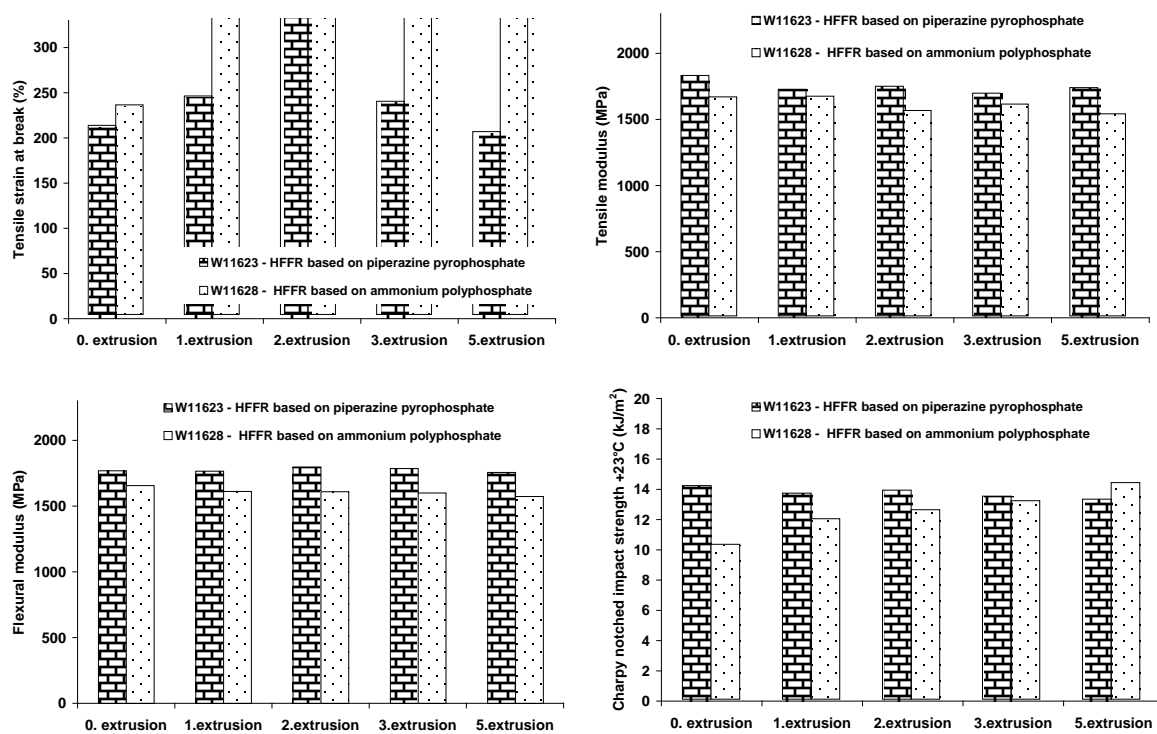


Figure 4: Mechanical properties during multiply extrusion: Flame retarded materials comparison.

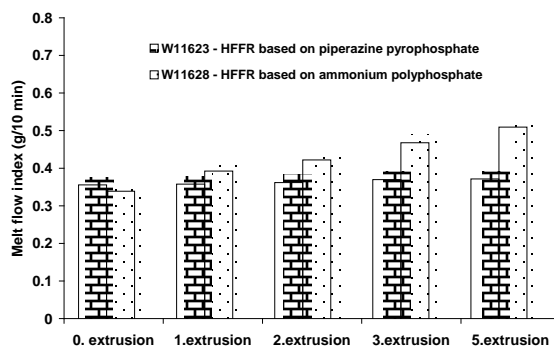


Figure 5: Flow behavior during multiply extrusion: Flame retarded materials comparison.

4 Conclusions

Our results affirmed negligible effect of the multiply extrusion on MFI, mechanical properties and flammability of the tested HFFR/PP materials. Despite of considerable thermo-mechanic sensitivity of the selected HFFR systems, even after fivefold extrusion, satisfying properties were obtained. The effect of HFFR type played dominant role above the influence of extrusion multiplicity. Application of the flame retardant based on piperazin pyrophosphate led to better results. All tested parameters remained almost unchanged in this case. In conclusion,

studied materials can be recycled without doubt on the assumption that proposed manufacturing conditions will be kept.

Literature

- [1] Morgan, A.B., Wilkie, Ch.A., Levchik, S.V.: Intro Introduction to Flame Retardancy and Polymer Flammability (2006)
- [2] Aubert, M., Nicolas R.C., Pavelec W., Vilén C-E., Roth, M., Pfaendner R.: Polymers for Advanced Technologies, 22(11) (2011) 1529-1538
- [3] Davis, J., Huggard, M.: Journal of Vinyl and Additive Technology, 2(1) (1996) 69-75
- [4] Morgan, A.B., Gilman, J.W.: Fire and Materials, 37(4) (2013) 259-279
- [5] Beard, A., Angeler, D.: 17 Flame Retardants: Chemistry, Applications, and Environmental Impacts, Handbook of Combustion 5 (2010)
- [6] Su, X., Yi, Y., Tao, J., Qi, H.: Polymer Degradation and Stability, 97(11) (2012) 2128-2135

This article was written with support of the project FR-TI1/187 granted by Ministry of Industry and Trade of Czech Republic.

Polymer Dynamics and Crosslink Density of SBR Nanocomposites Containing Fillers with Different Surface Area

**Anas Mujtaba^{1,2}, Melanie Keller³, Sybill Ilisch³, Hans-Joachim Radusch³,
Thomas Thurn-Albrecht², Kay Saalwächter², Mario Beiner^{1,2}**

¹Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik IWM, Walter-Hülse-Str 1,
06120 Halle (Saale), Germany

²Naturwissenschaftliche Fakultät II, Martin-Luther-Universität Halle-
Wittenberg, 06099 Halle (Saale), Germany

³Zentrum für Ingenieurwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-
Wittenberg, 06099 Halle (Saale), Germany

Mechanical properties and crosslink density of model composites of styrene butadiene rubber (SBR) samples filled with different amounts of silica nanoparticles or mixtures of high-surface area silica (Si) and low-surface area borosilicate particles (BK3) are investigated by dynamic shear measurements and solid state NMR.

The crosslink density of the rubber matrix is estimated in absolute units [1] based on a combination of double-quantum NMR measurements [2] and shear measurements on unfilled rubber samples with different crosslink densities. Figure 1 shows a linear relation between crosslink densities obtained from shear experiments and NMR-determined crosslink densities for differently cross linked reference-unfilled samples.

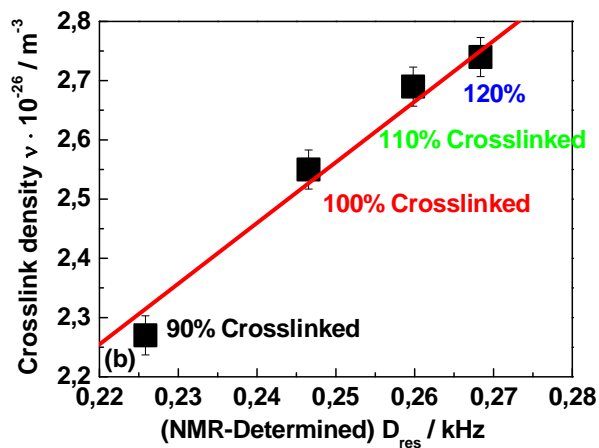


Figure 1: Cross-link densities ν obtained by dynamic shear measurements as a function of D_{res} from DQ NMR measurements. The red line is a linear fit to the data $\nu = 1.027 \times 1027 m^{-3}/kHz \cdot (D_{res}/2\pi)$, allowing to estimate the crosslink density of composites in absolute units based on DQ NMR measurements

The results for two series of differently filled composites in figure 2 show clearly that the average cross-link density (ν) decreases systematically with increasing content of nanosized silica particles. Additional micron-sized BK3 filler particles do not influence the cross-link density significantly. A decrease in the crosslink density with increasing content of nanosized silica particles can be interpreted based on an assumption that the cross-linking agent is partly deactivated by absorption on the large surfaces of the filler particles. Consequently, the total surface area per unit composite should be the main parameter influencing the average cross-link density.

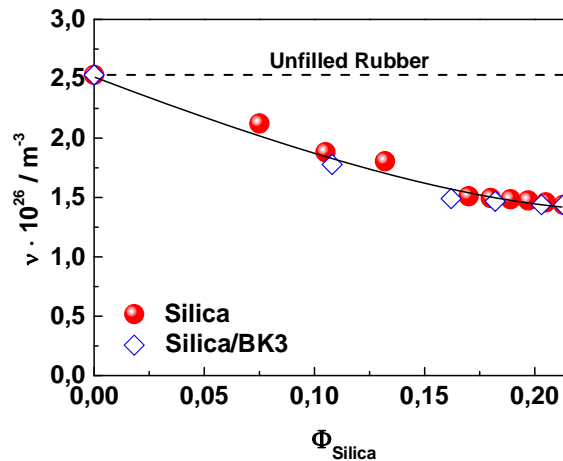


Figure 2: Cross-link densities as a function of silica content for SBR containing only silica (circles) and mixtures of silica & BK3 particles (diamonds). In the latter case the total filler content is kept constant ($\phi_{\text{silica}} + \phi_{\text{BK3}} = 0,213$)

Shear data show that the mechanical properties like plateau modulus related to reinforcement in the rubber plateau range depend systematically on the silica content (figure 3a). The mechanical reinforcement (G'_p) increases with the addition of the silica nanofillers. The silica content is obviously determining these mechanical properties. The addition of large BK3 particles does not lead to significant changes in the plateau range (figure 3b). From this observation, one may conclude that total surface area of the filled composite is also of major importance for the mechanical properties [1].

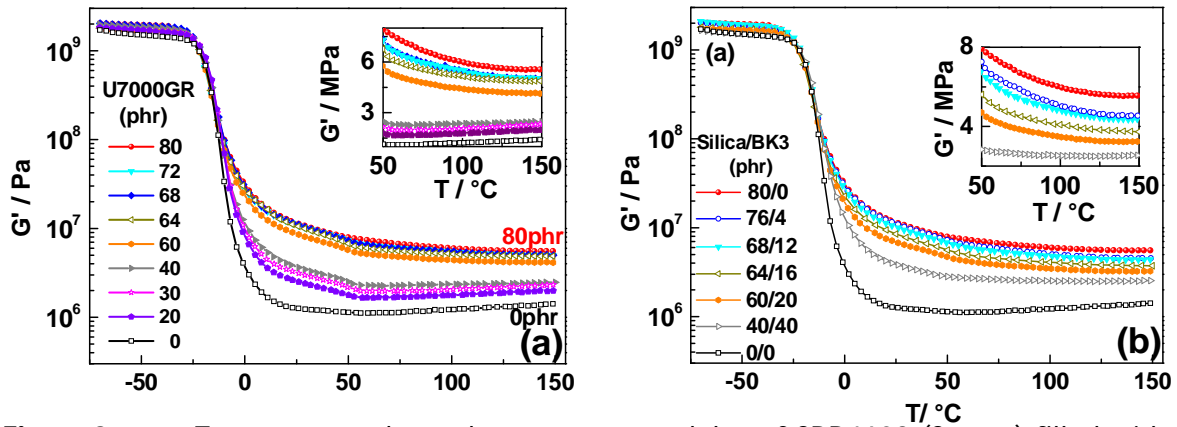


Figure 3: Temperature dependent storage modulus of SBR4602 (Styron) filled with (a) silica (surface area 175 m²/g) and (b) silica substituted borosilicate (4.5 m²/g) content demonstrating the decrease in reinforcement with increasing silica substitution. Insets show a linear representation of G' and G'' in the temperature range of 50°C to 150°C respectively. The colored labels indicate the silica/borosilicate content in phr.

Different contributions to reinforcement are quantified based on a comparison of linear response measurements with strain sweeps performed at different temperatures. The results indicate that a solid 'filler network' incorporating filler particles as well as shielded occluded rubber from filler clusters contributes significantly to reinforcement above the percolation threshold at silica contents of about $\Phi_c \sim 0.155$ [2] (shown in figure 4). The strength of the 'filler network' decreases significantly with temperature. This observation indicates the presence of an immobilized polymer being part of the filler network which softens several ten degrees above the bulk Tg of SBR [5].

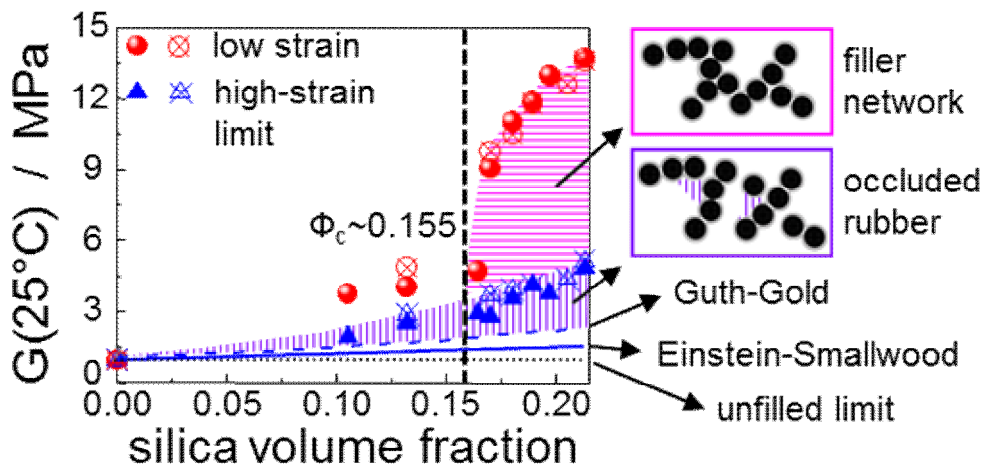


Figure 4: Comparison of storage moduli at $\gamma \rightarrow 0$ (circles) and $\gamma \rightarrow \infty$ (triangles) for composites with different silica (full symbols) and silica/BK3 (Empty symbols with cross) content measured at 25°C. Contributions of "filler network" (horizontal hatch), due to "occluded rubber" and "immobilized layer" (vertical hatch) and hydrodynamic effects of the pure filler particles (cross hatch) are indicated. The thin dotted line (unfilled network limit) is the plateau modulus of the unfilled rubbers ($\phi = 0$), and the thick solid line corresponds the prediction of the Einstein–Smallwood [3] model $G'_{ES} / G_0 = (1 + 2.5\phi)$ while the thick dashed line includes the $14.1\phi^2$ term derived by Guth and Gold [4].

In accordance with this picture, two regimes are found in the dissipation (G'') above T_g [1] which both depend systematically on the surface area of the filler system: (i) A strongly frequency-dependent dissipation showing power-law behavior at temperatures up to 70 K above the bulk T_g and (ii) nearly constant, frequency-independent G'' values dominating at higher temperatures are observed. The nature of the underlying molecular processes and the importance of these observations for the optimization of filled elastomers for tire applications are discussed.

References

- [1] *Mujtaba, A., et al.*, *Macromolecules*, 2012, 45, 6504-6515.
- [2] *Saalwächter, K.*, *Progress in NMR spectroscopy*, 2007, 51, 1-35.
- [3] *Smallwood, H. M. J.*, *Appl. Phys.* 1994, 15, 758-766.
- [4] *Guth, E., Gold, O.* *Phys. Rev.* 1938, 53, 322.
- [5] *Mujtaba, A., et al.*, "Detection of surface-immobilized components and their role in viscoelastic reinforcement of rubber-silica nanocomposites", submitted, 2014.

Entwicklung eines hybriden Prüfverfahrens zur strukturellen Aufklärung von Deformationseigenschaften elastomerer Werkstoffe

S. Döhler¹, K. Reincke², U. Heuert¹, W. Grellmann²;

¹ Hochschule Merseburg, Merseburg (Deutschland), ² PSM Polymer Service GmbH Merseburg, Merseburg (Deutschland)

1 Einleitung

Polymere Werkstoffe finden in der heutigen Zeit immer mehr Anwendung in den unterschiedlichsten Einsatzfeldern wie z.B. dem Verpackungssektor oder in der Bau-, Elektro- oder Automobilindustrie. Einen großen Anteil dabei haben neben den thermoplastischen Werkstoffen auch die elastomeren Werkstoffe. Durch die Entwicklung immer neuer polymerer Werkstoffe sind auch die Kunststoffprüfung und Kunststoffdiagnostik immer stärker gefordert, den hohen Ansprüchen zu genügen und neue, struktursensitive Verfahren und Kenngrößen bereitzustellen, mit denen man in der Lage ist, neuartige Werkstoffe adäquat zu charakterisieren und einsatzrelevante Werkstoffeigenschaften quantitativ, zuverlässig, reproduzierbar und strukturbezogen zu beschreiben. Üblicherweise erfolgt die Bewertung der mechanischen Eigenschaften von thermoplastischen und elastomeren Werkstoffen durch die Anwendung typischer Standardversuche der Kunststoffprüfung wie z.B. Zugversuch, Härteprüfung oder Kerbschlagbiege- oder Kerbschlagzugversuch. Um eine Erhöhung des Informationsgehaltes dieser konventionellen Prüfverfahren zu erreichen, werden Prüfverfahren oder -methoden der Kunststoffprüfung miteinander gekoppelt. Die Anwendung dieser hybriden Verfahren trägt dann wesentlich zur Aufklärung von Zusammenhängen zwischen der Mikrostruktur des Werkstoffes und seinen makroskopischen Eigenschaften bei und bildet eine wichtige Grundlage für die Aufstellung von Struktur-Eigenschafts-Korrelationen als Basis einer ökonomischen Werkstoffentwicklung und -optimierung. Durch die Kombination eines oder mehrerer Verfahren der Kunststoffprüfung mit Methoden der (quasi)-zerstörungsfreien Prüfung zu einem hybriden Prüfverfahren besteht die Möglichkeit, vertiefende Erkenntnisse über die untersuchten Werkstoffe bzw. deren strukturbeeinflusstes Verhalten unter mechanischer Beanspruchung zu gewinnen [1–3]. Das Ziel der hier dokumentierten Arbeiten ist die Entwicklung eines bisher, in dieser Form nicht existenten hybriden Verfahrens der Kunststoffdiagnostik. Bei diesem hybriden Verfahren sollen der konventionelle Zugversuch und zukünftig auch Spannungsrelaxationsversuche unter Zugbeanspruchung mit der aus der chemischen Analytik bekannten Methode der kernmagnetischen Resonanz (NMR) gekoppelt werden, um einen direkten Bezug zur Struktur während der Deformation herstellen zu können. Zielstellung ist nach der Entwicklung und Erprobung der Gerätetechnik und der notwendigen Software die Anwendung des Verfahrens zur mikrostrukturellen Beurteilung während der Beanspruchung/Deformation von Elastomeren.

2 Ausgangssituation

Generell gilt der konventionelle Zugversuch unter den statischen- bzw. quasistatischen Prüfverfahren als eine der wichtigsten Methoden der mechanischen Werkstoffprüfung. Aus den gemessenen Spannungs-Dehnungs-Diagrammen lassen sich Aussagen über die Festigkeits- und Deformationseigenschaften des zu prüfenden Werkstoffes gewinnen. Die Methode der kernmagnetischen Resonanz erlaubt Aussagen über die molekulare Struktur und die Beweglichkeit von Polymerketten und eignet sich damit prinzipiell, Strukturparameter für polymere Werkstoffe zu ermitteln, die dann eine wesentliche Basis für die Aufstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen darstellen. Damit ist es beispielsweise möglich, thermische und mechanische Schädigungen aufgrund von Alterungsprozessen zu untersuchen und quantitativ zu bewerten [4, 5]. Die hochauflösende NMR-Methode ist als ein Verfahren zur chemischen Strukturaufklärung bekannt [6, 7], sie wird aber auch als bildgebendes Verfahren als Magnetresonanztomographie (MRT) z.B. zur medizinischen Diagnostik eingesetzt.

Die Anwendung des zu entwickelnden hybriden Prüfverfahrens aus mechanischer Prüfung und Strukturcharakterisierung soll es ermöglichen, eine mikrostrukturelle Charakterisierung während der mechanischen Beanspruchung und damit der Deformation von Elastomeren vorzunehmen. Insbesondere für Elastomere wie Naturkautschuk (NR), die eine dehnungsinduzierte und damit auch dehnungsabhängige Kristallisation zeigen, stellt das Verfahren eine geeignete Möglichkeit dar, die mechanischen Eigenschaften strukturbezogen und zeitabhängig quantitativ zu charakterisieren.

Prinzipiell wird die mittels NMR zu untersuchende Probe einem starken statischen Magnetfeld ausgesetzt. Neben dem statischen Magnetfeld wirkt während des Experimentes ein oszillierendes Magnetfeld in Form eines Hochfrequenzpulses kurzzeitig auf die Probe ein, welcher die Magnetisierung um einen bestimmten Winkel kippt [6]. Die resultierende Gesamtmagnetisierung der Probe befindet sich vor dem Experiment im Gleichgewicht in Richtung des statischen Magnetfelds. Nach der Anregung kann im Zeitsignal eine exponentielle Abnahme der Magnetisierung beobachtet werden, welche durch Relaxationsprozesse bedingt wird und durch die Relaxationszeiten T_1 und T_2 [6] beschrieben werden kann. Die bei der Messung detektierte Signalantwort beinhaltet dann Informationen über die chemische Zusammensetzung und die molekulare Beweglichkeit des Probenmaterials.

In Bild 1 ist die Abhängigkeit der effektiven T_2 -Relaxationszeit aus NMR-Untersuchungen in Abhängigkeit von der Dauer einer künstlichen Alterung für einen EPDM-Werkstoff dargestellt [5, 8]. Proben des Werkstoffes wurden bei erhöhter Temperatur unterschiedlich lang einem flüssigen Medium ausgesetzt. Aus Bild 1 geht hervor, dass die künstliche Alterung zu einer Änderung der molekularen Struktur führte, die z.B. in Form einer Nachvernetzung und/oder Kettenabbau auftreten kann. Verbunden damit ist auch eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften.

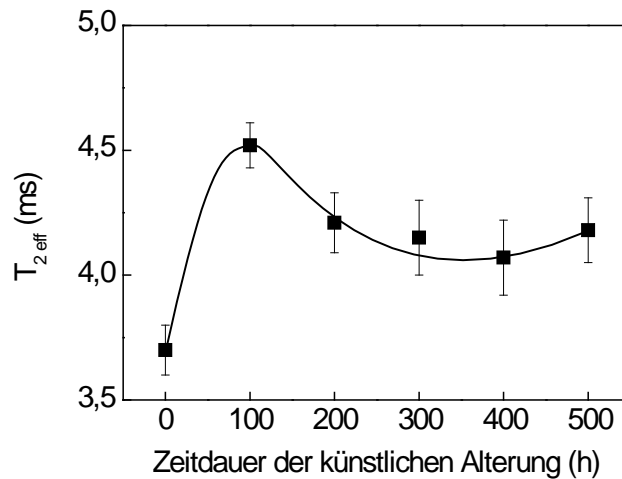


Bild 1: Effektive T_2 -Relaxationszeit eines EPDM-Werkstoffes in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer

In Bild 2 ist als ein weiteres Beispiel für die Anwendung der NMR-Spektroskopie die Abhängigkeit der T_2 -Relaxationszeit von der Dehnung des Prüfkörpers für einen Elastomerwerkstoff dargestellt. Für die Untersuchungen wurde ein Prüfkörper mit den Abmessungen Länge $L = 50$ mm, Breite $W = 3$ mm und Dicke $B = 1,5$ mm hergestellt. Die Zugbeanspruchung wurde mittels des in [9] beschriebenen Prototyps realisiert und bei unterschiedlichen Dehnungen wurde dann die T_2 -Relaxationszeit mittels Hahn-Echo-Experimenten und exponentieller Kurvenanpassung bestimmt. Mit zunehmender Dehnung kommt es zu einer Streckung der Molekülketten im Werkstoff. Daraus resultieren weniger stark ausgemittelte Spin-Spin-Wechselwirkungen durch Anisotropie, welche zu einer Abnahme der T_2 -Relaxationszeit führen.

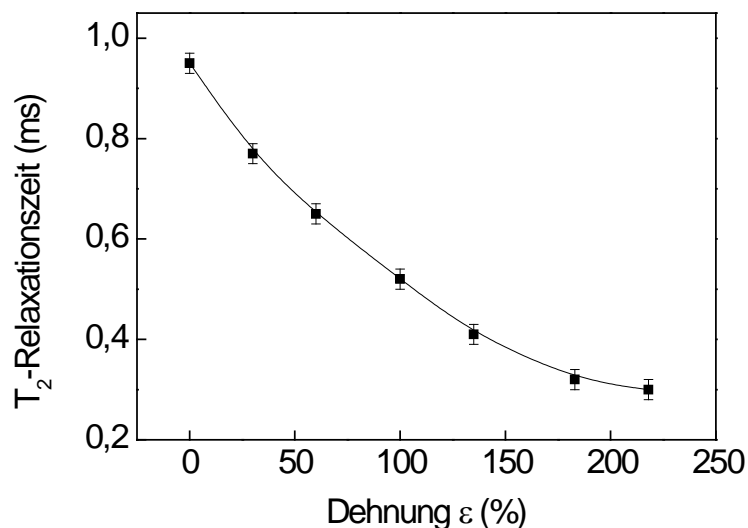


Bild 2: Abhängigkeit der T_2 -Relaxationszeit von der Dehnung eines Elastomerprüfkörpers

3 Entwicklung des Messsystems

Die Messanordnung und die jeweiligen Messaufbauten zur Durchführung von Zugversuch und kernmagnetischen Experimenten sind normalerweise als inkompatibel zu betrachten. Die starken Magnetfelder, die für NMR-Messungen erforderlich sind, werden in der Regel durch Kryomagneten erzeugt. Die erreichbaren magnetischen Flussdichten von über 20 Tesla eignen sich nicht dazu, magnetische Materialien in die Messanordnung zu integrieren. Weiterhin spielt auch der Platzbedarf für die Integration zusätzlicher Prüfeinrichtungen eine wesentliche Rolle bei einer Adaption eines mechanischen Verfahrens mit der NMR-Spektroskopie, da der Platz bei dem eingesetzten NMR-Magneten auf eine zylindrische Raumlufthohlung von 5–8 cm Durchmesser begrenzt ist. Die erste grundlegende Prototypentwicklung [9] zeigt allerdings, dass eine Realisierung eines entsprechenden Aufbaus für einen In-situ-Zugversuch mit NMR generell möglich ist. In Bild 3 ist schematisch die Messanordnung für den geplanten In-situ-Zugversuch dargestellt.

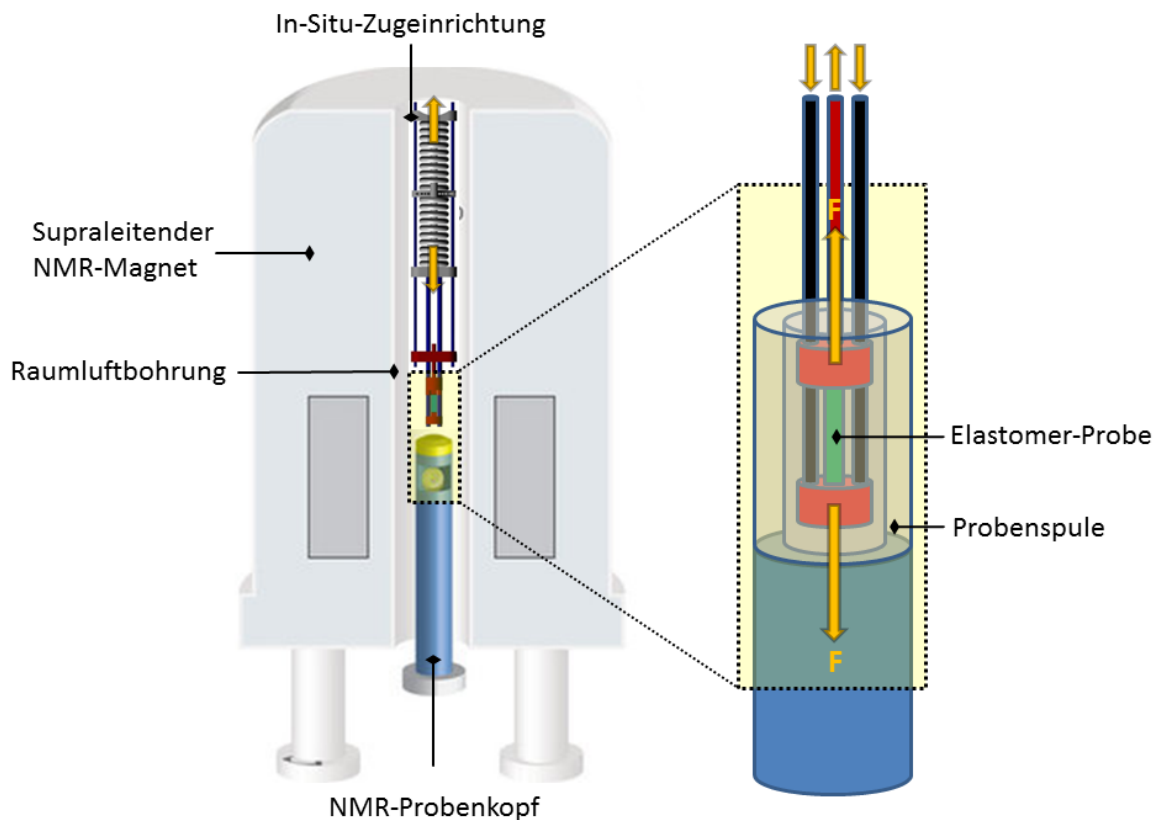


Bild 3: Schematische Darstellung der Prüfanordnung für die Durchführung von Zugversuchen in einem NMR-Gerätesystem

Zur Umsetzung des Vorhabens gehören

- Konstruktion und Bau der Zugeinrichtung,
- Instrumentierung der Zugeinrichtung zur Kraft- und Wegmessung während der mechanischen Beanspruchung des eingespannten Prüfkörpers,
- Arbeiten zur konstruktiven Realisierung einer präzisen Kraft- und Wegregelung der Zugeinrichtung,
- Implementierung von Softwarekomponenten zur kraft- und weggeregelten Steuerung der Zugeinrichtung sowie zur Auswertung der aufgezeichneten Kraft-Zeit- bzw. Kraft-Weg-Daten als Basis für Spannungs-Dehnungs-Daten,
- softwaretechnische Integration in die bestehende NMR-Software.

Bild 4 zeigt dazu eine Prinzipskizze des geplanten Prüfsystems mit dem NMR-Gerät sowie der Hardware- und Software-Ebene.

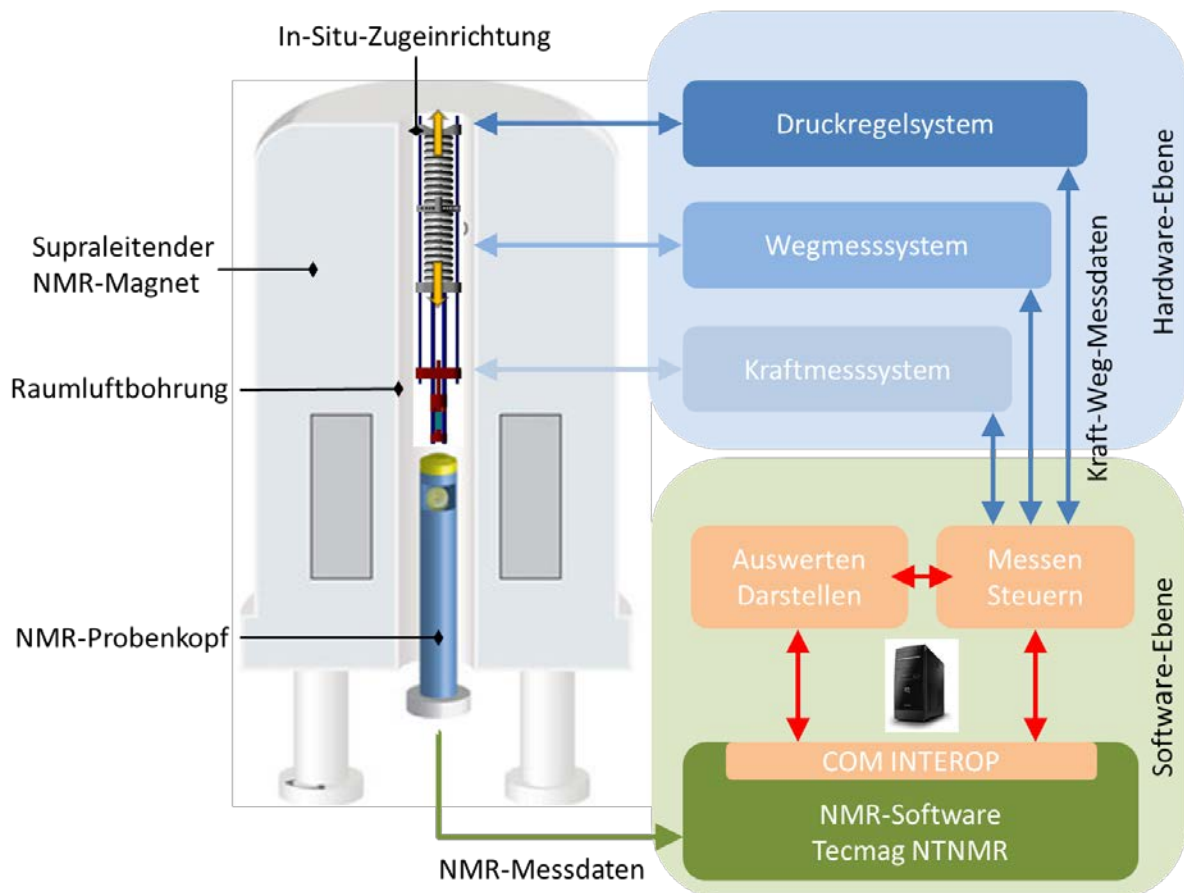


Bild 4: Überblick über Software- und Hardware-Ebenen der zu entwickelnden Prüfeinrichtung

4 Ausblick

Nach dem Abschluss der geplanten Arbeiten soll ein Prüfstand zur Durchführung von In-situ-NMR-Zugversuchen und In-situ-NMR-Spannungsrelaxationsversuchen verfügbar sein, mit dem die zuverlässige und reproduzierbare Aufzeichnung von Kraft-Zeit- und Kraft-Weg-Signalen während einer Zugbeanspruchung eines elastomeren Prüfkörpers möglich ist. Die Zugeinrichtung soll die Durchführung von kraft- und weggeregelten Experimente erlauben. Die Implementierung und Anpassung der Software soll eine nutzerfreundliche Durchführung und Auswertung der Experimente ermöglichen. Untersuchungsgegenstand sollen wegen ihrer industriellen Relevanz unterschiedliche elastomere Modellwerkstoffe sein. Bei diesen Werkstoffen kann der Grad der Vernetzung, d.h. die Molekülkettenlänge zwischen den Vernetzungspunkten ggf. auch die Netzknotenverteilung bzw. die Verteilung der Molekülkettenlängen und damit die Relaxationszeit der Polymerketten durch die Menge des Vernetzungsmittels definiert beeinflusst bzw. eingestellt werden. Nach der Herstellung und der Grundcharakterisierung sollen Spannungs-Dehnungs-Diagramme mit Hilfe konventioneller Prüftechnik aufgenommen werden. Diese sollen als Vergleichsdaten für die mit der neu entwickelten Zugeinrichtung ermittelten Spannungs-Dehnungs-Diagramme verwendet werden. Über die Aufnahme von Spannungs-Dehnungs-Diagrammen hinausgehend sollen weiterhin Spannungsrelaxationsuntersuchungen mit der zu entwickelnden Mess- und Prüftechnik durchgeführt werden. Das neue Prüfverfahren ist zur Aufstellung von Struktur-Eigenschafts-Korrelationen für Elastomerwerkstoffe geeignet und eröffnet Möglichkeiten, deren deformationsabhängige molekulare Struktur quantitativ zu beschreiben. Damit kann ein wesentlicher Beitrag zur gezielten Verbesserung von einsatzrelevanten Eigenschaften elastomerer Werkstoffe geleistet werden. Neben dem Einsatz der neuen hybriden Methode im Rahmen der Werkstoffentwicklung und -optimierung können auch die im Zusammenhang mit Alterungsprozessen auftretenden Strukturveränderungen in Form z.B. einer Veränderung der Relaxationszeiten (auch lokal durch *Material Properties Imaging*) direkt nachgewiesen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Grellmann, W., Seidler, S. (Hrsg.): Kunststoffprüfung. Carl Hanser Verlag, München (2011), 2. Auflage
- [2] Nase, M., Zankel, A., Langer, B., Baumann, H.-J., Grellmann W., Poelt, P.: Investigation of the peel behavior of polyethylene/polybutene-1 peel films using in-situ peel tests with environmental scanning electron microscopy. *Polymer* 49 (2008) 5458–5466
- [3] Bierögel, C., Fahnert, T., Lach, R., Grellmann, W.: Werkstoffkennwerte zur Bewertung von Kunststoffschweißnähten mit der Laserextensometrie. In: Buchholz, O. W. und Geisler, S. (Hrsg.) Herausforderung durch den industriellen Fortschritt – Tagungsband Werkstoffprüfung 2003, Verlag Stahleisen GmbH Düsseldorf, ISBN 3-514-00703-9, S. 315–321
- [4] Döhler, S., Schickanz, C, Heuert, U.: Kernmagnetische ^1H T_2 -Relaxationszeitmessungen zur Kunststoffdiagnostik. In: Stolzenburg, F., Ruh, F. (Hrsg.), 12. Nachwuchswissenschaftlerkonferenz Tagungsband, Koch-Druck Halberstadt ISBN 978-3-00-034329-2, S. 379–382, Wernigerode, April 2011

- [5] Döhler, S., Heuert, U., Grellmann, W.: Material Properties Imaging zur Aufklärung von Materialeigenschaften, 13. Tagung Problemseminar „Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen“, Tagungsband Seite 419–422, Merseburg, Juni 2011
- [6] Friebolin, H.: Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung, Wiley-VCH Verlag, 2013
- [7] Grellmann, W., Bierögel, C., Reincke, K. (Hrsg.): Wiki „Lexikon Kunststoffprüfung und Diagnostik“, 2013, <http://wiki.polymerservice-merseburg.de>
- [8] Reincke, K., Langer, B., Grellmann, W., Döhler, S., Heuert, U.: Alterung und Beständigkeitsuntersuchungen von Elastomerwerkstoffen. Kautsch. Gummi Kunstst., eingereicht
- [9] Döhler, St., Glatz, D., Heuert, U., Grellmann, W.: Entwicklung einer neuartigen in-situ-Zugleinrichtung für kernmagnetische Untersuchungen an Elastomeren In: Honekamp, W., Schindler, P. (Hrsg.), 13. Nachwuchswissenschaftlerkonferenz Tagungsband, Re Di Roma Verlag Remscheid ISBN 978-3-86870-436-5, S. 185–190, Görlitz, April 2012

Influence of shear processing on morphology orientation and mechanical properties of styrene butadiene triblock copolymers

Nasir Mahmood¹, Mario Beiner^{1,2}

**¹Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Naturwissenschaftliche Fakultät II, 06099 Halle (Saale), Germany**

**²Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM,
Walter-Hülse-Str. 1, 06120 Halle (Saale), Germany**

Main objective of this work is to investigate the influence of ram extrusion with different shear rates on structure and mechanical properties of a triblock copolymer with styrene end blocks and SBR middle block. Two-dimensional small angle x-ray scattering (2D SAXS) and transmission electron microscopy (TEM) are used to quantify structural features on the mesoscale. All extruded samples are microphase-separated with a highly oriented lamellar morphology. Tensile tests performed parallel and perpendicular to the extrusion direction show a strong anisotropy of the mechanical properties.

Triblock copolymers containing glassy end blocks and a long rubbery middle block, called thermoplastic elastomers (TPEs), are materials with elastomer-like properties which are processable by extrusion and injection molding. A further variation of volume fraction of glassy and rubbery blocks allows fine-tuning morphology and mechanical properties.¹ In this way one can not only obtain classical TPEs with isolated glassy nanodomains but also ‘plastomers’ with co-continuous phases. This makes this class of materials interesting for various fields of application.

Small angle x-ray scattering (SAXS) and transmission electron microscopy (TEM) results show that the investigated triblock copolymer is microphase-separated under different extrusion conditions with a basically unchanged lamellar morphology of periodicity 33 ± 1 nm (figure 1). For shear processed samples, there is a relatively strong orientation of the observed morphology with lamellae surface normals perpendicular to the extrusion direction.² This can be concluded from 2D SAXS images shown in figure 1a-d and the corresponding Lorentz corrected intensity (Iq^2) versus scattering vector (q) plot (figure 1e). The orientation is parameterized using Herman’s orientation function (f_z, f_y), quantifying the average angle between lamellae surface normals and a reference axis, based on a detailed analysis of 2D SAXS pattern for different cross-sections of the extruded sample.² Representative results showing the shear rate dependence of Herman’s orientation function in the yz and xy planes, i.e. parallel and perpendicular to the extrusion direction z , for differently extruded samples are given in figure 2a. The consequences of block copolymer morphology orientation on the stress-strain behavior have been investigated by tensile tests in z and y direction. Results for differently extruded triblock copolymers are presented in figure 2b-d. Generally, it has been observed that a correlation between morphology orientation on the mesoscale and mechanical properties exists. Changes in the orientation function f_z at a shear rate of about 600 s^{-1} are accompanied by changes in Young’s modulus E_{II} measured in extrusion direction. The experimentally observed E_{II} values are compared with the predictions of the

composite model describing the dependence of the Young's modulus on orientation in case idealized two-phase materials.

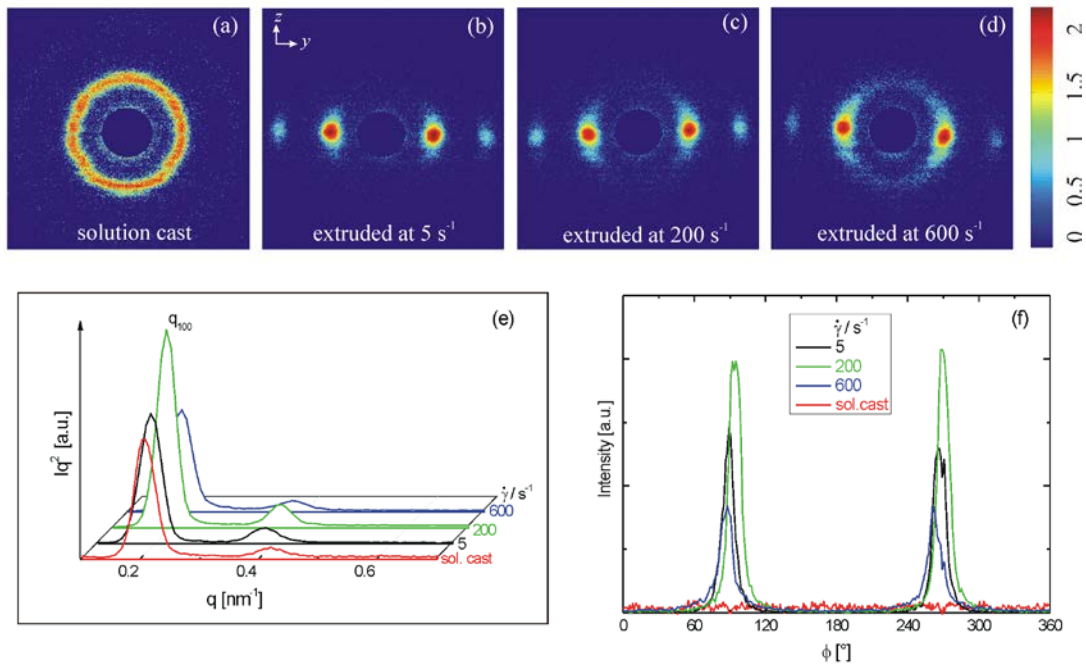


Figure 1: (a)-(d) Representative diffraction patterns for triblock copolymers processed at different conditions. The color bar represents the logarithm of scattering intensity. (e) Lorentz corrected scattered intensity (Iq^2) versus scattering vector (q) obtained through integration of the 2D diffraction patterns and (f) Intensity of the first order reflection I_{100} vs. azimuthal angle (ϕ) for the samples shown in parts (a)-(d).

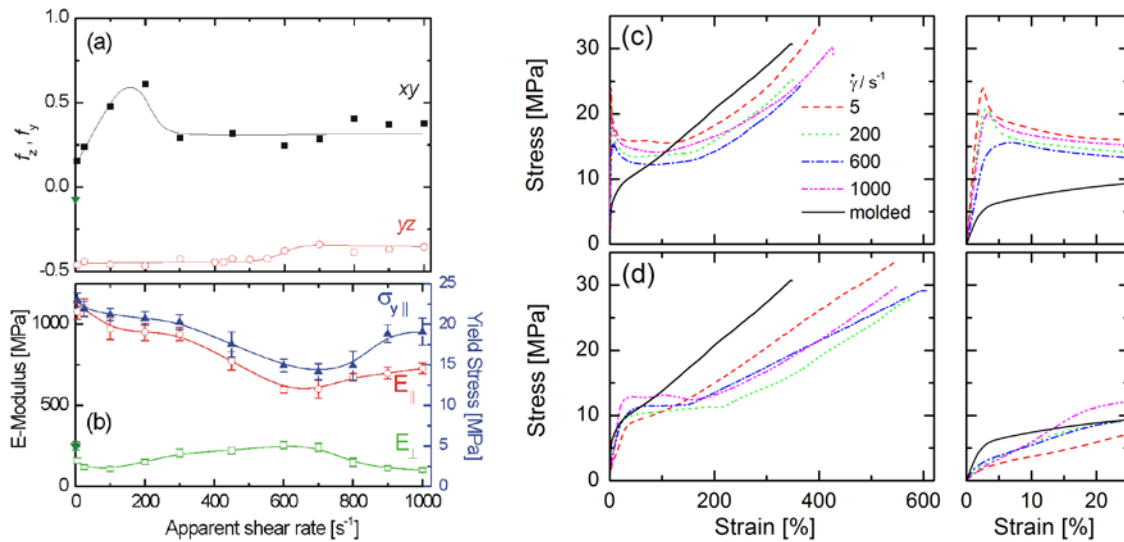


Figure 2: (a) Herman's orientation function vs. shear rate calculated from 2D SAXS data for the yz plane (f_z) and the xy plane (f_y). A data point for a solution casted film is added for comparison (triangle). (b) Young's moduli, $E_{||}$ and E_{\perp} depending on the apparent shear rate during ram extrusion of the rectangular strips ($1 \times 10 \text{ mm}^2$) at 180°C . Stress-strain curves for samples tested (c) parallel and (d) perpendicular to the extrusion direction are shown in part (c) and (d), respectively. The zooms on the right side show differences in yielding behavior.

Summarizing the results of our studies on differently extruded triblock copolymers, one can conclude that there is always a strong orientation of the lamellar domains on the mesoscale. The degree of orientation depends significantly on shear rate. This has clear consequences for mechanical properties like E-modulus and yielding. These quantities are highly anisotropic for extruded samples and show significant changes depending on shear rate. This has to be considered if the processing of such triblock copolymers will be optimized for special applications.

Literature

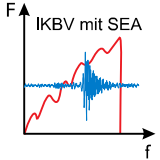
- [1] Ganß, M., Staudinger, U., Thunga, M., Knoll, K., Schneider, K., Stamm, M., Weidisch, R.: Influence of S/B middle block composition on the morphology and the mechanical response of polystyrene-poly(styrene-co-butadiene)-polystyrene triblock copolymers. *Polymer* 53 (2012) 2085-2098.
- [2] Mahmood, N., Anton, M. A., Gupta, G., Babur, T., Knoll, K., Thurn-Albrecht, T., Kremer, F., Beiner, M., Weidisch, R.: Influence of shear processing on morphology orientation and mechanical properties of styrene butadiene triblock copolymers, (2014) submitted to *Polymer*.

Zusammenhang zwischen Schädigungsmechanismen und Schallemissionscharakteristik in Polyolefin/GF-Verbunden unter schlagartiger Beanspruchung



Marcus Schoßig, Christian Bierögel, Wolfgang Grellmann

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Zentrum für Ingenieurwissenschaften, D-06099 Halle /Saale



Einleitung

Für die Erweiterung der Einsatzgebiete von Kunststoffen, die mit dem maßgeschneiderten Einstellen aller relevanten Eigenschaften einhergeht, ist eine zuverlässige und reproduzierbare quantitative Charakterisierung der Eigenschaften von besonderer Bedeutung. Dabei sind besonders Untersuchungsmethoden und Kenngrößen gefragt, welche struktursensitive Aussagen hinsichtlich des erreichten Eigenschaftsniveaus liefern. Seit mehr als zwei Jahrzehnten hat sich die Bestimmung von Zähigkeitskennwerten für Polymere mit Hilfe von bruchmechanischer Auswertemethoden unter schlagartiger Beanspruchung bewährt. Speziell die erhöhte Aussagefähigkeit hinsichtlich einer differenzierten energetischen Bewertung des Bruchvorganges, d.h. die getrennte Bewertung des Kraft- und des Verformungsverhaltens gegenüber dem konventionellen Kerbschlagbiegeversuch sowie die differenzierte Bewertung des Rissausbreitungsverhaltens ermöglichen in Kombination mit der Schallemissionsprüfung die Aufstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und damit eine werkstoffphysikalisch begründete Bewertung des Werkstoffverhaltens.

Im Rahmen dieses Posters steht die Ermittlung des Schädigungsbeginns bzw. der Rissinitiierung von glasfaserverstärkten Polyolefin-Verbunden im Vordergrund. Das Werkstoffverhalten sowie die Schädigungskinetik werden ausführlich in [1] diskutiert.



Bild 1. Messplatz zur Durchführung des instrumentierten Kerbschlagbiegeversuchs mit Aufzeichnung der Schallemissionen

Werkstoffe und Experimentelles

Bild 1 zeigt den Messplatz für die Durchführung des instrumentierten Kerbschlagbiegeversuchs (IKBV) mit simultaner Schallemissionsmessung. Für die Aufzeichnung der Schallemissionen wurde der Sensor zur Verbesserung der Impedanz direkt auf dem Prüfkörper mit Bienenwachs appliziert. Die Durchführung des IKBV erfolgt nach MPK-IKBV Prozedur Teil 1 [2]. Details der Schallemissionsanalyse (SEA) sind in [1] aufgeführt.

- Polypropylen (PP)-, Polyethylen hoher Dichte (PE-HD)- und Polybuten-1 (PB-1)-Verbunde mit 10 bis 50 Masseprozent Kurzglasfasern
- Pendelhammergeschwindigkeit: 1 m/s
- Kerbradius: 0,3 µm
- Kerbtiefe: 2 mm

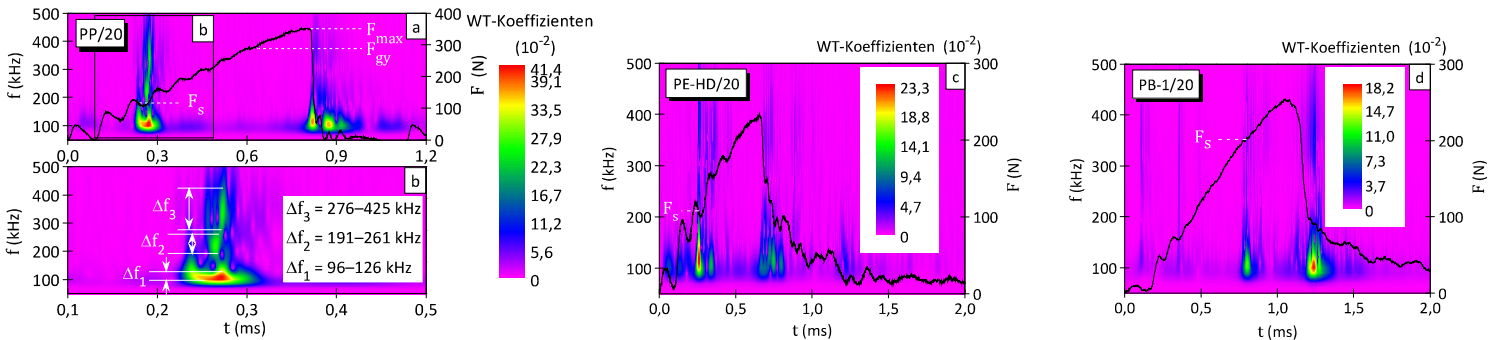


Bild 2: Frequenzcharakteristik und Kraft-Zeit-Diagramm (F-t-Diagramm) (a) sowie im Detail die Frequenzbereiche am Punkt der Schädigungsinitiierung (b) für PP/20, PE-HD/20 (c) und PB-1/20 (d)

Auswertung und Interpretation der Ergebnisse

- Bewertung der im Kerbgrund stattfindenden Schädigungen durch Superposition der Ergebnisse aus dem IKBV und der SEA
- Festlegung der Messgrößen F_s und f_s am Schädigungspunkt (Bild 2a–c)
- Bestimmung des Spannungsintensitätsfaktor K_{SI} (Bild 3a), der Rissöffnungsverschiebung δ_{SI} (Bild 3b) und des J-Integral J_{SI} (Bild 3c) nach Gl. 1–3
- Zunahme der am Schädigungsbeginn ermittelten K_{SI} -Werte mit höheren Glasfasergehalten (ϕ_V) (Bild 3a)
- Abnahme der δ_{SI} -Werte mit höheren ϕ_V -Werten aufgrund der zunehmenden Verformungsbehinderung (Bild 3b)
- die energiedeterminierten J_{SI} -Werte sind vom Glasfaservolumengehalt und Matrixsystem (Bild 3c), aufgrund des Einflusses der Kerbschärfe sowie der Vorschädigungen durch die Kerbung mit Hilfe einer Metallklinge, unabhängig
- J_{SI} -Kenngröße beschreibt den Energieanteil, der für die Abstumpfung der Risspitze benötigt wird
- mit Überschreiten einer kritischen Größe findet stabiles Risswachstum unter Energieverbrauch statt
- zusätzlich lassen sich aus den Schallemissionsmessungen charakteristische Frequenzbereiche ermitteln
- eine Zuordnung der Frequenzbereiche zu Schädigungsmechanismen ist möglich [1]

$$K_{SI} = \frac{F_S \cdot s}{B \cdot W^{3/2}} \cdot f \left(\frac{a}{W} \right) \quad (1)$$

$$\delta_{SI} = \frac{1}{4} \cdot (W - a) \cdot \frac{4 \cdot f_s}{s} \quad (2)$$

$$J_{SI} = \eta_{el} \cdot \frac{A_S}{B \cdot (W - a)} \quad (3)$$

Literatur

- [1] Schoßig, M.: Bewertung der Schädigungsmechanismen von kurzglasfaserverstärkten Polyolefinen durch simultane Aufzeichnung der Schallemissionen unter quasistatischer und dynamischer Beanspruchung. Vieweg+Teubner | Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH (2011)
- [2] Grellmann, W., Seidler, S., Hesse, W.: Prüfung von Kunststoffen – Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch – Prozedur zur Ermittlung des Risswiderstandsverhaltens mit dem instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch. MPK-IKBV: 2009-12 Teil I und Teil II. 2009 (http://www2.iw.uni-halle.de/vw/mpk/p_d.pdf)

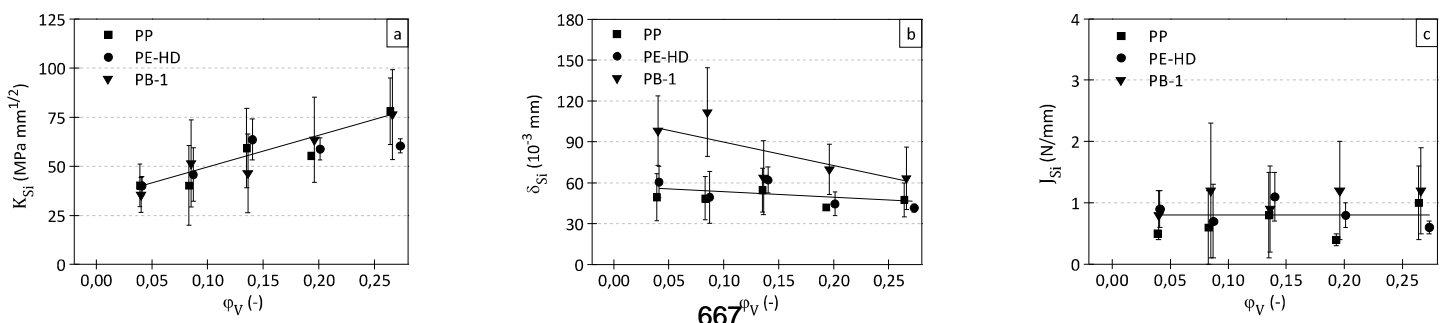


Bild 3: K_{SI} - (a), δ_{SI} - (b) und J_{SI} -Werte (c) der Werkstoffsysteme in Abhängigkeit vom Glasfaservolumengehalt ϕ_V

Werkstoffeigenschaften von elektronenstrahlenvernetzten Polyethylenwerkstoffen

A. Monami¹, B. Langer², W. Grellmann¹, I. Kaufhold³,

¹ Polymer Service GmbH Merseburg, Merseburg (Deutschland),

² Hochschule Merseburg, Merseburg (Deutschland),

³ Herotron E-Beam Service GmbH, Bitterfeld-Wolfen (Deutschland)

Das Strahlenvernetzen von Kunststoffen ermöglicht die gezielte Änderung von Werkstoffeigenschaften. Perspektivisch sollen Massenkunststoffe wie Polyethylen (PE) [1] oder kostengünstige technische Polyamide (PA) [2] Hochleistungskunststoffe in ausgewählten Anwendungen ersetzen [3].

Zur Strahlenvernetzung kann energiereiche Strahlung eingesetzt werden. Zu dieser zählen beispielsweise energiereiche Elektronen oder β -Strahlen, Protonen, α -Teilchen und schwere Kerne, Neutronen, Röntgen- oder γ -Strahlen. Bei einer gleichen Dosis und Dosisleistung sind die Änderungen der Eigenschaften von Kunststoffen durch Elektronen-, Röntgen- und γ -Strahlen identisch [4]. Die Energie hochbeschleunigter Elektronenstrahlen liegt zwischen > 10 keV bis zu einigen MeV. Bei einem Eintreten der energiereichen Elektronen in einen Werkstoff kommt es zu (Coulomb-)Wechselwirkungen mit den Elektronen der Atome bzw. Moleküle des Werkstoffs. Dies führt in Polymeren zu einer starken Umwandlung der Strahlungsenergie in Wärme, die das Polymer schädigen kann. Durch die Bestrahlung werden aber auch Reaktionen wie beispielsweise Vernetzungen oder Radikalkombinationen initiiert, die zu einer gezielten Verbesserung von Werkstoffeigenschaften führen können [3, 5].

Die Bestrahlung von Bauteilen kann aufgrund ihrer komplexen Geometrie und des sich ausbildenden Gradienten zu ungleichmäßigen Werkstoffeigenschaften führen. Durch die Elektronenstrahlvernetzung des Polyethylengranulats vor der Verarbeitung sollen gleichmäßige Werkstoffänderungen erzielt und die Werkstoffeigenschaften großer Bauteile, die für eine Elektronenstrahlvernetzung nicht geeignet sind, optimiert werden.

- [1] Nase, M., Langer, B., Grellmann, W.: Fracture mechanics on polyethylene/polybutene-1 peel films. *Polymer Testing*. 27 (2008) 1017–1025
- [2] Monami, A., Reincke, K., Grellmann, W., Kretschmar, B.: Temperature dependence of fracture behavior of PA6/OMMT nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (2013) 1885–1894
- [3] Brocka-Krzeminska, Z.: Werkstoff- und Einsatzpotential strahlenvernetzter Thermoplaste. Dissertation, Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, 2008
- [4] Heinze, D.: Das Verhalten von Hochpolymeren gegenüber energiereicher Strahlung. *Kolloid-Z.u.Z.Polymere*. 210 (1966) 45–54
- [5] Kim, K., Park, M.-S., Yim, T., Yu, J.-S., Kim, Y.-J.: Electron-beam-irradiated polyethylene membrane with improved electrochemical and thermal properties for lithium-ion batteries. *J. Appl. Electrochem.* 44 (2014) 345–352

Tunable Multiple-Shape Memory Polyethylene Blends

R. Höher, F. Katzenberg, J. C. Tiller;
Biomaterials & Polymer Science, Department of Bio & Chemical Engineering,
TU, 44221 Dortmund, (Germany)

1 Einleitung

Shape-memory polymers (SMPs) are an important class of smart materials.^[1-2] These can be deformed and fixed in a temporary shape until they are exposed to an environmental stimulus, i.e. temperature,^[3] organic solvent,^[4] mechanical stress,^[5] and react to that by recovering their original, permanent shape. Besides conventional SMPs that are capable to switch between two shapes, recently multiple-shape memory polymers have been introduced.^[6] Such polymers have more than one transition temperature and retract upon triggering from the first temporary shape over at least one intermediate temporary shape back to the permanent shape. So far, different approaches were followed to gain a multiple-shape memory effect. Besides phase separated copolymer networks and bilayer polymers, where each phase exhibits a certain transition temperature (T_m and/or T_g) and thus is able to stabilize a distinct temporary shape, other approaches use a distinctively broad transition range.^[7-13] In general these multiple-shape memory polymers store strains of up to 240%, which limits the relative retraction response. We have recently found that the stored strain of Polyethylene-SMPs can be greatly enhanced by lowering the degree of cross-linking in a way that the resulting network is at the borderline between thermoplastics and elastomers.^[14] In this study this concept is extended to polyethylene blends in order to obtain a tunable multiple-shape memory polymer with large strain storage capability.

2 Experimental Section

Blend Preparation

Lightly cross-linked polyethylene blends were prepared by curing with dicumyl peroxide (DCP, Sigma Aldrich, 98% purity).^[15] To this end ethylene-1-octene copolymer (EOC, Engage 8200, DOW Chemical Company)^[16], low density polyethylene (LDPE, Lupolen 1810H, Basell Polyolefine GmbH)^[16], and high density polyethylene (HDPE, Lupolen 6021D, Basell Polyolefine GmbH)^[16] were blended in a twin-screw micro-extruder (DSM Research) at 160 °C for 5 minutes. Subsequently temperature was decreased to 135 °C and 0.65wt% DCP were added, before the compound was mixed for additional 5 minutes. After extrusion the polymer-peroxide mixture was cured in a heating press at 160 °C for 35 min under exclusion of air.

Thermal Analysis

Differential-scanning calorimetry (DSC) experiments were conducted on a DSC 2910 (TA Instruments, Inc.). All measurements were carried out with a constant heating and cooling rate of 10 K min⁻¹ within a temperature range of 0 °C to 170 °C. Samples were first heated from room temperature to 170 °C, then cooled to 0 °C and again heated to 170 °C. Sample sizes

were 20 ± 1 mg. Melting temperatures T_m were obtained in peak minimum of heat flow (ex-up).

Programming Procedure and Determination of Recovery Ratios

Programming procedures were carried out using a custom-made stretching apparatus operated in strain-controlled mode. The samples were stretched using a strain rate of $200\% \text{ s}^{-1}$. All strains are related to the initial length of the sample and were controlled by observing marks on each sample. The accuracy of the length and temperature measurement was ± 0.5 mm and ± 1 °C, respectively. In order to determine the recovery ratios the programmed samples were clamped into the stretching apparatus and heated stepwise well above the distinct trigger temperatures of the different temporary shapes, while strain was decreased until stress becomes zero. The samples were kept at each temperature for at least 10 min to ensure that the retraction process took place completely, before measuring the recovered strain. Strain recovery ratios of dual-shape memory were determined by using the following equation.^[12]

$$R_r = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{rec})}{\varepsilon} \cdot 100\% \quad (1)$$

Here, ε represents the fixed strain after programming, cooling and decreasing the strain until stress becomes zero and ε_{rec} is the permanent strain after recovery process. In order to calculate the recovery ratios for triple- and quadruple-shape memories equation (1) is extended to equation (2).^[12]

$$R_r = \frac{(\varepsilon_y - \varepsilon_{x,rec})}{(\varepsilon_y - \varepsilon_x)} \cdot 100\% \quad (2)$$

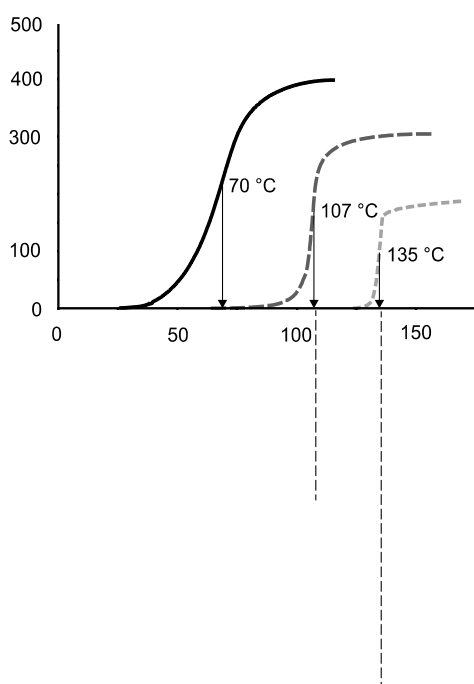
Here, X and Y denote two different shapes and equally ε_y and ε_x represent the fixed strains after programming, cooling and decreasing the strain until stress becomes zero, while $\varepsilon_{x,rec}$ is the strain after retraction process from one to another shape.

Determination of the continuous retraction process

In order to monitor the retraction process (uniaxial extension) indirectly via the thickness increase (lateral extension perpendicular to the stretching direction) of the programmed samples thermo-mechanical analyzer (TMA 2940, TA Instruments, Inc.) experiments were carried out using a temperature rate of 10 K min^{-1} within a temperature range of 20 °C to 160 °C. Assuming incompressibility, the uniaxial extension λ_z was calculated as $\lambda_z = \lambda_x^{-2}$ with λ_x as lateral extension. Hereby, λ_z is defined as the ratio of sample length in stretching direction $z(T)$ and the length of the fully programmed sample z_0 . Accordingly, λ_x is the ratio of the sample thickness $x(T)$ and the thickness of the fully programmed sample x_0 . All experiments were performed with a macro expansion probe and a preload force of 0.01 N. The average trigger temperatures were determined at the inflection point of the corresponding retraction versus temperature plots.

3 Results and Discussion

As concept to gain a network with a multi-shape memory we prepared cross-linked blends of three different polyethylenes with overlapping melting regimes in order to get the possibility to specifically correlate crystal fractions with separated melting temperatures to respective temporary shapes. To this end we chose an HDPE, an LDPE and an EOC with branching contents of 0.5‰, 23‰, and 60‰, respectively. As shown in a previous work each polyethylene exhibits a dual-shape memory with excellent properties, while the trigger temperatures decrease with increasing content of branching, as shown in Figure 1a.^[14, 16]



120

Figure 1: a) Determination of trigger temperatures by TMA measurements. The thickness increase of the samples was measured during recovery. Arrows indicate average trigger temperatures. b) Determination of melting temperatures by DSC measurements. c) Determination of the melting properties of different cross-linked PE blends by DSC measurements. E, L and H refer to EOC, LDPE and HDPE with the numbers as weight fractions. Cross-linking conditions: 0.65wt% DCP, 160 °C, 35 min.

Furthermore, it is seen that the trigger temperatures correlate to the peak melting temperatures of the respective polyethylenes. Thus the major crystal fraction should be predominantly responsible for the stabilization of the temporary shape. Considering the amount of shape stabilizing crystals, which refers to the peak depth in Figure 1b, we prepared cross-linked blends with large amounts of EOC, less LDPE, and a small fraction of HDPE in order to uniformly distribute the strain responses between the shapes. To obtain the highest possible strain storage the cross-linking density was adjusted right at the borderline between thermoplastics and elastomers, i.e. the lowest DCP content to prevent viscous flow at 160 °C, which is well above the melting temperature of highest melting blend component. In Figure

1c the melting behavior of different cross-linked EOC/LDPE/HDPE compositions is shown. All compositions exhibit a tri-modal melting range, which is the requirement to gain a multiple-shape memory polymer according to our concept. The distinct melting regimes of the HDPE, LDPE, and EOC crystal fractions potentially enable the capability to store up to four shapes. Since the cross-linked blend that is comprised of 80wt% EOC, 15wt% LDPE and 5wt% HDPE exhibits comparable peak depths for all polyethylenes, we chose this one for further investigations. In the following we explored the dual-, triple- and quadruple-shape memory capability of this cross-linked polymer blend by variation of the programming procedure in one and the same material. The idea behind this multiple-shape memory is that it can be induced by stepwise programming of a material with different melting points.^[13]

Dual-Shape Memory (DSM)

In order to achieve a dual-shape memory (DSM) a standard SMP programming procedure was applied. The programming procedure was carried out as follows. The sample was heated to $T_{\text{prog},S1} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ and subsequently stretched from the permanent shape $S0$ ($\varepsilon_{S0} = 0\%$) to a strain of $\varepsilon_{S1,\text{load}} = 1800\%$. After cooling to $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ the strain of the sample was decreased until the stress becomes zero. The fixed strain of the temporary shape $S1$ was obtained to $\varepsilon_{S1} = 1708 \pm 15\%$. In order to investigate the recovery process TMA experiments were carried out and the measured thickness increase was used to calculate the respective retraction as described in the experimental. In contrast to previous investigations the absolute results of the TMA measurements were not always consistent with the data measured with the custom-made stretching apparatus. However, the relative retraction curves correspond to the stretching data points.

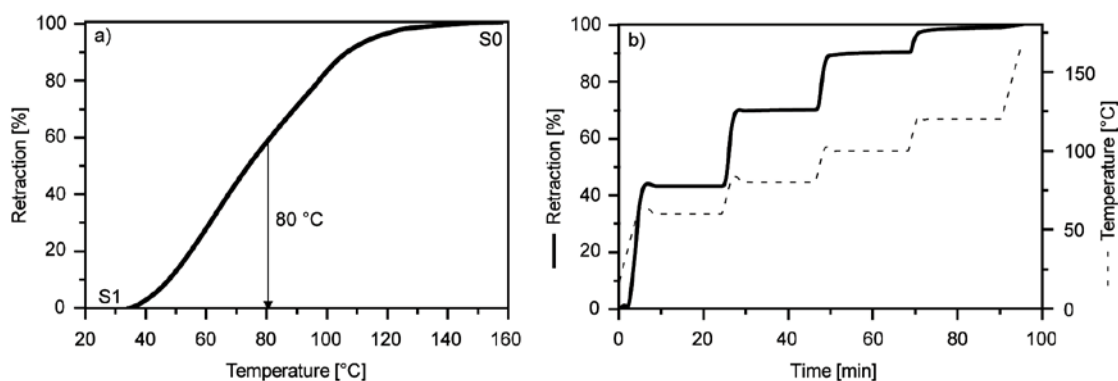


Figure 2: a) Retraction versus temperature diagram of a cross-linked E80/L15/H5 blend programmed to a dual-shape memory using a constant heating rate of 10 K min^{-1} . Arrow indicates average trigger temperature. $S0$ = permanent shape, $S1$ = temporary shape. b) Retraction/temperature versus time diagram for the same sample as seen in (a) using a stepwise temperature increase.

As seen in Figure 2a a classical dual-shape memory with a broad trigger range from $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a average trigger temperature of $T_{\text{trig}}(S1 \rightarrow S0) = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ was expectedly found, which correlates to the broad melting range of the blend (see Figure 2). Further, the programmed material showed an excellent recovery ratio of $R_r(S1 \rightarrow S0) = 99.7 \pm 0.3\%$ as calculated by equation (1). According to the literature such a broad trigger range can be used to

address virtually infinitive shapes between temporary and permanent shape by stepwise temperature increase.^[12] As seen in Figure 2b this is also true for the here presented material. However, truly memorized shapes should stabilize their intermediate temporary shape in a significant temperature range, i.e. the shape does not change more than $0.5\% \text{ K}^{-1}$ over at least 10 K.

Triple-Shape Memory (TSM)

Whereas programming a dual-shape memory only comprises heating, stretching, and cooling, programming the blend to a triple-shape memory (TSM) is more complicated, since two temporary shapes must be correlated to separately melting crystal fractions. In our case the material has to be programmed in a way that the intermediate temporary shape S1 is stabilized exclusively by HDPE crystals, while the temporary shape S2 is stabilized by EOC crystals.

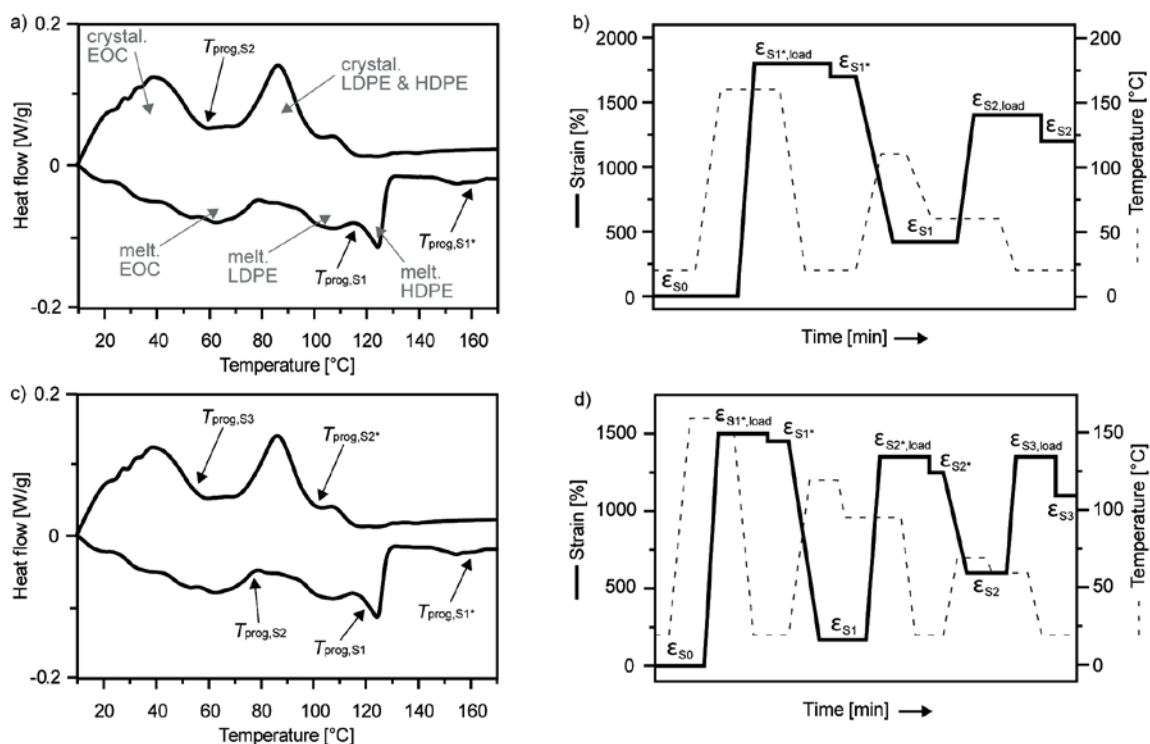


Figure 3: a) Determination of TSM programming temperatures by DSC measurement. b) Strain/temperature versus time diagram showing programming steps for a TSM. c) Determination of QSM programming temperatures by DSC measurement. d) Strain/temperature versus time diagram showing programming steps for a QSM. S0 = permanent shape, S1 = first temporary shape, S2 = second temporary shape, S3 = third temporary shape.

To this end the sample was heated to $T_{prog,S1^*} = 160^\circ\text{C}$ and stretched to a strain of $\epsilon_{S1^*,load} = 1800\%$. After cooling the sample to 20°C the strain was decreased until the stress becomes zero ($\epsilon_{S1^*} = 1712 \pm 7\%$). Next, the low melting crystal fractions (EOC, LDPE) were molten to achieve a programmed strain that is only stabilized by the HDPE crystals. To this end the clamped sample was heated to a temperature of $T_{prog,S1} = 115^\circ\text{C}$, that ensures the melting of the EOC and LDPE crystal fractions as seen in Figure 3a. Subsequently, the strain

was decreased until the sample stress becomes zero, while temperature was kept constant at 115 °C. The resulting fixed strain is $\varepsilon_{S1} = 421 \pm 8\%$ and refers to the first temporary shape S1 of the triple-shape memory. Then the second temporary shape S2 was programmed. First the sample was cooled to $T_{\text{prog},S2} = 60$ °C. This temperature was chosen to allow LDPE but not EOC to crystallize in the already stabilized structure. We expected these crystals once formed do not play a role in stabilizing the temporary strains anymore. Subsequently, the sample was stretched to a strain of $\varepsilon_{S2,\text{load}} = 1400\%$, followed by cooling to room temperature. After decreasing the strain of the sample until stress becomes zero, the fixed strain of the second temporary shape S2 was obtained to $\varepsilon_{S2} = 1165 \pm 9\%$. The strain and temperature profile while programming are shown in Figure 3b. The recovery process investigated by TMA experiments is shown in Figure 4.

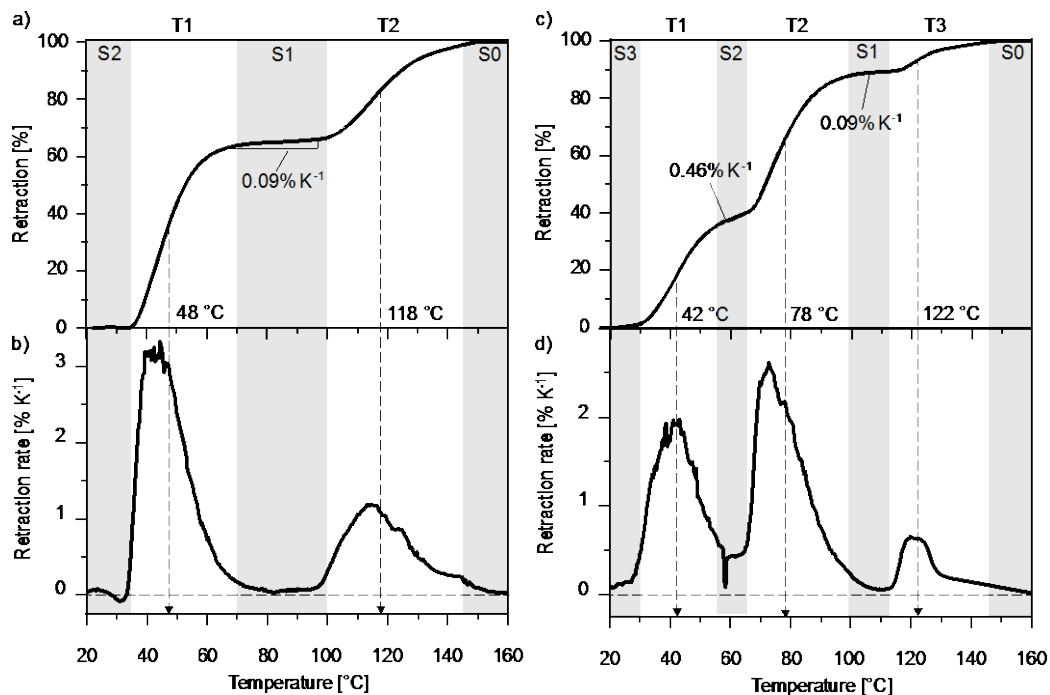


Figure 4: a) Retraction versus temperature and b) retraction rate versus temperature diagram of a cross-linked E80/L15/H5 blend programmed to a TSM when heated with a constant rate of 10 K min⁻¹. c) Retraction versus temperature and d) retraction rate versus temperature diagram of a cross-linked E80/L15/H5 blend programmed to a QSM when heated with a constant rate of 10 K min⁻¹. Arrows indicate average trigger temperatures. S0 = permanent shape, S1 = first temporary shape, S2 = second temporary shape, S3 = third temporary shape. T1 = first transition, T2 = second transition, T3 = third transition.

Following the as-described programming procedure we obtained a triple-shape memory, characterized by the stable temporary shape S2 below 35 °C, an intermediate temporary shape S1 between 68 °C and 98 °C and the permanent shape S0 above 150 °C, as seen in Figure 8. Furthermore, the SMP exhibits a well-defined plateau with a retraction-temperature slope of 0.09% K⁻¹ for shape S1 even when heating with a constant rate of 10 K min⁻¹. This is illustrated by Figure 4b. The retraction rate between 70 °C and 100 °C, which is determined by the derivation of retraction, is almost zero. The average trigger tem-

peratures of the different shapes were determined to $T_{\text{trig}}(\text{S2} \rightarrow \text{S1}) = 48 \text{ }^\circ\text{C}$ and $T_{\text{trig}}(\text{S1} \rightarrow \text{S0}) = 118 \text{ }^\circ\text{C}$. They can be attributed to the melting points of EOC and HDPE crystals. The melting range of LDPE is in the plateau region indicating that these crystals do not stabilize any of the temporary shapes as expected. The recovered strains of the temporary shape S1 and the permanent shape S0 were determined to $\varepsilon_{\text{S1,rec}} = 425 \pm 9\%$ and $\varepsilon_{\text{S0,rec}} = 5 \pm 5\%$ which result in a recovery ratio of $R_r(\text{S2} \rightarrow \text{S1}) = 99.2 \pm 0.8\%$ and $R_r(\text{S1} \rightarrow \text{S0}) = 98.9 \pm 1.1\%$, respectively. The overall recovery ratio from S2 to S0 was calculated by equation (2) to $R_r(\text{S2} \rightarrow \text{S0}) = 99.7 \pm 0.3\%$. As seen from these values even when programming a triple-shape memory the material exhibits excellent shape-memory properties.

Quadruple-Shape Memory

Quadruple-shape memory (QSM) was programmed by additionally addressing a second intermediate shape that is stabilized by the LDPE crystals. Unfortunately simply adding a second intermediate programming step to address the LDPE crystals did not result a significant quadruple-shape memory effect. Therefore, programming procedure was optimized regarding the strain and programming temperatures. The optimal way of programming is shown in Figure 3d. The retraction process of the programmed sample was investigated by TMA experiments, as shown in Figure 4c. Following the as-described programming procedure we obtained a quadruple-shape memory effect, characterized by the stable temporary shape S3 below $30 \text{ }^\circ\text{C}$, the temporary shape S2 between $55 \text{ }^\circ\text{C}$ and $65 \text{ }^\circ\text{C}$, another temporary shape S1 between $102 \text{ }^\circ\text{C}$ and $112 \text{ }^\circ\text{C}$ and the permanent shape S0 above $150 \text{ }^\circ\text{C}$, as seen in Figure 9. Furthermore, the material exhibits well-defined plateaus with retraction-temperature slopes of $0.09\% \text{ K}^{-1}$ for shape S1 and $0.46\% \text{ K}^{-1}$ for shape S2, which is elucidated by Figure 4d. The average trigger temperatures of the different shapes were determined to $T_{\text{trig}}(\text{S3} \rightarrow \text{S2}) = 42 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{trig}}(\text{S2} \rightarrow \text{S1}) = 78 \text{ }^\circ\text{C}$ and $T_{\text{trig}}(\text{S1} \rightarrow \text{S0}) = 122 \text{ }^\circ\text{C}$. The recovery ratios were calculated by equation (2) to $R_r(\text{S3} \rightarrow \text{S2}) = 99.5 \pm 0.5\%$, $R_r(\text{S2} \rightarrow \text{S1}) = 99.6 \pm 0.4\%$ and $R_r(\text{S1} \rightarrow \text{S0}) = 99.2 \pm 0.8\%$ while the overall recovery ratio from S3 to S0 is $R_r(\text{S3} \rightarrow \text{S0}) = 99.7 \pm 0.3\%$. As seen from these values stabilizing a third temporary shape and therefore programming the material to a quadruple-shape memory still results in excellent shape-memory properties. The determined recovery ratios of the dual-, triple- and quadruple-shape memory are listed in Table 1.

Table 1: Strain Recovery Ratios R_r of Dual-, Triple- and Quadruple-Shape Memory of the cross-linked E80/L15/H5 blend.

	$R_r(\text{S3} \rightarrow \text{S2})$ [%]	$R_r(\text{S2} \rightarrow \text{S1})$ [%]	$R_r(\text{S1} \rightarrow \text{S0})$ [%]	$R_r(\text{S2} \rightarrow \text{S0})$ [%]	$R_r(\text{S3} \rightarrow \text{S0})$ [%]
DSM	/	/	99.7 ± 0.3	/	/
TSM	/	99.2 ± 0.8	98.9 ± 1.1	99.7 ± 0.3	/
QSM	99.5 ± 0.5	99.6 ± 0.4	99.0 ± 1.0	/	99.7 ± 0.3

4 Conclusion

The goal of this work was to explore the multiple-shape memory capability of polyethylene blends that were in contrast to literature cross-linked at the borderline between thermoplastics and elastomers. To this end, an optimized composition containing 80wt% EOC, 15wt% LDPE and 5wt% HPDE was lightly cross-linked using DCP. The cross-linked blend was successfully programmed to a dual-, triple- and quadruple-shape memory effect. The triple- and quadruple-shape memory exhibit exceptionally well-defined intermediate temporary shapes (retraction $< 0.5\% K^{-1}$) over a significantly broad temperature range (up to 30 K), large storable strains (up to 1700%) and nearly full recovery of all shapes ($> 98.9\%$). This is another example of the superior properties that can be obtained when cross-linking a polymeric material at the borderline between thermoplastics and elastomers, because a similar blend of higher cross-linking density has also been able to exhibit a triple-shape memory but the stored strains and the intermediate shape stability are significantly smaller.^[13]

Literaturverzeichnis

- [1] Lendlein, A., Kelch, S.: *Angew. Chem. Int. Ed.* (2002), 41, 2034.
- [2] Liu, C., Qin, H., Mather, P. T. J.: *Mater. Chem.* (2007), 17, 1543.
- [3] Katzenberg, F., Heuwers, B., Tiller, J. C.: *Adv. Mater.* (2011), 23, 1909.
- [4] Quitmann, D., Gushterov, N., Sadowski, G., Katzenberg, F., Tiller, J. C.: *Appl. Mater. Interfaces* (2013), 5, 3504.
- [5] Heuwers, B., Quitmann, Q., Hoeher, R., Reinders, F. M., Tiemeyer, S., Sternemann, C., Tolan, M., Katzenberg, F., Tiller, J. C.: *Macromol. Rapid Commun.* (2013), 34, 180.
- [6] Behl, M., Lendlein, A. J.: *Mater. Chem.* (2010), 20, 3335.
- [7] Behl, M., Bellin, I., Kelch, S., Wagermaier, W., Lendlein, A.: *Adv. Funct. Mater.* (2009), 19, 102.
- [8] Zotzmann, J., Behl, M., Feng, Y., Lendlein, A.: *Adv. Funct. Mater.* (2010), 20, 3583.
- [9] Bellin, I., Kelch, S., Langer, R., Lendlein, A.: *PNAS* (2006), 103, 18043.
- [10] Narendra Kumar, U., Kratz, K., Wagermaier, W., Behl, M., Lendlein, A. J.: *Mater. Chem.* (2010), 20, 3404.
- [11] Xie, T., Xiao, X., Cheng, Y.-T.: *Macromol. Rapid Commun.* (2009), 30, 1823.
- [12] Xie, T.: *Nature* (2010), 464, 267.
- [13] Kolesov, I. S., Radusch, H. J.: *Express Polym. Lett.* 2 (2008), 7, 461.
- [14] Hoeher, R., Raidt, T., Rose, M., Katzenberg, F., Tiller, J. C. J.: *Polym. Sci. B Polym. Phys.* (2013), 51, 1033.
- [15] Liao, H. T., Wu, C. S.: *Polym. Plast. Technol. Eng.* (2003), 42, 1.
- [16] Hoeher, R., Raidt, T., Krumm, C., Meuris, M., Katzenberg, F., Tiller, J. C.: *Macromol. Chem. Phys.* (2013), 214, 2725.

Acoustic emission and X-Ray computed tomography of short fibre reinforced polypropylene

M. Palmstingl¹, D. Salaberger², M. Schoßig³, T. Koch¹

¹ Vienna University of Technology, Vienna (Austria), ² University of Applied Sciences Upper Austria, Wels (Austria), ³ University of Applied Sciences Merseburg, Merseburg (Germany)

1 Abstract

The presented work deals with the investigation of fracture and damage during the deformation of notched short fibre reinforced polypropylene materials. With the help of X-ray tomography the events detected by acoustic emission can be related to processes occurring in the fracture process zone and the damaged region in the direct vicinity of the cracks.

2 Introduction

For the characterization of polymer composites a wide range of non-destructive testing methods [1] are available. The combination of non-destructive testing methods with mechanical tests [2,3] brought a crucial enhancement for analysing the failure process of such composites. Acoustic emission (AE) is a suitable one for investigating the damage mechanism of short fibre reinforced polymers. During loading of short fibre reinforced polymers deformation occurs in the composites components themselves and in the interfacial region between fibres and matrix [4]. With AE methods effects like fibre fracture, debonding/pull-out and matrix deformation can be detected and distinguished as the deformation effects are causing acoustic waves with characteristic properties. Though, cracking of the matrix as a separate acoustic signal could not be observed, obviously due to the 'quiet' behaviour of polypropylene [5]. Nevertheless there is some uncertainty in interpreting the results and giving direct correlation to the different sources of acoustic signals.

In some approaches the coupling of non-destructive testing methods is applied for ensuring the interpretation of the results. Simultaneously recording the acoustic emission and investigating the micro deformation by in situ scanning electron microscopy during tensile tests was one approach [6]. It should be kept in mind that only a limited area on the surface could be observed. Most acoustic signals occur in the whole damaged region around the crack-tip. X-ray computed tomography with μm resolution gives the possibility to characterize debonding (void generation) and fibre fracture. Examples of application of X-ray computed tomography for the characterization of short-fibre reinforced polymers are given in [7-12]. The combination of these two non-destructive testing methods should have a considerable potential in the field of describing damage processes of polymer composites.

3 Experimental

Different polypropylene (PP) composites, containing 10, 20 or 30 % short glass fibres, were investigated. Specimen (80 mm x 10 mm x 4 mm) were manufactured from compression moulded plates and subsequently notched (radius 0,25 mm).

A standard tensile machine was used to apply tensile loads. To freeze different loading states in the specimen the machine was stopped at interesting points of the load-elongation curve and the notch was filled with epoxy resin. With this the visco-elastic recovery of the specimen could be prevented.

Of course only one loading state can be investigated for every specimen. The AE measurements were realised with the 3-channel measuring system AMSY-4 (Vallen-Systeme, Icking, Germany) including the preamplifier AEP-3 and a broadband sensor AE204A. The bandwidth of the preamplifier and the AE sensor were 95 - 1000 kHz and 150 - 650 kHz (calibration certificate), respectively. The AE acquisition settings used throughout were as follow: threshold = 40,0 dB, rearm time = 0,4 ms, duration discrimination time = 200 μ s and total gain = 40 dB. For a suitable coupling of the broadband sensor to the specimen surface, beeswax was used. For the generation of X-ray tomography data a sub- μ m CT nanotom (Phoenix-xray, Wunstorf, Germany) was used. The Nanofocus[®] tube was operated at 50 kV and a focal spot size of about 2 μ m. A Hamamatsu detector with 2300 x 2300 pixels was used. The resolution was set to 2 or 3 μ m per voxel to be able to extract single fibres. Every specimen was characterized by tomography before the mechanical loading and after the fixation.

4 Results

Typical examples of X-ray tomography of loaded samples are shown in Figure 1. Different features can be determined from the tomograms: size and shape of the crack, fibre fracture, debonding and pull-out. By comparing the initial state and the loaded state also the movement of fibres due to deformations of the matrix can be seen.

Analysing the AE signals by wavelet transformation can give information about the origin of the different events (Figure 2).

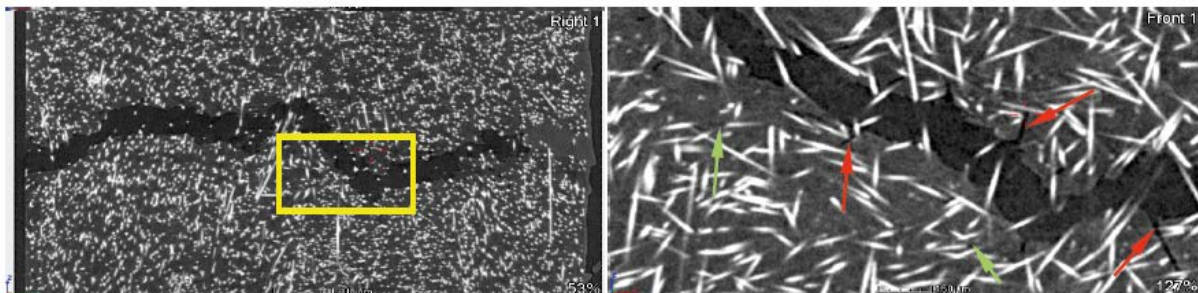


Fig. 1: X-ray tomographed pictures of a specimen containing 30 wt.-% glass fibres in the loaded state showing a crack. The red arrows on the right picture indicate long holes after pull-out, the green arrows indicate debonding.

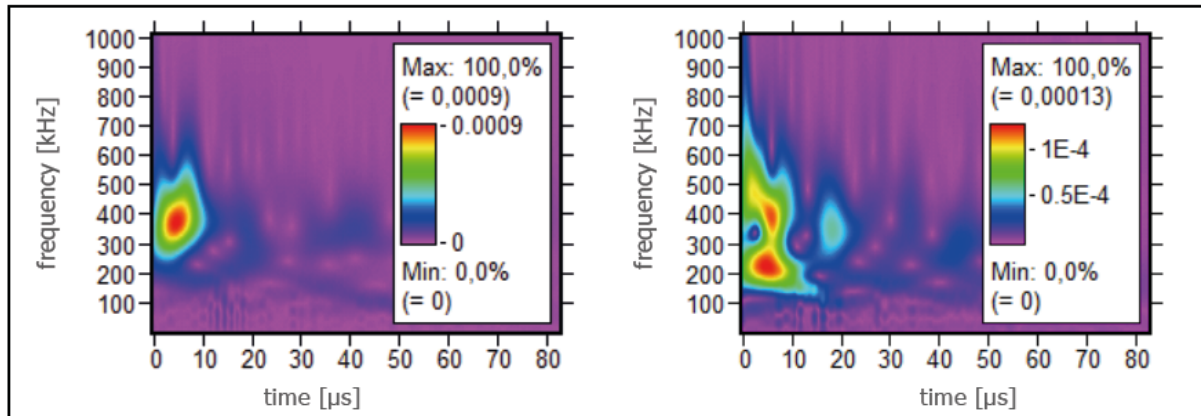


Fig. 2: Examples of wavelet transformed AE signals showing debonding (frequency range from 300 to 500 kHz) and fibre fracture (frequency range between 150 and 280 kHz)

5 Conclusions

X-ray computed tomography with μm resolution gives the possibility to characterize the fracture and damage behavior during deformation of fibre-reinforced polymers including crack growth, debonding (void generation), pull-out and fibre fracture. By quantitative analysis of the amount of events detected by tomography a good correlation with the number, size and frequency characteristics of the AE signals can be shown.

The next steps will comprise in situ testing. Therefore a small sized tensile device will be installed inside the tomography device and the AE signals will be recorded online.

Acknowledgements

This work is part of the K-Project "Non-Destructive Testing and Tomography" supported by the COMET Programme of the Austrian Research Promotion Agency (FFG) and the Province of Upper Austria (LOÖ).

References

- [1] Busse, G.: Non-Destructive Polymer Testing. In: Grellmann, W., Seidler, S. (Eds.): Polymer Testing, Carl Hanser Verlag, Munich (2007)
- [2] Bierögel, C.: Hybrid Methods of Polymer Diagnostics. In: Grellmann, W., Seidler, S. (Eds.): Polymer Testing, Carl Hanser Verlag, Munich (2007)
- [3] Bohse, J.: Acoustic emission characteristics of micro-failure processes in polymer blends and composites. *Compos. Sci. Techn.*60 (2000) 1213–1226
- [4] Friedrich, K.: Fractographic analysis of polymer composites. In.: Friedrich, K. (Ed.): Application of fracture mechanics to composite materials. Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam (1989)
- [5] Ramirez-Jimenez, C.R., Papadakis, N., Reynolds, N., Gan, T.H., Purnell, P., Pharaoh, M.: Identification of failure modes in glass/polypropylene composites by means of the primary frequency content of the acoustic emission event. *Compos. Sci. Techn.*64 (2004) 1819–1827

- [6] Schoßig, M., Zankel, A., Bierögel, C., Pölt, P., Grellmann, W.: ESEM investigations for assessment of damage kinetics of short glass fibre reinforced thermoplastics – Results of in situ tensile tests coupled with acoustic emission analysis. *Compos. Sci. Techn.*71 (2011) 257–265
- [7] Salaberger, D., Kannappan, K. A., Kastner, J., Reussner, J., Auinger, T.: Evaluation of Computed Tomography Data from Fibre Reinforced Polymers to Determine Fibre Length Distribution. *Int. Polym. Process.*26 (2011) 283–291
- [8] Cosmi, F., Bernasconi, A., Sodini, N.: Phase contrast micro-tomography and morphological analysis of a short carbon fibre reinforced polyamide. *Compos. Sci. Techn.*71 (2011) 23–30
- [9] Shen, H., Nutt, S., Hull, D.: Direct observation and measurement of fiber architecture in short fiber-polymer composite foam through micro-CT imaging. *Compos. Sci. Techn.*64 (2004) 2113–2120
- [10] Koch, T., Salaberger, D., Zankel, A., Reingruber, H., Steiger-Thirsfeld, A., Voronko, Y, Seidler, S.: Methods for Characterizing the 3-D Morphology of Polymer Composites. *Macromol. Symp.*315 (2012) 115–124
- [11] Schilling, P.J. , Karedla, B.P.R. , Tatiparthi, A.K. , Verges, M.A. , Herrington, P.D.: X-ray computed microtomography of internal damage in fiber reinforced polymer matrix composites. *Compos. Sci. Techn.*65 (2005) 2071–2078
- [12] Cosmi, F., Bernasconi, A.: Micro-CT investigation on fatigue damage evolution in short fibre reinforced polymers. *Compos. Sci. Techn.*79 (2013) 70–76

Modellierungen zur Entwicklung von PEEK- Rekonstruktionsplatten für Humanunterkiefer

K. Mehle¹, D. Gottschling¹, M. Rudolph², S. Schwan², W.-D. Knoll¹;

¹ Hochschule Merseburg, ² Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik Halle

1 Motivation

In der modernen Medizin stellt die Entwicklung von Implantaten ein komplexes und interdisziplinäres Wissenschaftsgebiet mit außerordentlichen Herausforderungen dar. Speziell die Unterkieferosteosynthese ist dabei seit geraumer Zeit Gegenstand biomechanischer Forschungsstudien. Trauma, Tumor oder Entzündungen können zu einem Kontinuitätsverlust des Kieferknochens führen und somit zur erschwerten Nahrungsaufnahme, erheblichen Sprachstörungen, ästhetischer Entstellung sowie beeinträchtigter Atmung und ungenügender Speichelversorgung [1]. Bei Ausschluss einer Spontanregeneration und zur Vermeidung weiterführender bedrohlicher Folgezustände für den Patienten ist eine sofortige Überbrückung des Kontinuitätsdefektes zu gewährleisten. Bei der alloplastischen¹ Überbrückung kommt es immer wieder zum Versagen der angewandten Osteosynthese- bzw. Rekonstruktionssysteme. In der Literatur schwanken die Angaben für Misserfolgsraten zwischen 6% [2] und 56% [3]. Die unterschiedlichen Angaben resultieren aus den vielfältig eingesetzten Plattensystemen, den verschiedenartigen Frakturen und abweichenden Versagensdefinitionen bei diversen Nachbeobachtungszeiten. Das Versagen kann prinzipiell in zwei Kategorien eingeordnet werden. Zum einen sind Folgeoperationen aufgrund von Schraubenlockerung und zum anderen infolge einer Plattenfraktur notwendig. Somit ist die Herausforderung, bei der Entwicklung eines neuen stabilen Implantatsystems, ein optimales Plattendesign bei hinreichend guter Befestigungsmethode zu gestalten. Als Gründe für den Bruch der Rekonstruktionsplatte werden in der Literatur das kerbintensive Design, die Mikrorissausbildung und -ausbreitung infolge der Vorschädigung beim Ankonturieren sowie die mechanische Überbelastung und beanspruchungsmäßig ungünstige Befestigung benannt [1,2,3]. Diese Versagensgründe gilt es bei der Entwicklung eines neuen Plattensystems zu berücksichtigen sowie konstruktiv und durch Auswahl eines geeigneten Implantatwerkstoffes abzuwenden bzw. zu verringern.

2 Material und Methode

Die Herausforderung bei der Entwicklung von realitätsnahen FE- Modellen zur Beschreibung medizinischer Fragestellungen liegt in der hohen Komplexität der für das Preprocessing notwendigen Eingangsparameter begründet. Unregelmäßige Geometrien, ein anisotropes Materialverhalten und vielfach statisch unbestimmte Lastszenarien stellen hohe Anforderungen an das zu abstrahierende Simulationsmodell.

Zur Rekonstruktion eines Geometriemodells stehen in der Medizintechnik unterschiedliche bildgebende Verfahren zur Verfügung. Zur Darstellung von knöchernen Strukturen eignet sich

¹ Knochenersatz mittels körperfremden, synthetisch hergestellten Material

besonders die Computertomographie (CT). Für die Segmentierung wurde das Bildbearbeitungssystem Amira 5.4.0 verwendet. Als Grundlage für die Generierung eines Unterkieferknochens dienen die in der medizinischen Indikation entstandenen anonymisierten Patientendaten. Diese stehen im DICOM- (Digital Imaging and Communication in Medicine) Format zur Verfügung und beinhalten neben den Bilddaten auch Informationen zur Modalität und Aufnahme sowie zur Auflösung und Fensterung. Aus den vorliegenden Grauwerten können neben der Geometrie auch Informationen über die Materialien abgeleitet werden. Über Strichprobenmessungen an Kompakta und Spongiosa konnte ein Mittelwert für den charakteristischen Grauwert der Materialien ermittelt werden. Zudem lässt die gemessene Intensität des abgeschwächten Signals am Detektor des Computertomographen, eine direkte Korrelation zwischen Röntgenabschwächungskoeffizient und Dichte des Materials zu. Nach Wirtz et al. [4] konnten weiterführende Zusammenhänge zu E- Modul und Querkontraktionszahl abgeleitet werden (s. Tab. 1).

Tab. 1: mechanische Kennwerte von Knochen

Material	HU-Wert	Dichte (kg/m ³)	E-Modul (MPa)	Poissonzahl
Spongiosa	300	451,1	516	0,3
Kompakta	1400	1624,8	9253,2	0,36

Bei der Definition der Last- und Randbedingungen wurden zwei Kauszenarien unterschieden. Im ersten Lastfall wurden die beim Zermahlen der Nahrung physiologisch notwendigen auftretenden Bewegungen über ein Motion-Capture Verfahren ermittelt und resultierenden Kaukräfte über eine eigens angefertigte Beißschiene mit Piezofolie gemessen. Lastfall zwei untersucht die maximal physiologisch mögliche Kaukraft beim Zusammenpressen der Zahnreihen [1]. Diese muskuloskeletalen Belastungssituationen wurden als Mehr- Körper- System mit dem biomechanischen Simulationsprogramm AnyBody abgebildet. Über Optimierungskriterien und Algorithmen der Inversen Dynamik konnten die in Abhängigkeit der Muskelparameter auftretenden Kräfte am Unterkiefer bestimmt werden. Die anschließende FE-Berechnung wurde im Programmsystem ANSYS 14.5 durchgeführt. Als Randbedingungen wurden die Gelenke über reibungsfreie Lagerungen und der formschlüssige Kontakt der Zähne beim Zusammenpressen über translatorische Verschiebungssperrungen im Bereich der Schneidezähne abgebildet. Im CAD- System CatiaV5 wurde der Kieferwinkeldefekt eingearbeitet und neben der Standardrekonstruktionsplatte (s. Abb. 1a) verschiedene weitere Designvarianten ankonturiert.

3 Ergebnisse

Die FE- Berechnung wurde als statisch- mechanische Designstudie durchgeführt. Untersucht wurden die beiden im AnyBody implementierten Lastszenarien, der Einfluss der mechanischen Eigenschaften des Implantatwerkstoffes und fünf Designvarianten. Im Rahmen des statischen Festigkeitsnachweises wurden anhand von berechneten Antwortflächen (s. Abb. 1b)

die Korrelationen und Sensitivitäten der einzelnen konstruktiven Plattenabmessungen ausgewertet und hinsichtlich Spannungsreduzierung modifiziert.

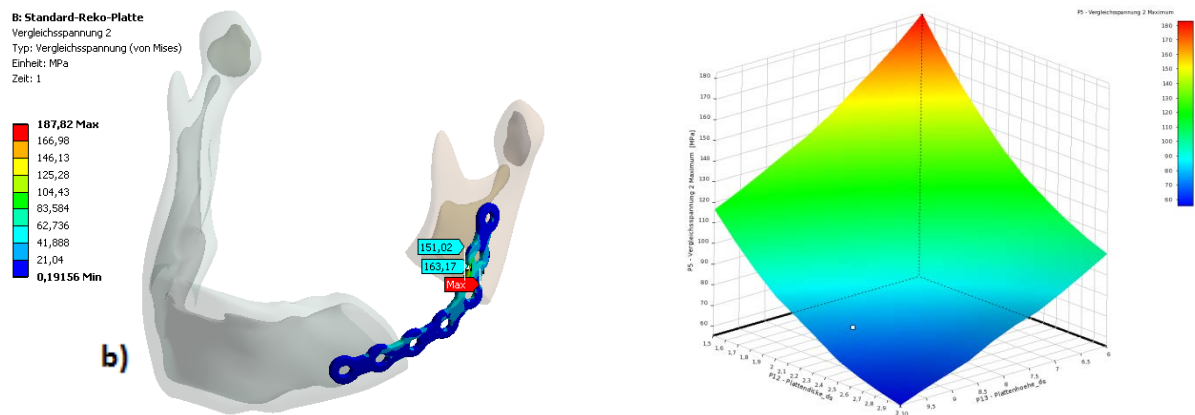


Abb.1: Ergebnisse der statisch mechanischen Analyse; 1a) Vergleichsspannung v. Mises an der Standardplatte; 1b) Antwortfläche basierend auf Designstudien

Auf dieser Grundlage wurde ein numerisch optimales Design auskonstruiert. Durch den Langzeiteinsatz im Körper und den damit verbundenen dynamisch auftretenden Beanspruchungen, wurde zusätzlich zu dem statischen Festigkeitsnachweis auch ein Betriebsfestigkeitsnachweis geführt. Zur Lebensdauerberechnung wurde das Kerbgrundkonzept auf Basis von Wöhlerlinien genutzt. Unter der Annahme einer jährlichen Kaubelastung von 250.000 mechanisch relevanten Zyklen [5] konnte gezeigt werden, dass die Standardrekonstruktionsplatte aus Titan ASTM Grade 2 lediglich eine Lebensdauer von 1,24 Jahren aufweist. Die neu entwickelte Rekonstruktionsplatte aus PEEK würde über den gesamten Betrachtungszeitraum von 40 Jahren (entspricht 10^7 Lastzyklen) mit einem Sicherheitsfaktor von ca. 6 als dauerhaft betrachtet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Maurer, P.: Klinische und computergestützte Studie zur Designoptimierung von Unterkieferrekonstruktionsplatten. Habilitation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2004
- [2] Furuya, Y., Takaki, R., Shibahara, T., Noma, H.: Fracture of mandibular reconstruction plates used after tumor resection. *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*.60 (2002) 182-185
- [3] Bold, E.L., Yetman, R.J., Lavertu, P., Wanamaker, J.R.: The ao system for primary mandibular reconstruction. *American Journal of Surgery*.168 (1994) 503-507
- [4] Wirtz, D., Pandorf, T., Radermacher, R., Weichert, D., Forst, R., Schiffers, N.: Critical evaluation of known bone material properties to realize anisotropic FE-Simulations of the proximal femur. *Journal of Biomechanics*.33 (2000) 1325-1330
- [5] Schupp, W.: Biomechanische Testung verschiedener Osteosynthesysteme bei Unterkieferkontinuitätsresektionen. Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i.Br., 2005

Blends of epoxy resin and SBS block copolymers: Morphology and mechanical behaviour

R. Pandit¹, R. Lach², W. Grellmann², W. Lebek³, A. Berkessel⁴, R. Adhikari¹;

¹ Tribhuvan University, Central Department of Chemistry, Kirtipur, Kathmandu (Nepal), ² Martin-Luther University Halle-Wittenberg, Centre of Engineering, Halle/Saale (Germany), ³ Martin-Luther University Halle-Wittenberg, Institute for Physics, Halle/Saale (Germany), ⁴ University of Cologne, Department of Organic Chemistry, Cologne (Germany)

1 Introduction and objectives

The advantages of the block copolymers on a blend component of epoxy resins are extensively studied to improve the fracture toughness in addition to correlate the phase behavior, morphology and mechanical properties of cured epoxy resins. Block copolymer has been developed for using as the chemical compatibilizers with epoxy resin. For this purpose, it should be functionalized by introducing the suitable reactive groups into one of the blocks in order to advance the covalent bonding for epoxy network without the loss of ordering in the resulting blends.

Polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene (SBS) triblock copolymer is one of the thermoplastic elastomers which act as the vulcanized rubber at ambient temperature. Polystyrene (PS) block is immiscible with epoxy resin system whereas the polybutadiene (PB) block is chemically modified to turn it miscible with the epoxy resin system at hand [1]. For the chemical modification, one of the convenient methods is the epoxidation which inserts oxygen atoms in the double bonds of butadiene block.

In this work, different architectures of styrene-butadiene block copolymers were epoxidized by using standard procedures. The epoxidized SBS triblock and SB diblock samples were blended with epoxy resins followed by nanocomposites preparation with boehmite and layered silicate.

2 Experimental

The polymers used in this work were differently architected polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene (SBS) triblock as well as star block copolymers and polystyrene-*block*-polybutadiene (SB) diblock copolymer. The characteristics of the block copolymers along with their notations are given in Table 1.

Table 1: Characteristics of block copolymers used in this work

Sample code	Architecture	Butadiene content (%)	Molar mass (g/mol)
LN7	SBS triblock	50	91,000
LN8	SB diblock	52	56,000
STX	(SB) _x star block	70	180,000

Each block copolymer (BCP) was epoxidized to different degrees following the standard procedures [2, 3] using 3-metachloro-peroxy-benzoic acid (MCPBA) as the reagent.

The epoxidized block copolymers were blended with different amount of epoxy resin. Additional blends were prepared with different amount of nanofillers such as boehmite (named as OS in this work) and layered silicate (named as LS). The blends and nanocomposites were pre-cured in the vacuum oven at 80 °C for 12 hours followed by post curing at 140 °C for 12 hrs.

The samples were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, microindentation hardness measurements and transmission electron microscopy (TEM).

3 Results and Discussion

The purpose of the present study is to investigate the influence of molecular architecture of the block copolymer (BCP) on the nanostructure formation of the epoxy/BCP blends. Thus, in this paper, we first analyze the effect of chemical modification of the block copolymers having various architectures on their molecular structure and then apply the functionalized block copolymer in the preparation of the blends and nanocomposites.

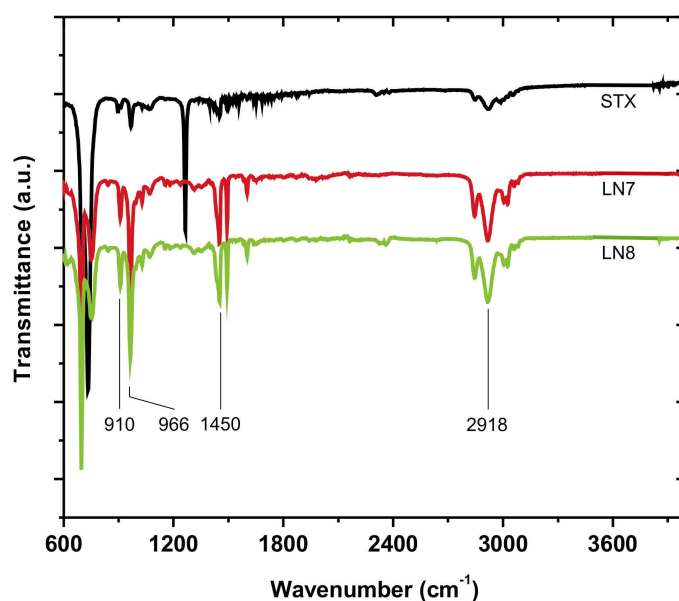


Figure 1: Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra of different block copolymer samples investigated in present work

The FTIR spectra of different architectures of pure block copolymers (triblock, star block and diblock copolymers, which are designated as LN7, LN8, and STX respectively) are presented in Fig. 1. The analysis of major peaks located around 910, 966, 1450 and 2918 cm^{-1} is of particular interest in this work. The peaks around 910 cm^{-1} and 966 cm^{-1} represent the vibrations associated with *trans*- and *cis*-C=C double bonds respectively. Similarly, the peaks around 1450 and 2918 cm^{-1} indicate the presence of CH bending vibrations. For all the architectures studied, the FTIR spectra are similar, as expected.

The FTIR spectra of epoxidized samples are presented in Fig. 2. Each sample was targeted to 100% epoxidation. The peaks centered around 810 cm^{-1} , 889 cm^{-1} as well as 1215 cm^{-1} and 1265 cm^{-1} can be assigned to half of the epoxy group stretching and whole of the epoxy ring stretching, respectively.

In the present work, with the extent of epoxidation in each sample, the intensity of the peak around 966 cm^{-1} (corresponding to C=C bond *cis* conformation) decreases indicating that the epoxidation reaction preferably occurs at *cis* positions of the double bonds while the intensity of the peak around 912 cm^{-1} also changes indicating that the epoxidation reaction has occurred also involving double bonds located at the *trans* positions. The occurrence of the peaks centered around 1246 cm^{-1} and 840 cm^{-1} implies further the formation of ether (–O–) linkages (see Fig. 2). In summary, it should be mentioned also that the block copolymer architecture played no role on the chemical functionalization of the block copolymer, as expected.

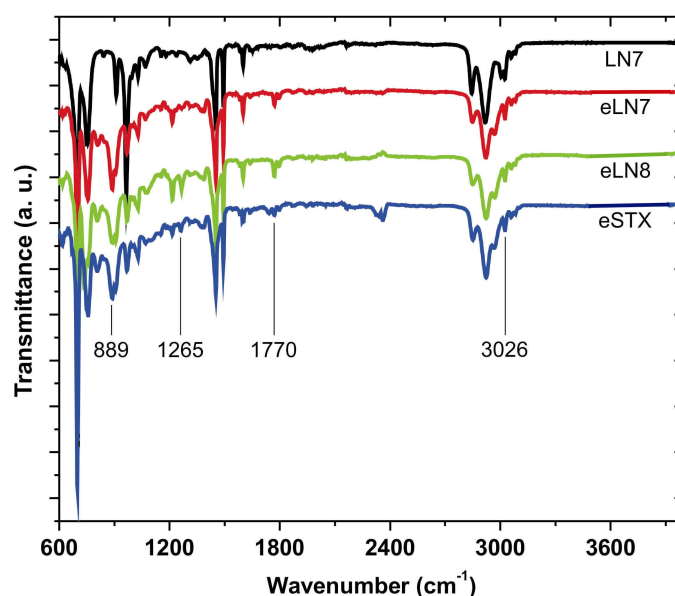


Figure 2: FTIR spectra of different block copolymer samples after epoxidation compared with that of a linear triblock copolymer LN7

The FTIR studies were extended also to the blends of epoxidized block copolymers of different architectures and epoxy resins as well as to the corresponding nanocomposites. In those cases, only a shift in some of the peaks was observed. The results will be supplemented by electron microscopic results and published in a later date.

After epoxidation the block copolymers having different architectures to different extent, these were blended with epoxy resins to different proportions. Here, we deal only with the block copolymers epoxidized to 100% only.

The microhardness measurements were performed on a Fischerscope H100C recording microhardness testing machine (Fischer Co., Germany) equipped with a pyramidal Vickers diamond indenter at room temperature, which was penetrated into the sample with the application of force up to 1000 mN. This technique comprises the continuous measurement of the load applied by an indenter as a function of its penetration depth. In the recent years,

more interest has been paid to standardize the methods for analyzing the depth-sensitive data for the micromechanical characterization of the materials. Among these, the most successful method has been introduced in which plastic deformation occurs in loading while upon unloading only the elastic deformation recovers.

In a typical instrumented microindentation experiment, so called load (P) versus indentation depth (h) curves are recorded. The evaluation of these curves permits the determination of both plastic and elastic works of deformation, different hardness parameters (such as Martens hardness) and the indentation modulus E_{IT} of the samples [4, 5].

In Fig. 3, we present, the P - h diagrams of some of the blends (comprising 30% by mass of epoxidized BCPs and 70% by mass of the resin). For the sake of comparison, the curves of the neat copolymer alone and the cured resin are also included in Fig. 3. We present here the discussion of the microindentation properties only qualitatively. First, the hardness (of any kind such as Vickers hardness, Martens hardness etc.) and indentation modulus are generally correlate; the increase in one quantity has the consequence of increase of the other property. In other words, the hardness and indentation modulus increase or decrease in parallel way.

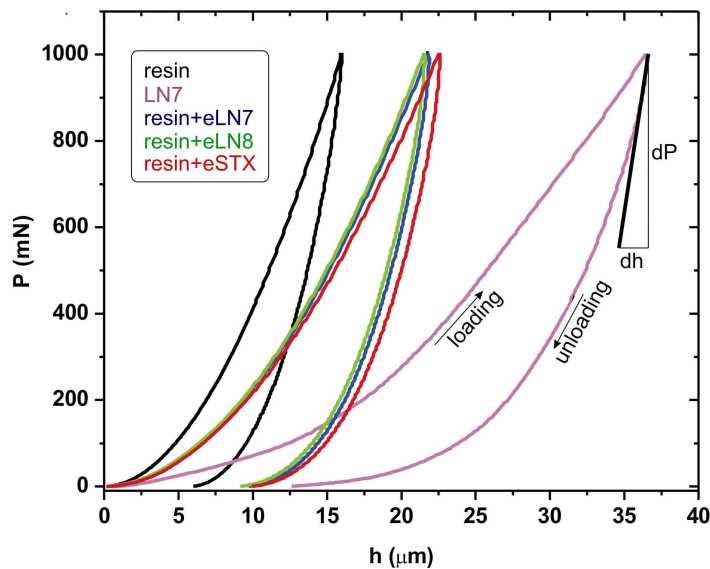


Figure 3: Load (P)–indentation depth (h) diagrams of some of the resins blended with epoxidized block copolymers (eLN7, eLB8 and e STX) compared with that of neat resin and a neat block copolymer LN7

As introduced in experimental part, the indentation modulus is determined from the slope of initial part of the unloading curve (see Fig. 3: indicated by dP/dh for sample LN7 for instance). The lower the value of the slope of the unloading curve, the lower will be the value of indentation modulus, E_{IT} (as well as the hardness value) of the sample. Thus, careful inspection of Fig. 3 reveals that the sample LN7, being the softest materials has the lowest value of E_{IT} . The largest value of E_{IT} is possessed by cured resin (see Fig. 4). The indentation moduli (and thence the hardness values) of the blends of epoxidized block copolymer and resin fall intermediate between the values of the two samples. Among the blends, the modulus value of the blend of resin with eSTX is the lowest, which can be attributed to the

least glassy polystyrene content of the block copolymer STX (see Table 1). The blends Resin+eLN7 and Resin+eLN8 have comparable slopes in their unloading curves and hence have comparable moduli and hardness values. It can be concluded that the blending with block copolymer make the resin significantly softer.

It was found that on introducing the nanofiller into the blends causes significant changes in the behavior of the blends. The results will be discussed on the basis of results from microindentation hardness measurements and transmission electron microscopy.

4 Summary

Polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene (SBS) block copolymer having various molecular architectures was epoxidized by using *m*-chloroperoxy benzoic acid (MCPBA). The blends with epoxy resin (diglycidyl ester of bisphenol-A; DGEBA) and their nanocomposites with boehmite and layered silicate nanofiller in presence of methylene diamine (MDA) as a hardener, were prepared. The epoxidized SBS and composites were characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and microindentation technique. It was possible to tune the morphology of the nanostructured blends of the epoxy resin using the functionalized block copolymer as the template. The microhardness properties were found to improve by the incorporation of the nanoparticles, viz. boehmite and layered silicate.

Acknowledgements

RA thanks German Research Foundation (DFG), Alexander von Humboldt (AvH) Foundation and German Academic Exchange Service (DAAD) for supporting his research visits to Germany.

References

- [1] Grubbs, R. B., Broz, M. E., Dean, J. M., Bates, F. S.: Selectively epoxidized polyisoprene-polybutadiene block copolymers. *Macromolecules* 33 (2000) 2308–2310; Grubbs, R. B., Dean, J. M., Broz, M. E., Bates, F. S.: Reactive block copolymers for modification of thermosetting epoxy. *Macromolecules* 33 (2000) 9522–9534
- [2] Serrano, E., Larranaga, M., Remiro, P. M., Mondragon, I., Carrasco, P. M., Pomposo, J. A., Mecerreyes, D.: Synthesis and characterization of epoxidized styrene-butadiene block copolymers as templates for nanostructured thermosets. *Macromol. Chem. Phys.* 205 (2004) 987–996
- [3] Antonietti, M., Förster, S., Hartmann, J., Oestreich, S.: Novel amphiphilic block copolymers by polymer reactions and their use for solubilization of metal salts and metal colloids. *Macromolecules* 29 (1996) 3800–3806
- [4] Lach, R., Michler, G. H., Grellmann, W.: Microstructure and indentation behaviour of polyhedral oligomeric silsesquioxanes-modified thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* 295 (2010) 484–491
- [5] Bhandari, N. L., Lach, R., Grellmann, W., Adhikari, R.: Depth-dependent indentation microhardness studies of different polymer nanocomposites. *Macromol. Symp.* 315 (2012) 44–51

UNTERSUCHUNG DES EINFLUSSES DER REZEPTUR UND DES ALTERUNGSVERHALTENS AUF DIE PEELEIGENSCHAFTEN VON ADHÄSIVEN PEELFOLIENSYSTEMEN



Lucas Großmann*, Beate Langer**, Michael Nase*, Mirko Rennert***
 * Polymer Service GmbH, Merseburg
 ** Hochschule Merseburg
 *** Polifilm Extrusion GmbH, Weißandt-Görlitz



Einleitung

Viele Produkte, wie z.B. schnell verderbliche Lebensmittel müssen luftdicht verpackt werden. Eine solche Verpackung wird generiert, indem zum Beispiele zwei Folien gegeneinander gesiegelt und damit verschlossen werden. Die resultierenden Siegelnähte sind definiert über verschiedene Typen von Haftverbunden und Peelkraftniveaus und bestimmen die Benutzerfreundlichkeit und die Sicherheit der Umverpackung, da zu schwache Siegelnähte ein Versagen der Verpackung beim Transport bedingen könnten. Fast alle gesiegelten Verpackungen sind dafür ausgelegt durch Aufpeelen des Kunden per Hand komfortabel und leicht an bestimmten Siegelnähten geöffnet zu werden [1]. Diese Arbeit befasste sich mit Siegelnähten, speziell mit der Untersuchung des Einflusses der Rezeptur und des Alterungsverhaltens auf die Peeleigenschaften adhäsiver Peelfoliensysteme, bei welchen im Gegensatz zu den industriell üblichen kohäsiven Peelsystemen der Rissverlauf entlang der gesiegelten Oberflächen beim Trennen rückständig erfolgt [2]. Im Rahmen der Untersuchungen wurden verschiedene coextrudierte, adhäsive Deckfolien, gesiegelt gegen Bodenfolien aus Polyethylenterephthalat (PET), betrachtet. Die verwendeten Deckfolien wurden aus Polyethylen (PE-LD & PE-LLD) und verschiedenen adhäsiven Werkstoffen in der Adhäsionsschicht mittels Blasfolienverfahren bei POLIFILM EXTRUSION GmbH coextrudiert. Im Heißsiegelverfahren wurden die Folien, gegen biaxial orientiertes PET (BOPET) als Bodenfolie, zu einem adhäsiven Peelsystem gesiegelt.



Abb. 1: Obst-to-go in einer gesiegelten Schale
 [http://www.cafe-future.net/news/pics/10439-orig.jpg]

Werkstoffe der adhäsive Komponente	Anteil des Copolymers
Ethylvinylacetat (EVA)	15 M.-%, 18 M.-%, 25 M.-%
Ethylmethacrylat (EMA)	9 M.-%, 18 M.-%, 24 M.-%
Ethylmethacrylat (EEA)	18 M.-%
Ethylbutylacrylat (EBA)	17 M.-%, 27 M.-%
Mischungen als adhäsive Komponente:	Mischungsverhältnis
EVA, EMA, EEA & EBA untereinander	50:50
EVA & PE-LLD mit modifizierten Seitenketten (Länge der Seitenkette: C4 ≈ 2-, C6 ≈ 4-, C8 ≈ 6- CH ₂ -Gruppen)	10:90 – 90:10

Tabelle 1: Werkstoffe und deren Mischung in der adhäsiven Komponente

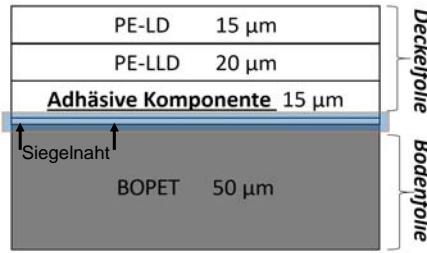


Abb. 2: Querschnitt durch die adhäsive Drei-Schicht-Deckfolie und die Bodenfolie im Bereich der Siegelnaht

Parameter des Heißsiegelverfahrens	
Siegelparameter	
Siegeltemperatur	140°C
Siegelzeit	2,0 s
Siegeldruck	0,2 MPa

Tabelle 2: Parameter beim Heißsiegeln zur Herstellung der adhäsiven Bindung

Experimentelle Untersuchung

Die erzeugten Peelsysteme wurde mittels 90° German Wheel Peel Test in Anlehnung an IPC-TM-650 [3] sowie der DIN ISO 6133 [4] auf ihre adhäsive Haftung untersucht und als Messgröße die Peelkraft bestimmt. Die Besonderheit des angewendeten Verfahrens besteht in der konstanten Einhaltung eines Peelwinkels von 90° durch die freie Lagerung des Rades der Prüfkörperaufnahme. Werkstoffe mit stark verschiedenen Festigkeitseigenschaften konnten so unter Berücksichtigung eines konstanten Peelwinkels untersucht werden.

Untersuchung der Rezeptur

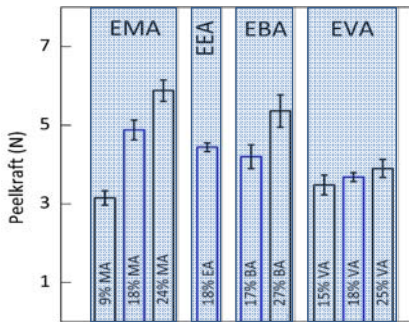


Abb. 4: Einfluss der Verwendung der jeweiligen adhäsiven Werkstoffe auf die Peelkraft

Verschiedene adhäsive Komponenten: (Abb. 4)

- Größte Peelkräfte mit EMA gefolgt von EEA, EBA & EVA
 → Ursache: 1. Aufbau der adhäsiven Komponente: Acrylat ↔ Acetat
 Höhere Adhäsion durch Verwendung von Acrylaten
 2. Länge der Seitenkette an der funktionellen chemischen Gruppe
 Herabsetzen der Adhäsion durch steigende Länge der Seitenkette am Acrylat
 → EMA eine CH₂-Gruppe → EEA zwei CH₂-Gruppen → EBA drei CH₂-Gruppen
- Steigerung der Peelkräfte durch Erhöhung des Acryl- bzw. Acetatanteils
 → Ursache: Erhöhung des Anteils der funktionellen Verbindung → Erhöhung des polaren Anteils der Oberflächenenergie der Folien

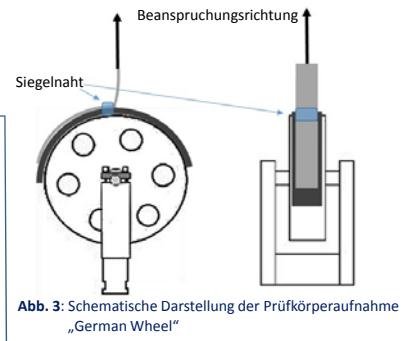


Abb. 3: Schematische Darstellung der Prüfkörperaufnahme „German Wheel“

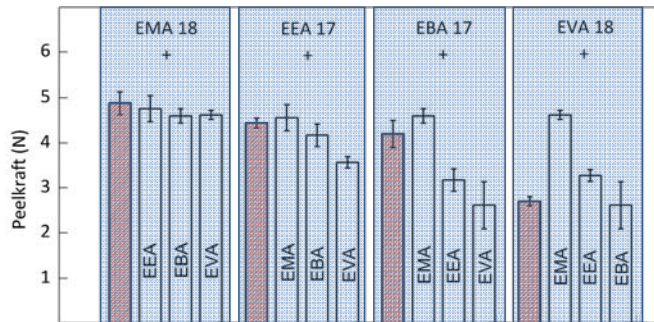
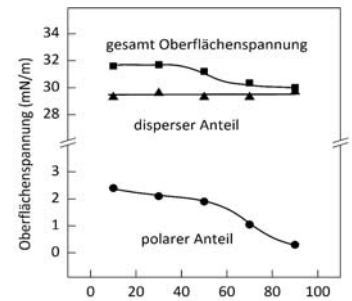


Abb. 5: Einfluss der Mischung der verschiedenen adhäsiven Werkstoffe im Verhältnis 50:50 auf die Peelkraft im Vergleich zum jeweils reinen Werkstoff (schraffierter Balken)



Anteil PE-LLD in der Adhäsionsschicht (M.-%)

Abb. 7: Kontaktwinkelmessung der mit PE-LLD C4 gemischten EVA 18-Folien

Mischung der adhäsiven Komponenten: (Abb. 5)

- Keine Steigerung der Adhäsion durch mögliche kombinatorische Effekte
- Kein Peelkraftverlust bei EMA trotz Mischung mit schwächer adhäsiven Werkstoffen zu 50 M.-%

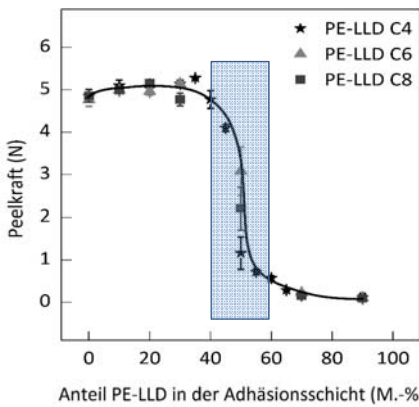
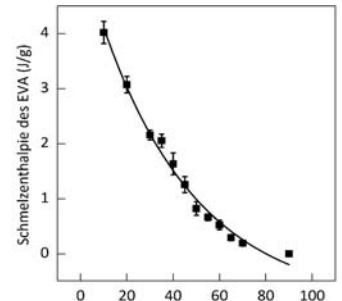


Abb. 6: Einfluss des Anteils an PE-LLD (C4, C6 & C8) in EVA 18 auf die Peelkraft

Mischung PE-LLD mit EVA 18: (Abb. 6)

- Schrittweisen Zugabe von 10 bis 90 M.-% PE-LLD in die Adhäsionsschicht von EVA 18
 > 40 M.-% PE-LLD nahezu konstantes Niveau der Peelkräfte bei 5,0 N
 > 40 - 45 M.-% PE-LLD leichte Peelkraftabnahme auf 4,1 N
 > 50 M.-% PE-LLD abrupte Abnahme der Peelkräfte um etwa 3 N auf 1,2 N
 > 51 - 70 M.-% PE-LLD weiterhin Verringerung der Peelkräfte auf 0,2 N
 > < 70 M.-% PE-LLD Plateau bei 0,2 N
 → Ursache: Kontaktwinkeluntersuchung: (Abb. 7)
 • Rückgang der Oberflächenspannung in Form einer Stufe zu niedrigeren, polaren Anteilen auf der Oberfläche im selben Mischungsbereich der Peelkraftabnahme
 DSC-Untersuchung: (Abb. 8)
 • stärker verringerte Schmelzenthalpien der Folien im Bereich der abnehmenden Peelkräfte → geringere Kristallinität (Korrelation Schmelzenthalpie ↔ Kristallinität)
 → Erkennbar am nach abweichenden Verlauf der Schmelzenthalpie besonders im Bereich von ca. 30 – 60 M.
 • Kein Einfluss der Seitenkettenlänge der PE-LLD-Zugabe (C4 – kurz → C8 – lang) auf die Adhäsionskräfte



Anteil PE-LLD C4 in der Adhäsionsschicht (M.-%)

Abb. 8: DSC-Ergebnisse der mit PE-LLD C4 gemischten EVA 18-Folien zur Schmelzenthalpiebestimmung

Untersuchung der Alterung

Einfluss der Umgebungstemperatur: (Abb. 9)

- 18 bis 24°C: Nahezu unveränderte Peelkräfte nach 14-tägiger Auslagerung (Verzicht auf Darstellung der Messungen bei -18 und 5°C)
- 50°C: starker Effekt speziell innerhalb der ersten 24 Stunden
 Anstieg der Peelkräfte um ca. 2 N

→ Ursache: ATR-IR-Spektroskopie

- Keine chemischen Änderung in Spektren erkennbar
 → Auftreten von Relaxationseffekten
 → Besserer Oberflächenkontakt nach Alterung

Einfluss der Vorbehandlungsintensität:

- Keine Abhängigkeit der Alterung von der Intensität der Coronavorbehandlung

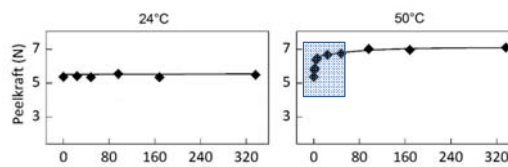


Abb. 9: Auswirkung von thermischer Alterung auf die Peelkraft von EVA 18-Peelfolien

Literatur:

- [1] Adhäsion, O. E. Verpackung mit Kunststoffen. München: Carl Hanser Verlag, 1997.
- [2] Pocius, A. V. Adhesion and Adhesive Technology. München: Carl Hanser Verlag, 1997
- [3] The Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits. IPC-TM-650 TEST METHODS MANUAL: Peel Strength, Flexible Printed Wiring Materials. Northbrook: s.n., 1988.
- [4] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. DIN ISO 6133: Elastomere und Kunststoffe – Auswertung der bei Bestimmung der Weichheitsigkeit und der Haftkraft erhaltenen Velspitzendiagramme. Berlin: Beuth Verlag, 2004.

The influence of a wood flour on the cross-linking and properties of the acrylonitrile-butadiene rubber

A. Smejda-Krzewicka, W. M. Rzymiski, P. Dmowska;
Lodz University of Technology, Institute of Polymer & Dye Technology,
Lodz (Poland)

1 Introduction

Polymer modification is related to the improvement of its mechanical properties, particularly tensile strength. In the case of elastomers, the improvement of mechanical properties is achieved by its filling with carbon black or silica, and in the case of thermoplastics – various synthetic fibers, such as carbon or glass fibers, are mainly used. Undoubtedly, these methods are effective, but unfortunately very costly and affect the competitiveness of produced materials.

Finding an effective, inexpensive, natural filler that improves the performance of polymeric materials and reduces their costs, is still an important problem. Due to the growing importance of environment in recent years, increased interest in natural fillers is observed. This allows to produce the cheaper and environmental friendly polymer materials. Recently the interest in organic substances (e.g. wood flour, shale nuts, flax or hemp fibres, cereal grain, plant stems, cotton or cellulose) as fillers of polymeric materials has increased considerably [1-8]. Unfortunately, much of the published works relate to the use of natural substances as fillers in polyolefins only.

The aim of our study was to investigate the effect of the wood flour (WF) on the cross-linking and properties of polar acrylonitrile-butadiene rubber (NBR, bound acrylonitrile content: 33 wt. %) cured with conventional system.

2 Materials and methods

2.1 Materials

The polar acrylonitrile-butadiene rubber (NBR, bound acrylonitrile content: 33 wt. %) was chosen for this study.

The wood flour (WF) derived from deciduous trees (DF, brand LIGNOCEL HB120 TR, diameter of particles 40-120 μm) and derived from coniferous trees (CF, brand LIGNOCEL S150 TR, diameter of particles 70-150 μm) were used as the fillers of NBR in the amount up to 25 phr. Both type of WF are made by J. Rettenmaier & Sohne GmbH&Co.

Such filled NBR was cross-linked with conventional system, e.g. with sulphur (S) in the presence of N-cyclohexyl-2-benzothiazole-sulfenamide (CBS) as an accelerator at $T = 433 \text{ K}$ for 15 minutes.

2.2 Testing methods

In the first NBR mixtures were prepared in 8 minutes on two-roll mill at the temperature 300-310 K.

The curing ability of NBR mixtures was determined on the basis of vulcametric measurements according to the PN-ISO 3417:1994 standard.

Test samples were prepared using a hydraulic press at the temperature of 433 K.

The equilibrium swelling was determined in toluene or 2-butanone. Four samples (40-60 mg) were cut from vulcanizates, they were placed in the solvent for 72 hours in a thermostatic chamber at 293 K. The swollen samples, before weighing, were washed with ether and their surfaces were dried on filter paper.

The tensile strength (TS_b) and elongation at break (E_b) were determined using the tensile tester Zwick 1435 according to the PN-ISO 37:2007 standard.

3 Results and discussion

We have chosen acrylonitrile-butadiene rubber to study, because we assumed that the interaction between hydroxyl groups present on the surfaces of the wood flour particles and nitrile groups present in polar NBR is possible. We have expected that the presence of such interactions can lead to improved properties of the products obtained from NBR.

Our studies showed that the incorporation of wood flour (in the amount from 5 to 25 phr) to NBR affects the curing kinetics, Table 1. The increasing of the WF amount reduces the scorch time (τ_{02}). The use of wood flour derived from deciduous trees (DF) reduces τ_{02} with the increase in the amount of DF more than when wood flour derived from coniferous trees (CF) was incorporated. The presence of CF in an amount of 25 phr results in a reduction about 10 % of scorch time found for unfilled NBR, while the presence of DF in an amount of 25 phr results in a reduction to about 30 % of this τ_{02} value.

Additionally we have observed that minimum vulcametric torque (L_{min}) of NBR filled with WF in the amount of 25 phr is increased by half compared to unfilled NBR. As expected, the increase in the degree of NBR filling leads to the increase of vulcametric torque after heating for 20 (ΔL_{20}) and 40 (ΔL_{40}) minutes. We have found that in the case of CF these values increase about 40 % and in the case of DF these values increase about 65 %, in relation to unfilled NBR. The conclusions from vulcametric measurements were also confirmed by the determination of equilibrium swelling in toluene or 2-butanone, which shows that the degree of rubber cross-linking in studied blends increases with increasing amount of the filler. This fact was confirmed by the decreasing value of the equilibrium swelling of NBR-phase (Q_w) following with increasing degree of rubber filling, Table 1.

Table 1: Effect of wood flour (CR or DF) content on curing kinetics at 433 K and swelling degree of cured NBR unfilled and filled with WF

Component	Component amount (phr)					
NBR	100	100	100	100	100	100
Paraffin	1	1	1	1	1	1
ZnO	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	1	1	1	1	1	1
S	1	1	1	1	1	1
CBS	2	2	2	2	2	2
WF	0	5	10	15	20	25
Vulcametric parameters of NBR filled with CF						
τ_{02} (s)	339	353	324	304	316	304
L_{min} (dNm)	10,7	10,7	12,6	13,9	14,7	16,8
ΔL_{20} (dNm)	72,3	58,0	77,4	82,1	82,0	102,2
ΔL_{40} (dNm)	78,3	74,3	82,6	89,8	86,0	111,0
Q_w^T (g/g)	1,74	1,36	1,27	1,11	1,08	1,04
Q_w^B (g/g)	2,75	2,39	2,05	1,88	1,87	1,65
Vulcametric parameters of NBR filled with DF						
τ_{02} (s)	339	326	232	264	247	222
L_{min} (dNm)	10,7	10,8	11,7	13,5	15,6	16,7
ΔL_{20} (dNm)	72,3	75,2	88,3	100,9	114,4	116,1
ΔL_{40} (dNm)	78,6	82,3	93,3	110,5	124,3	128,0
Q_w^T (g/g)	1,74	1,68	1,57	1,58	1,38	1,29
Q_w^B (g/g)	2,75	2,50	2,33	2,71	1,97	1,80

WF – wood flour, CF – wood flour derived from coniferous trees, DF – wood flour derived from deciduous trees, τ_{02} – scorch time, L_{min} – minimum vulcametric torque, ΔL_{20} and ΔL_{40} – increase of vulcametric torque after heating for 20 or 40 min, Q_w^T , Q_w^B – equilibrium swelling in toluene or 2-butanone

We have found that mechanical properties of WF-filled and cured NBR were changed to small extend only, Figure 1. The tensile strength of cured, unfilled NBR reached $TS_b = 3.88$ MPa, while for the cured NBR, filled with 20 phr of DF or CF are 3,48 or 3,74 MPa respectively. The influence of the WF-type used on the properties of obtained vulcanizates was negligible, probably due to similar interaction of polar $-CN$ groups of NBR with polar $-CH_2OH$ groups on the surface of both wood flours used.

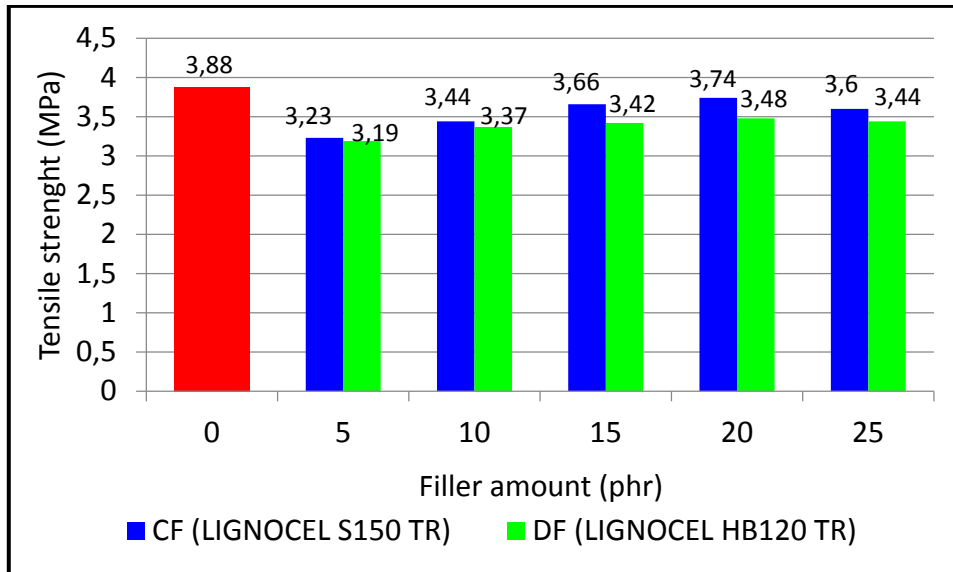


Figure 1: Effect of the filler amount and type on the tensile strength of cured NBR; CF – wood flour derived from coniferous trees, DF – wood flour derived from deciduous trees

However, the use of wood flour, regardless of its type, causes a decrease in the elongation at break (E_b). The elongation at break of cured, unfilled NBR reached $E_b = 383\%$, while for the cured NBR, filled with 25 phr of DF are 293%, and for the cured NBR, filled with 25 phr of CF are 314%, Figure 2. Both types of WF have a very similar effect on the values of elongation at break.

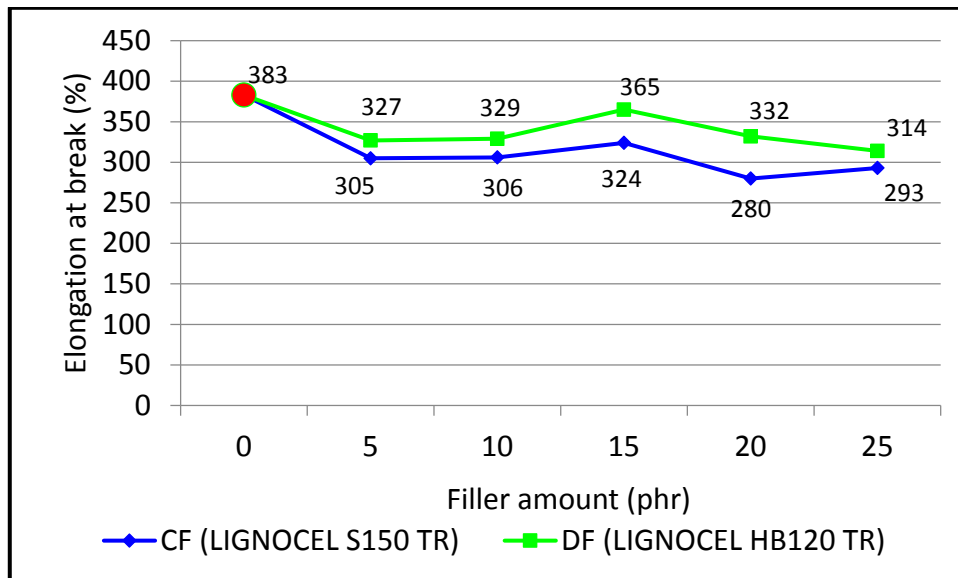


Figure 2: Effect of the filler amount and type on the elongation at break of cured NBR; CF – wood flour derived from coniferous trees, DF – wood flour derived from deciduous trees

Additionally, an attempt to fill NBR with the greatest possible amount of wood flour was carried out. For this purpose, a mixture of NBR containing 80 phr of wood flour derived from coniferous trees (CF) was made and tested. It was found a visible deterioration of the mechanical properties of obtained vulcanizates, Figure 3.

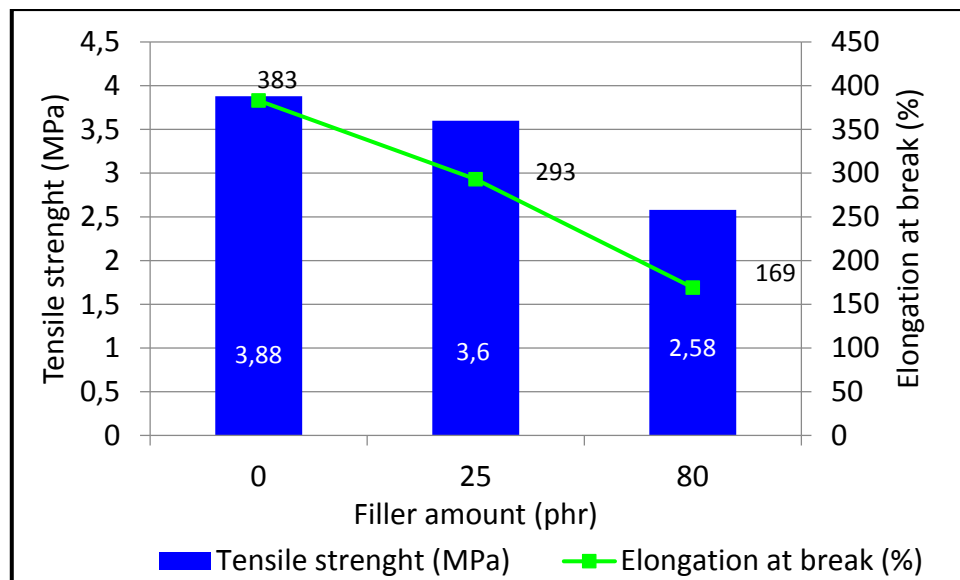


Figure 3: Comparison of mechanical properties of cured NBR, filled with different amounts of wood flour derived from coniferous trees

The use of CF at 80 phr causes a decrease in the tensile strength from $TS_b = 3,60$ MPa (CF at 25 phr) to 2,58 MPa. Similar dependence is observed for the elongation at break, in this case it has found that E_b was reduced by over 50 % with respect to unfilled NBR.

4 Conclusion

It was found that the wood flour derived from both coniferous and deciduous trees can be used as the filler of the acrylonitrile-butadiene rubber, which leads to produce of materials characterising by satisfactory properties. The filling of NBR with wood flour leads to the increase in the crosslink density, which is confirmed by the measured increase of vulcamic torque and decrease of equilibrium swelling. The incorporation of the WF into NBR leads to the reduction of scorch time, stronger in the case of DF. The mechanical properties of WF-filled and cured NBR were changed to small extend only. Thus wood flour can be used as a filler in NBR compounds.

Literature

- [1] Maiti, S. N., Chawla, C. P.: Effect of wood flour on the mechanical properties of polypropylene. *J. Polym. Mater.* (1987) 4, 155-162
- [2] Bledzki, A. K., Gassan, J.: Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog. Polymer. Sci.* (1999) 24, 221-274
- [3] Plackett, D., Logstrup, A. T., Batsberg, P. W., Nielsen, L.: Biodegradable composites based on L-poly lactide and jute fibres. *Compos Sci. Technol.* (2003) 63(9), 1287-1296
- [4] Abdelmouleh, A., Boufi, S., Belgacem, M. N., Duarte, A. P., Ben Salah, A., Gandini, A.: Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties. *Int. J. Adhes. Adhes.* (2004) 24, 43-54
- [5] Kuciel, S., Liber, A.: Ocena skuteczności wzmacniania polietylenów mączką drzewną. *Polimery* (2005) 50, 436-440
- [6] Zajchowski, S., Ryszkowska, J.: Kompozyty polimerowo-drzewne – charakterystyka ogólna oraz ich otrzymywanie z materiałów odpadowych. *Polimery* (2009) 54, 674-682
- [7] Pach, J., Kaczmar, J. W.: Wpływ chemicznej modyfikacji włókien konopnych na wybrane właściwości mechaniczne kompozytów na osnowie polipropylenowej, *Polimery* (2011) 56, 385-389
- [8] Sobczak, L., Brüggemann, O., Putz, R. F.: Polyolefin composites with natural fibres and wood-modification of the fiber/filler-matrix interaction. *J. Appl. Polymer Sci.* (2013) 1-17

Zeitstandfestigkeit alternativer Schweißverfahren im Apparate- und Behälterbau. Verifizierung der Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehung als verfahrensunabhängige Qualitätsbeschreibung beim Schweißen

R. Dietz¹, R. Fuhrich², M. Gehde¹;

¹ Technische Universität Chemnitz, Professur Kunststoffe, Chemnitz (Deutschland), ² Hochschule Merseburg, Professur Kunststofftechnik/Verfahrenstechnik (Deutschland)

1 Einleitung

Das Regelwerk des DVS [1] liefert für den Apparate- und Behälterbau eine in sich geschlossene Kette, beginnend bei den Werkstoffen und Halbzeugen, über Konstruktion und Berechnung, Verfahren und Parameter, Personal und Ausbildung bis hin zu den gesicherten Einsatzlebensdauern der resultierenden Produkte. Das Schweißen nimmt dabei eine zentrale Rolle ein und ist mit zahlreichen Richtlinien des gesamten Regelwerks verknüpft.

In Prüfungen nachgewiesene und in der rechnerischen Auslegung zu verwendende Zeitstandzug-Schweißfaktoren werden dort nur für die im Rohrleitungs- und Apparatebau derzeit üblichen Schweißverfahren Heizelementstumpf-, Heizelementmuffen-, Heizwendel-, Warmgas- und Extrusionsschweißen angegeben. Die Richtlinien zu alternativen Schweißverfahren, wie dem Infrarot-, Vibrations- und Ultraschallschweißen befassen sich nur bedingt mit Beurteilungen hinsichtlich des Zeitstandverhaltens. Hierzu liegen kaum bzw. keine Kennwerte oder Prüfergebnisse vor.

Die Dimensionierung der Schweißverbindungen nach dem sog. Zeitstandzug-Schweißfaktor stellt ein aufwendiges, kosten- und zeitintensives Prüfverfahren dar. Dieses muss für jedes zu verwendende Schweißverfahren, für jede einzelne Schweißparameterkombination, für jeden Werkstoff und die verschiedenen Wanddicken durchgeführt werden. Ebenso muss die Reproduzierbarkeit der Eigenschaften aus den Schweißverfahrensparametern mit dieser Prüfung abgesichert werden.

Infolgedessen werden die zuverlässig erreichbaren Zeitstandzug-Schweißfaktoren für verschiedene, verfahrenstechnisch zum Einsatz im Apparate- und Behälterbau prinzipiell geeignete Schweißverfahren, ermittelt. Darüber hinaus soll das Verständnis des Zeitstandverhaltens selbst und über dessen Einflussfaktoren in Morphologie, im Eigenspannungszustand und in der geometrischen und strukturellen Kerbwirkung verbessert werden. Eine solche prozess- und verfahrensübergreifende Modellierung des Zeitstandverhaltens anhand von einfach und schnell zu ermittelnden Schweißnahtmerkmalen kann den Umfang der erforderlichen Zeitstandversuche erheblich verringern und alternativen Schweißverfahren, innovativen Konstruktionen und wirtschaftlicheren Produktionstechniken den Markt öffnen.

2 Stand der Forschung

Nach dem aktuellen wissenschaftlichen Verständnis hängen die Langzeiteigenschaften von thermoplastischen Schweißnähten von folgenden wesentlichen Faktoren ab [2-17]:

- hinreichende mechanische Kurzzeitfestigkeit
- Widerstand des Grundmaterials gegen langsamen Rissfortschritt (Kerbempfindlichkeit)
- Spannungskonzentration am Nahtrand aufgrund der geometrischen und strukturellen Kerbwirkung
- Eigenspannungszustand der Naht (unterschiedliches Abkühlverhalten).

Eine hinreichend hohe Kurzzeitfestigkeit ist Voraussetzung für eine gute Zeitstandfestigkeit. Hieraus lässt sich jedoch nicht schlussfolgern, dass eine hohe Kurzzeitfestigkeit automatisch eine hohe Zeitstandfestigkeit zur Folge hat [14]. Beide Schweißnahteigenschaften werden durch unterschiedliche Versagensmechanismen begrenzt. Demzufolge gelten heterogene Kriterien, welche das Versagen bzw. den Bruch initiieren.

Ein entscheidendes Bruchkriterium im Zeitstand-Zugversuch stellt die Kerbe zwischen Schweißwulst und Bauteiloberfläche dar (Bild 1). Aufgrund der Kerbgeometrie kommt es bei "fachgerecht ausgeführten Schweißverbindungen" (eine den Richtlinien entsprechende Schweißausführung) zu Spannungsspitzen. Der Riss verläuft dann durch das ungeschweißte Grundmaterial [15]. Demnach sind die Kerbgeometrie am Schweißwulst und der Widerstand des Grundmaterials gegen langsames Risswachstum ausschlaggebend. Der Widerstand gegen langsames Risswachstum kann mittels FNCT nach DVS 2203-4 BB2 [1] für jeden thermoplastischen Kunststoff ermittelt werden.

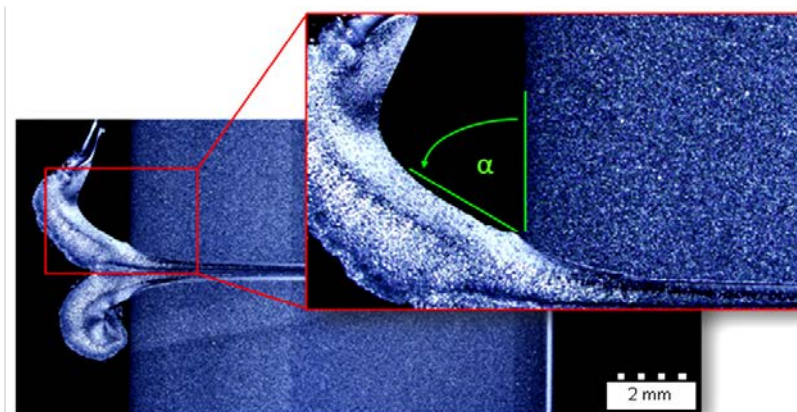


Bild 1: Geometrische Kerbe einer Vibrations-Schweißverbindung aus PP-H (Extrusionsplatte, Dicke 10 mm, Schweißweg 1,2 mm, Schweißzeit 15,28 s, Fügedruck 0,5 N/mm², Amplitude 0,9 mm)

Ein weiteres, die Zeitstandfestigkeit beeinflussendes Kriterium stellt die unterschiedlich starke bogenförmige Ausbildung der aufgeschmolzenen und wieder abgekühlten Schweißnahtzone dar. Unterschiedliche Schweißparameter führen zu einer unterschiedlich starken bogenförmigen Nahtausbildung, welche die Standzeit im Zeitstand-Zugversuch negativ

beeinflussen kann. Dies wird mit den unterschiedlichen Abkühlraten über die Schweißnahtbreite (aufgrund der unterschiedlichen Schmelzevolumen) und den daraus resultierenden Eigenspannungen erklärt. Die Mitte der Naht, in welcher das geringste Schmelzevolumen ist, erstarrt nach dem Fügen als Erstes. Die Randbereiche bleiben länger plastifiziert, wodurch ein stärkeres Bestreben zum Schrumpfen vorliegt. Dies wird jedoch durch die bereits erstarrte Nahtmitte behindert. Es entstehen eine Druckspannung in der Mitte und eine Zugspannung am Rand der Schweißnaht. Je stärker die Krümmung der Schweißnaht aufgrund der Verfahrensparameter ist, desto größer ist auch der Eigenspannungszustand im Nahtbereich. Dies führt zu einem schlechteren Ergebnis im Zeitstand-Zugversuch. Diese Theorie wurde durch getemperte Schweißproben überprüft [14]. Die getemperten Proben weisen eine wesentliche geringere Standzeitdifferenz in Abhängigkeit der Nahtkrümmung auf. Durch den Temperprozess werden die Eigenspannungen im Kunststoff abgebaut und die Zugspannungen im Randbereich der Fügenaht verringert. So werden die besseren Langzeitfestigkeiten trotz stark gekrümmter Schweißnahtgeometrie erklärt. Eine experimentelle Ermittlung des Eigenspannungsniveaus wurde allerdings nicht durchgeführt.

Neben den bereits dargestellten Kriterien, stellen strukturelle Schwachstellen innerhalb der Schweißnaht oder eine thermisch-oxidative Schädigung des Materials während des Schweißprozesses weitere limitierenden Faktoren für die Standzeit der Schweißverbindung dar. Inwieweit eine nachweisbare Werkstoffbelastung die Langzeiteigenschaften der Schweißverbindung beeinflussen würde, ist bislang nicht geklärt.

Die Fülle an Einflussfaktoren auf die Standzeit von Kunststoffschweißverbindungen verdeutlicht, wie wichtig der Erkenntnisgewinn auf dem Gebiet der mechanischen Langzeiteigenschaften ist, sowohl verfahrensübergreifend als auch für jedes einzelne Schweißverfahren.

3 Methodik

Drei wesentliche Eigenschaften bestimmen die Langzeitfestigkeit eines Bauteils. Zum Ersten ist dies die Risswachstumszeit. Diese bestimmt, wann ein Bauteil versagt, nachdem der erste Riss entstanden ist. Die Risswachstumszeit kann mit Hilfe des FNCT für jedes thermoplastische Material bestimmt werden. Zum Zweiten ist die Rissinitiierungsenergie/-zeit relevant. Diese bestimmt, wann der erste Riss unter einer bestimmten Belastung entsteht. Diese kann aus der Betrachtung der Standzeiten aus dem FNCT und dem Zeitstand-Zugversuch abgeleitet werden. Weiterhin werden die geometriebedingten Spannungszustände in bzw. um die Schweißnaht betrachtet. Diese stellen eine Kombination aus geometrischer Kerbwirkung der Schweißwulstkerbe und dem kühl- und rekristallisationsbedingten Eigenspannungszustand im Schweißnahtbereich dar. Dieses Versagensverhalten unter Zeitstandbelastung ist in Bild 2 dargestellt.

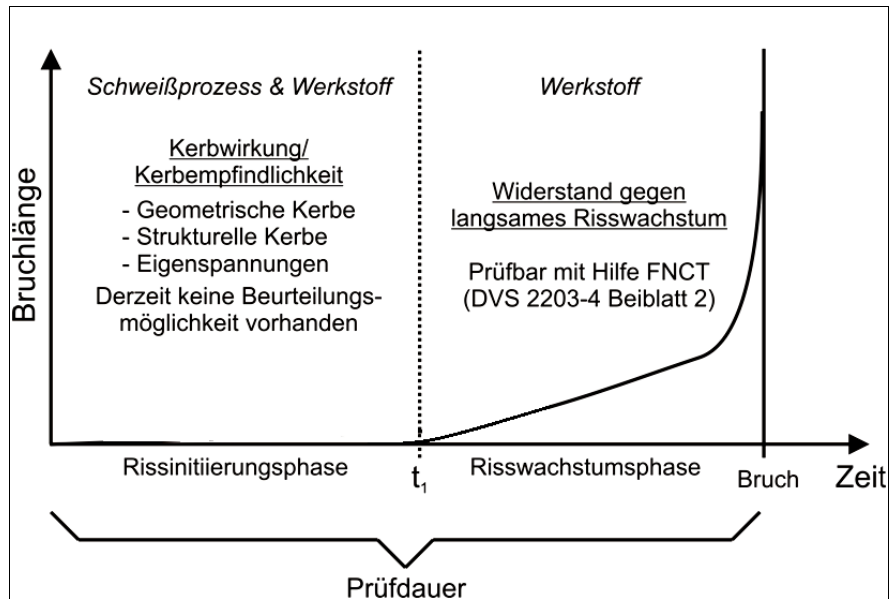


Bild 2: Versagensverhalten unter Zeitstandbelastung; Bruchlänge in Abhängigkeit der Prüfdauer

Das Verhalten der Schweißnaht unter Zeitstandbelastung und die dabei dominierenden Einflussgrößen sollen mit der unten aufgeführten Systematik separiert und bewertet werden:

1. FNCT der Grundmaterialien zur Bestimmung des Widerstandes gegen langsames Risswachstum (Kerbempfindlichkeit). Daraus kann die Risswachstumszeit in den Grundmaterialien bestimmt werden.
2. FNCT an getemperten Schweißproben ohne Schweißwulst. Die Kerbe wird direkt in die Schweißnaht eingebracht. So kann bestimmt werden, durch welche Zone der Schweißnaht der Riss sich ausbreitet und inwieweit sich die Risszähigkeit von versagenden Schweißnahtstrukturen von der des Grundmaterials unterscheidet.
3. Zeitstand-Zugversuch am ungekerbten Grundmaterial. Die Standzeit dient zur Berechnung des Zeitstandzug-Schweißfaktors. Des Weiteren kann mit der unter 1. ermittelten Rissfortschritts- bzw. Risswachstumszeit, die Rissinitiierungszeit des Grundmaterials (natürliche Oberflächendefekte des Halbzeugs) berechnet werden.
4. Zeitstand-Zugversuch an Schweißproben ohne Schweißwulst, ungekerbt. So kann der Einfluss des Eigenspannungszustandes in bzw. um die Schweißnaht ermittelt werden. Es wird die Rissinitiierungszeit aufgrund der inneren Eigenspannungen ermittelt.
5. Zeitstand-Zugversuch an getemperter Schweißprobe mit Schweißwulst. Die geometrische Kerbwirkung des Schweißwulstes wirkt so versagensinitiierend. Es wird die Rissinitiierungszeit aufgrund der Wulstkerbe ermittelt.
6. Zeitstand-Zugversuch an Schweißproben mit Schweißwulst zur Bestimmung des Zeitstandzug-Schweißfaktors. Das Potential des Schweißverfahrens hinsichtlich seiner Eignung zur Langzeitanwendung wird festgestellt.

Die systematische Prüfplanung wird von folgenden Analysen und Berechnungen begleitet:

1. Polarisationsoptische Durchlichtmikroskopie der Schweißnähte sowohl vor, als auch nach der Langzeitprüfung. Vor der Prüfung wird die Geometrie der Schweißnaht (Krümmung des Fließkanals und morphologischer Aufbau) und des Schweißwulst (Ausmessen der Kerbe) bestimmt. Nach der Prüfung wird der genaue Rissverlauf dokumentiert.
2. FEM-Berechnung der Spannungskonzentration an der Schweißwulst-Kerbe. Die Geometrie des Schweißwulstes wird mittels mikroskopischer Methoden bestimmt. Unter Annahme homogener Werkstoffeigenschaften wird die geometrisch bedingte Spannungskonzentration unter Last am Nahrand mittels FEM berechnet.
3. Bestimmung der thermisch-oxidativen Belastung während des Schweißprozesses mittels DSC OIT-Messung (Oxidation Induction Time).

Die aus dieser Systematik ermittelten Standzeiten und Bruchbilder sollen das Verständnis über die Mechanismen des langzeitigen, spröden Bruchverhaltens von Kunststoffschweißverbindungen erhöhen und eine Modellierung des Langzeitverhaltens, unabhängig vom verwendeten Schweißverfahren ermöglichen.

4 Experimentelle Untersuchungen

Das Zeitstandverhalten der Schweißverbindungen und die erreichbaren Schweißfaktoren werden im Zeitstand-Zugversuch nach DVS 2203-4 ermittelt [1]. Es gelten strikte Regeln für die Herstellung der Probekörper, die Versuchsbedingungen und die Auswertung dieses Versuchs, um die Ergebnisse möglichst reliabel zu gestalten. Bei der Herstellung der Probekörper wird auf eine kerb- und riefenfreie Oberfläche geachtet, da diese potentielle Fehlstellen darstellen und einen vorzeitigen Riss im Zeitstand-Zugversuch initiieren können. Durch solche Präparationsfehler können die Standzeiten des Grundmaterials erheblich verkürzt und das Ergebnis der geschweißten Probekörper beeinflusst werden. Da der Zeitstandzug-Schweißfaktor mit Hilfe der Standzeiten des Grundmaterials bestimmt wird, können niedrige Grundmaterialstandzeiten zu idealisierten Schweißfaktoren führen, welche scheinbar den gestellten Anforderungen genügen. Qualitativ ungenügende Schweißverbindungen können durch die fehlerhaften Ergebnisse des ungeschweißten Grundmaterials somit günstiger bewertet werden, als dies tatsächlich der Fall ist [16].

Für das fachgerechte Ausführen der Schweißung wird das Material zu Extrusionsplatten mit den Abmaßen Länge x Breite x Dicke von 75 x 150 x 10 mm³ (PP-H) und 75 x 150 x 4 mm³ verarbeitet. Die Seiten dieser Platten werden planparallel gefräst, um ein gleichmäßiges Aufschmelzen des Materials während des Schweißprozesses zu ermöglichen. Die Zugprüfkörper für den anschließenden Medien-Zeitstand-Zugversuch werden bei jeder Platte aus dem gleichen Bereich entnommen, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Geprüft werden diese in einer 2%-igen Netzmittellösung (Arkopal N100[®] und destilliertes Wasser) bei 95°C Medientemperatur für PP-H und PA66 und bei 80°C für PE-HD. Die Prüfspannungen werden wie die Prüftemperaturen werkstoffbezogen so gewählt, dass ausschließlich Sprödbüche auftreten. Die Prüfkraft wird aus der gewählten Prüfspannung bezogen auf den kleinsten Probekörperquerschnitt berechnet und frei von Biege- und Torsionsmomenten in die Probe eingeleitet. Die Prüfkraft sollte dabei zügig und stoßfrei beaufschlagt und während der Prüfdauer konstant gehalten werden.

Die Auswertung des Zeitstand-Zugversuchs erfolgt sowohl durch die Ermittlung des Zeitstandzug-Schweißfaktors (f_s) als auch optisch durch die Betrachtung des Bruchbildes. Mittels der vereinfachten Methode zum Nachweis eines geforderten Mindest-Zeitstandzug-Schweißfaktors (Bild 3) wird ein vorher angenommener Faktor überprüft. Hierfür wird die Standzeit des ungeschweißten Grundmaterials und die Standzeit der Schweißprobe ermittelt. Wird von den geschweißten Probekörpern (bei der um den Schweißfaktor abgesenkten Prüfspannung) die gleiche Standzeit erzielt, wie jene der ungeschweißten Probekörper bei der Bezugsspannung, gilt der vorher angenommene Schweißfaktor als erreicht.

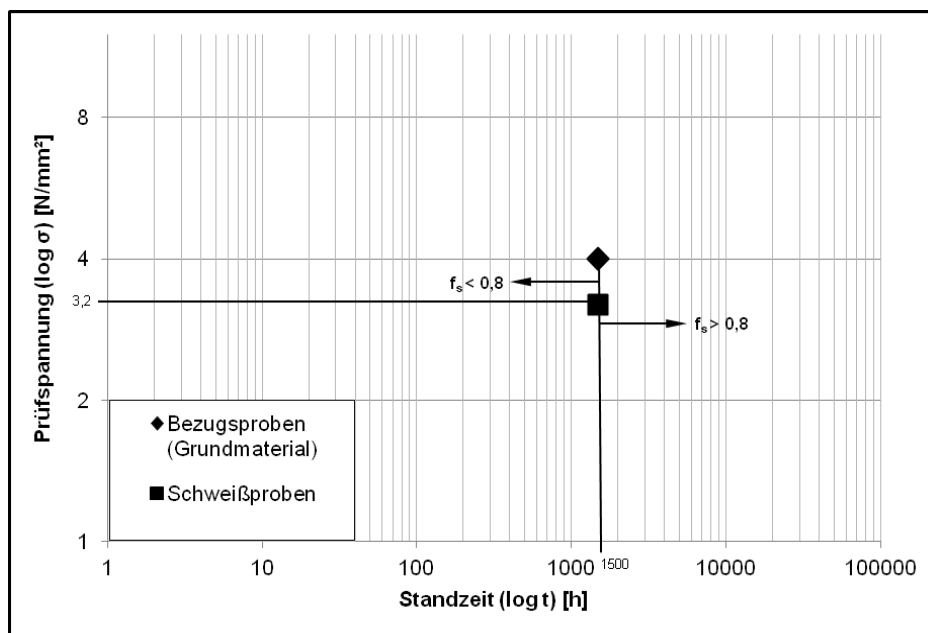


Bild 3: Vereinfachte Methode zum Nachweis eines geforderten Mindest-Zeitstandzug-Schweißfaktors nach DVS 2203-4 [1]

Die Betrachtung des Bruchbildes stellt eine weitere Möglichkeit dar, die Schweißnaht hinsichtlich der Eignung für Langzeitanwendungen zu charakterisieren. Dies kann makroskopisch als auch mikroskopisch erfolgen. Als Beispiel dienen hierzu Bild 4 und Bild 5. Die Bruchbilder dieser Schweißverbindung zeigen das typische Bruchverhalten einer Schweißverbindung im Zeitstandzugversuch ausgehend von der Kerbe am Schweißwulst entlang durch das Grundmaterial. Die Standzeiten dieser Proben bekräftigen die Eignung dieser Schweißnähte für Langzeitanwendungen.

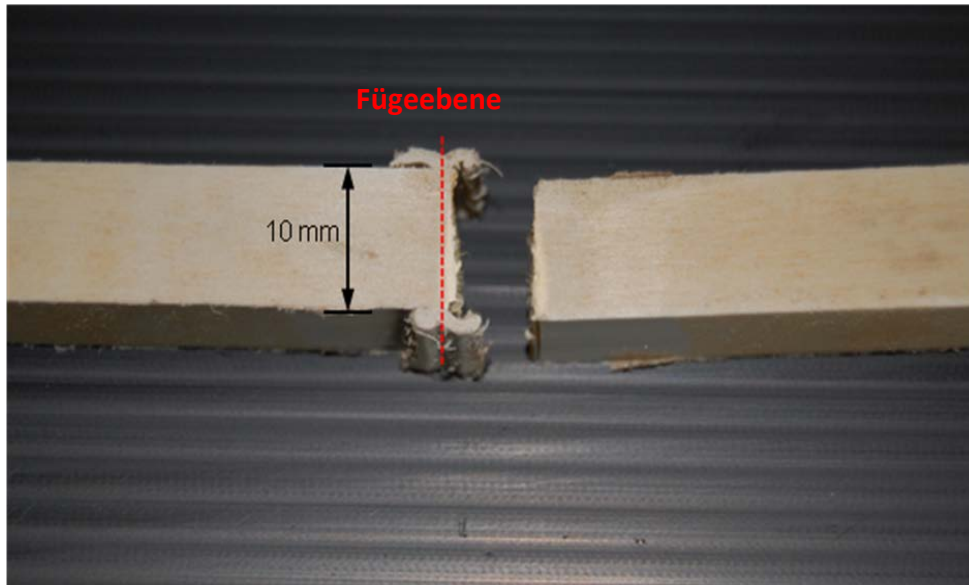


Bild 4: Makroskopische Aufnahme des Bruchbildes einer Vibrationsschweißnaht aus PP-H; Standzeit = 2505 h (Medien-Zeitstand-Zugversuch nach DVS 2203-4, Prüftemperatur 95°C, Schweißweg 1,2 mm, Schweißzeit 15,2 s, Fügedruck 0,5 N/mm², Amplitude 0,9 mm)

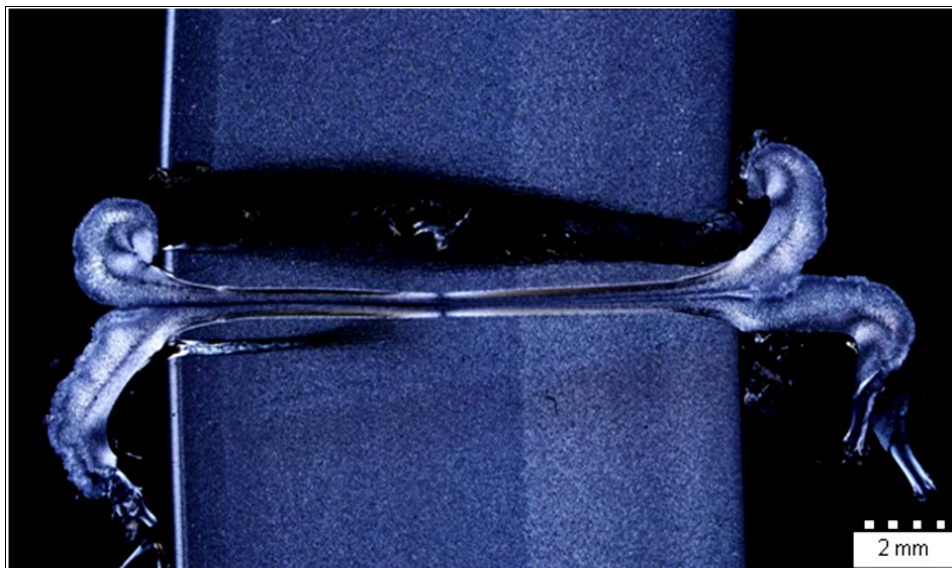


Bild 5: Durchlichtmikroskopische Aufnahme des Bruchbildes einer Vibrationsschweißnaht aus PP-H; Standzeit = 1782 h (Medien-Zeitstand-Zugversuch nach DVS 2203-4, Prüftemperatur 95°C, Schweißweg 1,2 mm, Schweißzeit 11 s, Fügedruck 0,5 N/mm², Amplitude 0,9 mm)

5 Ergebnisse

Die nachfolgend aufgeführten Diagramme stellen einen Auszug der bereits gewonnenen Ergebnisse dar und sollen einerseits einen Überblick über das Zeitstandverhalten der alter-

nativen Schweißverfahren unter Medienbelastung geben und andererseits das Potential dieser Verfahren hinsichtlich der Eignung für Langzeitanwendungen verdeutlichen (Bild 6).

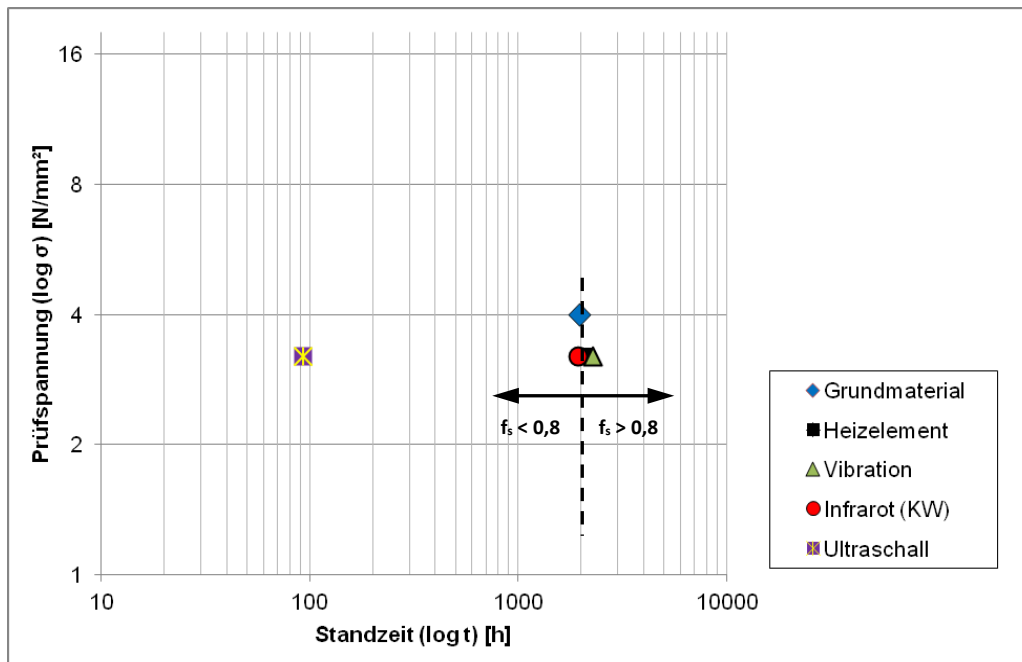


Bild 6: Standzeiten im Zeitstand-Zugversuch für die Schweißverfahren Heizelement-, Vibrations-, Infrarot- (Kurzwellen) und Ultraschallschweißen; Material: PP-H; festgelegter Zeitstandzug-Schweißfaktor von 0,8 (entspricht einer Prüfspannung der Schweißproben von 3,2 N/mm²); Medientemperatur 95 °C

Zur Ermittlung eines geforderten Zeitstandzug-Schweißfaktors wird der bereits erwähnte Nachweis nach DVS 2203-4 [1] durchgeführt und ist beispielhaft für die Schweißverfahren Heizelement-, Vibrations-, Infrarot- und Ultraschallschweißen für die Materialien PP-H (Bild 6) und PA66 (Bild 7) dargestellt. Polyamid wird hierbei mit einer Prüfspannung von 16 N/mm² geprüft. Diese Spannung entspricht etwa 18 % bis 20 % der erreichbaren Streckspannung des Grundmaterials (getrocknet) im Kurzzeit-Zugversuch und hat sich für den Zeitstand-Zugversuch hinsichtlich wirtschaftlicher Prüfzeiten bewährt. Die Schweißprobe wird entsprechend des zu untersuchenden Zeitstandzug-Schweißfaktors von 0,8 mit einer Prüfspannung von 12,8 N/mm² beaufschlagt. Das Diagramm verdeutlicht das Potential der Schweißverfahren Vibrations- und Infrarotschweißen hinsichtlich seiner Eignung für Langzeitanwendungen. Ein Mindest-Zeitstandzug-Schweißfaktor von 0,8 wird erreicht und in Einzelfällen bereits überschritten. Folglich werden hinsichtlich der Zeitstandzug-Schweißfaktoren Werte im Bereich der im Apparate- und Behälterbau üblichen Schweißverfahren, wie Heizelementstumpfschweißen oder berührungslosem Heizelementstumpfschweißen erzielt.

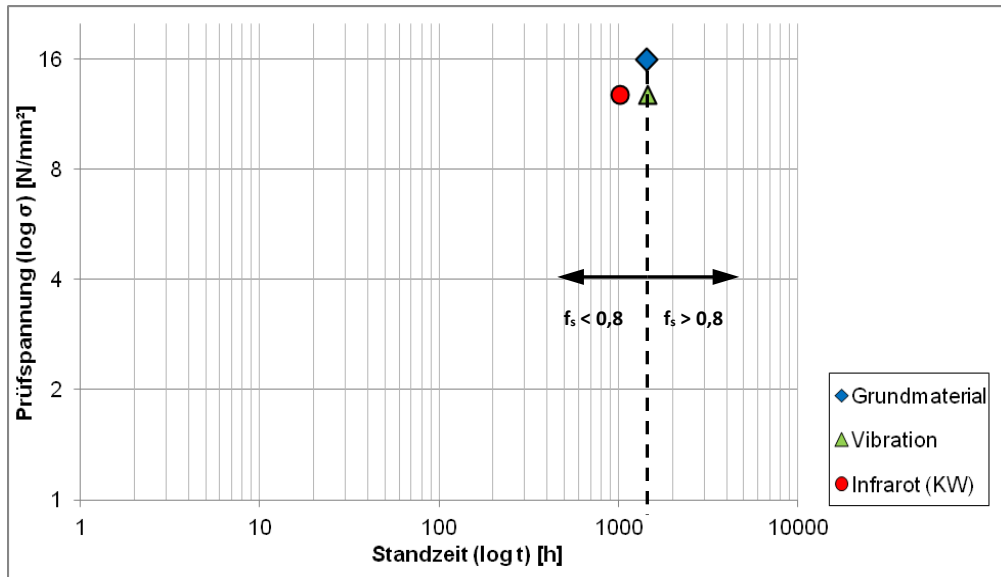


Bild 7: Vereinfachte Methode zum Nachweis eines geforderten Mindest-Zeitstandzug-Schweißfaktors nach DVS 2203-4 für vibrationsgeschweißtes PA66 (natur)

6 Zusammenfassung

Mit Hilfe der alternativen Schweißverfahren Infrarot- und Vibrationsschweißen werden in der Verfahrensentwicklung im Apparate- und Behälterbau neue Impulse gesetzt und den Herstellern von Schweißmaschinen und Schweißgeräten die Türen zu neuen, modernen und wirtschaftlichen Fertigungstechniken geöffnet. Unter Einsatz dieser alternativen Schweißverfahren können völlig neue konstruktive Auslegungen im Apparate- und Behälterbau gewählt werden. Darüber hinaus soll die prozess- und verfahrensübergreifende Modellierung des Langzeitverhaltens anhand von einfach und schnell zu ermittelnden Schweißnahtmerkmalen den Umfang der Langzeitversuche erheblich verringern und folglich auch im Bereich der Prüftechnik Innovationen und wirtschaftlichere Prüfprozeduren bewirken.

Literaturverzeichnis

- [1] N.N.: Taschenbuch DVS-Merkblätter und -Richtlinien, Fügen von Kunststoffen. Verlag für Schweißen und verwandte Verfahren DVS-Verlag GmbH. Düsseldorf. 2010
- [2] Hesse, H.; Grieser, J.; Egen, U.: Wirtschaftliches Optimierungspotential beim Heizelementschweißen von Schutzmantelrohren aus spannungsrisstbeständigem Polyethylen. *Joining Plastics* 2/07, S.134-142. 2007
- [3] Hessel, J.; Lueghamer, A.; Hackel, K.: Langzeitverhalten infrarotgeschweißter Rohrleitungssysteme aus PVDF und PP. *3R International* 12/02, S.645-651. 2002
- [4] Hessel, J.; Frank, T.; Lueghamer, A.: Langzeitverhalten infrarotgeschweißter Rohrleitungssysteme aus PVDF und PP - Teil 2. *3R International* 5/03, S.282-287. 2003
- [5] Hessel, J.: 50 Jahre Rohre aus Polyethylen. *3R International* 3-4/06, S.128-133. 2006
- [6] Schulte, U.; Hessel, J.: Restlebensdauer von Kunststoffrohren nach einer Betriebszeit von 41 Jahren. *3R International* 9/06, S.482-485. 2006

- [7] Tüchert, C.: Untersuchungen zur Erwärmung der Fügepartner beim Schweißen von Kunststoffen mittels Infrarotstrahlung. Diplomarbeit, Universität-Gh Essen. 1999
- [8] Gehde, M.; Bevan, L.; Ehrenstein, G.W.: Analysis of the Deformation of Polypropylene Welds. Conference Proceedings of Advances in Joining Plastics and Composites. Bradford, Yorkshire. 1991
- [9] Gehde, M.: Schweißverbindungen und Deponiedichtungsbahnen - Prüfung und Versagensverhalten. 8. Fachtagung des SKZ, "Die sichere Deponie - Wirksamer Grundwasserschutz mit Kunststoffen". Würzburg. 1992
- [10] Gehde, M.; Ehrenstein, G. W.: Langzeit- und Versagensverhalten von Extrusionsschweißverbindungen. DVS-Berichte Band 147. DVS-Verlag. Düsseldorf. 1992
- [11] Gehde, M.: Zum Extrusionsschweißen von Polypropylen. Dr.-Ing. Dissertation. Universität Erlangen-Nürnberg. 1993
- [12] Gehde, M.: Butt welding of thermoplastics with fusion travel as welding parameter. 2. AWS/DVS Welding conference. New Orleans. 2002
- [13] Gehde, M.: Qualitätsanforderungen in Schweiß- und Fügeprozessen. Tagungsband BMBF KUZ Innovationsforum. Leipzig. 2007
- [14] Tüchert, C.: Einfluss der inneren Eigenschaften von Schweißverbindungen auf die langzeitige Schweißnahtgüte. Dr.-Ing. Dissertation. RWTH Aachen. 2005
- [15] Hessel, J.: Das Langzeitverhalten von Schweißverbindungen an Halbzeugen aus Polyethylen - Eine Frage der Kerbempfindlichkeit. Joining Plastics 2/07, S.161-163. 2007
- [16] Grieser, J.: Überprüfung des geforderten Zeitstandzug-Schweißfaktors und der Mindestlebensdauer von Schweißverbindungen aus Polyethylen. Joining Plastics 1/07, S.52-56. 2007
- [17] Hessel, J.: 100 Jahre Nutzungsdauer von Rohren aus Polyethylen. 3R International 4/07, S.242-246. 2007

Berechnung des Materialabbaus von Thermoplasten während des Plastifiziervorgangs

S. Littek¹, V. Schöppner¹

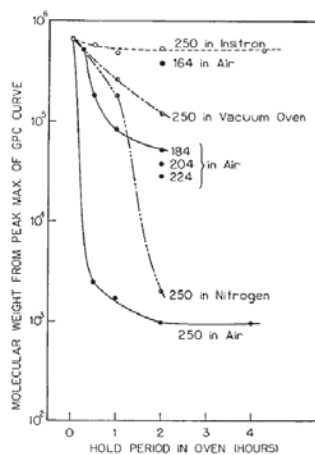
¹ Kunststofftechnik Paderborn, Universität Paderborn(Deutschland)

1 Einleitung

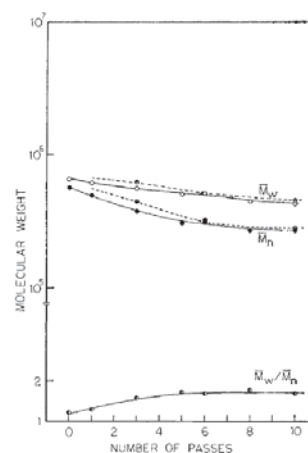
Während der Verarbeitung von Polystyrol (PS) auf Einschneckenextrudern ist das Material thermo-mechanischen und oxidativen Belastungen ausgesetzt. Zwischen einer Temperatur von 200 °C und 300 °C findet der Materialabbau merklich statt, und der Abbauprozess ist vorwiegend durch Kettenspaltung dominiert. In diesem Temperaturbereich findet die Verarbeitung von PS durch Einschneckenextrudern statt, weshalb eine Vorhersage des Materialabbaus entlang der Schnecke durch ein mathematisches Modell wichtig ist. Das Modell muss die Schneckengeometrie und Prozessparameter berücksichtigen, um den Abbauprozess allgemeingültig zu beschreiben.

Die durch Kettenbruch entstandenen Kettenradikale neigen zur Abspaltung niedermolekularer Bestandteile wie z. B. Monostyrol. PS kann außerdem oxidativ während der Verarbeitung abgebaut werden [1, 2]. In den Arbeiten [3, 4] wurde das Abbauverhalten von PS durch Belastung auf einem HKR untersucht. Dabei wurde der Einfluss von Scherung, Temperatur und der Anzahl der Durchläufe herausgearbeitet. Mit zunehmender Belastung sinkt die Molekülmasse. Ebenso findet ein erhöhter Materialabbau unter atmosphärischen Bedingungen statt als unter Vakuum. In Bild 1(a) sind die Veränderungen der Molekülmasse bei unterschiedlichen thermischen Bedingungen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Abbau mit steigender Temperatur zunimmt und unter atmosphärischen Bedingungen (Air) am größten ist. In Bild 1 (b) sind das Zahlen- und Gewichtsmittel der Molekülmasse sowie die Polydispersität über der Anzahl an HKR-Durchläufen aufgetragen. Die belasteten Werte beziehen sich auf eine Temperatur von 184 °C und einer Schergeschwindigkeit von 4750 s^{-1} . Mit zunehmender Anzahl der Durchläufe und damit mit steigender Belastung sinkt die Molekülmasse. Die Polydispersität steigt geringfügig an (von ca. 1,2 auf ein Niveau von knapp unter 2), womit sich die Breite der Molekülmasseverteilung entsprechend erhöht. Sie beginnt bei sehr niedrigen Werten und erreicht ein stationäres Niveau. Capone et al. [5] untersuchten PMMA und PS auf dem Einschneckenextruder. Hier stellte sich heraus, dass der Materialabbau bei einer höheren Drehzahl geringer ist als bei einer niedrigeren Drehzahl. Dieses Phänomen wurde auf eine kürzere Verweilzeit und Wandgleiteneffekte zurückgeführt. Vilaplana et al. [6] führten Untersuchungen mit PS auf einem Doppelschneckenextruder durch. Ein Molekülmassenverlust ist dabei auf einen Kettenbruch zurückzuführen und steigt mit der Anzahl der Extrusionsdurchläufe. Bei Temperaturen ab 250 °C und höher setzt eine Materialschädigung durch Kettenaufspaltung ein, und die Molekülmasse nimmt ab [7-10]. Viele Autoren stimmen überein, dass der thermische Abbau unter 250 °C zu vernachlässigen ist, hingegen die Anwesenheit von Sauerstoff und/oder mechanischer Belastung zu einem merklichen Materialabbau führt [3, 11, 12]. Der erste Teil,

der hier genannten Arbeiten, hat den Materialabbau von PS in Abhängigkeit der unterschiedlichen Belastungen (Temperatur und mechanischer Beanspruchung) und Umgebungsbedingungen untersucht und beschrieben, und ist auf die Abbaumechanismen bei bestimmten Temperaturen eingegangen. Der andere Teil der genannten Arbeiten hat das Materialverhalten von PS auf verschiedenen Verarbeitungsmaschinen untersucht und Handlungsrichtlinien und Empfehlungen für eine materialschonende Verarbeitung postuliert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird eine experimentell hergeleitete Regressionsgleichung zur Beschreibung des Materialabbaus von PS in Abhängigkeit der Temperatur, Schergeschwindigkeit und Verweilzeit vorgestellt. Weiterhin wird die Berechnung des Materialabbaus in der analytischen Software REX erläutert und die berechneten Ergebnisse mit experimentellen Daten verglichen und diskutiert.



Veränderung der Molekülmasse bei unterschiedlichen thermischen Bedingungen



Veränderung der Molekülmasse mit zunehmender Anzahl an HKR-Durchläufen bei 184 °C und 4750 s^{-1}

Bild 1: Molekülmasse bei unterschiedlichen thermischen Bedingungen (a) und mit zunehmenden Durchläufen im HKR (b) [3]

Im DFG Forschungsprojekt „Modellierung des Molekulargewichtsverlustes in Einschneckenextrudern“ (SCHO 551/7-1) wurde erfolgreich der Molekülmasseverlust von Polypropylen (PP) untersucht und mathematisch beschrieben. In der Softwareumgebung REX zur Simulation und analytischen Berechnung von Einschneckenprozessen wurde der Molekülmasseverlust modelliert und implementiert, sodass die Berechnung der Molekülmasse entlang der Schnecke und an der Schneckenspitze möglich sind. Durch experimentelle Untersuchungen auf Einschneckenextrudern mit unterschiedlichen Schneckendurchmessern und –Konzepten wurde die Modellierung des Molekülmasseverlusts für PP verifiziert. Die Beschreibung des Molekülmasseverlusts wurde in Abhängigkeit der Prozessparameter Temperatur (T), Schergeschwindigkeit ($\dot{\gamma}$) und Verweilzeit ($t_{v,0}$) untersucht. Dazu wurden definierte Materialbelastungen erzeugt und der Molekülmasseverlust im Vergleich zum unbelasteten Ausgangsmaterial detektiert. Die Molekülmasseverteilung wurde mit Hilfe der GPC analysiert. Da es im Extruder zu Überlagerungen der Prozessgrößen kommt, wurde die Belastung der Materialproben mit einem Apparat vorgenommen, in dem eine Größe (z.B. Temperatur) verändert wird und die anderen Größen (Verweilzeit und Scherung) annähernd konstant bleiben. Kommerzielle Systeme, wie beispielsweise das Kegel-Platte- oder ein koaxiales Rotations-Rheometer,

konnten aufgrund der hohen Schergeschwindigkeiten nicht verwendet werden. Unter Verwendung des selbstentworfenen und selbstkonstruierten Zylindersystems wurden definierte Materialbelastungen erzeugt und durch die GPC analysiert [13-15] Durch die gewonnene Datenbasis wurde ein Modell aufgestellt und parametrisiert (Gleichung 1).

$$\frac{M_n}{M_{n,0}} = 1 / \left[\left(\exp\left(\frac{T_0}{T}\right) * (1 + (\dot{\gamma} * \dot{\gamma}_0)^\alpha) \right)^{t_v * t_{v,0}} \right] \quad \text{Gleichung 1}$$

M_n = zu berechnende Molekülmasse

$M_{n,0}$ = Bezugs-Molekülmasse

$T_0, \dot{\gamma}_0, \alpha, t_{v,0}$ = Regressionskoeffizienten $T, \dot{\gamma}, t_{v,0}$ = Prozessgrößen

Mit der hergeleiteten Gleichung wurde ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,79$ für das verwendete Zylindersystem erreicht. Die Berechnung des Materialabbaus wurde in der Simulationssoftware REX integriert. In dieser Software werden die notwendigen Temperaturverläufe und Strömungsverhältnisse intervallweise bestimmt. Das integrierte Abbaumodell wird mit den vorhandenen Modellen, wie z. B. Druck-Durchsatzverhalten oder Temperaturentwicklung, gekoppelt. Die Software REX beruht auf analytischen Gleichungen, und es werden die benötigten Parameter Schergeschwindigkeit, Temperatur und Verweilzeit Mittelwerte berechnet. Durch die Einteilung der Schnecke in Abschnitte wird unter Berücksichtigung der Massetemperatur, der Verweilzeit und den verschiedenen Schergeschwindigkeiten eine mittlere Molekülmasse berechnet. Durch diese Berechnungsmethode ist es möglich, den Verlauf des Molekülmasseverlusts entlang der Schnecke zu berechnen und einen Endwert in REX auszugeben. Um diese Modellierung des Molekülmasseverlusts zu verifizieren, wurden experimentelle Untersuchungen mit verschiedenen PP-Typen auf einem schnelllaufenden 30 mm Einschneckenextruder, für Drehzahlen von 50 bis 1600 min^{-1} , durchgeführt. Die Soll-Zylindertemperatur wurde bei allen Untersuchungen konstant eingestellt. Am Düsenaustritt wurden Materialproben für nachfolgende GPC-Messungen entnommen und mit den Werten des Rohmaterials verglichen. Bild 2 (a) zeigt einen Screenshot der berechneten Molekülmasse in REX, mit der verwendeten Schnecke, den Zylindertemperaturen und der Drehzahl (400 RPM). Die Molekülmasse des in diesem Beispiel verwendeten PP 500P (MFI 3,1 g/10 min) liegt als Rohware bei $M_n = 139 \cdot 10^3$ g/mol. Die gemessene Molekülmasse beträgt $M_n = 86 \cdot 10^3$ g/mol und ist für dieses Beispiel mit $M_n = 83,1 \cdot 10^3$ g/mol in REX berechnet worden. Mit dem berechneten Verlauf ist es dem Anwender in REX möglich, die Schnecke hinsichtlich Materialschädigung zu optimieren, und die einzelnen Zonen der Schnecke (z. B. Mischteil) anzupassen. Eine komplette Gegenüberstellung zwischen der gemessenen und berechneten Molekülmasse für zwei PP-Typen ist in Bild 2 (b) dargestellt. Dabei beziehen sich die blauen Markierungen auf das PP 500P ($M_{n,0} = 139 \cdot 10^3$ g/mol; MFI 3,1 g/10 min) und die schwarzen Markierungen auf das PP 579S ($M_{n,0} = 127 \cdot 10^3$ g/mol; MFI 47 g/10 min). In dieser Gegenüberstellung wird deutlich, dass mit der vorgestellten Modellierung der Molekülmasseverlust für PP über einen breiten Drehzahlbereich (50 – 1600 RPM) gut berechnet werden kann.

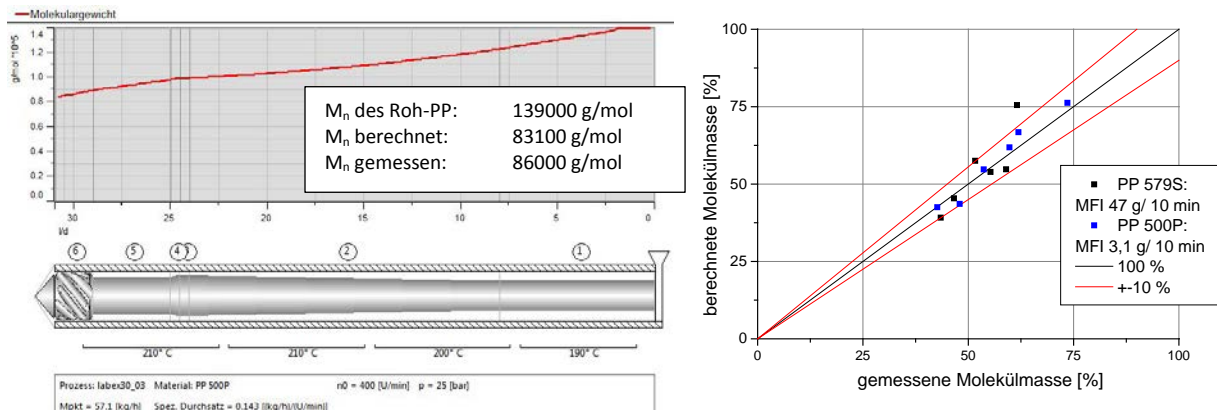


Bild 2: Verlauf des Molekülmasseverlusts für eine 30 mm Schnecke (a) und die Gegenüberstellung von der berechneten und gemessenen Molekülmasse für zwei PP-Typen (b) [13]

2 Übertragung der Methodik zur Materialbelastung auf PS

Für den Massenkunststoff Polystyrol wurde die Übertragbarkeit der Methodik für PP überprüft. Dazu wurden im ersten Schritt experimentelle Untersuchungen mit dem Zylindersystem unter Verwendung von zwei PS-Typen durchgeführt. Bei den experimentellen Untersuchungen wurde das PS 416N und PS 168N von Styrolution unter Variation der Temperatur (220, 240, 260, 280 °C), der Verweilzeit (5, 15, 30, 60, 90, 180 s) und der Schergeschwindigkeit (335, 670, 1005 s⁻¹) belastet. Ausgewertet wurden die Materialproben durch die Messung der Lösungsmittelviskosität (intrinsische Viskosität IV nach Billmeyer) mit dem Messsystem AVS 370 der Firma SI Analytics in Anlehnung an DIN 7741. In Bild 3 (a) ist der gemessene und berechnete IV-Wert gegenübergestellt. Die roten Markierungen sind die belasteten Proben und die gelbe Probe der IV-Wert des Roh-Polymers des PS 416N. Die belasteten Proben des 168N sind schwarz dargestellt, der IV-Wert des Rohmaterials blau markiert. Die Regressionskoeffizienten wurden mit der Software originPro berechnet und sind die folgenden:

$$\dot{\gamma}_0 = 5566,2281 \text{ s}, \quad t_{v,0} = 5,682 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}, \quad T_0 = -2550,4554 \text{ °C}$$

Für die in diesen Untersuchungen gemachten Ergebnisse wurde ein Regressionskoeffizient von $R^2 = 0,901$ erreicht, womit gezeigt wird, dass für PS-Typen mit unterschiedlichen Fließeigenschaften der Materialabbau mit dem Regressionsmodell gut berechnet werden kann.

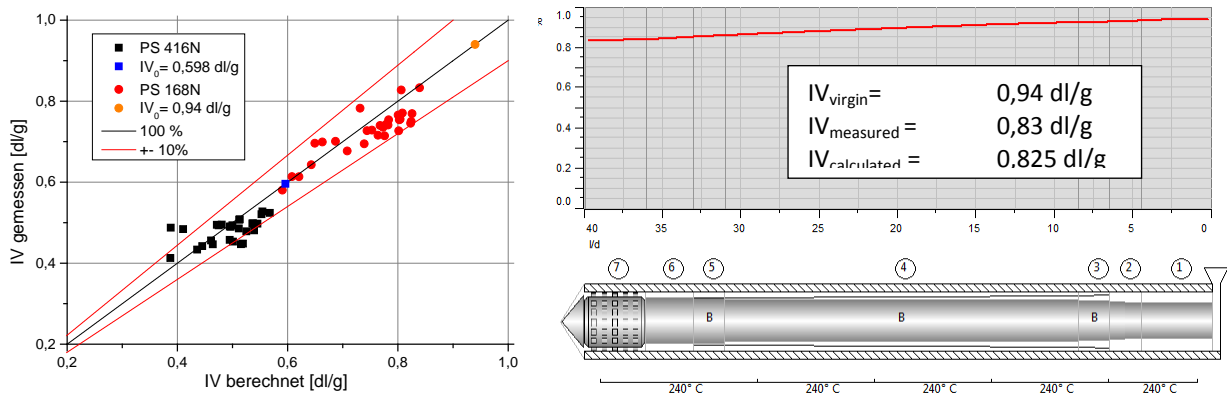


Bild 3: Gegenüberstellung vom berechneten und gemessenen IV-Wert für zwei PS-Typen mit dem verwendeten Zylindersystem (a) und Screenshot aus REX mit der 30 mm Barriere-Schnecke und dem berechnetem Verlauf der VZ (b)

Im Rahmen von experimentellen Untersuchungen wurden zwei PS-Typen auf einem 30 und 45 mm Extruder verarbeitet und dadurch belastete Materialproben gewonnen. Untersucht wurden jeweils eine Standard 5-Zonen Schnecke mit Scher- und Mischteil, sowie jeweils eine Barriere-Schnecke. Analysiert wurden die entnommenen Materialproben durch die Messung der intrinsischen Viskosität. In Bild 3 (b) ist das Ergebnis einer in REX berechneten 40 L/D langen Barriere-Schnecke ($D = 30$ mm) bei 1000 RPM dargestellt. Aufgetragen ist die Verringerung der IV, berechnet mit dem hergeleiteten Modell für PP und mit den für PS erarbeiteten Regressionskoeffizienten $\dot{\gamma}_0$, T_0 , $t_{v,0}$. Die IV Messung der entnommenen Materialprobe für diesen Betriebspunkt liegt bei einer IV von 0,825 dl/g, das Rohmaterial wurde mit einer $IV = 0,94$ dl/g gemessen, und die in REX berechnete IV liegt bei 0,83 dl/g. Für diesen Betriebspunkt wurde der Materialabbau sehr exakt berechnet.

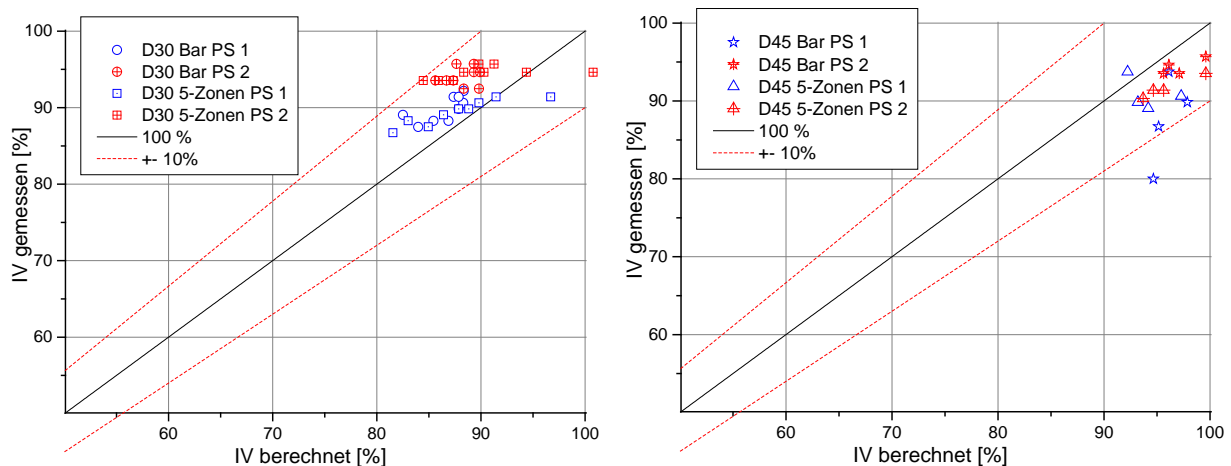


Bild 4: Gegenüberstellung vom berechneten und gemessenen IV-Wert für zwei PS-Typen bei unterschiedlichen Schneckenengrößen und -Konzepten: D 30 mm (a) und D 45 mm (b)

Eine Gegenüberstellung zwischen dem berechneten und gemessenen IV-Wert ist in Bild 4 für die beiden $D = 30$ mm (a) und $D = 45$ mm (b) Schnecken und PS-Typen (PS 1: 168 N, PS 2: 124 N) dargestellt. Dabei ist der gemessene und berechnete IV-Wert in Prozent angegeben und auf den IV-Wert des Rohmaterials bezogen. Für die beiden $D = 30$ mm Schnecken liegt

die Abweichung bei beiden PS-Typen zwischen dem berechneten und gemessenen IV-Wert unter 10 %. Es ist kein Einfluss des Schneckenkonzepts auf den Materialabbau zu erkennen, aber das PS 1 baut etwas mehr ab, als das PS 2. Ebenfalls wird die Berechnung des Materialabbaus für beide D = 45 mm Schnecken gut wiedergegeben, aber auch hier gibt es keinen signifikanten Einfluss der unterschiedlichen Schneckenkonzepte auf den Materialabbau. Lediglich bei der D = 45 mm Barriere-Schnecke und dem PS 1 verringert sich der IV-Wert bei einer Drehzahl von 400 RPM um 20 %, womit eine deutliche Materialschädigung eingesetzt hat.

3 Ergebnisse und Diskussion

Mit dem Zylindersystem wurden Materialproben in einem breiten Temperaturbereich (220 – 280 °C), für unterschiedlich hohe Schergeschwindigkeiten (330 – 1005 s⁻¹) und verschiedene Verweilzeiten (5 -180 s) erzeugt und durch die Lösungsmittelviskosität analysiert. Mit einem Regressionskoeffizient R² von 0,9 wurde die Gleichung für PS parametrisiert. Die Vorgehensweise zur definierten Belastung der PS-Proben wurde damit erfolgreich umgesetzt. Der nächste Schritt war die Nachrechnung der Extrusionsversuche mit den ermittelten Regressionskoeffizienten für PS. Mit den spezifischen Materialdaten, wie z. B. Viskositätskurven und thermische Daten, wurden die Prozesse in REX nachsimuliert. Es wurde eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten IV-Werten erzielt und dargestellt. Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wurde bei beiden PS-Typen ein deutlich geringerer Materialabbau als im Vergleich zum PP ermittelt.

Die verwendete Methodik zur definierten Materialbelastung wurde erfolgreich von PP auf PS übertragen. Dabei konnte auf das bereits erprobte Zylindersystem zurückgegriffen und die entnommenen Materialproben durch die Messung der intrinsischen Viskosität charakterisiert werden. Auf der Grundlage der geschaffenen Datenbasis wurde das Regressionsmodell von PP für PS parametrisiert und in der Software REX nachgerechnet. Durch experimentelle Untersuchungen auf unterschiedlichen Schneckenextrudern und –konzepten wurden belastete Materialproben erzeugt und in REX nachgerechnet. Für die verwendeten PS-Typen und Betriebspunkte wurden gute Übereinstimmungen erzielt.

Der nächste Schritt wird die Erweiterung des Modells um die Prozessgröße Druck darstellen. Dazu werden experimentelle Untersuchungen auf einem Extruder mit genuteter Einzugszone und Drosselwerkzeug an der Schnecken spitze erfolgen. Es werden Materialproben bei unterschiedlichen Betriebspunkten entnommen und durch geeignete Analysen auf die Molekülmasse geschlossen und in das Modell integriert. Dadurch wird das Modell verfeinert und eine Materialschädigung noch genauer berechenbar sein.

Literaturverzeichnis

- [1] Ehrenstein, G. W., Pongratz S: Beständigkeit von Kunststoffen, Band 1, München Wien; Carl Hanser Verlag 2007
- [2] Kircher K.: Chemische Reaktionen bei der Kunststoffverarbeitung, München Wien; Carl Hanser Verlag 1982
- [3] Arisawa K., Porter R. S.: *The degradation of polystyrene during extrusion*, Journal of Applied Polymer Science, Vol.14 pp. 879-896, 1970
- [4] Goetze, P. K., Porter, R. S.: Journal of Polymeric Science, No. 35, pp. 189-200, 1971
- [5] C. Capone, L. Di Landro, M. Penco and L. Sartore, *Thermal and mechanical degradation during polymer extrusion processing* Polymer Engineering & Science, Vol. 47, Issue 11, pp. 1813 –1819, November 2007
- [6] Vilaplana, F., Ribes-Greus A., S. Karlsson: *Degradation of recycled high-impact polystyrene. Simulation by reprocessing and thermo-oxidation*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, 2163-2170, 2006
- [7] Boyd, R. H. : *Theoretical depolymerization kinetics. IV. Effect of a volatile fraction on the degradation of an initial "most probable" polymer*, Journal of Polymer Science, Vol. 5, 1573-1583, 1967
- [8] Cameron, G. G., Kerr, G. P.: *Thermal degradation of polystyrene—I. Chain scission at low temperatures*, European Polymer Journal, Vol. 4, pp. 709 -717, 1968
- [9] Cameron, G. G., Kerr, G. P.: *Thermal degradation of polystyrene-II the role of abnormalities*, European Polymer Journal, Vol. 6, pp. 423 -433, 1970
- [10] Malhotra, S. L., J. Hesse, L. P. Blanchard: *Thermal decomposition of a vinyl chloride/vinyl acetate copolymer*, Polymer, Vol. 16, pp. 269 -277,1975
- [11] Grassie, N., G. Scott: *Polymer Degradation and Stabilisation*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985
- [12] Schur, Y. J., B. Ranby: *Polymer Engineering & Science*, Vol. 18, 1978
- [13] Littek, S., M. Schneider, K. Huber V. Schöppner: *Messung zum Materialabbau von Polypropylen*, Zeitschrift Kunststofftechnik 8, pp. 415 – 438, 2012
- [14] Schöppner V., Littek, S.: *Modeling the molecular weight loss in single screw extrusion*, polymerwerkstoffe 2012, Halle (Saale) 2012
- [15] Schöppner, V., Littek, S.: *Comparison between the calculated and measured molecular weight loss in single screw extrusion*, PPS-29, Nürnberg, 2013

Nutzung der Materialdeformation zur Entwicklung eines neuartigen Kunststoffblindnietes

E. Moritzer¹, J. Krugmann¹;

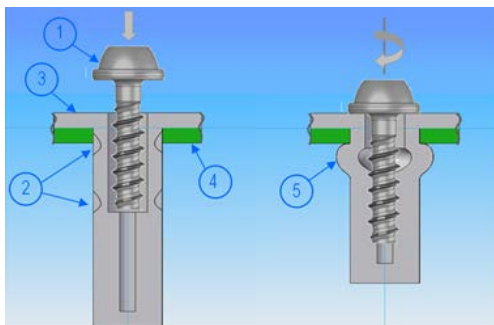
¹ Kunststofftechnik Paderborn, Universität Paderborn (Deutschland)

1 Einleitung

Ein nicht unerhebliches Kriterium bei der Auswahl eines geeigneten Fügeverfahrens ist die Wirtschaftlichkeit. In der Industrie spielt dieser Faktor eine wichtige Rolle. Mit Hilfe eines direkt in das Kunststoffbauteil integrierten Blindnietes soll die für die Montage benötigte Anzahl an Teilen reduziert und somit durch den Wegfall von Handlungsschritten ein wirtschaftlicher Vorteil erzielt werden.

Viele der Schnapp-, Spreiz- und Stauchnieten für Kunststoffbauteile basieren auf geschlitzten Nietkörpern. Eine geschlitzte Ausführung sorgt dafür, dass die Kraft nicht umlaufend und gleichmäßig, sondern nur punktwise und örtlich begrenzt in das Bauteil eingeleitet wird. Durch die ungleichmäßige Krafteinleitung wird das Material der Fügepartner lokal stark beansprucht. Außerdem hängt die Dichtheit einer Verbindung entscheidend von einer umlaufenden und gleichmäßigen Krafteinleitung ab, da Bereiche ohne anliegende Flächenpressung nur bedingt mediendicht sind. Ziel ist, den neuartigen Blindniet so auszulegen, dass durch einen vollständig geschlossenen Niet eine möglichst hohe Dichtwirkung und gleichmäßige Krafteinleitung erzielt wird. Ausgelöst wird die Umformung des Nieten durch eine spezielle gewindeformende Schraube, die zur Kunststoffdirektverschraubung verwendet wird.

Das Ziel der Untersuchungen liegt in der Auslegung einer anspritzbaren Befestigungslösung aus Kunststoffdomen für Platten, Leisten, Hohlprofile und Ähnlichem. Sichergestellt wird die Verbindung über die Erzeugung eines dichtenden Schließkopfs, ausgelöst durch das Einbringen einer gewindeformenden Schraube. Charakteristische Merkmale des Fügelements sind die einseitige Zugänglichkeit (Blindfügen), eine gleichmäßig umlaufende Krafteinleitung sowie die gleichzeitige Abdichtung der Fügestelle. Zusätzlich ergeben sich am zu fügenden Bauteil durch die Integration mehrerer direkt angespritzter Dome eine Fixier- und Positionierhilfe sowie eine Verdrehsicherung und Zentrierung der Verbindung. Bei der Entwicklung der Befestigungslösung wird besonderer Wert auf eine einfache und anwendungsfreundliche Montage gelegt. Die schematische Funktionsweise des Fügelements ist in Bild 1 dargestellt.



- 1: gewindeformende Schraube
- 2: Schwachstelle in der Außenkontur
- 3: Fügepartner 1 mit angespritztem Dom
- 4: Fügepartner 2
- 5: gleichmäßig ausgebildeter Schließkopf

Bild 1: schematische Funktionsweise eines Schraubblindnietes [1]

Beim Einbringen der Schraube kommt es zu einer Materialverdrängung durch das Formen des Gewindes und durch das Anziehen des Einschraubgewindes zu einer radialen Dehnung des Doms, in den die Schraube eingebracht wird. Diese radiale Dehnung gilt es für die Schließkopfausbildung zu nutzen. Der entstehende Schließkopf ermöglicht zudem auch die Verbindung von unterschiedlichen Werkstoffarten.

2 Verwendete Probekörper und Materialien

Die Probekörper, welche in Anlehnung an die Richtlinie 2241-1 des deutschen Verbands für Schweißen und verwandte Verfahren [2] ausgelegt wurden, sind aus Polyamid 6 im Spritzgussverfahren hergestellt. Zur Verbesserung der Umformung wird in die Probekörper eine äußere Schwachstelle über veränderliche Werkzeugeinsätze eingebracht. Bei der äußeren Schwachstelle handelt es sich um eine umlaufende Nut bzw. Kerbe (Bild 3)

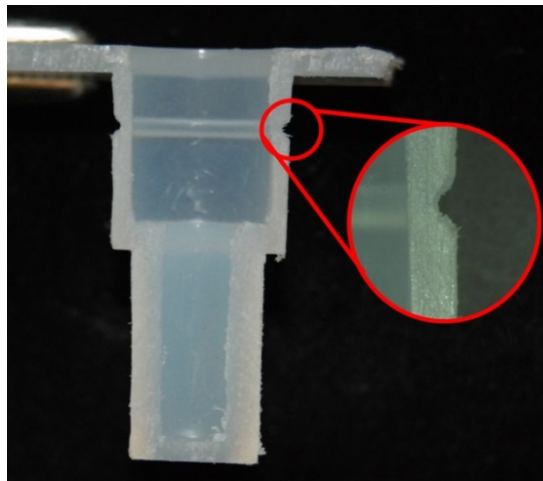


Bild 3: Probekörper mit äußerer Schwachstelle in Form einer Kerbe [1]

Typischerweise werden für Kunststoff-Direktverschraubungen Metallschrauben eingesetzt, die sich bei der Montage ihr Gegengewinde im Kunststoff selber formen. Das wichtigste Charakteristikum dieser gewindeformenden Metallschrauben stellt die Flanken geometrie dar. In Abhängigkeit des Flankenwinkels der Schraube eine unterschiedlich hohe Flächenpressung im Gewinde auf. Es gilt: je höher der Flankenwinkel, umso höher ist die Flächenpressung [3]. Die EJOT Delta PT ist eine offene, ein- und rechtsgängige Gewindeschraube mit symmetrischen Gewindeflanken. Eine Gewindeflanke, welche an ein Trapezgewinde erinnert, ist im Querschnitt in der Bild 4 auf der linken Seite zu sehen. Der Gewindeaußendurchmesser beträgt 6,0 mm bei einer Einschraublänge von 20 mm und einer Gewindesteigung von $P=2,14$ mm. Zudem wurde eine modifizierte Version der EJOT Delta PT für die Untersuchungen verwendet. Die Modifizierung in Form eines Ringes unter dem Schraubenkopf ist in Bild 4 abgebildet.

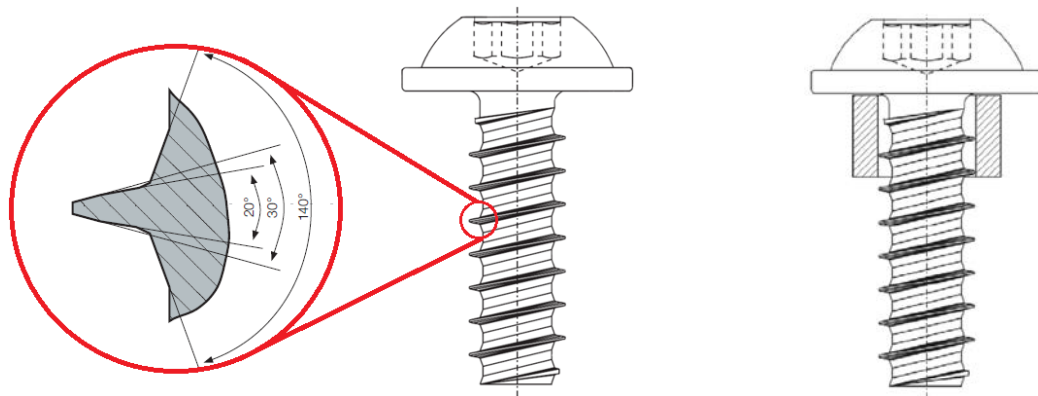


Bild 4: Flanken- und Schraubengeometrie der EJOT Delta PT (links) und der modifizierten EJOT Delta PT (rechts) [3]

2.1 Setzvorgang des Nitelements

Grundlegend für alle Verschraubungen der Untersuchungsreihe ist ein korrekter und gleichbleibender Verschraubungsprozess. Dazu wird ein Verschraubungsprüfstand der Firma Weber verwendet. Ausgerüstet ist der Schraubautomat mit einem Handschraubermodul HET 10 und der Schraubsteuerung C30S. Bei der Kunststoffdirektverschraubung wird in der Regel drehmomentgesteuert bis zum Erreichen des Anzugmoments M_A verschraubt. Die Schrauben werden mit einer definierten Einschraubgeschwindigkeit (typische Industrieanwendungen = 500 min^{-1}) in den Tubus verschraubt.

Beim Verschraubungsvorgang des Schraubblindniets ist im Gegensatz zur Kunststoffdirektverschraubung bei Erreichen des Anzugmoments der Verschraubungsvorgang nicht abgeschlossen, da eine Verformung des Probekörpers nicht stattgefunden hat. Nach Erreichen des Anzugmoments erfolgt demnach eine drehwinkelgesteuerte Verschraubung, die eine definierte und reproduzierbare Ausbildung des Schließkopfes ermöglicht. Der Verschraubungsvorgang ist demnach in zwei Abschnitte eingeteilt:

- Einschrauben: $n_1 = 500 \text{ min}^{-1}$, $M_A = 2,5 \text{ Nm}$, drehmomentgesteuert
- Anziehen: $n_2 = 20-100 \text{ min}^{-1}$, $\varphi = 360-1800^\circ$, drehwinkelgesteuert

Das Anzugmoment variiert in Abhängigkeit der untersuchten Domgeometrie. Dieser Verschraubungsvorgang des Schraubblindniets ist im folgenden Bild dargestellt.

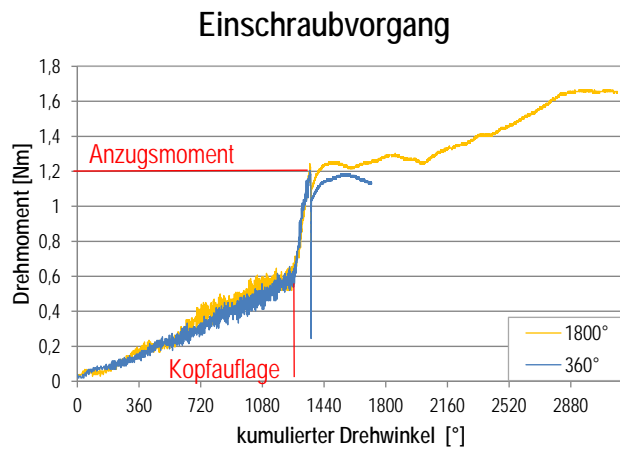
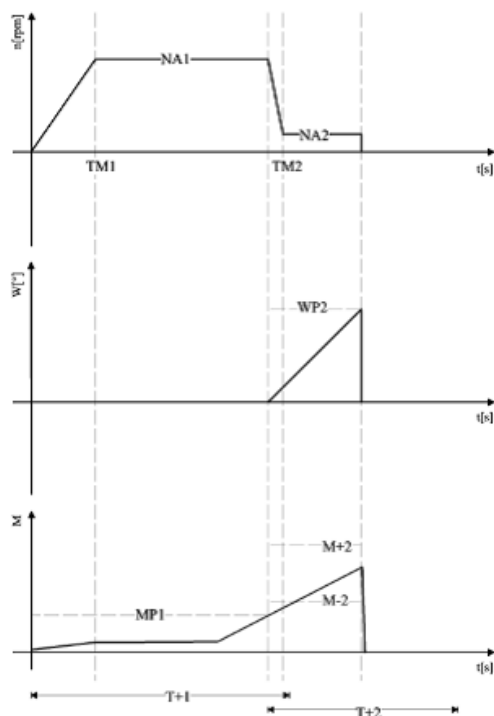


Bild 5: Schraubabläufe beim Verschrauben des Schraubblindniets; links vorgegebene Verschraubungsparameter; rechts resultierender Drehmomentverlauf

Aus Bild 5 ist der prinzipielle Ablauf des Fügeprozesses des Schraubblindniets ersichtlich. Der Schrauber wird in zunächst auf eine Einschraubgeschwindigkeit n_1 (500 min^{-1}) beschleunigt. Diese Eindrehgeschwindigkeit n_1 wird beibehalten, bis das Anzugsmoment erreicht ist. Mit Erreichen des Anzugsmoments wäre der Einschraubvorgang der Kunststoffdirektverschraubung abgeschlossen. Beim Fügeprozess des Schraubblindniets wird nach Erreichen des Anzugsmomentes auf eine niedrige Einschraubgeschwindigkeit umgeschaltet mit der Drehzahl n_2 (20 bzw. 100 min^{-1} .) um einen definierten Winkel φ mit Momentüberwachung weitergedreht um den Probekörper zu verformen.

3 Einfluss der Setzparameter auf die statische Auszugskraft

Die bei dem Verschraubungsvorgang auftretende Wulstbildung sorgt für eine feste Verbindung der Probekörper. Die Probekörper wurden nach dem Verschraubungsvorgang mittels statischer Belastungsversuche bewertet. Hierzu wurden Auszugsversuche bei Normalklima mit einer Universalprüfmaschine (Zwick, Typ 1474) durchgeführt (vgl. Bild 6). Die Prüfgeschwindigkeit betrug 50 mm/min und je Prüfserie wurden mindestens fünf Proben geprüft.

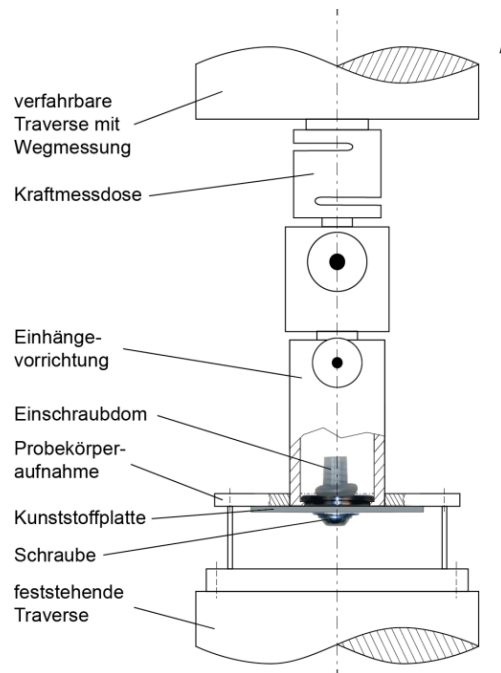


Bild 6: Prüfvorrichtung für statische Auszugsversuche [1]

In Bild 7 ist die Parametervariation der Setzparameter bei einem dem Anzugsmoment von 2,5 Nm dargestellt. Zur Verformung der Probekörper wurde die EJOT Delta PT Schraube verwendet.

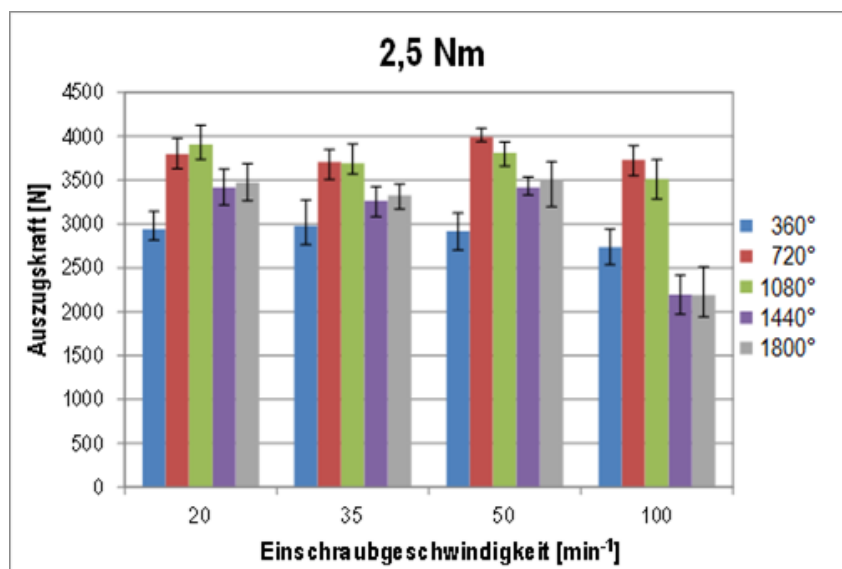


Bild 7: Auszugskräfte der EJOT Delta PT Schraube bei einem konstanten Anzugsmoment von 2,5 Nm

Dabei weisen die Drehwinkel 720° und 1080° für die Probekörper die höchsten Auszugskräfte auf. Die maximale Auszugskraft wird bei den Setzparametern bei einem Drehwinkel von

720° und einer Einschraubgeschwindigkeit von 50 min⁻¹ erreicht. Es ist deutlich zu erkennen, dass der größte Einfluss auf die Auszugsfestigkeit der Drehwinkel φ besitzt, während die Einschraubgeschwindigkeit nur einen geringen Einfluss hat. Der Vergleich der untersuchten Schraubengeometrien wird im folgenden Bild gezeigt.

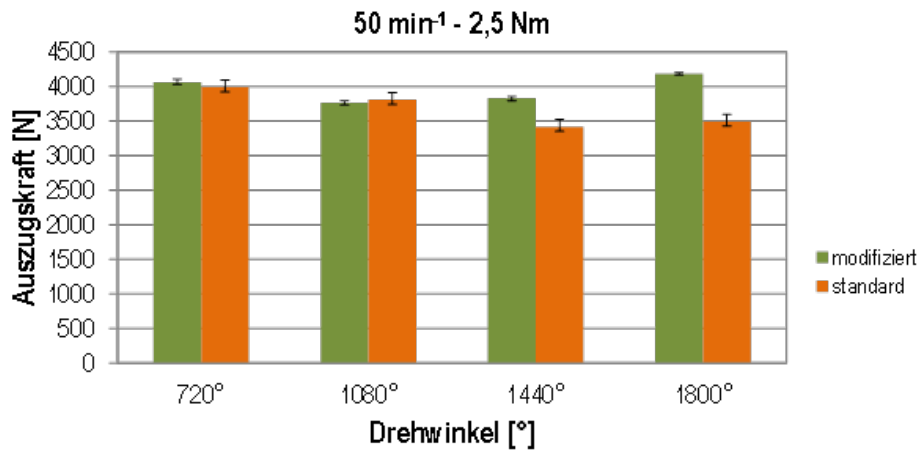


Bild 8: Auszugskräfte der EJOT Delta PT Schraube im Vergleich mit der modifizierten Schraube ($M_A = 2,5 \text{ Nm}$; $n_2 = 50 \text{ min}^{-1}$)

Aus dem Vergleich der Schraubentypen wird deutlich, dass durch die Modifizierung der Schraube ein anderes Verhalten in Bezug auf den Einfluss des Drehwinkels entsteht. Während die EJOT Delta PT mit steigendem Drehwinkel geringere Auszugskräfte erreicht ist bei der modifizierten Schraube ein Anstieg der Auszugskräfte mit steigendem Drehwinkel zu beobachten. Schliffbilder (vgl. Bild 9) zeigen, dass die modifizierte Schraube durch den Ring zentriert wird und eine Verschiebung der Schraube und damit ungleichmäßige Schließkopfausbildung minimiert wird. Die gleichmäßigere Schließkopfausbildung führt zu einer gesteigerten Auszugskraft.

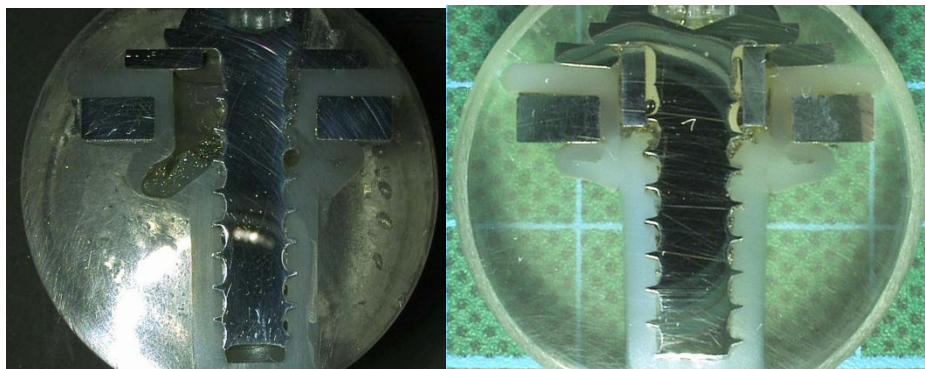


Bild 9: Schliffbild verschraubter Probekörper ($\varphi = 1440$; $M_A = 2,5 \text{ Nm}$; $n_2 = 50 \text{ min}^{-1}$); links: EJOT Delta PT Schraube; rechts: modifizierte Schraube

4 Einfluss der Setzparameter auf die Dichtigkeit der Verbindung

Ein wesentlicher Vorteil des Schraubblindniets ist die Abdichtung der Fügestelle durch einen ausgebildeten Schließkopf des Kunststoffdoms. In den durchgeführten Versuchen werden die Verbindungselemente auf Dichtigkeit gegenüber dem Medium Luft geprüft. Es wird die in Bild 9 dargestellte Versuchsanordnung verwendet.

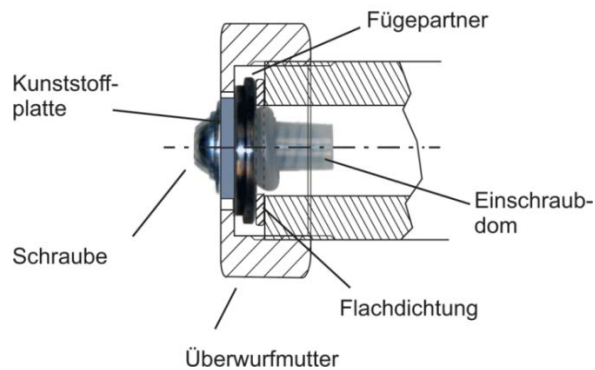


Bild 9: Schematische Darstellung des Rohrendes mit einem Probekörper

Ein Kupferrohr mit integriertem Manometer zur Messung des Innendrucks bildet das Grundgerüst dieser Versuchsanordnung. Auf der rechten Seite befindet sich ein Druckanschluss durch den die Versuchsanordnung mit Druckluft gefüllt werden kann. Auf der linken Seite ist eine Öffnung mit Außengewinde zur Montage der Proben angebracht. Dabei wird der Probekörper im gefügten Zustand eingelegt und mittels einer Flachdichtung so abgedichtet, dass die Druckluft nur über einen nichtanliegenden Schließkopf des gefügten Verbindungselements entweichen kann. Anfangs beträgt der Innendruck zwischen 6 und 7,5 bar durch Schwankungen in der Druckluftversorgung, was durch Normierung der Werte in den Auswertungen berücksichtigt wird. Die Prüfungen finden bei Umgebungstemperaturen statt und dauern bei einzelnen Proben auch länger als 24 Stunden. Bild 10 zeigt den relativen Druckverlust über einen Zeitraum von 24 Stunden bei zwei Drehwinkeln für die untersuchte EJOT Delta PT (E) und die modifizierte Schraube (EM).

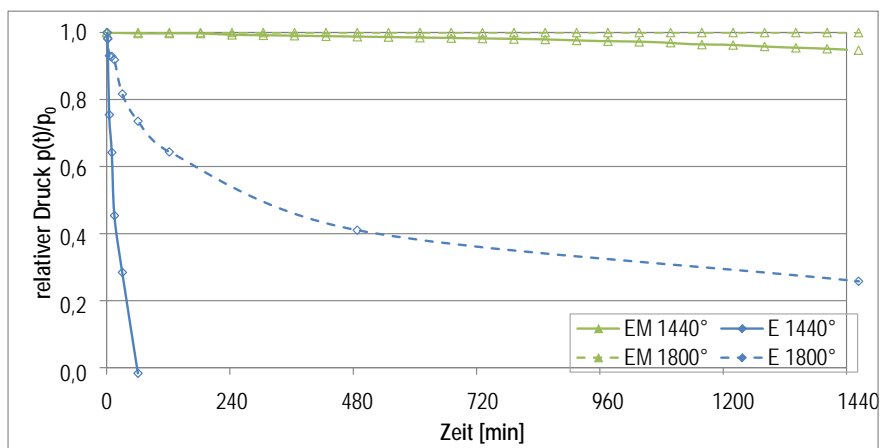


Bild 10: Druckverlust im Vergleich der untersuchten Schraubengeometrien

Um eine Abdichtung der Fügestelle zu gewährleisten ist eine hohe Umformung nötig, weshalb bei Drehwinkeln unterhalb von 1440° keine abdichtende Wirkung der Fügestelle beobachtet werden konnte. Bei beiden untersuchten Verschraubungen führt eine Erhöhung des Drehwinkels zu einer besseren Dichtigkeit. Während durch die Verwendung der nicht modifizierten EJOT Delta PT Schraube (E) ein relativ großer Druckverlust über einen Zeitraum von 24h entsteht, führt die Zentrierung durch die Modifizierung der Schraube (EM) zu einer verbesserten Abdichtung der Fügestelle. Über einen Zeitraum von 24 Stunden konnte bei Verwendung der modifizierten Schraube kein Druckverlust (Druck von 7,5 bar) festgestellt werden. Abschließend bleibt festzuhalten, dass mit beiden untersuchten Schraubentypen ab einem Drehwinkel von 1440° eine spritzwasserdichte Verbindung (kein Druckabfall innerhalb eines Untersuchungszeitraums von 24h bei 200mbar Überdruck) hergestellt werden konnte. Kritisch erwies sich zudem das Durchstoßen des Tubusendes der Probekörper bei höheren Drehwinkeln. Grund dafür ist, dass der Kunststoff nicht komplett am Gewinde anliegt, weshalb die Luft über den Gewindegang, welcher bis zum Schraubenkopf gebildet wird, entweichen kann.

5 Zusammenfassung

Eine der zentralen Herausforderungen zur Absicherung der Wettbewerbsfähigkeit in der Kunststoffbranche ist die stetige Senkung der Produktionskosten. Ein Ansatz zur Senkung der Produktionskosten ist die Entwicklung einer anspritzbaren mechanischen Befestigungslösung aus Kunststoff, welche direkt in das Bauteil integriert ist und durch das Einbringen einer gewindeformenden Schraube einen dichtenden Schließkopf ausbildet. Das entwickelte mechanische Verbindungselement wurde für einen Nenndurchmesser von 6 mm vorgestellt. Bezüglich der erreichten Auszugskräfte variieren die Werte in Abhängigkeit der Verschraubungsparameter.

Für den teilkristallinen Werkstoff Polyamid 6 konnte eine Abhängigkeit der Auszugskraft vom Drehwinkel, herausgestellt werden. Die Untersuchungen zur Dichtigkeit haben gezeigt, dass eine Abdichtung der Verbindung bei einem Druck von 7,5 bar über einen Zeitraum von 24 Stunden möglich ist. Hierzu sind hohe Drehwinkel, bei denen sich hohe Klemmkräfte der Verbindung realisieren lassen notwendig. Durch die Zentrierung der Schraube kann die Abdichtung der Fügestelle deutlich verbessert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Moritzer, E., Krugmann, J.: Neue Methode in der Kunststofffügetechnik. *Joining Plastics* 2/13 (2013) 85–90
- [2] DVS-Richtlinie 2241-1: Direktverschraubung von Bauteilen aus thermoplastischen Kunststoffen, DVS Media, Düsseldorf (2009)
- [3] EJOT Datenblatt Delta PT, Ejot GmbH (2013)

Methode zur mehrachsigen zerstörungsfreien und bruchmechanischen Materialcharakterisierung von Elastomeren

Gorelova, S.^{1,3}, Schneider, K.¹, Kipscholl, C.², Heinrich, G.^{1,3}

¹ Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V., Dresden, Deutschland,

²Coesfeld Materialtest, Dortmund, Deutschland, ³ Technische Universität Dresden, Deutschland

1. Einleitung

Elastomere sind eine weit verbreitete Materialgruppe, die aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften eine Vielfalt an Einsatzmöglichkeiten in technischen Bauteilen, wie Reifen, Keilriemen, Dichtungen, Dämpfern u.a., besitzt. Für einen sachgemäßen Einsatz dieser Materialien ist es notwendig, entsprechende Bauteile unter anwendungsnahen Belastungsformen zu testen.

Neben den klassischen quasi-statischen und dynamischen unidirektionalen Zug-, Druck- und Scherversuchen, sind Tests unter biaxialer Belastung vom großen Interesse. Ebenso ist die Charakterisierung des Versagensverhaltens der Elastomere nicht nur durch uniaxiale Prüfung mittels Tear Fatigue Analyser (TFA), sondern auch in komplexen anwendungsnahen Belastungszustände wichtig.

Die Fa. Coesfeld hat zusammen mit dem Leibniz-Institut für Polymerforschung eine neuartige biaxiale Prüfmaschine für Elastomere konzipiert und aufgebaut [1]. Diese ermöglicht sowohl eine zerstörungsfreie als auch bruchmechanische Materialcharakterisierung unter biaxialer Belastung. Mittels der neuen Prüfmöglichkeiten werden Kenntnisse über das Materialverhalten zugänglich, die für die Auslegung von Bauteilen eine wichtige Rolle spielen. Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Prüfmethode durch Optimierung des Klemmsystems und der Probeform zu erweitern. Dies soll eine Gesamtdehnung bis 150% erlauben, die Gleichmäßigkeit der Dehnungsfelder erhöhen und eine Durchführung von Risswachstumsversuch ermöglichen.

2. Konfiguration und Möglichkeiten des Biaxialtesters

Der Biaxialtester besteht aus 4 separat angetriebenen elektromechanischen Linearmotoren, jeweils mit Querführung, Kraft- und Wegmesseinheit sowie Klemmsystem, die paarweise einander gegenüberstehend angeordnet sind und jeweils einen Weg von bis zu 25 mm erreichen.

Der Aufbau und die Probepositionierung des Biaxialtesters sind im Bild 1 dargestellt.

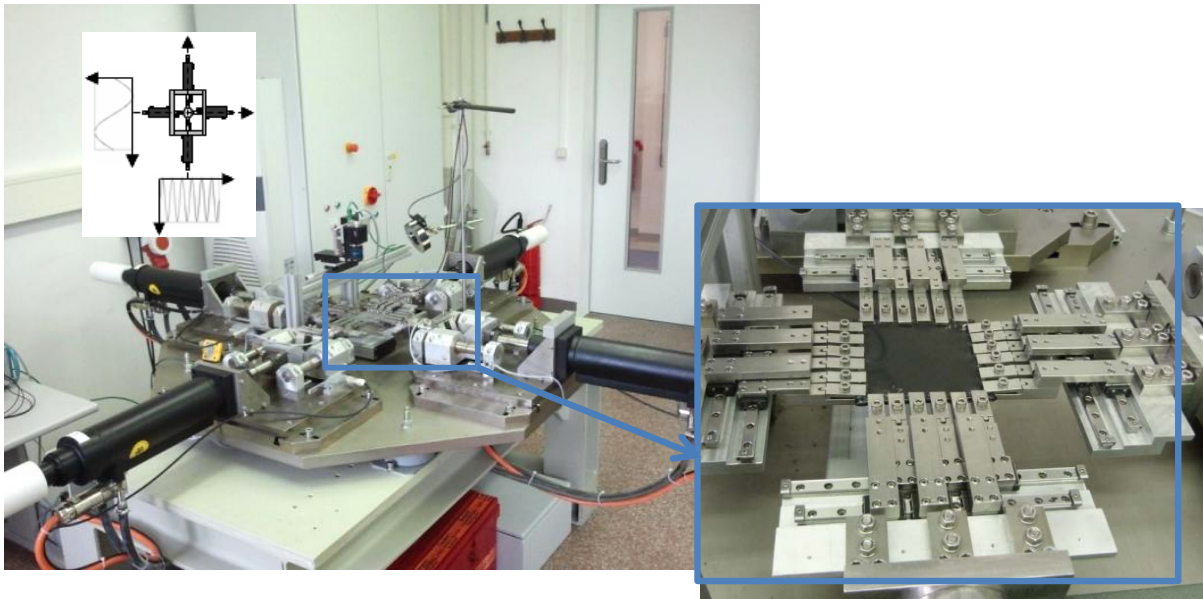


Bild 1: Darstellung des biaxialen Prüfstandes mit individueller Vorgabe des Lastkollektivs für jede Achse. Klemmsystem des Biaxialtesters (rechts), hier mit jeweils 6 Klemmen pro Achse ausgestattet.

Die Motoren werden separat gesteuert, wodurch verschiedene Lastkombinationen auf die Probe ausgeübt werden können. Die Belastungen werden als Wegprofile vorgegeben und sind frei wählbar (z.B. als Sinus, Puls, Rechteck, Dreieck oder auch als ein frei definierbares zyklisches Lastkollektiv) und sind sowohl weg- als auch kraftgesteuert.

Bei den Versuchen wird eine rechteckige Probe ($85 \times 85 \times 2 \text{ mm}^3$) mit einem zylindrischen Befestigungswulst entlang des Randes (Durchmesser 4 mm) verwendet. In der Tabelle 1 sind die technischen Daten des Biaxialtesters zusammengefasst.

Tabelle 1: Kenndaten des Biaxialtesters

Ansteuerform	Jede Achse einzeln oder auch paarweise gegenläufig
Belastungsformen	Sinus, Gauß-Puls, Dreieck, Rechteck, anwenderspezifische Belastung
Belastungsgeschwindigkeit	Max. 50 Hz, praktisch 10 Hz, max. Verschiebung jeweils bis zu 25 mm
Kraftbereich	2000 N
Datenaufzeichnung	Gesamte Zyklen, einzelne wählbare Zyklen oder einzelne Kennwerte der Zyklen
Bildaufnahmebedingungen	Kontinuierlich oder durch einzelne Ereignisse getriggert
Probeform	Rechteckig bzw. quadratisch bis max. 100 mm * 100 mm, vorzugsweise 85 mm * 85 mm mit umlaufender Wulst von 4 mm Durchmesser

Eine detaillierte Beschreibung der Konstruktion und Möglichkeiten des Biaxialtesters ist in [2] diskutiert.

3. Konzept des neuen Klemmsystems

Die aktuelle Konstruktion hat einige Grenzen für die Versuchsdurchführung. Dazu gehört z. B. der maximale Hubweg (momentan 25 mm je Seite). Damit ist die Gesamtdehnung bis ca. 60

% begrenzt (siehe Bild 2 links). Die anderen Grenzen betreffen die Durchführung dynamischer Versuche wegen der Masse der beweglichen Teile.

Es wurde ein neues Konzept des Klemmsystems ausgearbeitet (Bild 2 rechts). Dies erlaubt, unter Beibehaltung der Abmessungen der aktuellen Prüfkörper eine Dehnung bis 150% zu erreichen, was sehr wichtig für die Untersuchung bzw. Parametrisierung von Materialmodellen ist.

Für das neue Klemmsystem wurde eine Konstruktion mit Gewichtreduzierung konzipiert. Sowohl Klemmträger als auch einzelne Klemmen sollen mittels TFP-Technologie (Tailored Fibre Placement) hergestellt werden [3]. Dadurch wird eine geringe Masse unter Beibehalten der aktuellen Steifigkeit des Systems erreicht.

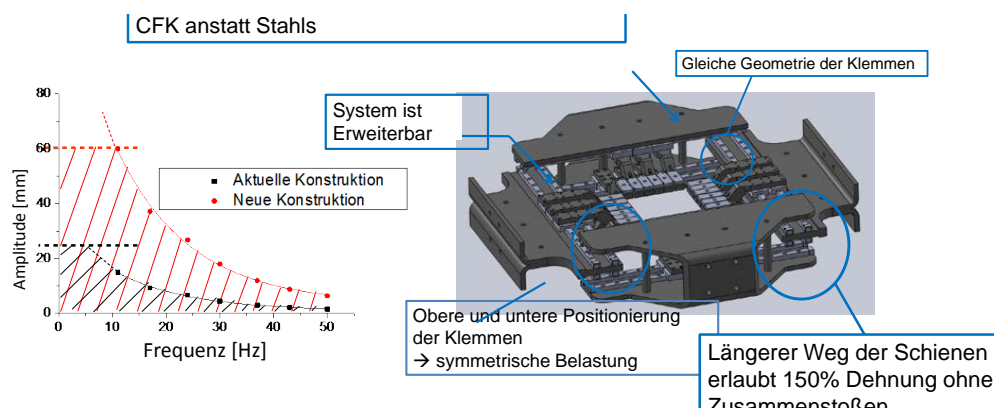


Bild 2: Konzept des neuen Klemmsystems. Mögliche Frequenz-Amplitude-Bereiche

Das aktuelle System wurde am Beispiel einer Sinus-Belastung untersucht und mit dem neuen Konzept verglichen. Dafür wurden die Auslegeparameter für den Biaxialtester verwendet. Durch konstruktive Änderungen und Gewichtreduzierung ist das neue Konzept dazu geeignet, einen höheren Amplitude-Frequenz-Bereich abzudecken (Bild 2 links).

4. Geometrie des Prüfkörpers

4.1. Ermittlung der Deformationsfelder der aktuellen Geometrie

Die experimentellen Untersuchungen wurden an 2 verschiedenen Gummitypen durchgeführt. Vor dem Experiment wurde die Probe für die nachfolgende optische Analyse stochastisch strukturiert. Danach wurde die Probe in das Klemmsystem eingespannt und mit der Geschwindigkeit von 0,01 mm/sec bis 48 mm ($\epsilon_{\text{gesamt}}=62\%$) in jeder Achse äquibiaxial quasi-statisch gezogen. Die Verformung der Probe wurde optisch mit einem darüber positionierten IR-Kamera-System für die nachfolgende Analyse verfolgt.

Messung der lokalen Dehnungsfelder wurde durch Analyse der aufgenommenen Bilder mit DIC („digital image correlation“) mittels ARAMIS-Software ausgewertet.

Im Bild 3 sind die Veränderung der lokalen Dehnungen ϵ_y sowie die Vergleichsdehnungen durch die Belastung gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass mit zunehmender Dehnung der Inhomogenität der Verteilung von ϵ_y steigt. Bei $\Delta l=10$ mm ($\Delta\epsilon = 12\%$) liegen die ϵ_y -Werte zwischen 10...15%, wobei bei $\Delta l=48$ mm ($\Delta\epsilon = 62\%$) die Dehnungen zwischen 30...70% streuen. Genauso steigt der Inhomogenität der Vergleichsdehnungen von der Streuung zwischen 10...20% für $\Delta\epsilon = 12\%$ bis auf 50...80% bei $\Delta\epsilon = 62\%$. Ein kritischer Bereich befindet sich neben

den Klemmen (ca. 20 mm von jeder Seite entfernt). Durch die Einspannung der einzelnen Stellen wird der Spannungs- bzw. Dehnungszustand beeinflusst. Die Unterschiede steigen mit steigender nomineller Dehnung aufgrund der Unterschiede in der lokalen Dehnung. Der Effekt sinkt in dem mittleren Bereich der Probe aufgrund der elastischen Eigenschaften der Gummi. Doch für die genaue Analyse des Risswachstums soll dies möglichst minimiert werden.

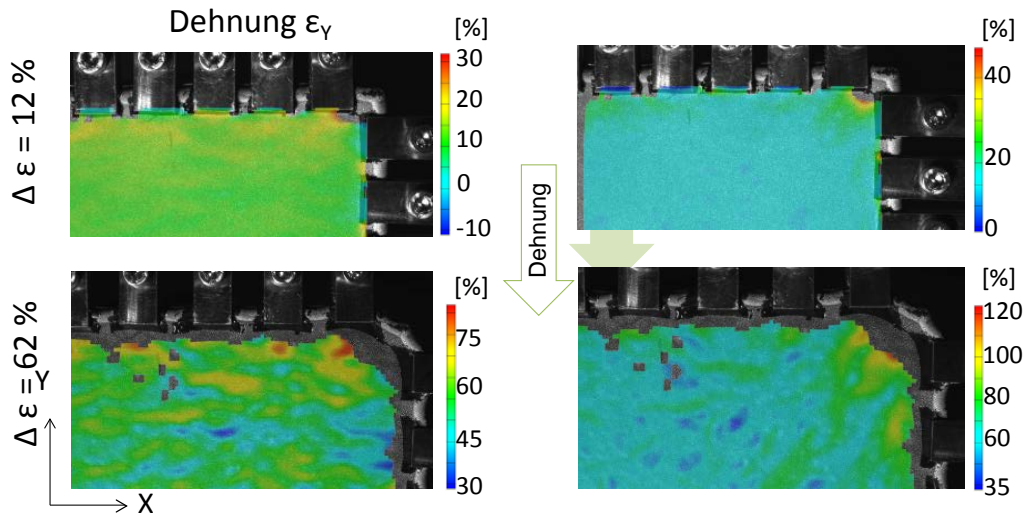


Bild 3: Darstellung der optischen Analyse der Dehnungsfelder in Abhängigkeit von der Streckung. Lokale Dehnungen ϵ_y (links) und die Vergleichsdehnungen (rechts)

4.2. Optimierung der Geometrie des Prüfkörpers

Für die Optimierung der Geometrie des Prüfkörpers wurde zuerst der Spannungszustand mittels FEM-Simulation für die aktuelle Probeform analysiert. Für die Analyse wurde ANSYS-Software mit dem Modell von Ogden 3. Ordnung verwendet.

Für die Probeformoptimierung wurden folgende Ausgangskriterien angenommen:

- Gewährleisten eines möglichst homogenen Dehnungsfeldes;
- Ermöglichen der bruchmechanischen Charakterisierung (ein möglichst breiter Messbereich).

Aus der Literatur sind verschiedene biaxiale Prüfkörper bzw. Prüfmethode für Gummi bekannt ([4][5]). Die beiden Konzepte ermöglichen einen biaxialen Zustand nur in der Mitte der Probe. Dies ist für Ermittlung Spannungs-Dehnung-Diagramm geeignet, ist aber ungünstig für die Untersuchung von Rissausbreitung. Bei den anderen Werkstoffen (z. B. metallischen Werkstoffen) werden andere Probenkörper verwendet und beschrieben (z. B. in [6]- [12]). Mit einigen von diesen Konzepten ist es möglich, die Risswachstumskinetik zu untersuchen. Die Probenkörper sind aber für die hohen elastischen Dehnungen nicht geeignet. Eine Erhöhung der Homogenität wurde in einigen Konzepten durch eine geringere Dicke in dem mittleren Bereich erreicht. Nach der Auswertung der bereits existierenden Konzepte wurde ein modifizierter Prüfkörper für den Biaxialtester vorgeschlagen (Bild 4).

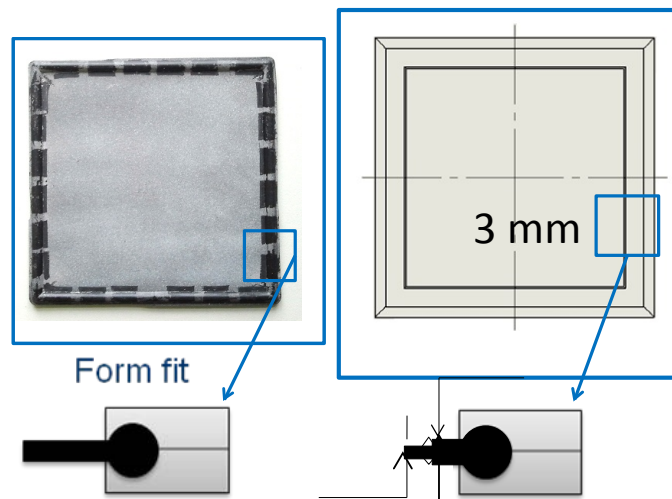


Bild 4: Aktuelle Geometrie des Prüfkörpers (links) und neue Probengeometrie (rechts)

Die neue Probengeometrie besteht aus zwei Dicken – der breitere Messbereich hat eine Dicke von 1,5 mm und der Rand von 7 mm Breite besitzt eine Dicke von 3 mm mit einem Wulst von einem Durchmesser von 4 mm (siehe Bild 4 rechts).

Die zwei Prüfkörper wurden durch FE-Simulation analysiert. Für die Analyse wurde $\frac{1}{4}$ der Probengeometrie verwendet und (nominelle $\epsilon_{\text{gesamt}} = 100\%$) in jeder Achse äquibiaxial quasi-statisch gezogen. Die Ergebnisse sind im Bild 5 dargestellt.

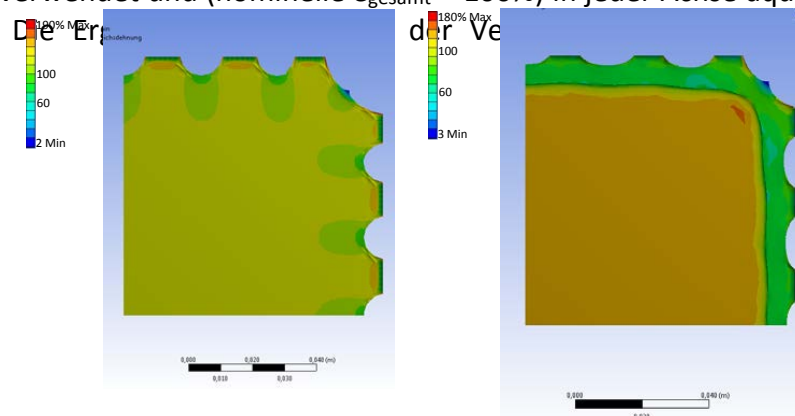


Bild 5: FE-Analyse der elastischen Vergleichsdehnungen in der aktuellen Probengeometrie (links) und neuen Probengeometrie (rechts) ($\Delta\epsilon = 100\%$)

Die gleiche Einstellung der Gesamtdehnung verursacht eine unterschiedliche Verteilung der Dehnungsfelder. Es ist zu erkennen, dass die Dehnungsinhomogenitäten in der aktuellen Probe stärker sind. Die Bereiche, in denen sich die minimalen Werte (zwischen Klemmstellen) und den maximalen Werte (Klemmstellen) auswirken sind ca. 20 mm breit. Bei einer Gesamtlänge der gestreckten Probe von 158 mm⁷²⁵ (auf einer Achse) verursacht dies lokale Dehnschwankungen in einem Bereich von ca. 25 %. Im mittigen Bereich der Probe sind keine deutlichen Dehnschwankungen festzustellen.

Die neue Probeform gewährleistet eine höhere Homogenität der Dehnungsverteilung im Messbereich (Bild 5 oben). Die Inhomogenität, die durch Einklemmung verursacht wurde, wird

durch den dickeren Rand stark vermindert. Der stark gestörte Bereich entspricht ca. 9% der gestreckten Probenlänge.

5. Risswachstum

Das Ziel dieser Untersuchung war es festzustellen, ob die neue Probengeometrie für den Risswachstumsversuch geeignet ist.

Dynamische Risswachstumsversuche basieren auf den unterschiedlichen Prüfkörpern, die verschiedene Spannungszustände in Elastomeren verursachen. Dazu gehören SENT- („single edge notched tension“) oder DENT-Prüfkörper („double edge notched tension“); „Pure Shear“ – Prüfkörper; Trousers-Prüfkörper; De-Mattia Prüfkörper [13].

Bei SENT- und DENT-Proben wird das Risswachstum in einem komplizierten Spannungszustand definiert. Dies soll bei der Bestimmung der Rissenergie bzw. des Rissfortschritts beurteilt werden. Dabei ist das Resultat signifikant von der Risslänge bzw. Kerbtiefe abhängig [13][14].

Untersuchungen an den „Pure Shear“-Prüfkörpern minimieren dieses Problem durch die Geometrie des Prüfkörpers. Damit ist es möglich, in Abhängigkeit von der Kerbtiefe einen Zustand mit reiner Scherung zu untersuchen.

Bei der biaxialen Belastung wird die Verformung der Probe in 2 Achsen definiert. Das heißt, im Idealfall ist es möglich, sowohl eine reine Scherung als auch komplizierte Spannungszustände an der Risspitze beliebig unabhängig von der Kerbenlänge definiert zu untersuchen.

Um der Einfluss der neue Prüfkörpergeometrie auf die Risspitze experimentell zu bestimmen, wurden Proben mit der aktuellen Geometrie seitlich angekerbt mit Kerbenlängen von 30 mm und bis zu 24 mm in die Y-Richtung gezogen (entspricht dem „Pure Shear“-Zustand). Ergebnisse der Veränderung der Dehnungsfelder sind im Bild 6a) und b) dargestellt.

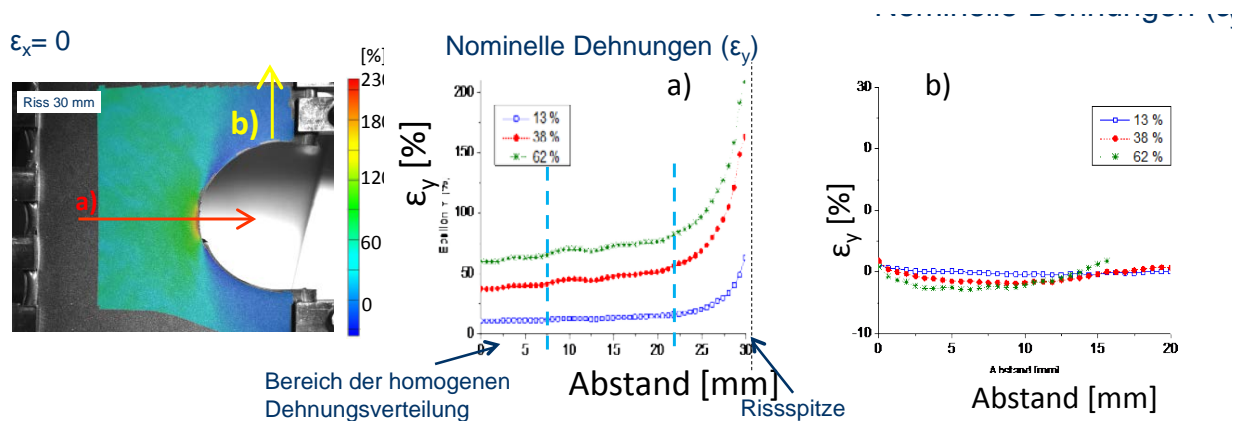


Bild 6: Verteilung von ϵ_y in einer gekerbten Probe

Für die Analyse wurden Schnitte über die Dehnungsfelder angebracht (a und b). Die Verteilung der ϵ_y (a) zeigt eine gleiche Tendenz für alle nominellen Dehnungen. Der Bereich der homogenen Dehnungsverteilung ist ca. 25 mm entfernt von der Risspitze. Der Bereich (b) bleibt unberührt unabhängig von der Dehnungsstufe und hat keinen Einfluss auf die Risspitze (entspricht der Tendenz für eine „Pure Shear“ Probe).

Dieser Effekt wurde auch mittels FE-Analyse nachgewiesen (Bild 7).

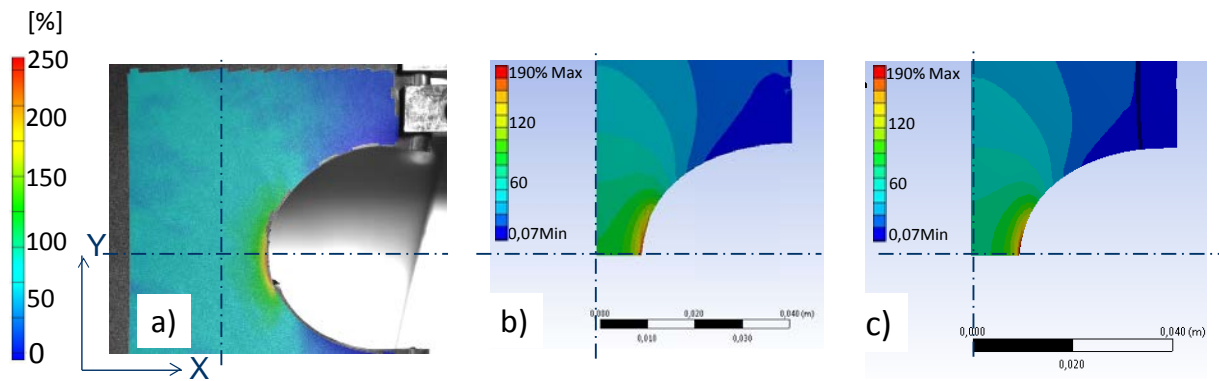


Bild 7: Darstellung der Vergleichsdehnungen ($\epsilon_x = 0$; $\epsilon_y = 62\%$). a) gemessene Probe; b) aktuelle Geometrie (Simulation); c) neue Geometrie (Simulation).

Die FE-Analyse der aktuellen Probeform zeigt eine gute Übereinstimmung mit gemessener Probe (Bild 7 a und b). Im Bild 7 c ist die neue Geometrie ausgewertet. Der dickere Randbereich der neuen Probeform bleibt genauso unberührt, wie bei der aktuellen. Es bilden sich keine zusätzlichen Spannungen in der Risspitze.

Das bedeutet, dass die neue Geometrie für die Durchführung der Rissausbreitungsexperimente geeignet ist. Sie hat unter den gegebenen Bedingungen keinen Einfluss auf die Dehnungsverteilung um die Risspitze.

6. Zusammenfassung

Die Untersuchung des Verhaltens von elastomeren Werkstoffe in einem mehrachsigen Zustand ist von großer Bedeutung. Der von der Fa. Coesfeld zusammen mit dem Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. konzipierte und aufgebaute Prüfstand ermöglicht Untersuchungen des Werkstoffes in einem komplizierten realitätsnahen Zustand. Es können sowohl quasi-statische, als auch dynamische Belastungen auf das Material ausgeübt werden. Für eine genaue Auswertung der Messdaten ist es wichtig, die Prüfung korrekt durchzuführen und zu analysieren. Durch das neue Klemmsystem wird es möglich, die Untersuchungen bis 150 % Gesamtdehnung in einem breiteren Frequenz-Amplitude Bereich durchzuführen. Einer der anderen wichtigen Faktoren ist die Geometrie des Prüfkörpers. In diese Arbeit wurde die Geometrie in Hinsicht der Homogenitätsverteilung analysiert. Das Ziel war es, die Probeform für eine genaue Untersuchung der Dehnungs- bzw. Spannungsfelder sowie für den Rissausbreitungsversuch zu optimieren. Die neue vorgestellte Geometrie wurde mittels FE-Analyse mit der alten Geometrie verglichen. Durch die Geometrieänderung wurde eine höhere Homogenität in der Messzone erreicht, was bei einer Untersuchung der lokalen Dehnungen (z. B. um die Risspitze) zu einer genaueren Auswertung führt.

7. Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei AIF (Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen) und ZIM (Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand) für die finanzielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- [1] http://products.coesfeld.com/WebRoot/WAZ/Shops/44402782/5238/4E9A/BB18/5A3B/993E/D472/521A/76A8/61-490_Biaxtester_engl.pdf Stand: 19.02.2014
- [2] Schneider, K., Calabrò, R., Lombardi, R., Kipscholl, C., Horst, T., Schulze, A., Heinrich, G.: Charakterisierung und Versagensverhalten von Elastomeren bei dynamischer biaxialer Belastung, *KGK 4* (2014), S. 48-52
- [3] <http://www.ipfdd.de/Komplexe-Strukturkomponenten-Tailored.424.0.html?&L=1> Stand: 30.04.2014
- [4] Test Methods for Determining Hyperelastic Properties of Flexible Adhesives. CMMT(MN)054, 1999
- [5] <http://www.axelproducts.com/> Stand: 19.02.2014
- [6] Müller, W., Pöhlant, K.: New experiments for determining yield loci of sheet metal, *Journal of Materials Processing and Technology*, 60 (1996) 643-648
- [7] Kuwabara, T., Kuroda, K., Tvergaard, V., Nomura, K.: Use of abrupt strain path change for determining subsequent yield surface: experimental study with metal sheets, *Acta Materialia*, (2000) 2071-2079
- [8] Gozzi, J., Olsson, A., Lagerqvist, O.: Experimental investigation of the behavior of extra high strength steel, *Society for Experimental Mechanics*, 45 (2005) 533-540
- [9] Yu, Y., Wan, M., Wu, X., Zhou, X.: Design of a cruciform biaxial tensile specimen for limit strain analysis by FEM, *Journal of Materials Processing and Technology*, 123 (2002) 67-70
- [10] Kelly, D.: Problems in creep testing under biaxial stress systems. *Journal of Strain Analysis for engineering design*, 11 (1976) 1-6
- [11] Demmerle, S., Boehler, J.: Optimal design of biaxial tensile cruciform specimens. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 41 (1993) 143-181
- [12] Quaak, G.: Biaxial testing of sheet metal: an experimental-numerical analysis, Master Thesis, Eindhoven University of Technology, 2008
- [13] Stocek, R.: Dynamische Rissausbreitung in Elastomerwerkstoffen. Dissertation, TU Chemnitz, 2012
- [14] Stocek, R., Heinrich, G., Gehde, M., Kipscholl, R.: Analysis of dynamic crack propagation in elastomers by simultaneous tensile- and pure-shear-mode testing. *Fracture mechanics and statistical mechanics of reinforced elastomeric blends*. Springer (2013) 269-301

Spezifische Zugfestigkeit und Querkontraktionszahl in Abhängigkeit der Faserorientierung in spritzgegossenen PA6/GF-Werkstoffen

T. Illing¹, M. Schoßig², C. Bierögel^{2,3}, W. Grellmann^{2,3}

¹ Valeo Schalter und Sensoren GmbH, Bietigheim-Bissingen (Deutschland),

² Polymer Service GmbH Merseburg, Merseburg (Deutschland),

³ Zentrum für Ingenieurwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Deutschland)

1 Einleitung

Der Einsatz von kurzglasfaserverstärkten Polyamid 6 (PA6/GF)-Werkstoffen in der Automobilindustrie hat sich seit langen Jahren bewährt. Vor allem für Bauteile im Interieur- und Exterieur-Bereich werden diese Werkstoffe eingesetzt. Der aktuelle Trend zu Leichtbau und geringerem Materialverbrauch führt zu dünneren Wandstärken in Automobil-Bauteilen bei gleichzeitig ansteigenden Ansprüchen an Genauigkeit, Toleranz und Alterungsstabilität. Bei den durch Spritzgießen hergestellten Bauteilen werden die mechanischen Eigenschaften besonders durch die Faserorientierung geprägt. Eine genaue Analyse dieser Faserorientierungen ermöglicht eine bessere Vorhersagbarkeit von Prozessschwindung und Feuchteausdehnung sowie die Verwendung der Daten in integrativen Simulationen und begünstigt eine genauere Vorhersage in der Bauteilauslegung. Diese Arbeit soll einen Beitrag zum erweiterten Verständnis der mechanischen Eigenschaften Zugfestigkeit und Querkontraktionszahl von kurzglasfaserverstärkten PA6/GF-Werkstoffen leisten.

2 Werkstoffe und Experimentelles

In dieser Arbeit wurden kurzglasfaserverstärktes Polyamid 6 (PA6/GF) sowie unverstärktes PA6 untersucht. Für die Untersuchungen wurden Platten mit den Abmessungen (185 x 160) mm² durch Spritzgießen hergestellt. Anschließend wurden aus den Platten sechs Vielzweckprüfkörper nach Typ 1A nach ISO 3167 herausgefräst [2]. Dies erfolgte zur Bewertung des Einflusses der Orientierungen sowohl längs wie quer zur Spritzgießrichtung. Bild 1 zeigt schematisch die Entnahmepositionen der Vielzweckprüfkörper aus den spritzgegossenen Platten, wobei der Filmanguss durch einen roten Pfeil und die Faserorientierung durch schwarz gestrichelte Linien verdeutlicht ist. Die Bestimmung der Zugfestigkeit erfolgte an der Universalprüfmaschine ZWICK Z020 nach ISO 527-1 und ISO 527-2 mit einer Prüfgeschwindigkeit von 50 mm/min [3, 4]. Für die Ermittlung der Querkontraktion [15, 16] wurde die Universalprüfmaschine INSTRON 5507 verwendet. Dabei wurde der Zugversuch im Falle von unverstärktem PA6 bis zu 90 % der Streckspannung und im Falle von PA6/GF-Werkstoffen bis 90 % des Wertes der Zugfestigkeit mit einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min durchgeführt.

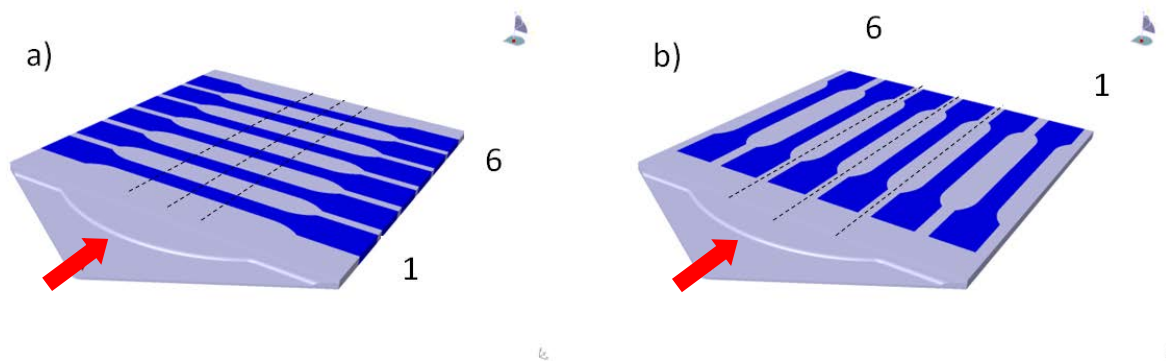


Bild 1: Schematische Darstellung der Prüfkörperentnahme a) quer und b) längs zur Fließrichtung

Die Glasfaserorientierung wurde mit Hilfe der dreidimensionalen Röntgen-Computertomografie (Micro-CT) mit dem Gerät GENERAL ELECTRIC NANOTOM M und anschließender Software-Auswertung mit VOLUME GRAPHICS STUDIO MAX V2.2 durchgeführt. Die erreichbare Voxelgröße ist dabei unter anderem vom Abstand des Prüfkörpers von der Strahlenquelle abhängig und betrug hier $4\ \mu\text{m}$. In Bild 2 ist die Funktionsweise der Micro-CT nach [14] dargestellt. Dabei wird das Prüfobjekt möglichst nahe an der Röntgenquelle platziert und durch Drehen des Prüfkörpers um 360° (Schrittweite $< 1^\circ$) eine Serie von zweidimensionalen Bildern aufgenommen. Grundlage der Röntgen-CT ist die Strahlungsabschwächung nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (Schwächungsgesetz), wonach die Strahlungsintensität J abhängig ist von der emittierenden Strahlungsintensität J_0 , vom Absorptionskoeffizient μ und vom Weg der Strahlung x , dargestellt in Gl. 1.

$$J = J_0 e^{-\int \mu(x) dx} \quad (1)$$

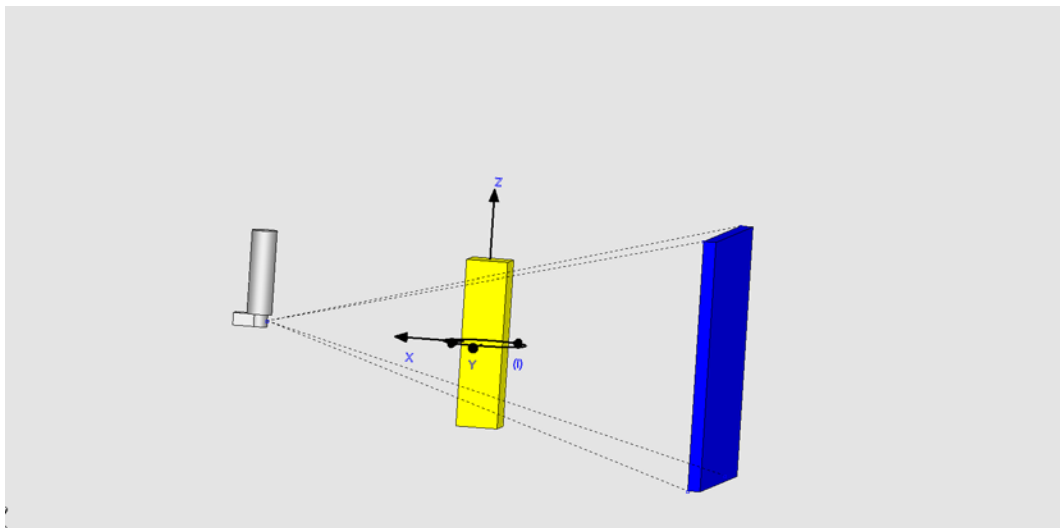


Bild 2: Prinzipielle Darstellung des Scanvorgangs der Micro-CT, der analysierte Bereich liegt in der Mitte des Vielweckprüfkörpers

Die CT stellt $\mu(x)$ als Graustufenbild nach Hounsfield dar. Der Absorptionskoeffizient ist dabei in hohem Maße von der Dichte der durchleuchteten Körper abhängig. Über den Röntgendetektor werden die Informationen von Position und jeweiliger Dichte ermittelt und ermöglichen die Rekonstruktion des Volumens. Wie in [11] beschrieben, muss zur vollständigen Rekonstruktion der Prüfkörper während der 360°-Drehung vollständig durchleuchtet werden sowie die Prüfkörpergeometrie vollständig im Kegelfeld der Röntgenstrahlen verbleiben [11, 12, 13]. In Bild 3 sind beispielhaft das Ergebnis der Röntgentomografie und das darauf basierende Resultat der Softwareauswertung abgebildet.

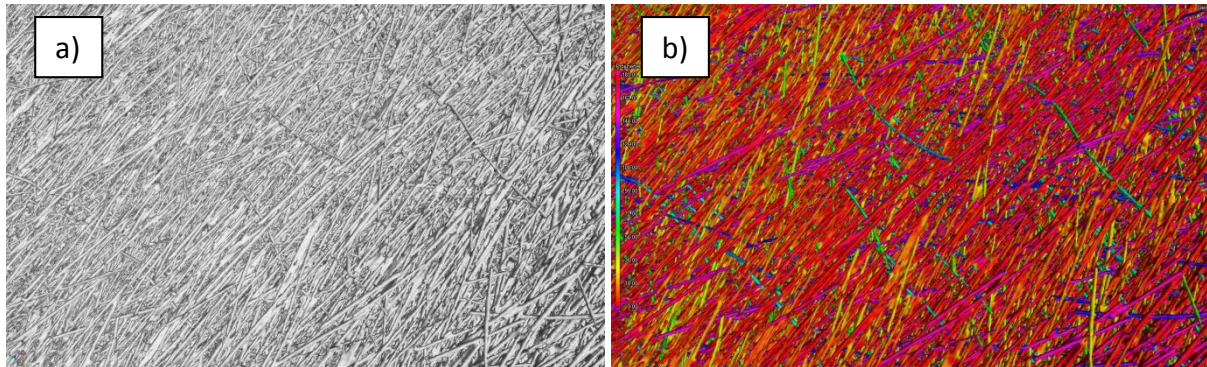


Bild 3: Beispielhafte Darstellung von Glasfaserorientierungen a) nach Micro-CT Voxelgröße 4 μm b) nach Auswertung mit VG STUDIO MAX V2.2 mit farblich gekennzeichnete Glasfaserorientierung

3 Resultate und Diskussion

Die Orientierung von Verstärkungsstoffen wie Kurzglasfasern in der Polymermatrix hat einen maßgeblichen Einfluss auf das mechanische Eigenschaftsniveau und war Gegenstand in vielen wissenschaftlichen Publikationen [8, 9, 10]. Durch die Angussposition und dessen Profil wird der Füllvorgang mit Fließfortschritt und -geschwindigkeit beeinflusst. Die sich ergebenden Strömungsverhältnisse verursachen eine Schergeschwindigkeit, welche wiederum durch ihre Scherspannung die Faserorientierung bewirkt [1]. Durch die unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten in der Spritzgießplatte (Bild 1) bildet sich dadurch eine unterschiedliche Faserorientierung aus, welche auf Grund des Filmangusses symmetrisch über der Breite der Platte in Fließrichtung ist. Dies äußert sich in einer unterschiedlichen Zugfestigkeit welche mit der Plattenposition korreliert, wobei Position 1 und 6, 2 und 5 sowie 3 und 4 sehr ähnliche Kurven aufweisen. Im Gegensatz dazu, ändert sich die Orientierung in Fließrichtung wenig, was sich in ähnlichen Zugfestigkeiten ausdrückt. In Bild 4a und 4b sind für den Werkstoff PA6/GF30 und 4 mm Prüfkörperdicke die Spannungs-Dehnungs-Diagramme für Prüfkörper quer zur Fließrichtung in a) und längs zur Fließrichtung in b) dargestellt. Als Vergleich ist im rechten Diagramm die Kurve dargestellt, wie sie im CAMPUS angeboten wird. Durch die unterschiedliche Glasfaserorientierung wird eine Differenz der Zugfestigkeit vom geringsten zum höchsten Wert von ca. 60 MPa ermittelt.

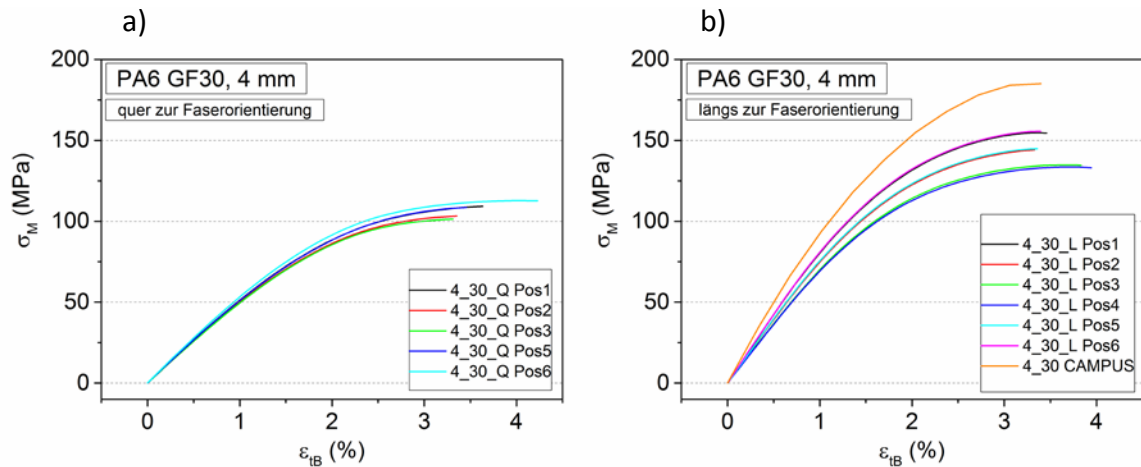


Bild 4: Spannungs-Dehnungs-Diagramme in Abhängigkeit der Position in der Spritzgießplatte a) quer zur Fließrichtung b) in Fließrichtung

Die Berücksichtigung der Glasfaserorientierung (Fiber Orientation Distribution, FOD) in mathematischen Modellen kann mit Hilfe eines Tensors der 2. Stufe erfolgen, wie es von Advani und Tucker und Bay und Tucker basierend auf einem Kurvenintegral vorgestellt wurde [5, 6, 7]. Die Gleichung beschreibt den Zusammenhang der räumlichen Faserorientierung mit einer Wahrscheinlichkeitsfunktion Ψ . Der Zusammenhang zwischen Tensor und den Orientierungswinkeln aus dem Polarkoordinatensystem ist in Gl.3 wiedergegeben. Die mittels der Micro-CT und anschließender Softwareauswertung ermittelten durchschnittlichen Glasfaserorientierungen werden im Folgenden durch den Tensor 2. Stufe T_{FOD} (Gl.3) dargestellt, welcher die Orientierung im kartesischen Koordinatendiagramm wiedergibt. Die dabei verwendeten Indizes xx , yy und zz stellen die Hauptachsen im Koordinatensystem aus der Micro-CT dar. Durch die Normierung des Tensors folgt $a_{xx} + a_{yy} + a_{zz} = 1$, des Weiteren können die Komponenten des Tensors auf Grund der Symmetriebedingungen von 9 auf 6 reduziert werden [7, 8].

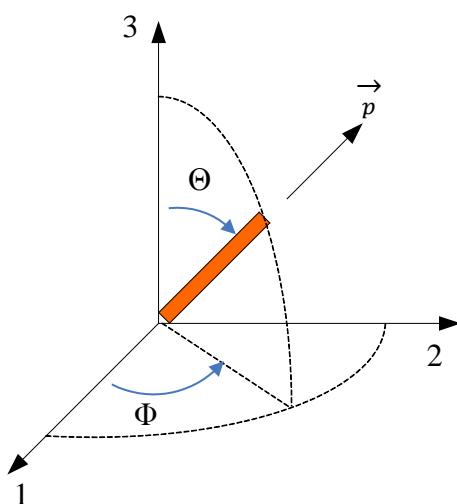


Bild 5: Darstellung der Raumwinkel in Bezug zur Achsenbezeichnung nach Advani und Tucker

$$p_1 = \sin \Theta \cos \Phi \quad (2a)$$

$$p_2 = \sin \Theta \sin \Phi \quad (2b)$$

$$p_3 = \cos \Theta \quad (2c)$$

$$T_{FOD} = \begin{bmatrix} a_{xx} & & \\ & a_{yy} & \\ & & a_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin^2 \Theta \cos^2 \Phi & & \\ & \sin^2 \Theta \sin^2 \Phi & \\ & & \cos^2 \Theta \end{bmatrix} \quad (3)$$

Werden die ermittelte Zugfestigkeit und die analysierte Glasfaserorientierung in einem spezifischen Diagramm dargestellt, ist eine lineare Abhängigkeit der Zugfestigkeit von der Tensorcomponenten a_{xx} und a_{yy} im mittleren Bereich der Orientierung festzustellen. In Bild 6 ist die Zugfestigkeit σ_M in Abhängigkeit der Tensorcomponenten a_{xx} und a_{yy} der Glasfaserorientierung T_{FOD} dargestellt. Die dabei verwendeten Datensätze stammen aus der Orientierungsanalyse von Prüfkörpern des Werkstoffs PA6/GF mit Prüfkörperdicken von 1,5 mm, 3 mm und 4mm quer und längs zur Fließrichtung. Durch das Hervorheben der Orientierung durch die Tensorcomponenten wird deutlich, dass die Glasfaserorientierung einen bedeutenden Einfluss auf die Zugfestigkeit bei der jeweiligen Prüfkörperdicke hat und selbst geringe Unterschiede der Orientierung sich maßgeblich auf die Zugfestigkeit auswirken.

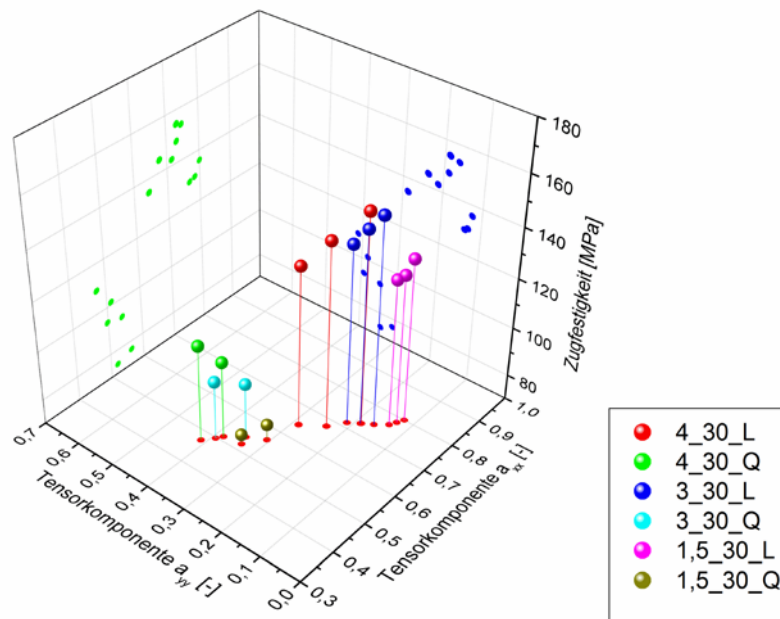


Bild 6: Spezifische Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Tensorcomponenten a_{xx} und a_{yy}

Auf Grund der tendenziellen Abhängigkeit der Querkontraktionszahl von der Glasfaserorientierung in Längs- und Querorientierung, ist in Bild 7 die Querkontraktionszahl in Abhängigkeit der Tensorcomponenten a_{xx} und a_{yy} des Orientierungstensors T_{FOD} der Glasfasern aus der Micro-CT wiedergegeben. Dabei wurden die Werte der Prüfkörper mit 4 mm Dicke und 30 M.-% Glasfaser aus den längsorientierten Positionen 1, 3 und 5 sowie aus

den querorientierten Positionen 1 und 3 verwendet. Dieselben Datensätze wurden für 1,5 mm und 3 mm Dicke ermittelt und eingetragen. Allgemein ist zu beobachten, dass mit zunehmender Orientierung in Fließrichtung die Querkontraktionszahl ansteigt und dass die Werte für μ abhängig von der Orientierung 0,22 bis 0,45 betragen. Ein linearer Zusammenhang zwischen Querkontraktionszahl und Faserorientierung im dargestellten Bereich für 3 mm und 4 mm dicke Prüfkörper kann angenommen werden.

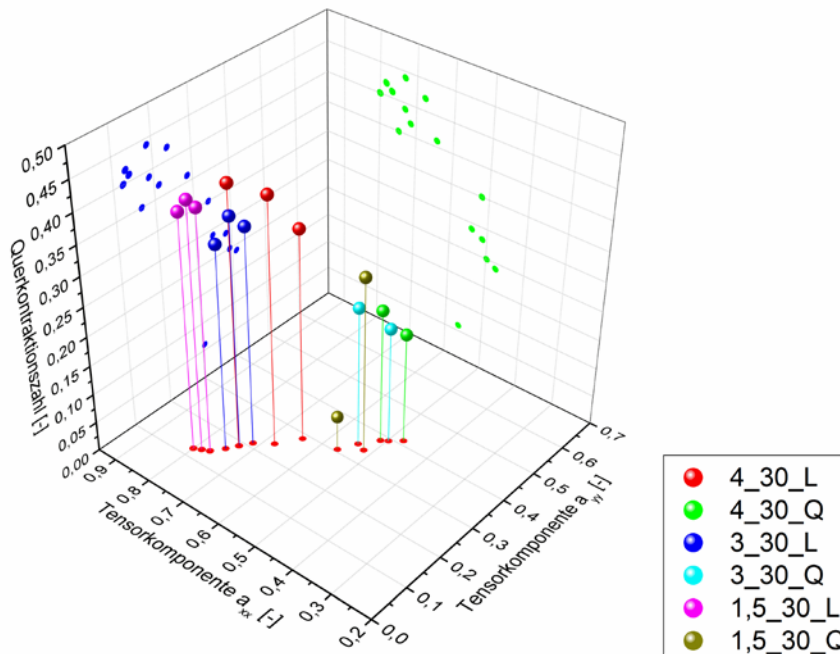


Bild 7: Spezifische Querkontraktionszahl in Abhängigkeit der Tensorkomponenten a_{xx} und a_{yy}

4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Faserorientierung von kurzen Glasfasern einen sehr großen Einfluss auf die mechanische Festigkeit hat. Wird die Faserorientierung mit der Micro-CT analysiert, kann die Zugfestigkeit sowie die Querkontraktionszahl mit der Faserorientierung korreliert werden. Insgesamt ist festzustellen, dass durch die Computertomografie die Möglichkeiten der Strukturanalyse von glasfaserverstärkten Werkstoffen erheblich zunehmen.

5 Literaturverzeichnis

- [1] Johannaber, F., Michaeli, W.: Handbuch Spritzgießen. Carl Hanser Verlag, München, (2004)
- [2] DIN EN ISO 3167: Kunststoffe - Vielzweckprobekörper (2014)
- [3] DIN EN ISO 527-1: Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundsätze (2012)
- [4] DIN EN ISO 527-2: Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen (2012)

- [5] Advani, S.G., Tucker III, C.L.: The Use of Tensors to Describe and Predict Fiber Orientation in Short Fiber Composites. *Journal of Rheology* 31 (1987) 751
- [6] Bay, R.S., Tucker, C.L.: Fiber Orientation in Simple Injection Moldings. Part I: Theory and Numerical Methods. *Polymer Composites* 13 (1992) 317-331
- [7] Bay, R.S., Tucker, C.L.: Fiber Orientation in Simple Injection Moldings. Part II: Experimental Results. *Polymer Composites* 13 (1992) 332-341
- [8] O’Gara, J.F., Novak, G.E., Wyzgoski, M.G.: Predicting the Tensile Strength of Short Glass Fiber Reinforced Injection Molded Plastics. 10th-Annual SPE® Automotive Composites Conference & Exhibition (ACCE), Sept 15–16 2010, Troy, Michigan (2010)
- [9] Fu, S.-Y., Lauke, B.: Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers. *Composites Science and Technology* 56 (1996) 1179-1190
- [10] Bernasconi, A., Davoli, P., Basile, A., Filippi, A.: Effect of fibre orientation on the fatigue behaviour of a short glass fibre reinforced polyamide-6. *International Journal of Fatigue* 29 (2007) 199-208
- [11] Buzug, T.M.: Einführung in Die Computertomographie: Mathematisch-physikalische Grundlagen Der Bildrekonstruktion. Springer Berlin Heidelberg, (2005)
- [12] General Electric: GE Measurement & Control Phoenix Nanotom M
- [13] Reinhart, C.: Direkte CT-Datenanalyse mit VGStudio Max 2.0. in: Kastner, J. (Ed.) Industrielle Computertomografie Tagung 2008, Shaker Verlag, (2008)
- [14] <http://www.ge-mcs.com/de/phoenix-xray.html>
- [15] Grellmann, W., Bierögel, C., Reincke, K. (Hrsg.): wiki "Lexikon Kunststoffprüfung und Diagnostik" (2013) <http://www.wiki.polymerservice-merseburg.de>
- [16] Grellmann, W., Seidler, S.: Mechanical and Thermomechanical Properties of Polymers. Landolt-Börnstein. Volume VIII/6A3, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, (2014)

Influence of melt rheology on foam extrusion behavior of externally plasticized cellulose acetate

S. Zepnik^{1,2}, S. Kabasci¹, H.-J. Radusch²;

¹ Fraunhofer Institute for Environmental, Safety, and Energy Technology UMSICHT, Oberhausen (Germany), ² Center of Engineering Sciences, Martin Luther University of Halle-Wittenberg, Halle (Germany)

1 Introduction

Broad processing window and good melt rheology makes polystyrene (PS) the predominant polymer for producing extruded foams for various applications including insulation boards or thermoformed packaging. However, PS is derived from petrochemicals and is therefore non-renewable. The use of renewable resources, the reduction of packaging waste, and the minimization of emissions becomes more and more important with respect to a sustainable economy. Consequently, PS does not fulfil all of the requirements for sustainability. Cellulose acetate (CA), as an organic cellulose ester, is a biodegradable and bio-based polymer. Thermoplasticity of CA is mainly achieved by external plasticization using low molecular weight plasticizers [1,2]. Thermoplastic CA exhibits properties comparable to those of neat PS [3]. Therefore, plasticized CA is a promising biopolymer to replace PS in certain foam applications, e. g. extrusion foamed trays for hot contents or extrusion foamed boards for insulation and construction.

It is well known that melt rheology of the polymer is crucial for high quality foam extrusion process [4-6]. If melt strength is too low, cell wall rupture during foaming can occur that leads to disadvantageous morphology (i. e. high content of open cells) and poor quality of the foam. In addition, adequate melt viscosity is required for sufficiently high die pressure. If the die pressure is lower than the solubility pressure for the blowing agent, supersaturation and premature foaming can occur in the die [7]. There are only few data available concerning the melt rheology of plasticized CA with respect to foaming [8,9]. The aim of this contribution is to show the impact of melt rheology of externally plasticized CA on its general foam extrusion behavior. Consequently, melt strength and melt elasticity were measured by means of Rheotens test and die swell test. Furthermore, foam extrusion tests were conducted using a single screw extruder and a chemical blowing agent (CBA). Foam density and expansion ratio were measured. Foam morphology was analyzed by means of scanning electron microscopy (SEM). The results from the rheological measurements were correlated with the physical foam properties and foam morphologies.

2 Experimental

CA was used as powder with a degree of substitution (DS) of 2.5. The solubility parameter is about 25 MPa^{0.5} [10]. Glycerol triacetate (GTA) was used as low molecular weight plasticizer in three concentrations, namely 15, 20 and 25 wt.%. Table 1 shows typical properties of GTA.

Table 1: Typical properties of GTA.

Plasticizer	Molar mass [g mol ⁻¹]	Molar volume [cm ³ mol ⁻¹]	Boiling point [°C]	Solubility parameter [MPa ^{0.5}]
GTA	218.2	188.1	258	19.37 [10]

Compounding of CA powder with GTA was done by means of co-rotating intermeshing twin-screw extruder. The throughput was kept constant at 10 kg h⁻¹ and the screw speed was set to 320 min⁻¹. GTA was fed separately by means of volumetric liquid pump between extruder zone 2 and 3. The granules were dried at 70 °C for 6 h. Rheological properties were analyzed in terms of shear viscosity, melt strength and melt elasticity. Shear viscosity was measured at 220 °C in the low shear rate range (0.01 to 100 s⁻¹) by means of rotational rheometer in cone-plate modus. At high shear rates (10 to 5000 s⁻¹) high pressure capillary viscometer was used to determine the shear viscosity. Melt strength was studied using the well-known Rheotens test. A single screw extruder was used with a capillary die (diameter $d_0 = 2$ mm and $L = 30$ mm) and a barrel temperature of 220 °C. The throughput was kept constant at 0.5 kg h⁻¹. The extruded melt strand was grabbed and drawn down by a pair of rotating wheels, which is fixed to the Rheotens analyzer. The distance L between the die and the wheels of the Rheotens analyzer was set to 100 mm for all measurements. The drawdown velocity v was steadily increased with a constant acceleration rate of 24 mm s⁻². For reproducibility, five measurements were conducted at each plasticizer concentration. The averaged drawdown force F_{mid} was used as an indicator for the melt strength and the maximum drawdown velocity v_{max} was used to characterize melt drawability. A schematic design of the Rheotens test set up as well as a typical Rheotens curve of externally plasticized CA (CA/GTA 75/25) are shown in Figure 1.

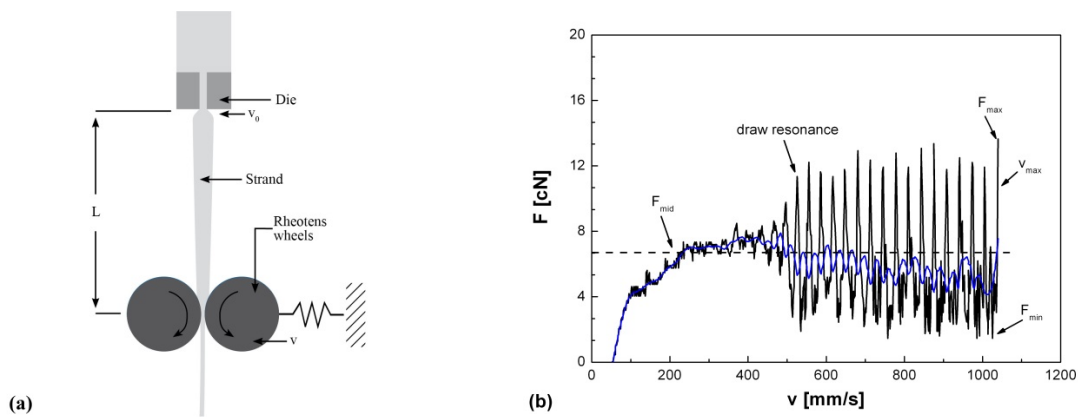


Figure 1: (a) Schematic design of the Rheotens test and (b) characteristic Rheotens curve of CA/GTA (75/25).

Melt elasticity was studied in terms of die swell DS behavior of the externally plasticized CA. On one hand, the die swell was estimated from the Rheotens test using Eq. (1):

$$DS = \sqrt{\frac{v_0}{v_s}} \quad (-) \quad (1)$$

Where v_0 is the extrusion velocity and v_s is the start velocity of the Rheotens wheels at the beginning of the experiment. The extrusion velocity v_0 is calculated from the throughput \dot{m} , the melt density ρ , and the cross section of the die A_0 according to Eq. (2):

$$v_0 = \frac{\dot{m}}{\rho \cdot A_0} \quad (\text{mm s}^{-1}) \quad (2)$$

On the other hand, die swell was directly measured from the ratio of the strand diameter d to the diameter of the die d_0 using Eq. (3):

$$DS = \frac{d}{d_0} \quad (-) \quad (3)$$

The die swell measurements were conducted on a single screw extruder ($D = 19$ mm and $L = 25 D$) with a strand die ($d_0 = 2$ mm, $L = 30$ mm). The extruded strand was scanned in-situ by an optical-electronic die swell analyzer from Brabender. Die swell was measured at four die temperatures (200, 210, 220 and 230 °C). All tests were conducted at constant die pressure p_{die} of 25 bar (± 2 bar). The die pressure p_{die} was adjusted by the screw speed of the extruder.

Foam extrusion tests using a chemical blowing agent (CBA) were conducted to investigate the influence of plasticizer content on the foamability of CA. Unicell TS was kindly supplied from Tramaco (Germany) as CBA. Typical properties of Unicell TS are listed in Table 2.

Table 2: Typical properties of Unicell TS.

Property	Unicell TS
Name	para-toluene-sulfonyl-semicarbazide
Type of decomposition	exothermic
Decomposition temperature (°C)	220
Gas yield at 220 °C (mL g ⁻¹)	130
Foaming gas components	CO ₂ , N ₂ , NH ₃
Average particle size (µm)	10
Content [wt.%]	1.5

Five samples were collected for each compound under constant foam extrusion conditions (constant torque and die pressure). The foam morphology of the samples was investigated by means of scanning electron microscopy (SEM). Expansion behavior of the strands was characterized by the ratio of the strand diameter of the foam d_f to the strand diameter of the non-foamed polymer d_p .

3 Results and Discussion

Figure 2 shows the shear viscosity at 220 °C for externally plasticized CA in dependence of GTA content. As expected, shear viscosity decreases continuously with increasing plasticizer concentration due to stronger plasticization and dilution of the CA matrix. The influence of

plasticizer is more pronounced in the lower shear rate range whereas at higher shear rate its influence diminishes due to the shear thinning effect of the polymer melt.

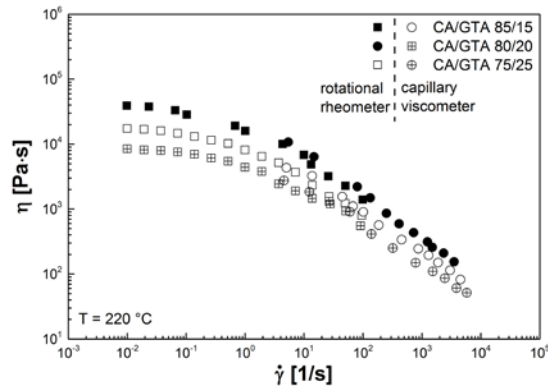


Figure 2: Shear viscosity of CA/GTA at 220 °C as a function of shear rate in dependence of GTA content.

However, in many polymer processing technologies such as blown film extrusion and foam extrusion not only shear flows but also elongational flows are involved. Uniaxial elongational flow properties of CA/GTA were investigated using the Rheotens test. Figure 3(a) shows the drawdown force F as a function of drawdown velocity v . Maximum drawdown velocity v increases with increasing plasticizer content while the drawdown force F steadily decreases. The higher the plasticizer content the higher the chain mobility and the stronger the dilution effect. Consequently, CA chains are easily disentangled and aligned in drawdown direction causing an improvement in melt flow accompanied with an increase in drawability and decrease in melt strength. A similar trend was found in one of our previous studies for CA/TEC [8]. Sungsanit [11] studied the effect of poly(ethylene glycol) (PEG) on elongational flow properties of poly(lactic acid) (PLA). He also noticed a decrease in melt strength and an increase in melt elongation of PLA with increasing PEG content.

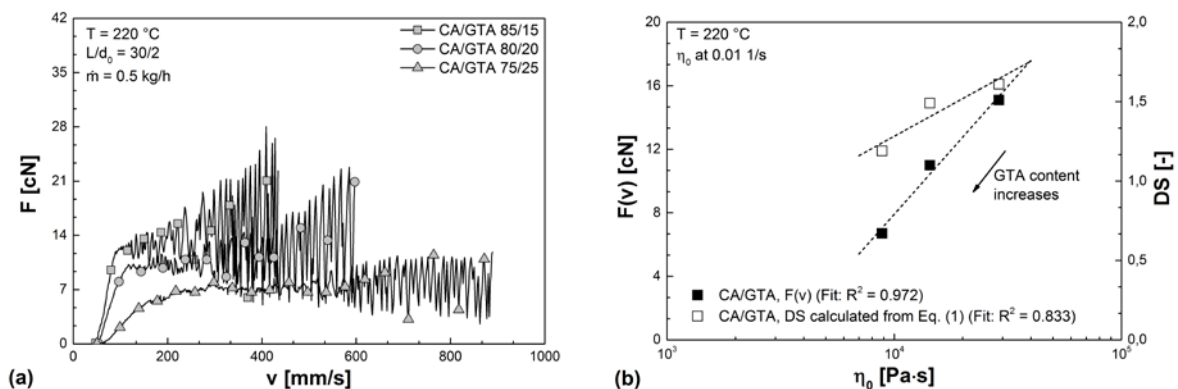


Figure 3: (a) Rheotens curves of CA/GTA in dependence of GTA content and (b) melt strength and die swell (calculated from Eq. (2)) as a function of zero shear viscosity for CA/GTA.

Muke *et al.* [13] and Lau *et al.* [14] investigated the relationship between melt strength and zero shear viscosity for PP. They described the relationship by a linear regression. Similar correlation is found in our study for CA/GTA, as shown in Figure 3(b). Melt strength decreases with decreasing zero shear viscosity. At low plasticizer content viscosity is high, thus CA chains tend to have higher resistance to extensional deformation. In other words, the higher the plasticizer content the stronger the diluent effect and the lower the viscosity of CA/GTA. Disentanglement of cellulose acetate chains under shear flow and extensional flow is facilitated yielding lower zero shear viscosity and lower melt strength [8].

As can be seen from Figure 4, die swell DS of externally plasticized CA decreases either by increasing the die temperature at a given plasticizer content or by increasing the plasticizer content at a given die temperature. The estimated values from the Rheotens experiments are slightly lower than the measured values. Both, increasing die temperature and/or increasing plasticizer content, reduces shear stress in the die, improves the melt flow and decreases the melt elasticity.

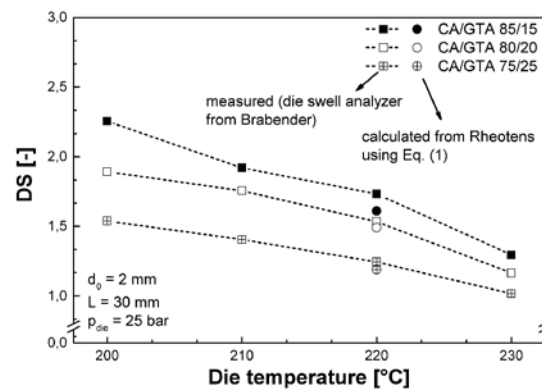


Figure 4: Die swell behavior of CA/GTA as a function of die temperature in dependence of plasticizer content.

The temperature effect on the die swell of polymer melts is discussed in many papers, e. g. [15,16]. Henderson and Rudin [16] investigated the die swell behavior of PS, polyethylene (PE), and polypropylene (PP). They also found a decrease in die swell with increasing melt temperature. However, they showed that the die swell of amorphous PS melts depends stronger on temperature than the die swell behavior of PE or PP melts. The die swell of externally plasticized CA also shows a noticeable temperature dependence similar to amorphous PS melts. Qian *et al.* [17] investigated the effect of plasticizer on die swell behavior of PS. He observed a decrease in die swell of PS with increasing plasticizer content, comparable to our study.

Figure 5 shows the effect of melt strength on the foam expansion behavior and foam density of CA/GTA. On one hand, when plasticizer content is too low, melt strength and viscosity increase too fast at the die preventing maximum expansion of the strand and maximum density reduction. On the other hand, when the plasticizer content in CA is too high, melt strength and viscosity are too low at the extrusion temperature used in this study. Consequently, cell wall rupture during bubble growth occurs, which leads to a rapid gas loss. As a result foam collapse and shrinkage of the strand are observed. Due to the rapid gas loss,

lower amount of CBA is available for density reduction of CA/GTA. Thus, foam density slightly increases at too high plasticizer content. Similar trends are reported in other studies, e. g. [5,18-20].

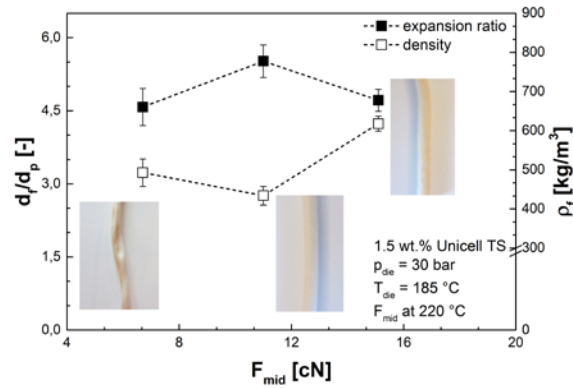


Figure 5: Expansion ratio as a function of melt strength of CA/GTA.

SEM images in Figure 6 confirm the previous results from the expansion behavior. At 25 wt.% GTA inhomogeneous foam morphology with large partially open cells is observed. Finer foam morphology with more homogenous cell size distribution is found with decreasing plasticizer content due to increasing viscosity, melt strength as well as increasing melt elasticity. The foam structures for 15 and 20 wt.% GTA are quite similar. However, it seems that 20 wt.% GTA leads to slightly higher cell density than 15 wt.%. Further investigations of the foam morphology, such as cell size and cell density measurements, are needed to prove this hypothesis.

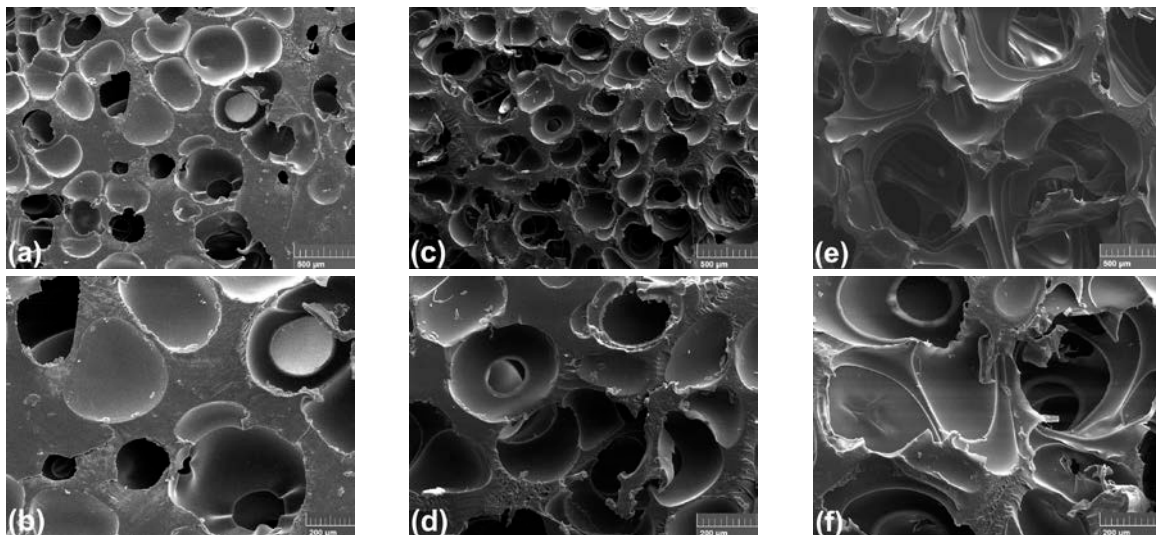


Figure 6: Foam morphology of CA/GTA as a function of plasticizer content: (a)-(b) CA/GTA 85/15, (c)-(d) CA/GTA 80/20, and (e)-(f) CA/GTA 75/25.

4 Conclusion

The influence of plasticizer content on rheological properties and foam extrusion behavior of externally plasticized CA was studied. GTA was used as plasticizer in three concentrations. Shear viscosity decreases with increasing plasticizer content. In addition, an increase in GTA content leads to a steady decrease in melt strength (drawdown force) and melt elasticity. Since zero shear viscosity is directly influenced by the plasticizer content, close relationship between zero shear viscosity and melt strength is observed.

Foam extrusion tests using a chemical blowing agent were conducted to verify the rheological characterization. When plasticizer content is too high, foam collapse and inhomogeneous morphology with large partially open cells are observed. The cell wall rupture during bubble growth causes a rapid gas loss. Consequently, lower amount of CBA is available for density reduction of CA/GTA. Good foam extrusion behavior and more homogenous foam morphologies are achieved at lower plasticizer content. However, when GTA content is too low, melt strength and viscosity seem to increase too quickly prohibiting full expansion of the strand and maximum density reduction. With respect to these results, an optimal GTA content of around 20 wt.% was found within this study. At this concentration, a good balance between rheology and foaming behavior of CA is achieved.

Literature

- [1] Fridman, O.A.: Structural-relaxation mechanism of glassy-like polymers plasticization. *Am. J. Polym. Sci.* 3 (2013) 7-12
- [2] Mohanty, A.K., Wibowo, A., Misra, M., Drzal, L.T.: Development of renewable resource-based cellulose acetate bioplastic: Effect of process engineering on the performance of cellulosic plastics. *Polym. Eng. Sci.* 43 (2003) 1151-1161
- [3] Müller, F., Leuschke, C.: Organische Celluloseester/Thermoplastische Formmassen, in Becker, G.W.: *Kunststoff-Handbuch 3/1. Technische Thermoplaste: Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester.* Kapitel 5, Carl Hanser Verlag, München (1992) 396-457
- [4] Xanthos, M., Zhang, Q., Dey, S.K., Li, Y., Yilmazer, U., O'Shea, M.: Effects of resin rheology on the extrusion foaming characteristics of PET. *J. Cell. Plast.* 34 (1998) 498-510
- [5] Xanthos, M., Yilmazer, U., Dey, S.K., Quintans, J.: Melt viscoelasticity of polyethylene terephthalate resins for low density extrusion foaming. *Polym. Eng. Sci.* 40 (2000) 554-556
- [6] Stange, J., Münstedt, H.: Effect of long-chain branching on the foaming of polypropylene with azodicarbonamide. *J. Cell. Plast.* 42 (2006) 445-467
- [7] Han, C.D., Villamizar, C.A.: Studies on structural foam processing I. The rheology of foam extrusion. *Polym. Eng. Sci.* 18 (1978) 687-698
- [8] Zepnik, S., Kabasci, S., Kopitzky, R., Radusch, H.-J., Wodke, T.: Extensional flow properties of externally plasticized cellulose acetate: Influence of plasticizer content. *Polymers* 5 (2013) 873-889
- [9] Zepnik, S., Kabasci, S., Radusch, H.-J., Wodke, T.: Influence of external plasticization on rheological and thermal properties of cellulose acetate with respect to its foamability. *J. Mater. Sci. Eng. A* 2 (2012) 152-163

- [10] Hansen, C.M.: Hansen solubility parameters: A user's handbook. 2nd ed., CRC Press, Boca Raton (2007)
- [11] Sungsanit, K.: Rheological and mechanical behaviour of ppoly(lactic acid)/polyethylene glycol blends. Ph.D. Dissertation, RMIT University, Melbourne, 2011
- [12] Zepnik, S., Kabasci, S., Kopitzky, R., Radusch, H.-J., Wodke, T.: Extensional flow properties of externally plasticized cellulose acetate: Influence of plasticizer content. *Polymers* 5 (2013) 873-889
- [13] Muke, S., Ivanov, I., Kao, N., Bhattacharya, S.N.: The melt extensibility of polypropylene. *Polym. Int.* 50 (2001) 515-523
- [14] Lau, H.C., Bhattacharya, S.N., Field, G.J.: Melt strength of polypropylene: Its relevance to thermoforming. *Polym. Eng. Sci.* 38 (1998) 1915-1923
- [15] Sirisinha, C.: A review of extrudate swell in polymers. *J. Sci. Soc. Thailand* 23 (1997) 259-280
- [16] Henderson, A.M., Rudin, A.: Effects of die temperature on extrudate swell in screw extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* 31 (1986) 353-365
- [17] Qian, J.W., Rudin, A., The, J.W.: Effects of plasticizer on shear modification of polystyrene. *Polym. Int.* 24 (1991) 165-171
- [18] Wang, J., Lee, P.C, Park, C.B.: Visualization of initial expansion behavior of butane-blown low-density polyethylene foam at extrusion die exit. *Polym. Eng. Sci.* 51 (2011) 492-499
- [19] Park, C.B., Behravesh, A.H., Venter, R. D.: Low density microcellular foam processing in extrusion using CO₂. *Polym. Eng. Sci.* 38 (1998) 1812-1823
- [20] Naguib, H.E., Park, C.B., Reichelt, N. (2004), Fundamental foaming mechanisms governing the volume expansion of extruded polypropylene foams. *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 2661-2668

J-R curve fit (ISO/CD 28660, ASTM D6068) – the case of positive discrimination of measured data

J. Kucera¹, J. Sadilek¹, A. Monami², E. Nezbedova¹;

¹ POLYMER INSTITUTE BRNO, Brno (Czech Republic), ² Polymer Service GmbH Merseburg, Merseburg (Germany)

1 Introduction

The fracture toughness of plastics that have relatively low modulus of elasticity and high resistance to crack growth (ductile materials) is very complicated property. Different parts or test specimens of these materials obtaining sharp notch and subjected to the quasi-static deformation (the time-independent equations of mechanics of continua are valid) exhibit usually stable crack growth. The fracture toughness in this case is not possible to describe by linear fracture mechanics (K_{Ic} , G_{Ic}), but the determination of J-integral versus crack growth, i.e. J_R -curve, is necessary [1, 2]. The standard test method is described in two (very similar) standards [3, 4].

2 Experimental

The fracture toughness of high-molecular polypropylene-random copolymer (PP-RC) was tested. The material was polymerised in POLYMER INSTITUTE BRNO. The characteristic properties are summarised below (Table 1).

For the fracture toughness measurement the compression moulded specimens were prepared with respect to the paragraph 1.6 of ISO/CD 28660. The specimens of dimensions $l \times W \times B = 70 \times 16 \times 4$ mm were machined from compression moulding plates of 4 mm thickness. The positive mould was used and the moulding conditions followed the ISO standard for PP [5] except of cooling rate. This was somewhat higher (approximately 10^2 °C/min) because of another study.

The specimens were notched in two steps. The first was machining a V-groove to the depth of 7.0 mm; the second was indentation of a fresh blade into the groove (+ 1.5 mm). Then the original crack size was $a_0 = 8.5$ mm.

Large number of specimens (60) was prepared and tested in some sets. The testing machine INSTRON 3366 was used with standard 3 Point Flexural Fixture (span $S = 64$ mm), testing speed was 1 mm/min. The force F versus displacement f was measured and the total energy U_T and the slope α of linear portion of load versus load-point displacement curve were calculated.

The bending process was stopped at chosen and prescribed displacement and a small drop of ink-ethanol solution was placed into the notch tip to mark the Final Crack Front (see Fig. 1). Then the specimen was unloaded. The tested specimens were cooled in liquid nitrogen for a half an hour and simple broken using a Charpy tester. Fracture surfaces were examined by optical microscope NIKON MM-60 and the original crack size a_0 and physical crack extension Δa_p were measured and calculated (see Fig. 1). The very import value of original

uncracked ligament was then assed as $b_0 = W - a_0$. The corresponding values of J-integral were finally calculated, too.

Table 1: Characteristic properties of measured polypropylene – random copolymer

melt-flow rate	MFR (230 °C, 2.16 kg)	g/10 min	0.74
	MFR (230°C, 5.0 kg)	g/10 min	2.2
xylene extraction	XS	%	6.7
ethylene concentration	IR estimation	% mass	2.6
average molar mass	Mn	g/mol	102 600
	Mw	g/mol	433 000
crystallisation temperature	Tc (DSC, -10°C/min)	°C	105.2
enthalpy of crystallisation	ΔH_c (DSC, -10°C/min)	J/g	-68.3
(following) melting temperature	Tm (DSC, 10°C/min)	°C	145.9
(following) enthalpy of melting	ΔH_m (DSC, 10°C/min)	J/g	72.0
mechanical properties (injection moulded specimens):			
tensile modulus	1A, 1 mm/min, extensometer 50 mm/10%	MPa	1007 ± 18
flexural modulus	80×10×4 mm, span 64 mm, 2 mm/min,	MPa	895 ± 21
yield stress	1A, 50 mm/min	MPa	25.4 ± 0.3
notched Charpy impact strength	23°C, 1eA	kJ/m ²	7.7 ± 0.2
	10°C, 1eA	kJ/m ²	4.1 ± 0.1
	0°C, 1eA	kJ/m ²	2.5 ± 0.2

3 Results

The first set of six specimens was tested and then the dependence of Δa_p on f was plotted (Figure 2a). In the standards [3, 4] there is stated that the values of Δa_p have to be in the interval (0.05 mm; 0.1 b_0) with prescribed frequency. That means it is necessary to chose appropriate displacements f for next set to receive appropriate Δa_p .

It was recognised that the values of Δa_p have some scatter with respect to the displacement f during the tests. To find an information about this the final set of 20 specimens was tested at fixed $f = 5.2$ mm (Figure 2a). The corresponding statistical values are:

$$\begin{aligned} \text{average} \quad \Delta a_p (f = 5 \text{ mm}) &= 0.66 \text{ mm} \\ \text{standard deviation} \quad s(\Delta a_p; f = 5 \text{ mm}) &= 0.09 \text{ mm} \end{aligned}$$

The prediction limit (95 %) of Δa_p can be taken as $2s$, i.e. for $f = 5$ mm is $Q_{95} \approx 0.2$.

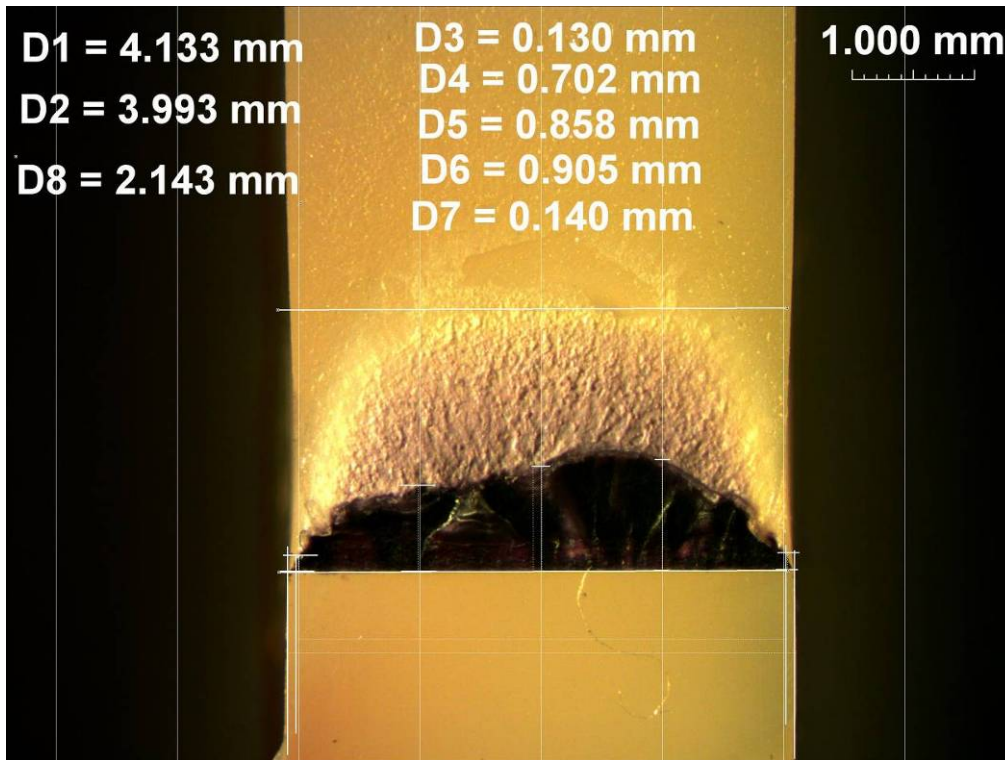


Figure 1: An example of measurement of Crack Growth. The physical crack extension is defined as $\Delta a_p = \frac{1}{4}((D3+D7)/2 + D4 + D5 + D6)$.

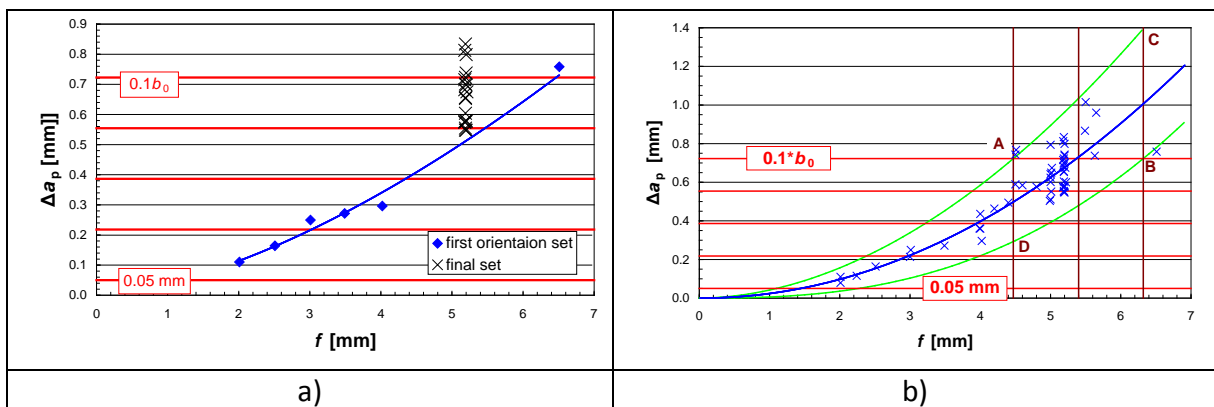


Figure 2: a) Plot of the first set and the final set of Δa_p versus displacement f . b) Plot of all measurements of Δa_p versus displacement f . The limits (0.05 mm and $0.1b_0$ — red) and probability borders of Δa_p (green) are plotted. The brown limits for f correspond to the conditions: all $\Delta a_p < 0.1b_0$, mean $\Delta a_p = 0.1b_0$, all $\Delta a_p > 0.1b_0$.

3 Discussion

It is evident that the physical crack extension has a significant statistical scatter and that is necessary to take it as an output of the measurement in the meaning mentioned by S. Turner [6]:

“... a general statement about many physical tests on materials is that they involve the application of an excitation (or input), which is a function of time, and the observation of the response (or output) which, for plastics, is also a function of time. The time-form of the excitation function has enormous influence on the nature of the response, and therein lies the source of the apparent complexity and confusions associated with many of the test methods. There are two quite distinct approaches available to the experimenter; he can select a particular type of excitation function and merely display the response function as a ‘physical property’ or he can study the input/output relationship itself in order to gain some understanding of the fundamental nature of the material. In either case he will generally have to contend with some non-linearity; where the amplitude of the response function is not linearly proportional to that of the excitation function. The non-linearity may be geometrical non-linearity, which is simply a consequence of geometrical features of the experiment, or system non-linearity, which stems from a fundamental characteristic of the material. The former is so common that virtually all the linear laws and formulae of elementary physics and engineering are only approximations; system non-linearity is less universally manifest but is a predominant feature of the mechanical behaviour of the mechanical behaviour of plastics.”

I.e. it is possible to find some statistical limits for Δa_p (e.g. the green lines in Figure 2b; they are near to the prediction limits 95 % of the power fit through the experimental points). Then it is possible to define limits for f where following conditions are fulfilled:

$$\text{all } \Delta a_p < 0.1b_0 : f_1 = 4.5; \text{ mean } \Delta a_p = 0.1b_0 : f_2 = 5.4; \text{ all } \Delta a_p > 0.1b_0 : f_3 = 6.3$$

The computed J -integral values are also output values and then the resulting dependence $J_R/\Delta a_p$, which display the fracture behaviour of measured material, is a relation between output and output value. And it seems that the filtering with respect to $\Delta a_p (< 0.1b_0)$ defined in the standards is somewhat confusing because the filter is applied on the output value and the relation between input (flexure) and output (fracture process, absorbed energy) is distorted.

The problem is: What meaning have the physical crack extensions in the “triangle ABC” in Figure 2? They are received for relatively correct displacements but they are put away by “standard filtering”.

The situation can be judged in three variants:

1. To take into account all values of Δa_p (for all displacements f) that are below $0.1b_0$. [Figure 2: “triangle” 0 – B – A]
2. To apply only such small displacements ($f < f_1$) to receive physical crack extensions Δa_p below $0.1b_0$ with probability 95 %. [Figure 2: “triangle” 0 – D – A]
3. To take into account all values of Δa_p for all displacements f for that at least one of physical crack extensions Δa_p is below $0.1b_0$. That means all results for $f < f_3$ are then valid. [Figure 2: “triangle” 0 – B – C]

Experimental points that fulfil the above mentioned conditions are fitted to a power law and the plots are in Figure 3.

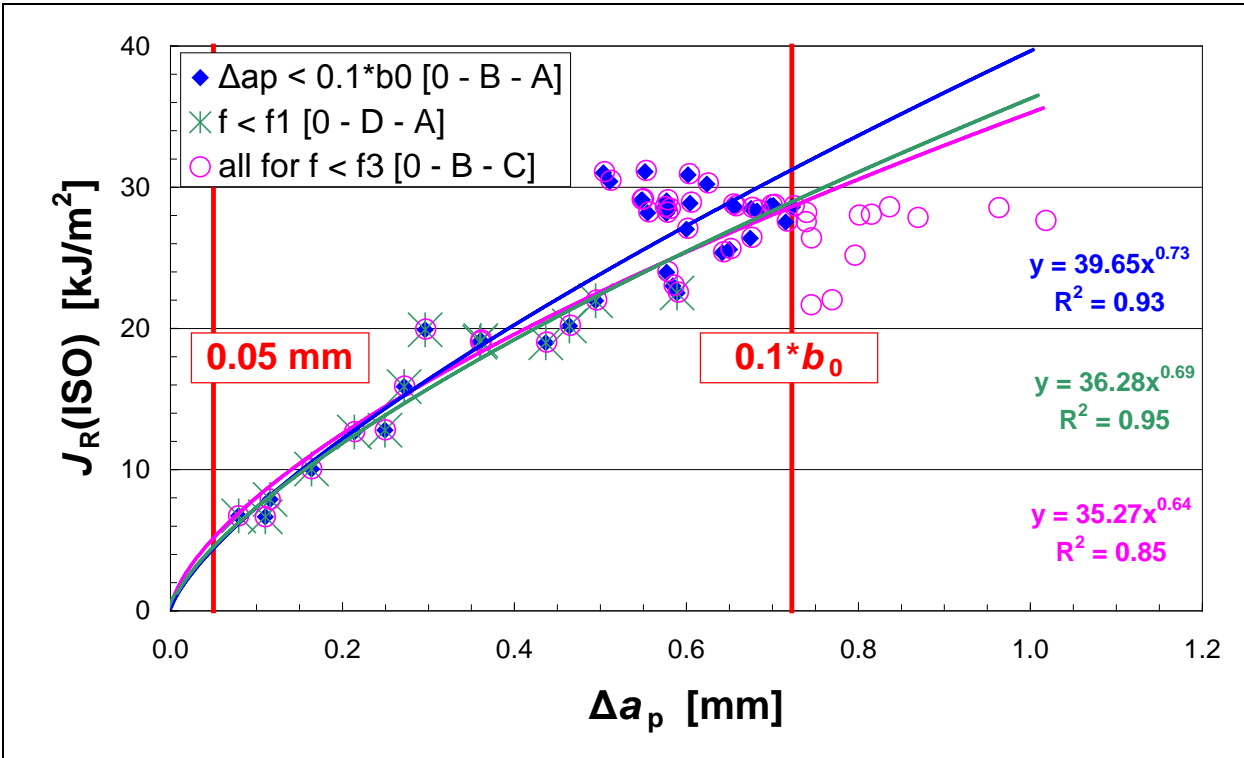


Figure 3: Three subsets of experimental points fitted to a power law. Each subset fulfils one of three conditions mentioned above and corresponds to the area depicted in Figure 2b.

4 Conclusion

It is evident that filtering of output values — physical crack extensions $\Delta a_p < 0.1b_0$ — “improves” somewhat the fracture behaviour of the material. In this sense we can speak about some positive discrimination of measured data.

Acknowledgement

This work was supported by grant P108/12/1560 of the Czech Science Foundation.

References

- [1] Anderson, T. L.: Fracture Mechanics. 3rd ed., CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York Singapore (2005)
- [2] Grellmann, W., Seidler, S. (Eds.): Polymer Testing, Carl Hanser Verlag, München Wien (2005)
- [3] ASTM D 6068 — 96 (Reapproved 2002) Standard Test Method for Determining J-R Curves of Plastic Materials
- [4] ISO/CD 28660 (2009-11-12) Plastics – Test Method for Determining J and R Curves
- [5] ISO 1873-2 (2007) Plastics - Polypropylene (PP) moulding and extrusion materials - Part 2: Preparation of test specimens and determination of properties
- [6] Turner. S.: Mechanical testing of plastics, Iliffe Books for the Plastics Institute, Michigan University (1973)

Influence of PP-RC pipe annealing on the lifetime and on the level of internal stress

J. Kucera¹, J. Sadilek¹, P. Hutar²;

¹ POLYMER INSTITUTE BRNO, Brno (Czech Republic), ² Institute of Physics of Materials of the Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno (Czech Republic)

1 Introduction

The quality of pressure pipes is usually determined by long-life isothermal pressure tests. It was shown that the internal stress in the pipe wall is comparable with the hoop stress induced by internal excess pressure [1] and that the internal stress influences the lifetime of a pipe substantially [2]. It is known that annealing of some plastic parts usually decreases the internal stress in such part and therefore the effect of annealing on pipe properties was investigated.

2 Experimental

Two modifications of high-molecular polypropylene-random copolymer (PP-RC): natural (PP-RC_N) and beta nucleated (PP-RC_B) (beta nucleator: NJSTAR[®]NU-100, New Japan Chemical Co., Ltd., 0.03 %) were examined. The properties of these two materials are listed in Table 1. Two pipes from these materials were extruded in Polymer Institute Brno (PIB) using one screw extruder, vacuum calibration head and water cooling bath. The outer diameter was 32 mm, the wall thickness was approximately 3.0 mm. A part of each pipe was stored at 23°C and a sufficient part of each pipe was annealed at temperature of 110°C for 24 hrs in air drying chamber.

Hydrostatic pressure tests of the pipes at one check point were performed under following conditions:

- a) test temperature 70°C
- b) hydrostatic hoop stress 6.4 MPa
- c) 3 tested pipe pieces
- d) water inside and outside
- e) Testing device MORSA with the automatic control system delivered by Xinteco (meets all parameters of testing required by the standard EN 921:1994, "Plastics piping systems - Thermoplastics pipes - Determination of resistance to internal pressure at constant temperature").

The complex modulus of the pipes was measured by testing devise DMA DX04T (R.M.I., Czech Republic). The rings of a height 8 mm were turned on a lathe from the pipes and annealed at temperatures: 80°C, 95°C and 110°C for 24 hrs at air drying chamber. The rings were tested in the compression mode in radial direction: oscillating sine force (1 ± 0.5) N, frequency 1 Hz, start temperature -40°C, temperature ramp 1°C/min (reading each 0.5°C), end temperature 120°C, 3 tested rings of each sample – the measured curves were aver-

aged. For computing the complex modulus of elasticity some special shape factor [3] was used.

The rings turned and annealed in the same manner were used for qualitatively estimation of internal stress. The outer diameter of the ring was measured by a microscope NIKON MM-60 equipped by the measuring table. Then a part corresponding internal angle 120° was cut off and the diameter of C-shape rest part of the ring was measured after 1 week, 2 weeks and finally after 9 weeks. The shrink of original diameter was evaluated.

The supramolecular structure of the outer and inner pipe surface was characterised by melting temperature and enthalpy of fusion measured by DSC calorimeter TA Instruments V3.3B. The specimens were cut by a microtome from the outer and from the inner surface of the pipe. The thickness was some tenth of mm and the final weight was approximately 7 mg. The melting peak was measured at following conditions: start temperature 50°C, ramp 10°C/min, end temperature 190°C, N₂ atmosphere, simple Al pans with cover.

Table 1: Characteristic properties of measured polypropylene – random copolymer

			PP-RC_N	PP-RC_B
melt-flow rate	MFR (230°C, 2.16 kg)	g/10 min	0.3	0.3
ethylene concentration	IR estimation	% mass	3.3	
average molar mass	Mn	g/mol	138 100	
	Mw	g/mol	752 050	
crystallisation temperature	T _c (DSC, -10°C/min)	°C	101.6	110.1
enthalpy of crystallisation	ΔH _c (DSC, -10°C/min)	J/g	- 68.4	-66.0
(following) melting temperature	T _m (DSC, 10°C/min)	°C		132.3
			141.7	143.5
(following) enthalpy of melting	ΔH _m (DSC, 10°C/min)	J/g	74.8	72.2
mechanical properties (injection moulded specimens):				
tensile modulus	1A, 1 mm/min, extensometer 50 mm/10%	MPa	846 ± 35	729 ± 14
flexural modulus	80×10×4 mm span 64 mm, 2 mm/min,	MPa	797 ± 26	722 ± 13
yield stress	1A, 50 mm/min	MPa	25.1±0.2	23.3±0.2
notched Charpy impact strength	23°C, 1eA	kJ/m ²	31.5±1.9	82.4±3.6
	10°C, 1eA	kJ/m ²	13.0±0.6	40.1±3.3
	0°C, 1eA	kJ/m ²	5.5±0.4	9.3±0.8

3 Results

The lifetime of the simple stored and annealed pipes was estimated. The results are presented in Figure 1. The character of failures and cracks in the wall (in radial direction) are presented in Figure 2 and 3. It is evident the lifetime for annealed pipes is about 2.5 times longer than for the unannealed one. The lifetime of beta modified material is lower because of lower yield stress but the character of failure is typically plastic or the craze-shape cracks involve much more material and the amount of dissipated energy is substantially higher. Probably the crack of this material is a mixture of craze and shear processes.

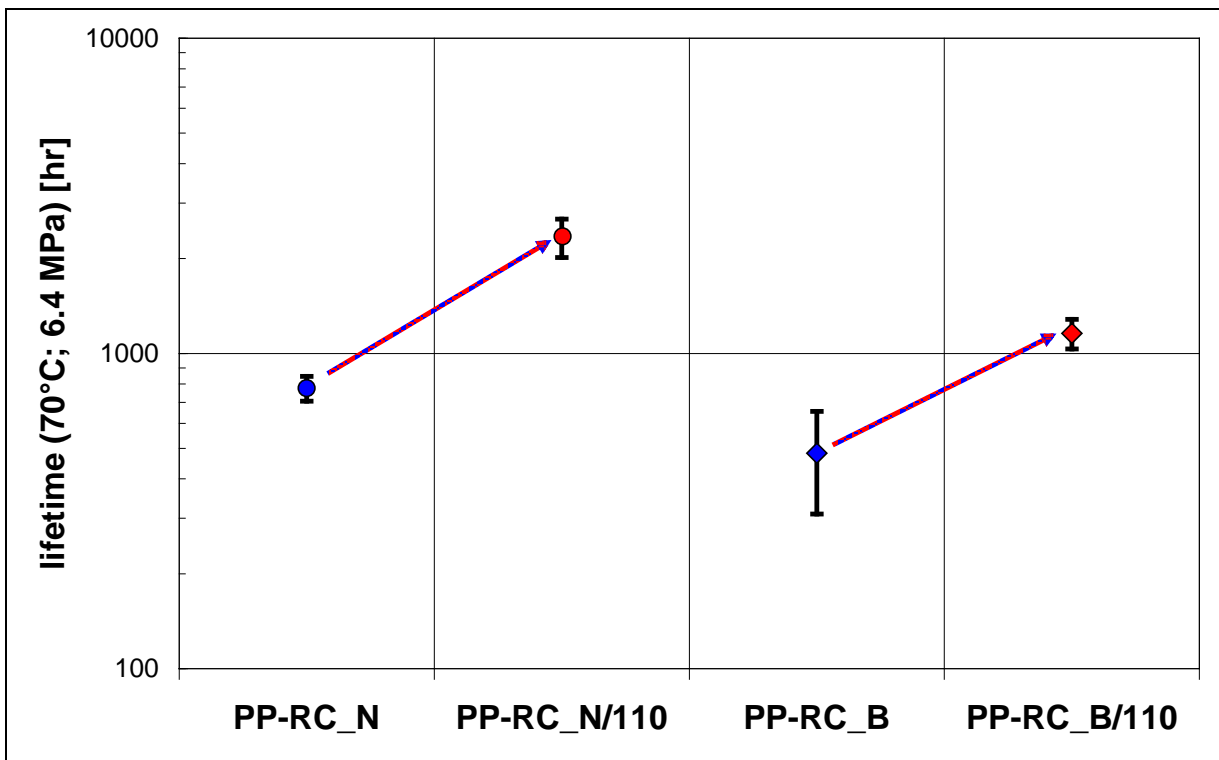


Figure 1: The lifetime of the simple and annealed (110°C/24 hrs) pipes from natural (N) and beta modified (B) polypropylene random copolymer (PP-RC).


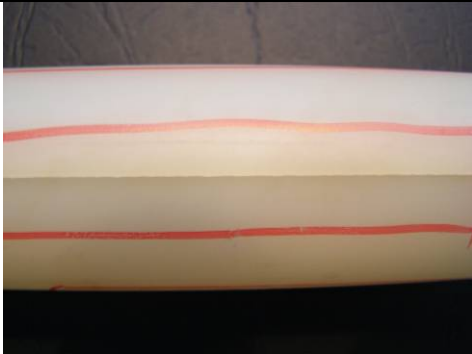
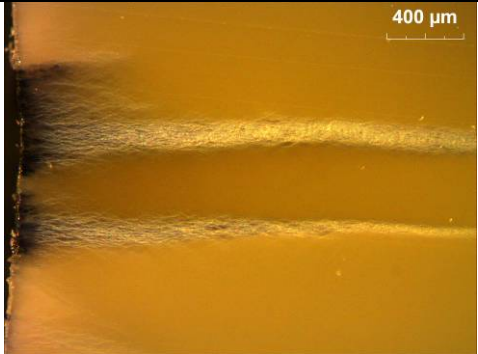



	Typical failure	Character of the crack growth
PP-RC_B/23	 	
PP-RC_B/110	 	

Figure 2: Failures of beta modified original and annealed pipes from PP-RC_B are either typically plastic failure or craze-shape. Character of cracks grown through the pipe wall for the craze-shape failure is shown.

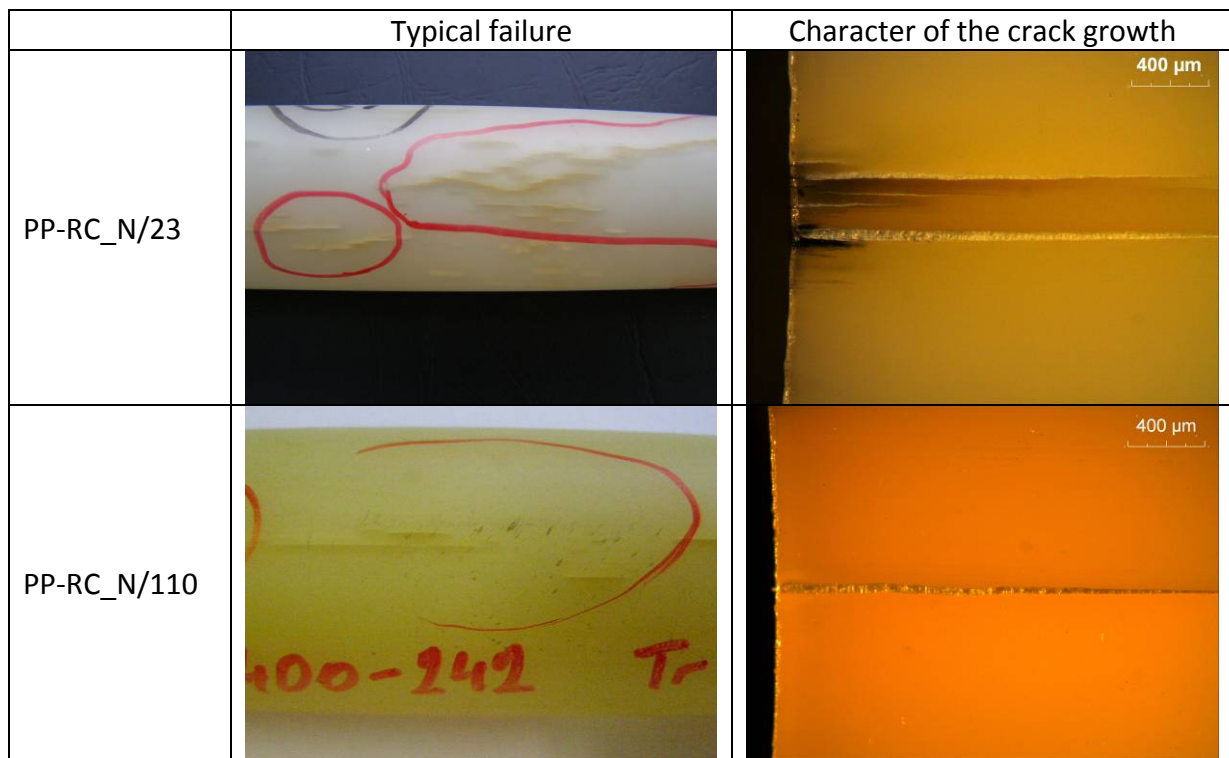


Figure 3: Typical failure of original and annealed pipes from PP-RC_N. Character of craze-shape cracks grown through the pipe wall is shown.

The effect of annealing on the properties and the structure of pipes were studied by some methods. The level of internal stresses was qualitatively checked by a simple method based on measuring the change of the ring shape [1]. The shrink of ring diameter increased somewhat in time with respect to the relaxation processes in PP-RC and it is strongly dependent on the annealing temperature (see Figure 4). With respect to the fact that the modulus of elasticity is not influenced by the annealing process in any substantial manner (see the following DMA and DSC results) it can be concluded that the internal stress dropped through the annealing considerably.

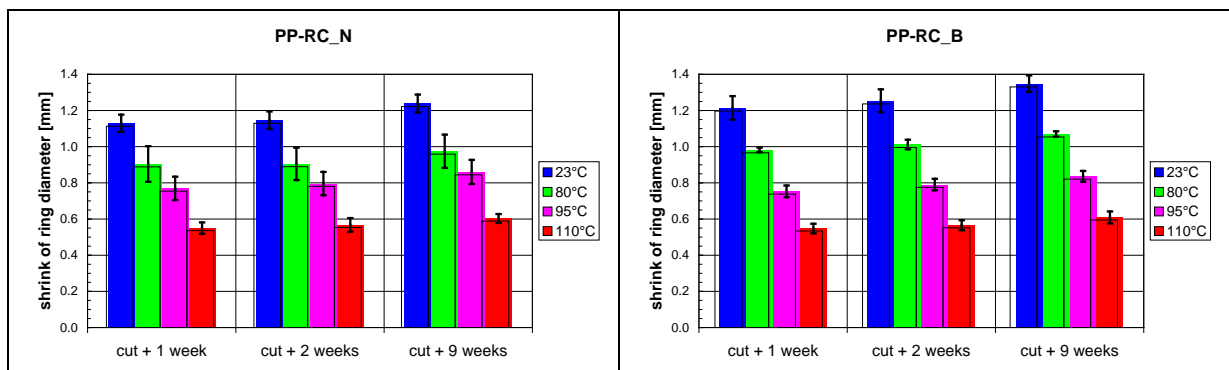


Figure 4: Effect of annealing temperature and elapsed time on the shrink of cut ring diameter.

The results of DSC measurements show that the annealing creates changes in the shape of DSC spectra (Figure 5). Some crystallites of low melting temperature disappear and some new structure of melting point slightly above 120°C emerges. It is possible that the beta PP structure can be created.

The reference values (melting temperature, enthalpy of fusion – Table 2) show that no significant changes were detected although some shifts can be recognised to the slightly higher values.

Table 1: Melting characteristics of inner and outer layers cut from pipes of PP-RC.

layer	PP-RC_N /23	PP-RC_N /80	PP-RC_N /95	PP-RC_N /110	PP-RC_B /23	PP-RC_B /80	PP-RC_B /95	PP-RC_B /110
	T_{m1} [°C]				T_{m1} [°C]			
outer					126.2	125.5	125.7	126.2
inner					129.4	129.6	130.2	130.3
	T_{m2} [°C]				T_{m2} [°C]			
outer	141.2	140.5	141.2	141.2	142.3	141.8	141.4	141.8
inner	141.2	142.9	143.0	143.6	141.7	142.0	143.1	143.7
	ΔH_m [J/g]				ΔH_m [J/g]			
outer	69.6	73.8	75.6	79.1	70.1	69.7	77.7	76.8
inner	72.8	69.1	70.1	78.3	75.2	75.9	80.9	79.7

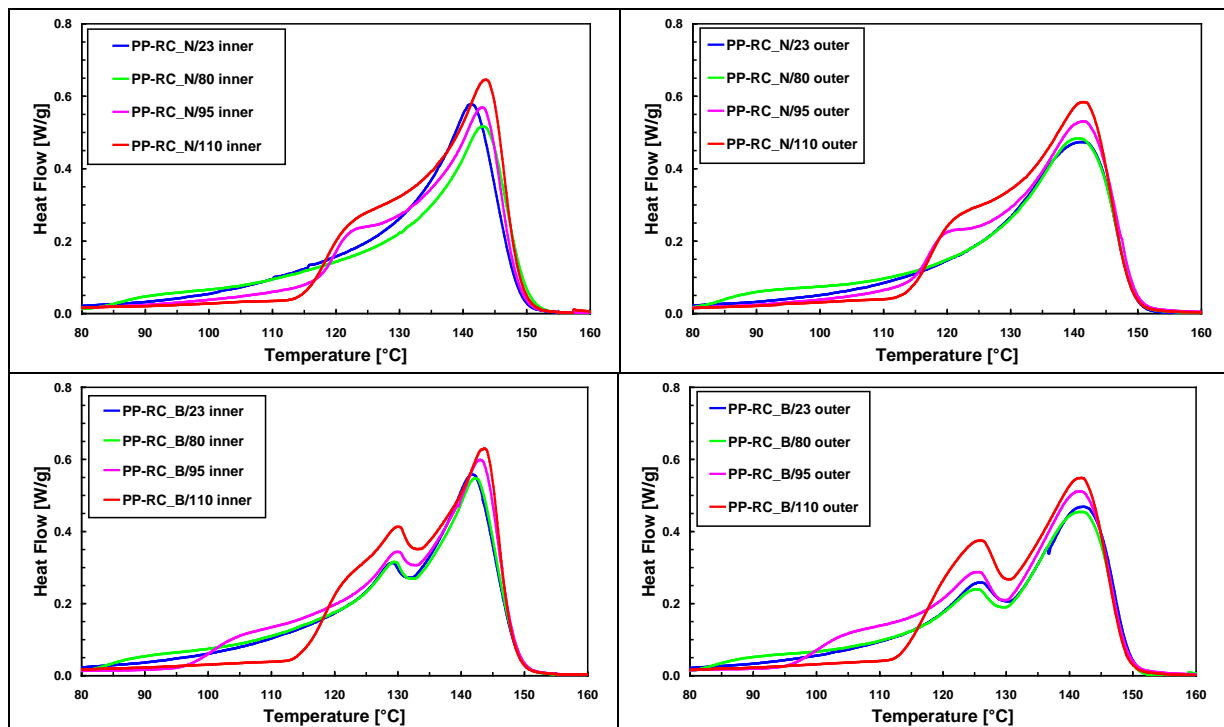


Figure 5: Changes of DSC spectra due to annealing. The difference between inner and outer surface layer superstructure is shown.

The results of DMA measurements show that there are only very small differences in modulus values that correspond well with the small changes in DSC characteristic values. As very interesting result can be judged the temperature dependences of loss factor (Figure 6). The new local minima on the temperature dependencies were found and it seems that they correspond quite well with the annealing temperature for each curve. It can be connected with some reorganisation of the structure combining relaxation of internal stress and re-crystallisation of PP.

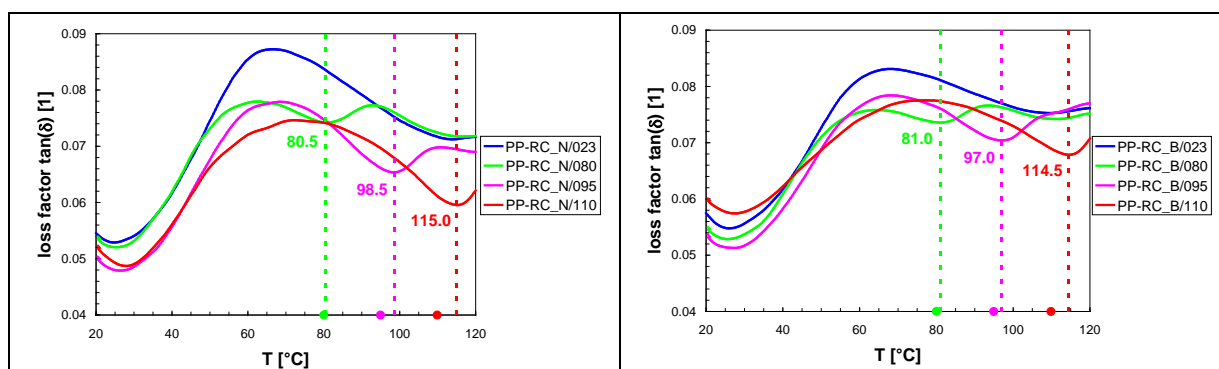


Figure 6: Effect of annealing temperature on the loss factor of complex modulus in α relaxation interval of temperature. The local minima correspond to the annealing temperatures.

3 Conclusions

It was found that annealing of the PP-RC pipe – natural and also beta modified polypropylene – changes the superstructure of the polypropylene and reduces the level of internal stresses in the pipe wall. The consequence of this process is a decrease of initiation and crack growth rate in the pipe wall and increase of lifetime of annealed pipe at chosen test condition.

Acknowledgement

This work was supported by grant P108/12/1560 of the Czech Science Foundation.

References

- [1] Kucera, J., Krivanek, J.: Morphology and internal stress distribution in the PP pipe wall. 11. Problemseminar Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen, 20.-22. Juni 2007, Merseburg
- [2] Hutař, P., Ševčík, M., Náhlík, L., Frank, A., Kučera, J., Pinter, G.: Numerical lifetime prediction of polymer pipes taking into account residual stress. Key Engineering Materials Vols. 577-578 (2014) 169-172
- [3] Timošenko, S.: Pružnost a pevnost II, Technicko-vědecké vydavatelství, Praha 1951, p. 83

Determination of fracture characteristic of tough types of polypropylene

J. Sadilek¹, Z. Buran¹, J. Kucera¹;

¹ POLYMER INSTITUTE BRNO, spol. s r.o., Brno (Czech Republic)

1 Introduction

Standard notched impact resistance (ISO 179-1 [1]) is useful for quick determination of impact resistance. Value of notch impact strength a_n is calculated using fracture energy divided by area of sample (kJ/m^2). This method is non-instrumented. So problem is to correctly determine stable and unstable crack propagation.

Method of $J_{\text{id}}^{\text{ST}}$ - integral [2] determine fracture toughness according to instrumented tests. Instrumentation helps with resolution of stable and unstable crack growth. It gives information about Force \times Deformation dependence. Method evaluates morphology of crack surface after test. It introduces correction form factors and corrections to compliance of whole measuring system. Method of $J_{\text{id}}^{\text{ST}}$ - integral is used for evaluation of unstable crack growth.

2 Experimental part

Five polypropylene copolymer samples were studied. Materials have label ICP1, ICP2, ICP3, ICP4 a ICP5. These materials are impact copolymers with high content of ethylene-propylene rubber. Materials were prepared via two step polymerization. In the first step homopolymer matrix was prepared. It is important to say that all these samples have polypropylene matrix prepared at same conditions so PP base is same for all five materials. In the second step ethylene was added and the copolymerization process started. Statistic distribution of ethylene monomers among propylene monomers, long polyethylene chains, regular changing of ethylene and propylene on the backbone chains and occurrence of crystalline and amorphous ethylene-propylene rubber (aEPR and cEPR) are result of copolymerization process. Common melting temperature T_m of PP is 167°C , common melting temperature of PE is 120°C . Preliminary results of these materials were summarized in to the Table 1a and 1b.

Table 1a: Characteristics of impact polypropylene materials.

Sample No.	ICP1	ICP2	ICP3	ICP4	ICP5
Melt flow rate (230°C , 2.16kg, g/10min)	15.4	14.5	15.5	13.3	14.8
Flexural modulus (MPa)	687 ± 6	723 ± 7	843 ± 12	740 ± 10	863 ± 9

Table 1b: Characteristics of impact polypropylene materials.

Sample No.	ICP1	ICP2	ICP3	ICP4	ICP5
Content of ethylene incorporated to co-polymer (weight %)	10	14	18	24	25
Content of comonomer in EPR rubber (weight %)	34	42	50	58	67
Fraction of random copolymer (weight %)	36	37	36	38	35
Xylen extraction (weight %)	30.0	32.4	31.2	31.2	25.3
Total enthalpy of fusion (J/g)	77.0	76.3	80.4	75.1	82.9
Enthalpy of fusion ($T_m = 167^\circ\text{C}$) (J/g)	77.0	70.8	72.8	64.9	69.3
Enthalpy of fusion of PE ($T_m = 120^\circ\text{C}$) (J/g)	0.0	5.5	7.6	10.2	13.6

Charpy impact pendulum CEAST 6545 was used for fracture toughness evaluation (J_{id}^{ST} - integral). Measurements were done with velocity 1.0 m/s [2,3]. Test specimens with diameters (50×10×4) mm with depth notch $a_0 = 5$ mm (3.5 mm of notch depth was cut by saw, 1.5 mm of notch depth was cut by razor blade) were used. Fracture toughness was evaluated according to test temperature. Those temperatures were used: -80°C , -60°C , -40°C , -20°C , 0°C , 23°C , 40°C , 60°C a 80°C . Force × Deformation dependencies were obtained. Fracture surface of each test specimen was evaluated after test by optical microscope. Average notch depth and average crack length were determined. Values measured using Charpy impact pendulum and optical microscope were substituted into the Equation 1. Temperature dependence of J_{id}^{ST} was put into the Figure 1.

$$J_{id}^{ST} = \eta_{el} \cdot \frac{U_{el}}{B \cdot (W - a_0)} + \eta_{pl} \cdot \frac{U_{pl}}{B \cdot (W - a_0)} \cdot \left(\frac{W - a_{eff}}{W - a_0} \right), \quad (1)$$

η_{el} is elastic correction factor (1), U_{el} is elastic part of fracture energy corrected with compliance of measuring system (J), B is thickness of test specimen ($B = 4$ mm), W is width of test specimen ($W = 10$ mm), η_{pl} is plastic correction factor ($\eta_{pl} \approx 2$ (1)), U_{pl} is corrected plastic energy ($U_{pl} = U - U_{el}$, J) and a_{eff} is sum of notch depth a_0 and average crack length Δa_p (mm).[2]

Dynamic mechanical analysis was done on samples prepared via hot pressing according to standard ISO 293 [4]. Measurements were done from temperature -100°C to $+100^\circ\text{C}$, with rate of heating $2^\circ\text{C}/\text{min}$ with single cantilever mode. Main attention was focused on loss factor $\tan(\delta)$ temperature dependence.

Five test specimens (each prepared from each material) were cooled down to temperature of liquid nitrogen. After 30 minutes of cooling test specimens were broken using Charpy pendulum. Fracture surface was cut with broken piece of glass under liquid nitrogen. Then amorphous EPR rubber was etched by xylene. Etched surface was observed with scanning electron microscope Philips XL 30. Distribution of ethylene-propylene rubber domains were observed and evaluated using three photographs. Evaluated data will be put in graph as dependence of number of EPR particles on equivalent particle diameter.

3 Results and discussion

Surface analysis gives overview about EPR domain size distribution, Figure 1, and about content of amorphous ethylene-propylene rubber, Table 2. Materials ICP1 and ICP2 have nearly the same size distribution from 0.08 μm to 0.50 μm $d_{\text{equivalent}}$, but material ICP2 shows higher content of domains with diameter greater than 0.80 μm . Material ICP3 contains much more domains with equivalent diameter between 0.80 μm and 1.60 μm than the other materials. ICP4 has a lot of small domains (diameters 0.08 μm and 0.10 μm). This material contains many domains with diameter higher than 1.60 μm too. It has the biggest EPR domains of all materials with equivalent diameter 5.00 μm . Material ICP5 has low content of EPR domains with equivalent diameter from 0.08 μm to 1.26 μm . On the other hand this material has the biggest amount of domains with diameter from 1.60 μm to 4.00 μm .

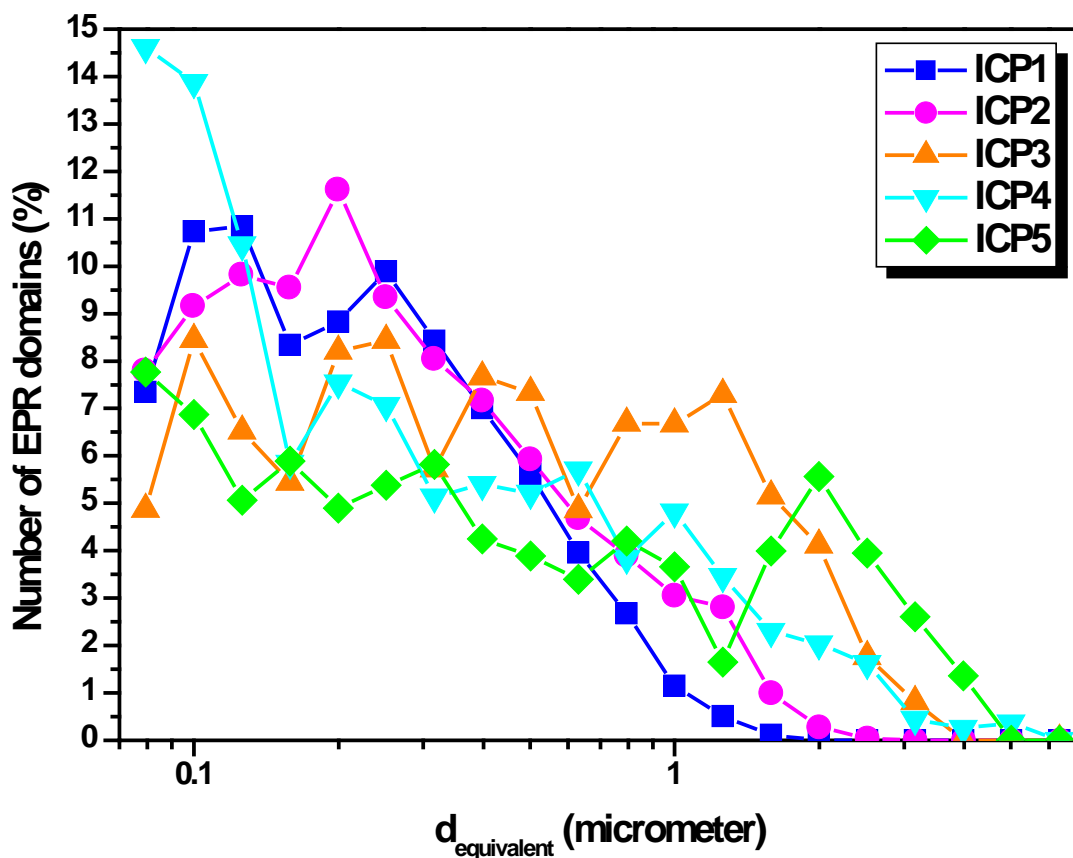


Figure 1: Size distribution of EPR rubber particles.

Table 2: Content of amorphous ethylene-propylene rubber.

	ICP1	ICP2	ICP3	ICP4	ICP5
Xylen extraction – content of amorphous EPR – analysis of surface (percentage of surface)	17 ± 1	16 ± 1	25 ± 1	30 ± 1	26 ± 1

DMA analysis, Figure 2, can be attached with previous results. Materials ICP1 and ICP2 have same and the lowest content of amorphous EPR rubber, Table 2. Material ICP1 has position of $\tan(\delta)$ peak at -40°C . Position of maximum of loss factor of material ICP2 is -47°C . Position of loss factor is influenced with content of amorphous EPR and with ratio ethylene \times propylene in the rubber. The more ethylene will be in the rubber the lower position of loss factor will be, Table 1b – Content of ethylene incorporated to copolymer. Position of $\tan(\delta)$ changes very slightly with increasing content of aEPR. Materials ICP3 (-53°C), ICP4 (-52°C) and ICP5 (-54°C) differ in aEPR content but have same position of maximums of peaks.

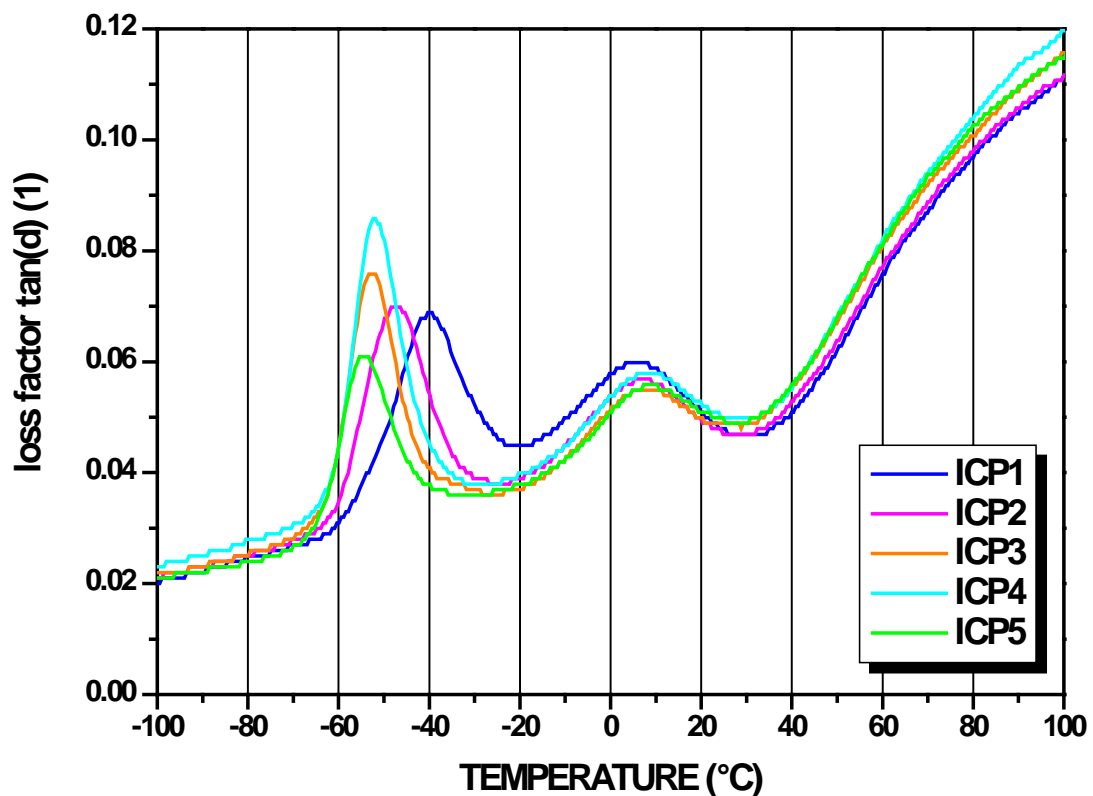


Figure 2: Loss factor $\tan(\delta)$.

Temperatures -80°C and -60°C are located deeply below glass transition temperature of polypropylene matrix and glass transition temperature of ethylene-propylene rubber, Figure 2.

Materials are not affected by EPR rubber content or molecular weight distribution of PP matrix. Samples had comparable fracture toughness (approximately 2 kJ/m²), Figure 3.

Effect of EPR rubber can be seen at test temperature -40°C. The highest fracture toughness has material ICP4. This result can be connected with content of amorphous EPR rubber, Table 2, and with high amount of EPR particles smaller than 0.10 µm, Figure 1. The others ICP samples have lower but comparable fracture toughness.

Test temperature -20°C lies above T_g of EPR rubber. It can be seen from Figure 3 that fracture toughness depends on several factors. Sample ICP4 has the highest fracture toughness. This material has the highest content of amorphous EPR, Table 2, and the highest amount of EPR domains smaller than 0.10 µm. Fracture toughness of the rest of samples decreases in this manner: ICP2, ICP3, ICP1 and the lowest value was measured for material ICP5. This effect can be attached only with Figure 1 and with equivalent diameter at 0.63 µm. But this evaluation should be discussed better and in other manner.

Temperatures 0°C and 23°C influences mobility of chains trapped in amorphous phase. Mobility of polypropylene chains has strong influence to fracture toughness. Measured values of fracture toughness are inversely proportional to flexural modulus, Table 1a. If higher flexural modulus will be than lower fracture toughness will be measured.

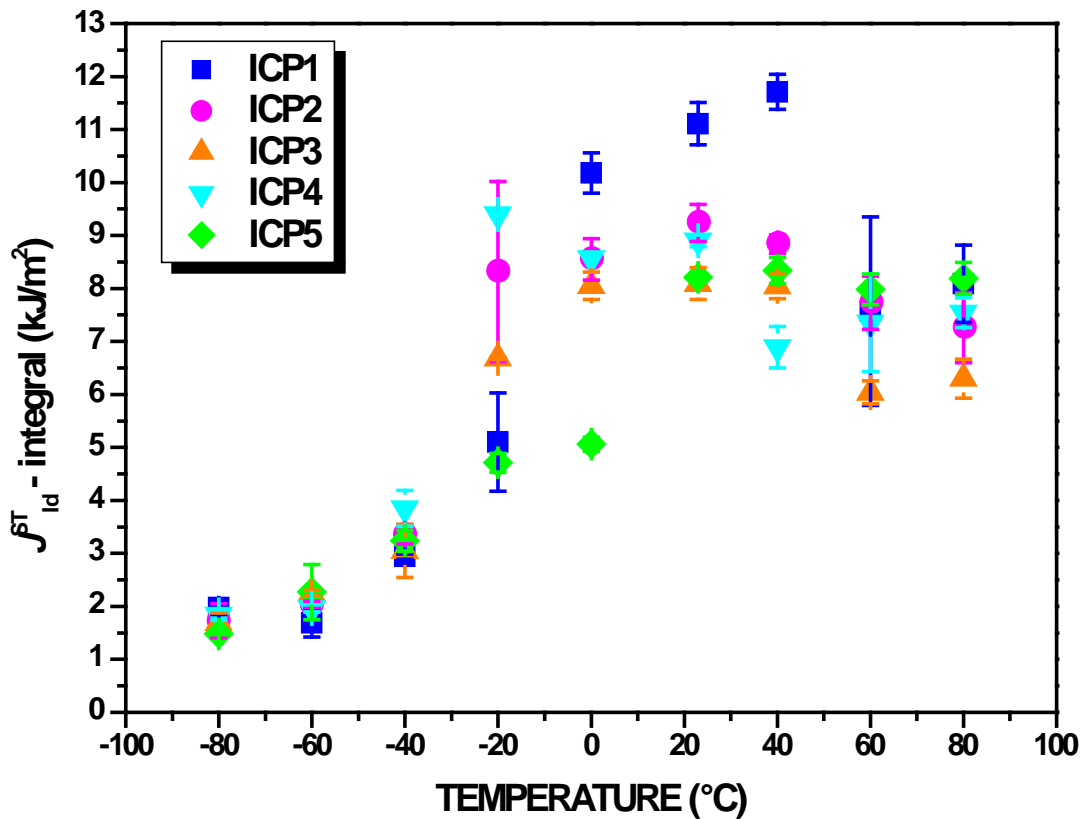


Figure 3: Dependence of J_{Id}^{ST} integral on test temperature.

At temperature 40°C increases mobility of chains trapped in crystalline domains. Fracture toughness is result of combination of rubber content, Table 2, mobility of chains in amorphous phase and mobility of chains trapped in crystal phase, Table 1b.

Test temperatures 60°C and 80°C influence materials with surprising effect. Materials lost their toughness and have near the same values of J_{Id}^{ST} integral. Is hard to attache these results with any other parameters.

4 Conclusion

Fracture toughness (J_{Id}^{ST} integral) is influenced with several structural parameters. At test temperatures -80°C and -60°C there is low effect of ethylene-propylene rubber or molecular weight distribution to fracture toughness. Effect of EPR rubber can be seen at temperature -40°C. Relation between content of aEPR rubber and size distribution of rubber domain can be seen at test temperature -20°C. Tests at 0°C and 23°C are strongly influenced with mobility of polypropylene chains in amorphous phase. At temperature 40°C tests are strongly influenced with mobility of chains in crystal phase. Higher test temperatures (60°C and 80°C) caused that materials lost their toughness and all measured samples have the same value of J_{Id}^{ST} integral.

Literature

- [1] ISO 179-1 (2010): Plastics - Determination of Charpy impact properties - Part 1: Non-instrumented impact test
- [2] Seidler S, Grellmann W. Polymer Testing. Munich: Hanser Publishers; 2013
- [3] ISO 179-2 (2011): Plastics - Determination of Charpy impact properties - Part 2: Instrumented impact test
- [4] ISO 293 (2004): Plastics - Compression moulding of test specimens of thermoplastic materials

Acknowledgement

Authors are very thankful to Technology Agency of Czech Republic for financial support; project TAČR TA03011394

In-Mold printing of polyolefins during injection molding

A. Kalinowska¹, M. Gehde¹, R. Fuhrich²;

¹ Institut für Fördertechnik und Kunststoffe, Professur Kunststoffe, Technische Universität Chemnitz, Chemnitz (Deutschland),

² Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften, Professur für Kunststofftechnik/Verfahrenstechnik, Hochschule Merseburg, Merseburg (Deutschland)

1 Introduction

Nowadays the end-users are setting higher standards for the plastic parts and their surface properties. Thereby the requirements to achieve more effective printing, painting or coating of plastic parts are increasing. The printing of finished parts is a very popular way to increase the visual esthetics of the part for a relatively low cost. But often, except In-Mold Decoration or In-Mold Labeling [1, 2], printing of polymer parts takes place as an additional process. Because of the hydrophobic character of plastic parts, a pretreatment for activation of polymer surfaces is needed. This is currently achieved through flame, plasma or corona treatment. The functionalities introduced by oxidation improved bondability results from increased wettability, due to increased surface energy and interfacial diffusivity, caused by chain scission. This surface treatment must occur immediately before plastic part will be printed. These types of surface functionalization represent an additional step and cause higher costs for time, energy and equipment (handling, logistic).

The current study has been triggered by the need of reduction of number of process steps and surface functionalization during injection molding. It is therefore aimed to investigate possibilities and limits of a processing window. In view of the decoration mechanism that takes place during the injection molding, the variable process parameters were chosen. Furthermore, the scientific background of an innovative approach of process integrated surface decoration during injection molding is investigated and its potential is explored.

The pad printing on stainless steel plaques that is inserted into the mold and the print transfer process during In-Mold Printing is very complex, especially with regard to the different thermal and mechanical conditions at the various processing steps and surfaces. This technique makes it possible to transfer the ink from a cliché with a pattern directly to the mold cavity. The elastic silicon rubber pad permits a flexible print transfer.

To achieve an optimal print pattern many details of the printing and injection molding process must be considered. Shape and hardness of the silicone rubber pad, but also the depth of the cliché, as well as the force and speed applied to the pad during pick-up quality of printing are important parameters influencing the process. Furthermore, the surface energy of the mold and the silicone rubber pad and the surface tension of the ink have an influence on the quality of the printed pattern.

In most manufacturing processes for decoration of plastics a selective activation of plastic surfaces is needed [3, 4]. Here we present an investigation of an innovative method of process integrated surface decoration during the injection molding process which can save the costs for processing steps. In this new technology, called In-mold Printing, the surface of

parts can be decorated with inks applied directly in the mold. The ink printing itself is integrated in the injection molding process. The manufacturing methods used to decorate of plastic parts are manifold. The possibilities to realize of decoration process are often very complicated and feasible only in several processing steps. In many techniques post treatment of the finished molded parts is needed and therefore an additional process is required. With In-Mold Printing by means of pad printing decorated plastic parts can be produced. Using injection molding the finished decorated plastic component will be manufactured. This procedure allows the surface decoration even before the plastic part is completed.

2 Experimental

For the In-Mold Printing experiments, polypropylene (PP Moplen 501 H, LyondellBasell Industries AF S.C.A) was used as thermoplastic material and PP plaques (150 x 75 x 2 mm³) were produced by injection molding with KraussMaffei injection molding machine (model: 90-340 B, KraussMaffei Technologies GmbH). The injection molding machine was operated at various melt and mold temperatures. In this study the influence of injection molding parameters on ink transfer to the plastic part was examined and occurring phenomena were characterized. The commercially available ink NoriProp N 948 (Pröll KG) with 25 wt.-% thinner and modifier was used. NoriProp N 948 is an one-component ink suitable for untreated and pre-treated polypropylene. The experiments were also carried out with a pad printing machine (model: TC 60-80T-KH, Tamponcolor TC-Pad Printing Machine). The cliché employed was an etched photo-polymer with a gravure depth of 25 µm.

3 Results and Discussion

The steps of the In-Mold Printing process are described as follows: in the first step the closed ink cup slides on the cliché's surface and fills the gravure with ink. After that, when the ink has completely filled the gravure in the cliché, the solvents evaporate from the surface of the ink. The ability of the ink to adhere to the silicone transfer pad increases. The pad is pressed onto the cliché's surface, thus transferring the paint to the silicone pad and is then lifted away.

The physical changes that take place in the ink during flooding allow it to leave the etched image area in favor of the transfer pad. Once the pad is lifted away from the cliché, the ink on the surface of the pad undergoes physical changes as solvents start to evaporate from the outside of the ink layer, making it tackier. In the next step, the pad is lowered onto the stainless steel plaque, which simulates a mold, and the ink is transferred from the pad to the simulated mold surface in the shape of the image depicted in Fig. 2. Now, the stainless steel is inserted into the mold and injection molding cycle can be started. During injection molding, the hot plastic melt front hits the image area, which binds the ink to the plastic surface (Fig. 1). The molten plastic solidifies in only milliseconds in the border layer into the shape of the part. After ejecting the decorated plastic part can be observed.

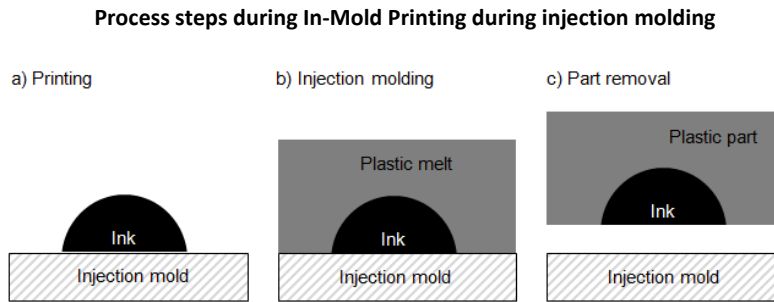


Figure 1: Transfer of the printed motive from the mold to the plastic part during injection molding [5]

The temperature of the melt has enormous influence on the paint transfer, shown in figure 2. At the temperature of 280°C ink is melting and characteristic pattern, typical for viscous fingering on polypropylene parts is observed. This shows that ink melts and flows like viscous liquid. The rheological investigations of the ink confirmed this.



Figure 2: Influence of the melt temperature on ink transfer during injection molding ($T_{\text{melt}} = 280^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{mold}} = 30^{\circ}\text{C}$, $p = 350 \text{ bar}$)

The specimens produced at standard injection molding parameters ($T_{\text{melt}} = 230^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{mold}} = 30^{\circ}\text{C}$, $p = 350 \text{ bar}$) show that ink transfer from the mold to polypropylene parts took place. The high replication of printed pattern is worth mentioning. Only a thin layer of the contours remained on the stainless steel plaque (Fig. 3). This contours of the printed image dry on the fastest and contain less solvent than inside of the ink layer. The investigations show that this area of the dried paint adheres better to the mold so that these contours are not transferred to the plastic component and remain on the mold.

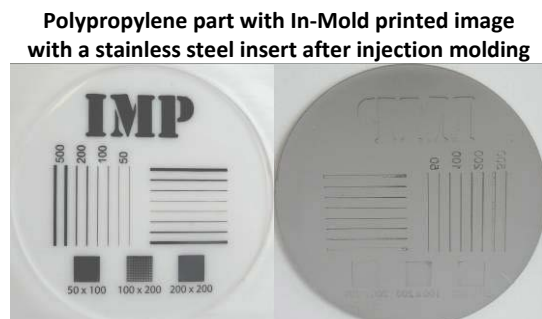


Figure 3: left: In-Mold decorated polypropylene plaque (PP Moplen 501 H, Lyondell Basel), colored with PP-Modalen (white Rutil) M0512 (Grafe); right: ink residues on the stainless steel plaque

The ideal case of a complete transfer of the image from the mold surface onto the plastic part is when no ink residues are found on the mold after injection molding. The successful ink transfer and good adhesion of the ink to the plastic part was demonstrated on Polycarbonate in [5]. The investigations also show that many parameters have a significant influence of the ink transfer. A proper mold temperature during injection molding cycle is necessary for good quality of the printed pattern (Fig. 4). At 30°C mold temperature a plastic part can be almost completely decorated.

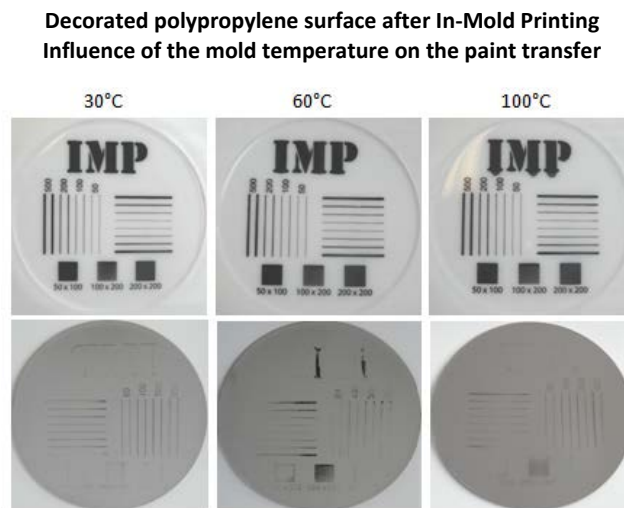


Figure 4: Influence of the mold temperature on the transfer of the paint during injection molding. At the top: In-Mold decorated polypropylene plaque (PP Moplen 501 H, Lyondell Basel), colored with PP-Modalen (white Rutil) M0512 (Grafe), at the bottom: stainless steel with ink residues

A higher mold temperature during injection molding has a negative influence on the printed area. At 100°C the plastic melt has not shifted the lines but blurred the printed image. Application of In-Mold Printing to polyolefins and the adhesion behavior of the In-Mold decorated polypropylene parts were also investigated. Adhesion of the printed image was tested with the peel test according to ISO 2409 (appendix A.2) [6]: properly adhered ink will not be pulled away from the polypropylene upon removal of the tape. The more paint is stripped off, the worse is the bond between the ink and the plastic part. Also the scratch resistance of the printed image was measured according to ISO 15184 [7]. Test images were printed on polypropylene plaques with In-Mold Printing and with conventional pad printing after injection molding process. All test specimens were subjected the same testing procedures. The adhesion of the ink, pad printed on polypropylene plaques after injection molding, was comparable to adhesion of the ink printed by means of In-Mold Printing Process. The scratch hardness of ink layers printed on polypropylene plaques after injection molding corresponds to a pencil hardness of 4B. The specimens produced by means of pad printing during injection molding were characterized with a harder ink layers. The pencil hardness of B was used. The results from the testing procedures relevant to industry demonstrate the excellent suitability of In-Mold printed plastic parts.

4 Conclusions

In-Mold Printing is a new manufacturing technique which enables decoration of plastic parts already during injection molding. First the image is printed onto the mold surface and then transferred to the surface of the produced part during injection molding. The present research focuses identify, investigate and tailor the technological as well as physicochemical processes during ink transfer. An application of In-Mold Printing to nonpolar polyolefins was currently investigated and the results are presented. The printed image was successfully transferred to polypropylene parts during injection molding. It has been shown that the high thermal energy from the melt and the mold cause blurring of ink particles on the polypropylene part.

5 Acknowledgements

We would like to acknowledge the Deutsche Forschungsgemeinschaft for financial support of this project (GE 627/8-1, HU 811/12-1, MA 1744/6-1).

References

- [1] Menges, G., Michaeli, W.: Spritzgießwerkzeuge: Auslegung, Bau, Anwendung, 6. Auflage, Hanser 2007, 650-654
- [2] Johannaber, F., Michaeli, W.: Handbuch Spritzgießen, 2. Auflage, Hanser 2004, 555-573
- [3] Lake, M.: Oberflächentechnik in der Kunststoffverarbeitung, Hanser 2009
- [4] Wolf, R. A.: Plastic surface Modification, Hanser 2010
- [5] Härtig, T., Kalinowska, A., Gehde, M., Magerle, R.: In-Mold Printing, Kunststoffe international, 2013, 03/22-24
- [6] ISO 2409 (nach Anhang A.2), Beschichtungsstoffe – Gitterschnittprüfung, Beuth, Berlin 2010
- [7] ISO 15184: Beschichtungsstoffe – Bestimmung der Härte von Beschichtungen durch Testen mit Bleistiften, Beuth, Berlin 2012

Three-phase model of two-component blends consisting of a polystyrene–polybutadiene star block copolymer and a polystyrene homopolymer

R. Lach¹, B. K. Satapathy², R. Schlegel³, R. Weidisch³ (†), W. Grellmann¹,
K. Knoll⁴;

¹ Martin-Luther University Halle-Wittenberg, Centre of Engineering, Halle (Germany), ² Friedrich-Schiller University Jena, Institute of Materials Science and Technology, Jena (Germany) (now: Centre for Polymer Science and Engineering, Indian Institute of Technology Delhi, New Delhi (India)), ³ Fraunhofer Institute for Mechanics of Materials (IWM), Halle (Germany), ⁴ BASF AG, Polymer Research Thermoplastics, Ludwigshafen (Germany)

Abstract

Based on results of atomic force microscopy and dynamic mechanical analysis applied on binary blends of polystyrene (PS)–polybutadiene (PB) star block copolymers (ST3) having different compositions, a three-phase morphology that comprises PB-rich, PS/PB-mixed and PS-rich phase has been found. The pronounced enhancement of toughness in blends with 20–30 wt.-% PS homopolymer compared to pure ST3 can be understood by improvement of the stress transfer between the microdomains through the additional hPS-induced interfacial PS/PB-mixed volume fraction and the co-continuous morphology.

Keywords: amorphous star block copolymer/polystyrene blends, microstructure, glass transition, interfaces, toughness.

1 Introduction

Development and design of toughened materials while maintaining stiffness and transparency always rests upon the strategy of nanostructuring based on the pathways of interaction parameter variation. The principle of self organisation in case of block copolymers has been exploited to achieve the desired level of nanostructuring by controlling the phase behaviour at large which in turn decides the morphological dimensions and hence accordingly influences the mechanical property. The phase behaviour of blockcopolymer–homopolymer based blends has been investigated critically by Whitmore et al. [1], Jinnai et al. [2] and Kim et al. [3] where the solubility of the homopolymer in the spherical microdomains, the coexistence of ordered and disordered bicontinuous morphologies and the stability of the microdomains were reported to be dependent on the homopolymer fraction, molecular weight and the chain length of the block copolymers. Similarly Kane et al. [4] and Winey et al. [5] have reported the swelling of the homopolymer layers (lamellar structures)/domains with the increase in the volume fraction of homopolymer in block copolymer–homopolymer blends. The increase in polystyrene (PS) domain size/PS-layer thickness in case of styrene–butadiene (SB) or styrene–isoprene (SI) based block copolymer systems with various archi-

tures may potentially lead to enhancements in mechanical properties. Architectural and morphological influences (where changes in the morphology are caused by different molecular architecture) on the tensile mechanical properties have shown that the stress level and the energy to rupture is increased as the architecture changes from linear to three-arm to four-arm stars in case of styrene–isoprene–butadiene–styrene (SIBS) block copolymer systems while being simultaneously accompanied by an increase in glass transition temperature (though the increase was not significant) which was rationalised in terms of covalent junction points entanglements and hard block domain reinforcements [6]. Another study on four arm SB star block copolymer/PS homopolymer (hPS) blends has revealed that the hardness increased with the increase in the PS-layer thickness [7]. The mechanical behaviour [8–13] and morphology [8–17] of blends of SB block copolymers and hPS have been repeatedly investigated in the last decade, mainly by Adhikari et al. [8–14]. The morphology of blends of an SB star block copolymer and PS which ranges from microphase-separated to macrophase-separated structure depending on the molecular weight of the PS added and the composition of the blends clearly affected the tensile mechanical properties [8]. Material-specific correlations between the morphology, the mechanical properties and the microdeformation behaviour have been also found for other SB star block copolymer/PS blends [10–13]. In one of our papers [18] which deals with morphology–toughness correlations of blends composed of a SB star block copolymer (ST3) and PS homopolymer (ST3 has three short arms in average and one longer arm), we presented a simple two-phase model to calculate the hard PS-rich domain thickness d_{PS} with high accuracy assuming the domain thickness d_{PB} of the soft phase as being constant. However, the phase miscibility facilitated by the molecular weight and chain length of the hPS fraction with the microphase separated star-block copolymer (ST3) has led us to the assumption of the formation of an additional hPS-induced mixed-volume interfacial fraction and precisely we address this issue in the present contribution.

2 Experimental

The materials investigated are blends of a star block copolymer based on styrene and butadiene (ST3; molecular weight $M_n = 85.7$ kg/mol, polydispersity: 2.1, PS content: 74 wt.-%) and 0–80 wt.-% PS (molecular weight $M_w = 270$ kg/mol). The pure copolymer has one longer arm and three shorter ones in average and shows a bicontinuous morphology (Figure 1a), which has been also found for the ST3/PS blends having 20–30 wt.-% hPS. At 40–60 wt.-% hPS, the morphology of the blends changes to one comprises single PS-rich combs surrounding by a PB-rich continuous phase. But, due to orientation effects during extrusion, this blend morphology perpendicularly to the processing direction can nearly be approximated as a layer-like structure of PS-rich and PB-rich domains (Figure 1c) [18]. By way of example, the thickness of the PS-rich domains was found to be 97 ± 31 nm using computer-aided assessment of the AFM micrographs (however, the domain size was only conventionally quantifiable for most of the compositions). For blends with 80 wt.-% hPS, the PB-rich layers break up to form a PS matrix. Because of partial miscibility between the short polystyrene arms and the SB random copolymer blocks, which form the soft phase, ST3 is weakly segregated. The morphology of ST3 derives from the classically expected hexagonal structure at this volume fraction as discussed before, arising from its asymmetry and weak segregation [18]. The synthesis of ST3 is described by Knoll and Nießner [19]. Langela et al. [20, 21] give further information about the morphology and rheology. Dynamic mechanical analysis (DMA)

measurements have been carried out on the test specimens with dimensions of 30×8×1 mm³ in torsion mode on an ARES rheometer to characterize the glass transition temperature of the triblock copolymers using dynamic temperature steps by 10°C at a frequency of 1.0 rad/s.

3 Results and discussion of the proposed three phase model

As reported earlier [18] the hard PS-rich domain thickness d_{PS} can be calculated using a simple two-phase model with high accuracy while assuming the domain thickness d_{PB} of the soft phase as being constant. According to this model d_{PS} can be estimated by

$$d_{PS} = d \cdot \frac{1}{1 - \phi_{\text{homo-PS}}} - d_{PB} \quad (1)$$

where $d_{PB} = 0.6 \times d$ in that case and d is the long period of ST3 with $d = 40.5$ nm. But at closer inspection, a minimum of the thickness d_{PB} of soft polybutadiene (PB)-rich domains in the ST3/PS blends determined using atomic force microscopy (AFM) has been observed at 50±10 wt.-% hPS (Figure 1b). However, the general relationship between d_{PS} as a function of the PS homopolymer fraction, calculated on basis of Equation (1) and experimental values of d_{PB} , remains nearly unaffected (see Figure 1b) in comparison to results in ref. [18] where d_{PB} was set to be constant.

The weak segregation of ST3 and the possible formation of a additional hPS-induced increase of the interfacial PS/PB volume fraction besides the PS- and PB-rich phase indicated by a reduction in d_{PB} is driven by the molecular architecture of ST3 which is characterised by the relatively low molecular weight of the PS blocks in the short arms as well as that the rubbery blocks are designed as styrene–butadiene copolymers. An interconnecting mixed PS/PB phase located close to both other phases should be not only reflected in a reduction of the PB-domain thickness but also in changes of the glass transition temperatures due to increased compatibility between the hard and soft phase. Actually, such changes have been found using dynamic mechanical analysis (DMA). The increase of interfacial volume fraction is not directly visible in the loss modulus (G'')-versus-temperature plots (Figure 2) by a well-separated peak but clearly by a shift of the glass transition temperatures (T_g 's), i.e. T_g^{rubber} and $T_g^{\text{hardphase}}$, and higher level of G'' in the range of temperature between T_g 's, i.e. for $T_g^{\text{rubber}} < T < T_g^{\text{hardphase}}$. The absence of a G'' peak is possible induced by a gradient in chemical composition. While for the rubber phase a maximum of the glass transition temperature has been found at 50 wt.-% hPS – the same fraction than minimum d_{PB} – the glass transition temperature of the hard phase is only little influenced by the hPS fraction with a minimum at 20 wt.-% hPS (Figure 3a).

Hashimoto et al. [22] investigated PS–PB block copolymer/hPS blends having a similar PS content (76%) in the copolymer compared to ST3 but a much lower molecular weight of hPS (2.8 kg/mol compared to 270 kg/mol). Consequently, self-assembly of the blend melts occurred in the strong segregation limit. The molecular weight of the hPS used in our study is much larger than that of the PS-block (about 60 kg/mol) usually associated with macrophase separation between PS and block copolymer domains, which, however, is not observed in

the present material, obviously arising from the influence of the star block architecture on phase separation, which results in weak segregation of the ST3/hPS blends.

Based on the AFM and DMA investigations, we like to explain the experimental findings by means of a 3-phase model for ST3/PS blends. The three phases may be referred to as PB-rich, mixed PS/PB and PS-rich phase (phase 1, 2 and 3):

- Phase 1: A PB-rich phase detected by AFM forms an inner layer of the thickness d_{PB} inside the rubber phase.
- Phase 2: A PS-rich phase forms the hard phase.
- Phase 3: An interfacial mixed PS/PB volume fraction being composed of the ST3-amount of interface and a hPS-induced part which is located between phase 1 and 2 is difficult to detect by use of AFM only due to small hardness contrast compared to other phases. For simplification, phase 1 and 3 are designed as rubber phase.

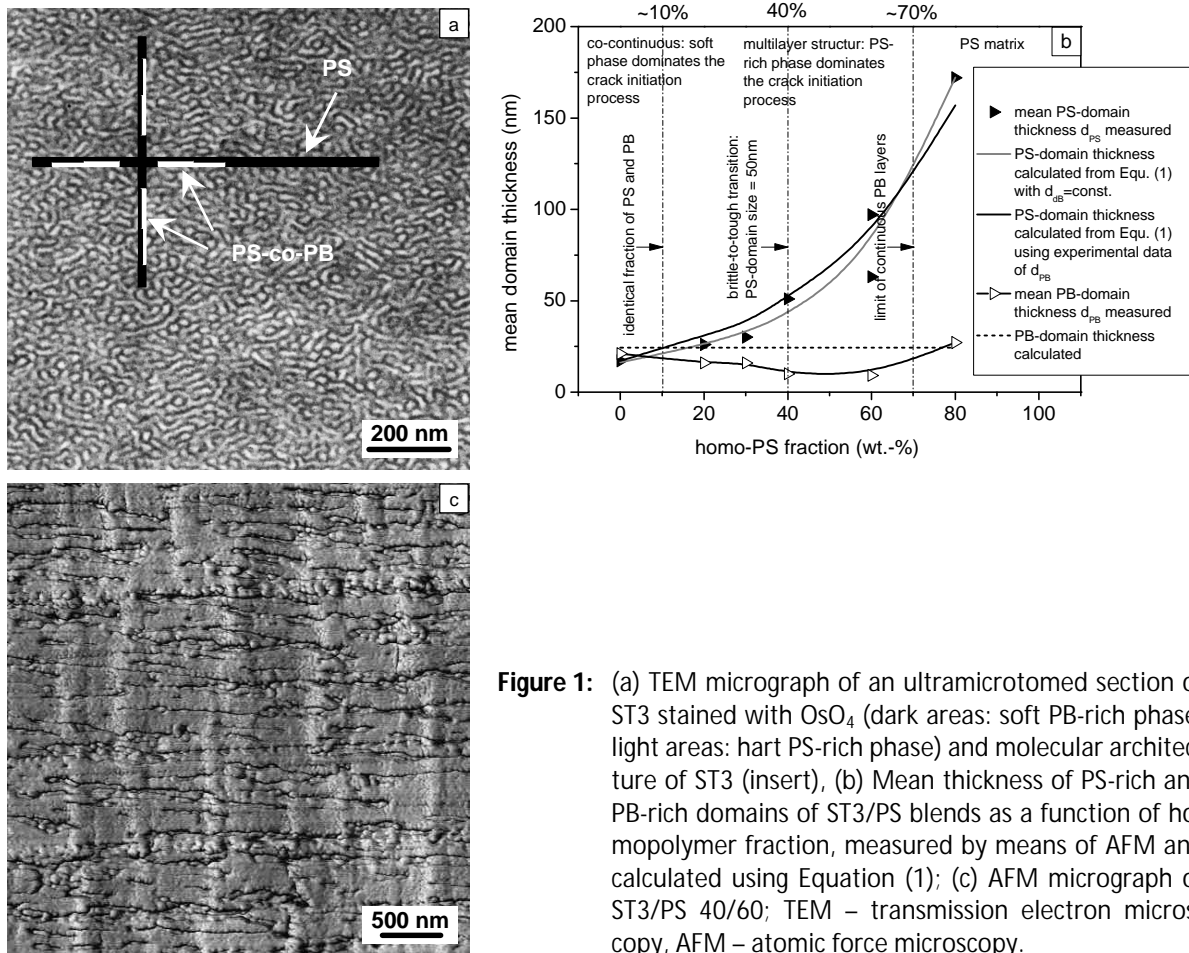


Figure 1: (a) TEM micrograph of an ultramicrotomed section of ST3 stained with OsO_4 (dark areas: soft PB-rich phase, light areas: hard PS-rich phase) and molecular architecture of ST3 (insert), (b) Mean thickness of PS-rich and PB-rich domains of ST3/PS blends as a function of homopolymer fraction, measured by means of AFM and calculated using Equation (1); (c) AFM micrograph of ST3/PS 40/60; TEM – transmission electron microscopy, AFM – atomic force microscopy.

Similar to our study, the authors of ref. [23] have concluded from DSC measurements that three phases (PB, PB-rich and PS-rich phase) coexist also in another PS/PB block copolymer material (SBS).

As a first-order assumption, pure ST3 should be mainly composed of two phases only, i.e. of weakly segregated phases 1 and 2, apart from weakly segregated interfaces in between.

Thus, the glass transition temperatures of these phases remain almost unaffected by phase 3 which is given as follows: for the PS-rich phase: $T_g^{PS} = 86.6^\circ\text{C}$ and for the PB-rich phase: $T_g^{PB} = -52.2^\circ\text{C}$. The glass transition temperature of the mixed phase (phase 3) was found to be -13.1°C ($= T_g^{PS/PB}$) as estimated from extrapolation of d_{PB} versus the glass transition temperature of the rubber phase T_g^{rubber} to $d_{PB} \rightarrow 0$ (Figure 3b). $T_g^{PS/PB}$ was assumed to be nearly constant due to approximately the same composition of phase 3 independently of the hPS fraction (see below).

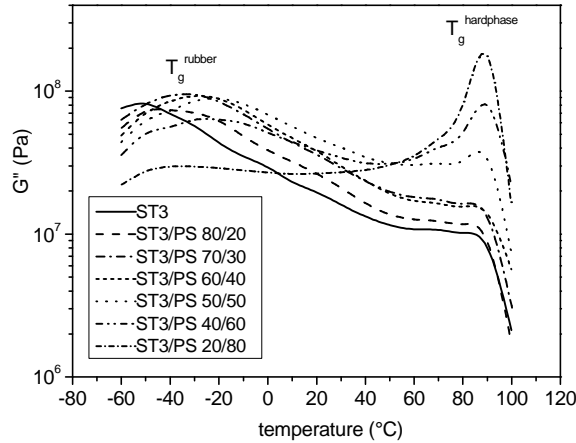


Figure 2: Loss modulus G'' of ST3/PS blends as a function of temperature and PS homopolymer fraction, from DMA.

Earlier it was stated by Feng et al. [24] that the miscibility of PS homopolymer and a 4-arm PS/SB star block copolymer strongly depends on the molecular weight M_w of hPS, which was also confirmed later by Adhikari et al. [8]. Though M_w of hPS is clearly higher than that of the polystyrene-containing rubbery blocks as well as the short-arm PS blocks only partial miscibility of ST3 and PS should be expected. In fact, these partial miscibility of the rubbery blocks of ST3 and hPS which results in an additional amount of interfacial mixed PS/PB volume fraction is reflected in a minimum in the difference ΔT of the peak glass transition temperatures, i.e. $\Delta T = T_g^{hardphase} - T_g^{rubber}$, of 108 K for ST3/PS 50/50 compared to 139 K for pure ST3 and 123 K for ST3/PS 20/80. In case of fully miscible phases, ΔT should be monotonically decreased as a function of PS homopolymer fraction converging to $\Delta T \rightarrow 0$.

To predict the glass transition temperature T_g of polymers composed of the miscible components A and B two approaches are mainly used: the approach by Gordon–Taylor [25] and the approach by Fox [26]. According to Gordon and Taylor, T_g can be estimated by

$$T_g = \phi_A T_g^A + \phi_B T_g^B \quad (2)$$

and to Fox by

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\Phi_A}{T_g^A} + \frac{\Phi_B}{T_g^B}, \quad (3)$$

where T_g^A and T_g^B , ϕ_A and ϕ_B , and Φ_A and Φ_B are the glass transition temperatures, the volume fractions and the weight fractions of the components, respectively.

Based on Fox equation, i.e. Equation (3), the glass transition temperature of the rubber phase can be calculated by

$$T_g^{\text{rubber}} = \left[\frac{d_{\text{PB}}}{d_{\text{PB}}^{\text{ST3}}} \cdot \frac{1}{T_g^{\text{PB}}} + \left(1 - \frac{d_{\text{PB}}}{d_{\text{PB}}^{\text{ST3}}} \right) \cdot \frac{1}{T_g^{\text{PS/PB}}} \right]^{-1} \quad (4)$$

and the glass transition temperature of the hard phase by

$$T_g^{\text{hardphase}} = \left[\frac{d_{\text{PS}}}{d_{\text{PS}} + d_{\text{PB}}^{\text{ST3}} - d_{\text{PB}}} \cdot \frac{1}{T_g^{\text{PS}}} + \frac{d_{\text{PB}}^{\text{ST3}} - d_{\text{PB}}}{d_{\text{PS}} + d_{\text{PB}}^{\text{ST3}} - d_{\text{PB}}} \cdot \frac{1}{T_{g,\text{min}}^{\text{PS}}} \right]^{-1} \quad (5)$$

with $T_{g,\text{min}}^{\text{PS}} = 83^\circ\text{C}$. In Equation (4) and (5), the Kelvin scale has to be used for all temperatures. $d_{\text{PB}}^{\text{ST3}}$ is d_{PB} of pure ST3. The volume fractions such as $d_{\text{PB}}/d_{\text{PB}}^{\text{ST3}}$ etc. can be used in Equation (4) and (5) instead of the weight fractions in the original Fox equation due to the fact that the density of all phases is about $1.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

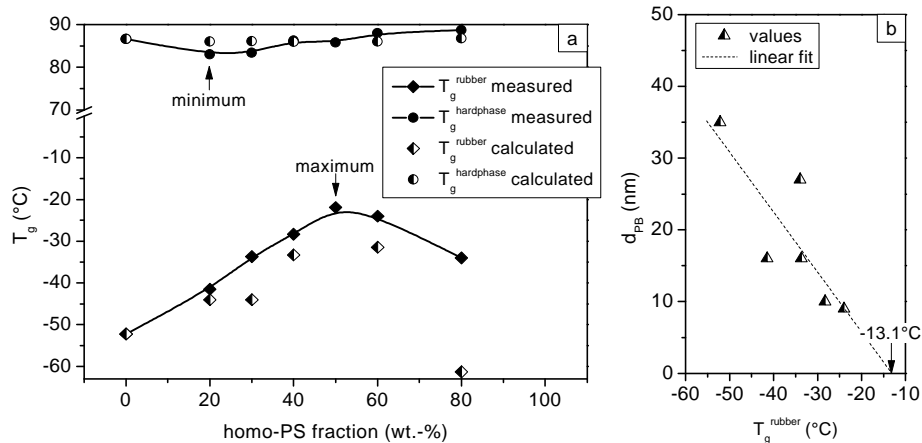


Figure 3: (a) Glass transition temperatures T_g of the ST3/PS blends, from G'' -versus-temperature plots (see Figure 2), and T_g values calculated; (b) mean thickness of the PB-rich domains versus the glass transition temperature of the rubbery phase.

The glass transition temperature of the rubber phase calculated using AFM data has been found to be in rather good agreement with data from DMA analysis including a maximum value at 50 ± 10 wt.-% hPS (Figure 3a). As also found from DMA, the glass transition temperature of the hard phase changes only slightly as a function of the hPS fraction with a minimum value at 20 wt.-% hPS (Figure 3a). The discrepancy of the glass transition temperature calculated from the measured value at 80 wt.-% hPS can be explained by a morphological transition characterised by non-continuous rubber phase layers inside a continuous PS-rich phase [18].

Finally, from AFM data, the volume fractions of the phases are given by following equations:

$$\phi_{PB} = \frac{d_{PB}}{d_{PB} + d_{PS}}, \quad (6a)$$

$$\phi_{PS/PB} = \frac{d_{PB}^{ST3} - d_{PB}}{d_{PB} + d_{PS}}, \quad (6b)$$

$$\phi_{PS} = 1 - (\phi_{PS/PB} + \phi_{PB}) \quad (6c)$$

and, from DMA data analogously, by:

$$\phi_{PB} = (1 - \phi_{\text{homo-PS}}) \cdot \phi_{PB}^{ST3} \cdot \frac{1/T_g^{\text{rubber}} - 1/T_g^{\text{PS/PB}}}{1/T_g^{\text{PB}} - 1/T_g^{\text{PS/PB}}}, \quad (7a)$$

$$\phi_{PS/PB} = [(1 - \phi_{\text{homo-PS}}) - \phi_{PB}] \cdot \phi_{PB}^{ST3} \cdot \frac{1/T_g^{\text{PS/PB}} - 1/T_g^{\text{PS}}}{1/T_g^{\text{PB}} - 1/T_g^{\text{PS}}}, \quad (7b)$$

$$\phi_{PS} = 1 - (\phi_{PS/PB} + \phi_{PB}). \quad (7c)$$

ϕ_{PB} , $\phi_{PS/PB}$ and ϕ_{PS} are the volume fractions of phase 1, 2 and 3, respectively; and ϕ_{PB}^{ST3} is ϕ_{PB} of pure ST3. All temperatures in the equations are given in Kelvin.

Further, from the AFM data experimentally determined the mean composition of the interfacial mixed PS/PB phase can be estimated by calculation of the volume fractions $\Delta\phi_{PS}$ and $\Delta\phi_{PB}$ of PS and PB for this interfacial phase:

$$\Delta\phi_{PS} = [(1 - \phi_{\text{homo-PS}}) \cdot (1 - \phi_{PB}^{ST3}) + \phi_{\text{homo-PS}}] - \phi_{PS} \quad (8a)$$

$$\Delta\phi_{PB} = (1 - \phi_{\text{homo-PS}}) \cdot \phi_{PB}^{ST3} - \phi_{PB} \quad (8b)$$

For all ST3/PS blends nearly the same composition of the interfacial phase was found, i.e. the PB fraction $\Delta\phi_{PB}/(\Delta\phi_{PS} + \Delta\phi_{PB})$ inside phase 3 is 0.50 ± 0.07 , which is conform with the above assumption of a constant glass transition temperature ($T_g^{\text{PS/PB}} = -13.1^\circ\text{C}$). Only for constant $T_g^{\text{PS/PB}}$ Equation (7) can be applied.

The phase volume fractions determined using Equations (6) and (7) are generally conforming to each other (Figure 5), which leads us to arrive at the conclusion that the ST3/PS blends are really composed of two phases (PS- and PB-rich, respectively) and a considerable amount of hPS-induced interfacial volume.

Now, the maximum in the resistance against stable crack propagation observed at a hPS fraction of 20–30 wt.-% [18, 27, 28] (Figure 4) can be easily understood as a consequence of the competition between the increase in toughness caused by co-continuous morphology having high volume fraction of mixed PS/PB interface and the decrease in toughness caused by increasing PS-domain thickness d_{PS} . As already discussed in ref. [18], at $d_{PS} = 50$ nm (40 wt.-% hPS) a tough-to-brittle transition has been found to be in accordance with theoretical predictions. The pronounced enhancement of toughness of the blends with 20–30 wt.-% PS homopolymer compared to pure ST3 can now be understood by improvement of the stress transfer between the microdomains through the PS/PB-mixed volume.

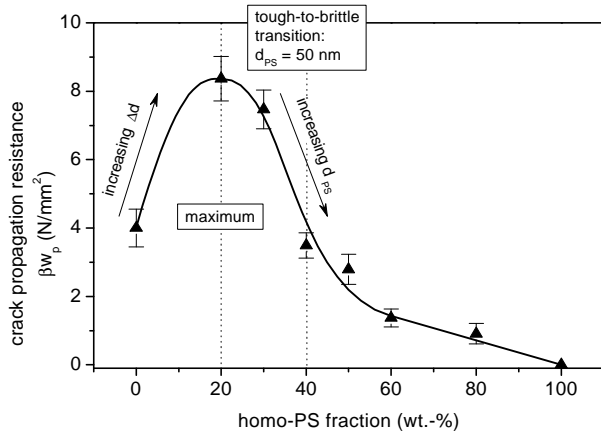


Figure 4: Resistance against stable crack propagation from essential-work-of-fracture approach (for details of the method see ref. [27]) as a function of PS homopolymer fraction (data from ref. [18,27,28]).

Such synergism on the mechanical properties has been also reported in case of poly(styrene-*block*-*n*-butylmethacrylate) diblock copolymers (PS-*b*-PBMA) by one of the authors of the present study [29]. For PS-*b*-PBMA having a PS content of 74 vol.-%, the thickness of the interface between PS and PBMA lamellae has been determined (by means of transmission electron microscopy (TEM) and neutron reflectometry) to be about 10 nm larger than that is typical for most block copolymers. Ahn et al. [30] investigated the microdomain expansion of binary PS-*b*-PMMA/PS blends with increasing PS homopolymers using small-angle X-ray scattering analysis, where the PS molecular weight was varied, without considering the interface between PS and PBMA.

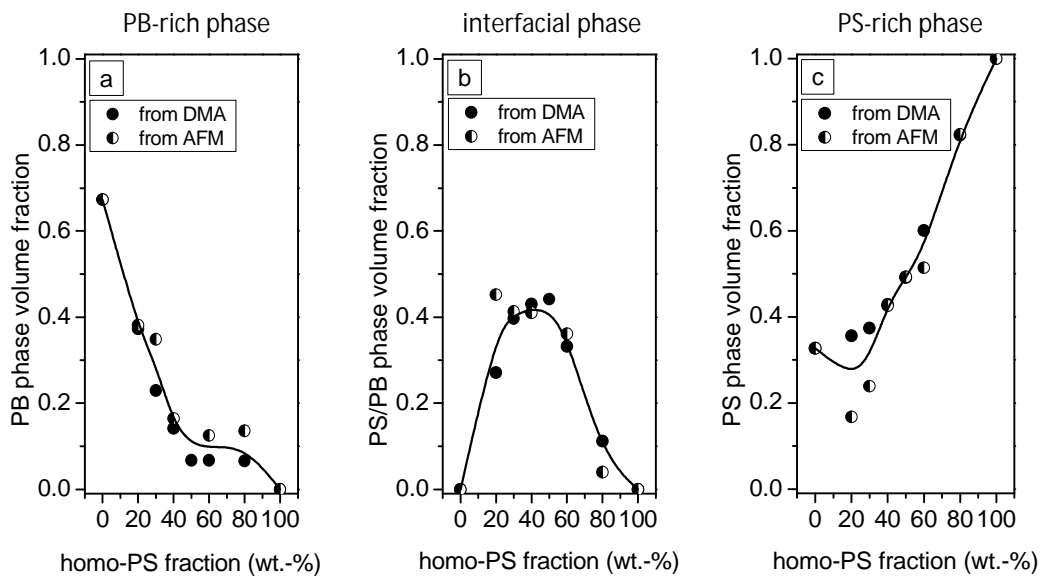


Figure 5: Phase volume fractions as a function of PS homopolymer weight $\Phi_{\text{homo-PS}}$, calculated using Equation (6) and (7).

For ST3/PS blends the thickness Δd of the phase 3 – i.e. the interfacial phase, where $\Delta d = \phi_{\text{PS/PB}} \cdot (d_{\text{PS}} + d_{\text{PB}})$, was found to be equal to $\Delta d = 15 \pm 2$ nm for hPS weight fraction of 20–60 %.

The influence of the interfacial thickness Δd or the volume fraction of the interface ϕ_G , respectively, on the mechanical properties have also been investigated by Annighöfer [31] for symmetric poly(styrene-*block*-styrene/isoprene-*block*-isoprene) triblock copolymers (PS-PS/PI-PI) having lamellar phase morphology. The length of the poly(styrene-*co*-isoprene) middle block which is affecting the interfacial thickness has a distinct effect on the stress-strain behaviour under uniaxial tensile loading as well as the microdeformation behaviour of ultra thin sections drawn in a TEM. Based on investigations by means of small-angle X-ray scattering (SAXS), DMA and TEM it has been consistently found that the interfacial thickness Δd , where $\Delta d = 0.5 \cdot (d \cdot \phi_G)$, increases continuously from about 5.5–10 nm (PS-PS/PI-PI 50-0-50) to about 29 nm (PS-PS/PI-PI 33-33-33) as a function of the length of the middle block. According to these findings, in the tensile test, PS-PS/PI-PI 50-0-50 broke in a brittle manner after pronounced crazing (strain at break $\epsilon_B = 0.05$), and PS-PS/PI-PI 47.5-5-47.5 ($\epsilon_B = 0.2$) or PS-PS/PI-PI 33-33-33 ($\epsilon_B = 0.8$) showed increased plastic deformation and craze formation or a transition to shear deformation associated with high ductility, respectively. The changes of microdeformation mechanisms of ultra thin sections (TEM) has been found to be analogous to the bulk properties: crack formation already in the small strain region in case of PS-PI diblock copolymer, crazing in the PS phase for 20 wt.-% middle block, and intensive shear deformation without breakage for 33 wt.-% middle block.

Furthermore, the effect of interfacial thickness on toughness behaviour has also been shown for blends comprising of different fractions of two miscible PS-*co*-SB-*co*-PS triblock copolymers with thermoplastic and elastomeric (TPE) properties in one of our recent papers [32]. The sharp transition in crack propagation kinetics for blends having 50 wt.-% TPE is clearly associated with a pronounced transition in phase behaviour.

Finally, from own investigations and results in literature on different block copolymer systems the conclusion can be drawn that control of phase behaviour will reveal a new way for toughening of nanostructured polymer materials.

References

- [1] Whitmore, M. D., Noolandi, J.: *Macromolecules* 18 (1985) 2486
- [2] Jinnai, H., Hasegawa, H., Nishikawa, Y., Sevink, G. J. A., Braunfeld, M. B., Agard, D. A., Spontak, R. J.: *Macromol. Rapid Commun.* 27 (2006) 1424
- [3] Kim, E. Y., Lee, D. J., Kim, J. K., Cho, J.: *Macromolecules* 39 (2006) 8747
- [4] Kane, L., Norman, D. A., White, S. A., Matsen, M. W., Satkowski, M. M., Smith, S. D., Spontak, R. J.: *Macromol. Rapid Commun.* 22 (2001) 281
- [5] Winey, K. I., Thomas, E. L., Fetters, L. J.: *Macromolecules* 25 (1992) 2645
- [6] Kwee, T., Taylor, S. J., Mauritz, K. A., Storey, R. F.: *Polymer* 46 (2005) 4480
- [7] Balta-Calleja, F. J., Cagiao, M. E., Adhikari, R., Michler, G. H.: *Polymer* 45 (2004) 247
- [8] Adhikari, R., Buschnakowski, M., Lebek, W., Godehardt, R., Michler, G. H., Balta-Calleja, F. J., Knoll, K.: *Polym. Adv. Technol.* 16 (2005) 175
- [9] Adhikari, R., Huy, T. A., Henning, S., Michler, G. H., Knoll, K.: *Coll. Polym. Sci.* 282 (2004) 1381
- [10] Adhikari, R., Michler, G. H., Goerlitz, S., Knoll, K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 1208
- [11] Adhikari, R., Michler, G. H., Godehardt, R., Ivankova, E. M.: *Polymer* 44 (2003) 8041

- [12] Ivankova, E. M., Adhikari, R., Michler, G. H., Weidisch, R., Knoll, K.: J. Polym. Sci. B – Polym. Phys. 41 (2003) 1157
- [13] Adhikari, R., Michler, G. H., Knoll, K.: Macromol. Symp. 198 (2003) 117
- [14] Huy, T. A., Adhikari, R., Lüpke, T., Michler, G. H., Knoll, K.: Polym. Eng. Sci. 44 (2004) 1534
- [15] Sanchez, E. V., Ribelles, J. L. G., Pradas, M. M., Figueroa, B. R., Colomer, F. R.: Europ. Polym. J. 36 (2000) 1893
- [16] Feng, H., Feng, Z., Shen L.: Macromolecules 27 (1994) 7835
- [17] Polance, R., Nichols, K. L., Jayaraman, K.: Polymer 35 (1994) 5051
- [18] Lach, R., Weidisch, R., Janke, A., Knoll, K.: Macromol. Rapid Commun. 25 (2004) 2019
- [19] Knoll, K., Nießner, N.: Macromol. Symp. 232 (1998) 231
- [20] Geiger, K., Knoll, K., Langela, M.: Rheol. Acta 41 (2002) 345
- [21] Langela, M.: Struktur und Rheologische Eigenschaften von Blockcopolymeren. PhD Thesis, Max-Planck Institute of Polymers Research, Mainz (2001)
- [22] Hashimoto, T., Koizumi, S., Hasegawa, H., Izumitani, T., Hyde, S. T.: Macromolecules 25 (1992) 1433
- [24] Feng, H., Feng, Z., Yuan, H., Shen, L.: Macromolecules 27 (1994) 7830
- [23] Masson, J.-F., Bendalo-Perc, S., Delgado, A.: J. Polym. Sci. B – Polym. Phys. 43 (2005) 276
- [25] Gordon, M., Taylor, J. S.: J. Appl. Chem. 2 (1952) 493
- [26] Fox, T. G.: Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123
- [27] Lach, R., Schneider, K., Weidisch, R., Janke, A., Knoll, K.: Europ. Polym. J. 41 (2005) 383
- [28] Satapathy, B. K., Lach, R., Weidisch, R., Schneider, K., Janke, A., Knoll, K.: Eng. Fract. Mech. 73 (2006) 2399
- [29] Weidisch, R., Michler, G. H., Fischer, H., Arnold, M., Hofmann, S., Stamm, M.: Polymer 40 (1999) 1191
- [30] Ahn, H., Lee, Y., Lee, H., Park, S., Kim, Y., Cho, J., Ryu, D. Y.: Polymer 53 (2012) 5163
- [31] Annighöfer, F.: Blockpolymere mit variablem Zwischenphasenbereich – Synthese, Morphologie und mechanische Eigenschaften. PhD thesis, University of Freiburg, Freiburg (1983)
- [32] Satapathy, B. K., Staudinger, U., Thunga, M., Lach, R., Weidisch, R., Knoll, K.: Macromol. Rapid Commun. 27 (2006) 1814

DIC/Flächenhafte Verformungsmessung: Mehr Kameras für mehr Nutzen

Ralf Lichtenberger
LIMESS Messtechnik & Software GmbH

Mit einer 4 Kamera Anordnung wird beim Grauwertkorrelationsverfahren auch die Dickenänderung und daraus wichtige Materialeigenschaften bei strukturierten Materialien orts aufgelöst gemessen.

Beim Bildkorrelationsverfahren werden mit zwei Kameras in stereoskopischer Anordnung das 3D Verschiebungsfeld, die 3D Bauteilverformung, die Oberflächendehnung und die Bauteilgeometrie mit hoher Genauigkeit und Ortsauflösung gemessen. Aufgrund der flächenhaften Messung und der Skalierbarkeit wird das Bildkorrelationssystem *Q400* für eine Vielzahl verschiedener Anwendungen eingesetzt. Das Spektrum reicht von einfachen Zugversuchen über komplexe mehrachsige Belastungstests an Bauteilen oder Komponenten in der Luftfahrt, Automobilindustrie, Forschung, Entwicklung u.v.m. Voraussetzung ist die optische Zugänglichkeit der zu messenden Bauteiloberfläche.

Zusätzliche Kameras geben bei komplexer Bauteilgeometrie eine bessere Oberflächenabdeckung und generell eine höhere Messgenauigkeit: 8 Kameras werden z.B. verwendet um 360° einer Bauteiloberfläche zu erfassen (Abbildung1).

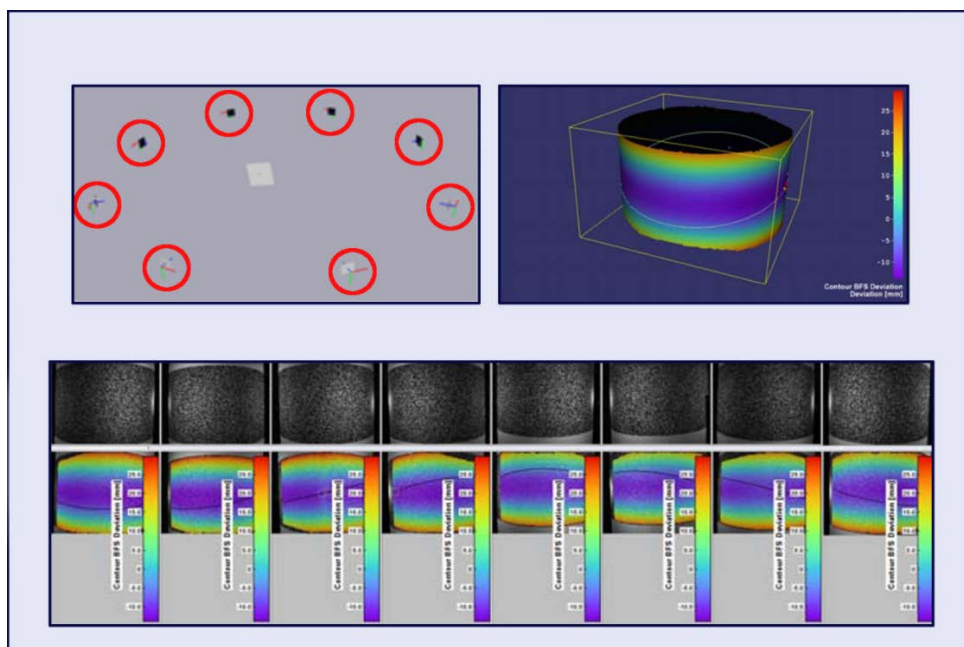


Bild 1: Prinzipskizze der Kameraanordnung, 360°-Ergebnis und die Einzelansichten eines 8-Kamera-Bildkorrelationssystems.

Mehr-Kamera-Anordnungen werden dabei in der Messsoftware *ISTRA4D* [1,2] über einen besonderen Cluster-Ansatz verwaltet:

1. Die Kameras werden beliebig im Raum angeordnet. Dadurch kann deren Sichtfeld und Perspektive optimal an die zu messende Bauteiloberfläche angepasst werden.
2. Die Kameras werden während der vollautomatischen Systemkalibrierung in einem gemeinsamen Koordinatensystem eingemessen.
3. Alle Kameras die einen Oberflächenpunkt „sehen“ tragen zur Korrelation bei und erhöhen damit die Messgenauigkeit an diesem Oberflächenpunkt.

Der in Abbildung 2 gezeigte Kamera-Aufbau mit jeweils 2 Kameras auf Probenvorder- und Probenrückseite liefert orts aufgelöste Messwerte über die Probendicke und die Dickenänderung. Aus diesen Messwerten lassen sich bei einem Zugversuch relevante Materialparameter bei inhomogenen bzw. strukturierten Materialien bestimmen. Durch die beidseitige Messung werden auch unerwünschte Biegemomente erfasst, die z.B. durch Spannzeuge induziert werden.

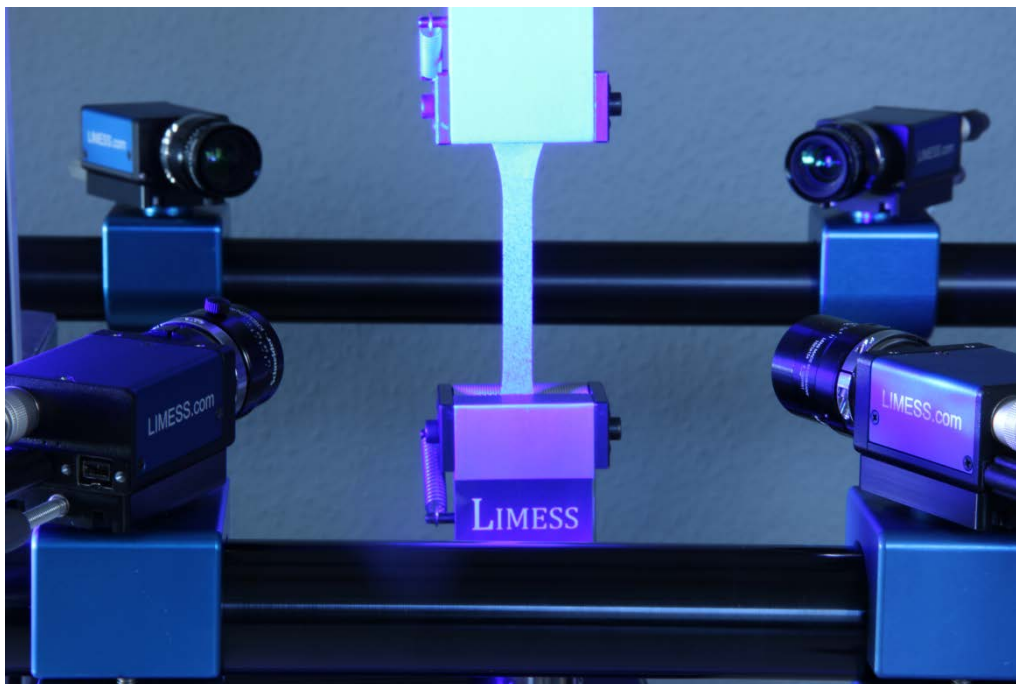


Bild 2: Systemaufbau zur simultanen Messung von Vorder- und Rückseite einer Zugprobe.

Das Kamerasystem wird vollautomatisch mit einer doppelseitigen Kalibrierplatte eingemessen und kann damit flexibel für verschiedenen Bildfelder bzw. Probengrößen angepasst werden. Abbildung 3 zeigt eine Stereoaufnahme der Kalibrierplatte für größere Bildfelder.



Bild 3: Stereobildsatz für die gemeinsame Kalibrierung.

Beispielhaft werden hier die Messergebnisse an einer homogenen Kunststoff- und einer gewalzten Aluminium-Zugprobe gezeigt. Abbildung 3 zeigt die Querdehnung und die Längsdehnung über der Längsdehnung aufgetragen. Die Querdehnung kann aus der Breitenänderung und aus der Dickenänderung bestimmt werden. Bei der Kunststoffprobe ist die Querdehnung in beide Raumrichtungen sehr ähnlich. Die gewalzte Aluminiumprobe besitzt deutlich unterschiedliche Querdehnungen für die beiden Raumrichtungen.

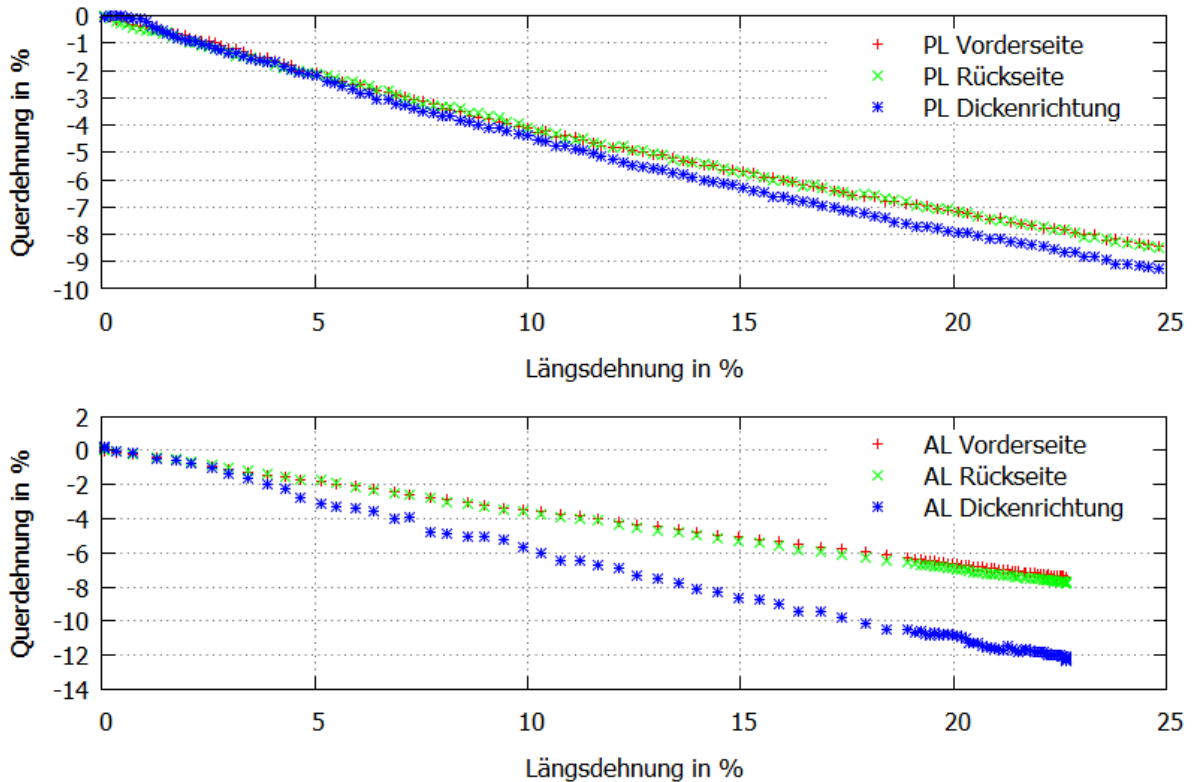


Bild 3: Bei Zugversuchen gemessene Querdehnung einer Kunststoff- und einer Aluminium-Probe. Die Querdehnung in Dickenrichtung ist bei der gewalzten Aluminiumprobe betragsmäßig deutlich größer.

Zusammenfassung

Die Messung der Kennzahlen ist mit einem Bildkorrelationssystem sehr einfach und präzise und verbessert die Kenntnis der Materialeigenschaften. Aus den Messwerten können E-Modul, Poissonzahl und vieles mehr berechnet werden. Da Messungen in Temperaturkammern möglich sind können auch Temperaturabhängigkeiten erfasst werden.

Die Dehnungsmessung mit mehr Kameras gibt dem Anwender aussagekräftige Daten und dient somit als Grundlage zur Verbesserung von Materialkarten und für präzise Simulationen.

Literaturverzeichnis

- [1] Produktinformationen zu *Q400*-Bildkorrelationssystemen, <http://dic.limess.com>, 2014
- [2] Bildkorrelationssoftware *Istra4D* von DantecDynamics, Manual v2.6.1, 2014

THE EFFECTS OF VARIOUS CLAYS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF POLYAMIDE 11

Aida BENHAMIDA^{1,2*}, Mustapha KACI¹, Walter W. FOCKE², Herminio MUIAMBO², Maria ATANASOVA², René ANDROSCH³

¹ Laboratory of Advanced Polymer Materials,
University of Bejaia (Algeria)

² Institute of Applied Materials, University of Pretoria (South Africa)

³ Center of Engineering Sciences, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg
(Germany)

1 Introduction

Polymer nanocomposites are a class of materials with an increasing interest from both academia and industry. Indeed, the incorporation of nanofillers into polymeric matrices, even at small content, often leads to a substantial enhancement of the material properties. As a matter of fact, the first successful and most studied nanocomposites system was based on Polyamide 6 [1]. This was a precursor of several investigations that were carried out in the field of polymer nanocomposite materials since decades. The research work was generally focused on preparation methods of PA 6 nanocomposites and their influences on morphology, crystallinity as well as material performances. Other investigations were also performed involving rheology and thermal degradation [2]. Meanwhile, the literature reported several studies on polymer/clay nanocomposites including both thermoplastics and thermosets as matrices such as poly(ethylene oxide) (PEO), polypropylene (PP), polystyrene (PS), polylactide (PLA) [3]. Recently, Polyamide 11 (PA 11) has attention as one of the promising engineering plastics, which can be produced from renewable resources. Because of its excellent piezoelectric behaviour and good cryogenic and low moisture sorption properties, PA 11 is widely used in industrial fields from automotive to offshore oilfield applications [4]. Many efforts have been made to improve its mechanical, ferroelectric, and piezoelectric properties or to reduce its cost through addition of clay nanofillers.

Clay is extensively used in the polymer nanotechnology. Different types of clays are available which can be classified into three main families: smectite/montmorillonite group, kaolinite group, mica and sepiolite [5].

To the best of our knowledge, there is no research reported on the modification of PA 11 with sepiolite although the literature is abundant for other polymer systems. The results obtained indicated that the use of sepiolite has proved to yield substantial improvement for the mechanical properties and thermal stability of these polymers even at low filler levels [6]. Sepiolite has a fibrous morphology with a high aspect ratio. It is anticipated that the presence of silanol functional groups on the surface will provide excellent interaction with the polar groups of the polyamide chains [5].

Sepiolite is a crystalline hydrated magnesium silicate with unique three dimensional structures and has a fibrous morphology. Like montmorillonite, sepiolite is a 2:1 phyllosilicate, where one octahedral sheet is sandwiched between two tetrahedral sheets. The tetrahedral sheets are extended to a considerable distance in the "a" and "b" lateral directions. However, at

periodic intervals along the b-axis, the tetrahedral sheets invert and hence sepiolite is also called an “inverted ribbon”. This generates a micro-porous structure with a large surface area, which is responsible for its adsorption properties and derived applications. The chemical formula is $[Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O]$. It contains fine micro-pore channels with dimension of 0.37 x 0.16 nm running parallel to the length of the fibre. The parallelepiped fibres are bundled together along the c-axis. Thus, micro channels exist along the c-axis and contain free water (zeolitic water) molecules attached to the edge of the octahedral layer.

This communication aims to compare the effects of various montmorillonites, modified with different surfactants, with both unmodified and organo-modified sepiolite on the morphology, and the thermal, mechanical and viscoelastic properties of the PA 11 composites. The nanocomposite samples were prepared by melt blending using a twin screw extruder. The clay nanofillers were added to PA 11 matrix at 5 wt%.

2. Materials

The material used was PA 11 (Arkema Rilsan Fine Powder) from Atofina. PA11 is a moderate viscosity resin with a melting point at 186°C. Rilsan® PA11 is the only high performance polymer fully based on renewable resources. The polymer was compounded with five different clays. Three organically modified montmorillonite, Cloisite 30B was supplied by Southern Clay Products (Texas) and Dellite 43B and 67G (Laviosa-Italy) and two sepiolites, unmodified (Pangel S9) and organically modified (Pangel B). Designation and details of these clays are listed in Table 1.

Table 1. Clays data (based on information on technical data sheets provided by the manufacturers).

Trade name	Code	Supplier	Group	Surfactant
Cloisite 30B	C30B	Southern Clay Products (Texas)	Smectite	bis-(2-hydroxyethyl) methyl tallow ammonium
Dellite 43B	D43B	Laviosa (Italy)	Smectite	dimethyl benzylhydrogenated tallow ammonium
Dellite 67G	D67G	Laviosa (Italy)	Smectite	dimethyl dehydrogenated tallow ammonium
Pangel S9	PGL S9	Tolsa (Spain)	Sepiolite	None
Pangel B	PGL B	Tolsa (Spain)	Sepiolite	Unknown

3. Nanocomposite preparation

5 wt% of the powdered clay were mixed with PA 11 resin. Prior to processing, the various clays were dried overnight at 80 °C in an oven, while PA 11 was desiccant dried for 5 days.

Compounding was carried out using a co-rotating twin-screw extruder JEOL model TE-30/600-11-40 (L/D = 40, screw diameter = 30 mm). The temperature profile ranged from 140 and 200 °C and the screw speed was 90 rpm. Since polyamides easily absorb moisture, the compounding was carried out under vacuum. For comparative purposes, neat PA 11 was processed under the same experimental conditions. The obtained materials were then granulated, and compression moulded in a hydraulic press at 220 °C for 5 min. Then the plates were rapidly

cooled to room temperature using cold water bath. This produced thin films with an average thickness of 200 μm .

Tensile specimens were prepared by injection-moulding using a HAAKE MiniJet II machine from Thermo-Scientific at 225 $^{\circ}\text{C}$ and 700 bars.

4. Technical Characterization

4.1. Wide angle X- Ray diffraction (WAXD)

WAXD measurements were performed on a BRUKER D8ADVANCE diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) and a LynxEye detector with 3.7 deg active area. Samples were scanned in reflection mode in angular range from 1 to 42° (2θ) at a rate of $0.01^{\circ}/8 \text{ s}$, and generator settings of 40 kV and 40 mA.

4.2. Transmission electron microscopy (TEM)

The nanostructure of the different nanocomposite samples was investigated by transmission electron microscopy (TEM) using a JEOL-JEM-2100 F TEM at an accelerating voltage of 200 kV. The specimens were in the form of thin layer slices (thickness $\sim 200 \text{ nm}$) that were microtomed at room temperature from the injection-moulded dumbbells using a diamond knife.

4.3. Mechanical testing

Tensile testing was carried out on a Lloyds Instruments LRX Plus machine according to ASTM D638 using Type IV dumbbells. Six specimens were tested for each compound at 5 mm/min.

4.4. Dynamic mechanical analysis (DMA)

The dynamic-mechanical analyses were performed in the bending mode in a Perkin Elmer DMA 8000, from -50 to $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ at $2 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. The analyses frequency was 1 Hz and the displacement 0.05 mm.

5. RESULTS AND DISCUSSION

5.1. Analysis of clay dispersion by XRD and TEM

5.1.1. PA 11/OMMT nanocomposites

Figure 1 shows the WAXS patterns for neat PA 11 and its various nanocomposite samples. Figure 1(a) represents the WAXS patterns for pristine C30B, neat PA 11 and PA 11/C30B (5% wt.). As expected, C30B exhibits a peak at $2\theta = 4.80^{\circ}$, corresponding to an interlayer distance of 1.8 nm in agreement with literature data [7]. On the other hand, no such peak is observed in the nanocomposite sample. This suggests a complete breakdown of the layer structure of the clay and the dispersion of the clay nanolayers within PA 11 matrix resulting in the formation of an intercalated/exfoliated structure. C30B, being organically modified clay, is expected to have a good compatibility with the polymer matrix. This structural morphology is in a concordance with TEM observations as illustrated in Figure 2 (a).

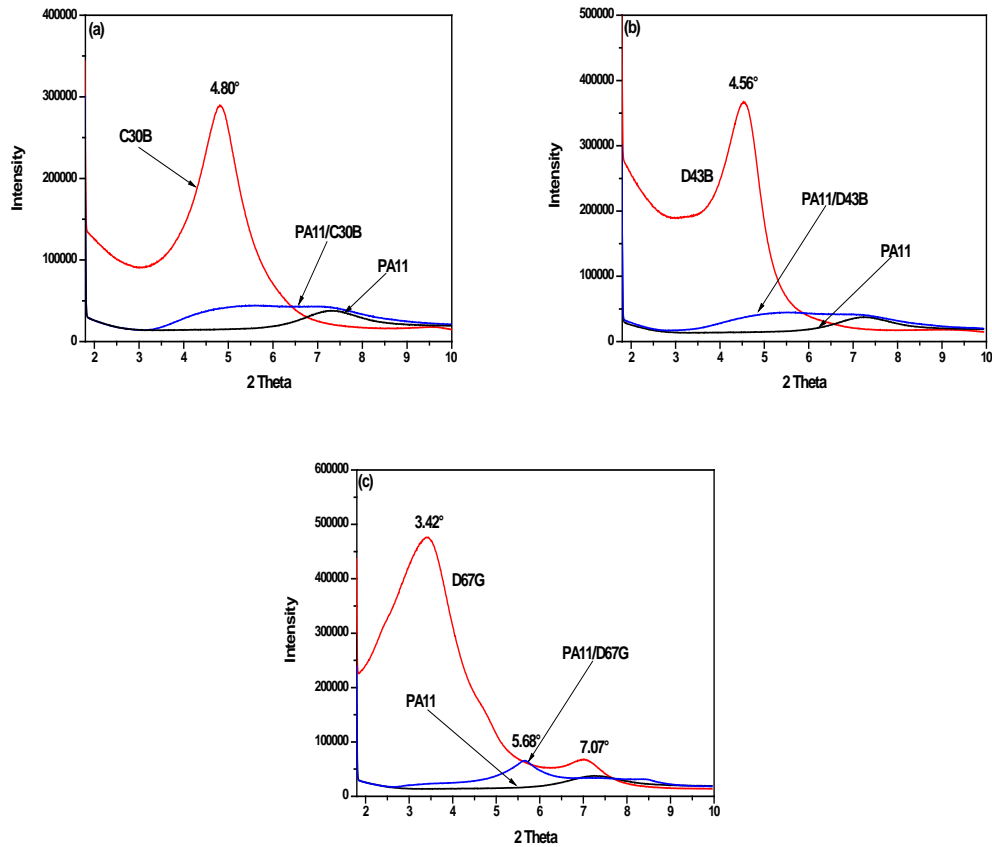


Figure 1: XRD patterns of the clays, neat PA11 and its nanocomposites

The TEM image presented in Figure 2(a) shows well-dispersed clay platelets stacks with a length and thickness less than 100 nm and 5 nm, respectively. In addition, to the observation of stacks consisting of a few layers, numerous isolated clay platelets were detected. There is observed a tendency for uniplanar alignment of the clay platelets and platelet stacks such that the large surface of the nanofiller is oriented parallel to the extrusion direction [8].

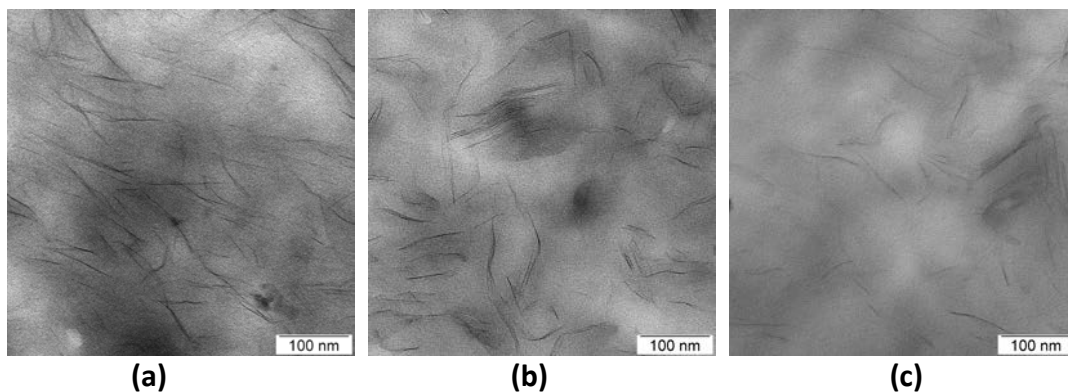


Figure 2: TEM micrographs of PA11/OMMT nanocomposites
 (a) Cloisite 30B, (b) Dellite 43B, (c) Dellite 67G

In Figure 1(b), the organo-modified montmorillonite D43B shows a strong peak at a scattering angle $2\theta = 4.56^\circ$ corresponding to a d-spacing of 1.94 nm. Just as for the previous case (C30B), this peak disappeared in the WAXS curve of PA 11/D43B nanocomposite indicating that the

organoclay was dispersed homogeneously in PA 11 matrix, nearly exfoliated. This result is in line with TEM observations as shown in Figure 2(b). It is well established, that exfoliation or intercalation is guided by the interaction of polymer chains with tallow amine and clay. We found favourable interactions in the case of C30B and D43B due probably to the presence of polar groups in the surfactants used to modify the former clays. For D67G, WAXS analysis indicated that the 001 peak appearing in the raw clay disappeared and the 002 peak shifted to lower value. Due to the chemical structure of the surfactant in D67G (dimethyl ditallow) and its hydrophobic character, this is probably responsible for the lesser interaction between PA 11 and the clay. Consequently, D67G layers did not exfoliate and intercalation within the polymer matrix was reduced.

5.1.2. PA 11/sepiolite nanocomposites

For PA 11/sepiolite nanocomposites, the morphological structure was only analysed by TEM. WAXS analysis was not appropriate on sepiolite composites due to its fibrous morphology. In this regard, Figure 3(a) and (b) show TEM micrographs of PA 11/sepiolite nanocomposites corresponding to PGLS9 and PGLB, respectively. Both TEM images reveal fibre or rod like particles distributed throughout the matrix for both nanocomposites. However, longer fibres are observed in the case of modified sepiolite (Pangel B).

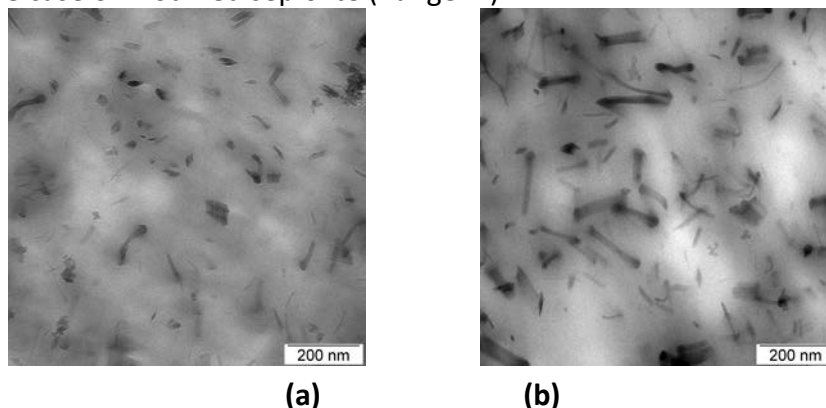


Figure 3: TEM micrographs of PA11/Sepiolite nanocomposites
(a) PA 11/PGLS9 (5 wt%) (b) PA 11/PGLB (5 wt%)

5.2. Tensile stress-strain testing

Tensile properties were measured via a simple uniaxial tensile test, performed using an automated testing system (Lloyds Instruments LRX Plus) in accordance with ASTM D638. As PA 11 absorbs moisture, all specimens were desiccated prior to testing.

Figure 4 reports the effects of various clays on the Young's modulus of PA11 nanocomposites. All nanocomposite samples exhibited higher moduli compared to the neat PA11. However, it was much more pronounced for PA 11/sepiolites. This result can be attributed to the rod-like structure of sepiolite which facilitates stress transfer between the sepiolite particles and the PA 11 matrix during the deformation. This possibly plays a critical role in the higher level of reinforcement compared to PA 11/OMMT nanocomposites.

The modulus of the neat PA11's was 150 MPa. The addition of organomodified montmorillonite (OMMT) to PA 11 significantly increased its modulus, without reducing its elongation at break (see Figure 5). The result is especially significant for the nanocomposites containing 5% of C30B. This result could be explained by the plasticization effect caused by the molecules at the interface between the filler and the matrix.

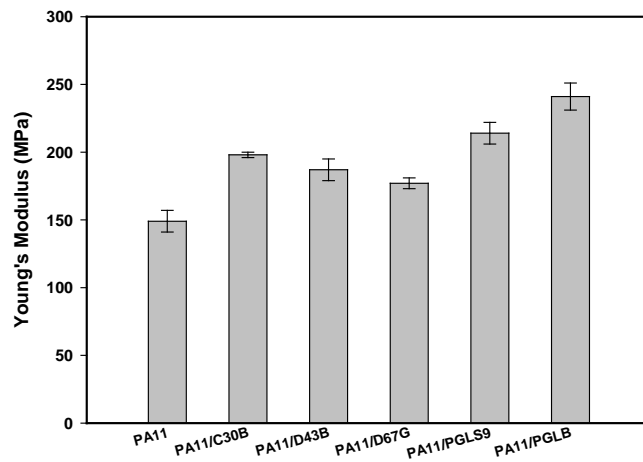


Figure 4: Young's modulus of PA 11 and various PA 11 nanocomposites

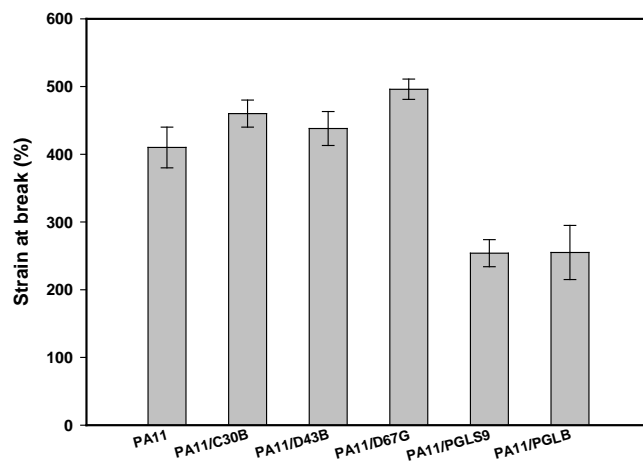


Figure 5: Strain at break of PA 11 and various PA 11 nanocomposites

5.3. Viscoelastic properties by DMA

Figure 6 shows the evolution of storage modulus of PA 11 and various PA 11 nanocomposites as a function of temperature. It is observed that the storage moduli of the nanocomposites were all higher than that of neat PA 11, which indicated that both montmorillonite and sepiolite clays act as effective reinforcement material for PA 11. These results are in agreement with tensile data confirming the reinforcement effect of all nanofillers due well dispersed nanoparticles in PA 11 nanocomposites. Further, the values of storage modulus measured at 25°C, illustrated in Figure 7, are much higher for organo-modified sepiolite than the neat PA11 and even the organo-modified montmorillonite. Indeed, compared to the neat polymer, the storage modulus of PA 11/PGLB increased by almost 60% while it was only 40% for PA 11/C30B.

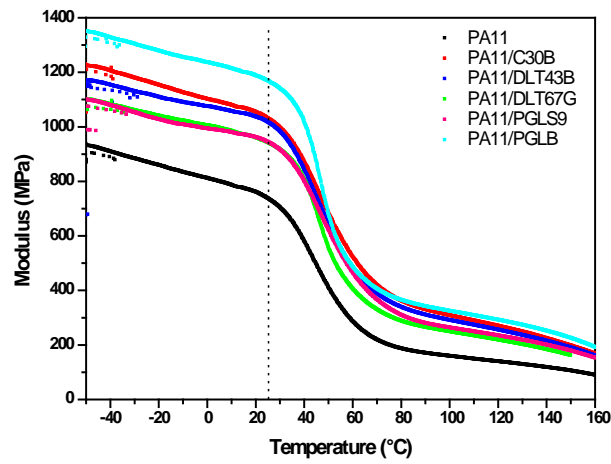


Figure 6: Storage modulus of PA 11 and various PA 11 nanocomposites

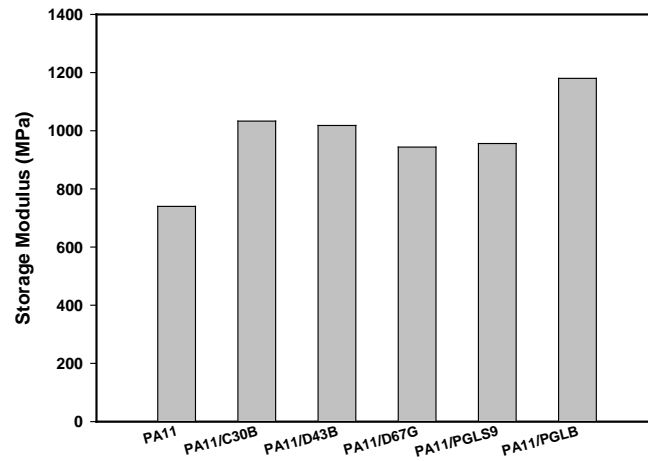


Figure 7: Storage modulus at 25°C, of PA 11 and various PA 11 nanocomposites

Figure 8 shows the plots of $\tan \delta$ as a function of temperature. Irrespective of their nature, the addition of the mineral nanofillers did not affect the glass transition of PA 11. In fact, from Figure 8, the T_g value of neat PA 11 is approximately 55°C and it is the same for all the nanocomposite samples.

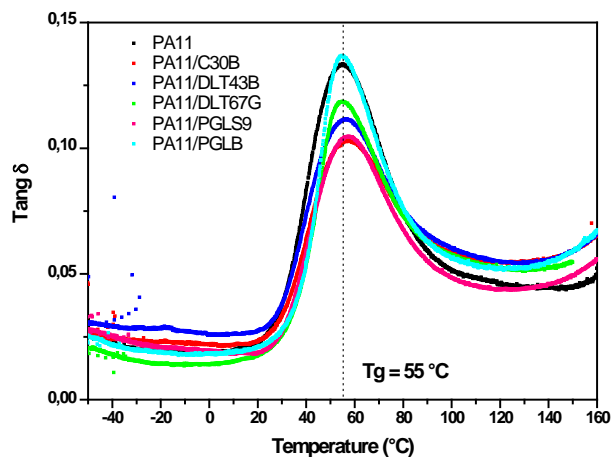


Figure 8: Tan δ of PA 11 and various PA 11 nanocomposites

6. Conclusions

PA 11 nanocomposites reinforced with montmorillonites and sepiolites were prepared by direct melt compounding using a twin-screw extruder. Three different types of organo-modified montmorillonites and unmodified and modified sepiolites were used to prepare the PA 11 nanocomposites.

The effects of the various nanofillers on the morphology, mechanical and viscoelastic properties of PA 11 nanocomposites were evaluated on the basis of neat polymer.

From the study, it can be concluded that all the nanocomposites samples featured good dispersion of the nanofillers in the polymer matrix as evidenced by TEM images. Further, WAXS patterns showed intercalated/exfoliated structures in the case of PA 11/OMMT.

The addition of the nanofillers to PA 11 produced a significant reinforcing effect on the nanocomposites being much higher for modified sepiolite (Pangel B).

Indeed, the PA 11/PGLB exhibited the highest effect of reinforcement on the Young's modulus (increase by 60 % comparing to PA 11), probably due to efficient interfacial stress transfer. These results were confirmed by DMA analysis indicating that it had the highest storage modulus.

Literature

- [1] Hu, Y., Shen, L., Yang, H., Wang, M., Liu, T., Liang, T., & Zhang, J. Nanoindentation studies on nylon 11/clay nanocomposites. *Polymer Testing*, 25(4), (2006) 492–497
- [2] Liu, T., Ping Lim, K., Chauhari Tjiu, W., Pramoda, K. P., & Chen, Z.-K.. Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites. *Polymer*, 44(12), (2003)3529–3535
- [3] Zhang, Q., Yu, M., & Fu, Q.. Crystal morphology and crystallization kinetics of polyamide-11/clay nanocomposites. *Polymer International*, 53(12), (2004) 1941–1949

- [4] Zhang, Y., Wang, B., & Hu, G. Isothermal crystallization kinetics and melting behavior of polyamide 11 / silica nanocomposites prepared by in situ melt polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 123, (2012) 273–279
- [5] Choudhury, A., Bhowmick, A. K., & Ong, C. Effect of different nanoparticles on thermal , mechanical and dynamic mechanical properties of hydrogenated nitrile butadiene rubber nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 119, (2010) 1428-144
- [6] Alkan, M., & Benlikaya, R. Poly (vinyl alcohol) Nanocomposites with sepiolite and heat-treated sepiolites. *Journal of Applied Polymer Science*, 112, (2009) 3764-3774
- [7] Zaidi, L., Kaci, M., Bruzard, S., Bourmaud, A., & Grohens, Y. Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide / Cloisite 30B nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 95, (2010) 1751–1758
- [8] Kolesov, I., Androsch, R., Mileva, D., Lebek, W., Benhamida, A., Kaci, M., & Focke, W. Crystallization of a polyamide 11 / organo-modified montmorillonite nanocomposite at rapid cooling. *Colloid Polymer Science*, 291, (2013) 2541-2549

Direct Blending Injection Molding of Polyamide 6 Blends

P. Zierdt¹, S. Henning¹, V. Reichert², J. Studlek³, P. Putsch⁴

¹ Fraunhofer Institute for Mechanics of Materials, Halle (Saale), Germany

² A&E Produktionstechnik GmbH, Dresden, Germany

³ Promix Solutions GmbH, Linden, Germany

⁴ Putsch GmbH, Nürnberg, Germany

1 Introduction

Static mixers are widely used for convective mixing of viscous fluids in numerous applications [1]. The general design consists of a pipe, in which a series of identical, motionless and shifted elements is inserted. Although there are many different types of static mixers, divided by the actual design and number of the elements, the common mixing effect is basically induced by repeated redistribution of the main flow. The mixing efficiency of the different mixer types is judged by the energy consumption and the compactness, represented by the pressure drop and the length, respectively [2, 3]. Especially for mixing tasks in the field of polymer processing, that is highly viscous components and laminar flow, the SMX static mixer has proven its performance [4, 5]. The SMX mixing elements consist of crossed bars at a 45° angle, with the axis of the pipe and each element 90° rotated with respect to the previous element (Fig. 1). A standard SMX mixing element has eight cross-bars and an aspect ratio of length to pipe diameter of $l/D = 1$. Given this design and a typical number of 8 to 10 elements, the SMX static mixer provides a good mixing efficiency, with a compact geometry but rather high pressure drop. Recent investigations of the flow and mixing by numerical simulations enabled the optimization of the SMX geometry [6-8].



Figure 1: Geometry of a single and a double SMX mixing element.

Nevertheless, only a few publications discuss the performance of SMX static mixers in discontinuous mixing processes like injection molding of thermoplastic polymers. At present, SMK mixing nozzles and static mixers for injection molding are mainly used to improve the surface appearance of the molded parts. New approaches aim for their use as direct blending techniques by co-injection of two or more components [9, 10]. The goal of these technical developments is to have a fast and efficient mixing process for the testing of new polymer blend formulations.

2 Experimental

Co-injection molding with an integrated static mixer

The experimental set-up consisted of a two component co-injection molding machine (KM200-2K, KraussMaffei) with a clamping force of 200 tons and an integrated sandwich intermediate plate. A specific SMK static mixing nozzle (SMK-X 10/6, Promix), consisting of 6 elements with a total length of 65 mm and an inner diameter of 10 mm, was installed between the intermediate plate and the test mold for standard tensile bars. The SMK is an adjusted design of the SMX static mixer preferable for injection molding, with strengthened cross-bars for high pressures and flow rates as well as strong viscosity differences of the mixing components. A schematic graph of the experimental set-up is shown in Fig. 2.

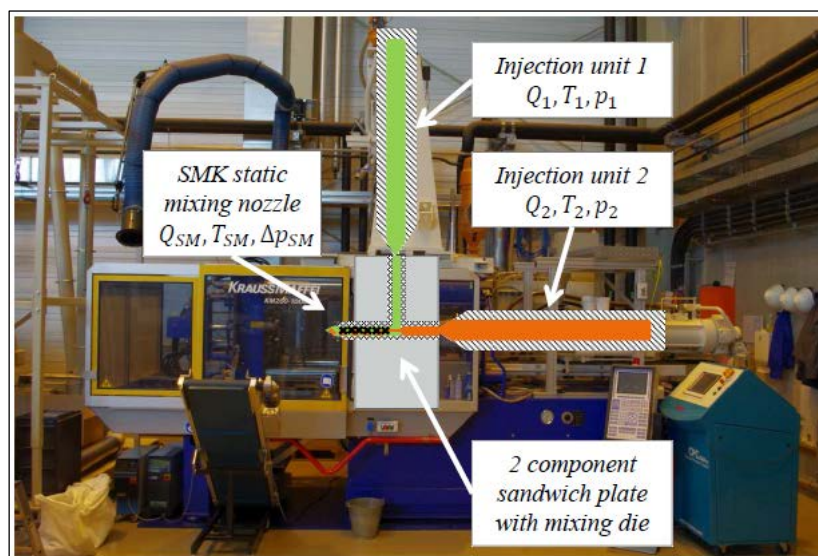


Figure 2: Schematic graph of the experimental set-up.

Blends of Polyamide 6 (Ultramid B27, BASF) and a POE-g-MA/SAN impact modifier (Inter ASA2, Putsch) were processed by simultaneous injection of both molten components through the static mixer into the mold. The composition of the blend system was controlled by the volumetric flow rate ratio of the melt streams, adjusted by the injection speed of the two injection units. Investigation of the mixing efficiency, depending on the mean flow rate inside of the static mixer, was done by a systematic variation of the total volumetric flow rate of both blend components. Thus, it was considered to operate at different constant working points with identical injection times of the two injection units. The melt temperature of the two blend components, the temperature of the hot runner system and the SMK static mixing nozzle was kept constant at 270 °C. The mold temperature was set to 80 °C.

Rheological characterization

The flow behavior of the two components was investigated by high pressure capillary rheometry (Rheograph 2000, Göttfert). The measurements were carried out at 270 °C and drying of the Polyamide 6 was done before the measurements at 80 °C for 16 hours. The received ap-

parent values of shear rate and shear viscosity were corrected according to Bagley and Weissenberg-Rabinowitsch to obtain the true values [11]. Fitting of the obtained viscosity data was done with the power law model for pressure drop analysis of the static mixer and the three parameter Carreau model to describe the flow behavior [12].

Morphological characterization

Morphological investigations were carried out on the middle cross section of the produced tensile bars. For scanning electron microscopic (SEM) investigations, samples were cryo-fractured in liquid nitrogen, coated with platinum and investigated using FEI Quanta 3D FEG and JEOL JSM 6400 SEM operated at accelerating voltages of 5 kV and 15 kV, respectively. For TEM characterization, samples were trimmed and stained en bloc for 2 h at room temperature using freshly prepared ruthenium tetroxide solution. Subsequently, ultrathin sections were produced at -110 °C using a PowerTome PT-PC/CR-X cryo-ultramicrotome (RMC, Tucson) equipped with a diamond knife (Diatome, Biel). Images were recorded by means of a LEO 912 Omega TEM operated at 120 kV.

3 Results and Discussion

Co-injection molding with an integrated static mixer

All experiments were carried out with a fixed blend composition, characterized by the constant volumetric flow rate ratio of the Polyamide 6 (Q_1) and the POE-g-MA/SAN (Q_2), given by $Q_1 = 5.66 \cdot Q_2$. To investigate the influence of the mean flow rate in the static mixer on mixing quality, the total volumetric flow rate $Q_{SM} = Q_1 + Q_2$ was systematically raised by the factor of 2. Accordingly, the injection pressure P_i as well as the injection speed v_i of the two injection units changed with each setting. It is important to notice, that injection time t_i was set to be equal for the two injection units for each setting. Nevertheless, slightly differences in the two injection times occurred in the experiments. The resulting injection pressures of the two injection units on the other hand were astonishingly equal. An overview of the resulting process parameters is given in Tab. 1.

Table 1: Flow rates and injection times of the co-injection molding process with the SMK static mixer.

Setting	Q_{SM} [mm ³ /s]	Q_1 [mm ³ /s]	Q_2 [mm ³ /s]	t_1 [s]	t_2 [s]
A	9503.31	8077.82	1425.49	4.31	5.38
B	19006.63	16155.64	2850.99	2.46	3.02
C	28509.95	24233.46	4276.49	1.75	2.42
D	38013.27	32311.28	5701.99	1.42	1.54

The differences in the injection times can be addressed to the different flow properties and melt compressibility of the two blend components, since the melt temperatures of both blend components were set to be equal at 270 °C in the experiments. Consequently, further experiments and investigations have to be done to find the appropriate melt temperature for each component for a precisely simultaneous process in terms of injection time. Additional work also has to be done to develop an appropriate control and feedback control technology.

Rheological characterization

The obtained melt viscosities of the investigated Polyamide 6 and POE-g-MA/SAN impact modifier from high pressure capillary rheometry were fitted with the power-law model and the Carreau model, respectively. Both components show shear thinning behavior, which is characterized by a decrease in viscosity with increasing shear rate. The shear rate dependent flow curves of the two components fitted with the power-law model are presented in Fig. 3. It is quite obvious that the power-law model leads to viscosity overestimation for flow situations at high shear rates for the Polyamide 6, while for the POE-g-MA/SAN the overestimation is already pronounced at medium shear rates. Power-law indices of $n \sim 0.9$ and $n \sim 0.6$ were found for the PA6 and the POE-g-MA/SAN at $T = 270^\circ\text{C}$, respectively.

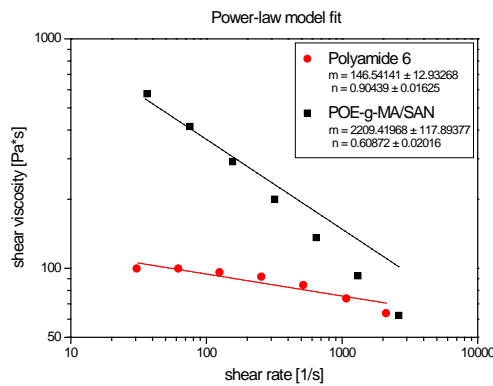


Figure 3: Power-law model fit of the shear rate dependent viscosity of the blend components at $T=270^\circ\text{C}$.

Fitting of the viscosity data with the Carreau model resulted in the flow diagram shown in Fig. 4. The Carreau model seems to fit the viscosity data of the Polyamide 6 quite well, for the POE-g-MA/SAN a slight overestimation at high shear rates was found. This is addressed to the multiphase structure of the impact modifier.

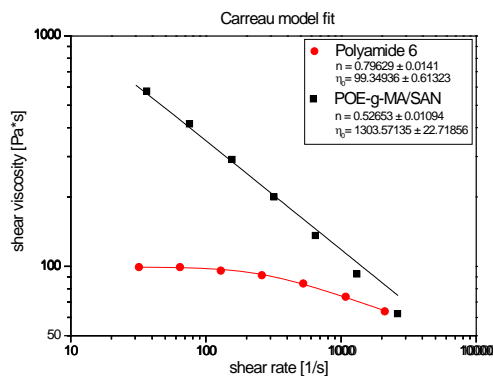


Figure 4: Carreau model fit of the shear rate dependent viscosity of the blend components at $T=270^\circ\text{C}$.

Average pressure drop and shear rate

A common approach to determine the average pressure drop across a static mixer ΔP_{SM} is to define a ratio with the pressure drop in an empty pipe of equivalent length ΔP_0 , given by the Hagen-Poiseuille equation. This dimensionless ratio, called Z factor, describes the increase in energy costs when the static mixer elements are installed in the flow process [6].

$$Z = \frac{\Delta P_{SM}}{\Delta P_0} \quad (1)$$

The value of ΔP_{SM} is based on the flow condition in the static mixer, which is generally characterized by the Reynolds number Re . For shear thinning fluids the Reynolds number Re can be modified to the Metzner-Reed Reynolds number Re_{MR} by using the power-law model [6, 7]. The estimation of Re_{MR} can be done according to Eq. 2, where ρ is the melt density, v is the mean axial velocity, D is the tube diameter, η is the dynamic viscosity and n being the power-law index.

$$Re_{MR} = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\eta \cdot ((3n + 1)/4n)} \quad (2)$$

The estimation of the average pressure drop of the SMK static mixer ΔP_{SM} for shear thinning fluids like polymer melts can be done according to Eq. 3, where $NeRe_{MR}$ is a constant depending on the geometry of the static mixer, Q_{SM} is the volumetric flow rate, L is the length, n is the power-law index and $m' = m((3n+1)/4n)^n$ as the consistency index of the power law-model [7].

$$\Delta P_{SM} = \frac{NeRe_{MR} \cdot m' \cdot L}{8 \cdot D} \left(\frac{32Q_{SM}}{\pi D^3} \right)^n \quad (3)$$

The estimation of the shear rate $\dot{\gamma}_{SM}$ in the SMK static mixer can be done by an empirical approximation, where $\dot{\gamma}_{SM}$ is 8 times that of an equivalent empty tube $\dot{\gamma}_0$. Numerical simulations have shown that $\dot{\gamma}_{SM} = 6.2 \cdot \dot{\gamma}_0$ for shear thinning fluids and $Re \leq 10$ [7]. Correspondent calculations of the average pressure drop ΔP_{SM} and the shear rate $\dot{\gamma}_{SM}$ for the four volumetric flow rates Q_{SM} investigated were done and the results are shown in Tab. 2. A mixer constant of $NeRe_{MR} \sim 1032$ and a constant Z factor of ~ 32.8 were found, which is in good agreement with the reported data in literature at $Re \leq 10$ [6, 7].

Table 2: Calculated average pressure drop and flow rate in the SMK static mixer.

Setting	Q_{SM} [mm ³ /s]	Re_{MR} [-]	ΔP_{SM} [bar]	$\dot{\gamma}_{SM}$ [1/s]
A	9503.31	0.12	63.79	600
B	19006.63	0.25	119.10	1200
C	28509.95	0.39	171.64	1800
D	38013.27	0.54	222.48	2400

Morphological characterization

Characterization of the obtained blend morphology by the co-injection molding process with the static mixer was done by SEM and TEM on the cross sections of the produced tensile bars. A coexistence of a spherical and sheet like morphology of the POE-g-MA/SAN phase in the Polyamide 6 was found for all specimens, represented in Fig. 5 for the highest volumetric flow rate investigated. This is in contrast to earlier investigations on the same material system, when twin-screw extrusion was used as mixing technology and only a spherical core-shell morphology with a mean diameter of 500 nm was found [13].

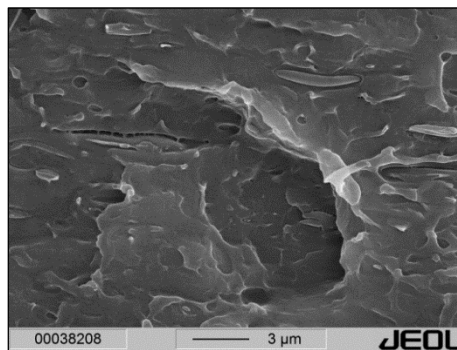


Figure 5: SEM micrograph of the blend morphology at the highest volumetric flow rate Q_{SM} investigated.

4 Conclusions

Slight differences in the injection times of the two injection units occurred during the processing of Blends of Polyamide 6 and a POE-g-MA/SAN impact modifier, due to the different flow behavior and melt compressibility of the two components at the processing temperature of 270 °C. Optimization of the experimental setup and the process parameters has to take this effect into account. Rheological characterization by high pressure capillary rheometry and fitting of the viscosity data with the power-law model revealed an overestimation at high shear rates for both components. Thus, a correspondent inaccuracy has to be considered when judging the mixing efficiency of shear thinning fluids in a static mixer with a power-law index based approach.

Nevertheless, estimation of the average pressure drop and shear rate in the used SMK static mixer for the different volumetric flow rates of the conducted experiments was done. A good agreement of the resulting Z factor with the reported data in literature for laminar mixing of shear thinning fluids and $Re \leq 10$ was found. A maximum pressure loss of 222.48 bar and a shear rate of 2400 1/s at the highest volumetric flow rate was found for the SMK static mixer

investigated. Morphological characterizations constrained that further investigations by computational fluid dynamics are needed to understand the morphology building process, leading to coexistent sheets and droplets of the dispersed phase.

References

- [1] R.K. Thakur; Ch. Vial; K.D.P. Nigam; E.B. Nauman; G. Djelveh, *Trans IChemE*, **81**, 787-826 (2003)
- [2] M.H. Pahl; E. Muschelknautz, *Chem-Ing.-Tech.*, **51**, 347-364 (1979)
- [3] H.E.H. Meijer; M.K. Singh; P.D. Anderson, *Progress in Polymer Science*, **37**, 1333-1349 (2012)
- [4] F. Streiff, *Chem.-Ing.-Tech.*, **52**, 520-522 (1980)
- [5] M. Fleischli; F.A. Streiff, *Chem.-Ing.-Tech.*, **62**, 650-654 (1990)
- [6] J.M. Zalc; E.S. Szalai; F.J. Muzzio; S. Jaffer, *A.I.Ch.E. Journal*, **48**, 427-436 (2002)
- [7] S. Liu; A.N. Hrymak; P.E. Wood, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 1753-1759 (2006)
- [8] M.K. Singh; P.D. Anderson; H.E.H. Meijer, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 362-376 (2009)
- [9] J. Stebani; G. Maier; E. Bacher, *Kunststoffe*, **9**, 227-231 (2007)
- [10] G. Steinbichler; G. Bäck, *DE Patent 10 2009 035 435 A1* (2010)
- [11] P.J. Carreau; D.C.R. de Kee; R.P. Chhabra; *Rheology of polymeric systems*, Hanser-Publishers, New-York (1997)
- [12] P.J. Carreau, *Journal of Rheology*, **16**, 99 (1972)
- [13] P. Zierdt; S. Henning; S. Gandhi; P. Putsch; M. Beiner, *Polymeric Materials 12, Proceedings, Halle (Saale)*, CD (2012)

Structure–properties correlations studies in biodegradable composites comprising rice husk and microfibrillated cellulose

J. Giri^{1*}, S. P. Khatiwada¹, H. H. Le², H.-J. Radusch², R. Lach^{2,3}, W. Grellmann^{2,3},
A. K. Bledzki⁴, L. K. Shrestha⁵, R. Adhikari^{1,6**};

¹ Tribhuvan University, Central Department of Chemistry, Kritipur, Kathmandu (Nepal), ² Martin-Luther University Halle-Wittenberg, Center of Engineering, Halle/Saale (Germany), ³ Institut für Polymerwerkstoffe (IPW), Merseburg (Germany), ⁴ West Pomeranian University of Technology, Institute of Materials Science and Engineering, Szczecin (Poland), ⁵ International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba (Japan), ⁶ Nepal Polymer Institute (NPI), Kathmandu (Nepal)

* girijs@yahoo.com, ** nepalpolymer@yahoo.com

Abstract

In this work (for literature and preliminary studies see [1–3], for example), we investigated comparatively the structure-properties correlations in polymer composites comprising poly(butylene adipate-co-terephthalate), PBAT and cellulosic fillers preparing the sample *via* melt blending procedures. In particular, the influence of different fillers (microcrystalline cellulose and rice husk) on morphology of the composites and their physical properties was studied by electron microscopy (see Figure 1), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, microindentation techniques and differential scanning calorimetry (DSC). Further, the effect of nature and composition of the filler on biodegradation behavior was evaluated. It was found that good dispersion of the cellulosic fillers into the polymeric matrix could be easily achieved without the use of compatibilizers. However, the thermostability of the composites was found to be deteriorated. In overall, the mechanical properties were not reinforced significantly implying that the fabricated blends could be useful only for low load-bearing applications. In this paper, the observed properties of the composites will be discussed in correlation with the spectroscopic and microscopic data.

Acknowledgement

This work was supported by University Grants Commission (UGC) in the frame of a faculty research grant.

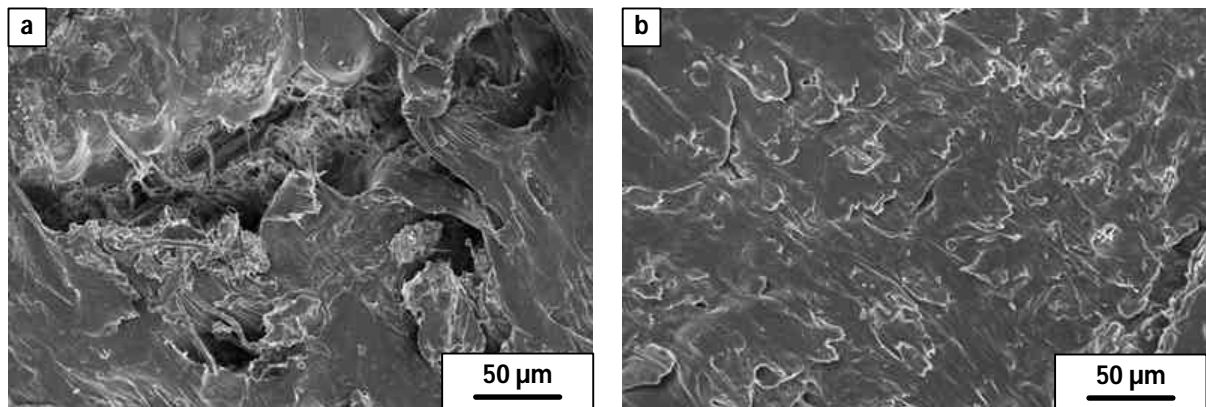


Figure 1: Representative cross-sectional scanning electron micrographs of the ecoflex composites comprising 40% by weight of filler; with microcrystalline cellulose (a) and with rice husk (b)

References

- [1] Giri, J., Le, H. H., Radosch, H.-J., Lach, R., Grellmann, W., Lebek, W., Adhikari, R.: Effect of ketuki fiber on morphology and mechanical properties of thermoplastics composites. *Nepal Journal of Science and Technology* 13 (2012) 73–79
- [2] Giri, J., Le, H. H., Radosch, H.-J., Lach, R., Grellmann, W.: Effect of filler content on morphology and mechanical properties of sisal flour based thermoplastics composites. *International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology* (21.–23.10.2011). Kathmandu (2011)
- [3] Giri, J., Le, H. H., Radosch, H.-J., Lach, R., Grellmann, W., Michler, G. H., Adhikari, R.: Variation in morphology and mechanical properties in sisal fiber based thermoplastics composites. *Kathmandu Symposia on Advanced Materials 2012 (KaSAM 2012)* (09.–12.05. 2012). Kathmandu (2012)

Dehnungsmessung mit faseroptischen Sensoren in der polymeren Klebschicht von Verbindungen: Simulation und Experiment

H. Beinersdorf¹, M. Ganß^{1,2}, M. Kuhne¹, J. Hildebrand², C. Könke¹

**¹ Materialforschungs- und -prüfanstalt an der BAUHAUS-UNIVERSITÄT
Weimar, Weimar (Deutschland)**

**² Juniorprofessur Simulation und Experiment, Institut für Konstruktiven
Ingenieurbau, BAUHAUS-UNIVERSITÄT Weimar, Weimar (Deutschland)**

Abstrakt

Die Füge-technik Kleben ersetzt im Bauwesen mehr und mehr übliche Verbindungstechnologien wie das Schweißen, Nieten und Schrauben. Das Kleben von tragenden Konstruktionen mit polymeren Strukturklebstoffen eröffnet hierbei neue konstruktive und gestalterische Möglichkeiten. Klebstoffe auf Basis von Epoxidharzen und Acrylaten altern in Folge von klimatischen Einflüssen wie z.B. Temperatur, Feuchte und UV-Strahlung. Die polymere Klebschicht ist somit oftmals die Schwachstelle der geklebten Verbindung. Die herstellungsbedingte Qualität und der Zustand einer eingebauten Klebverbindung ist momentan jedoch sehr schwer zur überprüfen.

Im Posterbeitrag werden die Möglichkeiten der Integration von faseroptischen Sensoren in die polymere Klebschicht von Verbindungen zur lokalen Dehnungs-Messung in der Klebfuge unter mechanischer Belastung vorgestellt. Die eingebrachten Sensoren sind Faser-Bragg-Gitter-Sensoren mit einem Durchmesser von ca. 200 µm mit denen lokal eine hochgenaue Messung von Dehnungen möglich ist. Die Integration der Faser-Bragg-Gitter-Sensoren erfolgte mittels Epoxidklebstoffen zwischen Glas-Glas sowie Aluminium-Aluminium-Verbindungen. Mechanische Untersuchungen an den Klebverbunden mit integrierten Sensoren wurden im Biegeversuch sowie im Zugscherversuch unter quasi-statischer Belastung realisiert. Das Dehnungssignal der faseroptischen Sensoren wurde experimentell mittels konventioneller Dehnungsmesstechnik wie Dehnungsmessstreifen und Grauwertkorrelationsanalyse bewertet. Versuchsbegleitend erfolgte eine numerische Simulation der mechanischen Beanspruchungen an den geklebten Verbindungen mit dem Ziel den Versuchsaufbau zu verifizieren und die zu erwartenden Dehnungswerte voraus zu berechnen. Im weiteren Schritt wurden die Randbedingungen der numerischen Modelle den Versuchsrandbedingungen angepasst und eine Verifikation der Messergebnisse durchgeführt. Dabei besteht die Möglichkeit durch Einführen von Unsicherheiten in den Materialparametern und Randbedingungen, Sensitivitäten der Versuchsergebnisse gegenüber diesen Größen abzubilden. Der Vergleich der Simulations- und Versuchsergebnisse ermöglichte eine Validierung der Simulationsmodelle und durch Lösen der inversen Problemstellung konnte eine Anpassung der numerischen Modelle erfolgen.

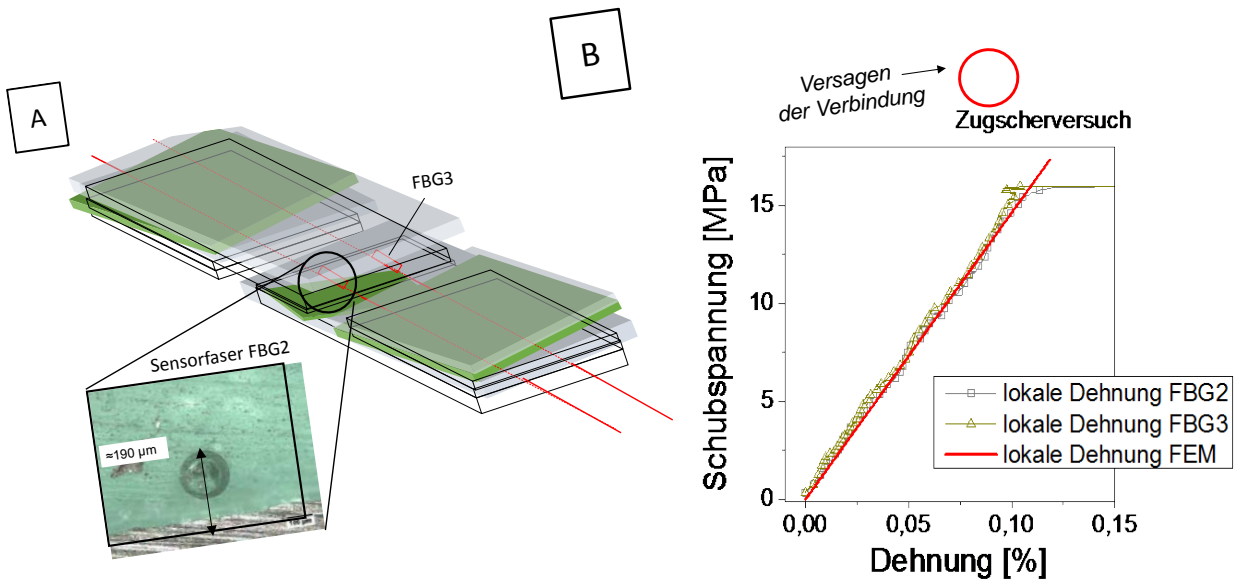


Bild 1: Zugscherversuche an Verbindungen mit integrierten faseroptischen Sensoren: A) Probengeometrie und Lage der Sensorfaser in der Klebstoffschicht; B) Vergleich der Experimente mit der numerischen Simulation - Schubspannung vs. lokale Dehnung in der Klebschicht.

Die Untersuchungen zeigten, dass es möglich ist mit integrierten faseroptischen Sensoren während der Belastung Dehnungen in den Klebschichten zu messen. Die Dehnungswerte in der Klebschicht entsprechen hierbei tendenziell Messwerten die durch konventionelle Dehnungsmessverfahren außerhalb der Klebschicht erfasst wurden. Die experimentell gemessenen Dehnungen in und außerhalb der Klebschicht werden durch die numerische Simulation bestätigt. Daraus folgt, dass es möglich ist, mit den integrierten faseroptischen Sensoren während der Belastung lokale Dehnungswerte in den Klebschichten zu erfassen und Aussagen zum Zustand der Verbindung unter Belastung zu treffen. In weiteren Untersuchungen soll der Einfluss von Temperatur und Klimalagerung auf das faseroptische Messsystem untersucht werden.

Production of protein-based materials: Interaction of functional additives and enzymatic cross-linking

I. Stolte¹, P. Froberg^{1,2}, M. Pietzsch², J. Ulrich¹;

Martin Luther University Halle-Wittenberg, ¹ Center of Engineering Sciences,
² Institute of Pharmacy, Downstream Processing, Halle (Saale) (Germany)

1 Introduction

Protein-based materials are manufactured from a 100 % bio-based protein feedstock from plant and animal origin, being one pillar in the development of sustainable materials and products mainly in market sectors as packaging, agriculture and horticulture as well as in the formulation of pharmaceuticals. Their key additional benefits are biodegradability, compostability and biocompatibility that make the natural-based biopolymers successful in specific market niches [1, 2].

Protein molecules as naturally occurring polyamides are built from 20 L-amino acids according to the genetical information to form a three-dimensional, heterogeneous structure containing a variety of functional groups [3]. The hydrophobic interactions and hydrogen bonding as well as covalent interactions highly influence e.g. the ability of proteins for gelling and film formation [4]. The manufacture of protein-based materials requires a suitable amount of solvent to allow the gelling of the protein raw material and the formation three-dimensional network matrix in the final material, in which plasticizing agents and functional additives are incorporated [5, 6]. The mechanical performance of the protein-based materials are further improved by enzymatic cross-linking during the manufacture as well as the cross-linking controls and decreases the water solubility of the usually hydrophilic materials [7, 8]. Figure 1 shows the molecular structure of microbial transglutaminase (MTG), which is a transferase (EC 2.3.2.13) that catalyzes the formation of isopeptide bonds, being successfully applied for enzymatic cross-linking.

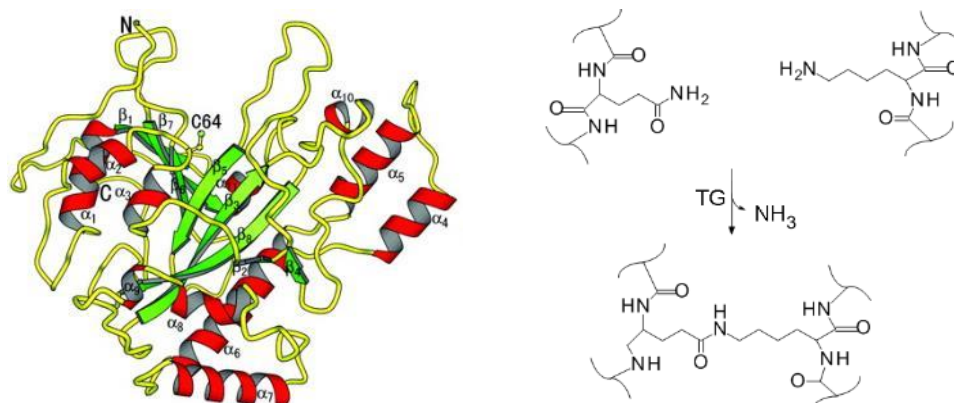


Figure 1: The microbial transglutaminase molecule from *Streptomyces mobaraensis* (left) with the catalytic center at the C64 cysteine residue and the transglutaminase (TG) mediated cross-linking reaction (right) [9, 10]

The catalytic reaction involves an acyl transfer between the γ -carboxamide group of one protein-bound glutamine residue and primary amines, e. g. the ϵ -amine group of a protein-bound lysine [9].

The present work focusses on the optimization of the additional benefit of protein-based films by the incorporation of functional additives in the protein matrix that acts as carrier and release material. As protein raw material, sodium caseinate (NaCas) was used which is derived from the milk proteins as a by-product of technical grade in the processing of non-marketable milk. Following the approach of an ecological product design, protein-based films own high benefit for the use as agricultural films and seed tapes. In this case, enzymatic cross-linking is an advantageous tool to control the biodegradation of the material during the application as well as the dissolution and release of plant fertilizer salts as functional additives is retarded by the protein matrix. It is known from the field of enzyme technology that the kinetics of the MTG-mediated cross-linking reaction is dependent of the presence of specific salt ions [11]. However, a lack of knowledge is in the precise effect of inorganic salts on the MTG enzyme activity in the manufacture of protein-based films. Being highly relevant for decisions in both product design and process design, this interaction is now highlighted with particular consideration of the amount of fertilizer salts in the protein film forming solution affecting the MTG activity as well as the formation of a micro-scale crystalline structure of fertilizer salts in protein-based films.

2 Materials and methods

The manufacture of protein-based films was carried out by the wet process, that is, the casting of a film forming solution with excess amount of solvent into a mold and subsequent drying of the latter. The film forming solution comprised of NaCas, glycerol as plasticizer and aqueous buffer. Fertilizer salts were added in defined NaCas/salt mass ratio, using potassium nitrate KNO_3 , ammonium nitrate NH_4NO_3 and mixtures thereof as described elsewhere [12]. Figure 2 summarizes the steps of protein film manufacture. Sodium caseinate of technical grade was obtained from Bayerische Milchindustrie eG, Landshut (Germany) and microbial transglutaminase was purchased from Ajinomoto Foods Europe SAS, Hamburg (Germany) as formulation Activa WM™ containing 1 % w/w MTG enzyme and 99 % w/w maltodextrine.

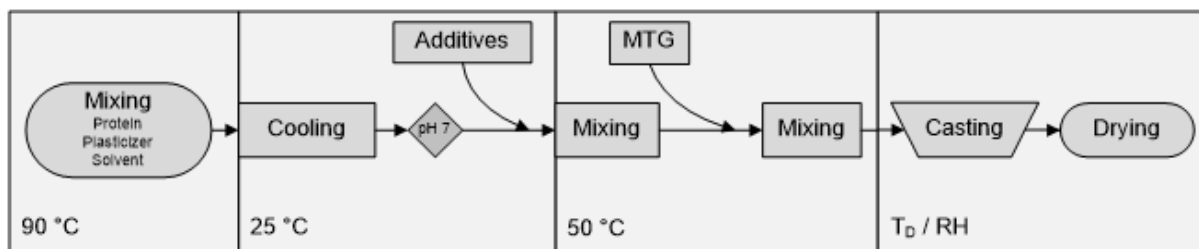


Figure 2: Lab-scale production of protein films by the wet process including the application of enzymatic cross-linking, incorporation of additives as well as varied environmental conditions during film formation and drying. T_D and RH represent defined temperature and relative humidity during drying in an environmental chamber [12].

The enzyme activity of the MTG cross-linking enzyme in the film forming solution was done by time-dependent sample withdrawal from the solution while the cross-linking reaction was ongoing at isothermal conditions at 50°C, which is the temperature optimum of MTG [13]. The samples were analyzed by sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis (SDS-PAGE) that visualizes the increase of cross-linked protein aggregate to the expense of the initial protein substrate as an indirect measure of the reaction progress as described elsewhere [12].

Mechanical analysis of dried protein films with and without enzymatic cross-linking (+ / - MTG) and in presence of incorporated additive salts was carried out according to DIN EN ISO 527-3 as described elsewhere [12, 14]. Optical micrographs of

A general assessment of the MTG enzyme activation or inhibition in dependence of a variety of substances of potential product or process relevance was performed by the spectrophotometric hydroxamate assay in absence of protein and plasticizer in the solution as described elsewhere [12, 15].

3 Results and discussion

In Figure 3, tensile strength and elongation at break of NaCas films are shown that contained additive salts in a constant NaCas / salt mass ratio of 6:1. Films with (+MTG) and without (-MTG) enzymatic cross-linking treatment are compared. The tensile properties were measured according to DIN EN ISO 527-3 that also included a storage of the films at 25°C and 50 % RH for days for equilibration prior to the mechanical analysis [14]. NaCas films without any salt (0:0) were used as reference to evaluate the effect of the mix of KNO_3 and NH_4NO_3 on the films mechanical performance. In the left part of Figure 3, the maximum tensile strength of cross-linked and non-cross-linked NaCas films is revealed to be unaffected by the incorporated additive salts. Furthermore, the enzymatically cross-linked films are generally enhanced in the tensile strength, which is a 35 % higher maximum tensile strength than for non-cross-linked films due to the stiffening effect resulting from additional covalent isopeptide bonds.

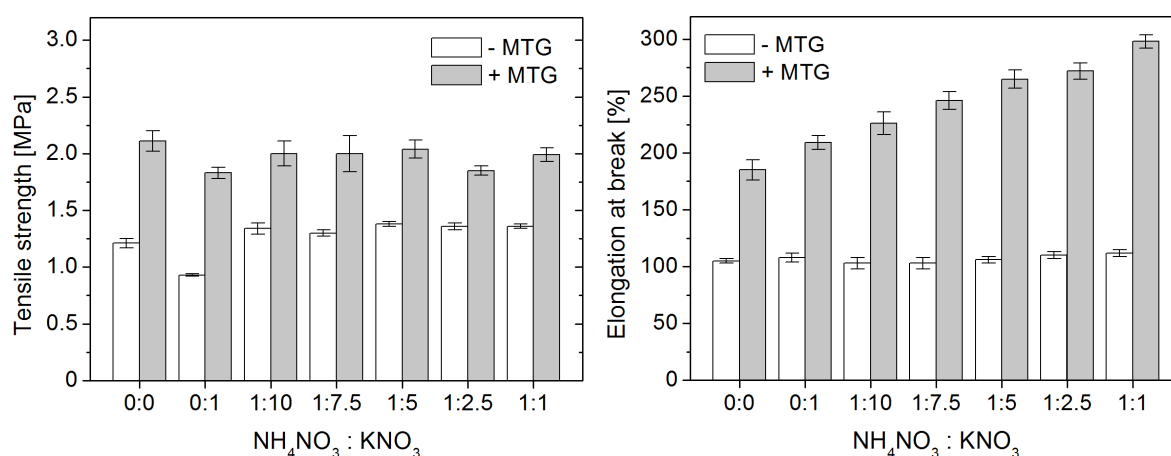


Figure 3: Additive mix of KNO_3 and NH_4NO_3 (given in molar ratios) affecting tensile strength and elongation at break of NaCas films being non-cross-linked or cross-linked with MTG [12].

In the right part of Figure 3, the elongation property of NaCas films without cross-linking is shown to remain independent from the incorporated salts at a NaCas / salt mass ratio of 6:1 that confirms prior work on the tensile performance of NaCas films with KNO_3 incorporated in the film structure [8]. In contrast, the NaCas films cross-linked by MTG exhibit an increase in flexibility as a function of the addition of KNO_3 as single additive and particularly, as a function of the increase of the NH_4NO_3 fraction in the NH_4NO_3 / KNO_3 additive mix. It has to be noted that the overall salt content within a film was kept constant at a NaCas / salt mass ratio of 6:1 for each additive mix. Therefore, the amount of KNO_3 had to be decreased proportionally to the NH_4NO_3 addition according to the given NH_4NO_3 / KNO_3 molar ratio. For NaCas film composition with an additive mix of NH_4NO_3 / KNO_3 in the molar ratio of 1:1 and with enzymatic cross-linking (+MTG), the film elongation was enhanced to 300 % by a synergistic effect of both the MTG activity and the concentration increase of NH_4NO_3 . On the one hand, the MTG-induced cross-linking stabilized the three-dimensional protein network in the film as well as cross-linking may have preserved conformational changes in the NaCas protein that resulted in the higher film flexibility proportionally to the NH_4NO_3 increase in the salt composition. On the other hand, the structure formation of the NaCas molecules is assumed to be modulated by the dissociated ammonium within the film forming solution [16].

When drying an aqueous film forming solution containing plant fertilizer salts, these additive salts will crystallize within the film according to their water solubility property and supersaturation level. In case of the combined use of KNO_3 and NH_4NO_3 , mixed crystals or a solid solution forms from the two salts with a polymorphic crystal structure and water solubility according to the ratios of KNO_3 and NH_4NO_3 in the solid solution [17, 18].

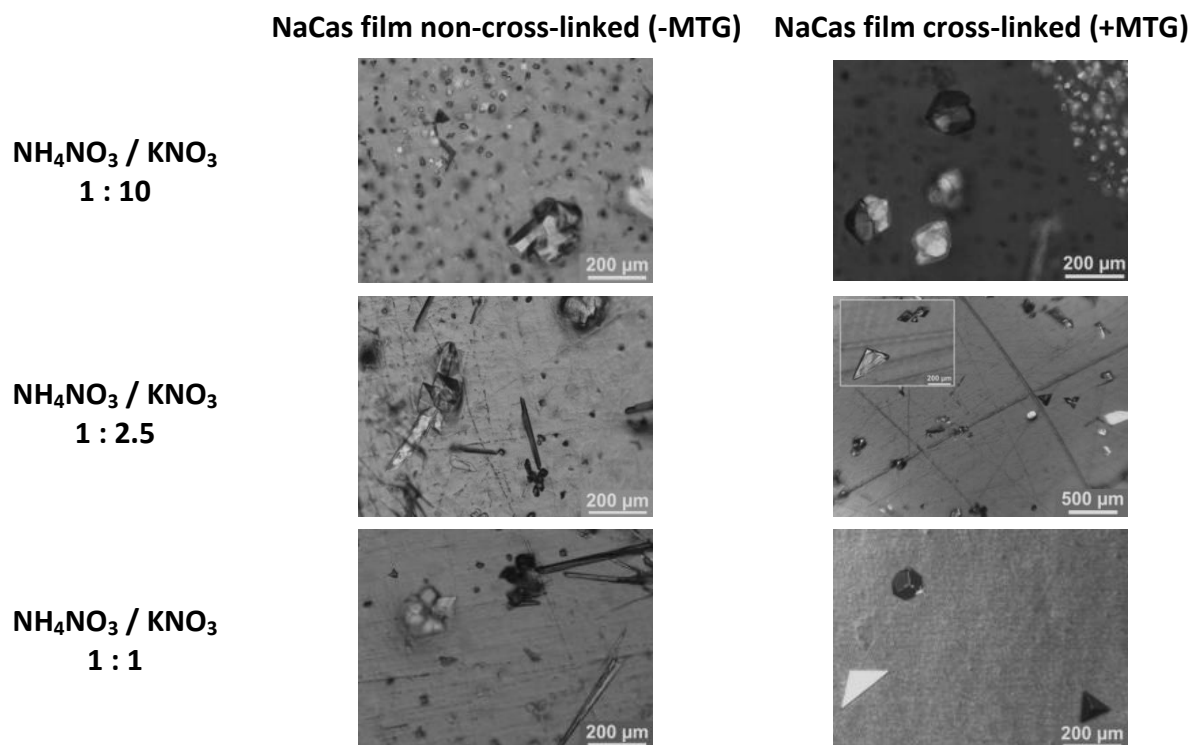


Figure 4: Light microscopy exposures NaCas films with or without application of enzymatic cross-linking during the film manufacture. Crystalline structure of NH_4NO_3 / KNO_3 solid solutions are shown after 7 days of storage at 25°C and 50 % RH in dependence of the ratio of the nitrate salts [12].

In Figure 4, the crystal morphologies of the crystallized $\text{NH}_4\text{NO}_3 / \text{KNO}_3$ solid solution are shown that occur in NaCas films with a constant NaCas/salt mass ratio of 6:1, but a varied molar ratio of NH_4NO_3 and KNO_3 in the salt fraction. The effect of the protein matrix itself on the additive crystallization is seen to be negligible since the molecular weight of the protein molecules and the dissociated salt ions differ strongly. The protein mostly acts a filler material of the crystallizing salt and only effects the deceleration of the crystal growth by diffusion limitation. Additionally, protein, glycerol and maltodextrin (from Activa WM™ enzyme formulation) are hygroscopic film components that bind water to the material. Thus, the crystallization of the functional additives can be discussed independently of the carrier material and is simplified to the ternary $\text{KNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system that exhibits higher water solubility with increasing content of NH_4NO_3 and a change of the orthorhombic KNO_3 crystal structure to not yet further specified crystal polymorphs [12, 17, 18].

In Figure 5, maximum tensile strength and elongation at break of NaCas films with NH_4NO_3 as single nitrate salt additive are summarized as a function of the amount of NH_4NO_3 in the film composition, expressed as mass ratio $\text{NH}_4\text{NO}_3 / \text{NaCas}$. With a water solubility of 2.1 kg L^{-1} at 25°C [19], ammonium nitrate NH_4NO_3 remains dissolved in a NaCas film containing about 10 % w/w moisture as described elsewhere [12]. In the left part of Figure 5, the tensile strength of non-cross-linked films is decreased as a function of the increase of the NH_4NO_3 amount in the films. For cross-linked films, the destabilizing effect of the increasing NH_4NO_3 content is compensated by the isopeptide cross-links until a $\text{NH}_4\text{NO}_3 / \text{NaCas}$ ratio of 1:6. The elongation at break of non-cross-linked films, shown in the right part of Figure 5, remain unaffected by an increase of NH_4NO_3 in the film composition until a $\text{NH}_4\text{NO}_3 / \text{NaCas}$ ratio of 1:6 to be slightly diminished at higher NH_4NO_3 concentrations. Regarding the combined application of NH_4NO_3 incorporation and enzymatic cross-linking, an elongation optimum of about 300 % was determined for films with a $\text{NH}_4\text{NO}_3 / \text{NaCas}$ ratio of 1:6.

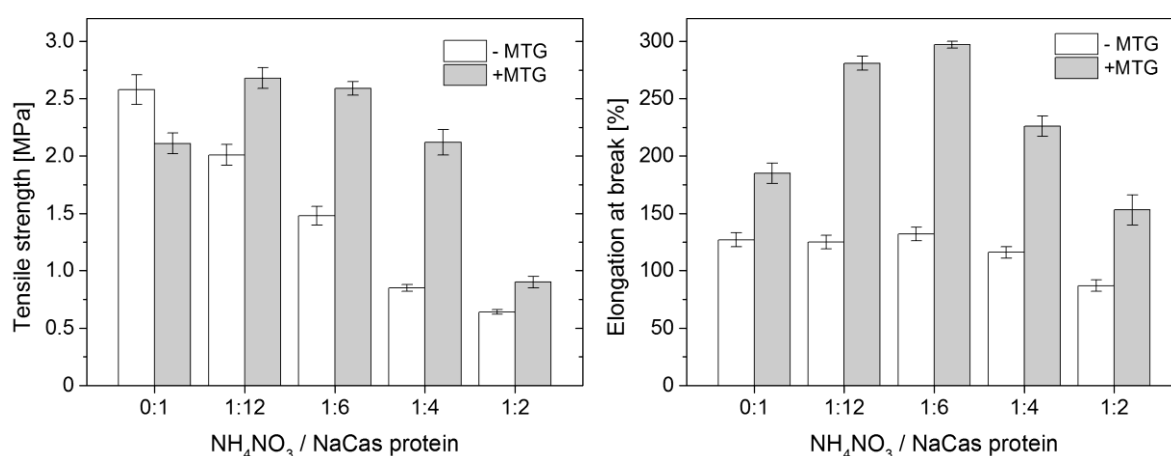


Figure 5: Ammonium nitrate as primary additive in NaCas films affecting tensile strength and elongation at break of the material. The additive content is given in $\text{NH}_4\text{NO}_3 / \text{NaCas}$ mass ratio and enzymatic cross-linking was induced by MTG enzyme, Activa WM™. Films are dried 24 h at 25°C and 50 % RH and stored at same conditions.

The plasticizing effect of NH_4NO_3 on the tensile properties of NaCas films is explained by the hygroscopic property of the nitrate salt, attracting water moisture from the environment that acts as a plasticizer in protein films. Furthermore, dissociated NH_4NO_3 , additionally to

the material moisture, extends the free volume between protein polymer chains in the matrix [20]. In case of enzymatic cross-linking, the effect of NH_4NO_3 is two-fold. At low concentration of NH_4NO_3 in the film forming solution, the dissociated salt ions interfere with NaCas molecules by ionic interactions to affect conformational changes. The optimum tensile strength and elongation of NaCas films at NH_4NO_3 / NaCas ratio of 1:6 indirectly confirm access to more reactive amino acid residues to build isopeptide cross-links mediated by MTG catalysis. For higher NH_4NO_3 concentration, it has to be noted that ammonium inhibits the MTG activity which is confirmed by SDS-PAGE analysis of the NaCas conversion to high molecular weight aggregates by enzymatic cross-linking as shown in Figure 6.

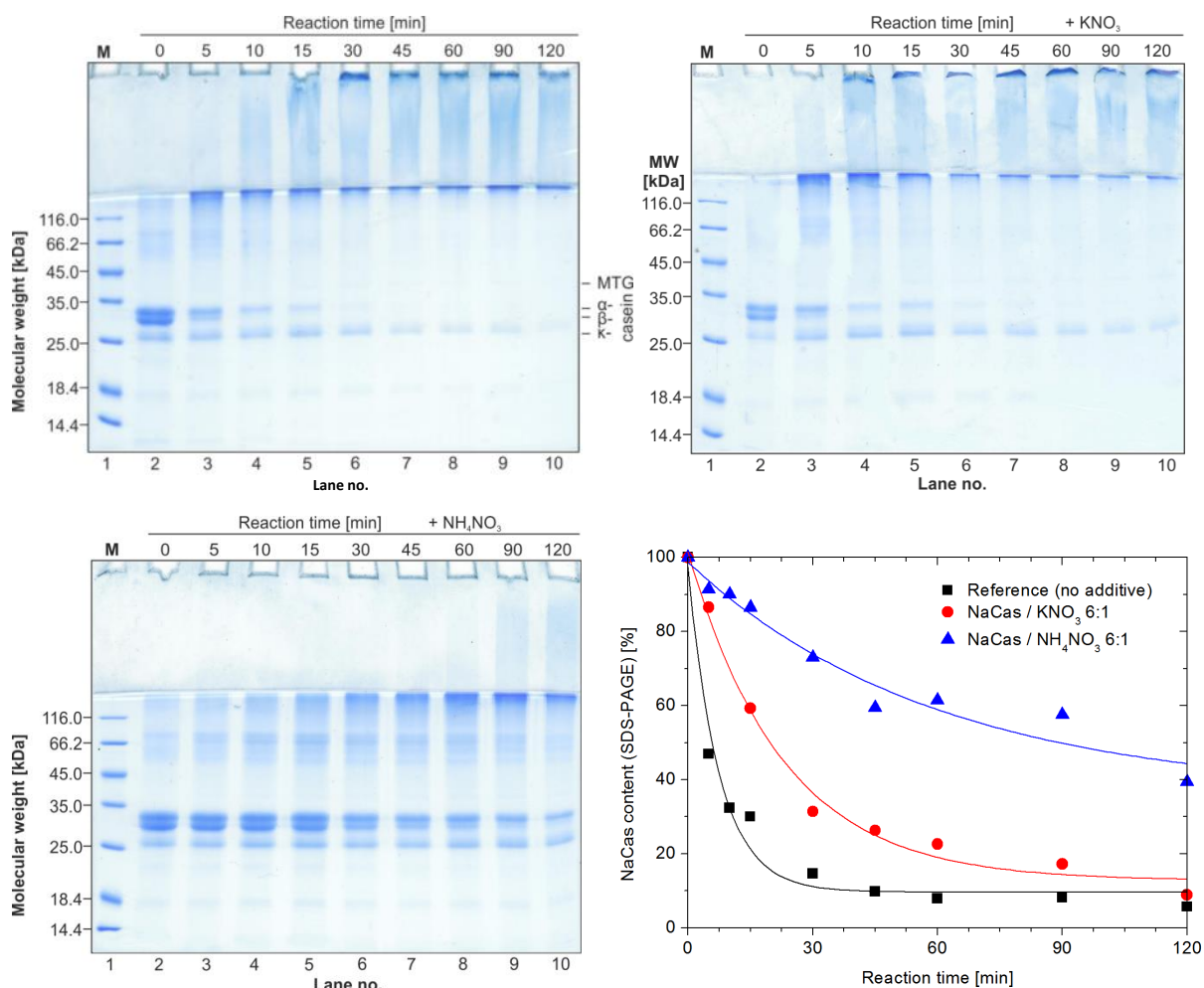


Figure 6: Investigation of cross-linking kinetics affected by salt additives as visualized by SDS PAGE and densitometry analysis of the NaCas bands intensity (bands within range of 25 – 35 kDa) showing the decrease in the original NaCas content by enzymatic cross-linking. Samples were withdrawn from film forming solutions containing NaCas and Activa MTG. The NaCas / salt mass ratio amounted to 6:1 for both salts KNO_3 and NH_4NO_3 .

The MTG activity as function of potential material additives was further investigated by the spectrophotometric hydroxamate assay in absence of NaCas and data are summarized in Figure 7 [12, 15]. In the assay, the additive concentration of about 30 mM represents conditions in the film forming solution in case of KNO_3 , being the same ratio of additive and MTG

molecules. In the left part of Figure 7, the effect of inorganic salts on the MTG activity are shown that can be used as functional additive, as well as urea, due to their plant fertilizing property. Citric acid and sodium dodecyl sulfonate, in the right part of Figure 7, have been analyzed because of potential crystal growth control as further described elsewhere.

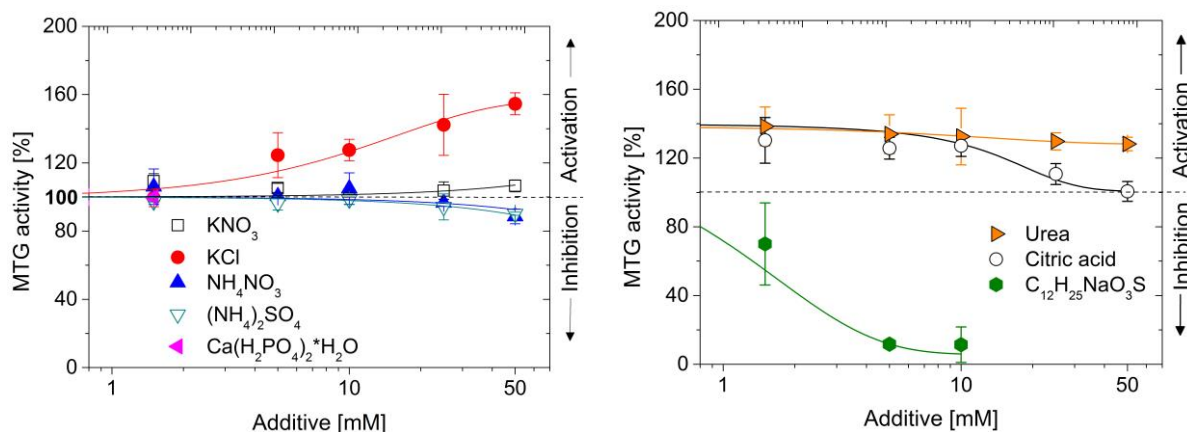


Figure 7: Dependency of Activa MTG reaction kinetics on inorganic additives (left) and organic additives (right). The transglutaminase activity was measured by hydroxamate assay [15]. The MTG activity without influence of additives (100 %) is represented by the dashed line. C₁₂H₂₅NaO₃S is sodium dodecyl sulfonate [12].

4 Conclusions

The mechanical performance of NaCas can be tailored by enzymatic cross-linking as well as incorporated salt additives that was shown in this study regarding the use of inner-film crystallizing NH₄NO₃ / KNO₃ solid solution and non-crystallizing NH₄NO₃ as single functional additive. With the knowledge about the interaction of the NaCas protein matrix with the incorporated additives and an optimum plant fertilizer content, tools for a product design with high additional benefit are given, e. g. in case of agricultural films.

A variety of substances has been proven to change the enzyme kinetics of the microbial transglutaminase Activa MTG. The polymer additives had been chosen mostly because of their fertilizer functionality and included neutral inorganic salts and organic substances. The activating or inhibiting effect of the additives and the MTG activity results mainly in the increase or decrease of the reaction rate. The cross-linking level is usually not altered. Thus, enzyme activation or inhibition plays a minor role in the wet process, but is seen to have a huge impact in the scale up. The dry process, e.g. the extrusion technique is commonly used and the reactive extrusion is strongly dependent on the enzyme kinetics. Particularly the residence time can be diminished by MTG activation. Another way of process control may be the counteraction against high pressure issues by deceleration of the MTG reaction. Therefore, the synergy of enzymatic cross-linking and functional additives is seen to be a completely new approach in the control of the film extrusion process.

References

- [1] Bier, J., Verbeek, C., Lay, M.: An eco-profile of thermoplastic protein derived from blood meal Part 1: allocation issues. *Int. J. Life Cycle Ass.* 17 (2012) 208–219

- [2] Gennadios, A. (Ed.) Protein-based films and coatings. CRC Press, Boca Raton, USA (2002)
- [3] Verbeek, C., van den Berg, L. E.: Extrusion processing and properties of protein-based thermoplastics. *Macromol. Mat. Eng.* 295 (2010) 10–21
- [4] Wittaya, T.: Protein-based edible films: characteristics and improvement of properties. *InTech* (2012) doi: 10.5772/48167
- [5] Oh, J. H., Wang, B., Field, P. D., Aglan, H. A.: Characteristics of edible films made from dairy proteins and zein hydrolysate cross-linked with transglutaminase. *Int. J. Food Sci. Techn.* 39 (2004) 287–294
- [6] Gällstedt, M., Hedenqvist, M. S., Ture, H.: Production, chemistry and properties of proteins. In: Plackett, D. (ed.): *Biopolymers – new materials for sustainable films and coatings*. Wiley, Padstow, UK (2011) 107–132
- [7] Patzsch, K., Riedel, K., Pietzsch, M.: Parameter optimization of protein film production using microbial transglutaminase. *Biomacromolecules* 11 (2010) 896–903
- [8] Froberg, P., Pietzsch, M., Ulrich, J.: Effect of crystalline substances in biodegradable films. *Chem. Eng. Res. Des.* 88 (2010) 1148–1152
- [9] Kashiwagi, T., Yokoyama, K., Ishikawa, K., Ono, K., Ejima, D., Matsui, H., Suzuki, E.: Crystal structure of microbial transglutaminase from *Streptoverticillium mobaraense*. *J. Biol. Chem.* 277 (2002) 44252–44260
- [10] Büttner, K., Marx, C. K., Hertel, T. C., Pietzsch, M.: Optimierung einer rekombinanten mikrobiellen Transglutaminase. *Chem. Ing. Tech.* 82 (2010) 43–49
- [11] Lu, S. Y., Zhou, N. D., Tian, Y. P., Li, H. Z., Chen, J.: Purification and properties of transglutaminase from *Streptoverticillium mobaraense*. *J. Food Biochem.* 27 (2003) 109–125
- [12] Stolte, I.: Crystallizing additives in protein-based materials. PhD thesis, Martin Luther University Halle-Wittenberg, 2013, urn:nbn:de:gbv:3:4-11120
- [13] Ajinomoto Foods Deutschland GmbH, Hamburg, Activa™ transglutaminase, Material safety data sheet and homepage, www.ajinomoto.de, 29 April 2014.
- [14] DIN EN ISO 527-3 (2003): Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 3: Prüfbedingungen für Folien und Tafeln
- [15] Folk, J. E., Cole, P. W.: Transglutaminase: Mechanistic features of the active site as determined by kinetic and inhibitor studies. *Biochim. Biophys. Acta* 122 (1966) 244–264
- [16] Grabowska, K. J., van der Goot, A. J., Boom, R. M.: Salt-modulated structure formation in a dense calcium caseinate system. *Food Hydrocolloids* 29 (2012) 42–47
- [17] Dejewski, B.: The characteristics of the mixed crystals of the $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ System at 298 K. *Cryst. Res Technol.* 35 (2000) 1059–1067
- [18] Chien, W. M., Chandra, D., Helmy, A. K., Franklin, J., Rawn, C. J.: Experimental determination of $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KNO}_3$ binary phase diagram. *J. Phase Equilib. Diff.* 26 (2005) 115–123
- [19] Sigma Aldrich: Ammonium nitrate, Material Safety Data Sheet, Article no. 221244, November 2013
- [20] Fox, T. G., Flory, P. J.: Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight. *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 581–591
- [21] Matveev, Y. I., Grinberg, V. Y., Tolstoguzov, V. B.: The plasticizing effect of water on proteins, polysaccharides and their mixtures. *Glassy state of biopolymers, food and seeds. Food Hydrocolloids* 14 (2000) 425–437
- [22] Ueki, S., Takagi, J., Saito, Y.: Dual functions of transglutaminase in novel cell adhesion, *J. Cell Sci.* 109 (1996) 2727–2735

Round Robin Test on FNCT as a basis for ISO 16770 revision

O. Mertlova¹, E. Nezbedova²;

¹ Unipetrol RPA, Ltd. Litvinov (Czech Republic), ² Polymer Institute Ltd. Brno (Czech Republic)

1 Introduction

Full Notch Creep Test (FNCT) has for some time been widely used in Europe as one of the tests characterizing slow crack growth (SCG) behaviour of particularly pipe and extrusion PE materials. Among other SCG tests, which exist and are used nowadays, especially for PE pressure pipes, FNCT method was selected for ISO standardization as relatively simple and still sensitive method to characterize PE materials (resin).

The method was standardized in ISO 16770 in 2004 as material property. However, the validity of FNCT data is still not satisfactory, exhibiting scatter of results. Since ISO 16770 publication, several sets of Round Robin Tests (RRT) have been performed with the aim to obtain precision data.

Experimental

RRT review:

During RRT organized since ISO 16770 publication in the frame of ISO TC 61, WG 6 Polyolefins, key factors, like the influence of surface active environment, its ageing, notching procedure, etc. were investigated. Brief review of these Round Robin Tests is given in Tables 1 to 3 for information. Full tests details were presented during annual ISO TC 61 meetings.

Table 1: Brief summary of Precision & Bias tests performed between 2000 and 2008 within ISO TC 61, WG 6 Polyolefins

Year	Participants were distributed	Failure time, t_f (hr)	Standard dev., S_{rel} (%)	No. of total / not relevant labs
2000*	unnotched specimen	238,5	55,6	10 / 6
2005*	pellets	106,2	16,3	7 / 2
	unnotched specimen	87,0	38,6	7 / 4
	notched specimen	97,0	59,2	7 / 3
2006**	notched specimen	see Table 2		4 / 0
2008***	notched specimen	84,0	21,2	13 / 0

Notes:

- * Full results, incl. not relevant ones (deviations from ISO 16770)
- ** Five sets of moulding conditions investigated
- *** Broad RRT using condition No. 5 (see Table 2); however, no cooling rate control was used

Table 2: Moulding conditions investigated within ISO TC 61, WG 6 Polyolefins (2006)

Condition No.	Mould temp. (°C)	Preheating time (min)	Pressure time (min)	Cooling rate (°C/min)	Sheet homogeneity rating*****	t _f (hr)	R ₂
1*	180	45	25	≈ 2	5	83,8	0,771
2**	200	12	10	> 5 hr	4	74,0	0,722
3***	200	45	25	≈ 2	1	54,5	0,743
4	180	25	40	≈ 3,5	3	96,0	0,895
5	200	25	40	≈ 3,5	2	67,1	0,901

Notes :

Preheating pressure: 0,5 MPa, Full pressure: 10 MPa

* ISO 16770 condition

** modified method by Lu, Brown, Polymer Testing, Vol. 11, pp. 309-319

*** sample is a perform

****rating 1 giving the best homogeneity

Conclusion: For further investigation, condition No.5 was selected as method is smooth for common lab & provides reasonable sheet and FNCT homogeneity.

Current RR tests:

The current project (2012-2013) is focused at verification of modified moulding conditions for test specimen preparation to give more homogeneous FNCT results for 10x10 mm cross section tests specimen. As further improvement, automated controlled cooling rate process during specimen preparation was implemented.

2012: FNCT measurement using moulding condition No. 5 (Table 2) was in the first step compared with FNCT results obtained by using standard ISO 16770 condition (No. 1). 10 sets of FNCT measurements were performed for each condition in one lab.

2013: the above tests were extended by FNCT measurements for condition No. 5 in several labs (five labs from AT, CZ, ESP, NL and SWE, representing resin manufacturers, authorized research and testing institutes). The aim was to define reproducibility data with multiple labs.

The 2012, as well as 2013 results are presented in Table 3.

Material: PE-HD, C6-copolymer for extrusion, manufactured by²⁾, density: 945 kg/m³, MFR (190/5): 0,5 g/10 min, failure time ~100 hr

Test specimen dimensions: (100x10x10) mm, (Type B specimen in ISO 16770)

Test specimens preparation: 12 specimens prepared & distributed from one lab¹⁾ to each participant, including detergent

Compression moulding: condition No. 5 in Table 2:

Mould temperature (°C)	Preheating time (min)	Pressure time (min)	Cooling rate (°C/min)
200	25	40	≈ 3,5

Machining: according to ISO 2818

Notching: the notch was introduced by pressing a razor blade into all 4 sides of the test specimen (fresh razor blade for each 6 specimens); notching speed 330 μ /min; notch depth 1.6 mm

Test conditions: test temperature 80 °C, nominal stress 4 MPa

Detergent: Arkopal N110, 2% solution in distilled water, aged 14 days at test temperature

No. of test points: 12 specimens tested (4 stress levels; 3 specimens per each stress)

Evaluation: linear (log – log scale) presented

Table 3: Tests performed for verification of moulding condition No. 5 within ISO TC 61, WG 6 Polyolefins

Year	Labs (n)	Failure time, t_f (hr)	S_{rel} (%)	R_2
2012	1*	100,4	21,7	0,854
	1**	141,7	10,2	0,875
2013	5***	88,9	17,7	0,860
2013	4***	81,1	2,3	0,872

Notes:

In all cases, participants were distributed notched test specimens, prepared in one lab, as well as the detergent.

* moulding condition No. 1

** moulding condition No. 5

*** As possible reasons of one remote result are being investigated currently, both evaluations are presented.

Discussion and conclusions

Since FNCT has been introduced and standardized as PE material test, strong efforts were made to define precision of this method. Despite of the existence of several newer SCG methods especially for PE bimodal / multimodal pipe materials, FNCT, due to being relatively simple and still sensitively distinguishing among similar materials, is broadly used as key acceptance criterion in approval process in several PE applications (pressure pipes, multilayer heating pipes, geothermal pipes, geomembranes, IBC containers, etc.). Therefore, it is extremely important that different testing/certification bodies shall obtain reasonably comparable results.

It has been shown in this paper that a reasonable repeatability can be reached for this method. The current RRT measurements, having implemented several modifications in test specimen preparation, as well as employing strict control of moulding conditions, namely cooling rate, showed improvements in homogeneity of FNCT test results. Measurements

performed in one lab were subsequently supported by measurements in more labs, where standard deviation lowered to approximately 2, 3% of the mean value.

Based on the above described results, a proposal was made during the 2013 ISO TC 61 meeting in China to revise ISO 16770 as Part 1 for standard blow molding/extrusion PE materials with failure times up to 2500 hr (expected lifetime of one batch of detergent); main items to be revised: compression moulding conditions for Type B test specimen to be substituted by condition No. 5; precision statement for Type B test specimen based on the RRT results to be included, as well as other changes (e.g. more detailed description of notching procedure, check of solution activity during the test, etc.).

Subsequently, proposal was made to initiate a New Work Item (NWI) on Part 2 of ISO 16770 for current generation of advanced PE pipe materials with substantially increased SCG resistance (i.e. bimodal / multimodal PE 100, PE 100 RC grades). This project shall be oriented namely at formulation of suitable detergent type/types with increased accelerating effect. Generally, acceleration of the test can be achieved by selection of appropriate test specimen geometry, sharp notch introduction and suitable test conditions (i.e. stress, temperature, and environment). In case of FNCT, the detergent seems to be as the only tool applicable to accelerate this test. Orientation shall therefore be on detergents with suitable acceleration effect, stability in long-time service, resistance against hydrolysis & oxidation, feasible activity control, as well as on environmental aspects.

References

- [1] ISO 16770 Plastics: Determination of environmental cracking (ESC) - Polyethylene (PE) - Full-Notch Creep Test
- [2] Lu X., Brown D., Polymer Testing, Vol. 11, 1992, pp. 309-319

Mechanische und bruchmechanische Eigenschaften von extrudiertem PE-LD in Abhängigkeit von der Prüfkörperdicke

R. Lach¹, K. Reincke¹, M. Ruiz Zúñiga², W. Grellmann¹, B. Langer³;
¹ Polymer Service GmbH Merseburg (Deutschland), ² University of Malaga, Faculty of Science (Spanien), ³ Hochschule Merseburg, Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften (Deutschland)

1 Einleitung

Die Übertragung und Übertragbarkeit von an standardisierten, zumeist an 4 mm dicken Prüfkörpern ermittelten mechanischen und bruchmechanischen Kennwerte auf reale Strukturen oder Bauteile im praktischen Einsatz ist ein zentrales Problem im Spannungsfeld zwischen Werkstoff- und Bauteilprüfung [1]. Wird beispielsweise die Dicke als eine der zentralen geometrischen Größen betrachtet, müssen einerseits solche Strukturen und Bauteile in die Bewertung einbezogen werden, die wesentlich dünner als 4 mm sind wie z.B. Folien, und andererseits aber auch jene mit viel größeren Dicken als 4 mm analysiert werden wie z.B. Bauteile aus Gusspolyamid.

In einer vorhergehenden Studie wurden die mechanischen Eigenschaften und das Bruchverhalten an Blasfolien aus Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD) im Dickenbereich von 15 µm bis 400 µm umfassend bewertet [2]. Die vorliegende Untersuchung erfasst nun das Verhalten von PE-LD bei deutlich größeren Dicken als dem in [2] untersuchten Dickenbereich.

2 Experimentelles

Durch die Fa. Simona AG wurden aus handelsüblichem PE-LD bestehende, $19 \times 19 \text{ cm}^2$ große, extrudierte Platten mit Dicken von 1 mm bis 5 mm bereitgestellt, aus denen die Prüfkörper für die mechanischen und bruchmechanischen Untersuchungen spanend entnommen wurden. Für den einachsigen Zugversuch nach ISO 527 wurden Vielzweckprüfkörper (Schulterstäbe) vom Typ 1BA hergestellt. Die Prüfkörper für die bruchmechanischen Untersuchungen mittels der Methode der wesentlichen Brucharbeit (essential work of fracture, EWF) waren Streifenproben mit der Länge $L = 80 \text{ mm}$ und der Breite $W = 20 \text{ mm}$, die anschließend beidseitig mittels Metallklinge gekerbt wurden (double-edge notched tension (DENT), siehe [3]), wobei die gesamte Kerbtiefe a und damit auch die Ligamentlänge $l = W - a$ variiert wurde ($l \sim 5 - 14 \text{ mm}$). Neben dem Zugversuch beinhaltete die mechanische Grundcharakterisierung auch den instrumentierten Durchstoßversuch nach DIN EN ISO 6603-2 sowie einen registrierenden Mikroeindringversuch zur Bewertung der Werkstoffhärte. Für diese beiden Untersuchungen wurden jeweils quadratische Platten der Abmessung $60 \times 60 \text{ mm}^2$ eingesetzt.

Der einachsige Zugversuch in Anlehnung an ISO 527 wurde mittels einer Universalprüfmaschine Zwick Z020 (Fa. Zwick/Roell) bei Raumtemperatur und mit einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min für die Bestimmung des E-Moduls bzw. 50 mm/min zur Aufnahme des gesamten Spannungs-Dehnungs-Diagramms (σ - ϵ -Diagramms) durchgeführt. Es wurden je Dicke fünf Prüfkörper untersucht.

Die bruchmechanischen Untersuchungen erfolgten ebenfalls mit der Universalprüfmaschine Zwick Z020 bei Raumtemperatur, wobei die freie Prüfkörperlänge zwischen den Einspannklemmen 20 mm und die Prüfgeschwindigkeit 2 mm/min betragen. Die weiteren Analysen basierten hierbei auf den aufgenommenen Kraft-Verschiebungs-Diagrammen von je 15 unterschiedlich tief gekerbten Prüfkörpern pro Prüfkörperdicke. Die Ausmessung der Ligamentlänge erfolgte lichtmikroskopisch (digitales Auflichtmikroskop VHX 500 D der Fa. Keyence).

Der instrumentierte Durchstoßversuch wurde nach der Norm DIN EN ISO 6603-2 an plattenförmigen Prüfkörpern (Abmessungen 60 x 60 mm²) bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Fallbolzengeschwindigkeit beträgt normkonform 4,4 m/s, die gefettete Fallbolzenspitze hat die Form einer Kugelkalotte mit einem Durchmesser von 20 mm. Der Innendurchmesser des Auflagers beträgt 40 mm. Im Rahmen der Experimente wurden je 5 Kraft-Verformungs-Diagramme (F-I-Diagramme) aufgenommen und ausgewertet.

Der registrierende Mikroeindringversuch inklusive der Auswertung der aufgezeichneten Kraft-Eindringtiefen-Diagramme erfolgte in Anlehnung an ISO 14577 mittels des instrumentierten Mikrohärtprüfgeräts Fischerscope H100c der Fa. Fischer (maximale Last: 1 N, Belastungs- und Entlastungsgeschwindigkeit 50 mN/s, Raumtemperatur).

Die zuerst von Mai und Cotterell [4] für Polymere angewandte EWF-Methode wurde grundsätzlich in Anlehnung an die in [5] beschriebene Prozedur durchgeführt. Das heißt, die aus den Kraft-Verschiebungs-Diagrammen ermittelte spezifische Brucharbeit w wurde über die Ligamentlänge l aufgetragen. Da in [6] durch eine kritische Analyse der bis 2005 in der Literatur zur EWF-Methode verfügbaren Daten jedoch festgestellt werden konnte, dass die meisten der in [5] angegebenen geometrischen Restriktionen sich experimentell nicht allgemeingültig verifizieren lassen, wurden die ermittelten Kraft-Verschiebungs-Diagramme und die aus ihnen unter Berücksichtigung der Prüfkörpergeometrie (Ligamentlänge und Prüfkörperdicke) berechneten Werte der spezifischen Brucharbeit wie folgt vereinfachend analysiert:

- (1) Stabile Rissinitiierung muss nach vollständiger Plastifizierung des Ligaments erfolgen.
- (2) Es sollte ein ebener Spannungszustand (ESZ) gewährleistet sein.
- (3) Die je Prüfkörperdicke ermittelten Kraft-Verschiebungs-Diagramme müssen einander selbstähnlich sein.

Bei Einhaltung der obigen Bedingungen (für detaillierte Informationen siehe [6]) kann aus dem sich dann zwischen w und l ergebenden linearem Zusammenhang der Widerstand gegen stabile Risseinleitung (essential work of fracture (EWF) w_e – Schnittpunkt der $w(l)$ -Gerade mit der y -Achse) und der Widerstand gegen stabile Rissausbreitung βw_p (Anstieg der $w(l)$ -Gerade) abgeleitet werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Kennwerte aus den mechanischen Untersuchungen zeigten erwartungsgemäß nur eine geringe Sensitivität bezüglich der Prüfkörperdicke. So nahmen die Steifigkeitskennwerte (Zugelastizitätsmodul E_t und Eindringmodul E_{IT}) sowie die Martenshärte HM (hier nicht dargestellt) etwa linear um 6–10 % bei Erhöhung der Prüfkörperdicke von 1 mm auf 5 mm zu, während die elastische und plastische Verformungsarbeit W_{el} und W_{pl} aus dem Eindringversuch im selben Dickenbereich etwa linear um 3–5 % abnahmen. In Bild 1 sind die Bruchdehnung ϵ_{tB} sowie die Zugfestigkeit σ_m in Abhängigkeit von der Prüfkörperdicke grafisch dargestellt. Es ist ersichtlich, dass nur ein sehr geringer Einfluss der Dicke auf die Festigkeit besteht. Demgegenüber wirkt sich die Dicke aber sehr stark auf die Bruchdehnung aus. Es ist

zu beobachten, dass die Streuung für diese Kenngröße generell größer ist im Vergleich zur Streuung der Zugfestigkeitswerte. Darüber hinaus scheint die Streuung auch von der Dicke der Prüfkörper abhängig zu sein. Während für die Zugfestigkeit kaum ein Einfluss zu verzeichnen ist, steigt die Bruchdehnung mit Erhöhung der Prüfkörperdicke von 1 auf 2 mm stark an.

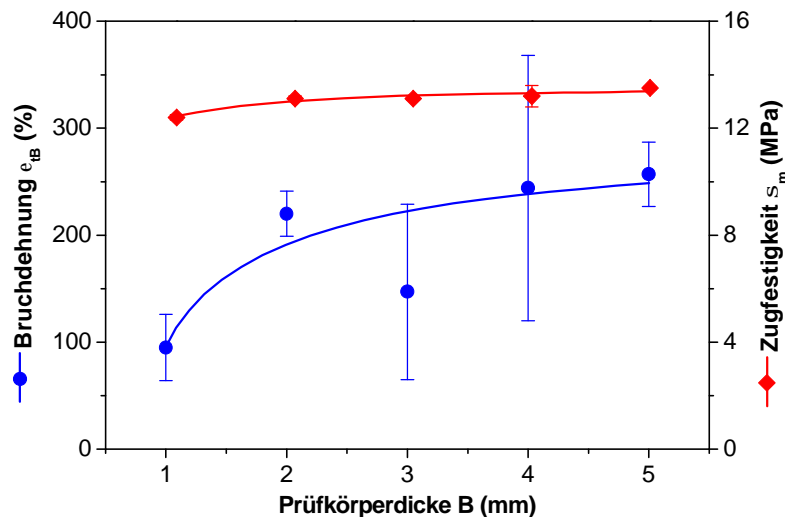


Bild 1: Bruchdehnung ϵ_{IB} und Zugfestigkeit σ_m in Abhängigkeit von der Prüfkörperdicke B

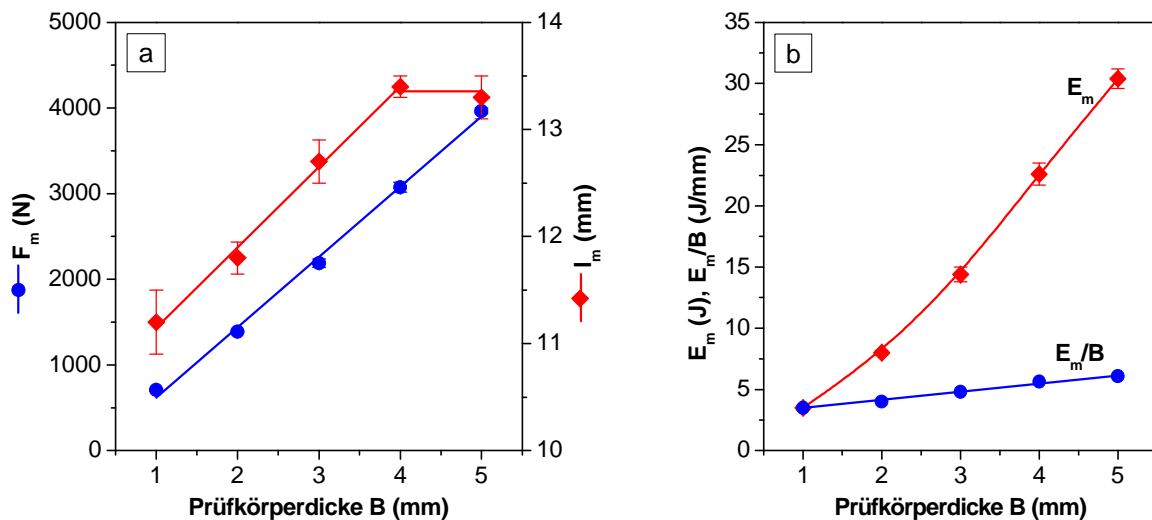


Bild 2: Messgrößen F_m und I_m (a) sowie die Energie E_m und die auf die Prüfkörperdicke normierte Energie E_m/B (b) aus dem instrumentierten Durchstoßversuch

In Bild 2 sind ausgewählte Ergebnisse des instrumentierten Durchstoßversuches dargestellt. Aufgrund der steigenden Prüfkörperdicke kommt es hier zu einem Anstieg der beiden Messgrößen Höchstkraft F_m und Verformung bei der Höchstkraft I_m (siehe Bild 2 a). Dieser Anstieg ist jedoch nur für die Höchstkraft über den gesamten untersuchten Dickenbereich linear. Die Verformung zeigt demgegenüber ein Maximum bei 4 mm Dicke. Das bedeutet, bei höheren

Dicken kommt es zu einer Einschränkung der Verformbarkeit, was jedoch bei der größten untersuchten Dicke noch keinen Einfluss auf die Energie E_m hat, die ebenso wie F_m nahezu linear mit der Dicke ansteigt (siehe Bild 2 b). Durch die Normierung der Energie E_m auf die Prüfkörperdicke wird ersichtlich, dass nur ein sehr geringer Einfluss der Dicke im untersuchten Bereich gegeben ist.

Zusammenfassend kann für die mechanischen Mess- und Kenngrößen festgestellt werden, dass der Einfluss der Prüfkörperdicke relativ gering ist. Mit steigender Prüfkörperdicke kommt es zu einer geringfügigen Erhöhung der Festigkeit und Steifigkeit, die mit einer geringen Verformungsbehinderung einhergeht.

Im Gegensatz dazu lassen die Ergebnisse der bruchmechanischen Untersuchungen in Übereinstimmung mit vorhergehenden Arbeiten (Zusammenfassungen der Ergebnisse finden sich in [7–9]) eine hohe Empfindlichkeit der bruchmechanischen Kennwerte (Widerstand gegen stabile Risseinleitung und -ausbreitung, w_e und β_{w_p}) gegenüber der Prüfkörpergeometrie, insbesondere der Prüfkörperdicke, erkennen (siehe Bild 3).

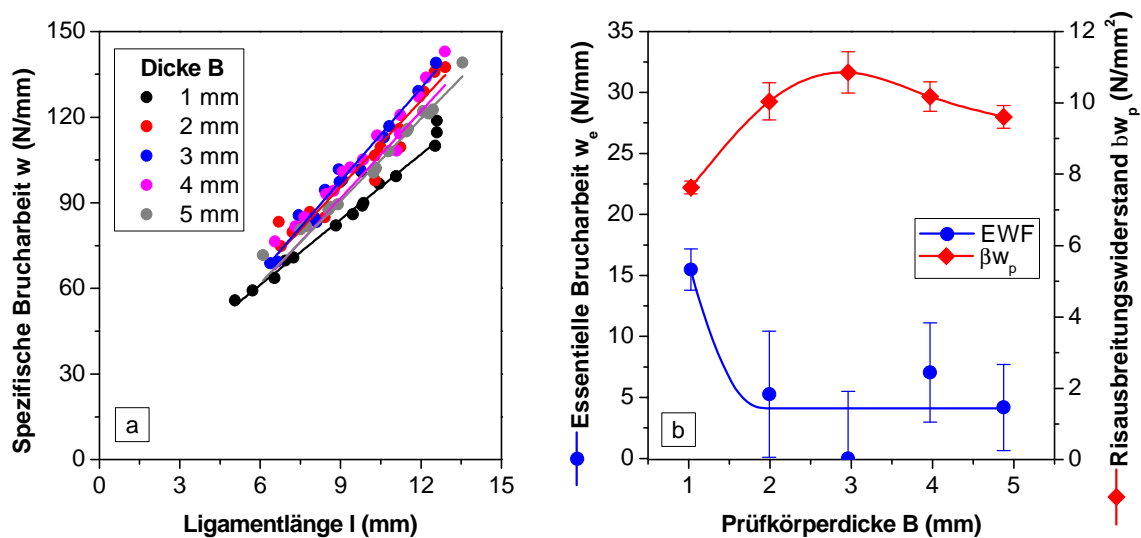


Bild 3: Spezifische Brucharbeit w in Abhängigkeit von der Ligamentlänge l für unterschiedliche Prüfkörperdicken B (a); essentielle Brucharbeit w_e und Rissausbreitungswiderstand β_{w_p} als Funktion der Prüfkörperdicke B

Die hier nicht dargestellten, in Abhängigkeit von der Ligamentlänge und der Prüfkörperdicke aufgenommenen Kraft-Verschiebungs-Diagramme entsprechen grundsätzlich dem aus der vorhergehenden Arbeit [2] für PE-LD bekanntem Habitus, verbunden mit ausschließlich stabiler Rissausbreitung. Dementsprechend ist der Zusammenhang zwischen der spezifischen Brucharbeit w und der Ligamentlänge l für alle Dicken linear (Bild 3 a).

Ungeachtet der hohen Streuung der EWF-Werte ist deutlich zu kennen, dass w_e von 15 N/mm bei $B = 1$ mm auf einen Plateauwert von ~ 4 N/mm bei $B = 2$ – 5 mm abnimmt (Bild 3 b). Der Rissausbreitungswiderstand β_{w_p} zeigt eine gegenüber dem Risseinleitungswiderstand w_e veränderte Funktionalität mit einem Maximum bei $B = 3$ mm. Die bei kleineren Prüfkörperdicken (1–3 mm) zu beobachtende Abnahme von w_e und Zunahme von β_{w_p} ist durch die mit einer Änderung des Spannungszustandes verbundene Zunahme der plasti-

schen Querdehnungsbehinderung erklärbar (zur plastischen Querdehnungsbehinderung siehe z.B. auch [10] in diesem Konferenzband; dort mit den w_e und βw_p entsprechenden Parametern $J_{0,2}$ und $dJ/d\Delta a_{0,2}$).

Danksagung

Die Autoren danken der Fa. Simona AG für die Bereitstellung der extrudierten Platten aus PE-LD. M. Ruiz Zúñiga dankt der International Association for the Exchange of Students for Technical Experience (IAESTE) für die finanzielle Unterstützung ihres Praktikums an der Hochschule Merseburg im Oktober/November 2013.

Literaturverzeichnis

- [1] Grellmann, W., Seidler, S. (Eds.): Polymer Testing. 2nded., Carl Hanser Verlag, München (2013)
- [2] Rennert, M., Nase, M., Lach, R., Reincke, K., Arndt, S., Androsch, R., Grellmann, W.: Influence of low-density polyethylene blown film thickness on the mechanical properties and fracture toughness. *Journal of Plastic Films and Sheeting* 29 (2013) 327–346
- [3] Grellmann, W., Bierögel, C., Reincke, K. (Hrsg.): Lexikon der Kunststoffprüfung und Diagnostik. Merseburg (2013), siehe: wiki.polymerservice-merseburg.de
- [4] Cotterell, B., Reddel, J. K.: Essential work of plane stress ductile fracture. *International Journal of Fracture* 14 (1977) 267–277
- [5] Clutton, E.: Essential work of fracture. In: Moore, D. R., Pavan, A., Williams, J. G. (Hrsg.): *Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers*.ESIS publication 28, Elsevier, Amsterdam (2001), 177–195
- [6] Lach, R., Schneider, K., Weidisch, R., Janke, A., Knoll, K.: Application of the essential work of fracture concept to nanostructured polymer materials. *European Polymer Journal* 41 (2005) 383–392
- [7] Grellmann, W., Seidler, S.: Determination of geometry-independent fracture mechanics values of polymers. *International Journal of Fracture* 68 (1994) R19–R22
- [8] Grellmann, W., Seidler, S., Lach, R.: Geometrieunabhängige bruchmechanische Werkstoffkenngrößen – Voraussetzung für die Zähigkeitscharakterisierung von Kunststoffen. *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik* 32 (2001) 552–561
- [9] Grellmann, W., Lach, R., Seidler, S.: Experimental determination of geometry-independent fracture mechanics values J , CTOD and K for polymers. *International Journal of Fracture, Letters in Fracture and Micromechanics* 118 (2002) L9–L14
- [10] Lach, R., Krolopp, T., Hutar, P., Nezbedova, E., Grellmann, W.: Influence of welding and composition on the short-term stable crack propagation through polyolefin single- and bilayered structures. Tagungsband (CD-ROM) PolyMerTec 2014 (25.–27.06.2014). Merseburg (2014)

Kurzglasfaserverstärkter Probekörper zur Bestimmung biaxialer Werkstoffkennwerte

M. Schöneich¹, M. Stommel²

¹ Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe, Universität des Saarlandes ² Lehrstuhl für Kunststofftechnologie, Technische Universität Dortmund

In der industriellen Anwendung von kurzfaserverstärkten Kunststoffen ist die realistische Vorhersage des Bauteilversagens unter Verwendung geeigneter Materialmodellierungen für FEM-Simulationen von großem Interesse. Zur Materialmodellierung spritzgegossener, kurzfaserverstärkter Kunststoffe werden verschiedene Deformations- und Versagensansätze verfolgt [1,2]. Hierbei kann das mikromechanische Materialverhalten der Matrix des Verbundwerkstoffs oftmals ausreichend genau mit elastisch-plastischen Modellierungsansätzen beschrieben werden. Die Fließflächenbeschreibung nach Drucker-Prager [3] sowie dem semianalytischen Materialmodell SAMP für Kunststoffe [4] ermöglicht die Einbeziehung der unterschiedlichen Fließspannungen der Matrix unter Zug- und Druckbelastungen [5]. Die Kalibrierung dieser Fließflächen erfordert allerdings die Durchführung kombinierter Zug-, Schub und Druckversuche an einem Probekörper. Dieses ist die Motivation zur Entwicklung eines neuen Rohrprobekörpers, der biaxiale Werkstoffkennwerte ermitteln kann. In diesem Beitrag werden die Anforderungen an die Probekörpergeometrie sowie den Herstellungsprozess im Spritzgussverfahren dargestellt. Zudem wird auf die Methodik zur experimentellen Ermittlung der biaxialen Werkstoffkennwerte eingegangen.

Literatur

- [1] Nguyen, B. N., Kunc, V., An Elastic-Plastic Damage Model for Long-Fiber Thermoplastics, *International Journal of Damage Mechanics*, 19, 691, 2010
- [2] Desrumaux, F., Meraghni, F., Benzeggagh, L., Micromechanical Modelling Coupled to a Reliability Approach for Damage Evolution Prediction in Composite Materials, *Applied Composites Materials*, 7, 231, 2000
- [3] Drucker, D. C., Prager, W.: Soil mechanics and plastic analysis for limit design, *Quarterly of Applied Mathematics* 10, 157–165, 1952
- [4] Haufe, A., Du Bois, P. A., Kolling, S.: A semi-analytical model for Polymers subjected to high strain rates. 5th European LS-DYNA Users Conference, 2005
- [5] Kolling, S., Haufe, A., Feucht, M., Du Bois, P. A.: SAMP-1: A semi-analytical model for the simulation of polymers. 4. LS-DYNA Anwenderforum, 2005



Kunststoff-**K**ompetenz **Z**entrum
Halle-Merseburg



Industrie-Kooperationen der Polymer Service GmbH Merseburg GF: Prof. Dr. W. Grellmann Prof. Dr. B. Langer

- BMBF-Verbundprojekt: **Innovativer Regionaler Wachstumskern „KUNST.US“**
KUNST  **US**
Hochauflösende Ultraschallprüftechnik zur Detektion und Klassifikation von Fügefehlern in Kunststoffbauteilen
- Projektpartner:  Hochschule Merseburg
 SONOTEC
 NetCo
 GMBU e.V.
 PSM
- Hochschule Merseburg
 - SONOTEC Ultraschallsensorik GmbH Halle
 - NetCo Professional Service GmbH Blankenburg
 - GMBU-Gesellschaft zur Förderung der Medizin-, Bio- und Umwelttechnik Halle
 - Polymer Service GmbH Merseburg
- Laufzeit: 2012 – 2014
Förderung: BMBF; Gesamtumfang des Forschungsvorhabens: ca. 3,7 Mill €
Projektleiter: Prof. Dr. Heuert, HS Merseburg/Prof. Dr. W. Grellmann, PSM Merseburg
- Kooperationsprojekt: **Entwicklung eines innovativen hybriden Prüfverfahrens zur strukturellen Aufklärung von Deformationseigenschaften elastomerer Werkstoffe**
- Projektpartner:  Hochschule Merseburg
 PSM
- Polymer Service GmbH Merseburg
 - Hochschule Merseburg
- Laufzeit: 2014 – 2016
Förderung: BMWi (AiF Projekt GmbH) im Rahmen des Programms ZIM-KF
Projektumfang: 265 T€
Projektleiter: Prof. Dr. W. Grellmann, (PSM), Prof. Dr. U. Heuert, (HS Merseburg)
- Projekt: **Temperaturabhängige Bestimmung der lokalen Querkontraktionszahl an Kunststoffen mittels Laserextensometrie**
-  PSM
- Laufzeit: 2013 – 2015
Förderung: Investitionsbank des Landes Sachsen-Anhalt
Projektumfang: 117 T€
Projektleiter: Prof. Dr. W. Grellmann, PSM Merseburg
- Projekt: **Entwicklung einer wirtschaftlichen Methode zur zeitraffenden Bewertung des Kriechverhaltens von Kunststoffen auf der Basis der registrierenden Makroeindringprüfung mit Prüfkörpertemperaturierung**
-  PSM
- Laufzeit: 2013 – 2015
Förderung: Investitionsbank des Landes Sachsen-Anhalt
Projektumfang: 116 T€
Projektleiter: Prof. Dr. W. Grellmann, PSM Merseburg
- Projekt: **Entwicklung eines Verfahrens zur on-line Messung von Biofilmen auf Polymeroberflächen – Biofilmsensor**
-  PSM
- Laufzeit: 2013 – 2015
Förderung: EFRE-Mittel, Bund und Landes Sachsen-Anhalt
Projektumfang: 195 T€
Projektleiter: Prof. Dr. V. Cepus, PSM Merseburg



Polymer Service GmbH Merseburg

An-Institut an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg



Hochschulcampus Merseburg

Kooperationspartner :



Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg



Hochschule Merseburg



Kunststoff-Kompetenzzentrum
Halle-Merseburg



Akademie Mitteldeutsche
Kunststoffinnovationen



Institut für Polymerwerkstoffe e.V.
An-Institut an der Hochschule Merseburg

Geschäftsfelder :

Polymersynthese und Modifizierung

Morphologie und Mikromechanik

Kunststoffprüfung und Diagnostik

Instrumentelle Analytik und
Kunststoffanalytik

Kunststofftechnik und
Kunststoffcharakterisierung

Elastomermodifizierung und Elastomer-
und Folienprüfung

Kunststoffoptimierung und Eigenschafts-
bewertung

Sachverständigenbüro: Schadensanalyse

Geschäftsführer:

Prof. Dr. W. Grellmann

Prof. Dr. B. Langer

Ansprechpartner:

Prof. Dr. C. Bierögel

Prof. Dr. V. Cepas

Prof. Dr. I. Kotter

Dr. A. Monami

Prof. Dr. H.-J. Radusch

Dr. K. Reincke

Kontakt :

Telefon : 03461 46 2777 oder 03461 46 2795

Telefax : 03461 46 2592 oder 03461 46 2735

E-mail : info@polymerservice-merseburg.de

Internet : www.polymerservice-merseburg.de



Institut für Polymerwerkstoffe

An-Institut an der Hochschule Merseburg

Kooperationspartner :



Hochschulcampus Merseburg



Hochschule Merseburg



Kunststoff-Kompetenzzentrum
Halle-Merseburg



Akademie Mitteldeutsche
Kunststoffinnovationen



Polymer Service GmbH Merseburg
An-Institut an der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

Tätigkeitsfelder:

Entwicklung

Herstellung

Charakterisierung

Verarbeitung

Prüfung

Beratung

Projektleistungen

Vorstandsvorsitzender

Prof. Dr. Thomas Rödel

Geschäftsführer

Dr. Marcus Schoßig

Ansprechpartner:

Prof. Dr. René Androsch

Prof. Dr. Valentin Cepas

Prof. Dr. Wolfgang Grellmann

Prof. Dr. Uwe Heuert

Prof. Dr. Klaus-Vitold Jenderka

Prof. Dr. Wolf-Dietrich Knoll

Prof. Dr. Hans-Joachim Radusch

Kontakt :

Telefon: 03461 46 2165 oder 03461 46 2784

Fax: 03461 46 2192 oder 03461 46 2766

E-Mail: ipw@ipw-merseburg.de

Internet: www.ipw-merseburg.de





The Chemical Company



Der Unterschied ist messbar



Stiftung Akademie Mitteldeutsche Kunststoffinnovationen

Stiftungszweck Förderung der Bildung, Weiterbildung und des Forschungstransfers auf dem Gebiet der angewandten Polymerwissenschaft und Kunststofftechnik, Unterstützung des Kunststoff-Kompetenzzentrums Halle-Merseburg (KKZ)

- Förderung des Forschungstransfers auf dem Gebiet der Polymerwissenschaft und Kunststofftechnik
- Unterstützung von Projekten zur akademischen Bildung und Weiterbildung sowie Durchführung wissenschaftlicher Veranstaltungen
- Förderung des Wissens- und Ideentransfers aus der Forschung von Universitäten und Hochschulen in die Wirtschaft
- Unterstützung von Studierenden und Doktoranden sowie Vergabe von Mitteln für die Eliteförderung junger Wissenschaftler
- Gewährung von Stipendien

Präsidium

- Prof. Dr. Wolfgang Grellmann**, Präsident
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Hochschule Merseburg
- Prof. Dr. Hans-Joachim Radusch**, Vize-Präsident
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- Prof. Dr. Jörg Kirbs**, Präsidiumsmitglied
Hochschule Merseburg
- Prof. Dr. Beate Langer**, Präsidiumsmitglied
Hochschule Merseburg
- Prof. Dr. Dirk Sackmann**, Präsidiumsmitglied
Hochschule Merseburg

Management

Dr. Katrin Reincke

Stiftungssitz

AMK
Hochschulcampus Merseburg
Geusaer Str., Gebäude 131/1/127
06217 Merseburg

Kontakt

Tel.: 03461 46 2774
Fax.: 03461 46 2766
info@amk-merseburg.de

Geräteaussteller



[Anton Paar Germany GmbH](#)



[BMW](#)



[Bose GmbH ElectroForce Systems Group](#)



[Bruker Optik GmbH](#)

HANSER

[Carl Hanser Verlag](#)



[Coesfeld GmbH & Co. KG](#)



[Fiedler Optoelektronik GmbH](#)



[Funktionale Materialien Rostock e.V. \(FMR\)](#)



[Hochschule Merseburg](#)



[Instron Deutschland GmbH](#)



[Keyence Microscope Europe](#)

LIMESS Messtechnik & Software GmbH

[LIMESS Messtechnik und Software GmbH](#)

LINSEIS
THERMAL ANALYSIS

[Linseis Messgeräte GmbH](#)



[Mettler Toledo](#)

Micro Kern
— Systeme für die Mikrotechnik —

[Micro Kern – Systeme für Mikrotechnik](#)

NETZSCH

[Netzsch Gruppe Erich Netzsch GmbH & Co. Holding KG](#)

POLYKUM e.V.

[POLYKUM e.V.](#)



[Polymer Service GmbH Merseburg](#)



[Q-Lab Deutschland GmbH](#)

 **SHIMADZU**
Excellence in Science

[Shimadzu Deutschland GmbH](#)

SONOTEC 

[SONOTEC Ultraschallsensorik Halle GmbH](#)

 **Springer**
science+business media

[Springer Science+Business Media](#)



[TA Instruments](#)



[Thermo Fisher Scientific GmbH](#)



[TIRA GmbH](#)



[X-Rite GmbH](#)

Zwick / Roell

[Zwick GmbH & Co. KG Ulm](#)

Reibmessung und Analyse der Schnittstelle zwischen Reifen und Fahrbahn

Dr.- Ing. Christian Kipscholl¹, Dipl.- Ing. Reinhold Kipscholl¹, M. Sc. Marvin Ludwig², Dr. Thomas Alshuth², Prof. Dr. Manfred Klüppel², Prof. Dr. habil. Gert Heinrich³

¹ Coesfeld GmbH & Co. KG, Dortmund (Deutschland), ² DIK, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie, Hannover (Deutschland),

³ IPF, Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V, Dresden (Deutschland)

1. Einleitung

Die Reibung zwischen der Lauffläche von Kraftfahrzeugreifen und den verschiedensten Fahrbahnoberflächen ist ein komplexes Thema. Hier stehen zum Beispiel die Anforderungen etwa bei den Vorgängen „Beschleunigen sowie Bremsen“ und „Abrollen“ diametral zueinander. Bekannt ist, dass die wirkenden Reibkoeffizienten abhängig sind von der Fahrbahnoberfläche als auch von den Anteilen der Adhäsions- und Hysteresereibung des für die Reifenlauf­fläche gewählten Werkstoffes, die zudem noch von der Temperatur und Relativgeschwindigkeit der Reibpartner abhängen. Es gilt deshalb heutzutage immer mehr, die Einsichten in die Reibvorgänge zwischen Reifen und Fahrbahn, die vorwiegend für die Optimierung von Reifen erarbeitet und angewandt wurden, für die Optimierung des Gesamtsystems Fahrzeug, Reifen, Fahrbahn einzusetzen [2].

Im vorliegenden Beitrag stellen wir zum einen die Entwicklung eines Reibkraftmessgerätes vor, mit dem präzise mit hoher Wiederhol- und Reproduziergenauigkeit ein weiter Bereich von Normalkraft, Reibgeschwindigkeit und zeitlichem Profil der Reibgeschwindigkeit über dem Reibweg eingestellt werden kann. Darüber hinaus sind beliebige Reibpartner (Beton, Asphalt, Eis, Wasserbenetzung der Reibpartner) zur Prüfung einsetzbar. Zum anderen werden im Folgenden Untersuchungsergebnisse vorgestellt, die die Reibungsanteile quantifiziert darstellen.

2. Grundlagen

2.1 Reibung

Immer wenn zwei Körper sich berühren und sich relativ zueinander bewegen, wirkt eine Reibkraft dieser Bewegung entgegen. Die Reibkraft und die Kraft, welche die Körper in Kontakt hält stehen senkrecht aufeinander und verhalten sich über einen Faktor (Reibungskoeffizient) proportional. Nennen wir die Kraft, welche senkrecht auf der Berührungsfläche der Reibpartner steht F_N für Normalkraft, die Reibkraft F_R und den Reibungskoeffizienten μ , so gilt: $F_R = \mu \cdot F_N$

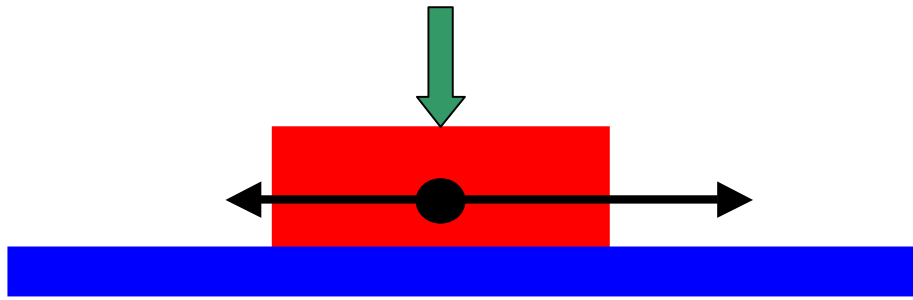


Abb. 2.1 Reibprinzip

Im Weiteren sollen Straßenoberflächen und für Fahrzeugreifen typische Gummimischungen betrachtet werden.

2.2 Reibpartner

2.2.1 Reifenlauffläche

In dem Fall, der näher betrachtet werden soll, ist ein Reibpartner die Lauffläche des Fahrzeugreifens. Er besteht aus einer speziell dafür entwickelten Gummimischung.

Gummi ist ein Werkstoff mit viskoelastischen Eigenschaften, welche dafür verantwortlich sind, dass die entstehenden Reibkräfte nicht nur von der Normalkraft und den Oberflächen der Reibpartner abhängig sind, sondern in entscheidender Weise von der Temperatur und der Geschwindigkeit der Relativbewegung gegenüber dem Reibpartner.

2.2.2 Fahrbahnoberfläche

Der zweite Reibpartner ist die Fahrbahnoberfläche. Gleich welchen Werkstoff man wählt, Gussasphalt, offenporigen Asphalt (Flüster-Asphalt) oder Beton, immer ist die Oberflächenstruktur im Vergleich zur Reifenlauffläche um Größenordnungen steifer, so dass die Asperität der Fahrbahnoberfläche sich unverformt in der Kontaktfläche Reifen/ Fahrbahn in die Lauffläche des Reifens einprägt.

Fahrbahnoberflächen sind selbstaffin, das heißt, ihre Strukturen und Rauigkeitsprofile sind in charakteristischen Längenskalenbereichen wiederkehrend und mathematisch mit Hilfe der fraktalen Geometrie beschreibbar; sie haben ein breites Spektrum an verschiedenen Wellenlängen, die sich überlagern. Das bedeutet, dass sie während des Abrollens bzw. Gleiten des Reifens unter Schlupf ständig in einem geschwindigkeitsabhängigen Frequenzspektrum mit verschiedenen Anregungsamplituden auf die Lauffläche einwirken und diese deformieren.



Abb. 2.2: Fahrbahnoberfläche aus offenporigem Asphalt

2.3 Was sind Ursachen der Reibkräfte?

Im betrachteten Fall sind die wesentlichen Komponenten der Reibung zwischen Reifen und Straßenoberfläche Haftkräfte zwischen Reifen und Fahrbahn und Deformationskräfte, die sich dem Einprägen der Asperitäten in das Gummi der Reifenlauffläche ergeben.

2.3.1 Adhäsionsreibung

Die sich berührenden Oberflächen der Reibpartner gehen intermolekulare Bindungen ein. Während des Abrollens bzw. Gleiten des Reifens unter Schlupf ist einerseits eine Kraft erforderlich, um diese Bindungen zu lösen. Andererseits entstehen neue Kontaktflächen, in denen auf molekularer Ebene neue Bindungen entstehen. So entsteht ein kontinuierlicher, temperatur- und geschwindigkeitsabhängiger Prozess, der die Adhäsionsreibung erzeugt.

2.3.2 Hysteresereibung

Wie oben gesagt, ist Gummi ein viskoelastischer Werkstoff. Die in 2.2.2 beschriebenen, durch die Asperität der Fahrbahnoberfläche erzeugten asymmetrischen Verformungen des Laufflächengummis beim Gleitvorgang folgen daher den bekannten Gesetzmäßigkeiten von Deformationen, dabei auftretenden Kräften, und elastischer und dissipierter Energie. Die durch die Reifenlauffläche dissipierte Energie ist verantwortlich für die sogenannte Hysteresereibung. Sie ist quantifiziert durch den frequenz- und temperaturabhängigen Verlustmodul, der mittels dynamisch-mechanischer Analysen (DMA) bestimmt werden kann.

3. Reibtheorie

Sowohl die Adhäsions- als auch die Hystereseeffekte im Reibprozess ergeben sich durch das Eindringen der Asperitäten der Fahrbahn in die Reifenlauffläche.

Deformiert ein betrachtetes lokales Rauheitsmaximum die Lauffläche des Reifens, vergrößert sich zum einen die Berührungsfläche zwischen den Reibpartnern, was die Adhäsionskraft erhöht. Zum anderen bewirkt die Energiedissipation bei der Rückbildung der Deformation die Hysteresereibung.

In der Praxis wird oft zur Berechnung des Reibkoeffizienten in erster Näherung der Ansatz gemacht, dass die Eindringtiefen der Asperitäten in die Lauffläche ein Maß für die Reibung sind. Die Reibkoeffizienten, die unter dieser Annahme errechnet werden, sind jedoch gegenüber Experimenten mit gleichen Rahmenparametern stets deutlich größer.

Klüppel, Heinrich und Persson [5,17] haben sich eingehend mit den Fragestellungen der Reibung von Gummi auf selbstaffinen Oberflächen beschäftigt. Sie haben hergeleitet, dass die Reibung mit der sogenannten Beanspruchungstiefe der Deformation korreliert. Das heißt, dass abhängig von der Härte des Elastomers die Verformungen mit Deformationsfeldern einhergehen, die die sogenannte Beanspruchungstiefe definieren und in deren Volumen ebenfalls Energie dissipiert wird. In den Überlegungen von Klüppel und Heinrich ist von einem Kontaktmodell ausgegangen worden, in dem die stochastische Beschreibung einer modellhaften selbstaffinen Oberfläche mit kleinen Abständen der Asperitäten angesetzt ist. In diesen Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Eindringtiefe und die Beanspruchungstiefe sich über einen Faktor b linear zueinander verhalten.

4. Reibungsmessgerät

Vor dem beschriebenen Hintergrund hat Coesfeld ein Reibkraftmessgerät entwickelt, mit welchem Reibungskoeffizienten unter Schlupf bei einstellbaren Geschwindigkeiten ermittelt werden können.

Die Anforderungsspezifikation für das Reibungsmessgerät folgt den Anforderungen, die Reifen im Schlupfvorgang sehen, dies sind:

- Austauschbare, konditionierbare Fahrbahnoberflächen
- Geregelte Normalkraft im dem Wertebereich, der den von den realen Verhältnissen auf den Testaufbauten herunterskalierten entspricht
- Elektromechanischer, hochdynamischer Aktuator, mit dem beliebige Schlupfprofile erzeugt können. Zur Regelung ist ein adaptives System zur Verbesserung der Regelgüte (AREM[®]), das schon aus dem dynamischen Biaxialtester und dem Tear Analyser System von Coesfeld bekannt und dort bewährt ist.
- Messung aller Kräfte, die an der Schnittstelle Gummi und Fahrbahnoberfläche während des Tests entstehen. Die Messung der wirkenden Kräfte erfolgt durch einen 3 Koordinatensensor.
- Die gesamte Teststrecke befindet sich in einer Temperierkammer.

Darüber hinaus kann zur Durchführung analytischer Experimente die Fahrbahnoberfläche gegen beliebige Indentoraufbauten ausgetauscht werden.

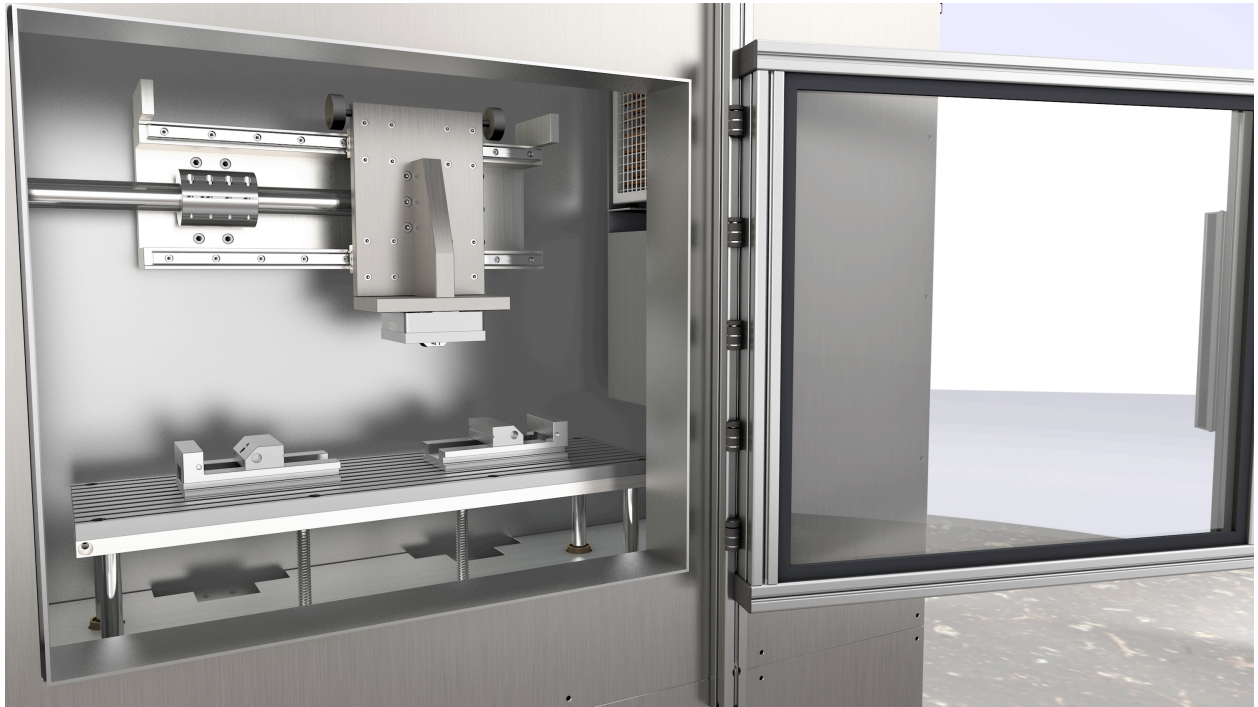


Abb 4.1 Reibtester, Coesfeld GmbH & Co. KG

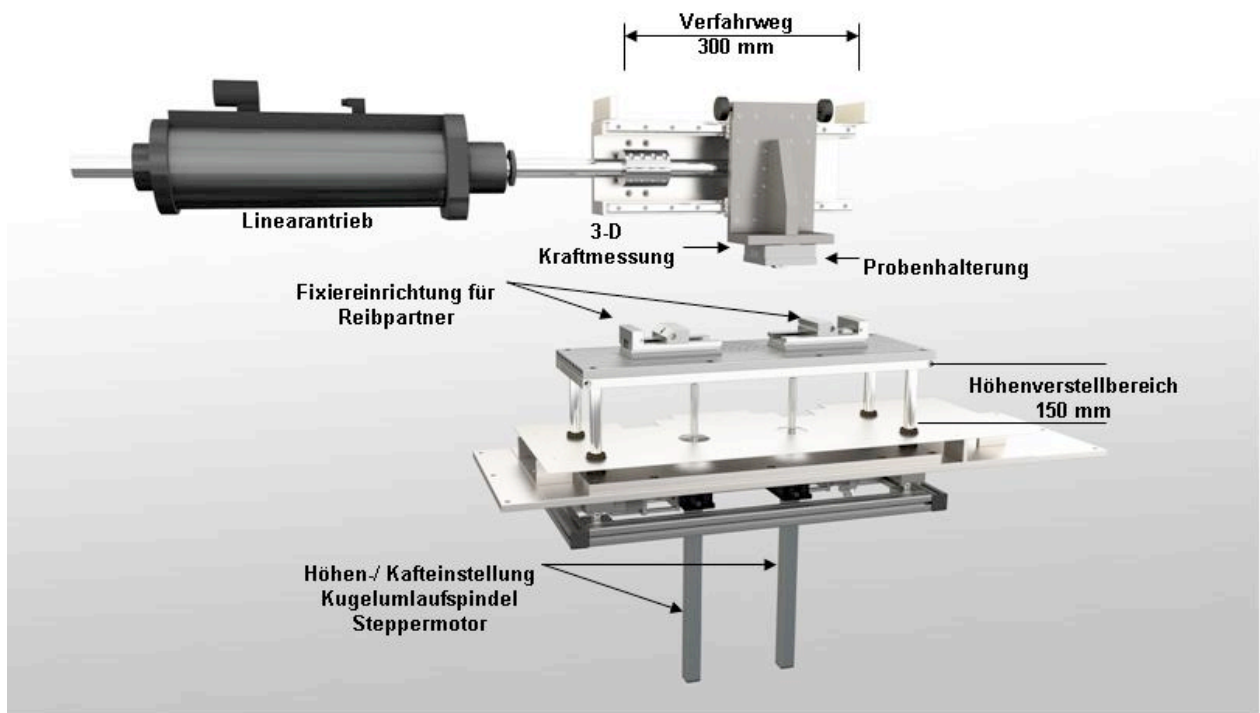


Abb 4.2 Reibtester, Funktionsprinzip

Technische Spezifikation:

Normalkraft:	250 N
Reibantrieb:	
▪ Kraft:	1 kN
▪ Geschwindigkeit:	1,5 m/s
Reibweg:	300 mm
Temperierkammer:	-20 °C bis +100 °C
Optional:	mitfahrende optische Dehnungsmessung

▪ Literaturverzeichnis

- [1] M. Ludwig: Untersuchungen der lokalen Deformationen und des deformierten Volumens von Elastomerwerkstoffen unter Belastung mit Indentoren, Masterarbeit, Universität Hannover, 2013 in Zusammenarbeit mit dem DIK
- [2] N. Kendziorra, C. Schulze, B. Wies, B. Steinauer, A. Meyer, A. Ueckermann: Integrale Betrachtung der Fahrbahngriffigkeit aus Reifen / Fahrbahnsicht VDI-Tagung „Reifen – Fahrwerk – Fahrbahn, 2009
- [3] A. Le Gal: Investigation and Modelling of Rubber Stationary Friction on Rough Surfaces, Dissertation, Universität Hannover, 2007
- [4] E.J. Schramm: Reibung von Elastomeren auf rauen Oberflächen und Beschreibung von Nassbremseigenschaften von PKW-Reifen, Dissertation, Universität Regensburg, 2002
- [5] M. Klüppel, G. Heinrich: Rubber friction on self-affine road tracks, Rubber Chem. Technol. 73, 578, 2000
- [6] J.D. Ferry: Viscoelastic properties of polymers, Wiley, New York, 1961
- [7] K.A. Grosch: Relation between friction and viscoelastic properties of rubber, Proc. Roy. Soc, London. A 274. 21, 1963
- [8] F. Röthemeyer: *Kautschuktechnologie: Werkstoffe-Verarbeitung-Produkte*, Hanser Verlag, München, 2006
- [9] H. Hertz: Über die Berührung fester elastischer Körper, 1881
- [10] J. A. Greenwood, J. B. P. Williamson: Contact of nominally flat surfaces, Proc. R. Soc. London A295, 1966
- [11] V.L. Popov: Kontaktmechanik und Reibung, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2009
- [12] D.F. Moore: The Friction and Lubrication of Elastomers, Pergamon Press, Oxford, 1972
- [13] W. Hoffmann: Vulkanisation und Vulkanisationshilfsmittel, Bayer AG, Leverkusen, 1965
- [14] DIN 53505 (2000-08): Prüfung von Kautschuk und Elastomeren – Härterprüfung nach Shore A und D
- [15] A. Le Gal, X. Yang, M. Klüppel: Evaluation of sliding friction and contact mechanics of elastomers based on dynamic-mechanical analysis, J. Chem. Phys. 123, 2005
- [16] S. Sponagel, J. Unger, K.H. Spies: Härtebegriff im Zusammenhang mit Vernetzung, Bruchdehnung und Dauerfestigkeit eines Elastomers, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2003
- [17] C. Wrana: Introduction to Polymer Physics, Lanxess GmbH Deutschland, Leverkusen, 2009
- [18] B.N.J. Persson: Theory of rubber friction and contact mechanics, J. Chem. Phys.115, 2001

Langsames Risswachstum von Polyethylen: Beschleunigte und alternative Prüfmethoden

**B. Gerets¹, M. Wenzel¹, K. Engelsing¹, M. Bastian¹;
¹ SKZ – Das Kunststoff-Zentrum, Würzburg (Deutschland)**

Das Langsame Risswachstum als Mechanismus des Spannungsrisssversagens gehört zu den wichtigsten Eigenschaften im Hinblick auf die Lebensdauer von Produkten aus Polyethylen. In den letzten Jahren erfolgte daher eine kontinuierliche Weiterentwicklung der Werkstoffe hinzu besonders spannungsrisssbeständigen PE-Typen. Deren prüftechnische Bewertung ist mit den bislang eingesetzten Methoden nur noch eingeschränkt möglich, da sich in akzeptablen Prüfzeiten kein Spannungsrisssversagen mehr einstellt. Eine quantitative Bewertung ist jedoch zur Absicherung der Nutzungsdauer von Produkten, die in Anwendungsfeldern mit erhöhten Anforderungen eingesetzt werden, nach wie vor notwendig. Der vorliegende Beitrag gibt einen Einblick in die Untersuchung und Weiterentwicklung etablierter Prüfmethoden zur beschleunigten Bestimmung des Langsamen Risswachstums sowie in die Entwicklung alternativer Prüfmethoden.

1 Einleitung

Polyethylen (PE) gehört mit einem Anteil von ca. 30 % der europäischen Kunststoffnachfrage [1] zu den wichtigsten Massenkunststoffen. Typische Anwendungsfelder finden sich im Bereich der Folien, Flaschen, Verpackungen, Behälter, Geokunststoffe und Rohre. Dabei sind die Anforderungen an die Qualität und Lebensdauer der Produkte in den letzten Jahren kontinuierlich gestiegen. So sind geforderte Lebensdauern von 50 oder sogar 100 Jahren gerade im Bereich der Bauprodukte keine Seltenheit mehr. Der Auslegung gegen Versagen und der möglichst genauen Abschätzung des langzeitigen Produktverhaltens kommt daher eine große Bedeutung zu. Grundsätzlich können für PE drei verschiedene Versagensarten unterschieden werden. Im Bereich starker mechanischer Beanspruchung und kurzer Versagenszeiten ist ein duktiler Versagen infolge einer lokalen Überschreitung der Streckspannung beobachtbar. Dieser Versagensart kann durch eine geeignete Bauteildimensionierung vorgebeugt werden, da sie durch mechanische Überbeanspruchung des Werkstoffs verursacht wird. Davon zu unterscheiden ist das quasi-spröde Versagen durch Langsames Risswachstum. Die Widerstandsfähigkeit von PE-Werkstoffen gegenüber dieser Versagensart wird als Spannungsrisssbeständigkeit bezeichnet und ist wesentlich bestimmt von der molekularen Struktur. Bei sehr langen Zeiten und nahezu beanspruchungsunabhängig kann ein sprödes Versagen durch thermo-oxidativen Abbau des Polymeren auftreten. Um diese Versagensart im Anwendungsfall zu vermeiden werden üblicherweise Stabilisatoren zugegeben, welche der Oxidation entgegenwirken. Da Spannungsrisssversagen mit 25 % die häufigste Ausfallsursache bei Kunststoffprodukten ist [2], erfolgte eine gezielte Weiterentwicklung von PE-Werkstoffen und Produkten durch die Hersteller. Auch diese hochspannungsrisssbeständigen PE-Qualitäten qualitativ und quantitativ untersuchen und bewerten zu können ist Grundvoraussetzung für zukünftige Werkstoffentwicklungen und die Auslegung von Produkten im Hinblick auf die Spannungsrisssbeständigkeit. Da konventionell beschleunigte Prüfmethoden bei hochspannungsrisssbeständigen PE-Typen an ihre Grenzen stoßen, ist die Weiterentwicklung existierender und die Neuentwicklung alternativer Prüfmethoden notwendig [3].

2 Langsames Risswachstum

Langsames Risswachstum tritt bei Bauteilen aus PE bei Belastungen unterhalb der Streckgrenze des Werkstoffs, d.h. mit vergleichsweise niedrigen Spannungen, nach langen Zeiten auf. Dabei ist der Prozess durch mehrere Phasen gekennzeichnet. Im ersten Schritt entstehen Mikrohohlräume an Defekten oder Inhomogenitäten infolge einer lokalen Spannungsüberhöhung. Eine weitere Belastung führt dann zum Wachstum dieser Hohlräume und damit zur Verstreckung des zwischenliegenden Materials zu hochverstreckten Fibrillen. Erst wenn diese schließlich versagen ist ein Riss bzw. Bruch zu beobachten. Makroskopisch erscheint dieser spröde, ist jedoch mikroskopisch von plastischem Fließen (bei Ausbildung und Wachstum der Fibrillen) bestimmt. [4] Der Widerstand des Werkstoffs gegenüber Spannungsrisssbildung und -versagen ist zum einen von der molekularen Struktur und zum anderen von äußeren Faktoren wie Temperatur, Medien, Kerben und Spannungsniveau abhängig.

3 Prüfmethode zum Langsamem Risswachstum

Zur experimentellen Untersuchung des Langsamem Risswachstums existieren in der Praxis verschiedene Prüfmethode. Es handelt sich dabei um Zeitstandversuche, die als beschleunigende Faktoren gegenüber der Anwendung erhöhte Prüftemperaturen, Vorschädigungen in Form von Kerben sowie zusätzlich den Einsatz von Netzmitteln nutzen. Grundsätzlich können die Verfahren in Werkstoff- und Bauteilprüfungen unterschieden werden. Alternativ ist eine Unterscheidung abhängig von der Beanspruchung möglich. So existieren zum einen Prüfmethode, die mit konstanter Spannung arbeiten und zum anderen solche, die eine konstante Dehnbeanspruchung nutzen. Einen Überblick einiger, insbesondere für Produkte mit besonders hohen Anforderungen an die Spannungsrisssbeständigkeit wie bspw. Rohre, etablierter Prüfmethode gibt Tabelle 1:

Tabelle 1: Konventionelle Prüfmethode zur Bestimmung der Spannungsrisssbeständigkeit von PE-Werkstoffen und -Produkten

beschleunigte Prüfmethode mit konstanter Spannung	beschleunigte Prüfmethode mit konstanter Dehnung
<u>F</u> ull <u>N</u> otch <u>C</u> reep <u>T</u> est (FNCT) <u>D</u> ouble <u>N</u> otch <u>C</u> reep <u>T</u> est (2NCT) <u>A</u> ccelerated <u>C</u> reep <u>T</u> est (ACT) <u>N</u> otched <u>C</u> onstant <u>T</u> ensile <u>L</u> oad (NCTL)Test <u>P</u> ennsylvania <u>N</u> otch <u>T</u> ensile (PENT) Test <u>N</u> otched <u>P</u> ipe <u>T</u> est (NPT) <u>P</u> oint <u>L</u> oad <u>T</u> est (PLT)	Biegestreifenverfahren Bell-Test Kugel- oder Stifteindrückverfahren Cone Test

Allen aufgeführten Verfahren ist gemein, dass durch die Wahl der äußeren Einflussfaktoren ein gegenüber der Anwendung beschleunigtes Spannungsrisssversagen herbeigeführt wird. Gerade der Full Notch Creep Test (FNCT) ist im Bereich der Werkstoffprüfung weit verbreitet. Im Folgenden werden daher Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit von FNCT präsentiert, sowie Weiterentwicklungen hin zu einem beschleunigten FNCT aufgezeigt.

Mit dem Strain Hardening Test (SHT) und Cracked Round Bar (CRB) Test wurden in den letzten Jahren alternative Prüfmethode im Hinblick auf PE-Werkstoffe mit besonders guter Spannungsrisssbeständigkeit entwickelt. Im Unterschied zu den auf Zeitstandversuchen basierenden Prüfmethode erfolgt die Charakterisierung der PE-Werkstoffe im Zugversuch bzw. mittels dynamisch-zyklischer Beanspruchung. Eine Vorstellung dieser Methoden erfolgt ebenfalls.

Beschleunigte Prüfmethode: (beschleunigter) Full Notch Creep Test

Im FNCT werden umlaufend gekerbte Viereckstäbe in einer wässrigen Netzmittellösung (i.d.R. Arkopal® N 100, 2 %ig) einer statischen Zugbelastung bei erhöhter Temperatur (i.d.R. 80 °C) ausgesetzt [5]. Gemessen wird die Zeit bis zum Bruchversagen, die ein Maß für die Spannungsrisssbeständigkeit des Werkstoffs ist. Die Spannung (i.d.R. 4,0 MPa) ist bei der Prüfung so zu wählen, dass sich ein überwiegend sprödes Bruchverhalten einstellt.

Aus der Praxis wurden zum Teil erhebliche Unterschiede zwischen den Messergebnissen verschiedener Labore berichtet, so dass dieses Phänomen in einem Rundversuch genauer untersucht wurde. Untersucht wurden 3 verschiedene PE-Qualitäten, wobei Proben sowohl aus gepressten Platten als auch aus extrudierten Platten hergestellt wurden. Um möglichst identische Prüfbedingungen sicherzustellen wurde das verwendete Netzmittel zentral für alle Teilnehmer beschafft und einheitlich bei 80 °C für 250 h vorgealtert. Die Prüfkörper wurden vom SKZ zur Verfügung gestellt. Die Kerbung erfolgte einerseits durch das SKZ und andererseits durch den jeweiligen Teilnehmer. Geprüft wurde in 6fach-Bestimmung bei einer Temperatur von 80 °C und einer Prüfspannung von 4,0 MPa. Obwohl die Prüfbedingungen klar definiert wurden und alle beeinflussbaren Rahmenbedingungen identisch gewählt wurden, ergaben sich erhebliche Unterschiede in den Standzeiten mit einem Faktor von 3 bis 4. Die Streuung vergrößerte sich mit steigenden Standzeiten. Der Einfluss der Kerbung oder Probenpräparation erscheint auf Basis der erzielten Ergebnisse vernachlässigbar. Als wahrscheinlichste Ursache für die Unterschiede ist der Aufbau der verschiedenen Prüfbäder anzusehen, der zu unterschiedlichen Strömungsverhältnissen für die Netzmittellösung und damit die An- und Umströmung der Probekörper führt. Kurzfristig ist daher eine Überprüfung des Prüfbeckenzustands mithilfe eines Referenzwerkstoffes zu empfehlen. Langfristig erscheint der Einsatz von Prüfbecke mit einheitlich definierten Strömungsbedingungen sowie die Verwendung alternativer Netzmittel erstrebenswert, welche ein stabileres Alterungsverhalten aufweisen und nach Möglichkeit zusätzlich zu kürzeren Standzeiten führen. Letzteres ist insbesondere deshalb notwendig, da besonders spannungsrisssbeständige PE-Werkstoffe (PE 100-RC) mit den üblicherweise verwendeten Prüfbedingungen Standzeiten von einem Jahr und länger aufweisen.

Am SKZ wurde deshalb das Verhalten des bislang verwendeten Netzmittels Arkopal® N 100 sowie mögliche alternative Netzmittel in einem Screening eingehend untersucht. Dazu wurde ein Medien-Zeitstand-Prüfgerät der Fa. IPT, Todtenweis, verwendet, welches in 6 Stationen die Prüfung je eines Prüflings erlaubt. In jedem Prüfbehälter (Fassungsvolumen ca. 1 l) herrschen dabei identische Versuchsbedingungen hinsichtlich der Anströmung im Netzmittelbad. Die Temperatur und Prüfspannung kann für jede Station individuell eingestellt werden. In Anlehnung an den in [6] vorgeschlagenen Accelerated Creep Test (ACT) erfolgte das Netzmittelscreening bei einer Temperatur von 90 °C und einer Spannung von 4,0 MPa unter Verwendung einer PE-Referenzqualität. Die Netzmittel wurden dabei hinsicht-

lich der erzielbaren Standzeiten und ihrem Alterungsverhalten bewertet. Die Netzmittel Hostapur SAS 60, Dehyton® PL und Maranil® A 55 führten zu deutlich kürzeren Standzeiten als Arkopal® N 100, so dass sie eingehender untersucht wurden: In Ofenalterungstest bei 80 °C zeigten alle Netzmittel außer Dehyton® PL eine bräunliche Verfärbung, die bei Arkopal® N 100 am deutlichsten ausfällt. Messungen der Polydispersität ergaben für Arkopal® N 100 eine deutliche Zunahme mit dem Netzmittelalter, die auf einen Abbau schließen lässt. Analoge Untersuchungen an Maranil® A 55 zeigen nur eine minimale Zunahme. Die Oberflächenspannung aller Netzmittel liegt konstant im Bereich von ca. 30 mN/m und damit in derselben Größenordnung wie die Oberflächenspannung von PE, die in der Literatur mit 33,2 mN/m angegeben wird [7]. Bei Arkopal® N 100 zeigen sich abhängig davon, ob vor der Messung gerührt wurde oder nicht unterschiedliche Oberflächenspannungen. Im Unterschied zu anderen Netzmitteln muss folglich bei der Prüfung mit Arkopal® N 100 in besonderem Maß für eine gute Durchmischung gesorgt werden, da sich anderenfalls Inhomogenitäten in der Lösung ergeben. Während Alterungseffekte bei Arkopal® N 100 bekanntermaßen zu einer Zunahme der Standzeiten führen, war dies für mögliche Alternativen zu überprüfen. In umfangreichen Versuchsreihen wurde daher eine PE-Referenzqualität unter identischen Prüfbedingungen wiederholt mit den identifizierten Netzmitteln geprüft. Variiert wurde dabei lediglich das Alter der Netzmittel bei Prüfbeginn. Für Hostapur SAS 60 ließ sich ein ähnliches Verhalten wie bei Arkopal® N 100 beobachten, d.h. eine Versauerung mit zunehmendem Netzmittelalter verbunden mit einem deutlichen Anstieg der Standzeiten. Im Unterschied dazu zeigt sich bei Maranil® A 55 eine Reduktion von pH-Wert und Standzeit, wobei sich bei höherem Netzmittelalter ein Anstieg der Standzeiten ergab. Dehyton® PL lieferte einen leichten Anstieg von pH-Wert und Standzeit zu Beginn und dann einen konstant stabilen Verlauf.

Auf Basis der erzielten Ergebnisse wurden Maranil® A 55 und Dehyton® PL für weitere Untersuchungen ausgewählt. Untersucht wurden verschiedene PE-Qualitäten unter FNCT-Standardprüfbedingungen (Arkopal® N 100 / 80 °C / 4,0 MPa) und im beschleunigten FNCT (Maranil® A 55 bzw. Dehyton® PL / 90 °C / 4,0 MPa). Die resultierenden Standzeiten sind in Bild 1a dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass sich durch eine Kombination eines alternativen Netzmittels mit einer Temperaturerhöhung auf 90 °C eine Beschleunigung um den Faktor 10-15 erzielen lässt. Bei doppel-logarithmischer Auftragung ergibt sich eine lineare Korrelation von FNCT und beschleunigter Prüfung (Bild 1b).

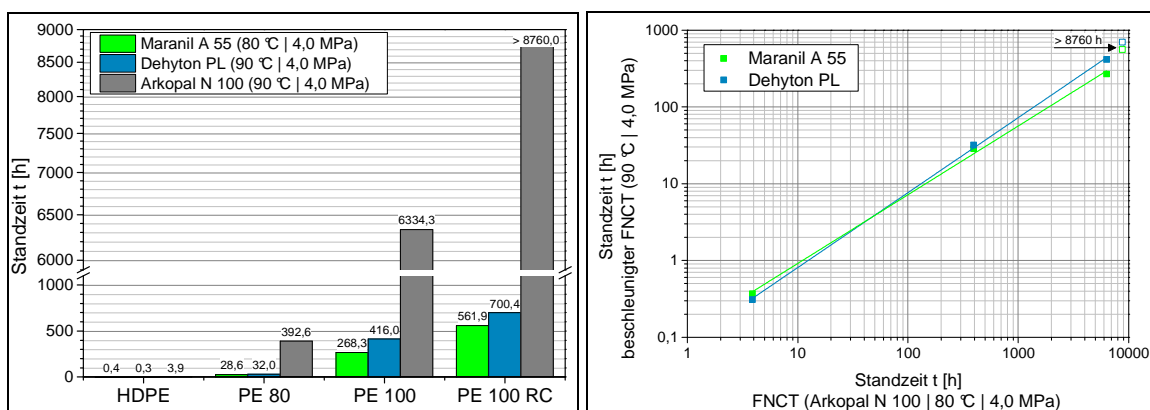


Bild 1: a) Standzeiten verschiedener PE-Qualitäten in FNCT und beschleunigtem FNCT
b) Korrelation von FNCT und beschleunigtem FNCT

Alternative Prüfmethode: Strain Hardening Test

Das Langsame Risswachstum wird bei PE-Werkstoffen trotz des makroskopisch spröden Bruchverhaltens im mikroskopischen Bereich von der Ausbildung und weiteren Verstreckung der Fibrillen bestimmt, die mit sehr großen Verformungen einhergehen. Auf Basis einer Analogie dieser mikroskopischen Verstreckvorgänge mit dem makroskopischen Verhalten in Zugversuchen im Bereich großer Verstreckgrade wurde in [8] vorgeschlagen den Bereich der Dehnverfestigung zur Charakterisierung der Spannungsrisssbeständigkeit heranzuziehen. Im sogenannten Strain Hardening Test (SHT) werden Zugversuche bei 80 °C mit einer konstanten Traversengeschwindigkeit durchgeführt und die Steigung der Spannungs-Dehnungskurve im Bereich der Dehnverfestigung ausgewertet. Die Prüfmethode wird derzeit international genormt [9]. Üblicherweise erfolgt die Prüfung auf einer Universalprüfmaschine mit Temperierkammer und optischer Dehnungsmessung bei 80 °C und einer Traversengeschwindigkeit von 20 mm/min. Als Ergebnis erhält man ein Spannungs-Dehnungsdiagramm, welches sich unter der Annahme von Volumenkonstanz in eine Auftragung der wahren Spannung über dem Verstreckgrad überführen lässt. Aus der Steigung im Verstreckgradbereich von 8 bis 12 wird dann der Dehnverfestigungsmodul $\langle G_p \rangle$ bestimmt, der ein Maß für die Spannungsrisssbeständigkeit des Werkstoffs darstellt.

Zur Untersuchung des Einflusses von Probengeometrie und -dicke auf den resultierenden Dehnverfestigungsmodul wurden, neben der in [9] vorgeschlagenen Geometrie, auch Proben mit einer von DIN EN ISO 527-2 Typ 5B abgeleiteten Probengeometrie geprüft. Bei den Versuchen wurde, bei ansonsten identischen Bedingungen, lediglich die Traversengeschwindigkeit so angepasst, dass sich dieselbe Dehnrates im Bereich der Messlänge des Probekörpers einstellt. Die Ergebnisse für verschiedene PE-Werkstoffe, die einen weiten Bereich an Qualitäten im Hinblick auf die Spannungsrisssbeständigkeit abdecken, sind Bild 2a dargestellt. Es zeigt sich, dass der an zwei unterschiedlichen Probengeometrien (Probendicke jeweils 1 mm) ermittelte Dehnverfestigungsmodul übereinstimmt. Vorteilhaft an der von [9] abweichenden Geometrie ist die Probengröße, so dass der benötigte Traversenweg bei der Prüfung sowie der Materialbedarf bei der Probenherstellung deutlich geringer ausfallen. Wie die Messkurven eines PE-Werkstoffes aus dem Rohrbereich in Bild 2b belegen, hat die Probendicke keinen Einfluss auf das Messergebnis. Untersucht wurde die in [9] vorgeschlagene Geometrie mit Probendicken von 0,3 mm, 1 mm und 2 mm.

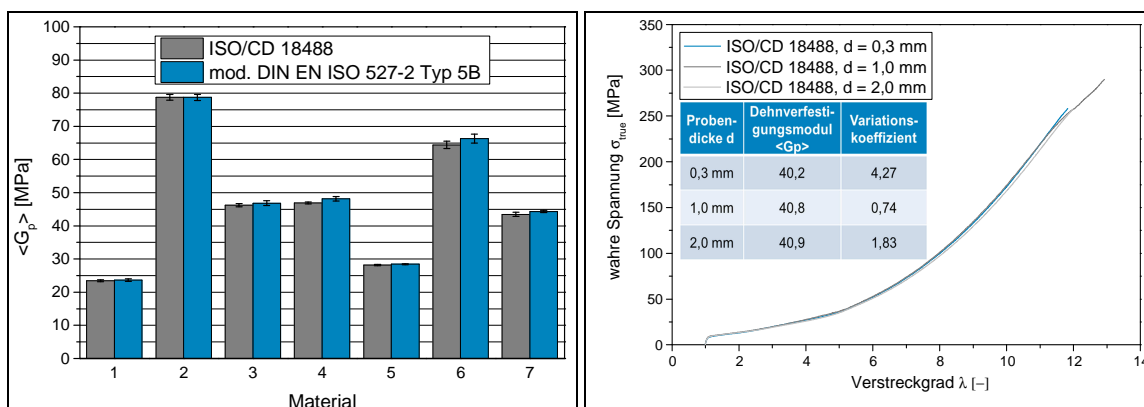


Bild 2: a) Einfluss der Probengeometrie auf den Dehnverfestigungsmodul $\langle G_p \rangle$
 b) Einfluss der Probendicke auf den Dehnverfestigungsmodul $\langle G_p \rangle$

Der SHT ermöglicht eine gute Unterscheidung verschiedener PE-Qualitäten. Je größer der Dehnverfestigungsmodul $\langle G_p \rangle$ ist desto besser ist die Spannungsrisssbeständigkeit des betreffenden PE-Werkstoffs. Im Unterschied zu konventionellen Prüfmethode können auch hochspannungsrisssbeständige PE-Typen wie PE 100-RC innerhalb sehr kurzer Zeiten charakterisiert werden. Bild 3a zeigt exemplarisch die Ergebnisse verschiedener PE-Qualitäten. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die logarithmische Auftragung der Standzeiten sowohl aus klassischen FNCT als auch aus beschleunigten FNCT mit alternativen Netzmitteln linear mit dem Dehnverfestigungsmodul korrelieren (s. Bild 3b).

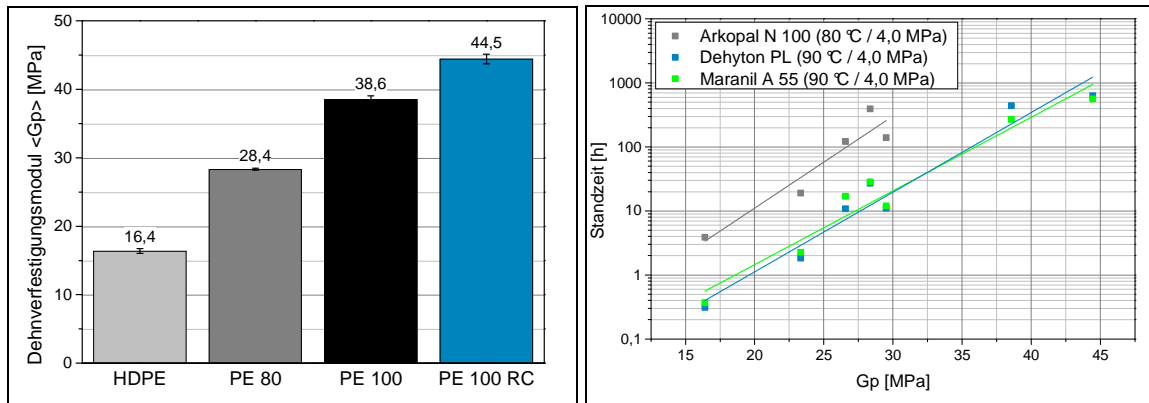


Bild 3: a) Dehnverfestigungsmodul $\langle G_p \rangle$ verschiedener PE-Qualitäten
b) Korrelation von Dehnverfestigungsmodul $\langle G_p \rangle$ und (beschleunigtem) FNCT

Alternative Prüfmethode: Cracked Round Bar Test

Neben dem SHT wurde von [10] mit dem sogenannten Cracked Round Bar (CRB) Test ein weiteres Verfahren zur Ermittlung des Widerstandes gegen langsames Risswachstum vorgeschlagen. Beim CRB Test wird ein umlaufend gekerbter Rundstab sinusförmig mit einer Prüffrequenz von maximal 10 Hz belastet. Üblicherweise erfolgt die Prüfung bei 23 °C auf einer servohydraulischen Prüfmaschine. Ausgewertet wird die Anzahl der Belastungszyklen bis zum Bruch des Prüfkörpers als Funktion der Belastung. Als Maß für die Spannungsrisssbeständigkeit dient hierbei die Bruchlastspielzahl, die alternativ auch als Zeit bis zum Bruchversagen dargestellt werden kann. Sofern die Ergebnisse von Messungen an Proben verglichen werden sollen, welche sich hinsichtlich des Durchmessers oder der Kerbtiefe unterscheiden, ist der Spannungsintensitätsfaktor K_I anstelle der Belastungsspannung zu verwenden. Derzeit wird eine internationale Norm zu dieser Prüfmethode für den Bereich der PE-Rohrwerkstoffe erarbeitet [11]. Die Auftragung der Belastungsspannung bzw. des Spannungsintensitätsfaktors über der Bruchlastspielzahl bzw. Versagenszeit, ermöglicht den quantitativen Vergleich verschiedener PE-Qualitäten (exemplarisch: Bild 4). Wie für den SHT [12] wurde auch für den CRB Test in Rundversuchen die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Prüfergebnisse in Rundversuchen nachgewiesen [13].

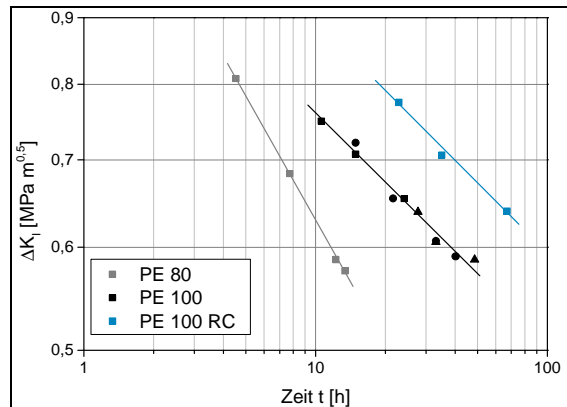


Bild 4: Spannungsfaktors ΔK_I über Versagenszeit t verschiedener PE-Qualitäten, nach [10]

4 Zusammenfassung

Etablierte Prüfmethode zur Charakterisierung der Spannungsrissebeständigkeit von PE-Werkstoffen stoßen heute an ihre Grenzen, so ist zum einen ihre Beschleunigung in vielen Fällen für den Einsatz im Bereich der Werkstoffentwicklung oder Qualitätssicherung nicht ausreichend. Zum anderen lassen sich moderne hochspannungsrissebeständige Werkstoffe teilweise nicht mehr quantitativ beurteilen, da die langen Prüfdauern bei erhöhten Temperaturen zu einem thermo-oxidativen Versagen führen bevor das Langsame Risswachstum beginnt. Zudem sind Prüfdauern von einem Jahr oder sogar darüber hinaus unter Aspekten der Wirtschaftlichkeit nicht vertretbar. Mit dem beschleunigten FNCT erfolgte eine Weiterentwicklung, welche zu kürzeren Prüfdauern und einer verbesserten Reproduzierbarkeit führt. Alternative Prüfmethode wie der SHT und CRB erlauben auch die quantitative Unterscheidung und Charakterisierung von hochspannungsrissebeständigen PE-Qualitäten. Sie verzichten dabei insbesondere auf den Einsatz von Netzmitteln und umgehen damit auch die damit verbundenen Herausforderungen. Nachfolgend sind die wesentlichen Charakteristika der verschiedenen Prüfmethode tabellarisch zusammengefasst (Tabelle 2).

Tabelle 2: FNCT und alternative Prüfmethode zur Bestimmung der Spannungsrissebeständigkeit von PE-Werkstoffen

Methode	Prüfzeit PE 100-RC	Prüftemperatur [°C]	Beschleunigung durch
FNCT	> 1 Jahr	80	Temperatur, Netzmittel, Kerbung
Beschleunigter FNCT	< 1000 h	90	Temperatur, Netzmittel, Kerbung
SHT	ca. 3 h	80	Ermittlung der Dehnverfestigung im Zugversuch
CRB	ca. 100 h	23	Zyklische Prüfung, Kerbung

Literaturverzeichnis

- [1] PlasticsEurope: Plastics – the Facts 2013: An analysis of European latest plastics production, demand and waste data, Informationsbroschüre, 2013
- [2] Jansen, J.A.: Environmental Stress Cracking – The Plastic Killer, Advanced Materials Processes (June 2004), 50-53
- [3] Wenzel, M., Gerets, B., Engelsing, K., Wüst, J., Heidemeyer, P., Bastian, M.: Neue Prüfmethoden zum langsamen Risswachstum von Polyethylen, 3R Heft 09 (2013), 60-62
- [4] Michler, G. H., Baltá-Calleja, F. J.: Nano- and Micromechanics of Polymers, München, Carl Hanser Verlag (2012)
- [5] ISO 16770 (2004): Plastics – Determination of environmental stress cracking (ESC) of polyethylene – Full notch creep test (FNCT)
- [6] McGoldrick, J., Bäckman, M., Haager, M., Hessel, J.: Prüfmethoden zur Bestimmung der Beständigkeit von Druckrohrmaterialien PE 100-RC gegen langsame Rissfortpflanzung – Auf den Spröbruch kommt es an, 3R international 48 (3-4) 2009, 2-5
- [7] Menges, G., Haberstroh, E., Michaeli, W., Schmachtenberg, E.: Werkstoffkunde Kunststoffe, 5. Aufl., Carl Hanser Verlag, München Wien (2005)
- [8] Kurelec, L., Teeuwen, M., Schoffeleers, H., Deblieck, R.: Strain hardening modulus as a measure of environmental stress crack resistance of high density polyethylene, Polymer 46 (2005), 6369-6379
- [9] ISO/CD 18488 (2013-10-28): Polyethylene for pipe application – Resistance to slow crack growth – Strain Hardening test method
- [10] Frank, A., Pinter, G.: Cyclic CRB Test, DVGW workshop, Bonn, 28.-29.11.2012
- [11] ISO/CD 18489 (2013-10-28): Polyethylene pipes – Resistance to slow crack growth under fatigue loading – Cracked Round Bar method
- [12] van der Stok, E.J.W., Scholten, F.L.: Strain Hardening Tests on PE Pipe Materials, Plastic Pipes XVI Conference, Barcelona, Spain (2012).
- [13] Frank, A., Redhead, A., Kratochvilla, T., Dragaun, H., Pinter, G.: Accelerated Material Testing with Cyclic CRB Tests, Plastic Pipes XVI Conference, Barcelona, Spain (2012)

Untersuchungen an Kunststoffbauteilen in Tauchtechnik und Luft-Ultraschall

C. Sirch¹, C. Bierögel¹, W. Grellmann¹, S. Döhler², T. Höhdorf², U. Heuert²
¹ Polymer Service GmbH Merseburg; ² Hochschule Merseburg

Die hier vorgestellten Untersuchungen wurden im Rahmen des Verbundprojektes **Kunst.US** des BMBF durchgeführt. Die Basis dieser Untersuchungen sind ein Referenz-Messsystem USPC 3040 des Ing.-Büros Dr. Hillger (Bild 1) und der während der Projektbearbeitungsphase entwickelte Demonstrator (Bild 2). Beide Systeme arbeiten mit unterschiedlichen Frequenzbereichen und steuern einen Manipulator (Prüfkopf-Scanner), mit dem die Aufnahme von B-, C- und Volumenbildern möglich ist. Durch die Ausrichtung des Demonstrators auf Luft-Ultraschall und die Messung stark schallschwächender Kunststoffe liegt seine Messfrequenz bei 200 kHz. Mit Hilfe der neuentwickelten Luft-Ultraschall-Prüfköpfe der Fa. SONOTEC ist es möglich, faserverstärkte Kunststoffe (Bild 3) zu durchschallen und auf Fehler zu überprüfen, wie im Folgenden gezeigt wird.

Messsysteme

USPC 3020



Bild 1: USPC 3040

Demonstrator



Bild 2: Demonstrator

Prüfstück

GFK-Platte mit 3 Impact-Schädigungsbereichen



Bild 3: GFK-Platte

Messungen

Für die Messungen wurde der Fehlerbereich abgescannt und die zeitliche Tiefe der Signale bei beiden Messsystemen durch Blenden eingeschränkt. Das Ergebnis zeigen die Bilder 4 und 5. Durch das gute Schallübertragungsverhalten von Wasser (Tauchtechnik) konnte mit dem Referenz-Messsystem USPC 3040 ein 5 MHz-Prüfkopf im Impuls-Echo-Verfahren verwendet werden. Das aufgenommene C-Bild (Bild 4) zeigt in hoher Auflösung eine gute Übereinstimmung mit dem optisch sichtbaren Schädigungsgebiet, wie es für GFK-Werkstoffe typisch ist: eine konische Ausbreitung der Schädigung bis zur Rückwand. Bild 5 zeigt dagegen das C-Bild desselben Prüfstücks (links Volumenbild mit Berücksichtigung aller Amplituden und rechts das auf ausgewählte Amplituden beschränkte C-Bild) mit Luftankopplung im Durchschallungsverfahren. Hierbei ist das Schädigungsgebiet wie in Bild 4 gut zu erkennen. Durch die Auswahl der Blenden bedingt, sind die Einschlagstellen auf der Oberfläche zu erkennen und können auch vermessen sowie quantitativ dem Schadensbild zugeordnet werden. Die Unschärfe des Bildes leitet sich her aus der großen Wellenlänge gemäß der Einschallfrequenz sowie einer Bildglättung.

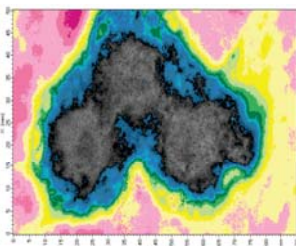


Bild 4: C-Bild der drei Einschläge der GFK-Platte

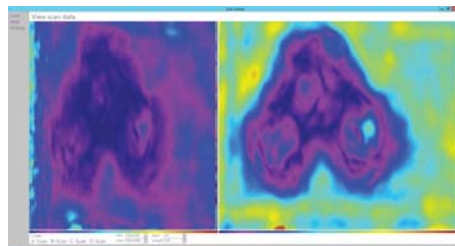


Bild 5: Volumenbild und C-Bild der GFK-Platte

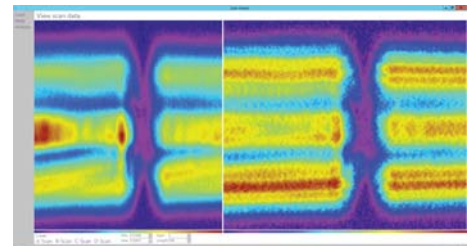


Bild 6: Messung an einem stumpfgeschweißten Rohrsegment

Es wurden auch Messungen an Schweißnähten vorgenommen. Bild 6 zeigt das Messergebnis eines geschweißten Rohrsegmentes, ebenfalls als Volumenbild und als C-Bild. Die unterschiedlichen Reflexionen beidseitig der Schweißnaht liegen in der nicht ebenen Geometrie des Rohrsegments begründet. Die streifenförmige Darstellung der Amplituden ist durch die Rohrkrümmung bedingt. Die Schweißnaht ist gut nachweisbar und das Messsystem empfindlich genug, um Fehler nachweisen zu können, wie weiterführende Messungen zeigten.

Ausblick

Die hier dargestellten Untersuchungsbeispiele belegen die Zukunftsfähigkeit des Luft-Ultraschalls für die Fehlerdetektion in glasfaserverstärkten Kunststoffen. Die gegenwärtigen Arbeiten zielen auf die Anwendung des Impuls-Echo-Verfahrens auf Luft-Ultraschall.

Wir danken dem BMBF und dem Projektträger PTJ für die Unterstützung zur Durchführung dieser Arbeiten.

Weitere Kooperationspartner im BMBF-Verbundprojekt **Kunst.US** :