

**Steigerung der Zähigkeit von
isotaktischem Polypropylen durch Kontrolle der
Morphologie mittels 1,3,5-Benzoltriamiden**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

M.Sc. Michaela Mörl (geb. Kersch)

aus

Nürnberg

Erstgutachter: Professor Dr.-Ing. Volker Altstädt
Zweitgutachter: Professor Dr. Dr.h.c. József Karger-Kocsis
Tag der mündlichen Prüfung: 06. Dezember 2017

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe
Universität Bayreuth
2017

Danksagung

Diese Arbeit wäre sicherlich nicht ohne die Unterstützung von einigen Personen möglich gewesen, denen ich an dieser Stelle dafür danken möchte.

Herrn Professor Dr.-Ing. Volker Altstädt möchte ich für die Betreuung dieser Arbeit danken und für den kreativen Freiraum, den er mir hierbei gegeben hat. Herrn Prof. Karger-Kocsis danke ich für die hilfreichen Diskussionen und die Übernahme des Koreferats.

Ausgangspunkt für diese Arbeit war das von der DFG geförderte Projekt „Morphologiekontrolle teilkristalliner Polymere durch supramolekulare Polymeradditive“, das ein Teilprojekt des SFB 840 darstellt. Mein Dank gilt daher der DFG für die Finanzierung des Projektes und meinen Projektpartnern, ganz besonders Prof. Schmidt und Christoph Steinlein vom Lehrstuhl Makromolekulare Chemie I für die vielen Diskussionen.

Ich möchte mich bei allen aktuellen und ehemaligen Kollegen dafür bedanken, dass sie zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen haben. Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Büro-Kollegen Bianca Fischer, Ronak Bahrami, Martin Hähnel und Christoph Callsen bedanken, die für einen abwechslungsreichen und immer wieder lustigen Arbeitsalltag gesorgt haben. Den technischen Mitarbeitern des Lehrstuhls, insbesondere Anne Lang, Ute Kuhn, Markus Schirmer, Andreas Mainz und Alexander Brückner, möchte ich für die Unterstützung bei den praktischen Arbeiten danken. Für die SAXS-Messungen danke ich Sabine Rosenfeldt vom Lehrstuhl Physikalische Chemie I. Für die kritische Durchsicht der Arbeit und viele hilfreiche Anmerkungen möchte ich Thomas Neumeyer herzlich danken. Danken möchte ich außerdem allen Studenten, die zu dieser Arbeit beigetragen haben: Daniel Kremer, Christoph Steinlein, Lukas Pischke, Bianca Hädelt und Tobias Bubmann sowie allen studentischen Hilfskräften.

Bei den Firmen LyondellBasell sowie NJ Chemicals bedanke ich mich für die kostenlose Bereitstellung von Materialien.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich immer unterstützt haben, meinen Geschwistern und Freunden, die immer Verständnis dafür hatten, wenn ich mal wieder keine Zeit für sie hatte und ganz besonders meinem Mann Stefan für seine Liebe und Unterstützung.

Kurzfassung

Die Fließfähigkeit von Polypropylen (PP) und damit die Verarbeitbarkeit in Spritzgießprozessen nimmt mit sinkendem Molekulargewicht zu, die Zähigkeit nimmt jedoch mit sinkendem Molekulargewicht stark ab. Dies führt oft zu einem spröden Versagen von Spritzgießbauteilen. Eine Erhöhung der Zähigkeit kann durch die Kontrolle der Kristallmodifikation und der kristallinen Überstrukturen des Polymers erfolgen. Hierfür sind jedoch in der Literatur bisher keine Erkenntnisse für PP-Typen mit hohen Fließfähigkeiten vorhanden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, mit Hilfe von Nukleierungsmitteln, die Kristallmodifikation und die kristallinen Überstrukturen eines isotaktischen Polypropylens (iPP) mit hoher Fließfähigkeit zu beeinflussen und dadurch die Kerbschlagzähigkeit gegenüber dem unnukleierten iPP um mehr als 50 % zu steigern. Weiterhin soll die mikromechanische Wirkungsweise der beta Modifikation in einem hochfließfähigen Polypropylen aufgeklärt werden.

Hierfür werden verschiedene beta-Nukleierungsmittel hinsichtlich ihres Einflusses auf das Kristallisationsverhalten eines hochfließfähigen PP-Typs untersucht. Das Polymer wird bezüglich seiner Morphologie und des Anteils an beta Modifikation sowie der (bruch-)mechanischen Eigenschaften untersucht, um eine Korrelation der jeweiligen Morphologie mit den Eigenschaften aufzustellen.

Unter quasistatischer Zugbelastung kann gezeigt werden, dass die Ergebnisse aus der Literatur für Polypropylen-Typen mit einem geringeren MFR auf das hier verwendete Polymer übertragen werden können. Die erhöhte Duktilität kann auf einen Phasenübergang von der beta Modifikation zur alpha Modifikation und eine eingeschränkte Beweglichkeit der Kristalllamellen in der alpha Modifikation zurückgeführt werden. Es kann gezeigt werden, dass eine Shish-Kebab-Struktur des Polymers in beta Modifikation, sowohl unter quasistatischer als auch unter dynamischer Belastung zu einem verbesserten Verhalten des Materials führt. Unter schlagartiger Beanspruchung ist dieser Einfluss weniger ausgeprägt, jedoch ist eine Abweichung von der sphärolithischen Morphologie nötig, um eine Verbesserung der Zähigkeit zu erzielen. Eine Shish-Kebab-Struktur alleine (ohne beta Modifikation) ist jedoch nicht ausreichend, um die Zähigkeit zu steigern.

Short Summary

The flowability and hence the processability of polypropylene (PP) in injection molding processes increases with decreasing molecular weight. The toughness, however, strongly decreases with decreasing molecular weight. This leads to brittle fracture of injection molded parts. An increase of toughness can be obtained by controlling the crystal modification and the crystalline superstructures. However, no information can be found in literature regarding this toughness increase for PP with high flowability.

The aim of the present work is therefore to influence the crystal modification and crystalline superstructures of an isotactic polypropylene with high flowability using nucleating agents and to increase the impact toughness by at least 50 % compared to the un-nucleated iPP. Furthermore, the micromechanical mechanism of the beta modification in an iPP with high flowability will be explained.

Different beta nucleating agents are therefore investigated regarding their influence on the crystallization behavior of iPP. The polymer is characterized regarding its morphology and the amount of beta modification as well as its (fracture)mechanical properties in order to correlate morphology and properties.

Under quasistatic loading, it can be shown, that the results from literature for polypropylene types with lower MFR can be transferred to the polymer used in this study. The increased ductility can be explained by a phase transition from beta to alpha modification and a decreased mobility of the crystal lamellae in the alpha modification. It can be shown that a shish-kebab structure, is beneficial for the behavior of the polymer under quasistatic as well as dynamic load. This influence is less pronounced under short-time dynamic load. However, a deviation from a spherulitic morphology is necessary in order to improve the toughness. A shish-kebab structure alone (without beta modification), however, is not enough to increase the toughness of the material.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Kurzfassung	II
Short Summary	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Wiederkehrende Abkürzungen	VI
Formelzeichen	VII
1 Einleitung und Motivation	1
2 Grundlagen und Stand der Forschung	6
2.1 Polypropylen.....	6
2.1.1 Polymorphie von Polypropylen	9
2.1.2 Beta-Nukleierung von Polypropylen	12
2.1.3 Eigenschaften von beta-Polypropylen	21
2.2 1,3,5-Benzoltriamid-basierte supramolekulare Nukleierungsmittel	31
2.2.1 Selbstaggregation der Additive.....	31
2.2.2 Nukleierung von isotaktischem Polypropylen an 1,3,5-Benzoltriamid-basierten Additiven	35
2.2.3 1,3,5-Benzoltriamid-basierte beta-Nukleierungsmittel für iPP	38
3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit	40
4 Materialien	42
4.1 Polypropylen.....	42
4.2 Nukleierungsmittel.....	43
5 Experimentelle Methoden	45
5.1 Herstellung der Compounds.....	45
5.1.1 Herstellung von Pulvermischungen	45
5.1.2 Vorversuche zur Bestimmung geeigneter Additivkonzentrationen	46
5.1.3 Compoundierung der Materialien	47
5.1.4 Herstellung der Probekörper.....	48
5.2 Charakterisierungsmethoden	48
5.2.1 Thermische und morphologische Charakterisierung	48
5.2.2 Mechanische Charakterisierung	53
6 Ergebnisse und Diskussion	55
6.1 Einfluss der Konzentration der Nukleierungsmittel.....	55
6.1.1 Phasenverhalten der Nukleierungsmittel	55
6.1.2 Nukleierungsverhalten der Additive	61
6.1.3 Zusammenfassung	70

6.2	Einfluss von <i>beta Ref</i> auf das Verhalten eines hochMFR-PP	71
6.2.1	Einfluss von <i>beta Ref</i> auf die Morphologie	71
6.2.2	Einfluss von <i>beta Ref</i> auf das mechanische Verhalten unter quasi-statischer Belastung	78
6.2.3	Einfluss von <i>beta Ref</i> auf das bruchmechanische Verhalten unter kurzzeitdynamischer Belastung	82
6.2.4	Einfluss von <i>beta Ref</i> auf das Ermüdungsrissausbreitungsverhalten	84
6.2.5	Zusammenfassung	87
6.3	Einfluss von BTAs auf das Verhalten eines hochfließfähigen Polypropylens.....	88
6.3.1	Einfluss von BTAs auf die Morphologie	88
6.3.2	Einfluss von BTAs auf das mechanische Verhalten unter quasistatischer Belastung	97
6.3.3	Einfluss von BTAs auf das bruchmechanische Verhalten unter kurzzeitdynamischer Belastung	105
6.3.4	Einfluss von BTAs auf das Ermüdungsrissausbreitungsverhalten.....	109
6.3.5	Zusammenfassung	114
6.4	Korrelation der Effektivität von beta-Nukleierungsmitteln mit deren spezifischer Wirkungsweise	116
6.4.1	Unterschiede in der Morphologie	117
6.4.2	Unterschiede im mechanischen Verhalten unter quasistatischer Belastung	120
6.4.3	Unterschiede im bruchmechanischen Verhalten unter kurzzeit-dynamischer Belastung	122
6.4.4	Unterschiede im Ermüdungsrissausbreitungsverhalten.....	125
6.4.5	Zusammenfassung	128
6.5	Einfluss eines BTAs auf die Schlagzähigkeit unterschiedlicher Polypropylen-Typen	129
7	Zusammenfassung	133
8	Summary	136
9	Ausblick.....	139
10	Anhang.....	141
11	Literaturverzeichnis	142
	Lebenslauf.....	153
	Publikationen	154

Wiederkehrende Abkürzungen

<i>alpha NM</i>	alpha nukleierendes BTA (kommerziell, Irgaclear XT386)
<i>beta NMI</i>	beta nukleierendes BTA
<i>beta NM2</i>	beta nukleierendes BTA
<i>beta NM3</i>	beta nukleierendes BTA
<i>beta Ref</i>	N,N'-Dicyclohexyl-2,6-naphthalendicarboxamid (kommerziell, NU-100)
BTA	1,3,5-Benzoltriamid
Ca-Pim	Calcium Pimelat
dNIS	Kerbschlagzähigkeit (gemessen an doppelt gekerbten Probekörpern) (Double Notched Impact Strength)
DSC	Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
Gew.-%	Gewichtsprozent
iPP	isotaktisches Polypropylen
MFR	Schmelzflussrate (Melt Flow Rate)
NE	Nukleierungseffizienz
NIS	Kerbschlagzähigkeit (gemessen an einfach gekerbten Probekörpern) (Notched Impact Strength)
NU-100	N,N'-Dicyclohexyl-2,6-naphthalendicarboxamid
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
<i>PP2</i>	Moplen HP400H (isotaktisches Polypropylen mit MFR von 2 g/10 min)
<i>PP25</i>	Moplen HP561R (isotaktisches Polypropylen mit MFR von 25 g/10 min)
<i>PP120</i>	Moplen HP500V (isotaktisches Polypropylen mit MFR von 120 g/10 min)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung (Small Angle X-Ray Scattering)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TMB-5	N,N'-Dicyclohexylthephtalamid
WAXS	Weitwinkelröntgenstreuung (Wide Angel X-Ray Scattering)

Formelzeichen

a_k	Charpy-Kerbschlagzähigkeit
$c @ k_{\max}$	Additivkonzentration, bei der der maximale k-Wert erreicht wird
da/dN	Rissausbreitungsgeschwindigkeit
$H\alpha_1$	Höhe des Peaks bei $2\theta = 14,1^\circ$ im WAXS Diffraktogramm
$H\alpha_2$	Höhe des Peaks bei $2\theta = 16,9^\circ$ im WAXS Diffraktogramm
$H\alpha_3$	Höhe des Peaks bei $2\theta = 18,5^\circ$ im WAXS Diffraktogramm
$H\beta$	Höhe des Peaks bei $2\theta = 16,1^\circ$ im WAXS Diffraktogramm
k	k-Wert (Maß für den Anteil der beta Modifikation)
k_{\max}	Maximal erreichter k-Wert
L	Langperiode
q	Streuvektor
T_c	Kristallisationstemperatur
$T_{c,Nuk.}$	Kristallisationstemperatur des Nukleierungsmittels
$T_{l,Nuk.}$	Löslichkeitstemperatur des Nukleierungsmittels
X_c	Kristallinitätsgrad
ΔH_m	Schmelzenthalpie
$\Delta H_{m,0}$	Schmelzenthalpie einer 100 % kristallinen Probe
ΔK	Amplitude des Spannungsintensitätsfaktors
θ	Streuwinkel
λ	Wellenlänge

1 Einleitung und Motivation

Polypropylen (PP) ist ein teilkristalliner Thermoplast und nach Polyethylen (PE) der mengenmäßig zweitwichtigste Kunststoff. Allein in Europa lag der Verbrauch im Jahr 2015 bei 9,3 Millionen Tonnen.[1] Aufgrund des geringen Preises verbunden mit einer guten Chemikalienbeständigkeit und Recyclingfähigkeit wird PP für viele Massenanwendungen eingesetzt. Betrachtet man die Anwendungsgebiete für diesen Massenkunststoff, so wird deutlich, dass der größte Anteil zu Spritzgießprodukten, wie z. B. Verschlüssen, verarbeitet wird (Abbildung 1).[2]

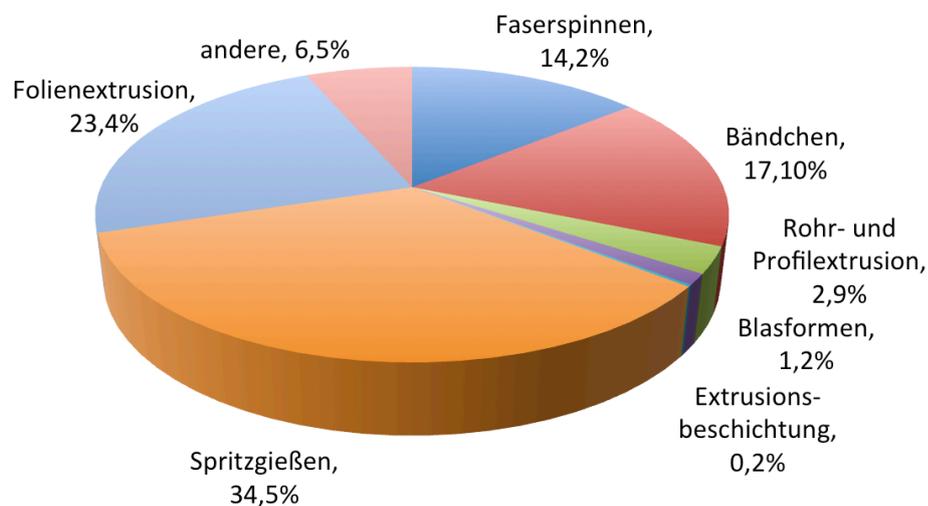


Abbildung 1: Anwendungsfelder für Polypropylen [nach 2]

Für Spritzgießanwendungen werden bevorzugt PP-Typen mit einem niedrigen Molekulargewicht eingesetzt, da diese eine hohe Fließfähigkeit besitzen und so eine möglichst gute und schnelle Werkzeugfüllung bei gleichzeitig geringen Spritzdrücken ermöglichen. Die Verarbeitbarkeit nimmt somit mit sinkendem Molekulargewicht und damit höherer Fließfähigkeit zu. Die Zähigkeit von PP nimmt jedoch mit sinkendem Molekulargewicht stark ab, da die Verschlaufungsdichte der Molekülketten abnimmt, je kürzer diese sind (Abbildung 2).[3] Die Fließfähigkeit eines Polymers wird durch die Größe der Schmelzflussrate (MRF) beschrieben. Diese wird nach Norm DIN EN ISO 1133 bzw. ASTM D1238 bestimmt. Das Polymer wird aufgeschmolzen und mittels eines Gewichts durch eine Düse gepresst. Der MFR-Wert ist dabei die Masse in Gramm, die innerhalb von 10 min aus der Düse austritt. Für PP findet

diese Messung bei einer Temperatur von 230 °C und mit einem Gewicht von 2,16 kg statt.[3],[4] Da die Viskosität eines Polymers mit steigendem Molekulargewicht zunimmt, nimmt die Fließfähigkeit und damit der MFR-Wert mit steigendem Molekulargewicht ab. Der MFR-Wert ist somit ein indirektes Maß für das Molekulargewicht und wird nicht nur in der Produktion, sondern auch in vielen wissenschaftlichen Publikationen zur Charakterisierung der verwendeten Polymere angegeben, da das Molekulargewicht der Polymere vom Hersteller oft nicht verfügbar ist, der MFR-Wert jedoch auf allen Datenblättern angegeben wird. Zur besseren Vergleichbarkeit der eigenen Daten mit den Messungen aus der Literatur werden die Eigenschaften der Polymere in dieser Arbeit ebenfalls in Abhängigkeit der Schmelzflussrate betrachtet.

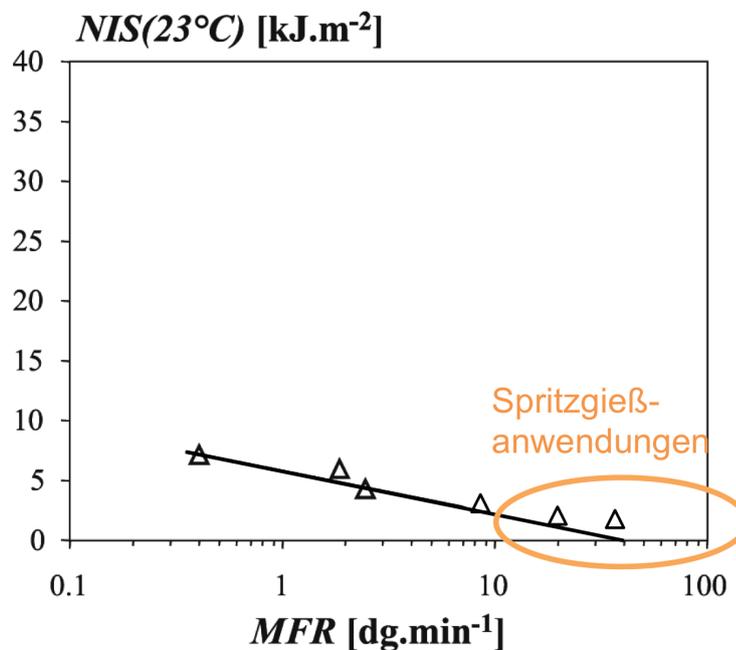


Abbildung 2: Kerbschlagzähigkeit (NIS) von iPP in Abhängigkeit der Schmelzflussrate (MFR).[3],[6]

Die geringe Zähigkeit von hochfließfähigen PP-Typen (MFR >10), die für Spritzgießanwendungen eingesetzt werden, führt oft zu einem spröden Versagen von Spritzgießbauteilen, wie in Abbildung 3 am Beispiel eines Schraubdeckels dargestellt.



Abbildung 3: Spröde gebrochener Schraubdeckel einer Badezusatzflasche aus PP.

Eine Möglichkeit, diese Herausforderung anzugehen, wird deutlich, wenn man sich mit der kristallinen Morphologie von isotaktischem Polypropylen (iPP) befasst. iPP ist ein polymorphes Material. Dies bedeutet, dass das Polymer in unterschiedlichen Modifikationen kristallisieren kann. Unter normalen Prozessbedingungen bildet sich die sogenannte alpha Struktur aus. Unter bestimmten Bedingungen oder durch den Einsatz spezieller beta-Nukleierungsmittel, wie zum Beispiel Calciumpimelat, N,N'-Dicyclohexyl-2,6-naphthalen-dicarboxamid oder Gamma-Chinacridon, kann jedoch die beta Modifikation entstehen, die eine deutlich höhere Zähigkeit aufweist.[3] Die Steigerung der Zähigkeit des beta-nukleierten iPP im Vergleich zur nicht modifizierten Referenz in alpha Modifikation nimmt jedoch mit sinkendem Molekulargewicht (= höhere MFR) ab (Abbildung 4). Gerade bei höheren Schmelzflussraten zeigt sich außerdem für PP eine deutliche Abhängigkeit der Zähigkeit vom verwendeten beta-Nukleierungsmittel. Für den für viele Spritzgießanwendungen relevanten Bereich oberhalb von 40 g/10 min sind in der Literatur keinerlei Daten zu Steigerungen der Schlagzähigkeit zu finden, weshalb beta-iPP zwar bereits erfolgreich für die Herstellung von Rohren und Folien (Extrusionsanwendungen mit geringem MFR) mit verbesserter Zähigkeit eingesetzt wird, im Bereich der Spritzgießprodukte jedoch noch keine Anwendung findet.[3],[7],[8]

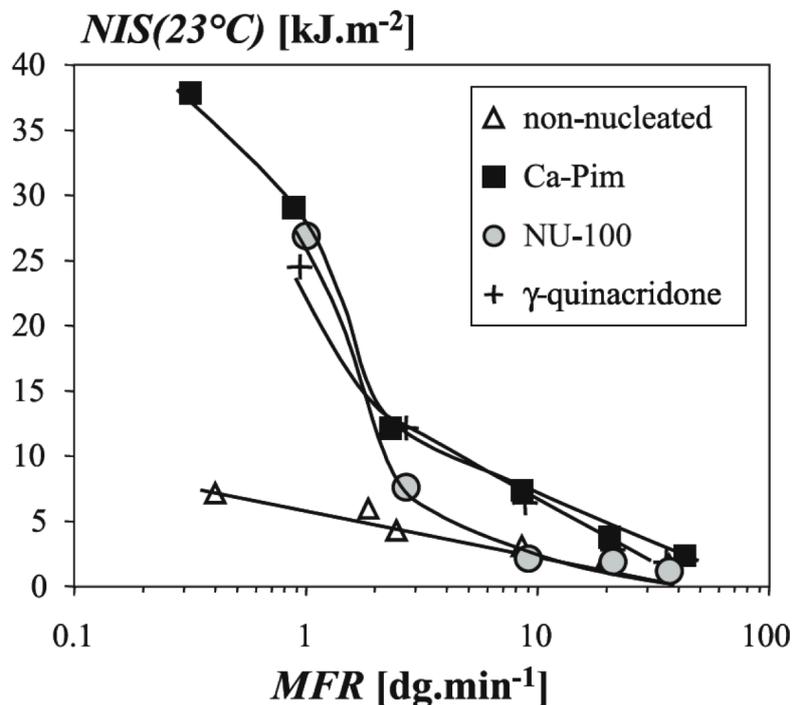


Abbildung 4: Kerbschlagzähigkeit (NIS) von PP mit den beta-Nukleierungsmitteln Calcimpimelat (Ca-Pim), N,N'-Dicyclohexyl-2,6-naphthalendicarbox-amid (NU-100) oder Gamma-Chinacridon (γ -quinacridone) in Abhängigkeit der Schmelzflussrate (MFR).[3]

Ein weiterer Ansatzpunkt, die Zähigkeit von iPP zu beeinflussen, besteht in der Kontrolle der kristallinen Überstrukturen. iPP ist ein teilkristallines Material, das unter Normalbedingungen sphärolithische Überstrukturen bildet (s. Kapitel 2.1). Durch die Wahl von Nukleierungsmitteln, die längliche bis faserartige Strukturen ausbilden, kann die kristalline Überstruktur von iPP jedoch zu sogenannten Shish-Kebab-Strukturen verändert werden (s. Kapitel 2.1.2).[9–12] Es gibt Hinweise aus der Literatur, dass Probekörper mit einer Shish-Kebab-Struktur im Vergleich zu Proben mit einer sphärolithischen Struktur eine höhere Schlagzähigkeit aufweisen.[9] Dies wurde bisher jedoch nicht für hochfließfähige PP-Typen untersucht, wie sie für Spritzgießanwendungen relevant sind.

Eine relativ neue Klasse von Nukleierungsmitteln für iPP, die faserartige Strukturen im Polymer ausbilden und aufgrund dessen zu Shish-Kebab-artigen kristallinen Überstrukturen des Polymers führen, sind Additive auf Basis von 1,3,5-Benzoltrisamiden (BTAs) (s. Kapitel

2.2).[12] Darüber hinaus ist es bereits bekannt, dass einige dieser Additive in der Lage sind, die beta Modifikation in iPP zu nukleieren.[13–16] Damit weisen diese Additive in doppelter Hinsicht ein hohes Potential auf, zur Zähmodifizierung von iPP eingesetzt zu werden. Eine Untersuchung des Einflusses dieser Additive auf die Zähigkeit von iPP erfolgte jedoch bisher nur in den eigenen Studien.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, die Kristallmodifikation und die kristallinen Überstrukturen eines isotaktischen Polypropylens mit hoher Fließfähigkeit durch die Zugabe von BTAs zu beeinflussen und dadurch die Kerbschlagzähigkeit gegenüber dem unnukleierten iPP steigern.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Polypropylen

Polypropylen gehört zur Gruppe der thermoplastischen Polymere und ist somit unter Wärmeeinwirkung aufschmelzbar und verarbeitbar. Das Polymer kann durch Polymerisation von Propen synthetisiert werden. Die molekulare Struktur des Polymers ist in Abbildung 5 dargestellt. Je nach Anordnung der Methyl-Gruppen an der Polymerkette unterscheidet man zwischen isotaktischem, syndiotaktischem und ataktischem Polypropylen. Seit der Entwicklung der ersten selektiven Katalysatoren durch K. W. Ziegler und G. Natta („Ziegler-Natta Katalysatoren“) und G. Natta und D. S. Breslow (metallocenbasierte Katalysatoren) in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts können diese Stereoisomere selektiv hergestellt werden. Die Anordnung der Seitengruppe und damit die Regelmäßigkeit des Aufbaus der Molekülkette bestimmt die Fähigkeit des Polymers, kristalline Strukturen auszubilden. So bilden isotaktisches und syndiotaktisches PP helikale Strukturen der Polymerketten aus, die kristallisieren können, während ataktisches PP eine ungeordnete Struktur aufweist und deshalb amorph ist. Durch die Länge und Verschlaufung der Molekülketten sind jedoch keine komplett kristallinen Strukturen möglich, so dass sowohl kristalline als auch amorphe Strukturen im Kunststoff vorliegen und man von teilkristallinen Polymeren spricht. Die kommerziell weitaus größte Bedeutung hat isotaktisches Polypropylen.[17]

Durch die partielle Kristallisation eines Polymers ergibt sich eine komplexe hierarchische Struktur, die auf unterschiedlichen Ebenen und Größenordnungen charakterisiert werden kann (Abbildung 6). Auf der untersten Ebene ist die Elementarzelle (oder Einheitszelle) des Polymerkristalls. Diese bildet die Wiederholungseinheit eines Kristalls und besteht aus einzelnen Atomen und Atomgruppen in der Polymerkette und kann durch Abstände und Winkel der einzelnen Einheiten in der Zelle zueinander in kristallographische Gruppen eingeteilt werden. Die Größe einer solchen Elementarzelle bewegt sich üblicherweise in der Größenordnung von ca. 5 – 20 Å. Diese Zellen bilden die Wiederholungseinheit der lamellaren Polymerkristalle, die durch Faltung der Polymerketten entstehen. Die Dicke einer solchen Lamelle beträgt etwa 50 – 100 Å. Die laterale Ausdehnung einer solchen Lamelle kann Größenordnungen im Mikrometerbereich erreichen.

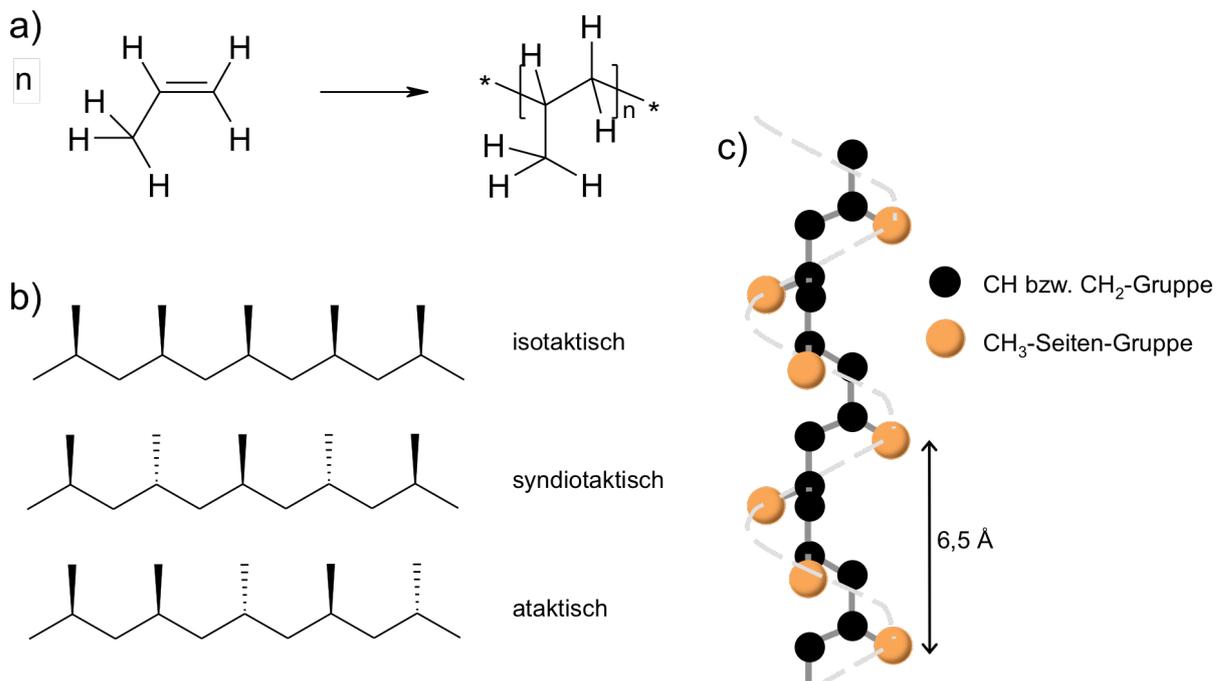


Abbildung 5: a) Synthese von PP, b) Darstellung der Taktizitäten von PP in vereinfachter Darstellung und c) helikale Anordnung der Polymerkette von isotaktischem PP (die gestrichelte Linie dient zur Verdeutlichung der helikalen Struktur).

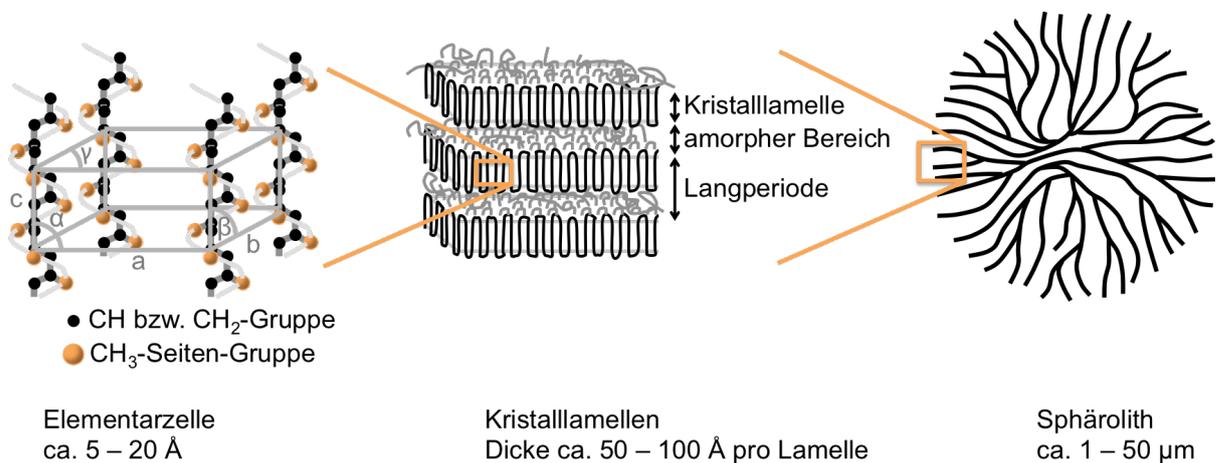


Abbildung 6: Darstellung der hierarchischen Struktur von isotaktischem Polypropylen

Zwischen den Kristalllamellen befinden sich ungeordnete, amorphe Strukturen aus Polymerketten, deren Enden zu einem großen Teil in den Kristalllamellen eingebaut sind. Die

Wiederholungseinheit einer Kristalllamelle und einer amorphen Zwischenschicht wird als Langperiode bezeichnet. Die lamellaren Strukturen wachsen meist von einem Zentrum aus nach außen, so dass sphärische Strukturen entstehen, die Sphärolithe genannt werden. Diese wachsen so lange, bis sie mit einem anderen wachsenden Sphärolith zusammenstoßen. Dadurch entstehen typischerweise Gebilde in der Größenordnung von etwa 1 – 50 μm . [8]

Die mechanischen Eigenschaften von iPP werden entscheidend von Faktoren auf allen Ebenen der hierarchischen Struktur beeinflusst, weshalb bei der Korrelation der Morphologie mit den mechanischen Eigenschaften immer eine Betrachtung auf unterschiedlichen Größenskalen erfolgen muss. Im Folgenden soll insbesondere auf die Zähigkeit des Polymers eingegangen werden.

Auf Molekülebene spielt die Kettenlänge der Makromoleküle und damit das Molekulargewicht des Polymers eine entscheidende Rolle. Höhere Molekulargewichte führen zu einer höheren Zähigkeit, da die Verschlaufungsdichte der Polymerketten in den amorphen Bereichen zwischen den Kristalllamellen und zwischen den einzelnen Sphärolithen höher ist. [18]

Auf der Ebene der Kristallstruktur hat die Kristallmodifikation einen entscheidenden Einfluss. Je nach Anordnung der Molekülketten zueinander, kann iPP in unterschiedlichen Modifikationen kristallisieren (s. Kapitel 2.1.1). Die beta Modifikation weist hierbei eine höhere Zähigkeit auf, da diese durch einen exothermen Phasenübergang in die alpha Modifikation übergehen kann. [19–22] Die Kristallmodifikation wirkt sich wiederum auf die kristallinen Überstrukturen aus, so dass hier auch ein indirekter Einfluss zum tragen kommt, dessen Effekte auf einer höheren Ebene beobachtet werden können.

Auf der Ebene der Kristalllamellen ist eine höhere Zähigkeit immer dann gegeben, wenn die Möglichkeit besteht, dass die Kristalllamellen sich reorientieren und/oder entfalten und anschließend rekristallisieren. Dies wird entscheidend durch die Kristallmodifikation beeinflusst (s. Kapitel 2.1.3). [9], [18–22]

Die Ebene der kristallinen Überstrukturen wird im Fall von iPP meist aus Sphärolithen gebildet. Risswachstum findet bevorzugt an den Grenzflächen zwischen Sphärolithen statt, da sich dort bevorzugt niedermolekulare Anteile des Polymers anlagern. Die Wechselwirkung

zwischen den Sphärolithen und damit die Zähigkeit des Polymers ist umso höher, je höher das Molekulargewicht des Polymers ist.[24] Kleinere Sphärolithe führen im Vergleich zu größeren zu einer höheren Zähigkeit.[25] Durch die gezielte Steuerung der Kristallisation von iPP können statt sphärolithischen sogenannte Shish-Kebab-Strukturen induziert werden. Diese können laut Literatur eine höhere Zähigkeit als Sphärolithe aufweisen.[9]

Eine weitere Einflussgröße ist der Kristallinitätsgrad des Polymers. Hierbei kommen zwei Effekte zum tragen: bei geringen Kristallinitätsgraden steigt die Zähigkeit mit steigendem Kristallinitätsgrad aufgrund der Ausbildung von Faltkristallen. Bei höheren Kristallinitätsgraden sinkt die Zähigkeit jedoch wieder ab, da die Anzahl der Verschlaufungen in den kleiner werdenden amorphen Bereichen abnimmt.[21]

2.1.1 Polymorphie von Polypropylen

Isotaktisches Polypropylen ist ein polymorphes Material. Dies bedeutet, dass es verschiedene Kristallstrukturen ausbilden kann. Die Winkel und Abstände in der unter 2.1 beschriebenen Elementarzelle nehmen somit je nach Anordnung der Polymerketten zueinander verschiedene charakteristische Werte an. In der Literatur sind drei verschiedene Kristallmodifikationen für iPP bekannt: die monokline alpha Modifikation, die trigonale beta Modifikation und die orthorhombische gamma Modifikation.[26] Die häufigste und unter normalen Verarbeitungsbedingungen auftretende thermodynamisch stabile alpha Modifikation weist folgende Parameter der Einheitszelle auf: $a = 6,65 \text{ \AA}$, $b = 20,96 \text{ \AA}$, $c = 6,5 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99^\circ 80'$. [27]

Aufgrund der fast identischen Längen der a- und c-Achsen der Elementarzelle, besteht die Möglichkeit des epitaktischen Aufwachsens von sogenannten tangentialen oder Tochter-Lamellen (Abbildung 7), die in einem 100° -Winkel zu den radialen Lamellen entstehen und zu einer Verzweigung der Kristalllamellen führen.[26] Dies schränkt die Beweglichkeit der Segmente stark ein und führt daher zu einem Material mit vergleichsweise hoher Festigkeit und Steifigkeit und einem eher spröden Verhalten.[28]

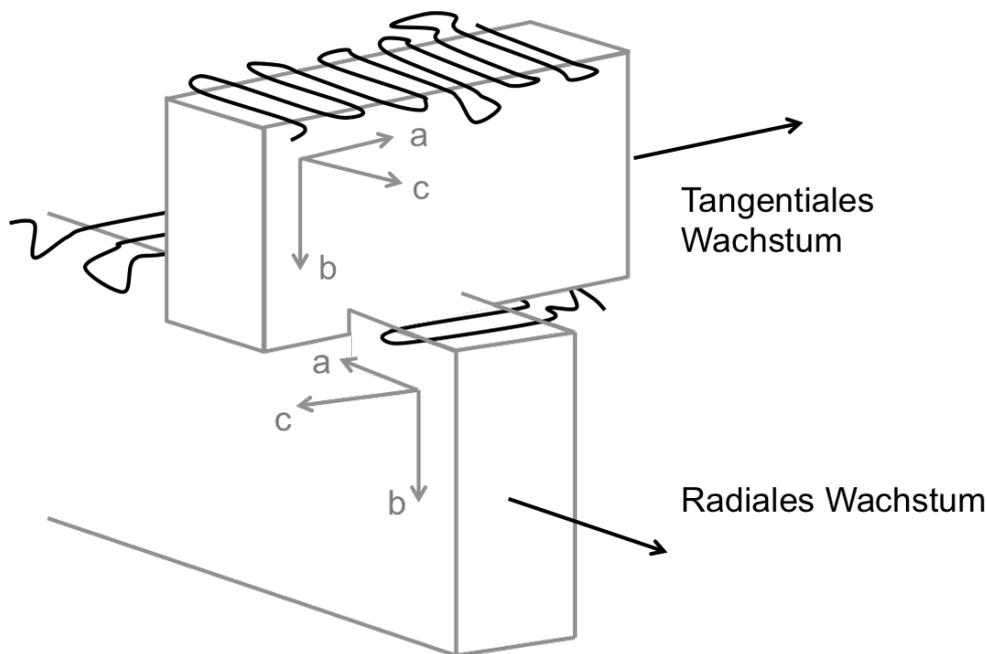


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Anordnung von radialen (vom Zentrum des Sphärolith nach außen wachsend) und darauf eptiaktisch aufwachsenden tangentialen (quer zur Hauptwachstumsrichtung des Sphärolithen wachsend) Kristalllamellen in der alpha Modifikation von isotaktischem Polypropylen. (nach [17])

Die Struktur der metastabilen beta Modifikation wurde erst 1994 von Lotz *et al.* und Meille *et al.* aufgeklärt und kann mit Hilfe einer trigonalen Einheitszelle mit den Parametern $a = b = 11,01 \text{ \AA}$, $c = 6,5 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ beschrieben werden.[27],[29] Beta-Sphärolithe bestehen ausschließlich aus radialen Lamellen ohne tangentialen Verzweigungen [26], was dazu führt, dass plastische Deformation wesentlich einfacher erfolgen kann als bei der alpha Modifikation. Ein Material aus beta-Sphärolithen weist somit eine geringere Festigkeit und Steifigkeit, jedoch höhere Zähigkeit im Vergleich zur alpha Modifikation auf.[28]

Unter dem Polarisationsmikroskop können alpha- und beta-Sphärolithe gut anhand ihrer unterschiedlichen Doppelbrechung unterschieden werden, da beta-Sphärolithe eine deutlich stärkere Doppelbrechung aufweisen als alpha-Sphärolithe.[27]

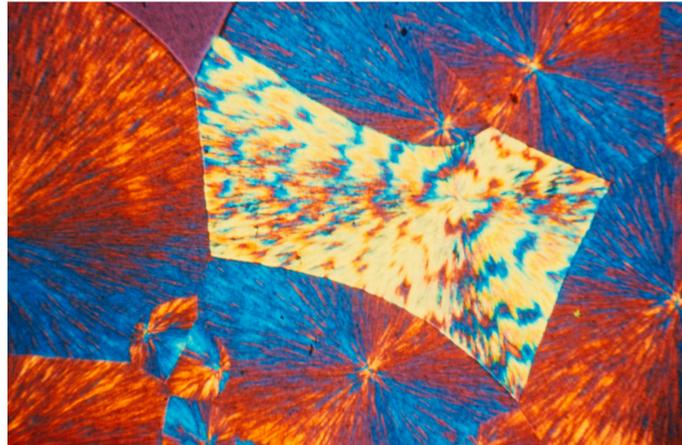


Abbildung 8: Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines heller erscheinenden beta-Sphärolithen zwischen alpha-Sphärolithen.[30]

Die beta Modifikation kann in iPP mit verschiedenen Methoden eingestellt werden. Eine der ersten Methoden war die Kristallisation in einem Temperaturgradienten. Proben werden hierbei von einer Heizzone in eine daran anschließende Kühlzone überführt, so dass zwischen den beiden Zonen ein Temperaturgradient in der Probe entsteht. In dieser Zone bildet sich zunächst eine dünne Kristallfront der alpha Modifikation aus, aus der aber bei geeigneten Temperaturen und Abkühlgeschwindigkeiten nach spontaner Entstehung eines Keimes die beta Modifikation entsteht.[31–33]

Eine weitere Möglichkeit, um iPP in der beta Modifikation zu erhalten, ist das Einbringen von Scherung in die Probe. Verschiedene Forschergruppen erreichten die Bildung von beta-Kristalliten, indem sie eine Faser durch das geschmolzene Polymer zogen. Entlang der Faser entstanden bei geeigneten Temperaturen scherspannungsinduzierte Kristallisationskeime, an denen die beta Modifikation wuchs.[34–36] Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Scherung dünner Filme zwischen zwei rotierenden Platten gemacht.[37]

Die beiden beschriebenen Methoden tragen zum Verständnis der verschiedenen Polymorphe von iPP bei und liefern eine Erklärung dafür, warum bei spritzgegossenen Bauteilen zwischen der schnell erstarrten Randschicht und dem Inneren der Probe durch das Auftreten von Scherkräften oft eine dünne Schicht mit einem hohen Anteil an beta Modifikation zu finden ist.[8] Zur Herstellung von industriell relevanten Bauteilen sind diese Methoden jedoch nicht

geeignet. Die Entdeckung, dass die beta Modifikation durch den gezielten Einsatz von selektiven Nukleierungsmitteln erhalten werden kann, eröffnete damit ganz neue Möglichkeiten. Auf die Nukleierung der beta Modifikation soll daher im nächsten Kapitel näher eingegangen werden.

Die instabile gamma Modifikation, die unter hohen Drücken erzielt werden kann, ist industriell nicht relevant und soll deshalb hier nicht ausführlicher behandelt werden.[26]

2.1.2 Beta-Nukleierung von Polypropylen

Im Folgenden soll zunächst auf einige allgemeine Grundlagen zur Nukleierung von teilkristallinen Polymeren eingegangen werden, bevor dann die aus der Literatur bekannten beta-Nukleierungsmittel für iPP und deren Wirkungsweise vorgestellt werden.

Nukleierung teilkristalliner Polymere

Nukleierung bezeichnet allgemein den Beginn der Polymerkristallisation aus der Schmelze und kann auf drei Arten geschehen: spontane, homogene Nukleierung aus der unterkühlten Schmelze, scherinduzierte Nukleierung durch Orientierung der Polymerketten oder heterogene Nukleierung an der Oberfläche eines Fremdkörpers (Nukleierungsmittel). Die Effektivität eines Nukleierungsmittels wird dabei zum einen durch die epitaktische Übereinstimmung der Kristallstrukturen des Nukleierungsmittels und des Polymerkristalls und zum anderen durch die vorhandene Oberfläche des Nukleierungsmittels in der Polymerschmelze bestimmt. Der Kristallinitätsgrad ändert sich durch Zugabe von Nukleierungsmitteln üblicherweise nicht.[38] Heterogene Nukleierung findet im Vergleich zu homogener Nukleierung schon bei höheren Temperaturen statt. Dieser Effekt kann leicht mittels DSC-Messungen untersucht werden, in denen eine Verschiebung des Kristallisationspeaks zu höheren Temperaturen in Vergleich zum jeweiligen unnukleierten Polymer beobachtet werden kann. Sofern die Kristallmodifikation nicht beeinflusst wird, zeigt sich in der Schmelztemperatur des Polymers jedoch üblicherweise kein Unterschied.[38–40] Dieses Verhalten ist in Abbildung 9 schematisch dargestellt.

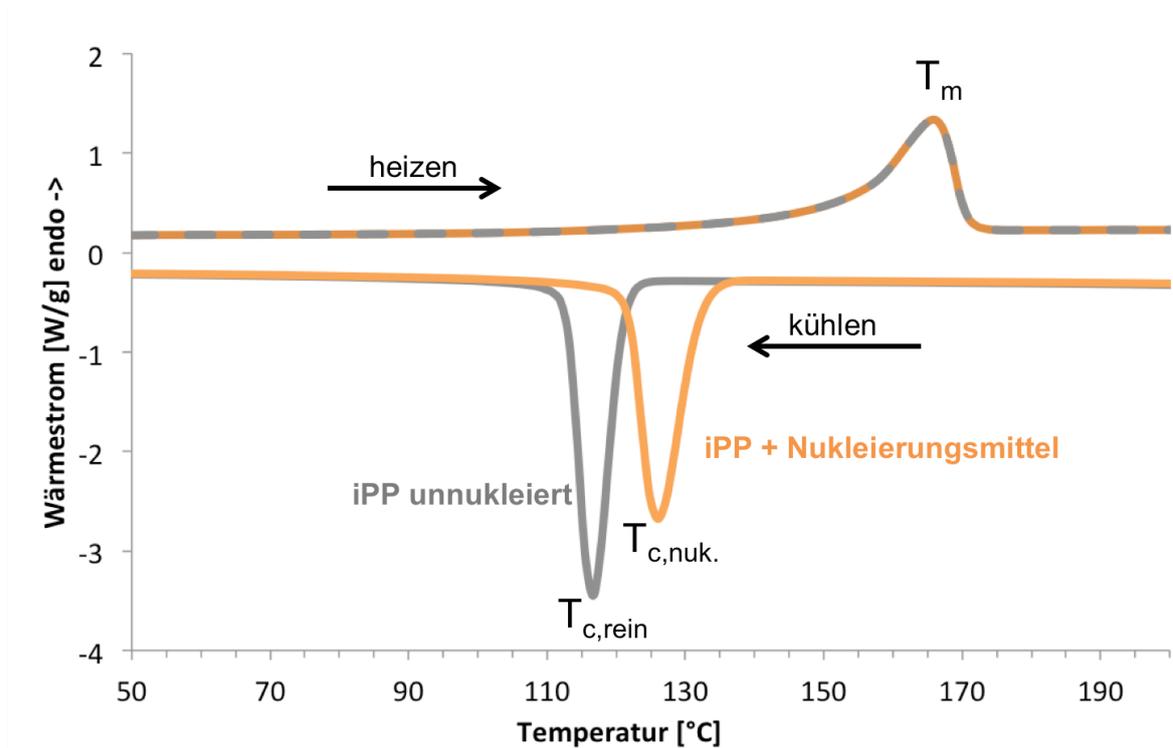


Abbildung 9: Darstellung einer Wärmestromkurve aus einer DSC-Messung eines unnukleierten und eines nukleierten iPPs mit Schmelztemperatur T_m und den Kristallisationstemperaturen des unnukleierten iPPs $T_{c, rein}$ und des nukleierten iPPs $T_{c, nuk.}$.

Die Kristallisation bei höheren Temperaturen durch Zugabe von Nukleierungsmitteln macht man sich beim Spritzgießen zunutze, da das Bauteil so bereits bei höheren Temperaturen formstabil ist und entformt werden kann. Dies führt zu geringeren Zykluszeiten und damit einer Kostenersparnis. So berichtet die Firma Krauss-Maffei von einer Reduzierung der Zykluszeit von 10 % bei der Herstellung von Behältern aus PP mittels Spritzgießen durch den Einsatz von Nukleierungsmitteln.[41]

Nukleierungsmittel für iPP können in zwei Gruppen eingeteilt werden: Nukleierungsmittel, deren Wirkungsweise temperaturunabhängig ist und Nukleierungsmittel, die teilweise oder komplett in der Polymerschmelze löslich sind und deshalb eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen.[8]

Temperatur-unsensitive beta-Nukleierungsmittel

Die folgende Aufstellung gibt einen kurzen Überblick über aus der Literatur bekannte temperatur-unsensitive beta-Nukleierungsmittel für iPP [7], von denen die bedeutendsten anschließend näher vorgestellt werden:

- γ - bzw. δ -Chinacridon
- Aluminium-Salze der Chinizarin-Sulfonsäure
- Dinatrium-Phthalat
- Calcium-Phthalat
- Calcium-Stearat + Pimelinsäure
- Wollastonit
- Calcium- bzw. Zink-Salze von Polycarbonsäuren
- verschiedene Indigosol- und Cibantine-Pigmente
- Calcium-Salze der Pimelin- bzw. Suberinsäure

1967 wurde das erste Mal von einem Nukleierungsmittel berichtet, durch dessen Zugabe bevorzugt die beta Modifikation in iPP erhalten wird.[42] Hierbei handelt es sich um einen Chinacridon-Farbstoff, der unter dem Namen „Permanentrot E3B“ bekannt ist (Abbildung 10).

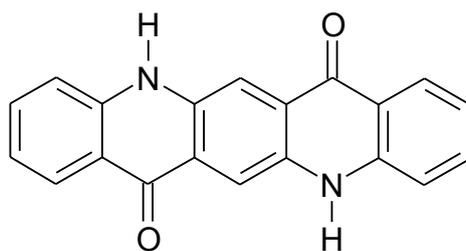


Abbildung 10: Chemische Struktur des Nukleierungsmittels Permanentrot E3B.

Verschiedene andere Pigmente wurden in der Folge als beta-Nukleierungsmittel identifiziert, die jedoch alle den Nachteil aufwiesen, dass das Polymer mehr oder weniger intensiv eingefärbt wurde.[43–49] Shi *et al.* entdeckten, dass eine Kombination einer Dicarboxylsäure mit Calcium-Verbindungen ein sehr gutes beta-Nukleierungsmittel bildet.[50] Vor allem

Kombinationen von Pimelinsäure (Pentandicarbonsäure) mit Calcium-Stearat [51–63], aber auch unterschiedliche Calcium-Salze der Pimelinsäure und der Suberinsäure (Oktandicarbonsäure) [64] wurden in vielen Studien eingesetzt, wobei sich Calcium-Suberat als das effektivste beta-Nukleierungsmittel dieser Untersuchungen herausstellte und Proben mit einem sehr hohen Gehalt an beta Modifikation lieferte (je nach Quelle 70 – 100 %).[7],[65]. Der große Nachteil der hier genannten Additive ist, wie bei allen in der Polymerschmelze unlöslichen Additiven, die Schwierigkeit, eine homogene Dispergierung der Additive im Polymer zu gewährleisten.

Temperatur-sensitive beta-Nukleierungsmittel

Eine im Vergleich zu den temperatur-unsensitiven Nukleierungsmitteln deutlich jüngere Klasse an Nukleierungsmittel stellen die temperatur-sensitiven Nukleierungsmittel dar. Diese basieren auf organischen Molekülen, die über Selbstassemblierung Strukturen in der iPP-Schmelze ausbilden können. Zu diesen gehören grundsätzlich auch verschiedene Sorbitolderivate, die jedoch ausschließlich die alpha Modifikation in iPP nukleieren.

Die folgende Auflistung gibt einen kurzen Überblick über aus der Literatur bekannte temperatur-sensitive beta-Nukleierungsmittel für iPP, die anschließend näher vorgestellt werden und deren Nukleierungswirkung in iPP erläutert wird:

- N,N'-Dicyclohexyl-2,6-naphthalendicarboxamid (NJSTAR NU-100)
- N,N'-Dicyclohexylthephtalamid (TMB-5)
- verschiedene 1,3,5-Benzoltrisamide (BTA) (vollständige Auflistung im Anhang)

Mitte der 90er Jahre des 20. Jahrhunderts entwickelte die Firma New Japan Chemical Company das Additiv NJSTAR NU-100 (N,N'-Dicyclohexyl-2,6-naphthalendicarboxamid) (Abbildung 11), ein farbloses, nadelförmiges beta-Nukleierungsmittel, das sich von allen vorher genannten dadurch abhebt, dass es in der Polypropylen-Schmelze löslich ist, wobei der Anteil an gelöstem Additiv von der eingesetzten Konzentration und der Verarbeitungstemperatur abhängt.[8]

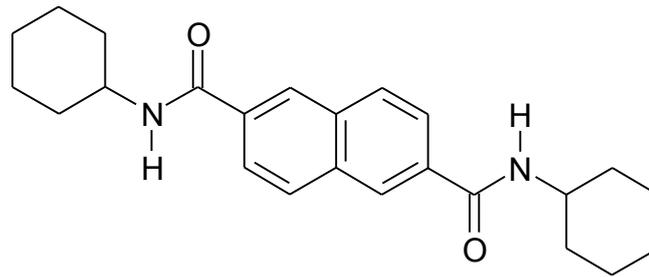


Abbildung 11: Chemische Struktur des Nukleierungsmittels NJSTAR NU-100.

Eine Vielzahl an Untersuchungen beschäftigt sich sowohl mit dem Verhalten dieses Additivs im Polymer als auch mit dem komplexen Einfluss dieses Nukleierungsmittels auf die Kristallisation von iPP.[3],[7],[43–58]

Mit Hilfe von lichtmikroskopischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das Additiv teilweise bzw. komplett in der Polymerschmelze löslich ist und beim Abkühlen kristalline Strukturen ausbildet. Die Löslichkeit und die Struktur des rekristallisierten Additives hängen dabei stark von der eingesetzten Konzentration, der Temperatur der Schmelze und der Abkühlgeschwindigkeit ab.[10],[11],[66] Mit steigender Additiv-Konzentration steigt die Temperatur, bei der das Additiv vollständig in der Schmelze löslich ist.[11] Langsames Abkühlen der Polymerschmelze führte zu nadelförmigen Additivstrukturen, an deren Oberfläche das Polymer kristallisiert. Es kann hierbei beobachtet werden, dass sich durch Zugabe des Additivs vorzugsweise die beta Modifikation von iPP ausbildet. Dies kann durch die hohe epitaktische Übereinstimmung der Kristalle des Nukleierungsmittels und der Polymerkristalle erklärt werden. Betrachtet man die Oberfläche des in der Polymerschmelze vorliegenden Nukleierungsmittels, so stellt die Fläche aus b- und c-Achse der Einheitszelle die Kontaktfläche zum Polymer dar. Die Länge der b-Achse beträgt hierbei 6,687 Å, die der c-Achse 29,066 Å (Abbildung 12). Um ein epitaktisches Aufwachsen des Polymers auf der Oberfläche des Nukleierungsmittels zu ermöglichen, sollte eine Übereinstimmung mit der Einheitszelle von iPP gegeben sein. Hierbei spricht man von guter epitaktischer Übereinstimmung, wenn die Abweichung der beiden Werte voneinander weniger als 15 % beträgt. Die c-Achse der Einheitszelle von iPP beträgt sowohl in der alpha als auch in der beta Modifikation 6,5 Å. Es besteht also eine sehr gute Übereinstimmung mit der b-Achse von

NU-100 (2,9 % Abweichung). Bei der beta Modifikation beträgt der Abstand der Polymerketten zueinander (a- und b-Achse) 11,01 Å. Nimmt man diesen Wert mal drei, so bekommt man mit 13,7 % Abweichung noch eine gute Übereinstimmung mit der c-Achse von NU-100. Drei Einheitszellen von iPP in der beta Modifikation können also mit hoher epitaktischer Übereinstimmung auf eine Einheitszelle von NU-100 gebracht werden. Bei der alpha Modifikation beträgt der Abstand zwischen den Ketten 6,65 Å bzw. 20,96 Å. Hier ergibt sich deshalb keine gute Übereinstimmung mit der c-Achse von NU-100.[67]

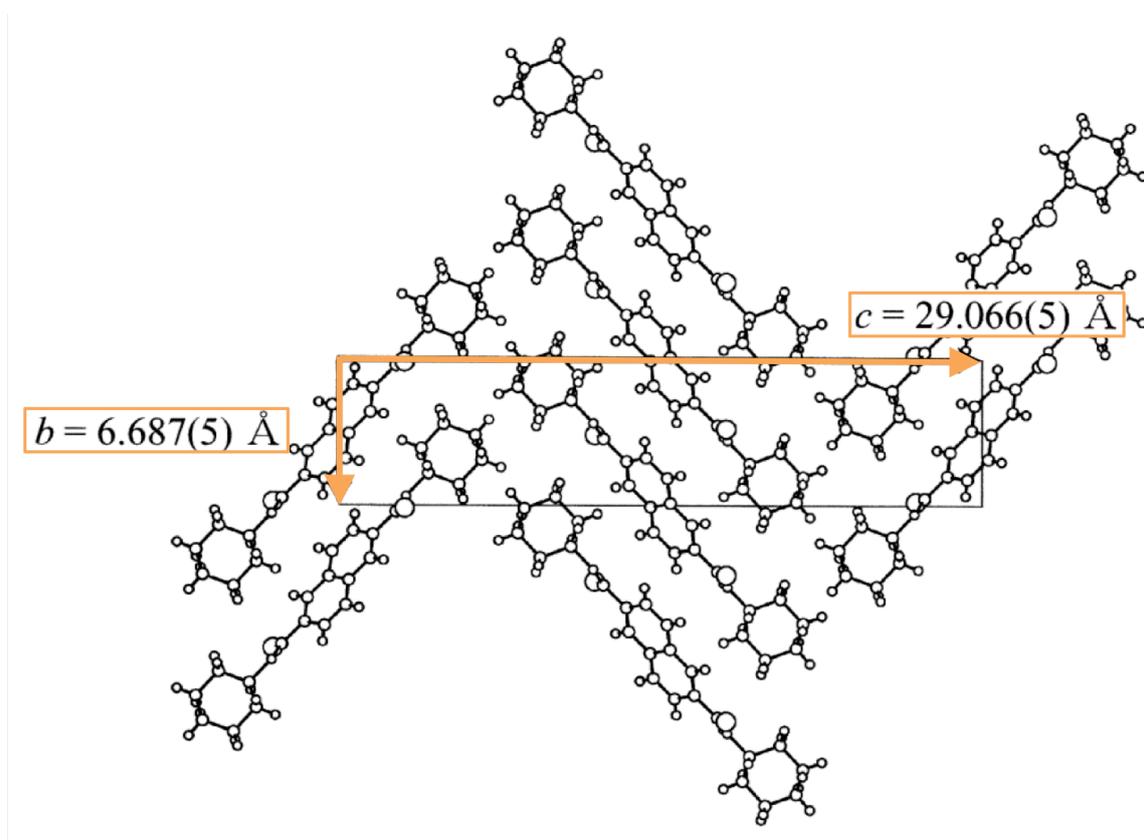


Abbildung 12: Oberfläche eines Kristalls von NU-100 auf molekularer Ebene.[67]

Als Folge der nadelförmigen Struktur des Nukleierungsmittels bilden sich bei der Polymerkristallisation keine sphärolithischen Strukturen, sondern Shish-Kebab-artige Gebilde.[43],[45] Bei schnelleren Abkühlgeschwindigkeiten sind die gebildeten Additivstrukturen sehr viel feiner und es bilden sich als Folge dessen eher ungerichtete dendritische Polymer-Strukturen aus (Abbildung 13).[10]

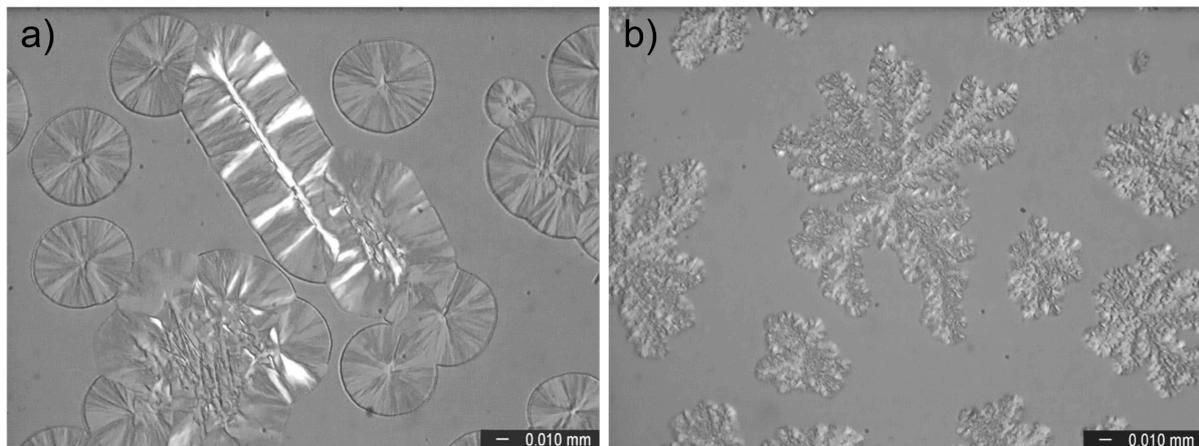


Abbildung 13: a) Kristallisation von iPP an einem nadelförmigen Kristall des Nukleierungsmittels NU-100 beim langsamen Abkühlen aus der Schmelze und b) Kristallisation von iPP an einem dendritischen Kristall des Nukleierungsmittels NU-100 beim schnellen Abkühlen aus der Schmelze.[10]

Wird die Schmelztemperatur so gewählt, dass das Additiv komplett in der Polymerschmelze gelöst ist, ist bei einer schnellen Abkühlung kein Nukleierungseffekt mehr zu beobachten, da die Kristallisationsgeschwindigkeit des Additivs nicht ausreichend hoch ist.[10] Bei niedrigeren Schmelztemperaturen hingegen liegen noch ungelöste Anteile des Additivs vor, was beim Abkühlen zu einer inhomogenen Polymerstruktur aus feineren und größeren Kristall-Gebilden führt.[10],[11],[58]

Aufgrund dieses konzentrations- und temperaturabhängigen Verhaltens des Additivs ist auch der Anteil an beta Modifikation im Polymer sowohl von der Temperatur der Schmelze vor dem Polymer-Kristallisationsprozess, als auch von der Zeit, die das Material in geschmolzenem Zustand verbrachte abhängig.[68] Je länger das Material bei einer Temperatur oberhalb der Kristallisationstemperatur des Polymers gehalten wird oder je höher diese Temperatur ist, desto höher ist der Anteil an beta Modifikation nach dem Auskristallisieren des Polymers. Dieser Effekt wurde in der Literatur darauf zurückgeführt, dass beim Aufheizen des Materials in der Polymerschmelze noch ein leichter Ordnungszustand der alpha Modifikation vorliegt, der eine Rekristallisation des Polymers in alpha Modifikation verursachen würde, der aber bei längeren Zeiten oder höheren Temperaturen immer stärker verschwindet, so dass sich beim Kristallisieren des Polymers die beta Modifikation ausbilden kann, die bevorzugt durch das

Nukleierungsmittel induziert wird.[68] Basierend auf den Erkenntnissen verschiedener Forschergruppen zum Verhalten des Additives NU-100 [10],[11],[66] könnte dies jedoch auch darauf zurückzuführen sein, dass bei höheren Temperaturen und längeren Zeiten größere Mengen des Nukleierungsmittels im Polymer gelöst sind, die beim langsamen Abkühlen auskristallisieren und dem Polymer als beta-Nukleierungsmittel zur Verfügung stehen. Nezbedova *et al.* untersuchten die Abhängigkeit des Anteils an beta Modifikation von der Abkühlgeschwindigkeit des Polymers mittels unterschiedlicher Werkzeugtemperaturen im Spritzgießprozess. Hierbei wurde bei niedrigeren Abkühlgeschwindigkeiten ein Anstieg der beta Modifikation beobachtet.[69] Mehrere Arbeitsgruppen untersuchten den Einfluss der Konzentration des Additivs. Hierbei wird übereinstimmend berichtet, dass eine Mindestmenge von 0,03 Gew.-% des Nukleierungsmittels nötig ist, um einen signifikanten Anteil (ca. 70 -80 %) an beta Modifikation im Polymer zu erreichen. Höhere Konzentrationen führten nur noch zu einem leichten weiteren Anstieg (bis zu ca. 90 %).[49],[50],[52] Eine Untersuchung der Langperiode des Polymers in Abhängigkeit von den zugesetzten Konzentration an NU-100 zeigte ein Maximum der Langperiode im Bereich von 0,03 – 0,05 Gew.-% NU-100.[70]

Ein von der chemischen Struktur und Wirkungsweise ähnliches Nukleierungsmittel findet sich in einigen Publikationen der letzten Jahre unter dem Kurznamen TMB-5 (N,N'-Dicyclohexylthephthalamid) (Abbildung 14). Wie bei NU-100, zeigt sich auch bei diesem Additiv eine Abhängigkeit der Polymerkristallisation von der Konzentration des Additivs, der Temperatur der Polymerschmelze und der Abkühlgeschwindigkeit.[9],[79–83] Dieses Additiv ist in geringen Konzentrationen in der Polymerschmelze löslich und bildet (vor allem bei höheren Konzentrationen), wie auch NU-100, beim Abkühlen nadelförmige Strukturen in der Polypropylenschmelze. Die Nadeln sind umso ausgeprägter, je höher die Konzentration an TMB-5 und je höher die Schmelzetemperaturen vor dem Kristallisationsprozess waren.[66],[9] Eine Mindestmenge von 0,05 Gew.-% wird benötigt, um die beta Modifikation in iPP zu erhalten. Hierbei werden Anteile von ca. 80 – 90 % erreicht.[60–62],[64] Schnelle Kühlraten (> 20 K/min) und niedrige Verarbeitungstemperaturen reduzieren diesen Anteil.[63],[64] Werden die Konzentration und Verarbeitungstemperatur so gewählt, dass sich deutliche Nadelstrukturen des Additivs in der Polymerschmelze ausbilden, so kristallisiert das Polymer an deren Oberfläche zu Shish-Kebab-artigen Strukturen.[9]

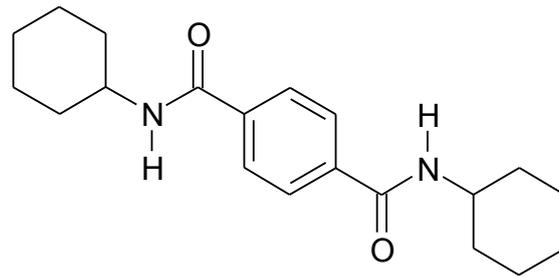


Abbildung 14: Chemische Struktur des Nukleierungsmittels TMB-5.

Eine weitere sehr neue Klasse von Nukleierungsmitteln für iPP sind Additive auf Basis von 1,3,5-Benzoltriamiden (BTAs). Die allgemeine Struktur dieser Additive ist in Abbildung 15 dargestellt. Ein aromatischer Kern ist in 1-, 3- und 5-Position durch Amidgruppen mit einem unpolaren Substituenten verbunden. Die Amidgruppen sind in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, während der unpolare Substituent zum einen die Löslichkeit des Additivs im Polymer kontrolliert und zum anderen die Kristallstruktur des Additivs beeinflusst. Die Amidgruppe kann hierbei entweder mit dem Kohlenstoffatom oder mit dem Stickstoffatom an den Benzolring gebunden sein.[13]

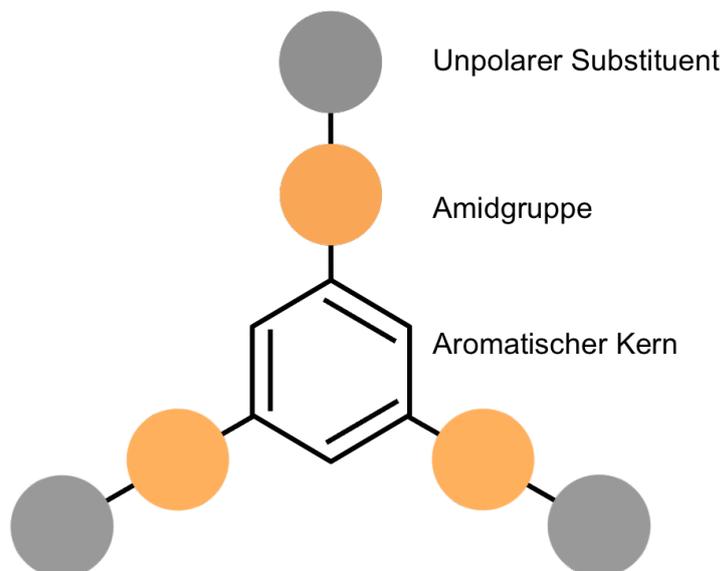


Abbildung 15: Allgemeine Struktur von 1,3,5-Benzoltriamiden

Eine umfassende Studie zeigt, dass einige dieser Additive in der Lage sind, die beta Modifikation in iPP zu nukleieren, während andere als alpha-Nukleierungsmittel fungieren.[13] Aufgrund der Vielzahl an bekannten Verbindungen und der Möglichkeit, sehr unterschiedliche Anteile der beta Modifikation in iPP zu erhalten, wurden Additive dieser Gruppe für die vorliegende Arbeit ausgewählt. Diese Additive werden ausführlich in Kapitel 2.2 vorgestellt und deshalb an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.

Des Weiteren sind auch einige Verbindungen der Gruppe der 1,4-Phenylen-Bisamide in der Lage, die beta Modifikation in iPP zu nukleieren. Zu diesen Additiven sind jedoch bisher nur wenige Studien bekannt.[52],[66]

Alle bisher bekannten Studien mit den hier genannten Additiven wurden in iPP mit Schmelzflussraten im Bereich von 0,3 – 40 g/10 min durchgeführt. Für iPP-Typen mit höheren Schmelzflussraten, wie sie in Spritzgießprozessen oft eingesetzt werden, sind außer den eigenen Veröffentlichungen [67],[68] in der Literatur keinerlei Daten zu finden.

Auf die Eigenschaften von beta-nukleiertem iPP wird im nächsten Kapitel eingegangen.

2.1.3 Eigenschaften von beta-Polypropylen

Die unterschiedlichen Polymorphe von iPP unterscheiden sich bezüglich einiger Eigenschaften. Diese sind in Tabelle 1 zusammengefasst und werden im Folgenden näher erläutert.

Tabelle 1 Typische Eigenschaften von iPP in alpha und beta Modifikation.[3],[20],[71]

	alpha PP	beta PP
Optische Eigenschaften	leicht opak	stark opak
Dichte der kristallinen Phase	0,936 g/cm ³	0,921 g/cm ³
Schmelztemperatur	169 °C	151 °C
E-Modul*	2,0 GPa	1,8 GPa
Zugfestigkeit*	39,5 MPa	44 MPa
Bruchdehnung*	420 %	480 %
Kerbschlagzähigkeit**	2,2 kJ/m ²	7,6 kJ/m ²

*Kennwerte eines iPP mit MFR 0,7 g/10 min, verwendetes beta-Nukleierungsmittel: 0,1 Gew.-% Calcium-Pimelat

**Kennwerte eines iPP mit MFR 3 g/10 min, verwendetes beta-Nukleierungsmittel: 0,03 Gew.-% NU-100

Allgemeine Eigenschaften

Bereits beim Betrachten von ungefärbten Proben aus iPP mit dem bloßen Auge können Unterschiede ausgemacht werden. Die höhere Doppelbrechung der beta Modifikation führt zu einer höheren Lichtstreuung und damit dazu, dass Proben mit steigendem Anteil an beta Modifikation zunehmend opaker wirken (Abbildung 16).[8]

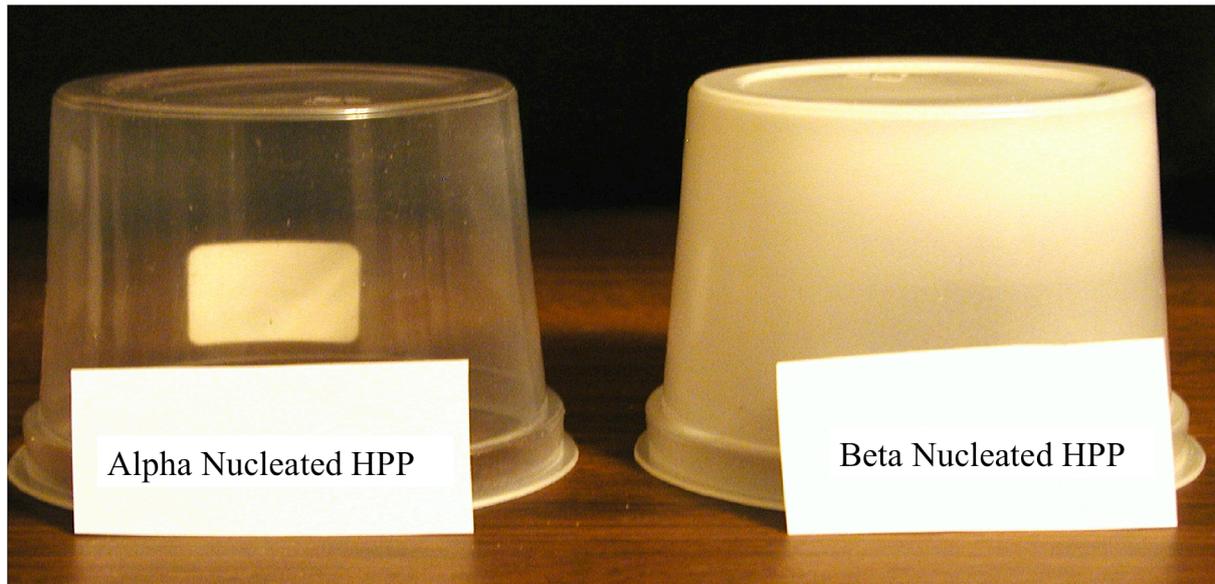


Abbildung 16: Optisches Erscheinungsbild zweier Becher aus Polypropylen mit einem alpha-Nukleierungsmittel (links) und Polypropylen mit einem beta-Nukleierungsmittel (rechts).[87]

Alpha und beta Modifikation von iPP besitzen unterschiedliche Dichten der kristallinen Phase und unterschiedliche thermische Stabilität. Während die beta Kristalle mit geringerer Dichte bereits bei ca. 151 °C schmelzen, liegt die Schmelztemperatur der alpha Modifikation bei ca. 169 °C.[8] Diese Tatsache macht man sich z. B. beim Thermoformen von iPP zunutze. Durch den Einsatz von beta-iPP können die Materialien bereits bei geringeren Temperaturen verarbeitet werden. Verwendet man iPP mit einer Mischung aus alpha und beta Modifikation, erhält man ein Material, das in einem breiten Temperaturbereich verformt werden kann, jedoch noch eine relativ hohe Stabilität aufweist.[8] Untersuchungen mittels DSC haben außerdem gezeigt, dass oberhalb der Schmelztemperatur der beta Modifikation eine

Rekristallisation des Polymers in alpha Modifikation stattfinden kann.[7] Dies erschwert eine Bestimmung des Anteils an beta Modifikation mittels DSC-Messungen.

Mechanische Eigenschaften

Deutliche Unterschiede werden auch hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften berichtet. iPP in beta Modifikation besitzt im Vergleich zur alpha Modifikation einen etwas geringeren E-Modul und eine deutlich höhere Bruchdehnung.[7] Dieses duktilere Verhalten unter Zugbelastung wird im wesentlichen auf zwei Effekte zurückgeführt: da die beta-Kristalllamellen, im Gegensatz zu alpha-Kristalllamellen, nicht durch zusätzliche, quer dazu stehende Kristalllamellen (tangentiale Kristalllamellen) zusammengehalten werden, ist ein Abgleiten und eine Neuorientierung der Lamellen wesentlich einfacher, als im Fall der alpha Modifikation. Beim Vorliegen der alpha Modifikation führt eine Zugbelastung aufgrund der fehlenden Beweglichkeit der Kristalllamellen zueinander wesentlich schneller zu Mikrorissen quer zur Belastungsrichtung und einem anschließenden spröden Versagen.[9],[70] Dieses unterschiedliche Verhalten ist in Abbildung 17 für die unterschiedlichen Bereiche in einem Sphärolithen schematisch dargestellt. Die in Zugrichtung orientierten Kristalllamellen (Bereich a) erfahren aufgrund der Querkontraktion eine Druckbelastung quer zur Zugrichtung. Im Fall der alpha Modifikation ist eine Deformation jedoch kaum möglich, da die tangentialen Lamellen eine Bewegung der radialen Kristalllamellen zueinander einschränken. Im Fall der beta Modifikation können die amorphen Bereiche zwischen den Kristalllamellen komprimiert werden, so dass eine Bewegung der Kristalllamellen zueinander erfolgen kann. Die Bereiche, die 45° zur Zugrichtung angeordnet sind (Bereich b), erfahren eine Scherbelastung. Im Fall der alpha Modifikation kann die Scherung der Lamellen zueinander nur durch ein Aufbrechen der tangentialen Lamellen erfolgen, so dass hier Mikrorisse entstehen können, während eine Scherung der beta-Kristalllamellen zueinander leichter durch eine Deformation der amorphen Bereiche zwischen den Kristalllamellen erfolgen kann. Im äquatorialen Bereich der Sphärolithe (Bereich c) erfahren die Kristalllamellen eine Zugbelastung, die ein Aufweiten des Abstandes zwischen den Kristalllamellen verursacht. Im Fall der alpha Modifikation ist dies wiederum nur durch ein Aufbrechen der tangentialen Lamellen möglich, so dass es zur Bildung von Mikrorissen

kommt, während im Fall der beta Modifikation ein Verstrecken der amorphen Bereiche kommt. Diese unterschiedliche Rissbildung in alpha und beta Modifikation ist in der rasterelektronischen Aufnahme in Abbildung 18 zu erkennen.

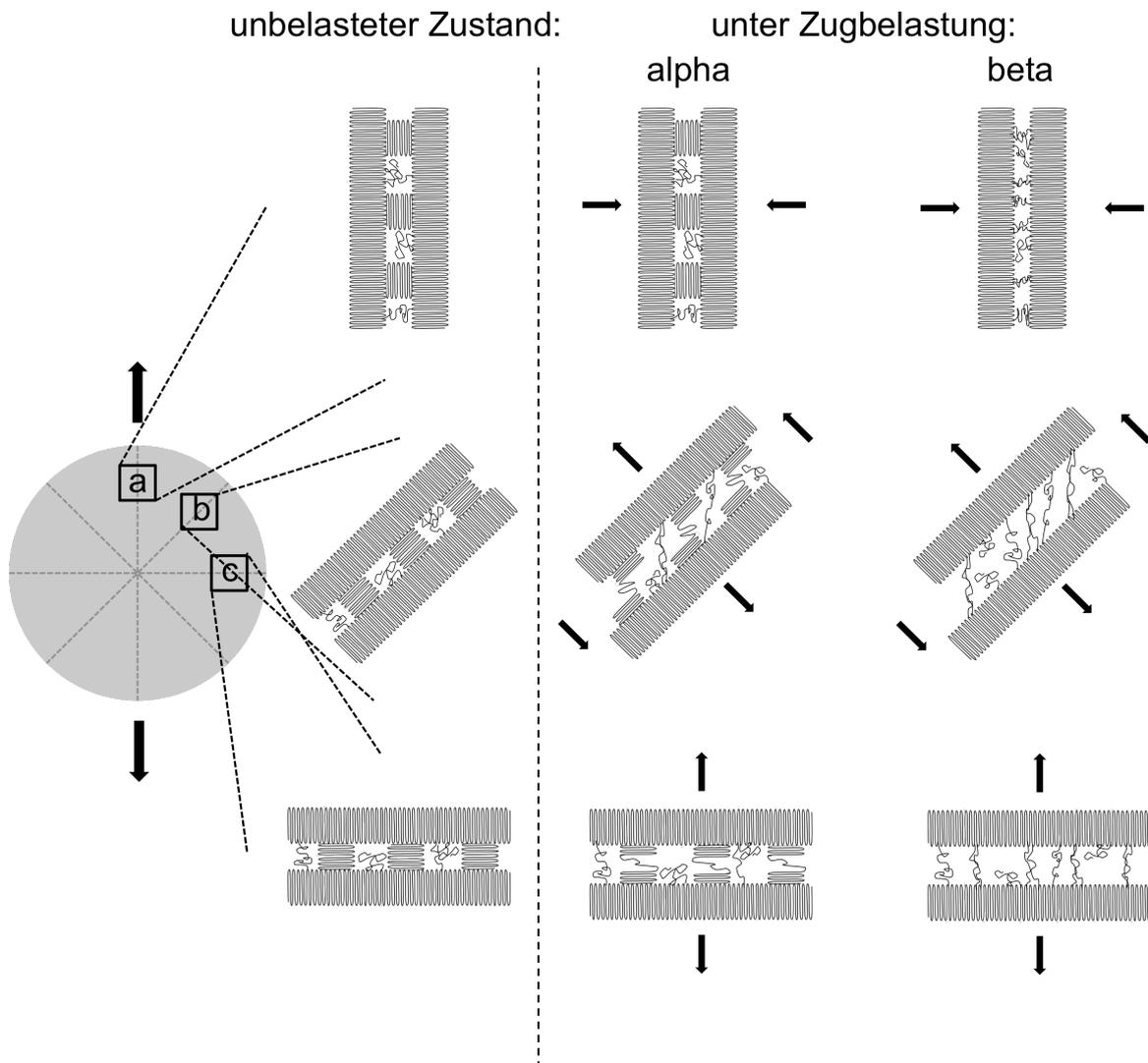


Abbildung 17: Deformationsmechanismen der Kristalllamellen in alpha und beta Modifikation in des verschiedenen Bereichen eines Sphäroliths unter Zugbelastung. (nach [28])

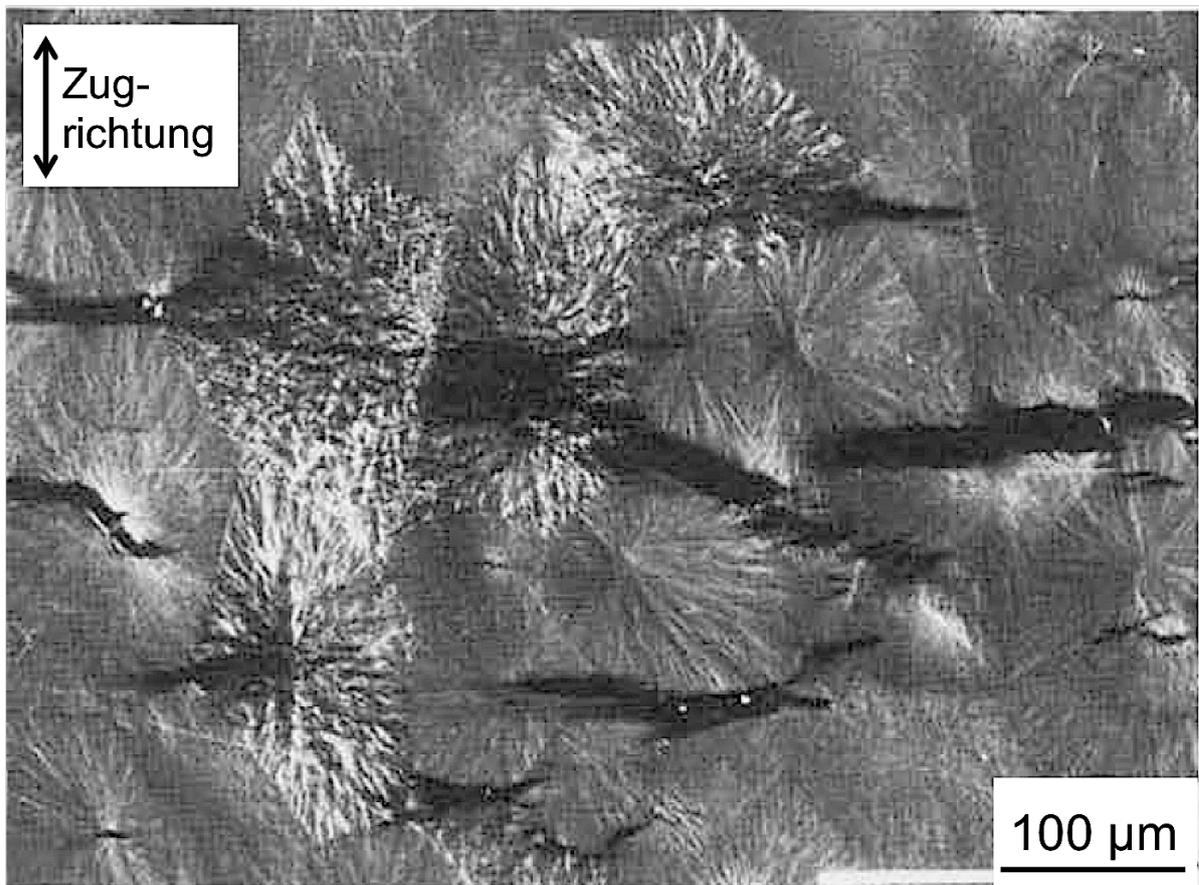


Abbildung 18: Ausbildung von Mikrorissen quer zur Zugbelastung in alpha Sphärolithen (dunklere Bereiche) und deutlich schwächere Ausprägung von Mikrorissen in beta Sphärolithen (hellere Bereiche in der Mitte).[28]

Des weiteren konnte ein Phasenübergang von der beta Modifikation zur alpha Modifikation unter Zugbelastung nachgewiesen werden, der durch Energieabsorption durch einen exothermen Phasenübergang und durch die Umwandlung von einer Kristallstruktur mit niedrigerer Dichte zu einer mit höherer Dichte zu einer lokalen Verstärkung des Materials führt. Hierbei erfolgt zunächst eine Aufweitung des Kristalllamellenabstandes, gefolgt von einer Rotation der Lamellen in Richtung der Zugbelastung, einer Entfaltung der Kristalllamellen und einer anschließenden Rekristallisation (Abbildung 19).[19–22] Dieser Phasenübergang wird von der Bildung von Mikroporen (Abbildung 20) begleitet, die zu einer Weißverfärbung des Materials führt.[22]

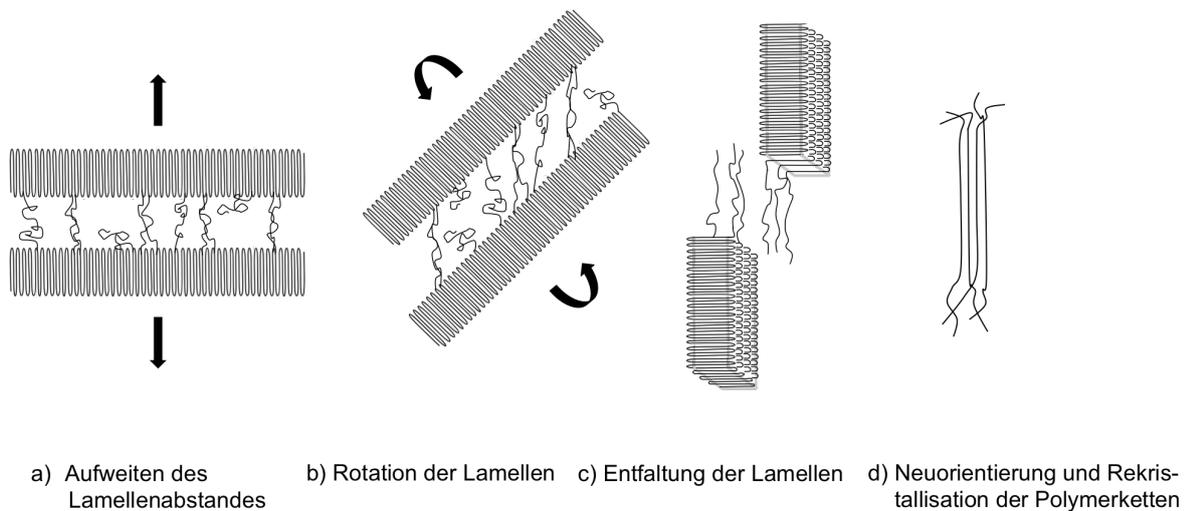


Abbildung 19: Phasenumwandlung von beta zu alpha Modifikation unter Zugbelastung durch Lamellenentfaltung und Neukristallisation der Polymerketten. (nach [21])

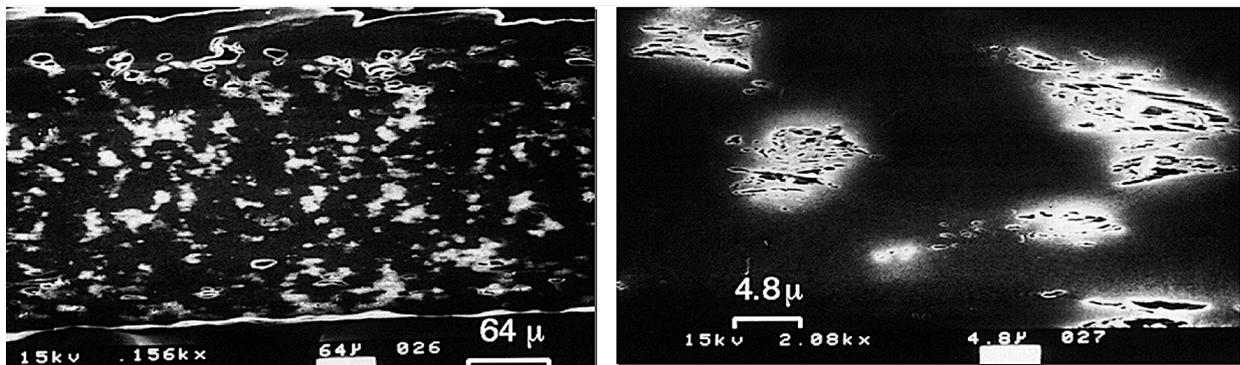


Abbildung 20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Mikroporen in iPP in beta Modifikation nach einer Zugbelastung.[8]

Schlagzähigkeit

Deutliche Unterschiede zwischen alpha und beta Modifikation werden vor allem hinsichtlich der Schlagzähigkeit des Materials festgestellt. Zahlreiche Studien berichten von einer höheren Schlagzähigkeit der beta Modifikation im Vergleich zur alpha Modifikation.[7],[30–32],[48],[49],[55],[75–80] Dieser Unterschied ist jedoch stark vom Molekulargewicht des Polymers abhängig (Abbildung 4, Abbildung 21). Es ist aus der Literatur bekannt, dass die

Zähigkeit eines teilkristallinen Polymers bei gleichem Kristallinitätsgrad mit steigendem Molekulargewicht (sinkendem MFR) zunimmt, da die Anzahl der Verschlaufungen der Polymerketten in der amorphen Phase umso höher ist, je höher das Molekulargewicht des Polymers ist. Diese übertragen die Spannung zwischen den Kristalllamellen und sorgen für eine erhöhte Zähigkeit.[3] Dieses Verhalten kann sowohl bei tiefen Temperaturen als auch bei Raumtemperatur beobachtet werden (Abbildung 21). Bei -20 °C befindet sich iPP unterhalb seiner Glasübergangstemperatur (zwischen -10 °C und 10 °C je nach Bestimmungsmethode [95]) und weist aufgrund der Unbeweglichkeit der amorphen Bereiche eine deutlich geringere Schlagzähigkeit auf.

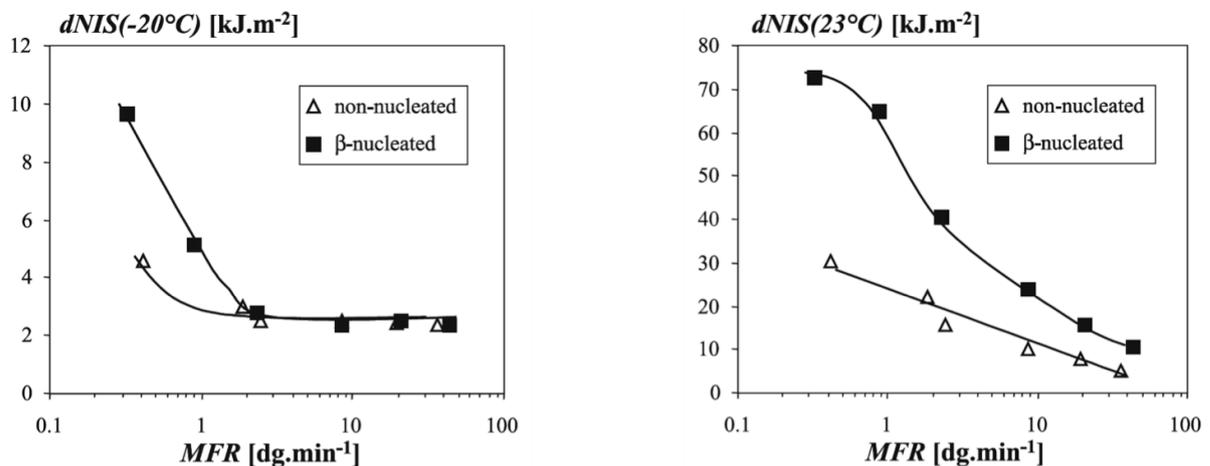


Abbildung 21: Kerbschlagzähigkeit (dNIS) von reinem und beta-nukleiertem iPP in Abhängigkeit von der Fließfähigkeit des Polymers bei -20 °C (links) und 23 °C (rechts) (gemessen an doppelt gekerbten Proben).[3]

Mit steigendem beta-Anteil in der Probe wird meist eine höhere Zähigkeit beobachtet.[7],[75],[81] Einige Studien lassen vermuten, dass ein Mindestanteil an beta Modifikation nötig ist, um die Zähigkeit des Polymers zu steigern.[79] Die Art und Konzentration des hierbei eingesetzten Nukleierungsmittels spielen dabei jedoch eine große Rolle, weshalb diese Abhängigkeit der Schlagzähigkeit von iPP von der Konzentration des Nukleierungsmittels für zwei Beispiele im Folgenden näher dargestellt werden soll.

Für die meisten der beta-Nukleierungsmittel ergibt sich mit steigender Konzentration ein steigender Anteil an beta Modifikation und eine steigende Zähigkeit. Dies ist am Beispiel von Calcium-Pimelat in Abbildung 22 dargestellt. Eine Angabe zum Molekulargewicht des verwendeten iPP erfolgte in der Studie leider nicht.

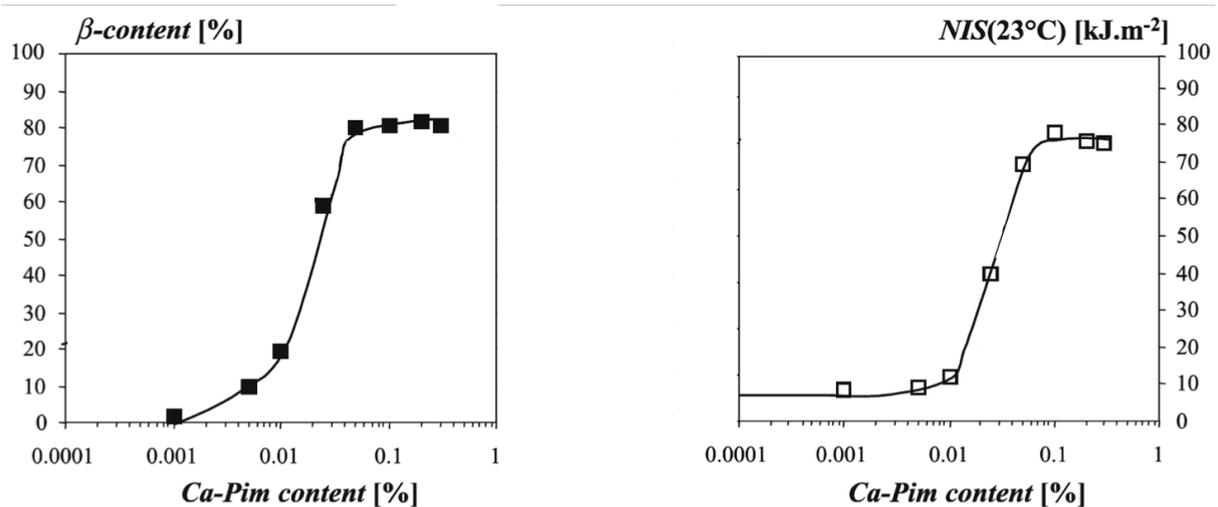


Abbildung 22: Abhängigkeit des Anteils an beta Modifikation und der Kerbschlagzähigkeit (NIS) von der Konzentration an Calcium-Pimelat in iPP.[3]

Für einige der beta-Nukleierungsmittel ist dieser Zusammenhang jedoch nicht so einfach. So ergibt sich für NU-100 ein deutlich komplizierteres Bild (Abbildung 23). Obwohl der Anteil an beta Modifikation mit steigender Konzentration des Nukleierungsmittels zunimmt, ist ein Maximum in der Kerbschlagzähigkeit bei 0,03 Gew.-% NU-100 zu erkennen. Bei höheren Konzentrationen nimmt die Zähigkeit wieder deutlich ab. Auch in dieser Studie wurden keine Angaben zum Molekulargewicht des verwendeten iPP gemacht. Dieser Effekt wurde jedoch von verschiedenen Gruppen bestätigt.[69–71],[76] Dieses Verhalten wurde in der Literatur mit zwei möglichen Theorien begründet: Zum einen führt die Konzentrationsabhängigkeit der Löslichkeit des Additivs dazu, dass bei höheren Konzentrationen ungelöste Anteile des Nukleierungsmittels im Polymer vorliegen (siehe auch Kapitel 2.1.2). Dies führt zu einer inhomogenen Polymerstruktur aus feineren und größeren Kristall-Gebilden, die sich negativ auf die Zähigkeit auswirkt.[10] Eine weitere mögliche Erklärung findet sich in der

konzentrationsabhängigen Kristallstruktur der beta Modifikation von iPP. Diese weist laut Literatur bei 0,03 Gew.-% NU-100 ein Maximum in der Langperiode auf.[70]

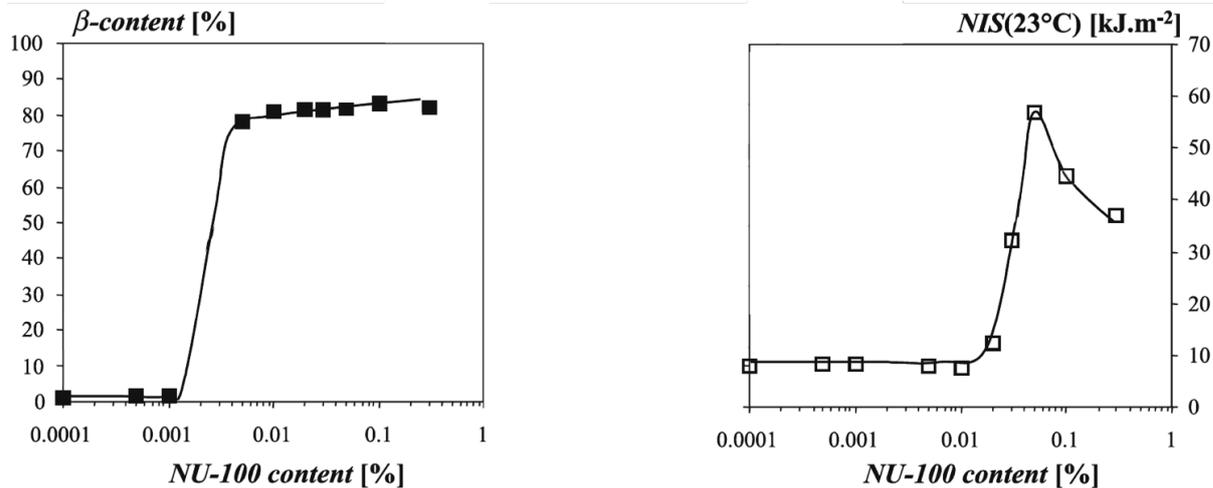


Abbildung 23: Einfluss des Anteils an beta Modifikation und der Kerbschlagzähigkeit (NIS) von der Konzentration an NU-100 in iPP.[3]

Aufgrund der großen Ähnlichkeit von NU-100 und TMB-5 in ihrer Struktur und Wirkungsweise wurden auch ähnliche Ergebnisse bezüglich der Schlagzähigkeit bei Zugabe von TMB-5 gefunden. Proben mit 0,05 Gew.-% des Additivs zeigten hierbei eine höhere Schlagzähigkeit als solche mit höheren Konzentrationen.[97] Dies wurde damit begründet, dass das Nukleierungsmittel bei geeigneten Konzentrationen und Verarbeitungstemperaturen nadelförmige Kristalle bildet, an denen das Polymer zu Shish-Kebab-artigen Strukturen kristallisiert. Solche nicht-spärolithischen Strukturen weisen laut Literatur eine höhere Zähigkeit auf.[9],[78] Eine nähere Erklärung dieses Effektes findet sich jedoch nicht.

Vergleicht man den Einfluss verschiedener beta-Nukleierungsmittel in Abhängigkeit der Fließfähigkeit des Polymers (Abbildung 24), so zeigt sich ein unterschiedlich starker Einfluss der Additive trotz ähnlichem Anteil an beta Modifikation für alle Nukleierungsmittel und Fließfähigkeiten (80 % für Calcium-Pimelat, 86 % für NU-100 und 84 % für γ -Quinacridon).

Zur besseren Übersichtlichkeit wurde die Schlagzähigkeit des nukleierten Polymers jeweils auf die Zähigkeit des zugehörigen Reinmaterials normiert. Oberhalb eines MFRs von 15 g/10 min zeigt NU-100 keinen positiven Einfluss auf die Zähigkeit des Polymers, während die beiden anderen Nukleierungsmittel auch bei einem MFR von 40 g/10 min noch eine Steigerung der Kerbschlagzähigkeit bewirken. Worin dieser Unterschied begründet ist, ist in der Literatur nicht bekannt.[3] Für PP-Typen mit Fließfähigkeiten von mehr als 40 g/10 min sind außer den eigenen Veröffentlichungen [83],[84] in der Literatur keine Daten zur Schlagzähigkeit bekannt.

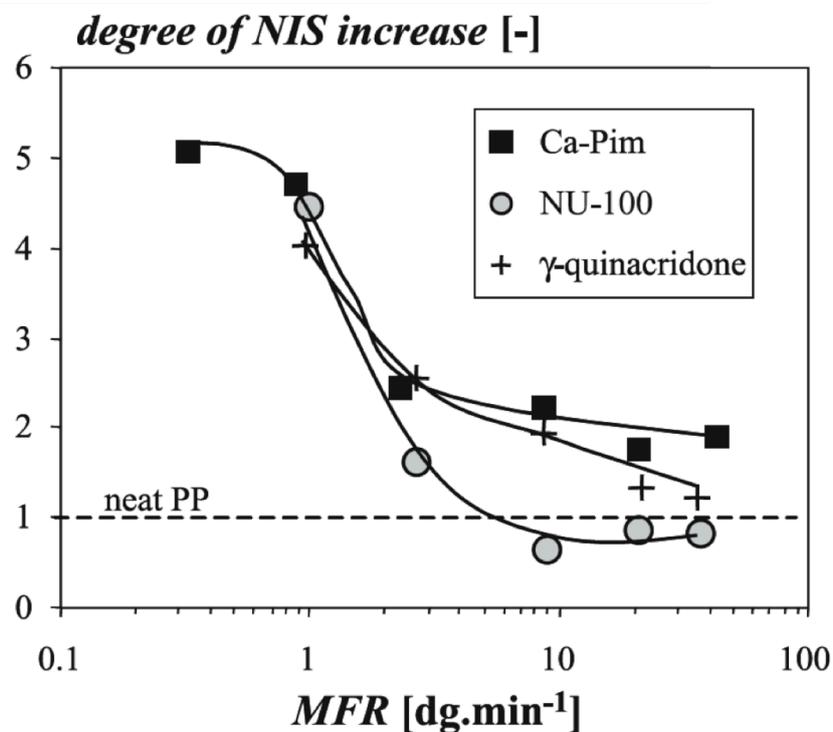


Abbildung 24: Kerbschlagzähigkeit (NIS) von reinem iPP und iPP mit verschiedenen beta-Nukleierungsmitteln in Abhängigkeit von der Fließfähigkeit des Polymers normiert auf die Zähigkeit des jeweiligen Reinmaterials (Ca-Pim: Calcium-Pimelat).[3]

Der Einfluss der beta Modifikation auf das dynamische Rissausbreitungsverhalten in iPP wurde in der Literatur bisher nur in der eigenen Veröffentlichung betrachtet.[85]

2.2 1,3,5-Benzoltriamid-basierte supramolekulare Nukleierungsmittel

1,3,5-Benzoltriamid-basierte Additive stellen eine relativ neue Klasse der Nukleierungsmittel für iPP dar. Die allgemeine Struktur dieser Additive wurde bereits in Kapitel 2.1.2 vorgestellt.

2.2.1 Selbstaggregation der Additive

Über die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen der Amidgruppen der 1,3,5-Benzoltriamide ist eine Selbstaggregation der einzelnen Moleküle zu supramolekularen Aggregaten möglich. Verschiedene Forschergruppen berichten in der Literatur von der Anordnung der Moleküle zueinander. Übereinstimmend wird davon berichtet, dass sich die einzelnen Moleküle hierbei übereinander anordnen, wobei das nächste Molekül jeweils um 60° zum vorherigen gedreht ist. Dadurch ergibt sich eine Kolumne mit helikaler Struktur.[14], [98–101] Dies ist für einen kleinen Ausschnitt solch einer Kolumne beispielhaft in Abbildung 25 dargestellt. Durch die Ausrichtung der Sauerstoffatome der Amidgruppe „nach oben“ oder „nach unten“ in der Kolumne entstehen viele lokale Dipole, die alle in die gleichen Richtung zeigen und zusammen einen Makrodipol bilden.[101]

Raster- und Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass sich mehrere dieser Kolumnen nebeneinander zusammenlagern und lange faserartige Kristalle ausbilden. Dabei bilden sich Strukturen mit Durchmessern von ca. 20 nm bis zu mehreren Mikrometern.[102] Die Faserlänge wurde bei eigenen Untersuchungen unter langsamen Abkühlbedingungen polarisationsmikroskopisch mit bis hin zu 800 μm bestimmt. Die Fläche, die mikroskopisch untersucht werden konnte, ist jedoch aufgrund der Probengröße und des Sichtfeldes im Mikroskop stark eingeschränkt. Es kann angenommen werden, dass die Fasern unter geeigneten Abkühlbedingungen Ausdehnungen von mehreren Zentimetern erreichen können.

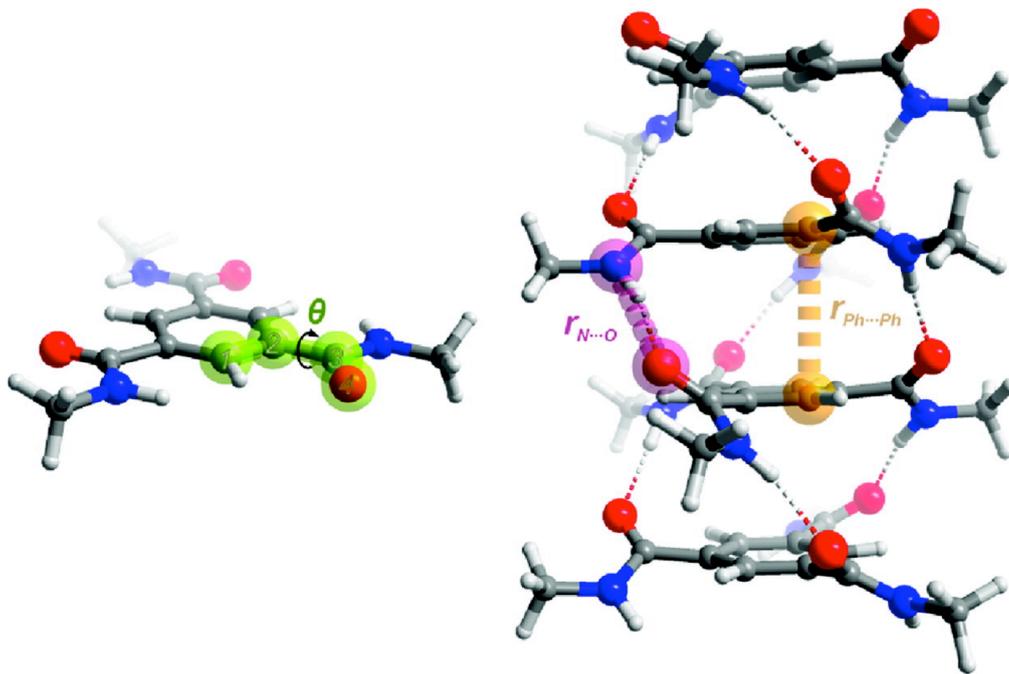


Abbildung 25: Selbstaggregation von 1,3,5-Benzoltrisamiden [99]

Ist der Durchmesser der Fasern nicht kleiner als die Auflösungsgrenze eines Lichtmikroskops, so können die Additiv-Fasern aufgrund ihrer doppelbrechenden Wirkung auch im Polarisationsmikroskop betrachtet werden (Abbildung 26). Die Anzahl der Kolumnen und damit der Durchmesser der Faser hierbei hängt von der Konzentration des Additivs und der Kühlrate ab.[88],[89] Länge und Durchmesser der Fasern hängen außerdem stark vom unpolaren Substituenten ab. Für tert-Butyl-Gruppen oder Cyclo-aliphatischen-Gruppen wurden bei der Kristallisation aus einem hochsiedenden Lösungsmittel (Squalan, $C_{30}H_{62}$) Strukturen mit Aspektverhältnissen von mehr als 50 erhalten. Für größere Seitengruppen (z.B. Adamantyl-Gruppe) wurden nadelförmige Kristalle mit deutlich geringeren Aspektverhältnissen von etwa 10 erhalten (Abbildung 27).[14] Vergleicht man diese Aspektverhältnisse mit Glasfasern in faserverstärkten Kunststoffen, so entsprechen diese Faser-Aspektverhältnisse etwa denen von Fasern in einem typischen Kurzglasfasergranulat bis hin zur unteren Grenze von Langfasergranulaten.[104]

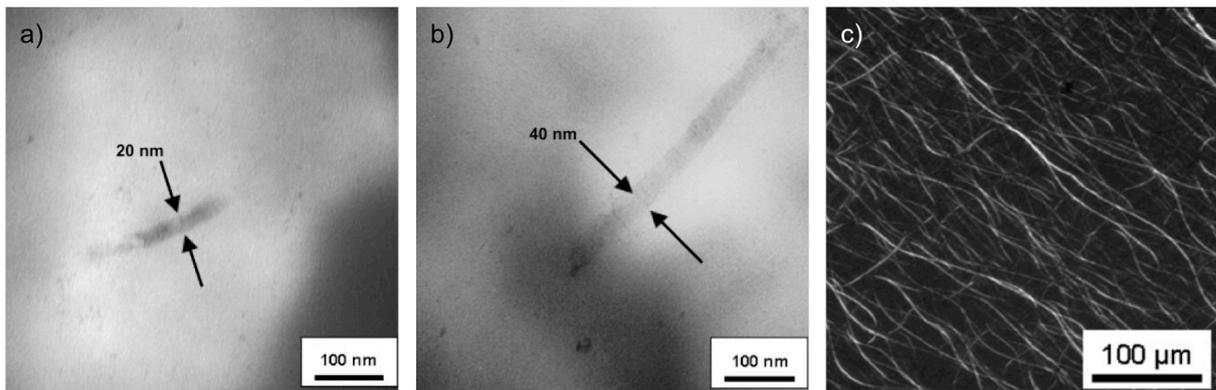


Abbildung 26: TEM-Aufnahmen von a) iPP mit 0,01 und b) 0,04 Gew.-% eines 1,3,5-Benzoltrisamides mit Cyclohexyl-Rest und c) Polarisationsmikroskopie-Aufnahme einer iPP-Schmelze mit 0,25 Gew.-% derselben Verbindung. Die Länge der Fasern kann aufgrund des Schnittes nicht aus den TEM-Aufnahmen bestimmt werden.[102]

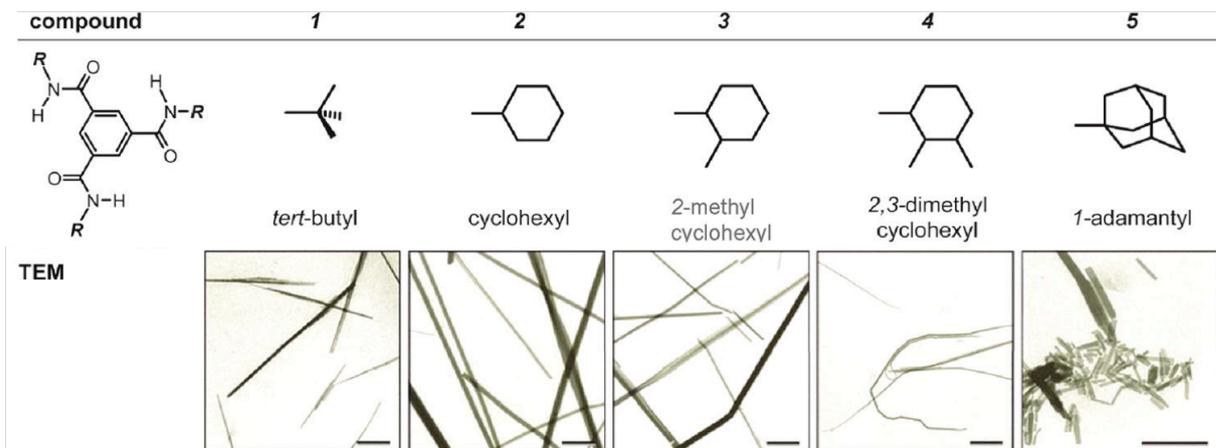


Abbildung 27: Einfluss verschiedener Substituenten auf das Selbstaggregationsverhalten verschiedener 1,3,5-Benzoltrisamid-basierter Additive in Squalan. Der Maßstab beträgt jeweils 1 µm.[14]

Für wenige der 1,3,5-Benzoltrisamide sind die Kristallstrukturen der gebildeten Fasern in der Literatur bekannt. Für zwei der Additive, die als Nukleierungsmittel der α Modifikation von iPP bekannt sind, sind in der Literatur Daten zur Struktur der Additive zu finden. Kristiansen *et al.* zeigten für ein tert-Butyl-substituiertes 1,3,5-Benzoltrisamid mit Bindung

der Amidgruppe an den Benzolring über den Kohlenstoff (Abbildung 28 a und c), dass sich die Kolumnen aus den einzelnen Molekülen hexagonal zueinander anordnen. Der Abstand der Moleküle innerhalb einer Kolumne (z-Achse) beträgt hierbei 6,93 Å. Vergleicht man diesen Wert mit dem Abstand zwischen zwei Methyl-Gruppen in der iPP-Helix (6,5 Å), so findet man mit 6,6 % Abweichung eine hohe epitaktische Übereinstimmung. Aufgrund der hexagonalen Anordnung der Kolumnen bilden sich Fasern mit sechs gleichen epitaktisch aktiven Oberflächen, die in der Lage sind, Polypropylen zu nukleieren.[14]

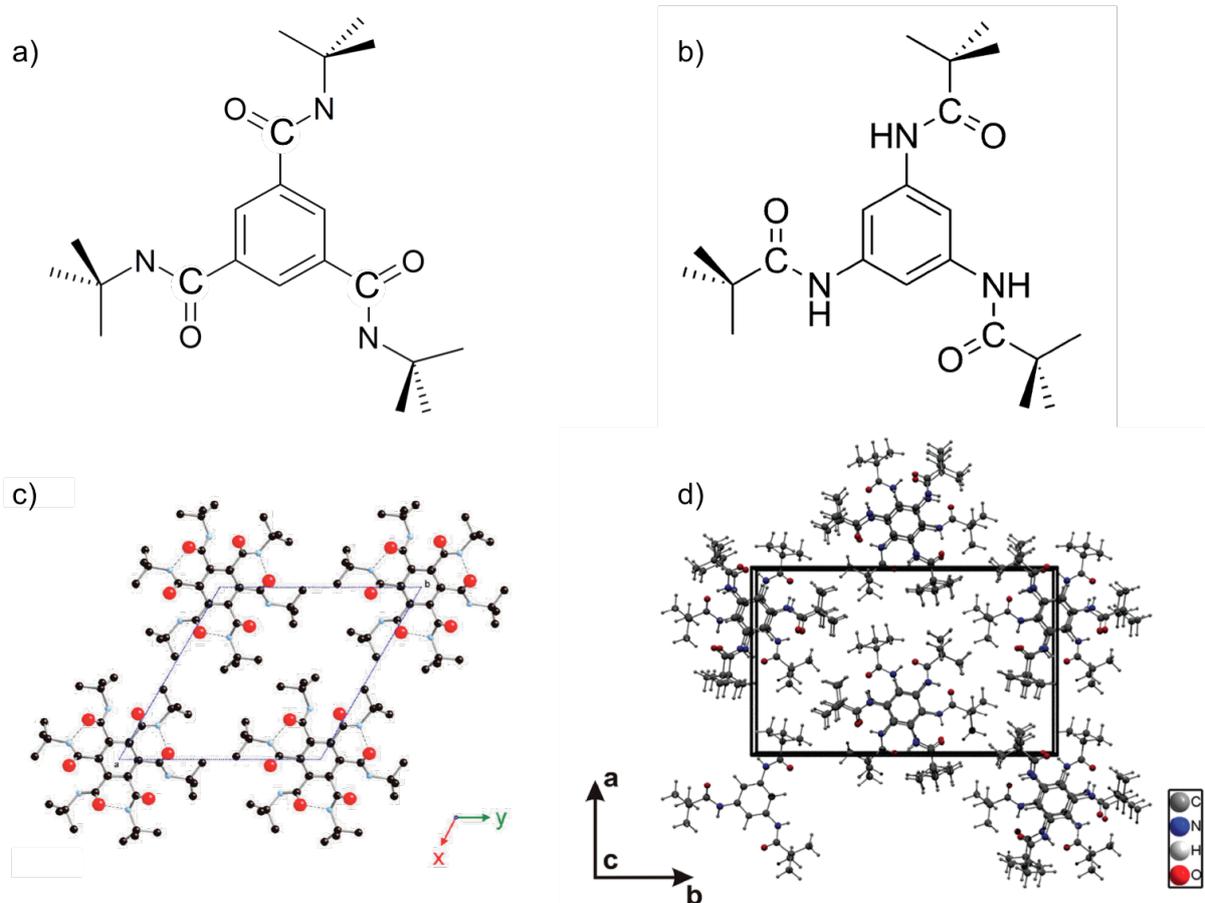


Abbildung 28: Abbildung der beiden bekannten Kristallstrukturen der 1,3,5-Benzoltrisamid-basierten Nukleierungsmittel. (nach [14],[100])

Schmidt *et al.* klärten die Kristallstruktur der analogen Verbindung mit Verknüpfung der Amidgruppe zum Benzolring über den Stickstoff auf (Abbildung 28 b und d). Für dieses Additiv ergibt sich eine orthorhombische Kristallstruktur mit einem Abstand der Moleküle

innerhalb einer Kolumne von 6,80 Å.[100] Mit einer Abweichung von nur 4,6 % zum Abstand der Methyl-Gruppen in der iPP-Helix ergibt sich auch hier eine sehr gute optische Übereinstimmung.

2.2.2 Nukleierung von isotaktischem Polypropylen an 1,3,5-Benzoltriamid-basierten Additiven

2004 wurde erstmals in einer wissenschaftlichen Publikation davon berichtet, dass einige Spezies der Gruppe der 1,3,5-Benzoltriamid-basierten Additive in der Lage sind, generell die Kristallisation von iPP zu nukleieren. Hierbei wurde eine höhere Nukleierungseffizienz für die Additive beobachtet, die kleinere unpolare Substituenten trugen.[105] Blumenhofer *et al.* führten daraufhin eine ausführliche Studie zum Einfluss einer Reihe unterschiedlicher 1,3,5-Benzoltriamide auf das Kristallisationsverhalten von iPP durch. Hier konnte gezeigt werden, dass die Struktur des unpolaren Substituenten entscheidend dafür ist, ob das Additiv als Nukleierungsmittel wirkt und sofern dies der Fall ist, welche Kristallmodifikation in iPP entsteht. Diese Untersuchungen wurden bei einer Konzentration von 0,15 Gew.-% für alle Additive durchgeführt. Eine konzentrationsabhängige Untersuchung bezüglich des nukleierten beta-Anteils im Polymer wurde nicht durchgeführt.[13] Weitere Studien zeigen auf, dass die Nukleierungswirkung des Additivs ebenso von der Verknüpfung der Amidgruppen am Benzolring abhängt und auch eine Methyl-Substitution am Benzolring zu faserartigen Additiv-Kristallen führt, von denen einige die iPP-Kristallisation nukleieren.[15], [106] Eine Vorhersage, welche Verbindung iPP nukleiert und welche Kristallmodifikation induziert wird, kann anhand der Strukturformel des Additivs bisher nicht getroffen werden.

Übereinstimmend wird in verschiedenen Publikationen berichtet, dass die Nukleierung und das orientierte Wachstum von iPP-Kristallen von der Oberfläche der zu faserartigen Strukturen selbstorganisierenden 1,3,5-Benzoltriamide ausgeht (Abbildung 29).[65],[88],[91] Dabei bilden sich Shish-Kebab-artige kristalline Überstrukturen in Polymer.[12]

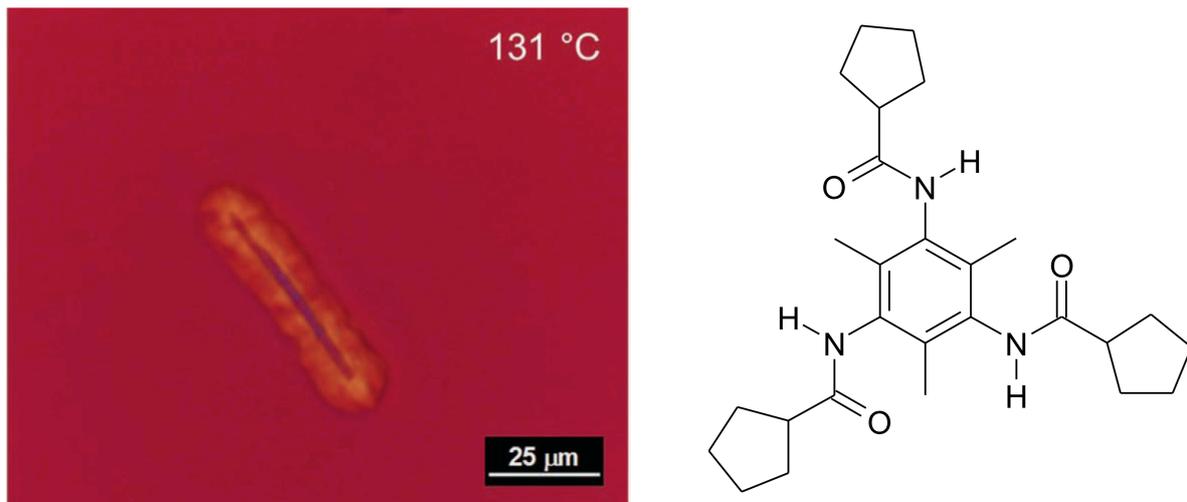


Abbildung 29: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Kristallisation von iPP an einer Faser von 2,4,6-trimethyl-1,3,5-Benzotrisamid.[15]

Es ist bekannt, dass die Effektivität eines Nukleierungsmittels von der epitaktischen Übereinstimmung des Kristalls des Nukleierungsmittels und des Polymerkristalls beeinflusst wird.[107] Ebenso ist bekannt, dass die gebildete Kristallmodifikation in iPP durch Epitaxie beeinflusst wird.[108] Dies gilt auch für die Kristallisation von iPP an supramolekularen Strukturen, wie in der Literatur bereits für das Additiv NU100 gezeigt werden konnte (siehe auch Kapitel 2.1.2).[67] Auch für zwei der 1,3,5-Benzotrisamid-basierten Additive, die die alpha Modifikation in iPP effizient nukleieren, konnte, wie in Kapitel 2.2.1 berichtet, eine gute epitaktische Übereinstimmung mit der Kristallstruktur von alpha-iPP gefunden werden.[14],[100] Dies ist am Beispiel der epitaktischen Anlagerung der alpha-iPP Helix an eine Nukleierungsmittelfaser aus 1,3,5-tris(dimethyl-propionylamino)benzol in Abbildung 30 dargestellt.

Da alle der in der Literatur untersuchten Additive faserförmige Strukturen ausbildeten, jedoch nicht alle dieser Strukturen auch in der Lage waren, iPP zu nukleieren (Abbildung 31), kann geschlossen werden, dass die epitaktische Übereinstimmung der Kristallstrukturen des Additivs und des Polymers eine entscheidende Rolle spielen.

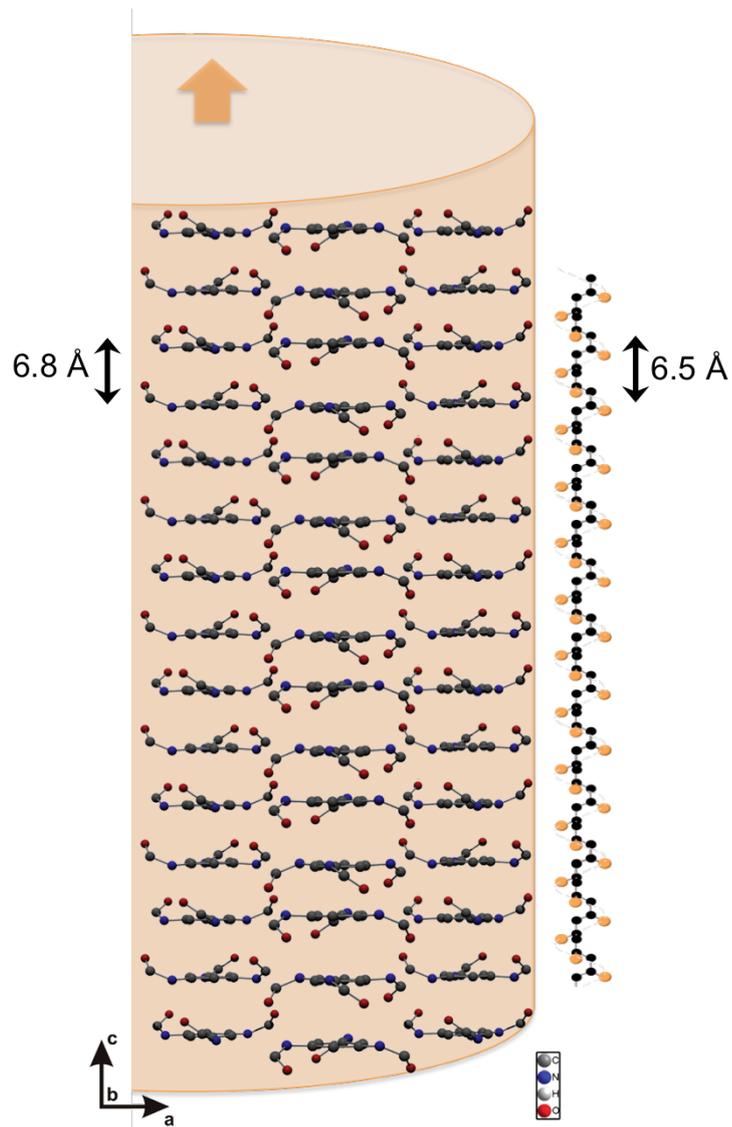


Abbildung 30: Epitaktische Anlagerung einer α -iPP Helix an die Oberfläche einer Nukleierungsmittelfaser aus 1,3,5-tris(dimethylpropionylamino)benzol (Kristallstruktur des Additivs nach [100])

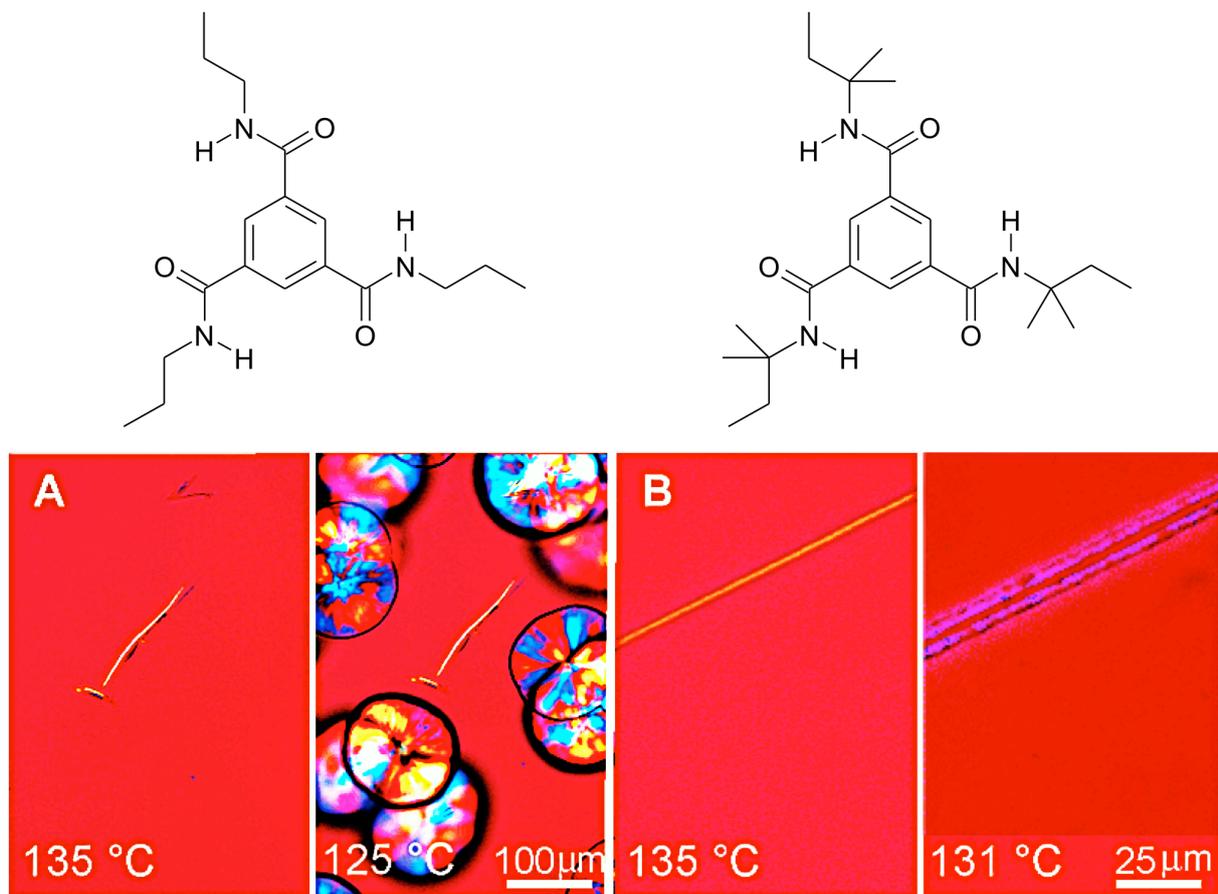


Abbildung 31: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen A) einer nicht-nukleierenden und B) einer nukleierenden 1,3,5-Benzotrisamid-Faser in iPP und Strukturformeln der beiden 1,3,5-Benzotrisamide.[13]

2.2.3 1,3,5-Benzotrisamid-basierte beta-Nukleierungsmittel für iPP

Bei den meisten der in der Literatur untersuchten 1,3,5-Benzotrisamid-basierten Nukleierungsmittel handelt es sich um Additive, die die alpha Modifikation in iPP induzieren. Es sind jedoch einige Verbindungen bekannt, die zumindest teilweise die beta Modifikation nukleieren. Eine komplette Übersicht über alle aus der Literatur bekannten Verbindungen mit dem Anteil an induzierter beta Modifikation in iPP ist im Anhang aufgeführt. Der Anteil an beta Modifikation im Polymer wird hierbei durch den k-Wert beschrieben. Dieser nimmt Werte zwischen 0 und 1 an, wobei 0 einer reinen alpha Modifikation und 1 einer reinen beta Modifikation entspricht. Zu dem Additiv, das hierbei den höchsten beta-Anteil in iPP nukleierte (Nr. 6), wurde außerdem eine konzentrationsabhängige Studie durchgeführt, die

zeigt, dass der Anteil der beta Modifikation ein Maximum durchläuft und bei höheren Konzentrationen wieder leicht sinkt.[109] Eine Studie zum Einfluss dieser Additive auf die mechanischen Eigenschaften von iPP ist außer den eigenen Publikationen [85],[86] nicht bekannt.

3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, mit Hilfe von Nukleierungsmitteln, die Kristallmodifikation und die kristallinen Überstrukturen eines isotaktischen Polypropylens mit hoher Fließfähigkeit zu beeinflussen und dadurch die Kerbschlagzähigkeit gegenüber dem unnukleierten iPP um mehr als 50 % zu steigern.

Das Verhalten verschiedener Nukleierungsmittel beim Abkühlen der Polymerschmelze soll mit der Kristallstruktur des Polymerfestkörpers und den resultierenden (bruch-)mechanischen Eigenschaften korreliert werden. Daraus soll abgeleitet werden, welche Eigenschaften ein bezüglich der Zähigkeitssteigerung effektives beta-Nukleierungsmittel aufweisen sollte. Der Einfluss der verschiedenen Nukleierungsmittel auf die Morphologie des Polymers soll sowohl auf Kristallebene als auch auf Ebene der kristallinen Überstrukturen untersucht werden. Der Fokus liegt dabei in dieser Arbeit auf 1,3,5-Benzoltrisamid-basierten Nukleierungsmitteln.

Zum ersten Mal soll die mikromechanische Wirkungsweise der beta Modifikation in einem hochfließfähigen Polypropylen aufgeklärt werden. Hierbei soll auch der Einfluss der Belastungsart und –geschwindigkeit auf das Verhalten des Polymers aufgezeigt werden.

Abbildung 32 zeigt schematisch die strategische Ausrichtung der experimentellen Arbeiten. Zunächst werden basierend auf bisherigen internen Studien an der Universität Bayreuth Additive ausgewählt und diese in Kapitel 6.1 ausführlich hinsichtlich ihres konzentrationsabhängigen Verhaltens in der Polymerschmelze untersucht. Des Weiteren wird der Einfluss der Konzentration der Additive auf das Kristallisationsverhalten des Polymers untersucht. Basierend auf diesen Erkenntnissen wird die optimale Konzentration jedes Additivs für weitergehende Studien ausgewählt.

In den darauf folgenden Kapiteln erfolgt eine ausführliche Charakterisierung der nukleierten iPP-Varianten bezüglich ihrer Morphologie und des Anteils an beta Modifikation sowie der (bruch-)mechanischen Eigenschaften. Ziel ist es, eine Korrelation der jeweiligen Morphologie mit den Eigenschaften aufzustellen. Diese Korrelationen erfolgen in getrennten Kapiteln zunächst für ein kommerzielles Referenzadditiv (Kapitel 6.2) und anschließend für verschiedene 1,3,5-Benzoltrisamid-basierte Nukleierungsmittel (Kapitel 6.3). Durch einen Vergleich zweier 1,3,5-Benzoltrisamid-basierter Nukleierungsmittel und dem kommerziellen

Additiv, die den gleichen Anteil an beta Modifikation im Polymer induzieren, jedoch in unterschiedlichem mechanischen Verhalten resultieren, wird in Kapitel 6.4 die Effektivität unterschiedlicher beta-Nukleierungsmittel mit deren spezifischer Wirkungsweise korreliert.

In einem abschließenden Kapitel (6.5) wird der Einfluss eines der 1,3,5-Benzoltriamid-basierten Nukleierungsmittel auf das Verhalten von Polypropylen-Typen mit unterschiedlichen Schmelzflussraten untersucht, um einen Vergleich mit der Literatur zu ermöglichen.

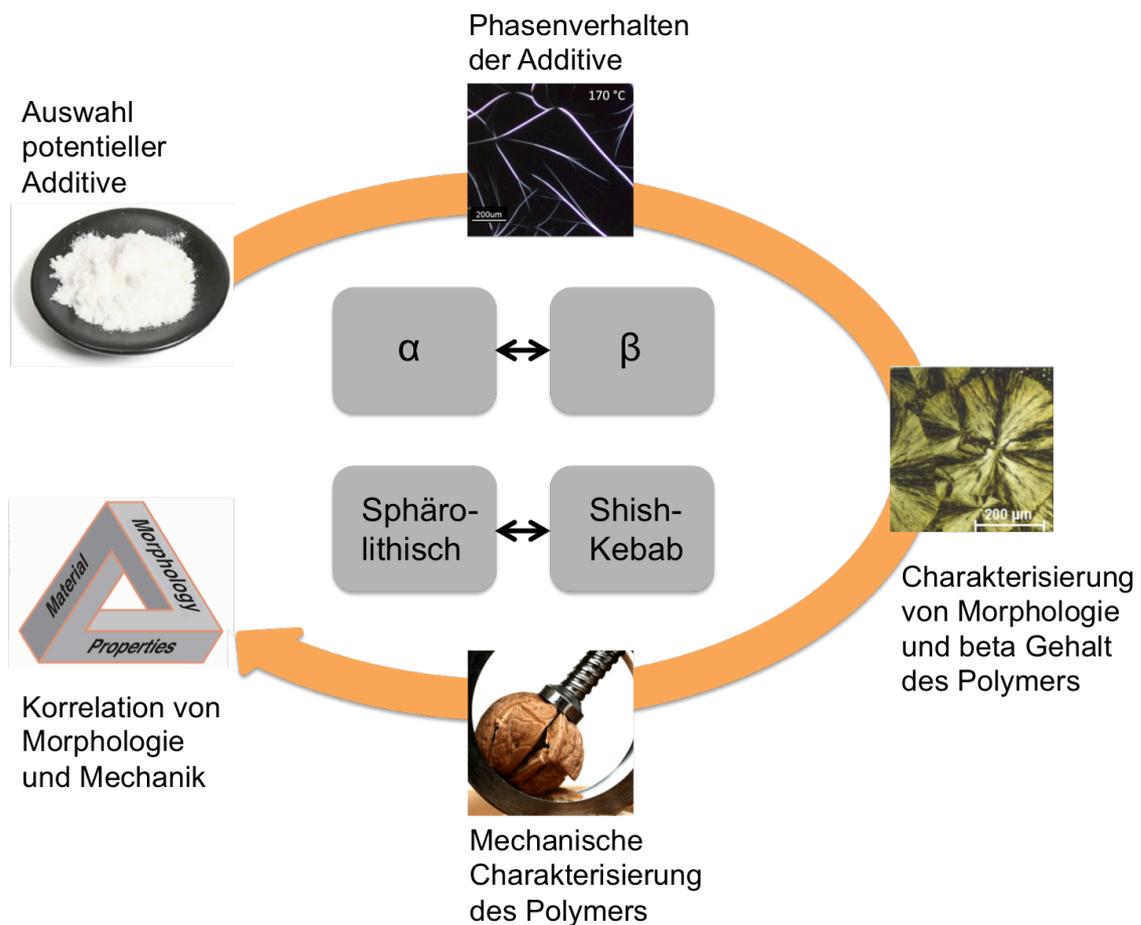


Abbildung 32: Graphische Darstellung der strukturellen Vorgehensweise.

4 Materialien

4.1 Polypropylen

In dieser Arbeit wurden verschiedene, vom Hersteller nicht nukleierte, isotaktische Polypropylen-Typen verwendet. Sie unterscheiden sich im Molekulargewicht, das sich in der Fließfähigkeit und der Zähigkeit der Materialien widerspiegelt. In Tabelle 2 und 3 sind die Polymere mit deren Molekulargewicht M_w (gewichtsgemittelt) und MFR aufgeführt.

Der Fokus der Untersuchungen lag auf dem Material *PP120* (Moplen HP500V). Das Material lag als unregelmäßig geformtes Granulat mit einem Durchmesser von ca. 3-4 mm vor.

Tabelle 2 Informationen zu *PP120*.

Abkürzung	Handelsname	Hersteller	M_w [g/mol] [*]	MFR [g/10 min] ^{**}
<i>PP120</i>	Moplen HP500V	LyondellBasell Industries	180.000	120

* die Werte wurden mittels GPC am Lehrstuhl Anorganische Chemie II, Universität Bayreuth bestimmt

** Angabe aus dem Datenblatt des Herstellers [110]

Daneben wurden zwei weitere Materialien gewählt (Tabelle 3), um am Beispiel eines Additivs einen breiten Molekulargewichts-Bereich abzudecken und die Ergebnisse der neuartigen Nukleierungsmittel mit der Literatur vergleichen zu können. *PP25* lag wie *PP120* als unregelmäßig geformtes Granulat mit einem Durchmesser von ca. 3-4 mm vor. *PP2* lag als Pulver mit annähernd sphärischen Partikeln mit einem Durchmesser von ca. 0,2 bis 3 mm vor.

Tabelle 3 Informationen zu den weiteren verwendeten Polypropylen-Typen.

Abkürzung	Handelsname	Hersteller	M_w [g/mol] [*]	MFR [g/10 min] ^{**}
<i>PP25</i>	Moplen HP561R	LyondellBasell Industries	204.000	25
<i>PP2</i>	Moplen HP400H	LyondellBasell Industries	460.000	2

* die Werte wurden mittels GPC am Lehrstuhl Anorganische Chemie II, Universität Bayreuth bestimmt

** Angabe aus dem Datenblatt des Herstellers [111],[112]

In Abbildung 33 sind die Viskositätskurven der verwendeten Reinmaterialien bei einer Temperatur von 210 °C im Vergleich dargestellt.

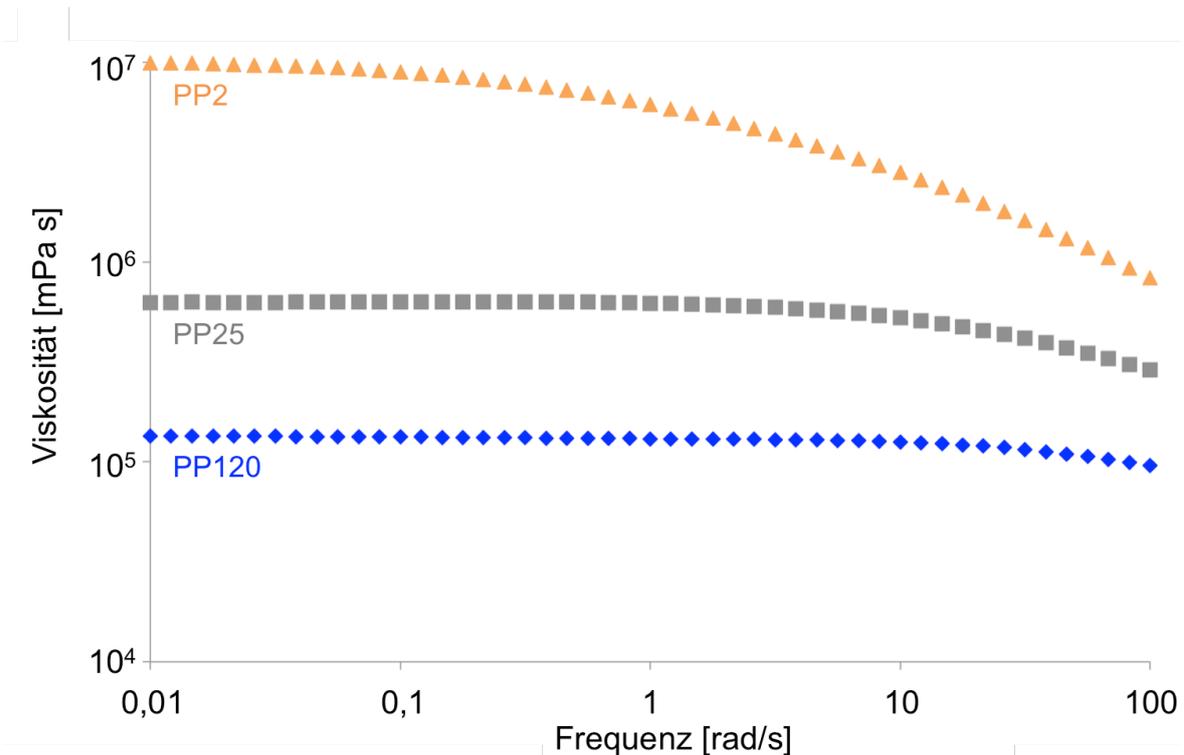


Abbildung 33: Viskositätskurven der reinen iPP-Typen bei 210 °C und einer Scherdeformation von 10 %.

4.2 Nukleierungsmittel

Als Nukleierungsmittel kamen 1,3,5-Benzoltriamid-basierte Additive zum Einsatz. Die Strukturformeln der verwendeten Verbindungen sind in Abbildung 34 dargestellt. Verbindung 1 (*alpha NM*) ist ein 1,3,5-Benzoltriamid, welches unter dem Handelsnamen Irgaclear® XT 386 kommerziell verfügbar ist (BASF SE) und üblicherweise vor allem zur Erhöhung der Transparenz von iPP eingesetzt wird.[12] Es nukleiert laut Literatur ausschließlich die alpha Modifikation.[13] Bei den Verbindungen 3 und 4 (*beta NM2*, *beta NM3*) handelt es sich um nicht kommerziell verfügbare Additive, die am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie I der Universität Bayreuth synthetisiert wurden und deren Potential, die beta Modifikation in iPP zu einem bestimmten Anteil zu induzieren bereits aus der Literatur bekannt ist (siehe auch Kapitel 2.2.3).[13] Verbindung 2 ist eine experimentelle

Verbindung, die gegenwärtig nicht in der Literatur bekannt ist, die jedoch in nicht publizierten Studien des Lehrstuhls für Makromolekulare Chemie I der Universität Bayreuth ein ähnliches Verhalten bezüglich der Nukleierung der beta Modifikation zeigte, wie die beiden anderen Additive.

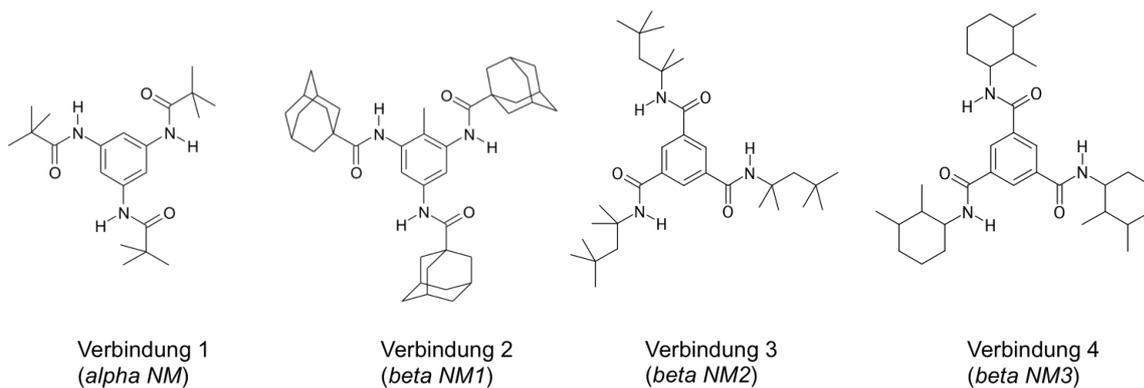
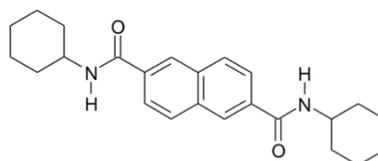


Abbildung 34: Verwendete 1,3,5-Benzotrisamid-basierte Additive.

Da bisher keine 1,3,5-Benzotrisamid-basierten beta-Nukleierungsmittel kommerziell erhältlich sind, wurde N,N'-Dicyclohexyl-2,6-naphthalendicarboxamid (Handelsname NJSTAR NU-100; New Japan Chemical Co.) als Referenz-beta-Nukleierungsmittel (*beta Ref*) ausgewählt (Abbildung 35). Es erzeugt laut Literatur [70],[71],[73] einen Anteil von bis zu ca. 90 % an beta Modifikation im Polymer und zeigt aufgrund des aromatischen Kerns, der beiden Amid-Gruppen und dem unpolaren Rest, ein prinzipiell ähnliches Verhalten wie die untersuchten 1,3,5-Benzotrisamide (siehe auch Kapitel 2.1.2).



Verbindung 5
beta Ref

Abbildung 35: Verwendetes kommerzielles Referenzadditiv.

5 Experimentelle Methoden

5.1 Herstellung der Compounds

Zur Bestimmung geeigneter Additivkonzentrationen wurden zunächst Vorversuche mit wenigen Gramm *PP120* mit unterschiedlichen Additivkonzentrationen durchgeführt. Anschließend wurden größere Mengen der ausgewählten Zusammensetzungen compounding und zu Probekörpern verarbeitet.

5.1.1 Herstellung von Pulvermischungen

Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass die in dieser Arbeit verwendeten Additive üblicherweise in sehr geringen Mengen von deutlich weniger als einem Prozent eingesetzt werden.[13] Um trotz der geringen Konzentrationen eine homogene Verteilung der Additive im Polymer zu gewährleisten und Konzentrationsschwankungen durch ungleichmäßige Zudosierung beim Verarbeiten zu verhindern, wurden zunächst Pulvermischungen aus Polymer und Additiv hergestellt, die dann als Masterbatch für die weitere Verarbeitung dienen. Hierfür wurde das jeweilige Additiv mit Hilfe eines Mörsers klein gerieben, um Additiv-Verklumpungen zu vermeiden. Das Polymer wurde mit Hilfe einer Mühle (Rotor-Schnellmühle Pulverisette 14, Fritsch GmbH) und eines Siebeinsatzes von 0,5 mm kryogen zu Pulver mit einem mittleren Durchmesser von ca. 0,25 mm gemahlen. Für die Masterbatches wurde eine Konzentration von 1,0 Gew.-% ausgewählt. Die entsprechende Menge Additiv wurde mit dem Polymerpulver in eine Glasflasche gegeben, die etwas bis zur Hälfte gefüllt wurde, und darin 48 h mit Hilfe einer selbstgebauten rotierenden Apparatur bei 50 Umdrehungen/Minute (Abbildung 36) vermischt.



Abbildung 36: Selbstgebaute Apparatur zur Herstellung der Pulvermischungen.

5.1.2 Vorversuche zur Bestimmung geeigneter Additivkonzentrationen

Mit den unter 5.1.1 beschriebenen Pulvermischungen aus Polypropylen und Nukleierungsmittel wurden Konzentrationsreihen von 0,01 bis 1,0 Gew.-% erstellt, indem wenige Gramm Masterbatch und reines Polymerpulver in einer kleinen Schale im erforderlichen Verhältnis vermischt wurden. Die so hergestellten Mischungen wurden mit einem diskontinuierlichen Microcompounder (DSM Xplore 15 ml) bei 240 °C fünf Minuten unter Stickstoffatmosphäre plastifiziert. Die Schmelze wurde dann in den auf 240 °C beheizten Stempel der Spritzeinheit (DSM Xplore 12 ml) ausgelassen und runde Plättchen (27 mm Durchmesser, 1 mm dick) hergestellt. Das Spritzgießwerkzeug wurde über einen Kühlwasserkreislauf so gekühlt, dass eine Werkzeugtemperatur von ca. 20 °C erreicht wurde. Die Parameter zur Herstellung der Probekörper sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Die so hergestellten Probekörper wurden mittels DSC hinsichtlich Nukleierungseffizienz und mittels WAXS auf den beta-Phasenanteil untersucht (siehe Kapitel 5.2).

Tabelle 4 Parameter zur Herstellung der Probekörper für die Voruntersuchungen.

Parameter	
Schmelztemperatur (Compounder) [°C]	240
Drehzahl Compounder [U/min]	40
Temperatur Stempel [°C]	240
Temperatur Werkzeug [°C]	20
Einspritzdruck [bar]	4
Einspritzzeit [s]	20

5.1.3 Compoundierung der Materialien

Zur Herstellung größerer Mengen nukleierten Polymers wurden die Masterbatches mit reinem Polymer verdünnt, um die jeweils ausgewählten Konzentration zu erhalten. Die Compoundierung erfolgte mit einem Brabender Doppelschneckenextruder DSE 20/40. Hierbei wurde darauf geachtet, im Extruder eine Schmelztemperatur von 240 °C zu erreichen, um eine möglichst hohe Löslichkeit der Additive zu erzielen. Aufgrund der geringen Viskosität der Schmelze des Materials *PP120* wurde die Temperatur zur Düse hin wieder leicht abgesenkt, um nach der Düse einen stabilen Schmelzestrang zu erhalten. Dieser wurde über ein Wasserbad abgekühlt und mit Hilfe eines Stranggranulators zerkleinert. Aufgrund der Feuchteaufnahme des Materials im Wasserbad, wurde das Granulat vor der Weiterverarbeitung bei 80 °C 3 h getrocknet. Die Parameter zur Compoundierung der Materialien sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5 Parameter zur Compoundierung der Materialien.

Durchsatz [kg/h]	ca. 1
Drehzahl [U/min]	90
Temperaturprofil von Einzugszone bis Düse [°C]	140
	200
	240
	240
	220
	200

5.1.4 Herstellung der Probekörper

Die Herstellung der Probekörper für die mechanische Charakterisierung erfolgte für alle Polymere mittels Spritzgießen (Engel e-max 200/50) bei einer Schmelztemperatur von 210 °C und einer Werkzeugtemperatur von 30 °C.

Einspritzdruck und Nachdruck mussten je nach verwendetem iPP-Typ angepasst werden. Für *PP120* erfolgte die Herstellung der Probekörper mit einem Einspritzdruck von 100 bar und einem Nachdruck von 70 bar. Für *PP25* und *PP2* erfolgte die Herstellung bei einem Einspritzdruck von 250 bar und einem Nachdruck von 250 bar.

Es wurden Zugstäbe (DIN EN ISO 527 Typ 1A) sowie CT-Prüfkörper (ASTM E 647-08) hergestellt. Das Anspritzen erfolgte jeweils von der kurzen Seite der Zugstäbe bzw. der kerbabgewandten Seite der CT-Prüfkörper.

5.2 Charakterisierungsmethoden

5.2.1 Thermische und morphologische Charakterisierung

5.2.1.1 Differential-Scanning Kalorimetrie

Zur Bestimmung des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens der Polymere wurden DSC-Messungen mit einer Mettler Toledo DSC 821e durchgeführt. Die Messungen erfolgten an Proben von ca. 5 – 10 mg in einem Temperaturbereich von 25 bis 250 °C mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre (Flussrate: 50 ml/min). Jeder Heiz- bzw. Kühllauf wurde pro Messung zweimal durchlaufen. Dazwischen wurde die Temperatur jeweils fünf Minuten konstant gehalten. Die Auswertung aller Kenngrößen erfolgte mit Hilfe der Mettler Toledo STARe Software. Aus der Schmelzenthalpie der Probe ΔH_m im ersten Heizlauf wurde der Kristallinitätsgrad X_c der Proben nach Gleichung (1) ermittelt. Als Schmelzenthalpie einer 100 % kristallinen Probe $\Delta H_{m,0}$ wurde ein Wert von 207 J/g angenommen.[92]

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,0}} \quad (1)$$

Die Kristallisationstemperatur T_c des jeweiligen Materials wurde aus dem Minimum des gemessenen Wärmestroms der Kühlkurve der DSC-Messung bestimmt. Durch die unterschiedlichen Schmelztemperaturen der alpha und der beta Modifikation konnte außerdem aus dem Verlauf der Messkurve bereits eine qualitative Aussage über das Vorhandensein der beta Modifikation getroffen werden.

5.2.1.2 Polarisationsmikroskopie

Die Polarisationsmikroskopie wurde zum einen herangezogen, um das Phasenverhalten der Additive im Polymer zu charakterisieren und zum anderen, um die Morphologie der spritzgegossenen Proben zu untersuchen.

Untersuchungen zum Phasenverhalten der Additive mit Heiztisch

Um die konzentrations- und temperaturabhängige Löslichkeit der Additive in der Polymerschmelze zu untersuchen, wurde eine kleine Menge der Probe zwischen zwei Objektträgern mit Hilfe eines beheizbaren Probenstischs (Mettler Toledo FP82HT) mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeschmolzen und wieder abgekühlt und das Verhalten im Polarisationsmikroskop (Nikon Diaphot 300) beobachtet. Oberhalb der Schmelztemperatur des Polymers ist das Nukleierungsmittel aufgrund seiner doppelbrechenden Eigenschaften hell in der dunklen Schmelze zu erkennen. Bei weiterem Aufheizen verschwinden die Strukturen des Additivs. Die Temperatur, bei der keine Doppelbrechung mehr erkennbar ist, wird als Löslichkeitstemperatur des Nukleierungsmittels $T_{l,Nuk}$ bei der jeweiligen Konzentration definiert. Bei einem erneuten Abkühlen kann die Kristallisation der Additive beobachtet werden. Die Temperatur, bei der ein beginnendes Auskristallisieren des Nukleierungsmittels in der Polymerschmelze erkennbar ist, wird als Kristallisationstemperatur des Nukleierungsmittels $T_{c,Nuk}$ bezeichnet.

Untersuchungen zur Morphologie des Polymers an Dünnschnitten

Zur Untersuchung der Morphologie der Probekörper, wurden mit Hilfe eines Rotationsmikrotoms Leica RM2255 Dünnschnitte (7 μm) senkrecht zur Spritzrichtung hergestellt. Diese wurden unter einem Polarisationsmikroskop (Leica DM6000) betrachtet.

5.2.1.3 Weitwinkelröntgenstreuung

Zur Quantifizierung des Anteils an beta Modifikation (k-Wert) in den spritzgegossenen Proben wurden Weitwinkelröntgenstreuexperimente mit einem Seifert ID 3000 Diffraktometersystem durchgeführt. Die Messungen wurden bei 40 kV und 30 mA in einem Winkelbereich 2θ von 8° bis 30° mit einer Schrittweite von $0,05^\circ$ aufgezeichnet. Die Wellenlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung (Cu K_α) betrug $1,54 \text{ \AA}$. Die Berechnung des Anteils an beta Modifikation in der Probe erfolgte nach Turner-Jones (Gleichung 2).[113] $H\alpha_1$, $H\alpha_2$, $H\alpha_3$ und $H\beta$ stehen hierbei für die Höhen der drei charakteristischen Peaks der alpha Modifikation bei Streuwinkeln von $2\theta = 14,1^\circ$, $16,9^\circ$ and $18,5^\circ$ und der des beta-Peaks bei $2\theta = 16,1^\circ$. Der Peak bei $21,4^\circ$ tritt sowohl bei der alpha als auch der beta Modifikation auf und wird deshalb nicht für Auswertungen herangezogen. Bei $21,8^\circ$ tritt ein weiterer Peak der alpha Modifikation auf, der jedoch üblicherweise ebenfalls nicht für Auswertungen berücksichtigt wird. Als Basislinie für die Bestimmung der Höhe wird hierbei der sogenannte "amorphe Halo" verwendet, der durch Streuung an den ungeordneten amorphen Anteilen des Polymers entsteht (Abbildung 37).[37]

$$k = \frac{H\beta}{H\beta + H\alpha_1 + H\alpha_2 + H\alpha_3} \quad (2)$$

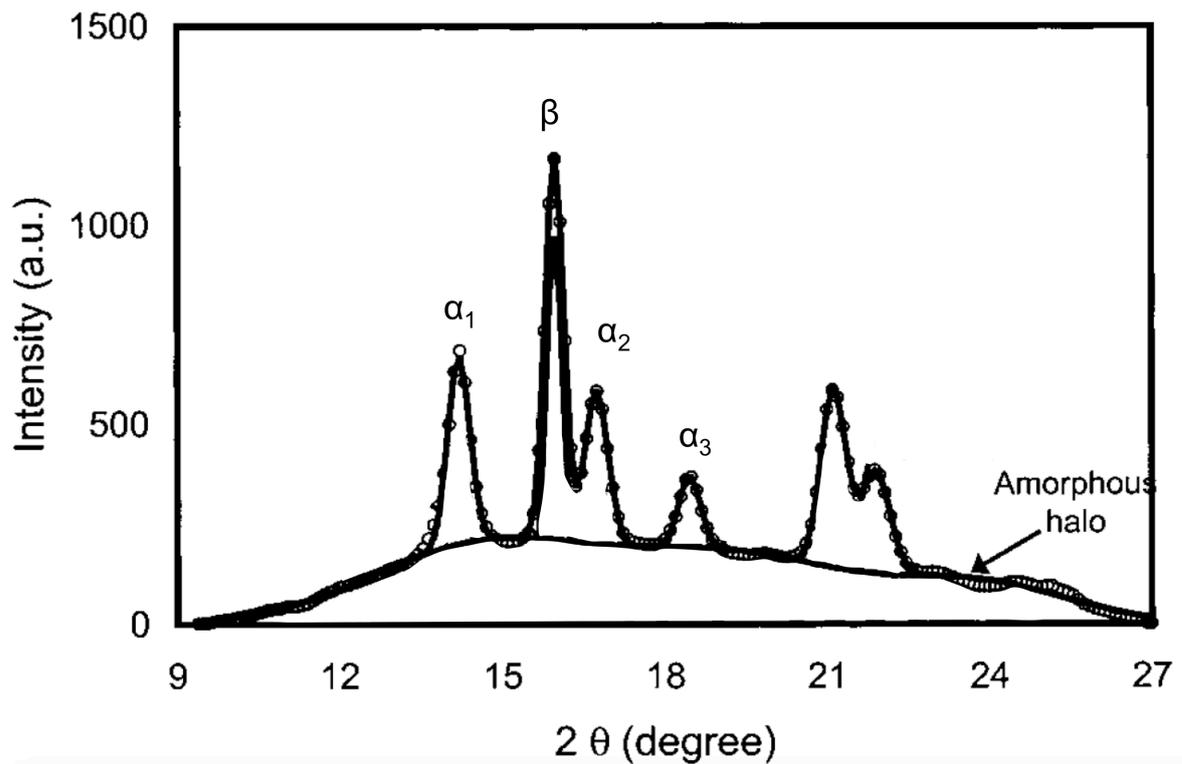


Abbildung 37: Streuspektrum einer WAXS-Messung an iPP mit gemischter Kristallmodifikation mit Bezeichnung der Haupt-Peaks und amorphem Halo. (nach [37])

5.2.1.4 Kleinwinkelröntgenstreuung

Zur Bestimmung der Langperiode L der Materialien wurden Kleinwinkelröntgenstreuexperimente an den mittleren Bereichen der Zugstäbe von ausgewählten Materialien durchgeführt. Hierbei wird die Streuintensität in Abhängigkeit des Betrags des Streuvektors q detektiert. Der Betrag des Streuvektors ergibt sich hierbei aus der verwendeten Wellenlänge λ und dem Streuwinkel θ (Gleichung 3). Nach dem Abzug der Hintergrundstreuung kann aus dem ersten Maximum der Streukurve (bei kleinstem Streuvektor) über Gleichung 4 die Dicke der Langperiode L berechnet werden (Abbildung 38).[70]

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (3)$$

$$L = \frac{2\pi}{q} \quad (4)$$

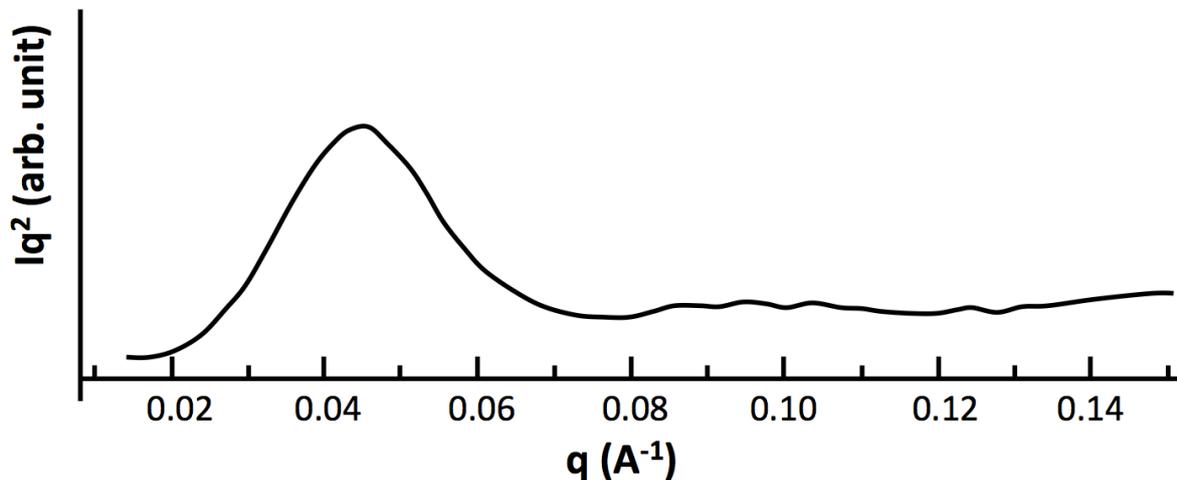


Abbildung 38: Streuspektrum einer SAXS-Messung an PP. (nach [114])

5.2.1.5 Elektronenmikroskopie

Um die teilkristalline Morphologie der Proben sichtbar zu machen, wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Hierfür wurden die spritzgegossenen Proben mittig durchgesägt, poliert und nach der Methode von Olley *et al.* [115] 18 Stunden in einer Lösung aus 1,3 Gew.-% KMnO_4 , 32,9 Gew.-% H_2SO_4 und 65,8 Gew.-% H_3PO_4 angeätzt.

Des Weiteren wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen nach der mechanischen Prüfung der Probekörper angefertigt.

Die Aufnahmen erfolgten zum Teil mit einem Feldemissionselektronenmikroskop Carl Zeiss LEO 1530 mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV und zum Teil mit einem Rasterelektronenmikroskop JEOL JSM 6150 mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV. Alle Flächen wurden vor der Untersuchung mit Gold oder Platin beschichtet.

5.2.2 Mechanische Charakterisierung

5.2.2.1 Zugprüfung

Die Bestimmung der Zugeigenschaften der Materialien erfolgte nach DIN EN ISO 527 an spritzgegossenen Prüfkörpern vom Typ 1A mit Hilfe einer Universalprüfmaschine (Zwick Z020) mit einer 20 kN Kraftmessdose. Die Prüfungen wurden unter Normklima (23 °C, 50 % rh) durchgeführt. Die Bestimmung des Moduls erfolgte bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min, anschließend wurde die Geschwindigkeit auf 50 mm/min erhöht. Die Wegaufnahme erfolgte mit einem Kontakttextensometer. Für jedes Material wurden mindestens fünf gültige Prüfungen durchgeführt.

5.2.2.2 Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgte nach DIN EN ISO 179 an gekerbten Prüfkörpern vom Typ 1A, die aus dem parallelen Teil der spritzgegossenen Zugstäbe präpariert wurden. Die Kerbe wurde hierbei mit Hilfe eines Sägeblattes eingebracht. Die Prüfung wurde mit einem Pendelschlagwerk Zwick/Roell RKP 5113 mit einem 50 J Hammer unter Normklima (23 °C, 50 % rh) durchgeführt. Für jedes Material wurden mindestens fünf gültige Prüfungen durchgeführt.

5.2.2.3 Ermüdungsrisssausbreitung

Zur Bestimmung des Ermüdungsrisssausbreitungsverhaltens wurden Messungen an CT-Prüfkörpern mit 4 mm Dicke in Anlehnung an ISO 15850/ASTM E647 durchgeführt. Die Methode wurde detailliert von Herzberg und Manson erläutert.[116] Die Probekörper wurden vor der Prüfung mit Hilfe einer Rasierklinge mit einem scharfen Riss versehen. Die Prüfung erfolgte an einer servohydraulischen Prüfmaschine (IST Hydropuls MHF) unter sinusförmiger Zug-Zug Belastung mit einer Frequenz von 1 Hz und einem R-Verhältnis (K_{\max} zu K_{\min} , wobei K_{\max} und K_{\min} die sich aus maximaler bzw. minimaler Last ergebenden Spannungsintensitätsfaktoren sind) von 0,1. Der Spannungsintensitätsfaktor ΔK ($\Delta K = K_{\max} - K_{\min}$) wurde während der Messung stetig erhöht und dabei die zugehörige Risssausbreitungs-

geschwindigkeit in der Probe detektiert (Abbildung 39). Die Berechnung der Risslänge erfolgte hierbei über die Compliance Methode nach Saxena und Hudak.[117] Die hierfür nötige Rissöffnung wurde mit Hilfe eines Clip-On-Wegaufnehmers gemessen, der an der Einkerbung der Probe befestigt wurde. Die Methode ist detailliert in [118] beschrieben.

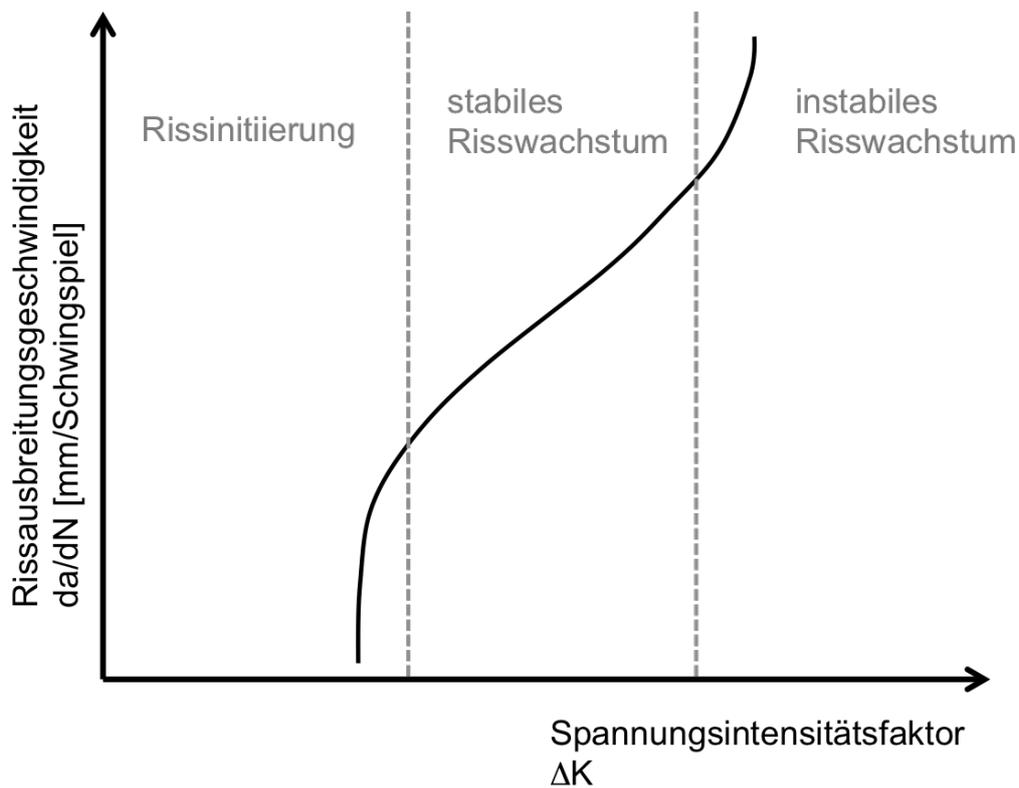


Abbildung 39: Schematische Darstellung einer Ermüdungsrissausbreitungsmessung mit den charakteristischen Bereichen (doppellogarithmische Auftragung).

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Einfluss der Konzentration der Nukleierungsmittel

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Klasse der supramolekularen Nukleierungsmittel ein stark konzentrationsabhängiges Verhalten aufweist.[13] Die Temperatur, die benötigt wird, um das Additiv in der Polymerschmelze zu lösen, steigt mit steigender Konzentration. Ebenfalls steigt die Temperatur, bei der die Nukleierungsmittel beim Abkühlen aggregieren.

Dieses konzentrationsabhängige Verhalten der Additive in der Polymerschmelze bewirkt eine starke Abhängigkeit des Kristallisationsverhaltens des Polymers von der Menge an Nukleierungsmittel.

Im folgenden Kapitel soll das Phasenverhalten (Löslichkeit und Kristallisation) der Nukleierungsmittel in *PP120* in der Polymerschmelze und das Kristallisationsverhalten von *PP120* in Abhängigkeit von der Konzentration der Additive für die in dieser Arbeit verwendeten Systeme dargestellt werden. Hierfür wurden die spritzgegossenen Plättchen mit unterschiedlichen Konzentrationen (siehe 5.1.2) der Additive herangezogen. Basierend auf den Ergebnissen dieser Untersuchungen wurde für jedes Additiv eine Konzentration für die mechanischen Charakterisierungen ausgewählt. Die hierbei angesetzten Kriterien waren:

- es sollte ein möglichst hoher Anteil an beta Modifikation im Polymer nukleiert werden
- das Nukleierungsmittel sollte bei einer Verarbeitungstemperatur von 240 °C in der Polymerschmelze gelöst sein, um das Prinzip der supramolekularen Nukleierungsmittel optimal ausnutzen zu können
- die Konzentration des Nukleierungsmittels sollte so niedrig wie möglich gewählt werden

6.1.1 Phasenverhalten der Nukleierungsmittel

Das Phasenverhalten der Additive (Löslichkeit in der Polymerschmelze und Auskristallisieren beim Abkühlen) ist in Abbildung 40 exemplarisch am Beispiel von *PP120* + 0,4 wt.-% *alpha NM* dargestellt.

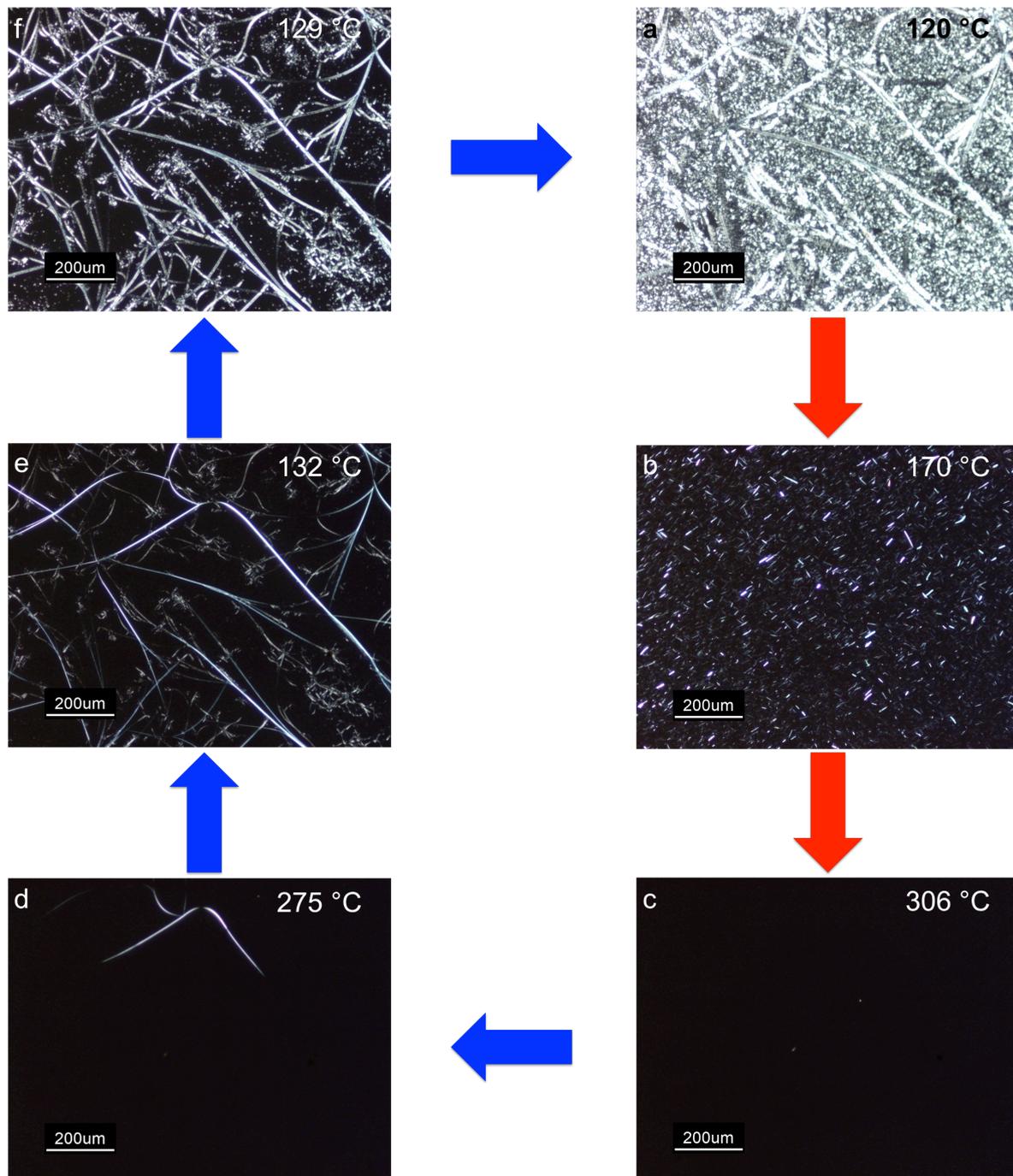


Abbildung 40: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen des Phasenverhaltens von α NM bei einer Konzentration von 0,4 wt.-% in PP120 und Kristallisation des Polymers am Nucleierungsmittel. Rote Pfeile bedeuten ein Aufheizen der Probe, blaue ein Abkühlen (je 10 K/min); a) auskristallisiertes Nucleierungsmittel und auskristallisiertes Polymer, b) Polymer aufgeschmolzen, c) Nucleierungsmittel optisch gelöst ($T_{I,Nuk.}$), d) Beginn des Auskristallisierens des Nucleierungsmittels ($T_{c,Nuk.}$), e) auskristallisiertes Nucleierungsmittel, f) Beginn der Polymerkristallisation am Nucleierungsmittel.

Anhand solcher Heiz- und Kühlzyklen wurden für alle fünf Additive bei den jeweiligen untersuchten Konzentrationen die Löslichkeits- und Kristallisationstemperaturen der Nukleierungsmittel in *PP120* bestimmt. Mit Hilfe dieser Werte wurden Phasendiagramme erstellt, die das Verhalten der Additive in Abhängigkeit ihrer Konzentration veranschaulichen (Abbildung 41 - Abbildung 45). Aus diesen Diagrammen kann die maximal lösliche Konzentration für jedes Additiv bei einer gegebenen Verarbeitungstemperatur ermittelt werden (im Fall von Polypropylen 240 °C).

Die untersuchten Additive zeigen deutlich unterschiedliche Löslichkeiten im Polymer. Während *beta NM1* und *beta NM2* im gesamten untersuchten Konzentrations-Bereich bereits bei Temperaturen unterhalb der Verarbeitungstemperatur von 240 °C vollständig im Polymer gelöst sind, zeigen die anderen Nukleierungsmittel deutlich schlechtere Löslichkeiten. *Alpha NM* und *beta Ref* können lediglich bis zu einer Konzentration von 0,02 Gew.-%, *beta NM3* bei keiner der untersuchten Konzentrationen bei Temperaturen bis maximal 240 °C vollständig gelöst werden. Bei hohen Konzentrationen konnte teilweise kein komplettes Lösen des Additivs beobachtet werden, bei niedrigen Konzentrationen war die Rekristallisation des Additivs in der Polymerschmelze teilweise nicht erkennbar. In diesen Fällen wurde ausgehend von den vorhandenen Messwerten zu höheren bzw. niedrigeren Temperaturen hin extrapoliert. Im Fall von *beta NM1* war im gesamten untersuchten Bereich keine Rekristallisation des Additivs zu beobachten. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die gebildeten Additivstrukturen feiner als die Auflösungsgrenze des Mikroskops waren.

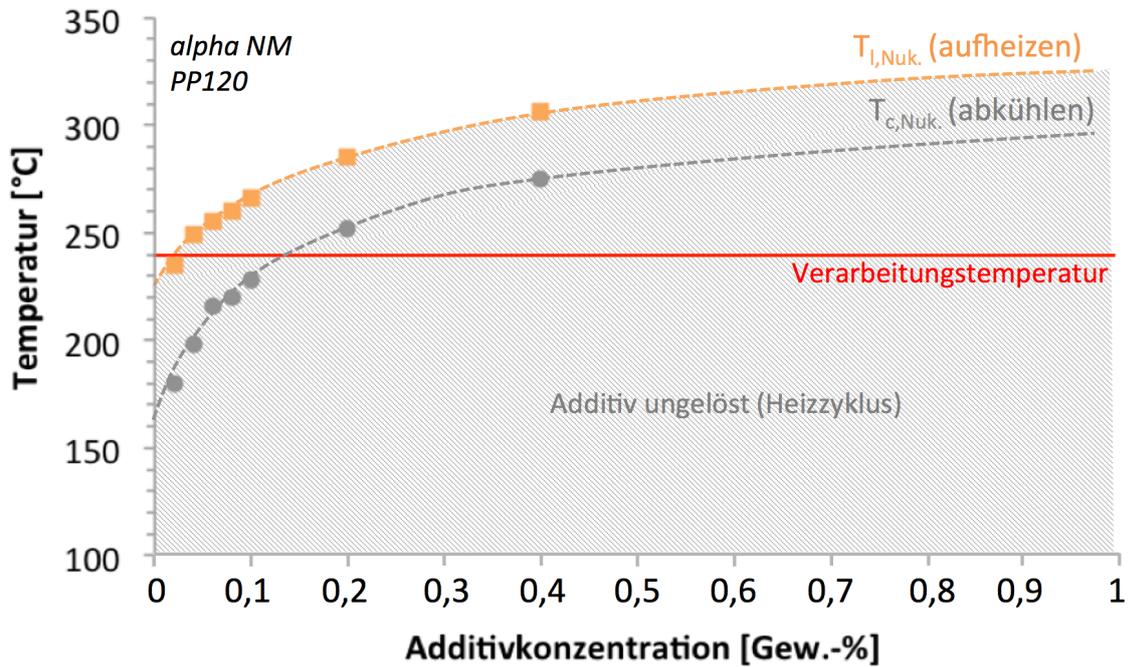


Abbildung 41: Löslichkeits- ($T_{l,Nuk}$) und Kristallisationstemperaturen ($T_{c,Nuk}$) von α NM in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration.

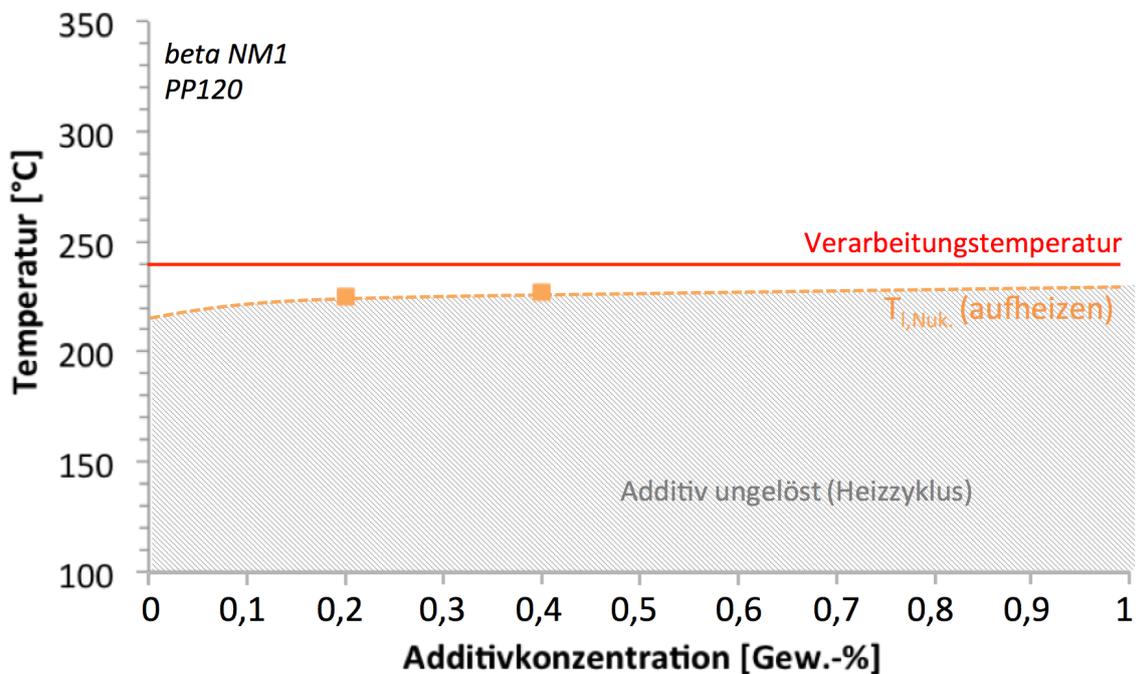


Abbildung 42: Löslichkeits- ($T_{l,Nuk}$) und Kristallisationstemperaturen ($T_{c,Nuk}$) von β NM1 in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration.

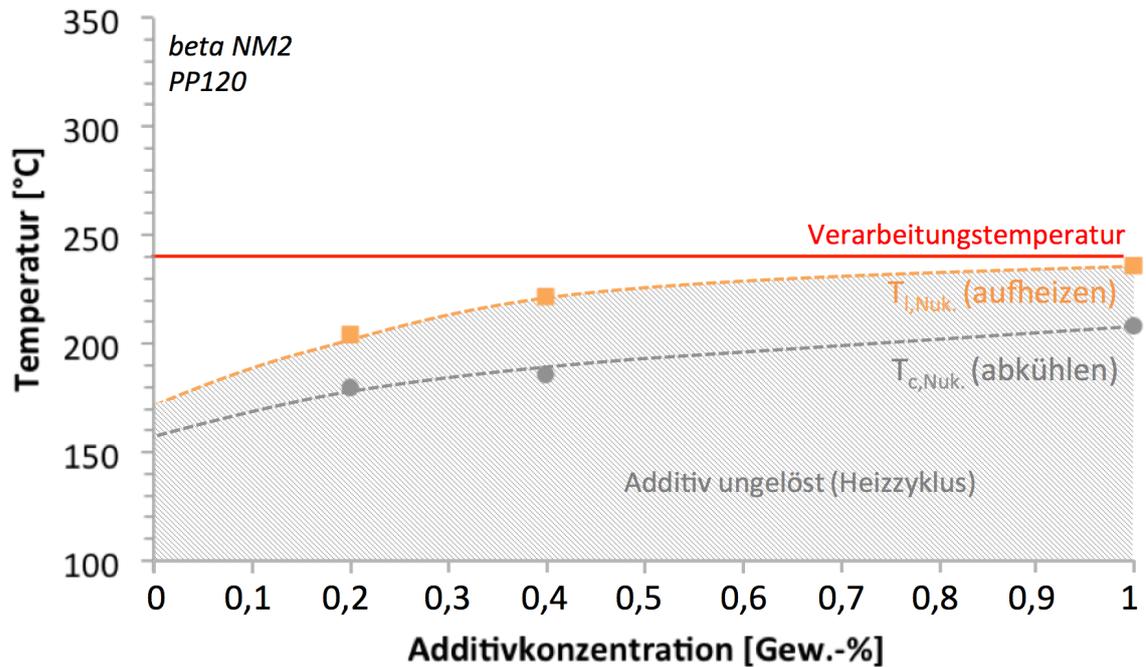


Abbildung 43: Löslichkeits- ($T_{l,Nuk}$) und Kristallisationstemperaturen ($T_{c,Nuk}$) von *beta NM2* in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration.

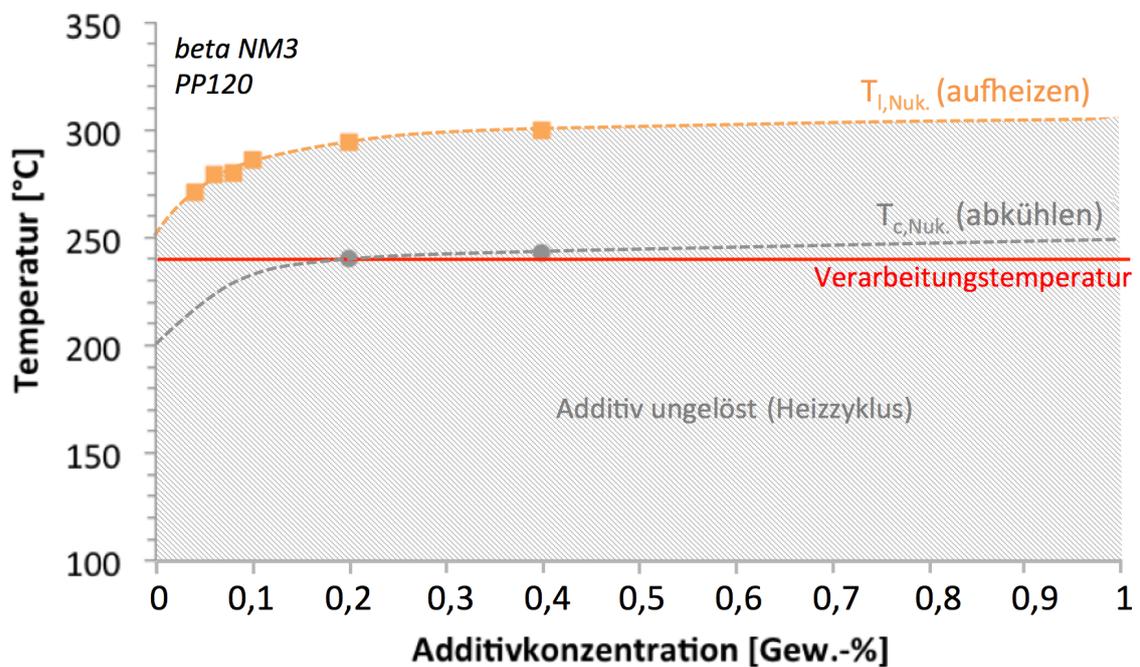


Abbildung 44: Löslichkeits- ($T_{l,Nuk}$) und Kristallisationstemperaturen ($T_{c,Nuk}$) von *beta NM3* in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration.

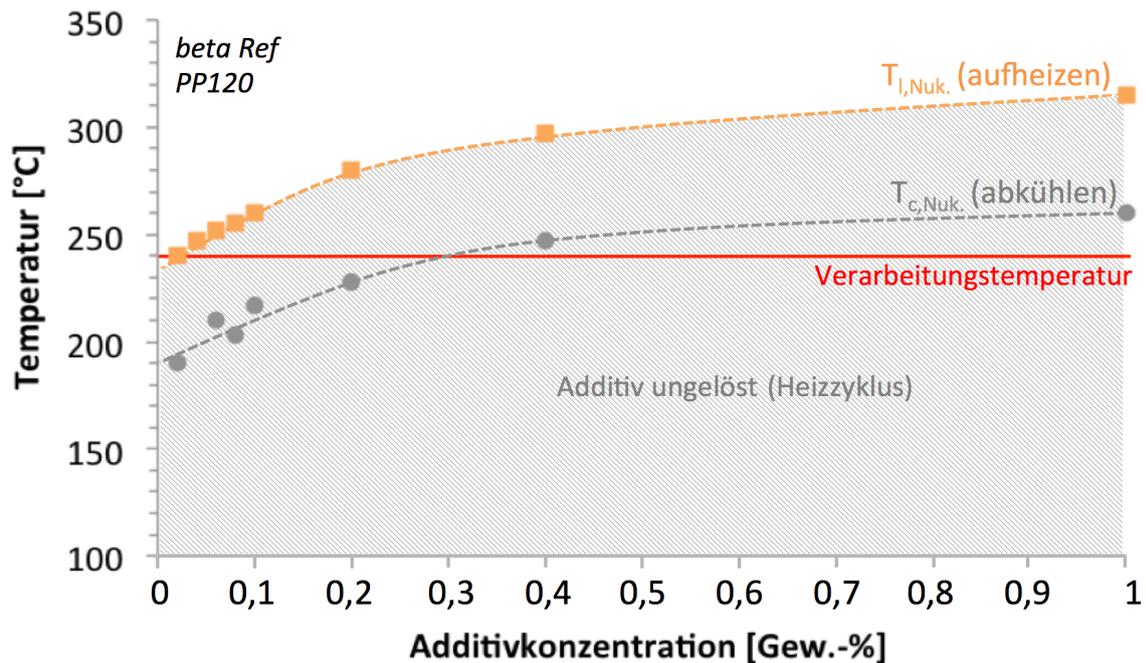


Abbildung 45: Löslichkeits- ($T_{l,Nuk}$) und Kristallisationstemperaturen ($T_{c,Nuk}$) von *beta Ref* in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration.

In Tabelle 6 sind die bei 240 °C in *PP120* maximal löslichen Konzentrationen der verschiedenen Additive zusammengefasst. Für spätere Untersuchungen mit *PP2* und *PP25* (Kapitel 6.5) wurde von einer ähnlichen Löslichkeit der Additive ausgegangen.

Tabelle 6 Maximal lösliche Konzentrationen der einzelnen Additive bei 240 °C in *PP120*.

Additiv	Bei 240 °C max. lösliche Konzentration
<i>alpha NM</i>	0,02 Gew.-%
<i>beta NM1</i>	≥ 0,4 Gew.-%
<i>beta NM2</i>	≥ 1,0 Gew.-%
<i>beta NM3</i>	0 Gew.-%
<i>beta Ref</i>	0,02 Gew.-%

6.1.2 Nukleierungsverhalten der Additive

Im Folgenden soll aufgezeigt werden, welchen Einfluss die Additive auf das Kristallisationsverhalten des Polymers haben. Die relevanten Kenngrößen hierbei sind die Kristallisationstemperatur des Polymers, welche Rückschlüsse auf die Nukleierungseffizienz des Additivs zulässt, und der Anteil an beta Modifikation im Polymer (k-Wert). Die Nukleierungseffizienz NE ist dabei definiert als die Erhöhung der Kristallisationstemperatur durch Zugabe des Additivs in Relation zur maximalen Kristallisationstemperatur bei Selbstnukleierung durch einen Polymerkeim [119]:

$$NE = \frac{T_{c,NM} - T_c}{T_{c,max} - T_c} * 100\% \quad (5)$$

mit $T_{c,NM}$: Kristallisationstemperatur des Polymers mit Additiv, T_c : Kristallisationstemperatur des reinen Polymers, $T_{c,max}$: Kristallisationstemperatur bei Selbstnukleierung

Die maximale Kristallisationstemperatur von *PP120* bei Selbstnukleierung wurde nach der Methode von Fillon *et al.* bestimmt.[120] Hierbei ergab sich eine Temperatur von 140,3 °C.

Um die Nukleierungseffizienz der Additive beurteilen zu können, wurde zunächst der Anstieg der Kristallisationstemperatur ΔT_c im Vergleich zum Reinmaterial mittels DSC bestimmt. Dies ist in Abbildung 46 am Beispiel von 0,02 Gew.-% *alpha NM* dargestellt. Deutlich kann die Verschiebung der Kristallisation zu höheren Temperaturen beobachtet werden. Die Kristallisationstemperatur von reinem *PP120* beträgt 117,3 °C.

In Abbildung 47 ist für jedes der eingesetzten Nukleierungsmittel die Erhöhung der Polymer-Kristallisationstemperatur in Abhängigkeit der Konzentration des Additivs aufgetragen.

Aus der maximalen Kristallisationstemperatur des Polymers wurde mit Hilfe von Gleichung 5 die maximale Nukleierungseffizienz des jeweiligen Additivs berechnet. Diese sind für die verwendeten Additive in Tabelle 7 aufgeführt. *Alpha NM* weist insgesamt die höchste NE auf, während *beta NM3* die geringste NE zeigt.

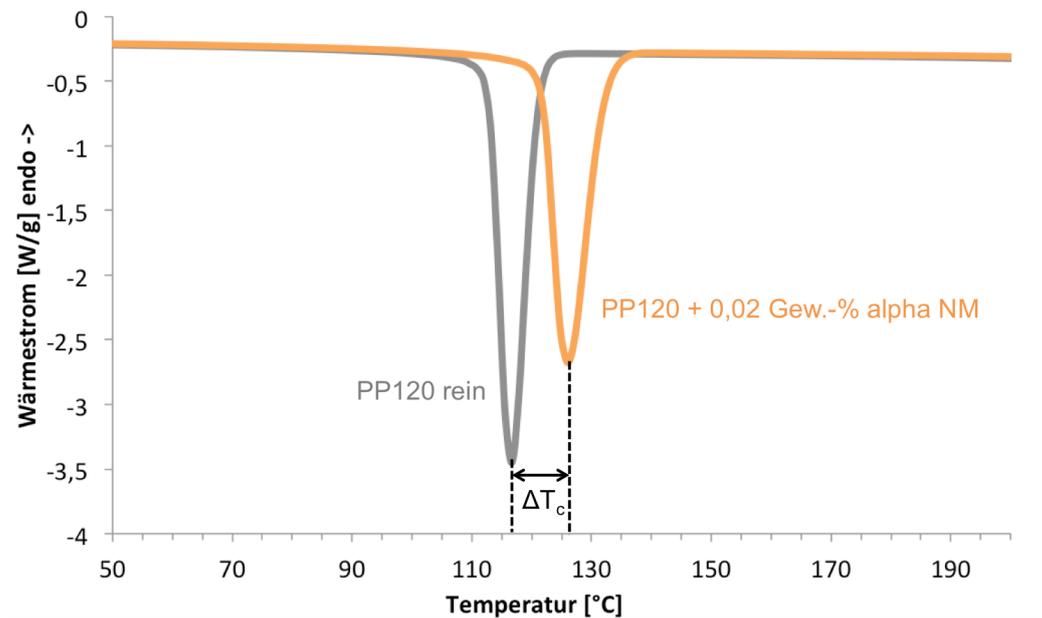


Abbildung 46: Wärmestromkurven aus dem Kühlzyklus der DSC-Messungen von reinem *PP120* und *PP120* mit 0,02 Gew.-% *alpha NM*.

Tabelle 7 Nukleierungseffizienzen NE der eingesetzten Additive in *PP120*.

Additiv	Maximale NE
<i>alpha NM</i>	55 %
<i>beta NM1</i>	48 %
<i>beta NM2</i>	51 %
<i>beta NM3</i>	39 %
<i>beta Ref</i>	44 %

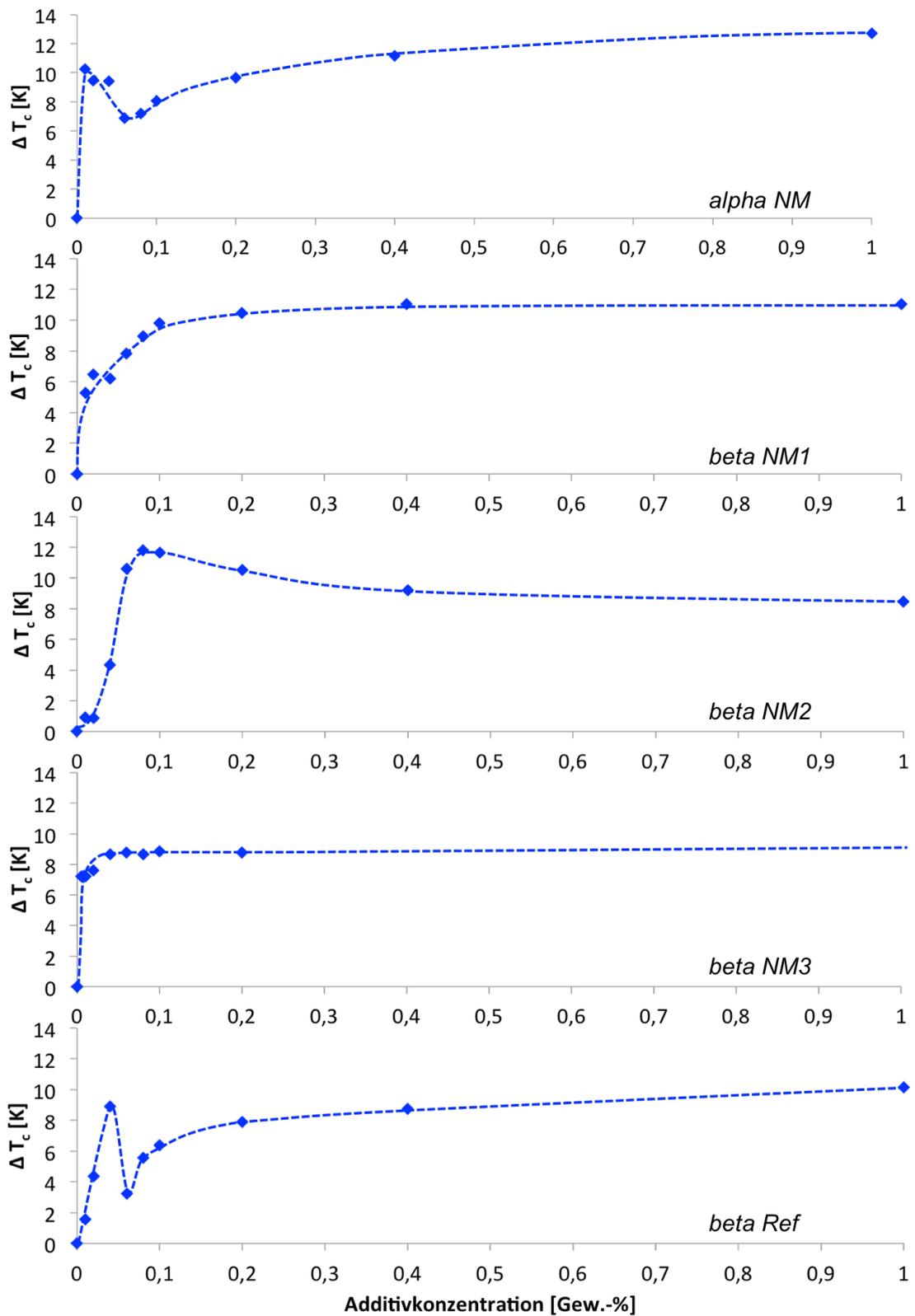


Abbildung 47: Erhöhung der Kristallisationstemperatur des Polymers in Abhängigkeit der zugesetzten Konzentration des jeweiligen Nukleierungsmittels.

Für alle Additive kann eine Erhöhung der Polymer-Kristallisationstemperatur und damit ein Nukleierungseffekt beobachtet werden. Das Maß der maximalen Erhöhung und die Additivkonzentration, die nötig ist, um eine deutliche Steigerung der Kristallisationstemperatur zu erreichen, variiert jedoch deutlich zwischen den Nukleierungsmitteln. Eine besondere Auffälligkeit zeigen die Proben mit *alpha NM* und *beta Ref.* Hier ist zunächst ein steiler Anstieg der Kristallisationstemperatur zu beobachten, anschließend ein leichter Abfall und dann wieder ein Anstieg. Dieses Verhalten könnte auf die Löslichkeit der Nukleierungsmittel in der Polymerschmelze zurückzuführen sein. Geringe Konzentrationen sind vollkommen in der Schmelze gelöst und bilden beim Abkühlen ein Netzwerk aus supramolekularen Fasern mit einer sehr hohen Oberfläche für die Polymerkristallisation. Bei Konzentrationen von mehr als 0,04 Gew.-% sind die beiden Additive, wie aus Abbildung 41 ersichtlich, bei einer maximalen Verarbeitungstemperatur von 250 °C in der DSC-Messung nicht mehr vollständig im Polymer gelöst, sondern liegen zumindest teilweise agglomeriert vor. Diese Agglomerate reduzieren die Oberfläche, die sich dem Polymer zur Nukleierung bietet und verringern so den Anstieg in der Kristallisationstemperatur. Bei weiterer Steigerung des Additivgehalts wird die Oberfläche durch die größere Menge an Additiv wieder vergrößert, so dass hier ein konstanter Anstieg zu verzeichnen ist. *Beta NM1* weist über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich eine sehr hohe Löslichkeit in der Polymerschmelze auf (s. Abbildung 42), so dass ein relativ kontinuierlicher Anstieg der Kristallisationstemperatur mit steigender Nukleierungsmittelkonzentration zu beobachten ist. *Beta NM2* ist laut polarisations-mikroskopischer Untersuchungen ebenfalls bis zu Konzentrationen von 1,0 Gew.-% in der Polymerschmelze gelöst (s. Abbildung 43), jedoch tritt hier ab einer Konzentration von 0,2 Gew.-% ein leichter Abfall in der Polymerkristallisationstemperatur auf, der darauf hinweisen könnte, dass hier leichte Agglomeratbildung vorliegt, die jedoch aufgrund zu geringer Größen unter dem Mikroskop nicht nachgewiesen werden kann. *Beta NM3* ist bereits bei geringsten Konzentrationen nicht vollständig in der Polymerschmelze gelöst (s. Abbildung 44), so dass hier ein Anstieg der Kristallisationstemperatur mit steigender Konzentration zu verzeichnen ist.

Die insgesamt höchste Kristallisationstemperatur kann bei Zugabe von 1,0 Gew.-% *alpha NM* beobachtet werden ($\Delta T_c = 12,7$ K). Eine nur geringfügig geringere Kristallisationstemperatur

kann mit *beta NM2* bei einer Konzentration von 0,08 Gew.-% verzeichnet werden ($\Delta T_c = 11,8 \text{ }^\circ\text{C}$).

Qualitativ kann die Fähigkeit der Additive, die beta Modifikation zu nukleieren gut im Polarisationsmikroskop beobachtet werden. Hierfür wurde das Polymer bis zur Löslichkeitstemperatur des Additivs erhitzt und langsam wieder abgekühlt, wobei die Kristallisation des Polymers an den Additivstrukturen sichtbar wurde. Anschließend wurde die Probe bis zur Schmelztemperatur der beta Modifikation des Polymers (ca. $151 \text{ }^\circ\text{C}$) wieder erhitzt. Die alpha Kristallite sind bei dieser Temperatur noch stabil. Im Polarisationsmikroskop kann somit deutlich zwischen alpha und beta Modifikation unterschieden werden. Dies ist am Beispiel einer Probe mit 1,0 Gew.-% *beta Ref* in Abbildung 48 dargestellt. Deutlich ist die Kristallisation des Polymers an den Nukleierungsmittelfasern zu erkennen. In den Zwischenräumen bilden sich zudem sphärolithische Strukturen aus. In Abbildung 48 d ist deutlich zu erkennen, dass die kristallinen Strukturen, die sich an dem Additiv gebildet haben, aufschmelzen und somit der beta Modifikation zugeordnet werden können. Die sphärolithischen Strukturen in den Zwischenräumen hingegen sind noch deutlich vorhanden und können somit der alpha Modifikation zugeordnet werden.

Um den Einfluss der Additive auf die Kristallmodifikation quantitativ zu bestimmen, wurden WAXS-Messungen an den plättchenförmigen Proben der Konzentrationsreihen (Dicke: 1 mm) durchgeführt. Es muss hierbei beachtet werden, dass der Anteil an beta Modifikation durch die Abkühlgeschwindigkeit des Polymers bei der Probenherstellung beeinflusst wird. Damit ist eine Übertragbarkeit auf dickere Proben nur bezüglich Tendenzen jedoch nicht in Absolutwerten möglich. Jedoch bietet die hier verwendete Methode der Untersuchung dünner Plättchen aus den Konzentrationsreihen die Möglichkeit, mit relativ wenig Material viele unterschiedliche Konzentrationen zu untersuchen und so für jedes Additiv die beste Konzentration zu bestimmen und einen Vergleich zwischen den Additiven zu ziehen. Bei einer Übertragung dieser Erkenntnisse auf dickere Proben muss der Anteil der beta Modifikation sowie der Kristallinitätsgrad jedoch noch einmal bestimmt werden.

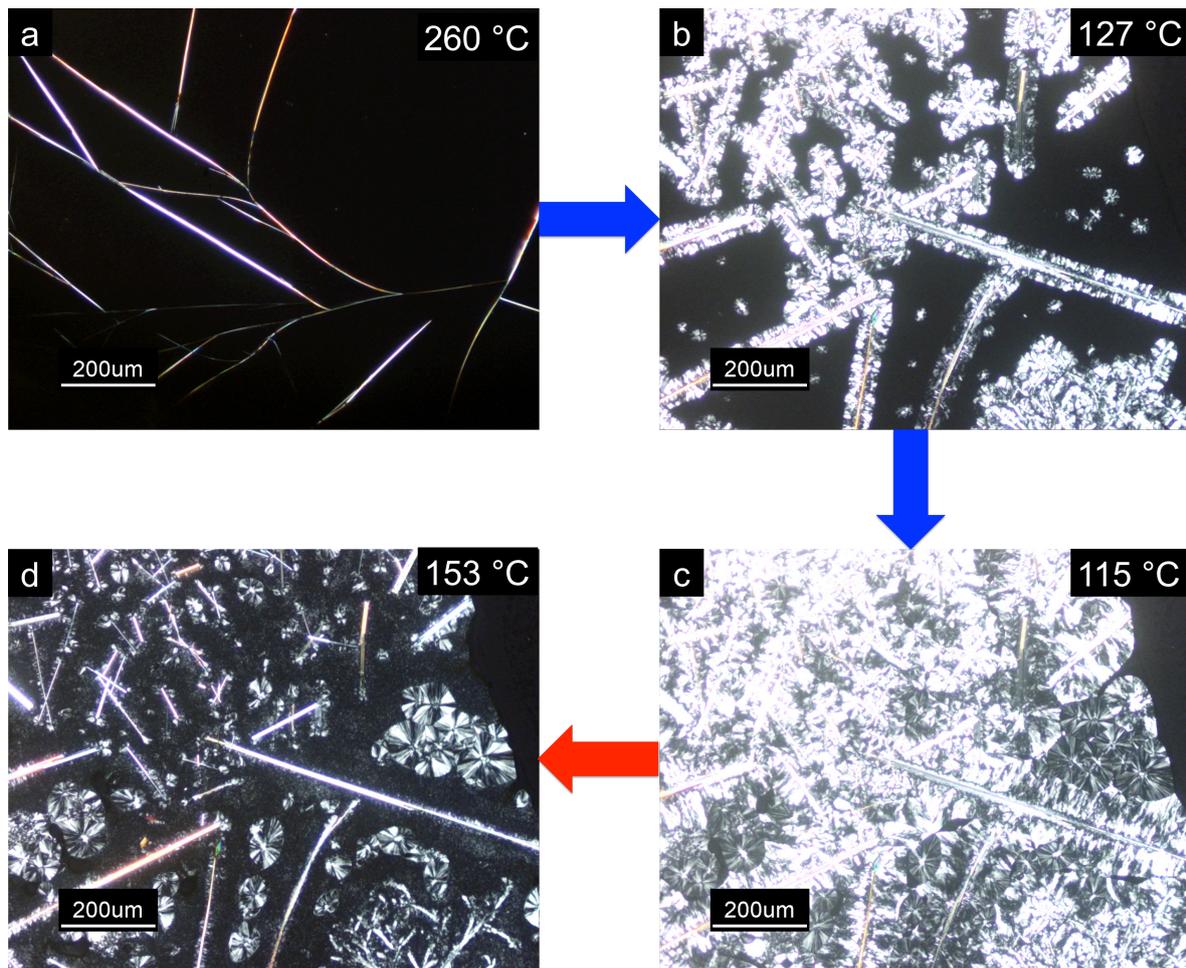


Abbildung 48: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen einer Probe von *PP120* mit 1,0 Gew.-% *beta Ref.* Rote Pfeile bedeuten ein Aufheizen der Probe, blaue ein Abkühlen (je 10 K/min); a) auskristallisiertes Nucleierungsmittel, b) Kristallisation des Polymers, c) Auskristallisiertes Polymer, d) Aufschmelzen der *beta* Modifikation.

In Abbildung 49 sind die resultierenden Streuspektren am Beispiel des reinen *PP120* und der Materialien mit je 0,08 Gew.-% der Additive *alpha NM* und *beta NM3* mit der Zuordnung der Peaks zu der entsprechenden Kristallmodifikation aufgetragen. Deutlich können hier die beiden Modifikationen unterschieden werden. Das reine *PP120*, sowie das Material mit *alpha NM* zeigen, wie erwartet, ausschließlich die Signale der *alpha* Struktur, während in dem Material mit *beta NM3* ein starkes Signal der *beta* Struktur bei $2\theta = 16,5^\circ$ erkennbar ist.

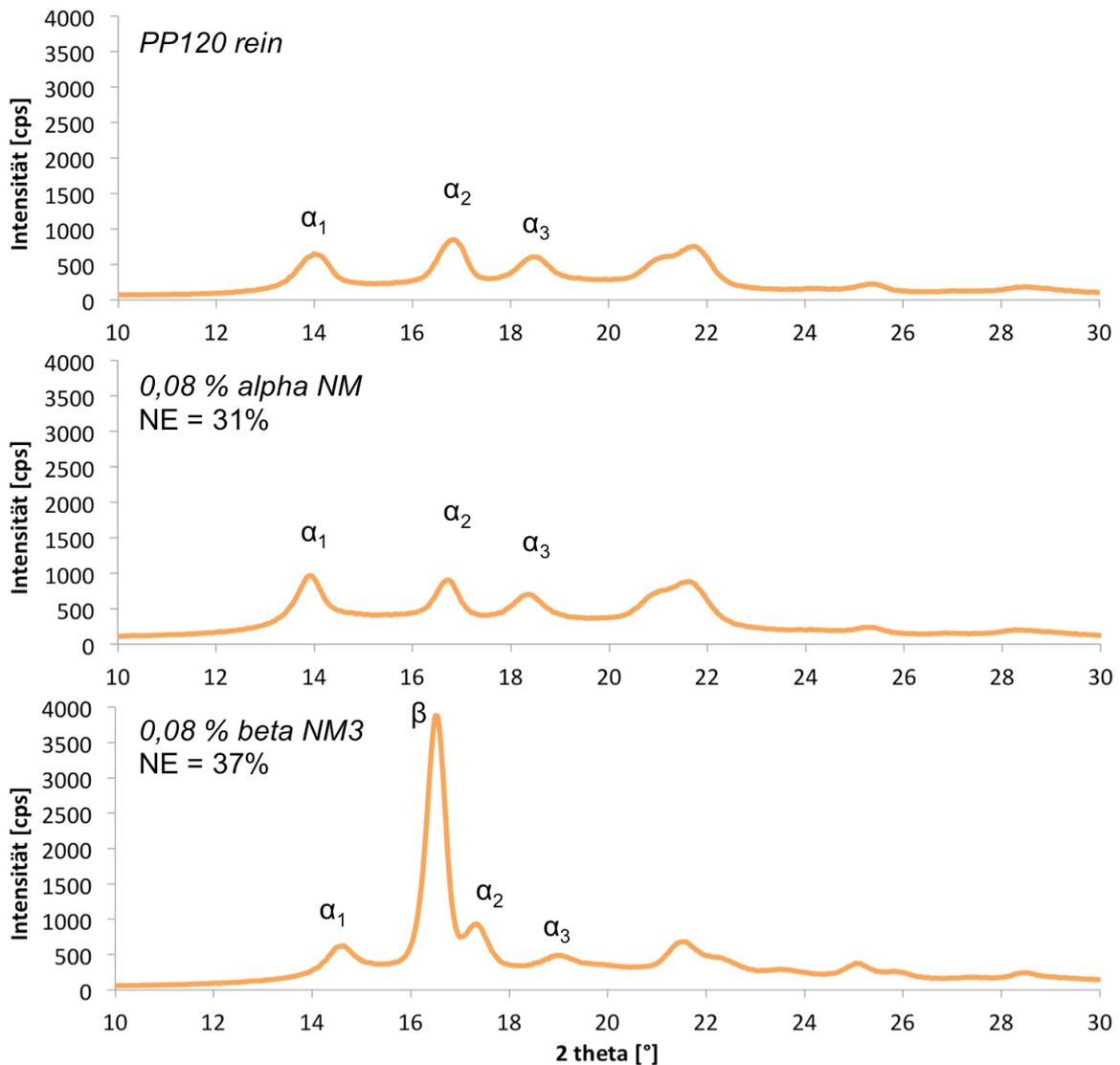


Abbildung 49: WAXS-Streuspektren des reinen *PP120* (oben) und der Proben mit 0,08 Gew.-% *alpha NM* (unten links) und 0,08 Gew.-% *beta NM3* (unten rechts).

Durch eine Auswertung der Signalintensitäten nach Turner-Jones wurde der Anteil der beta Modifikation im kristallinen Bereichen der Proben bestimmt. In Abbildung 50 ist dieser Anteil, ausgedrückt durch den k-Wert gegen die Konzentration des jeweiligen Additivs aufgetragen.

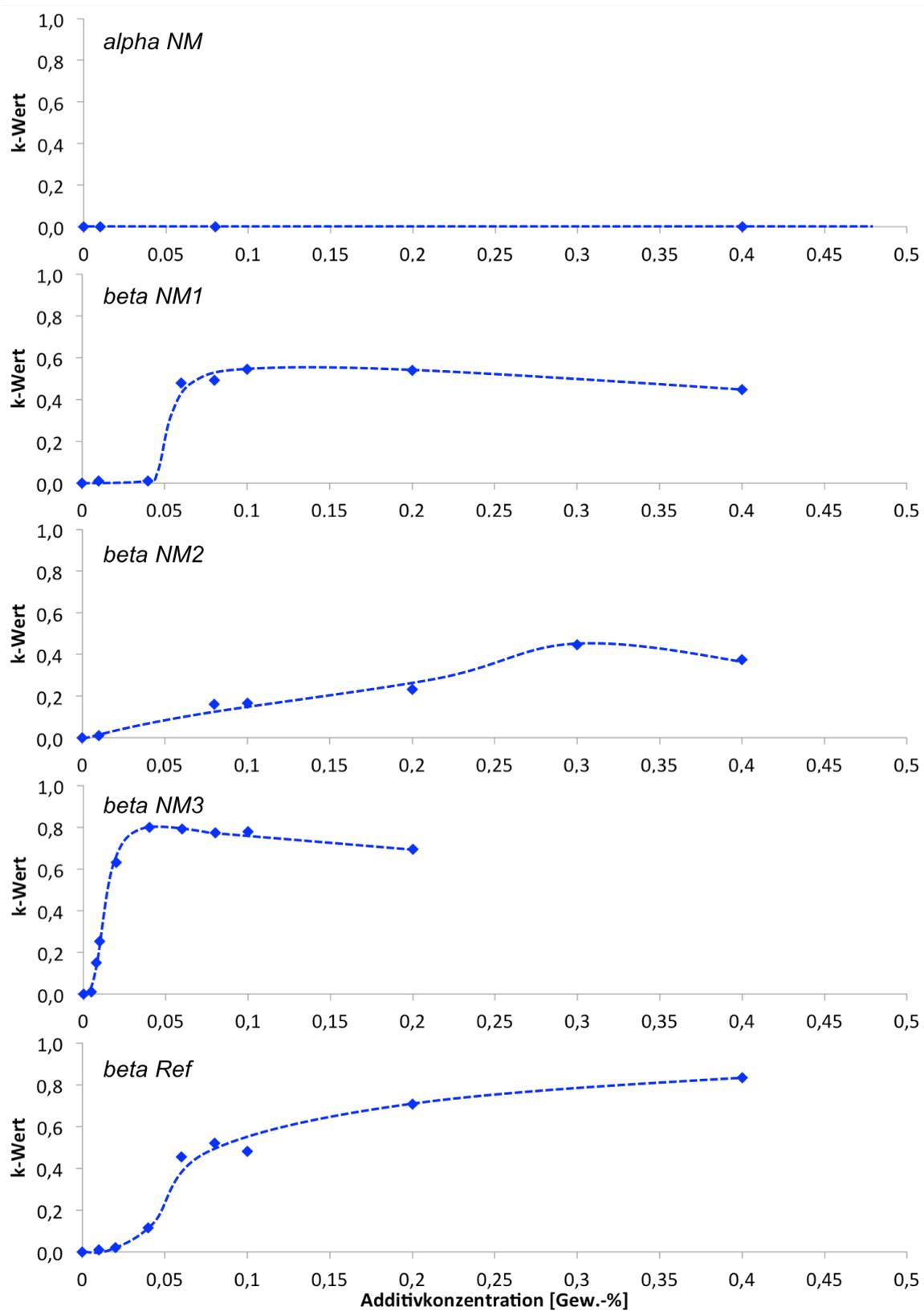


Abbildung 50: Abhängigkeit des Anteils an beta Modifikation in *PP120* von der Konzentration des jeweiligen Nukleierungsmittels.

Wie zu erwarten, wird die Kristallmodifikation durch die Zugabe von *alpha NM* nicht verändert. Es wird über den gesamten Konzentrationsbereich nur die alpha Struktur nachgewiesen. Durch alle anderen Additive kann die beta Struktur im Polymer induziert werden. Es zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede im Bezug auf die benötigte Konzentration des Nukleierungsmittels und dem Anteil an beta Modifikation der maximal erreicht werden kann. Von *beta NM1* wird eine Mindestkonzentration von 0,06 Gew.-% benötigt, um die Kristallmodifikation zu beeinflussen. Eine weitere Erhöhung bewirkt nur wenig Änderung im k-Wert. Der höchste Wert wird bei einer Konzentration von 0,1 Gew.-% gemessen. Bei *beta NM2* wird ein relativ flacher Anstieg des k-Wertes mit steigender Konzentration mit einem leichten Maximum bei 0,3 Gew.-% beobachtet. Durch Zugabe von *beta NM3* kann bereits bei sehr geringen Konzentrationen ein messbarer Anteil an beta Modifikation im Polymer induziert werden. Bei einer Konzentration von 0,04 Gew.-% wird der maximale k-Wert gemessen. Beim Einsatz von *Beta Ref* kann, wie auch bei *beta NM2*, ein relativ kontinuierlicher Anstieg des Anteils an beta Modifikation im Material mit steigender Konzentration beobachtet werden. Es werden hier jedoch insgesamt höhere k-Werte erreicht, als es mit *beta NM2* der Fall ist. In Tabelle 8 sind die maximal erreichten k-Werte sowie die hierzu benötigten Additivkonzentrationen zusammengefasst. Hieraus wird ersichtlich, dass von den untersuchten 1,3,5-Benzoltrisamiden das Additiv beta NM3 den höchsten Anteil an beta Modifikation im Polymer nukleiert. *Beta Ref* liegt bei deutlich höherer Konzentration nur leicht höher im k-Wert.

Tabelle 8: Maximal erreichte k-Werte k_{\max} und die hierzu benötigten Konzentrationen des jeweiligen Nukleierungsmittels $c @ k_{\max}$

Additiv	k_{\max}	$c @ k_{\max}$
<i>alpha NM</i>	0	/
<i>beta NM1</i>	0,54	0,10 Gew.-%
<i>beta NM2</i>	0,45	0,30 Gew.-%
<i>beta NM3</i>	0,80	0,04 Gew.-%
<i>Beta Ref</i>	0,83	0,40 Gew.-%

6.1.3 Zusammenfassung

Im diesem Kapitel wurde eine systematische, konzentrationsabhängige Untersuchung des Verhaltens der Nukleierungsmittel im Polymer und des Kristallisationsverhaltens des Polymers vorgestellt. Diese ermöglicht es, für jedes der Additive, anhand der vorher definierten Kriterien (s. 6.1), eine optimale Konzentration zu bestimmen, die anschließend für die weiteren Untersuchungen verwendet wird.

In Tabelle 9 sind die in diesem Kapitel bestimmten Werte für die verschiedenen Kriterien zusammengefasst. Da *beta NM3* eine sehr schlechte Löslichkeit in der Polymerschmelze aufweist, wurde hier, ungeachtet der Löslichkeit, die Konzentration gewählt, die zum höchsten k -Wert führte. Für das Additiv *beta Ref* wurden zusätzlich noch weitere Konzentrationen ausgewählt (von 0,01 – 0,4 Gew.-%), um einen Vergleich mit den Untersuchungen in der Literatur für Polypropylen-Typen mit niedrigeren Fließfähigkeiten zu ermöglichen (s. Kapitel 6.2).

Tabelle 9: Auswahl der optimalen Konzentrationen der Additive basierend auf den Löslichkeiten und erforderlichen Konzentrationen zum Erreichen des maximalen Anteils an beta Modifikation

Additiv	Max. lösliche Konzentration bei 240 °C	$c @ k_{\max}$	Optimale Konzentration
<i>alpha NM</i>	0,02 Gew.-%	/	0,02 Gew.-%
<i>beta NM1</i>	$\geq 0,4$ Gew.-%	0,10 Gew.-%	0,10 Gew.-%
<i>beta NM2</i>	$\geq 1,0$ Gew.-%	0,30 Gew.-%	0,30 Gew.-%
<i>beta NM3</i>	0 Gew.-%	0,04 Gew.-%	0,04 Gew.-%
<i>beta Ref</i>	0,02 Gew.-%	0,40 Gew.-%	0,40 Gew.-%

6.2 Einfluss von *beta Ref* auf das Verhalten eines hochMFR-PP

Aus der Literatur ist bekannt, dass der Einfluss des kommerziellen beta-Nukleierungsmittels *beta Ref* stark durch die Fließfähigkeit des Polymers, die mit dem Molekulargewicht korreliert, beeinflusst wird und dass bei hohen MFR-Werten keine Steigerung der Kerbschlagzähigkeit erreicht werden kann.[3] Diese Untersuchungen wurden in der Literatur an PP-Typen mit MFR-Werten von maximal 40 g/10 min durchgeführt. Um ein Verständnis für die Wirkungsweise dieses Additivs im Vergleich zu den 1,3,5-Benzoltrisamid-basierten Additiven zu bekommen, soll in diesem Kapitel zunächst auf den Einfluss von *beta Ref* auf das Verhalten eines hochfließfähigen Polypropylens eingegangen werden. Um einen Vergleich der Ergebnisse eines Polypropylens mit einem MFR von 120 g/10 min (*PP120*) mit den Ergebnissen aus der Literatur für PP mit niedrigeren MFR-Werten zu ermöglichen, wurden neben der in Tabelle 9 angegebenen Konzentration von 0,4 Gew.-% noch weitere Konzentrationen untersucht (0,01 Gew.-%, 0,03 Gew.-%, 0,05 Gew.-% und 0,1 Gew.-%).

6.2.1 Einfluss von *beta Ref* auf die Morphologie

Da beta-Nukleierungsmittel die Eigenschaften von Polypropylen hauptsächlich durch eine Änderung in der Kristallmodifikation und der daraus resultierenden Überstruktur der Probe beeinflussen, muss diese mit den resultierenden Eigenschaften korreliert werden, um die Wirkungsweise dieser Nukleierungsmittel verstehen zu können. Die Charakterisierung der Morphologie erfolgte quantitativ (Kristallinitätsgrad und *k*-Wert) mit Hilfe von DSC- und WAXS-Messungen und qualitativ mit polarisations- und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

In Abbildung 51 ist der Kristallinitätsgrad der spritzgegossenen Proben (Zugstäbe) aus *PP120* in Abhängigkeit des Anteils an *beta Ref* aufgetragen. Die Materialentnahme erfolgte hierbei aus dem mittleren Bereich der Proben. Über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich kann keine nennenswerte Änderung des Kristallinitätsgrades durch das Additiv beobachtet werden. Eine Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften durch den Anteil an kristalliner Phase im Polymer kann somit ausgeschlossen werden. Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften sind damit nur auf die Kristallmodifikation und die kristallinen Überstrukturen zurückzuführen.

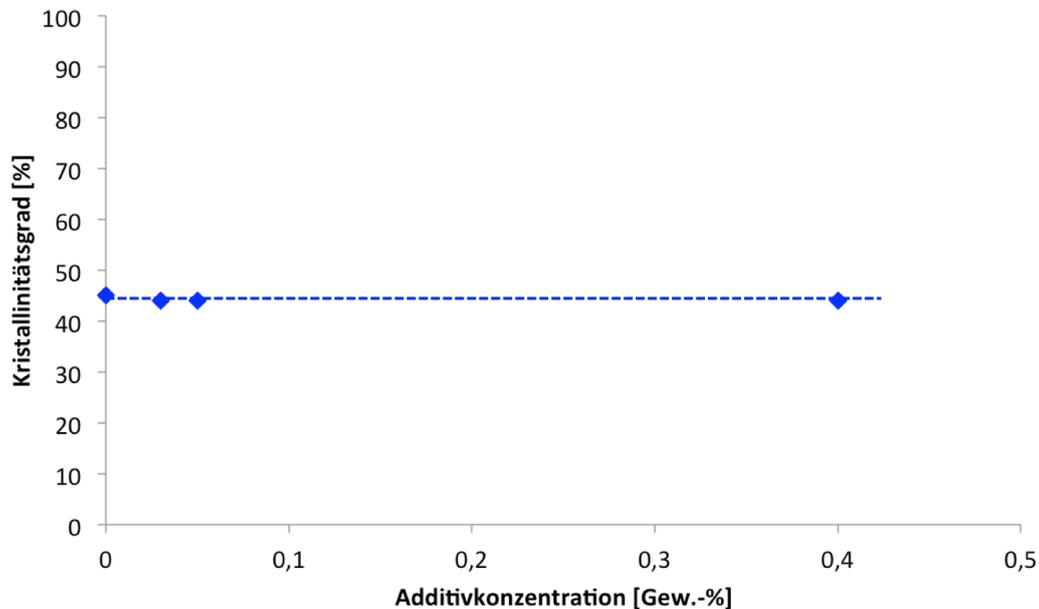


Abbildung 51: Kristallinitätsgrad der Proben mit *beta Ref* in Abhängigkeit der Additivkonzentration

Es wurden bereits im Rahmen der Vorversuche konzentrationsabhängige Untersuchungen zum Einfluss von *beta Ref* auf den Anteil der beta Modifikation im Polymer durchgeführt (s. Kapitel 6.1). Da die Materialien für die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften jedoch in größerem Maßstab mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders und einer Spritzgießmaschine hergestellt wurden, wurden an diesen Proben noch einmal WAXS-Messungen durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 52 dargestellt.

Wie auch schon bei den Versuchen zur Ermittlung der optimalen Additivkonzentration kann ein Anstieg des *k*-Wertes mit steigender Konzentration von *beta Ref* beobachtet werden. Verglichen mit den Ergebnissen aus den Vorversuchen (s. auch Abbildung 50) fällt jedoch auf, dass bereits bei wesentlich geringeren Konzentrationen ein deutlicher Anstieg zu verzeichnen ist. Dies dürfte zum Einen auf die bessere Dispergierung des Additivs im Material durch die höhere Scherwirkung im konventionellen Doppelschneckenextruder im Vergleich zum diskontinuierlichen Microcompounder zurückzuführen sein. Durch die bessere Verteilung des nur sehr schlecht löslichen Nukleierungsmittels im Polymer ist eine höhere Oberfläche zur Nukleierung der beta Modifikation gegeben, was schon bei geringeren

Konzentrationen zu einem deutlichen Anstieg im k-Wert führt. Dieser Effekt könnte zum Anderen noch dadurch verstärkt werden, dass die Proben in den Vorversuchen wesentlich dünner (1 mm) waren, als die zur mechanischen Charakterisierung (4 mm), was zu einer sehr viel schnelleren Abkühlung des Materials im Spritzguss-Prozess führt. Bei einer schnellen Abkühlung wird die Bildung der beta-Phase unterdrückt, so dass diese in den dünnen Proben weniger ausgeprägt ist als in den dickeren.[69]

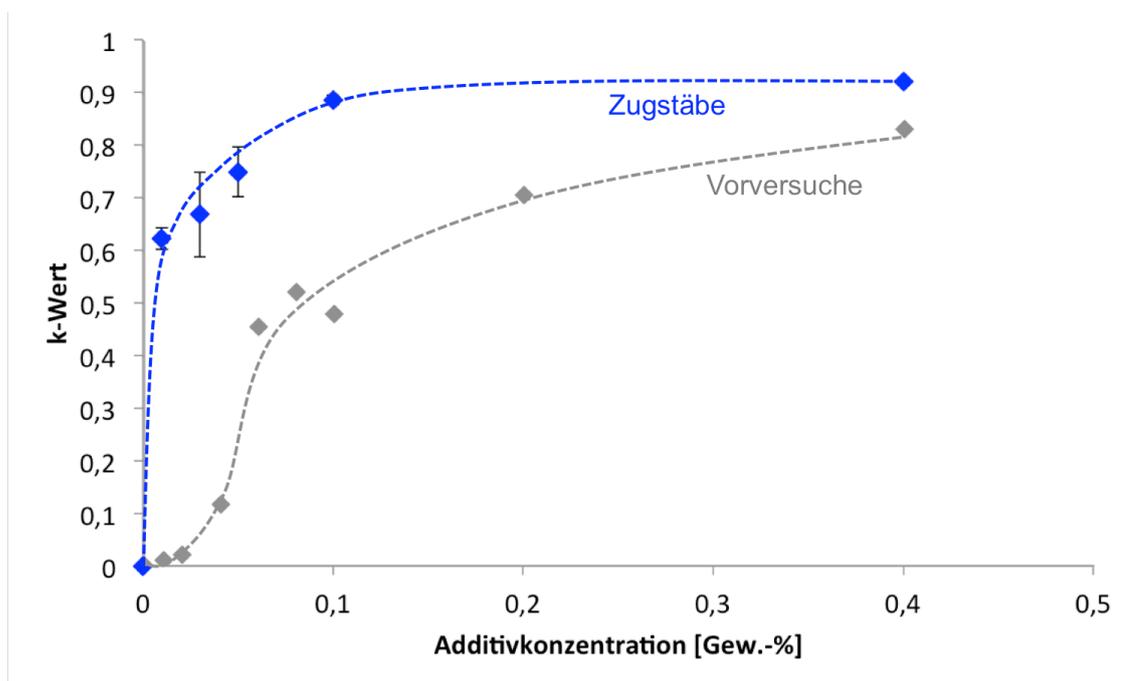


Abbildung 52: Anteil an beta Modifikation in den Zugstäben und Proben der Vorversuche in Abhängigkeit von der Konzentration von *beta Ref*

Um einen qualitativen Eindruck von der Morphologie der Proben zu bekommen, wurden Dünnschnitte quer zur Spritzgussrichtung angefertigt und diese unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet. In Abbildung 53 sind zunächst Querschnitte der Materialien mit 0 Gew.-% (reines *PP120*), 0,03 Gew.-% und 0,4 Gew.-% *beta Ref* über die gesamte Probenbreite dargestellt. Alle Proben weisen die für spritzgegossene Proben typische Morphologie mit einem schmalen Randbereich auf. Diese Randschicht ist auf die schnellere Abkühlung der Polymerschmelze an der Werkzeugwand zurückzuführen. Die Dicke dieser

Randschicht beträgt bei dem reinen *PP120* und *PP120 + 0,03 Gew.-% beta Ref* ca. 180 μm . Bei 0,4 Gew.-% *beta Ref* ist die Randschicht mit ca. 120 μm etwas dünner. Im Verhältnis zur Gesamtdicke der Proben (4 mm), sind die Unterschiede der Randschichten der Proben mit 4,5 % (180 μm) und 3,0 % (120 μm) vernachlässigbar. Bezüglich der Morphologie der Randschicht ist zu erkennen, dass trotz der schnellen Abkühlung an der kalten Werkzeugwand keine komplett amorphen, sondern kristalline Strukturen gebildet werden. Aufgrund der schnelleren Abkühlung im Vergleich zum Kern der Proben sind die kristallinen Strukturen jedoch deutlich feiner als weiter im Inneren der Proben. Die Feinheit dieser kristallinen Randstrukturen nimmt durch die Zugabe des Nukleierungsmittels zu, so dass die Ränder beinahe transparent erscheinen. Eine Aussage zu einer sphärolithischen oder nicht-sphärolithischen Struktur ist in dieser Vergrößerung nicht möglich.

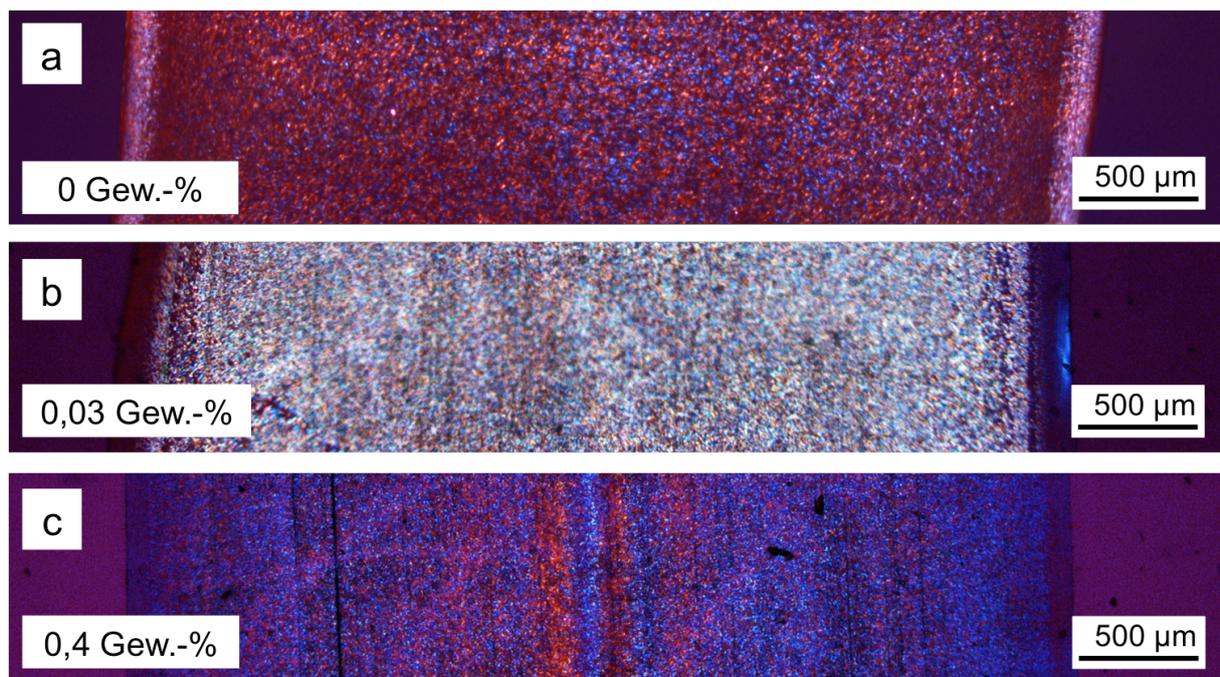


Abbildung 53: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Querschnitten der spritzgegossenen Zugstäbe aus a) reinem *PP120*, b) *PP120 + 0,03 Gew.-% beta Ref* und c) *PP120 + 0,4 Gew.-% beta Ref*.

In Abbildung 54 sind polarisationsmikroskopische Aufnahmen aus den mittleren Bereichen dieser Proben in höherer Vergrößerung gegenübergestellt.

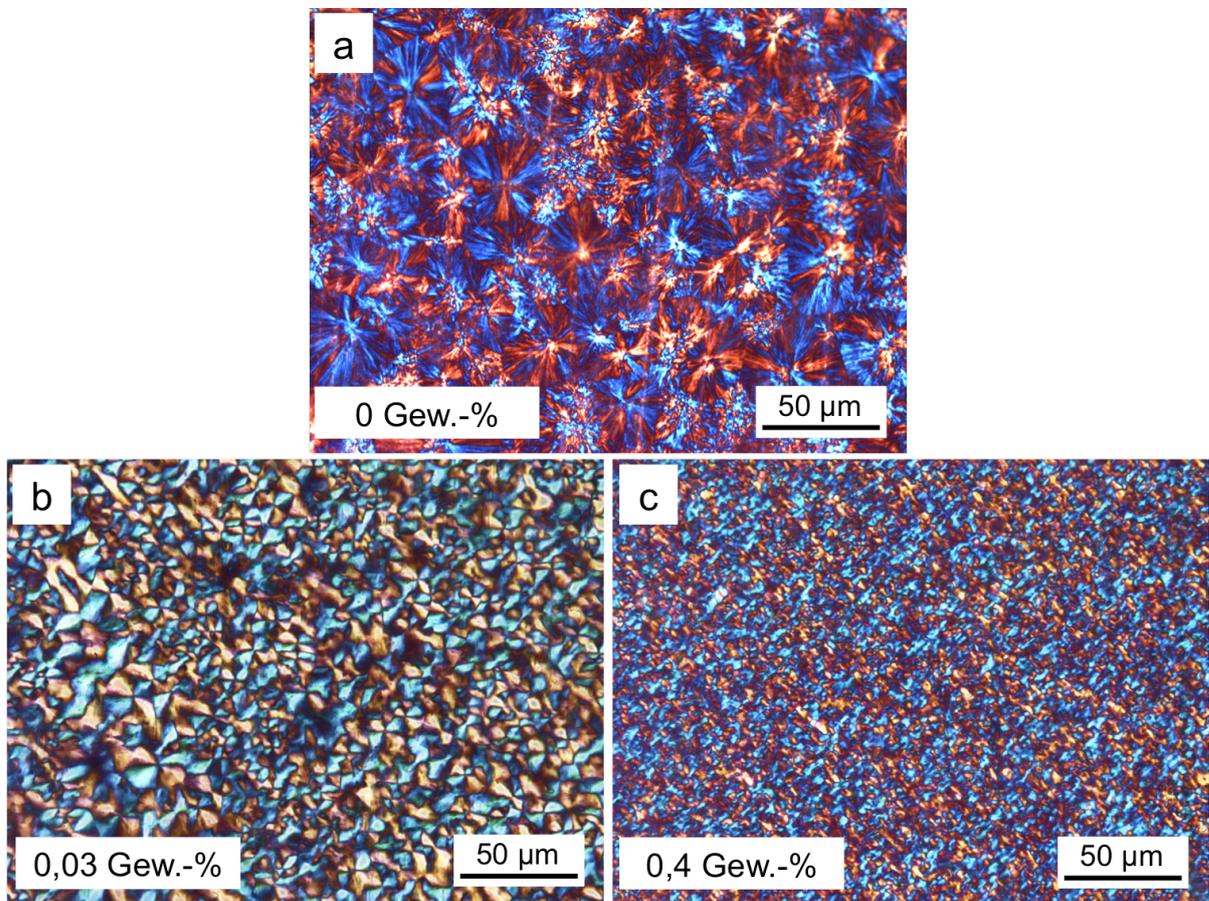


Abbildung 54: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten der Proben a) des reinen *PP120*, b) *PP120* + 0,03 Gew.-% *beta Ref* und c) *PP120* + 0,4 Gew.-% *beta Ref*.

Auf den Aufnahmen des reinen *PP120* können klar sphärolithische Strukturen erkannt werden. Die Morphologie des Materials ändert sich durch Zugabe von *beta Ref* deutlich. Die Strukturen werden durch Zugabe des Nukleierungsmittels deutlich feiner. Aufgrund der sehr feinen Struktur ist anhand dieser Aufnahmen keine Unterscheidung von alpha- und beta-Phase möglich. Um einen tieferen Einblick in die Morphologie der Proben zu bekommen, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von polierten und angeätzten Querschnitten der Proben angefertigt. Hierbei werden sowohl die amorphen Bereiche des Polymers weitgehend entfernt, als auch das Nukleierungsmittel aus der Probe gelöst (Abbildung 55).

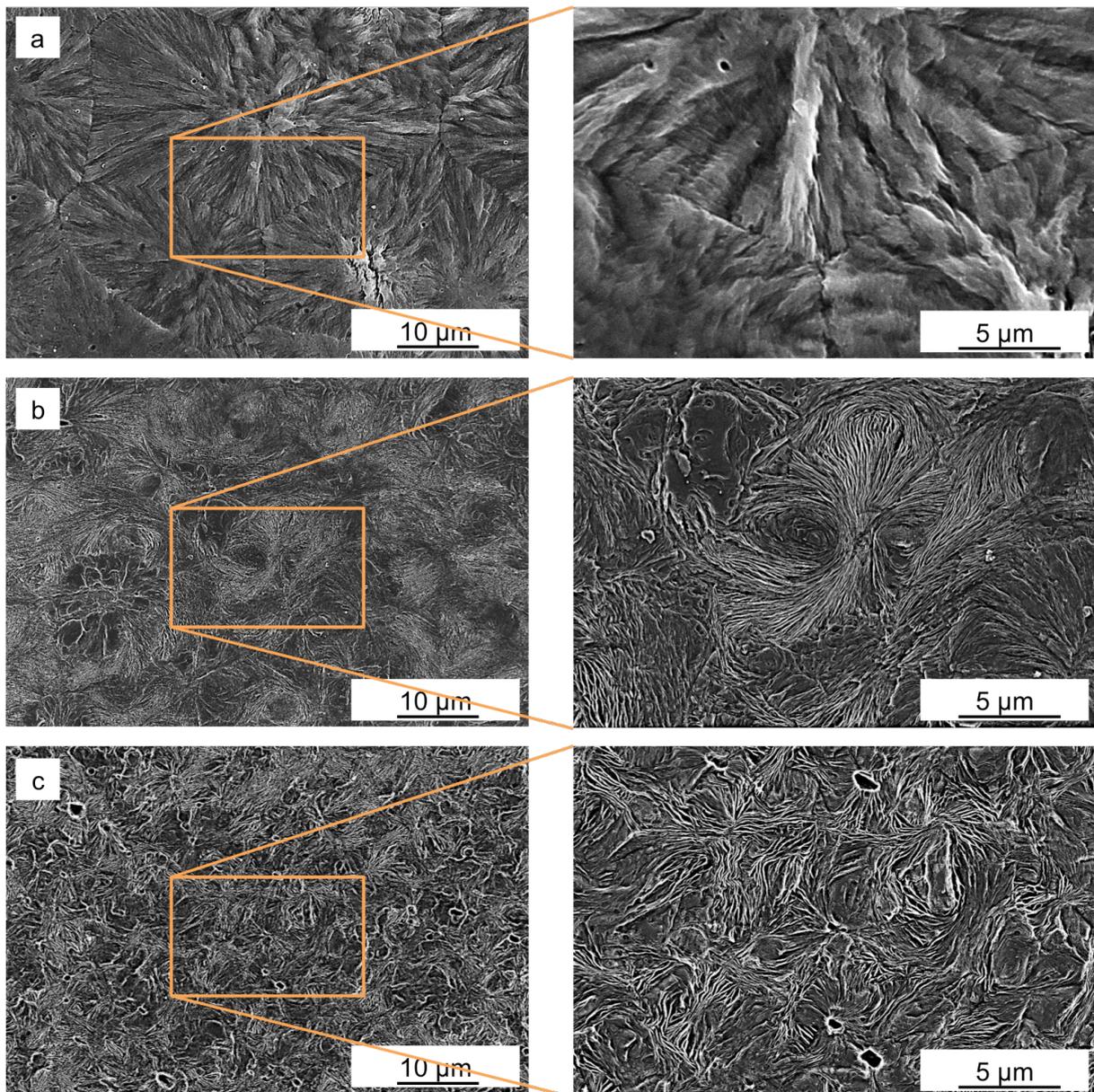


Abbildung 55: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen aus den mittleren Bereichen der angeätzten Querschnitte der Proben des a) reinen *PP120*, b) *PP120* + 0,03 Gew.-% *beta Ref* und c) *PP120* + 0,4 Gew.-% *beta Ref*.

Im reinen *PP120* sind deutlich Sphärolithe mit Durchmessern von ca. 20 – 40 µm mit scharfen Grenzen zu erkennen, die auch auf den polarisationsmikroskopischen Aufnahmen zu sehen sind (Abbildung 54). Die scharfen Grenzen zwischen den Sphärolithen und die Kompaktheit der Kristalllamellen weisen hierbei auf eine klare alpha Modifikation hin.[47]

Die nukleierten Proben hingegen zeigen, wie bereits nach den lichtmikroskopischen Bildern vermutet, deutlich andere Strukturen. Die Überstrukturen sind zum Einen aufgrund des Nukleierungseffektes von *beta Ref* deutlich kleiner, zum Anderen sind neben sphärolithischen Strukturen, die sich durch die deutlich weniger kompakt erscheinenden Kristalllamellen aufgrund der fehlenden Verzweigung im Vergleich zur alpha Kristalllamellen und die unklare Abgrenzung zu den benachbarten Strukturen auszeichnen, auch Strukturen aus mehr oder weniger stark gebündelten Kristalllamellen ohne erkennbare Grenzen erkennbar. Die kristallinen Überstrukturen werden mit steigendem Additivgehalt kleiner. Aufnahmen der nukleierten Proben mit höherer Vergrößerung (Abbildung 56) lassen deutlich die Kristalllamellen des Polymers erkennen, die in sphärolithischen (a) bzw. bündelartigen (b) Strukturen angeordnet sind.

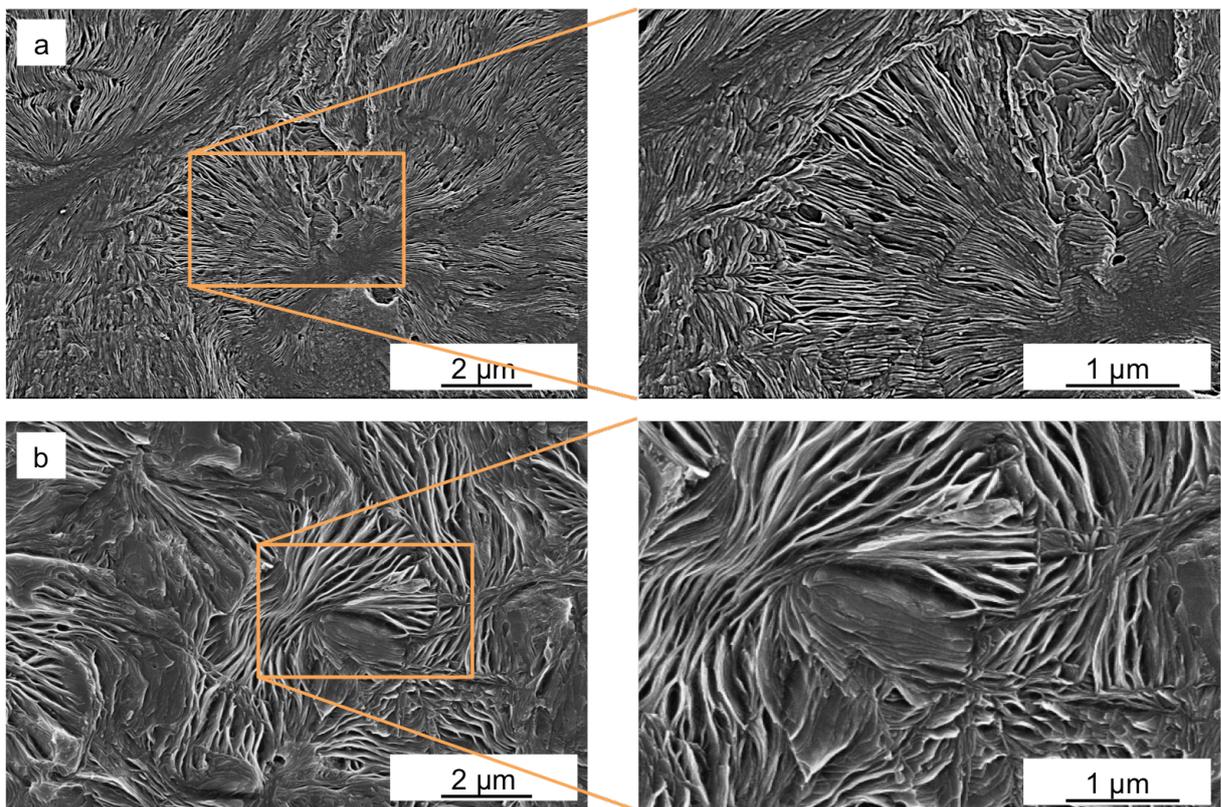


Abbildung 56: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der angeätzten Querschnitte der nukleierten Proben mit höherer Vergrößerung: a) *PP120* + 0,03 Gew.-% *beta Ref* und b) *PP120* + 0,4 Gew.-% *beta Ref* bei gleichem Kristallinitätsgrad.

Besonders in der Probe mit 0,4 Gew.-% *beta Ref* (Abbildung 55 c) sind relativ große Löcher erkennbar, aus denen Agglomerate des Nukleierungsmittels herausgelöst wurden, die aufgrund der schlechten Löslichkeit des Additivs vorhanden waren. Diese Agglomerate werden auch im Polarisationsmikroskop sichtbar, wenn man die Probe soweit erhitzt, dass das Polymer gerade geschmolzen ist (170 °C). Dies ist in Abbildung 57 dargestellt. Deutlich sind hier die rundlichen Agglomerate des Additivs zu erkennen, deren Anzahl bei höherer Konzentration zunimmt.

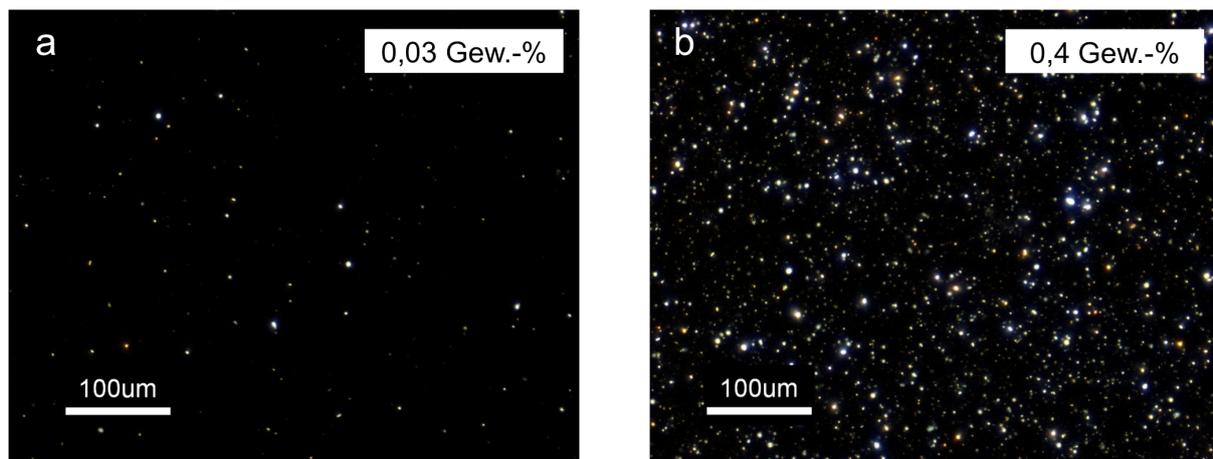


Abbildung 57: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der spritzgegossenen Proben bei 170 °C: a) *PP120* + 0,03 Gew.-% *beta Ref* und b) *PP120* + 0,4 Gew.-% *beta Ref*.

6.2.2 Einfluss von *beta Ref* auf das mechanische Verhalten unter quasistatischer Belastung

Um den Einfluss von *beta Ref* auf das mechanische Verhalten des hochfließfähigen Polypropylens unter quasistatischer Belastung zu untersuchen, wurden Zugversuche durchgeführt. In Abbildung 58 sind Zugfestigkeit, E-Modul und Bruchdehnung der Materialien in Abhängigkeit von der Additivkonzentration normiert auf den Wert des reinen *PP120* aufgetragen. Die Absolutwerte sind in Tabelle 10 zu finden.

Zugfestigkeit und E-Modul der Materialien zeigen vergleichsweise nur geringe Änderungen mit der Additivkonzentration. Die Zugfestigkeit zeigt eine leichte Abnahme im Vergleich zum Reinmaterial um maximal 9,5 %. Im E-Modul ist mit steigender Additivkonzentration bis 0,1 Gew.-% *beta Ref* ein Anstieg von maximal 16 % zu verzeichnen. Der größte Effekt

kann insbesondere bei geringen Konzentrationen in der Bruchdehnung beobachtet werden. Hier kann bis zu einer Konzentration von 0,03 Gew.-% zunächst ein starker Anstieg um fast 170 % und anschließend wieder ein Abfall auf den Wert des reinen *PP120* festgestellt werden.

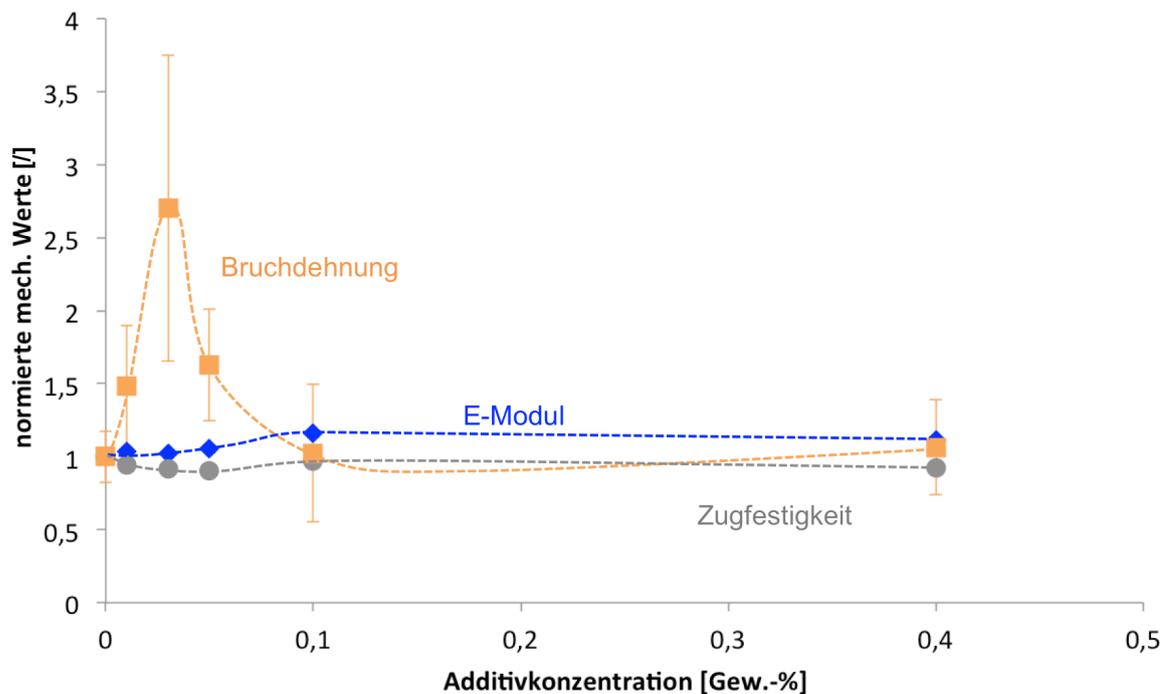


Abbildung 58: normierte Darstellung der Ergebnisse der Zugversuche in Abhängigkeit von der Konzentration an *beta Ref*

Tabelle 10: Mechanische Kennwerte des reinen und mit *beta Ref* nukleierten *PP120*

Konzentration	E-Modul	Zugfestigkeit	Bruchdehnung
0 Gew.-%	1320 ± 36 MPa	31,5 ± 0,3 MPa	17 ± 3 %
0,01 Gew.-%	1370 ± 20 MPa	29,8 ± 0,3 MPa	25 ± 7 %
0,03 Gew.-%	1350 ± 17 MPa	28,8 ± 0,2 MPa	46 ± 18 %
0,05 Gew.-%	1390 ± 29 MPa	28,5 ± 0,2 MPa	28 ± 7 %
0,10 Gew.-%	1530 ± 31 MPa	30,5 ± 0,2 MPa	17 ± 8 %
0,40 Gew.-%	1470 ± 26 MPa	29,1 ± 0,4 MPa	18 ± 6 %

Diese Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit den Ergebnissen aus der Literatur für Polypropylen mit einem geringeren MFR überein. Hier wurde ebenfalls eine maximale Erhöhung der Bruchdehnung bei einer Konzentration von 0,03 Gew.-% NU-100 (entspricht *beta Ref*) festgestellt.[70],[72],[76] Kotek *et al.* zeigten anhand einer Konzentrationsreihe von 0 bis 0,13 Gew.-% NU-100, dass die Bruchdehnung bei 0,03 Gew.-% ein deutliches Maximum aufweist, obwohl der Anteil an *beta* Modifikation im Material bei höheren Konzentrationen weiter leicht ansteigt. Mit Hilfe von SAXS Messungen wurde die Langperiode der Kristallstruktur der Proben ermittelt. Diese wies einen ähnlichen Kurvenverlauf wie die Bruchdehnung mit einem ausgeprägten Maximum bei 0,03 Gew.-% auf. Die erhöhte Bruchdehnung wurde deshalb auf ein Maximum in der Langperiode der Polymerkristallstruktur und damit bei gleichem Kristallinitätsgrad auch eine dickere amorphe Schicht zwischen den Kristalllamellen zurückgeführt, ohne jedoch näher auf den Versagensmechanismus einzugehen.[70] Um diese Theorie zu überprüfen, wurden SAXS-Messungen an den Proben mit 0,03 und 0,4 Gew.-% *beta Ref* durchgeführt. Für beide Materialien ergab sich hierbei eine identische Langperiode von 19 nm (Tabelle 11). Das Maximum der Bruchdehnung kann somit nicht auf ein Maximum der Langperiode zurückzuführen sein. Vielmehr ist anzunehmen, dass der steigende Anteil der *beta* Modifikation im Material mit steigender Additivkonzentration zunächst wie zu erwarten zu einer Erhöhung der Duktilität führt, während bei Konzentrationen von mehr als 0,03 Gew.-% Additiv-Agglomerate vermehrt zu Fehlstellen im Material und somit zu einer Verringerung der Bruchdehnung führen (s. auch Abbildung 57).

Tabelle 11: Mittels SAXS-Messungen ermittelte Werte für die Langperiode der mit *beta Ref* nukleierten Materialien

Material	Langperiode [nm]
PP120 + 0,03 Gew.-% <i>beta Ref</i>	19
PP120 + 0,4 Gew.-% <i>beta Ref</i>	19

Die erhöhte Duktilität der *beta* Modifikation unter Zugbelastung wird in der Literatur mit einer Phasenumwandlung zur stabileren *alpha* Modifikation und einer leichteren Orientierung

der beta Kristalllamellen in Belastungsrichtung im Vergleich zu den alpha-Kristallen erklärt, die durch tangentielle Lamellen in ihrer Beweglichkeit deutlich stärker eingeschränkt sind (s. Abbildung 17 und Abbildung 19).[22],[28]

Um zu überprüfen, ob während der Zugbelastung ein Phasenübergang von beta zu alpha Modifikation stattgefunden hat, wurden DSC-Messungen an den Zugstäben vor der Zugprüfung und an Material von den Bruchflächen nach der Zugprüfung durchgeführt. Diese Messungen sind am Beispiel des Materials mit 0,03 Gew.-% Additiv in Abbildung 59 dargestellt.

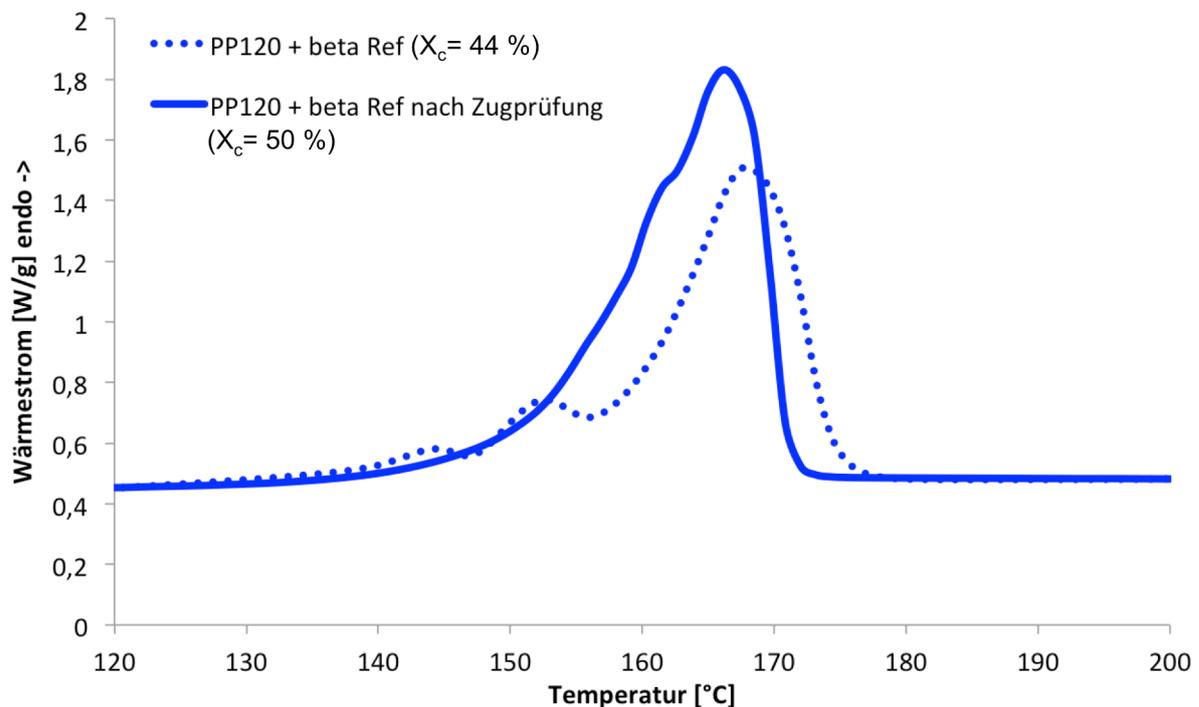


Abbildung 59: Wärmestromkurven aus dem ersten Heizzyklus der DSC-Messungen von *PP120* + 0,03 Gew.-% *beta Ref* vor dem Zugversuch (gestrichelte Linie) und von der Bruchfläche der geprüften Probe (durchgezogene Linie).

Vor der Zugprüfung weist das Material einen deutlichen Peak in der Wärmestromkurve bei ca. 150 °C auf, der der beta Modifikation zugeordnet werden kann. Nach der Zugprüfung ist dieser Peak nicht mehr zu beobachten. Des Weiteren kann festgestellt werden, dass die Fläche unter der Kurve und damit der Kristallinitätsgrad der Probe nach dem Zugversuch größer ist,

als die des unbelasteten Materials. Vor dem Zugversuch weist die Probe eine Kristallinität von 44 % auf. Nach dem Zugversuch ist diese auf 50 % gestiegen. Dies weist auf eine Nachkristallisation durch erhöhte Kettenorientierung während des Zugversuchs hin.

6.2.3 Einfluss von *beta Ref* auf das bruchmechanische Verhalten unter kurzzeitdynamischer Belastung

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Steigerung der Kerbschlagzähigkeit durch die Zugabe von *beta Ref* stark vom MFR des Polymers abhängt.[3] Für geringe MFR-Werte (ca. 1 g/10 min) konnte mit Konzentrationen unter 0,1 Gew.-% eine deutliche Erhöhung in der Kerbschlagzähigkeit erreicht werden, während die Zähigkeit von Polypropylen-Typen mit MFR-Werten von 10 g/10 min oder größer nicht beeinflusst werden konnte.[3] Da das in dieser Arbeit verwendete Polypropylen mit einem MFR von 120 g/10 min deutlich über dieser Grenze liegt, ist keine Steigerung in der Kerbschlagzähigkeit zu erwarten. Dies wurde in den Messungen (Abbildung 60) bestätigt. Über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich ist keine Änderung der Messwerte zu beobachten.

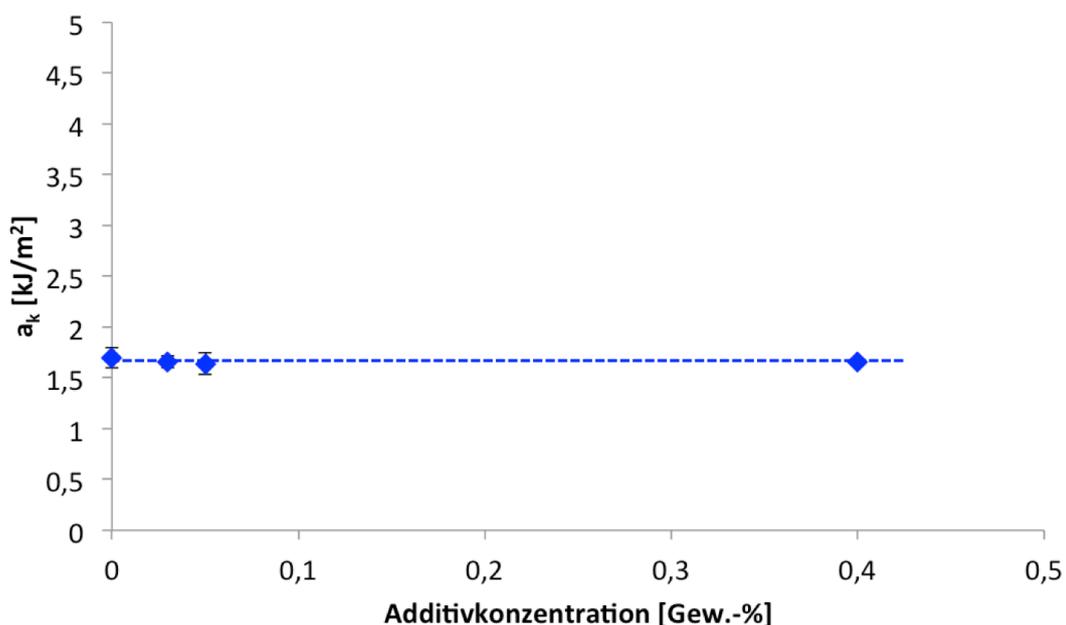


Abbildung 60: Charpy-Kerbschlagzähigkeit a_k in Abhängigkeit von der Konzentration an *beta Ref*

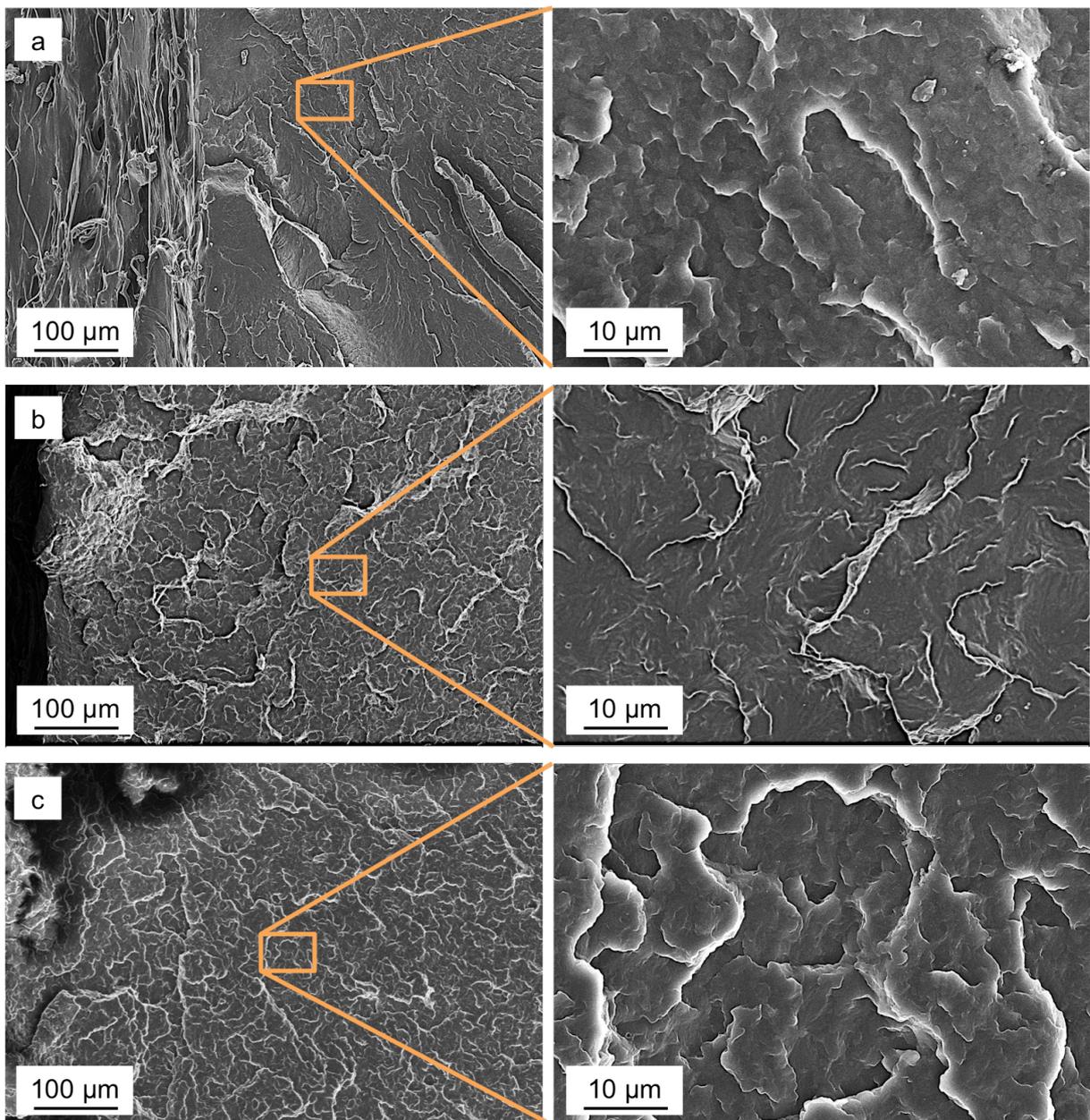


Abbildung 61: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen der Proben nach dem Kerbschlagbiegeversuch: a) reines *PP120*, b) *PP120* + 0,03 Gew.-% *beta Ref* und c) *PP120* + 0,4 Gew.-% *beta Ref*. Das Risswachstum erfolgte von links nach rechts.

Betrachtet man die Bruchflächen der Proben nach der Prüfung (Abbildung 61), so zeigt sich bei geringen Vergrößerungen zwar scheinbar eine Erhöhung der Rauigkeit der Bruchfläche durch die Zugabe des Additivs, bei höheren Vergrößerungen zeigen sich jedoch kaum Unterschiede im Bruchbild zwischen dem reinen *PP120* und den nukleierten Materialien, was

die identischen Kerbschlagzähigkeiten bestätigt. Durch die schnelle Belastung der Proben bei der Kerbschlagbiegeprüfung ist keine Umwandlung von beta zu alpha Modifikation möglich. Dies bestätigen DSC-Messungen von Material der Bruchflächen nach der Prüfung im Vergleich zu ungeprüftem Material der Probekörper (Abbildung 62).

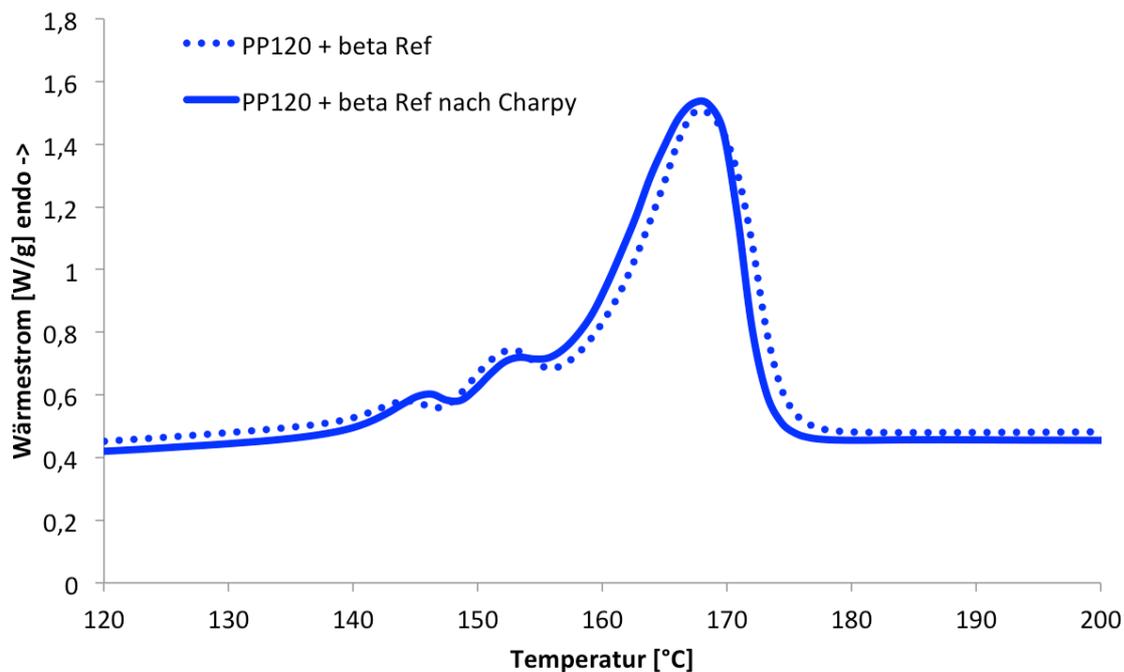


Abbildung 62: Wärmestromkurven aus dem ersten Heizzyklus der DSC-Messungen von *PP120* + 0,03 Gew.-% *beta Ref* vor dem Kerbschlagbiegeversuch (gestrichelte Linie) und von der Bruchfläche der geprüften Probe (durchgezogene Linie).

6.2.4 Einfluss von *beta Ref* auf das Ermüdungsrisssausbreitungsverhalten

Der Einfluss von *beta Ref* auf das Ermüdungsrisssausbreitungsverhalten von Polypropylen ist in der Literatur bisher nicht behandelt. Die eigenen Messungen der Ermüdungsrisssausbreitung in *PP120* mit *beta Ref* zeigen eine deutliche Verschiebung der Messwerte zu höheren Spannungsintensitäten im Vergleich zum Reinmaterial (Abbildung 63). Es findet somit eine Erhöhung der Zähigkeit durch die Zugabe des Additivs statt. Es ist jedoch bei allen Konzentrationen eine extrem starke Streuung der Messwerte zu beobachten, so dass kein klarer Kurvenverlauf erkennbar ist und auch eine Beurteilung des Einflusses unterschiedlicher Konzentrationen nicht möglich ist. Dies ist üblicherweise ein Hinweis auf große Inhomogenitäten

im Material, die in diesem Fall vermutlich durch eine schlechte Dispergierung des Nukleierungsmittels hervorgerufen werden, wie schon aus den rasterelektronen- und polarisationsmikroskopischen Aufnahmen der Proben zu vermuten ist (s. Abbildung 55, Abbildung 57).

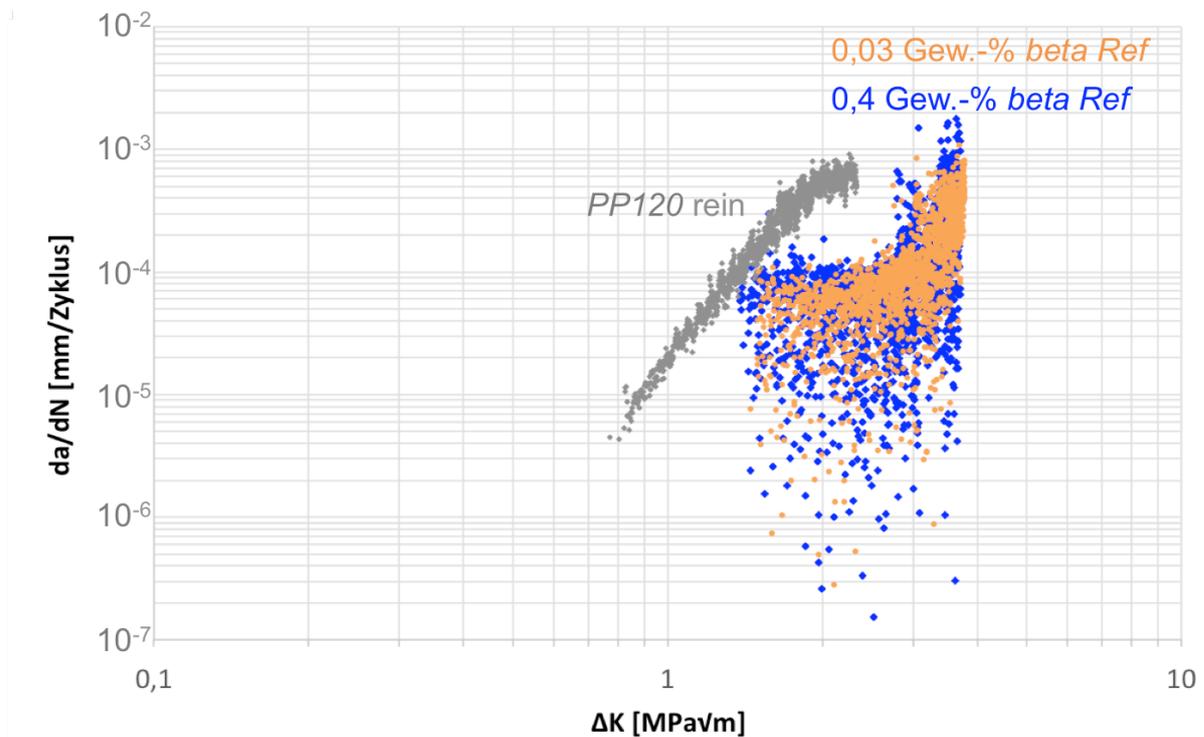


Abbildung 63: Ermüdungsrissausbreitung im reinen *PP120* und in den Materialien mit 0,03 und 0,4 Gew.-% *beta Ref*.

Um dies noch näher zu überprüfen, wurden, am Beispiel der Proben mit 0,03 Gew.-% *beta Ref*, mehrere DSC-Messungen an Bulkmaterial aus den Proben durchgeführt. Dabei wurden sowohl verschiedene Proben als auch verschiedene Stellen an einem Probekörper untersucht. Hierbei wurden Kristallisationstemperaturen des Polymers zwischen 122 °C und 127 °C gemessen, was einer Erhöhung im Vergleich zur Kristallisationstemperatur des Reinmaterials zwischen 5 °C und 10 °C entspricht. Dies bestätigt die Vermutung, dass das Nukleierungsmittel aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht homogen im Polymer verteilt ist. Dies führt zum Einen zu Additivagglomeraten, zum Anderen aber auch zu Inhomogenitäten in der Polymermatrix selbst. Dies ist auch in den Bruchflächen der geprüften Proben zu erkennen (Abbildung 64).

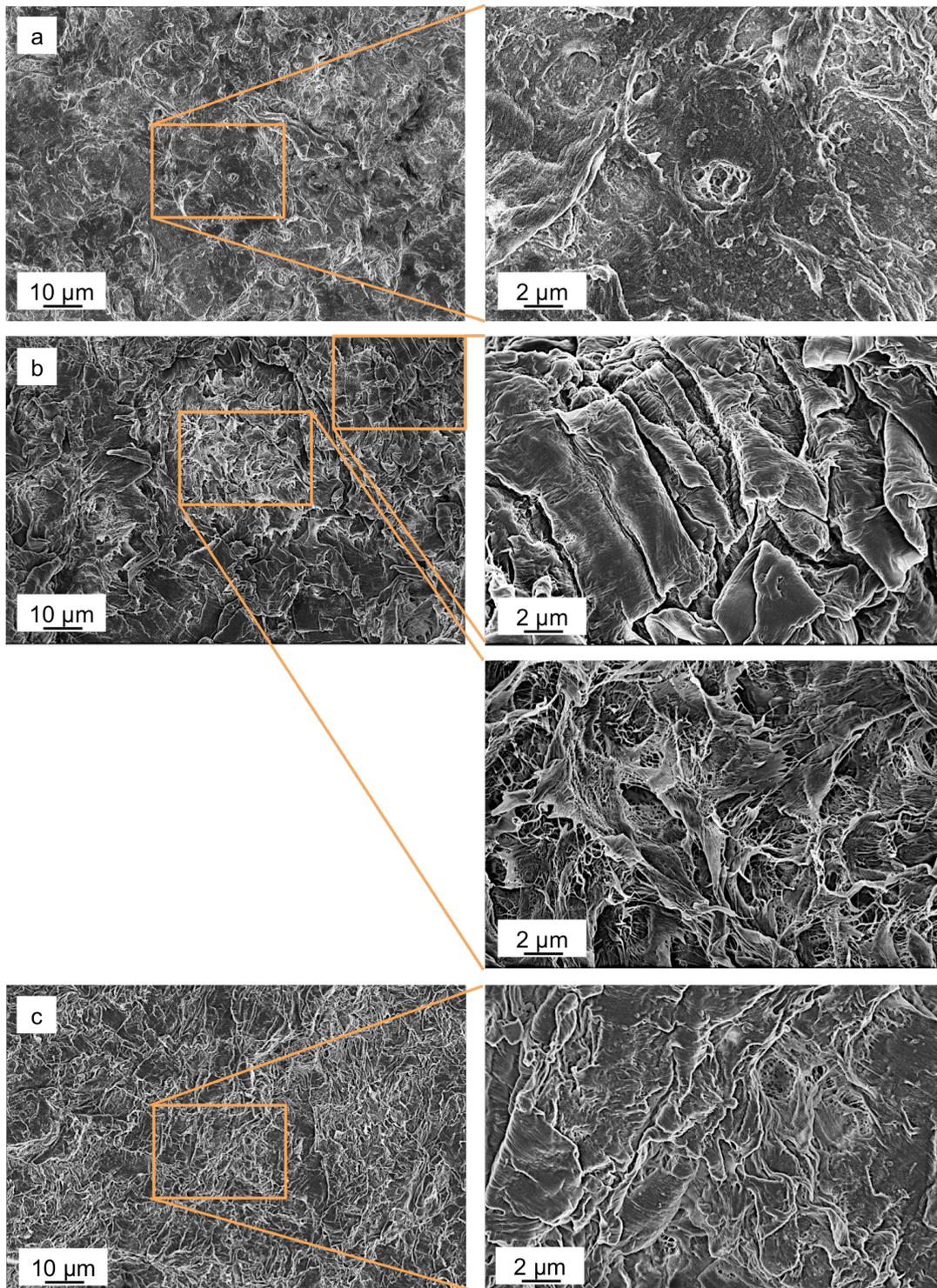


Abbildung 64: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen nach der Messung der Ermüdungsrissausbreitung: a) reines *PP120*, b) *PP120* + 0,03 Gew.-% *beta Ref* und c) *PP120* + 0,4 Gew.-% *beta Ref*. Die Rissausbreitung erfolgte von links nach rechts.

Alle drei Materialien zeigen zum Einen starke plastische Verformungen mit Zipfelbildung, die durch Scherfließen der amorphen Bereiche entstehen und zum Anderen dünne fibrillenartige Strukturen, die durch Verstrecken der Kristalllamellen entstehen. Beides ist jedoch in den Proben mit *beta Ref* noch deutlicher ausgeprägt als im reinen *PP120*. Wie besonders gut in Abbildung 64 b zu erkennen, weisen die nukleierten Proben lokale Bereiche auf, in denen Scherfließen überwiegt und Bereiche, in denen hauptsächlich Fibrillierung zu erkennen ist. Diese Bereiche sind für die nukleierten Materialien deutlich größer, als die Größe der kristallinen Überstrukturen (Spärolithe bzw. Bündelartige Strukturen) der Materialien (vgl. Abbildung 55). Auch dies spricht für Inhomogenitäten in den Materialien.

6.2.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss des kommerziellen Nukleierungsmittels *beta Ref* auf die Morphologie und das mechanische Verhalten eines hochfließfähigen Polypropylens gezeigt. Die *beta* Modifikation kann erfolgreich im Polymer nukleiert werden. Die morphologischen Überstrukturen ändern sich hierbei von klar abgegrenzten *alpha* Spärolithen im Reinmaterial zu teilweise eher bündelartigen Strukturen in *beta* Modifikation in den nukleierten Proben. Die Größe dieser Überstrukturen ist im Vergleich zum Reinmaterial aufgrund des Nukleierungseffektes des Additivs außerdem deutlich kleiner. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Nukleierungsmittels, die dazu führt, dass maximal 0,02 Gew.-% bei einer Verarbeitungstemperatur von 240 °C im Polymer gelöst werden können (s. auch Kapitel 6.1.1) sind jedoch bei höheren Konzentrationen Additivagglomerate in den Proben zu finden.

Unter quasistatischer Zugbelastung konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse aus der Literatur für Polypropylen-Typen mit einem geringeren MFR auf das hier verwendete Polymer übertragen werden können und eine maximale Bruchdehnung bei einer Konzentration von 0,03 Gew.% *beta Ref* erreicht werden kann. Ebenfalls konnte bestätigt werden, dass *beta Ref* nicht in der Lage ist, die Kerbschlagzähigkeit eines Polypropylens mit hohem MFR zu erhöhen. Zum ersten Mal wurden Messungen zum Ermüdungsrisss-ausbreitungsverhalten von Polypropylen mit *beta Ref* durchgeführt. Hier konnte gezeigt werden, dass die Zähigkeit des Materials zwar gesteigert werden kann, aufgrund der schlechten Löslichkeit des Additivs jedoch starke Inhomogenitäten im Material vorliegen.

6.3 Einfluss von BTAs auf das Verhalten eines hochfließfähigen Polypropylens

In diesem Kapitel soll der Einfluss der 1,3,5-Benzoltriamid-basierten Nukleierungsmittel auf das Verhalten eines hochfließfähigen Polypropylens dargestellt werden. Hierbei werden sowohl die Morphologie als auch die mechanischen Eigenschaften der spritzgegossenen Proben analog zur Vorgehensweise für *beta Ref* im vorhergehenden Kapitel charakterisiert. Die gewählten Konzentrationen der Additive beruhen hierbei auf den in Kapitel 6.1 vorgestellten Kriterien und sind für die verschiedenen BTAs wie folgt:

Tabelle 12: Auswahl der optimalen Konzentrationen der Additive basierend auf den Löslichkeiten und erforderlichen Konzentrationen zum Erreichen des maximalen Anteils an beta Modifikation

Additiv	Konzentration
<i>alpha NM</i>	0,02 Gew.-%
<i>beta NM1</i>	0,10 Gew.-%
<i>beta NM2</i>	0,30 Gew.-%
<i>beta NM3</i>	0,04 Gew.-%

6.3.1 Einfluss von BTAs auf die Morphologie

In Abbildung 65 ist der Kristallinitätsgrad der spritzgegossenen Proben dargestellt. Die Materialentnahme erfolgte hierbei aus dem mittleren Bereich der Proben. Dieser wird durch die Zugabe der Nukleierungsmittel nicht beeinflusst und stellt somit keine Einflussgröße auf die mechanischen Eigenschaften dar.

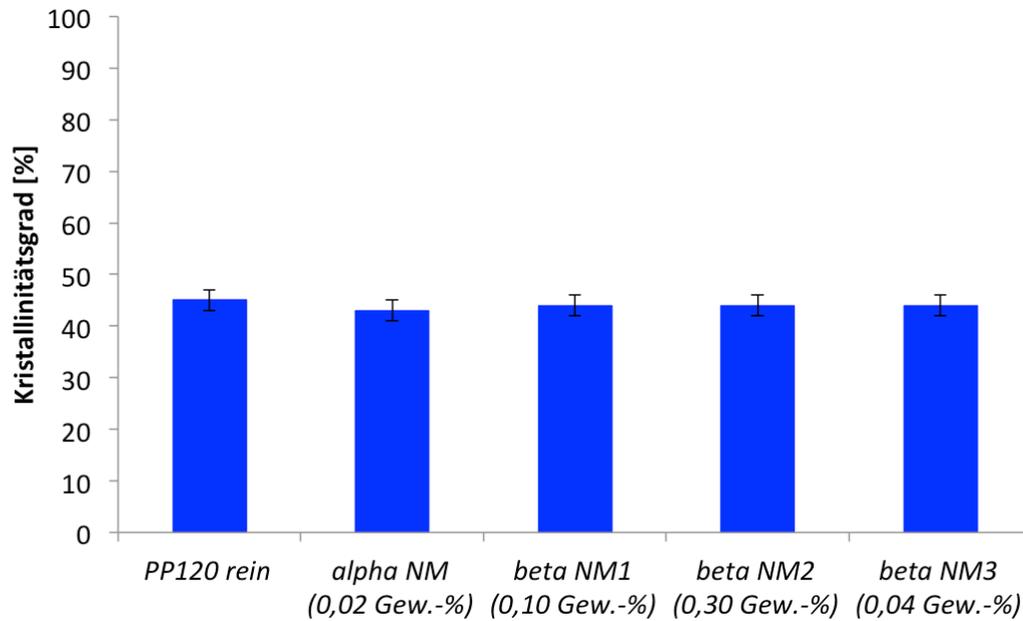


Abbildung 65: Kristallinitätsgrad des reinen *PP120* und der Proben mit BTA-basierten Nukleierungsmitteln

Die jeweiligen Anteile an beta Modifikation im Polymer wurden mit WAXS-Messungen an den spritzgegossenen Proben ermittelt und sind in Abbildung 66 aufgetragen. Wie erwartet, ist in den Proben des reinen *PP120* und den Proben mit *alpha NM* keine beta Modifikation nachzuweisen. Bei den Proben mit *beta NM1* und *beta NM2* wurde je ein k-Wert von 0,63 bestimmt. Die Zugabe von *beta NM3* resultiert in einem k-Wert von 0,76. Vergleicht man diese Messwerte mit den Ergebnissen aus den Vorversuchen zur Bestimmung der optimalen Additivkonzentrationen, so sind teilweise Abweichungen zu verzeichnen. Während die Werte von *alpha NM* und *beta NM3* sehr gut mit den Werten der Konzentrationsreihen übereinstimmen, liegt der Wert von *beta NM1* deutlich und der von *beta NM2* leicht über den Werten der Vorversuche (vgl. Kapitel 6.1.2). Wie bereits unter 6.2.1 beschrieben, ist dies auf die höhere Scherwirkung im Doppelschneckenextruder und eine größere Probendicke und damit unterschiedliche Abkühlraten zurückzuführen.

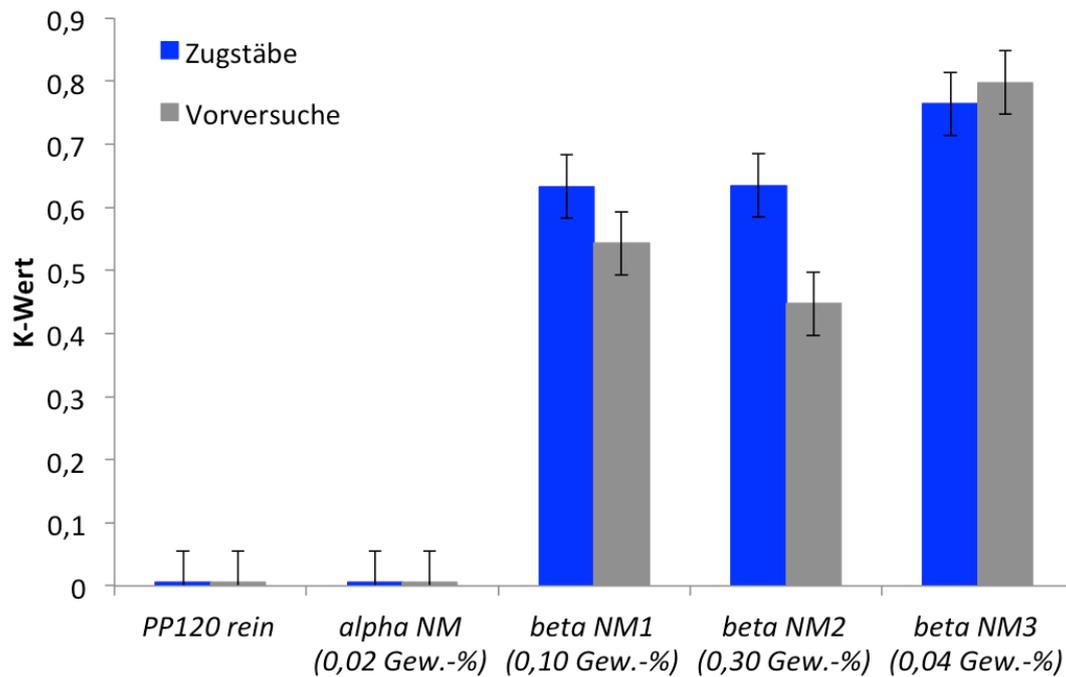


Abbildung 66: Anteil an beta Modifikation in den Proben in Abhängigkeit vom zugesetzten Nukleierungsmittel für die spritzgegossenen Zugstäbe (blau) und die Proben der Vorversuche (grau).

In Abbildung 67 sind Querschnitte der spritzgegossenen Zugstäbe aus reinem *PP120*, *PP120* + 0,02 Gew.-% *alpha NM*, *PP120* + 0,1 Gew.-% *beta NM1*, *PP120* + 0,3 Gew.-% *beta NM2* und *PP120* + 0,04 Gew.-% *beta NM3* über die gesamte Probenbreite dargestellt. Alle Proben weisen die für spritzgegossene Proben typische Morphologie mit einem schmalen Randbereich aufgrund schnellerer Abkühlung der Polymerschmelze an der Werkzeugwand auf. Wie auch bereits bei der Zugabe von *beta Ref* gezeigt werden konnte (vgl. Kapitel 6.2.1), sind keine signifikanten Unterschiede in der Dicke der Randschicht zu erkennen.

In Abbildung 68 sind höhere Vergrößerungen aus den mittleren Bereichen der Dünnschnitte des reinen *PP120* und der nukleierten Proben dargestellt. Der Nukleierungseffekt aller Additive kann deutlich in der wesentlich feineren Struktur der Proben im Vergleich zum Reinmaterial erkannt werden. Das Material mit *alpha NM* zeigt hierbei die feinste und homogenste Struktur. Keine der nukleierten Proben zeigt bei dieser Vergrößerung eine erkennbar sphärolithische Struktur.

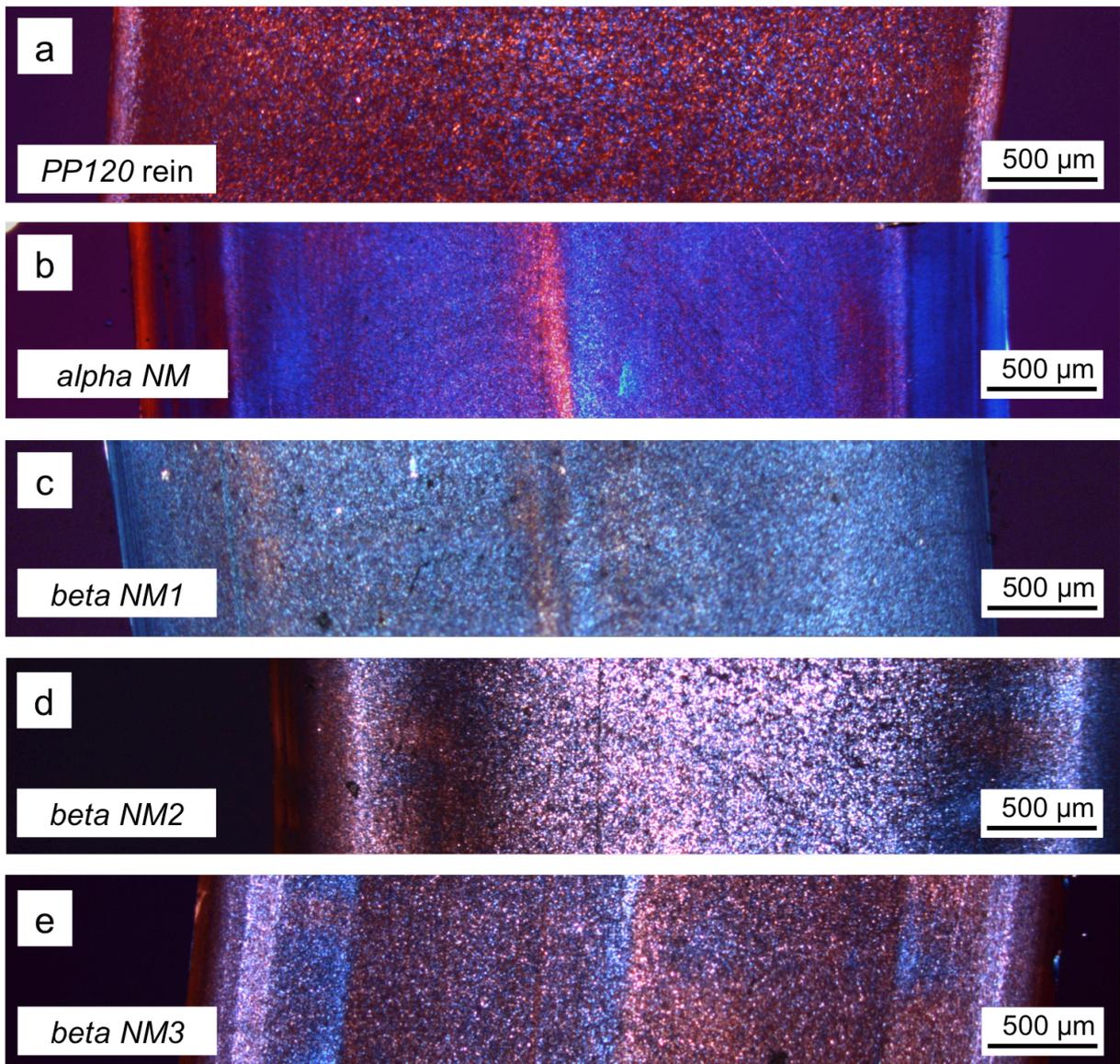


Abbildung 67: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Querschnitten der spritzgegossenen Zugstäbe aus a) reinem PP120, b) PP120 + 0,02 Gew.-% alpha NM, c) PP120 + 0,1 Gew.-% beta NM1, d) PP120 + 0,3 Gew.-% beta NM2 und e) PP120 + 0,04 Gew.-% beta NM3.

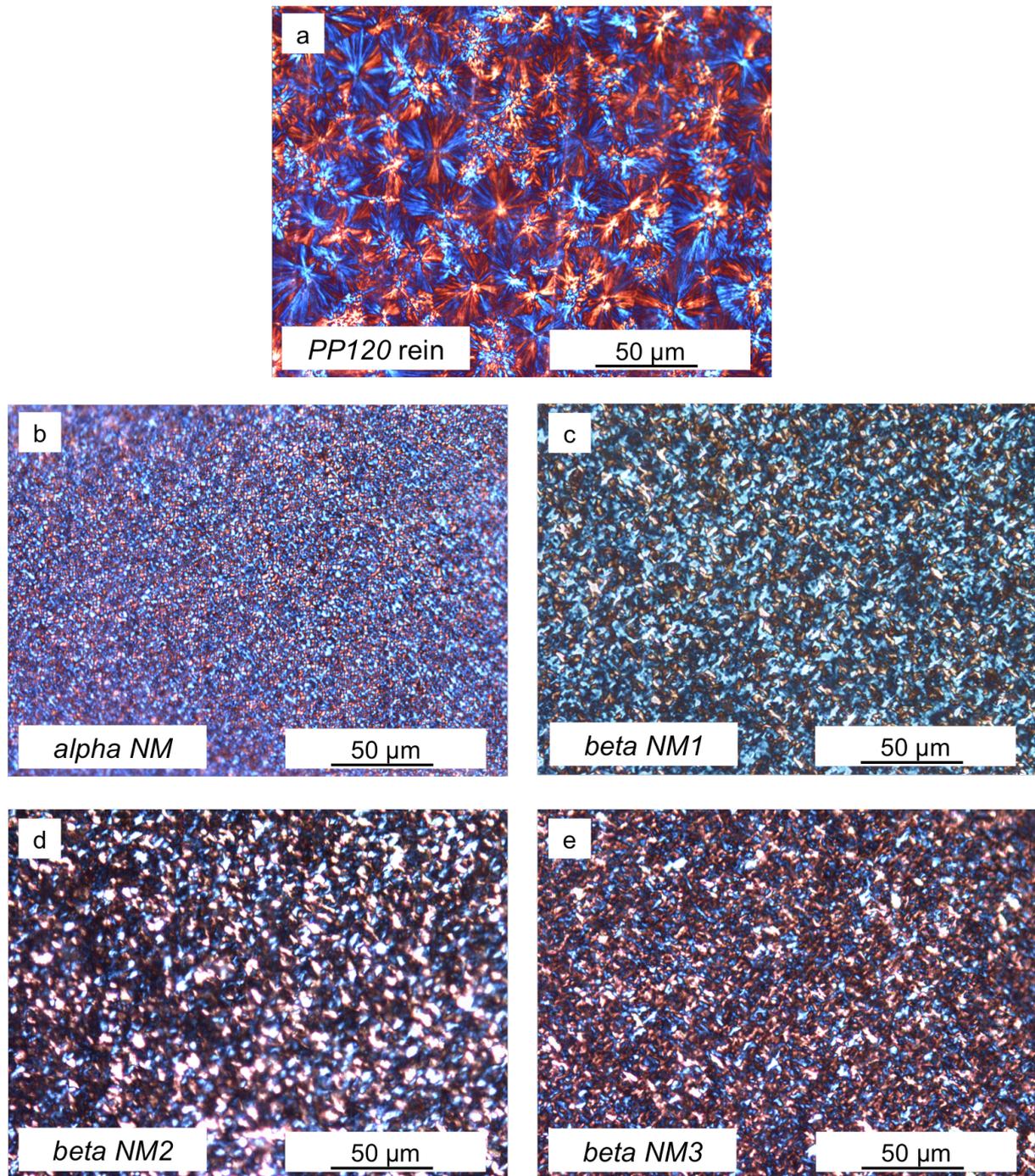


Abbildung 68: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten der Proben des a) reinen *PP120*, b) *PP120* + 0,02 Gew.-% *alpha NM*, c) *PP120* + 0,1 Gew.-% *beta NM1*, d) *PP120* + 0,3 Gew.-% *beta NM2* und e) *PP120* + 0,04 Gew.-% *beta NM3*.

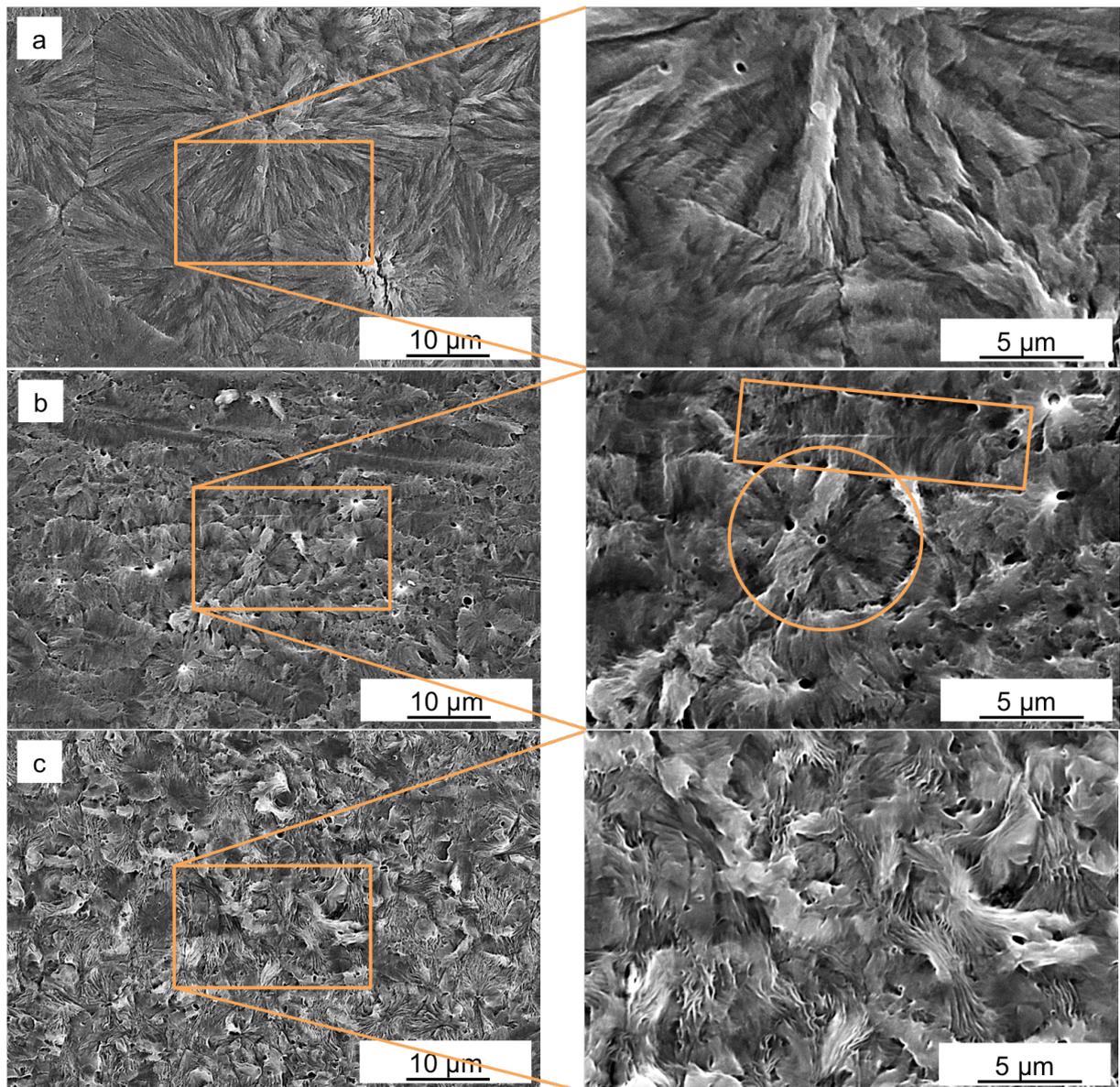


Abbildung 69a: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der angeätzten Querschnitte der Proben des a) reinen *PP120*, b) *PP120* + 0,02 Gew.-% *alpha NM* und c) *PP120* + 0,1 Gew.-% *beta NM1*.

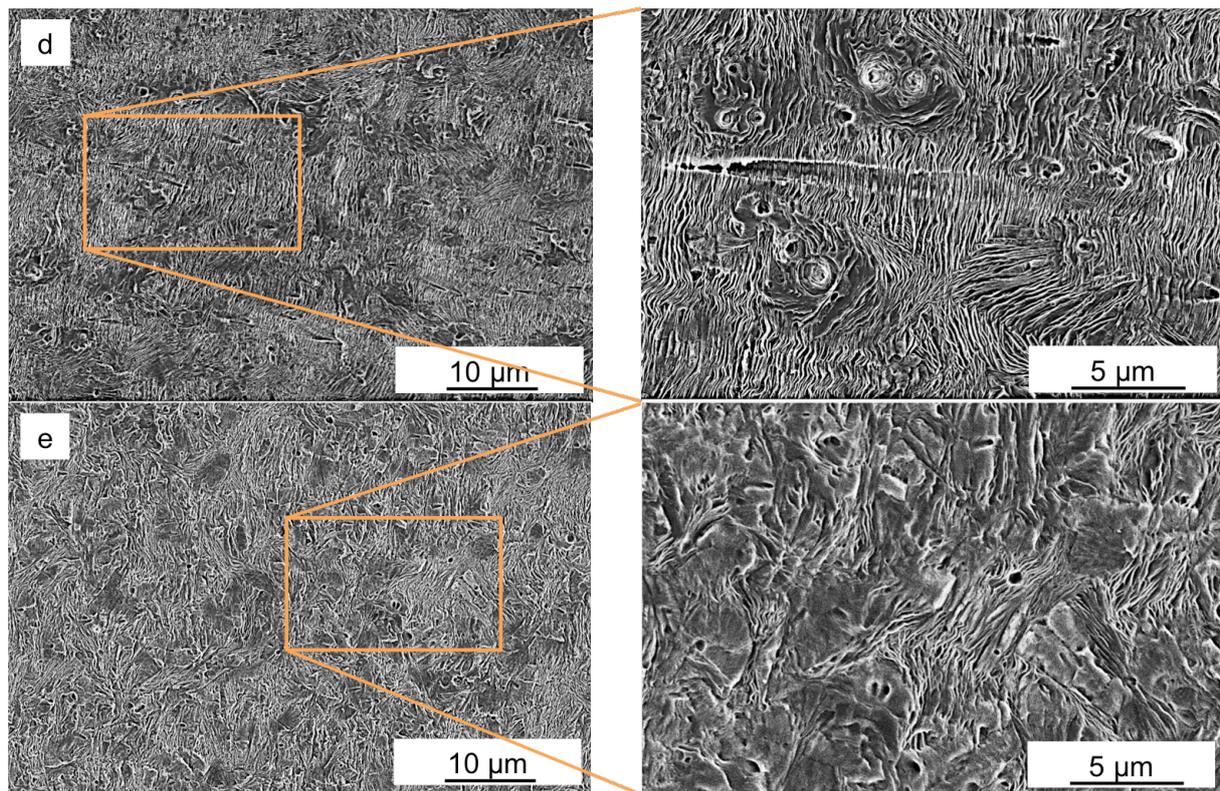


Abbildung 69b: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der angeätzten Querschnitte der Proben des d) *PP120* + 0,3 Gew.-% *beta NM2* und e) *PP120* + 0,04 Gew.-% *beta NM3*.

Um morphologische Unterschiede zwischen den Materialien noch deutlicher herauszustellen, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von polierten und angeätzten Querschnitten der Proben angefertigt. Hierbei werden sowohl die amorphen Bereiche des Polymers weitgehend entfernt, als auch das Nukleierungsmittel aus der Probe gelöst. Diese Aufnahmen aus den mittleren Bereichen der Proben sind in Abbildung 69 dargestellt. Im reinen *PP120* sind deutlich alpha-Sphärolithe mit Durchmessern von ca. 20 – 40 µm mit scharfen Grenzen zu erkennen, die auch auf den polarisationsmikroskopischen Aufnahmen zu sehen sind (Abbildung 69 a). Die nukleierten Proben lassen, wie bereits nach den lichtmikroskopischen Bildern vermutet, keine sphärolithischen Strukturen erkennen. Die Aufnahmen des Materials mit *alpha NM* zeigen deutlich sogenannte Shish-Kebab-Strukturen (Abbildung 69 b). Das Nukleierungsmittel bildet hierbei lange Fasern aus, an denen anschließend die Polymerkristallisation stattfindet, so dass sich keine sphärolithischen Strukturen mehr bilden können. Je nach Ausrichtung der Strukturen in der Probe sind diese Shish-Kebab-Strukturen

deutlich von der Seite als solche erkennbar (Abbildung 69 b rechts oberer Bereich) oder erscheinen bei senkrechter Orientierung zur Oberfläche pseudo-sphärolithartig (Abbildung 69 b rechts in der Mitte) mit einem Loch in der Mitte, aus dem die Nukleierungsmittel-Faser herausgelöst wurde. Schematisch ist die Struktur dieses Shish-Kebabs in Abbildung 70 dargestellt. Bei Zugabe von *beta NM1* sind Kristalllamellen-Bündel erkennbar, die deutlich weniger kompakt erscheinen, als die Kristallstrukturen bei Zugabe von *alpha NM* (Abbildung 69 c) und in denen die Kristalllamellen jeweils in einer Richtung orientiert sind. Dies weist darauf hin, dass es sich hier um beta-Kristalle handelt, die nicht durch Tangentiallamellen quervernetzt sind. Dazwischen sind sehr viel kompaktere Bereiche erkennbar, die wahrscheinlich aus alpha-Kristallen bestehen, jedoch keinerlei Ordnung erkennen lassen. Die Zugabe von *beta NM2* resultiert in einer Morphologie, die sich am deutlichsten von einer sphärolithischen Morphologie unterscheidet (Abbildung 69 d). Es sind keinerlei Sphärolithe oder bündelartige Strukturen erkennbar. Die beta-Kristalllamellen liegen sehr homogen über die ganze Probe verteilt vor. An einigen Stellen sind längliche Vertiefungen zu erkennen, aus denen das faserartige Nukleierungsmittel herausgelöst wurde. Die Kristalllamellen des Polymers sind senkrecht hierzu angeordnet, was ein Shish-Kebab-artiges Aufwachsen der Polymerkristalle auf der Oberfläche der Nukleierungsmittel-Strukturen bestätigt. Die Proben mit *beta NM3* zeigen, ähnlich wie die mit *beta NM1*, teilweise bündelartige Strukturen aus beta-Kristalllamellen mit kompakteren Bereichen dazwischen, die wahrscheinlich aus alpha Kristallen bestehen (Abbildung 69 e). Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei allen Materialien mit 1,3,5-Benzoltriamid-basierten Nukleierungsmitteln durch die Faserstrukturen der Additive Morphologien auftreten, die von der sphärolithischen abweichen und eher auf Shish-Kebab-Strukturen hinweisen. Am weitest deutlichsten ist dies im Material mit *beta NM2* ausgeprägt. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass dieses Additiv aufgrund seiner guten Löslichkeit im Polymer in vergleichsweise hohen Konzentrationen eingesetzt wird. Dadurch ergibt sich ein sehr dichtes Netz aus Additivstrukturen, an denen das Polymer kristallisiert, so dass hier kaum Zwischenräume entstehen, in denen sich sphärolithische Strukturen ausbilden können. Des Weiteren entsteht der Eindruck, dass die Additivstrukturen in diesem Material länger sind als im Fall von *beta NM1* und *beta NM3*.

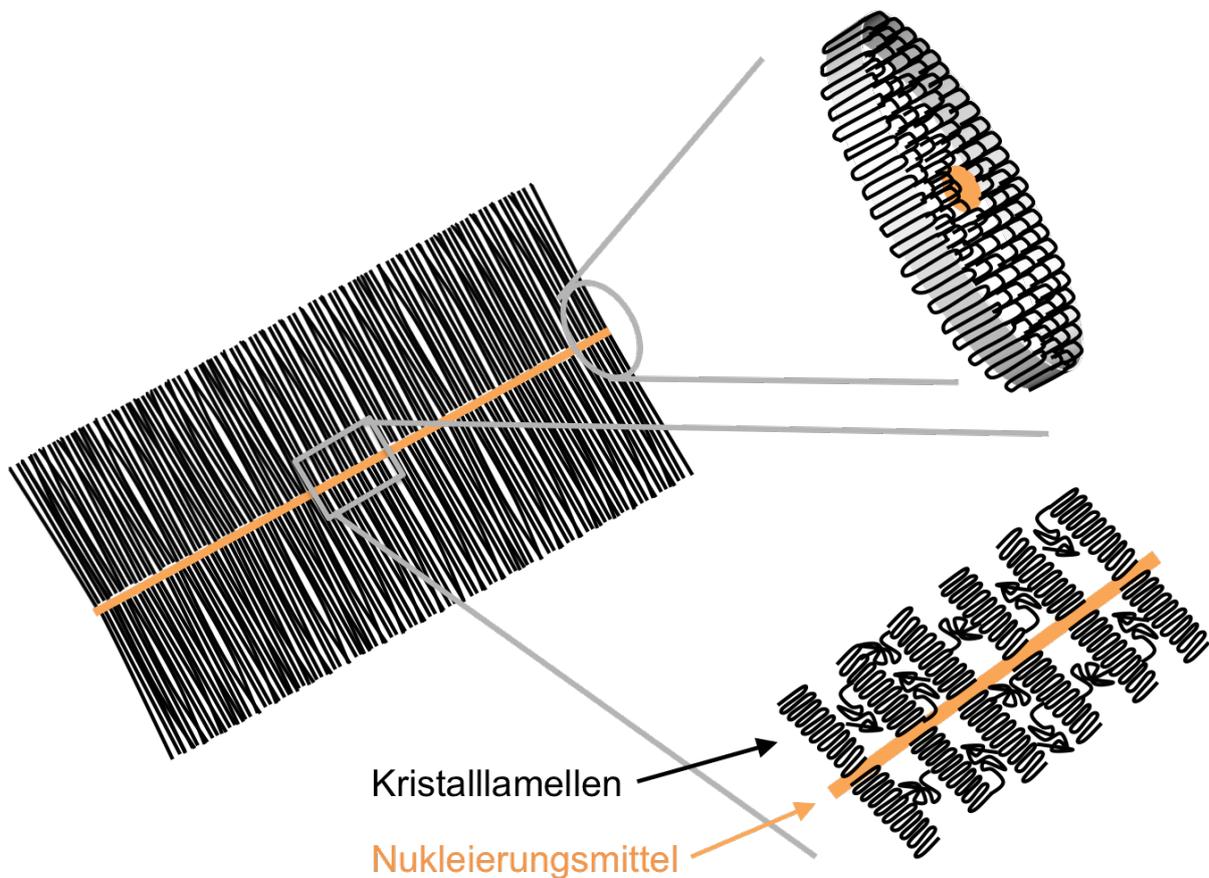


Abbildung 70: Schematische Darstellung von Shish-Kebab-Strukturen aus einem faserförmigen Nukleierungsmittel und Polymerkristalllamellen.

Anhand der Löcher, die durch das Herausätzen der Nukleierungsmittel entstanden, kann der Durchmesser der Nukleierungsmittel-Strukturen ermittelt werden. Hierzu wurden mindestens 10 Löcher auf mindestens 2 unterschiedlichen REM-Aufnahmen vermessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Die Additive *alpha NM*, *beta NM1* und *beta NM3* zeigen fast identische Durchmesser. Der Durchmesser der Strukturen des Nukleierungsmittels *beta NM2* ist etwas größer als der der anderen, was eventuell auf die höhere Konzentration dieses Additivs im Vergleich zu den anderen Nukleierungsmitteln zurückzuführen sein könnte. Jedoch weisen alle Werte hohe Standardabweichungen auf, so dass der Unterschied zwischen den Werten höchstens als Tendenz gewertet werden kann.

Tabelle 13: Durchmesser der Nukleierungsmittelstrukturen

Additiv	Durchmesser [nm]
<i>alpha NM</i>	390 ± 90
<i>beta NM1</i>	380 ± 110
<i>beta NM2</i>	490 ± 90
<i>beta NM3</i>	400 ± 80

Da die Materialien mit den beiden Nukleierungsmitteln *beta NM1* und *beta NM2* einen gleichen Kristallinitätsgrad und einen gleichen k-Wert aufweisen, sich die Morphologie des Materials mit *beta NM2* jedoch deutlich von den andern unterscheidet, werden in den folgenden Kapiteln (6.3.2 bis 6.3.4) zunächst nur die Materialien mit *alpha NM*, *beta NM1* und *beta NM3* verglichen (steigender k-Wert). Die Proben mit *beta NM2* weisen auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen eine deutlich andere Morphologie auf als die mit *beta NM1*, weshalb diese beiden Proben in Kapitel 6.4 miteinander verglichen werden, um den Einfluss der Morphologie bei gleichem beta-Gehalt aufzuzeigen.

6.3.2 Einfluss von BTAs auf das mechanische Verhalten unter quasistatischer Belastung

Um das Verhalten der Materialien unter quasistatischer Belastung zu beurteilen, wurden Zugversuche durchgeführt. In Abbildung 71 sind charakteristische Spannungs-Dehnungs-Verläufe der verschiedenen Proben dargestellt. Die ermittelten Kennwerte für E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Die Zugabe von *alpha NM* resultiert in einer Erhöhung des Moduls und der Festigkeit und einer Verringerung der Bruchdehnung des Materials. Dieser Effekt ist in der Literatur für alpha-Nukleierungsmittel bekannt und wurde auf eine Erhöhung der Kristalllamellendicke durch die Kristallisation bei erhöhter Temperatur in Vergleich zum Reinmaterial zurückgeführt.[121] Die Materialien mit *beta NM1* und *beta NM3* zeigen eine leichte Zunahme im E-Modul und eine leichte Verringerung in der Zugfestigkeit im Vergleich zum Reinmaterial. Diese Ergebnisse stimmen mit den Untersuchungen anderer Gruppen überein, die bei PP mit beta Modifikation eine Abnahme der Zugfestigkeit im Vergleich zum Material in alpha Modifikation

beobachteten.[96] Mit steigendem k-Wert ist zwischen den beiden beta-Nukleierungsmitteln eine Zunahme in der Bruchdehnung und Abnahme der Zugfestigkeit zu beobachten. Interessanterweise ist durch die Zugabe von *beta NM1* jedoch keine Zunahme der Bruchdehnung im Vergleich zum Reinmaterial zu verzeichnen. Da es sich hier um ein Material handelt, in dem neben der beta Modifikation auch noch ein höherer Anteil an alpha Modifikation als im Material mit *beta NM3* vorhanden ist, könnte hier eine Überlagerung von zwei Effekten auftreten: eine Versprödung durch auch im Material vorhandene dickere alpha-Kristalllamellen durch die Kristallisation bei höheren Temperaturen und eine Erhöhung der Duktilität durch den Anteil der beta Modifikation. Beim Material mit *beta NM3* lässt der höhere k-Wert auf einen höheren Anteil der beta Modifikation schließen, so dass die Erhöhung der Duktilität überwiegt. Um zu überprüfen, ob sich die Dicke der Kristalllamellen in den beta nukleierten Materialien tatsächlich von der des Reinmaterials unterscheidet, wurden SAXS-Messungen durchgeführt. Eine Unterscheidung zwischen alpha- und beta-Kristalllamellen ist hier leider nicht möglich, so dass für alle Materialien nur ein gemittelter Gesamtwert ermittelt werden kann. Diese sind in Tabelle 15 zu finden. Es ist ersichtlich, dass die nukleierten Materialien eine größere Langperiode aufweisen als das Reinmaterial. Da die Langperiode die Summe aus der Dicke einer Kristalllamelle und einer amorphen Zwischenschicht darstellt, kann bei gleichem Kristallinitätsgrad geschlossen werden, dass die Kristalllamellen bei einer größeren Langperiode dicker sind.

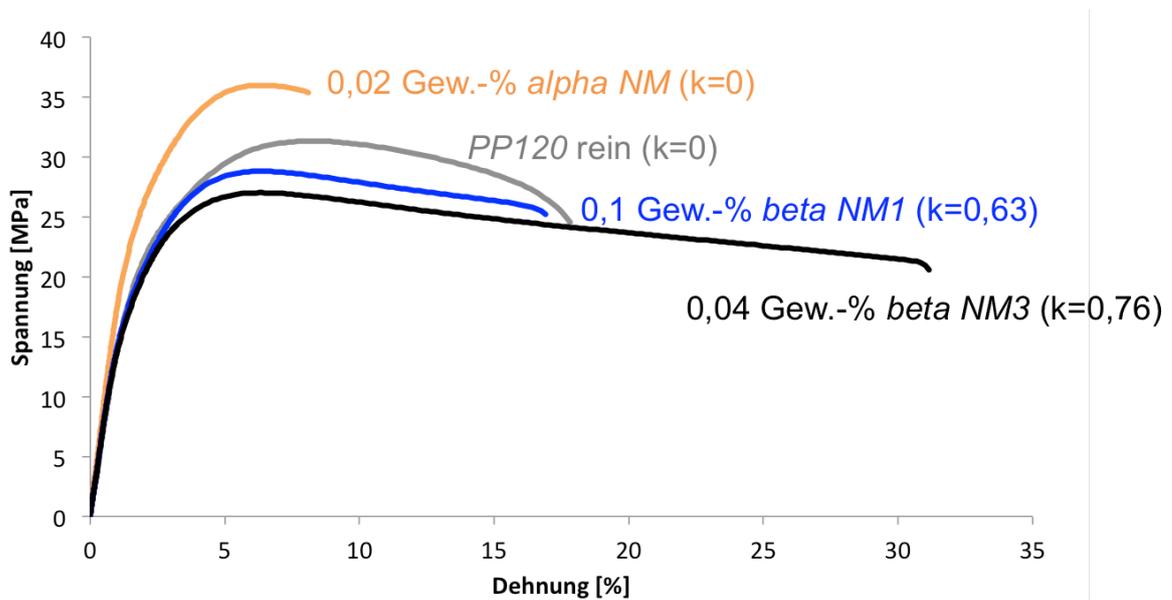


Abbildung 71: charakteristische Spannungs-Dehnungs-Diagramme des reinen *PP120* und der nukleierten Materialien

Tabelle 14: Ermittelte Kennwerte aus den quasistatischen Zugversuchen

Material	E-Modul [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
<i>PP120 rein</i>	1320 ± 36	31,5 ± 0,3	17 ± 3
<i>PP120 + 0,02 Gew.-% alpha NM</i>	1700 ± 38	35,8 ± 0,1	8 ± 1
<i>PP120 + 0,10 Gew.-% beta NM1</i>	1420 ± 26	28,9 ± 0,2	17 ± 2
<i>PP120 + 0,04 Gew.-% beta NM3</i>	1400 ± 22	27,1 ± 0,1	29 ± 6

Tabelle 15: Mittels SAXS-Messungen ermittelte Werte für die Langperiode des Reinmaterials und der beta-nukleierten Materialien

Material	Langperiode [nm]
<i>PP120 rein</i>	14
<i>PP120 + 0,10 Gew.-% beta NM1</i>	18
<i>PP120 + 0,04 Gew.-% beta NM3</i>	19

Das unterschiedliche Verhalten der Materialien mit alpha Modifikation und der Materialien mit beta Modifikation wird in der Literatur hauptsächlich auf zwei Effekte zurückgeführt. Zum Einen findet unter Belastung ein Phasenübergang der beta Modifikation zur alpha Modifikation statt. Dieser Phasenübergang wird von der Bildung von Mikroporen begleitet, die zu einer Weißverfärbung des Materials führt.[22] Zum Anderen wird das sprödere Versagen der alpha Modifikation auf die unterschiedliche Fähigkeit der Kristalllamellen zurückgeführt, aneinander abzugleiten und sich neu zu orientieren. Da die beta-Kristalllamellen nur durch relativ flexible amorphe Verschlaufungen verbunden sind, ist eine Reorientierung in Belastungsrichtung wesentlich einfacher, als im Fall der alpha-Kristalle, die durch tangentielle Lamellen in ihrer Beweglichkeit deutlich stärker eingeschränkt sind. Im Fall der alpha Modifikation führt eine Zugbelastung deshalb zu Mikrorissen quer zur Belastungsrichtung.[28]

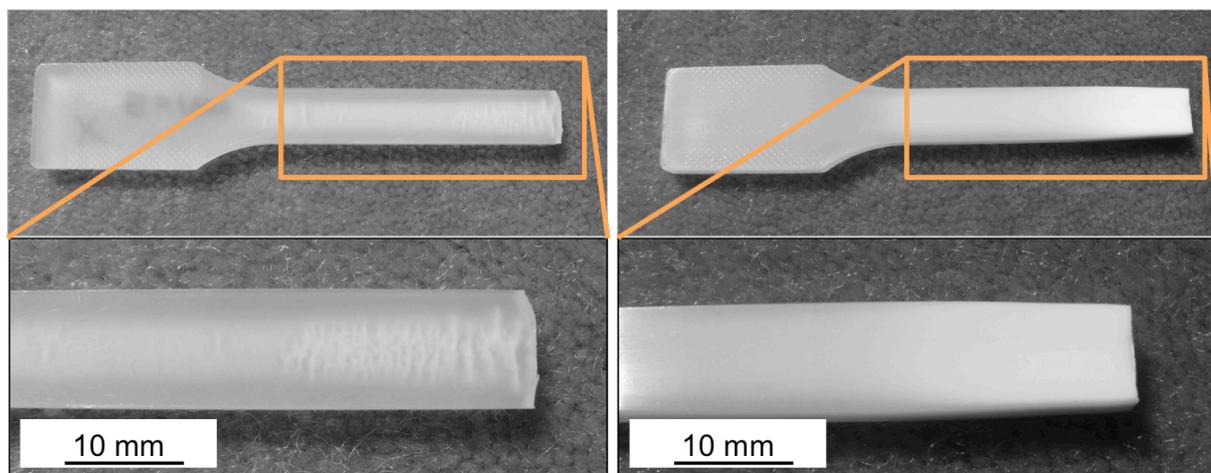


Abbildung 72: Aufnahmen der Proben nach dem Versagen unter quasistatischer Zugbelastung: links: *PP120 + 0,02 Gew.-% alpha NM*; rechts: *PP120 + 0,04 Gew.-% beta NM3*.

In Abbildung 72 sind Aufnahmen dargestellt, die dieses Versagensverhalten am Beispiel des Materials mit *alpha NM* und des Materials mit *beta NM3* verdeutlichen. Im Fall des alpha-Materials sind klar Mikrorisse quer zur Belastungsrichtung zu erkennen, während das beta-Material eine starke Weißfärbung aufweist, die auf die Anwesenheit von Mikroporen durch die Umwandlung der beta-Phase in die alpha-Phase, die eine höherer Dichte aufweist,

zurückschließen lässt. Die Gültigkeit der beiden oben genannten Theorien aus der Literatur kann somit für die mit 1,3,5-Benzoltrisamid-basierten Nukleierungsmitteln versetzten Materialien bestätigt werden.

Die Bruchflächen aller Materialien sind in Abbildung 73 bis Abbildung 76 dargestellt.

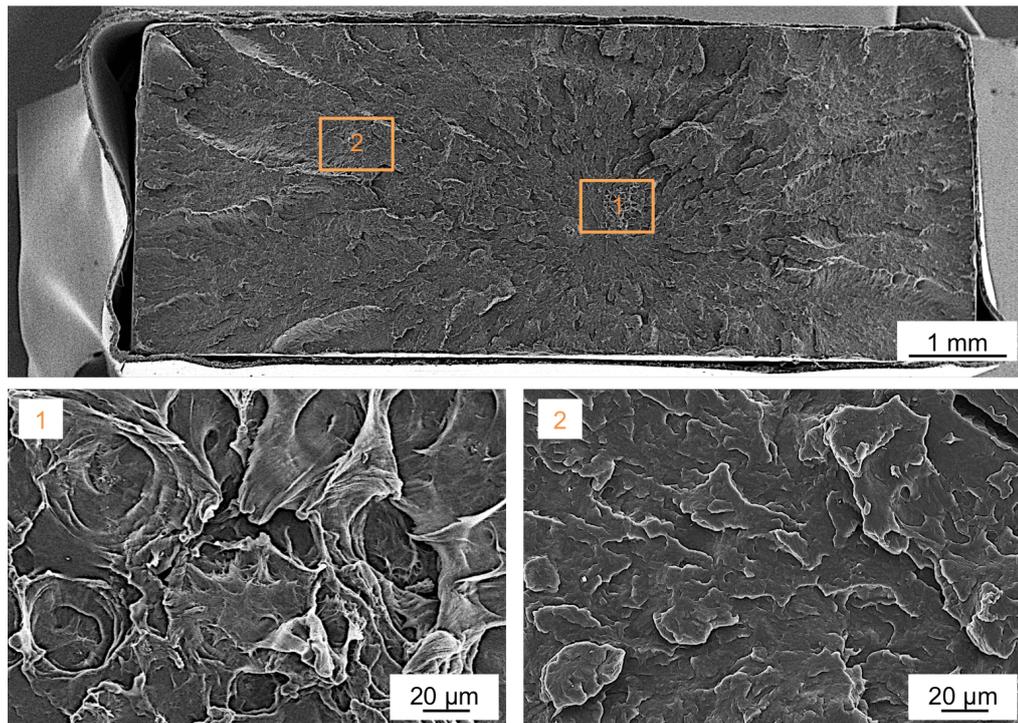


Abbildung 73: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen von *PP120* rein nach dem Versagen unter Zugbelastung.

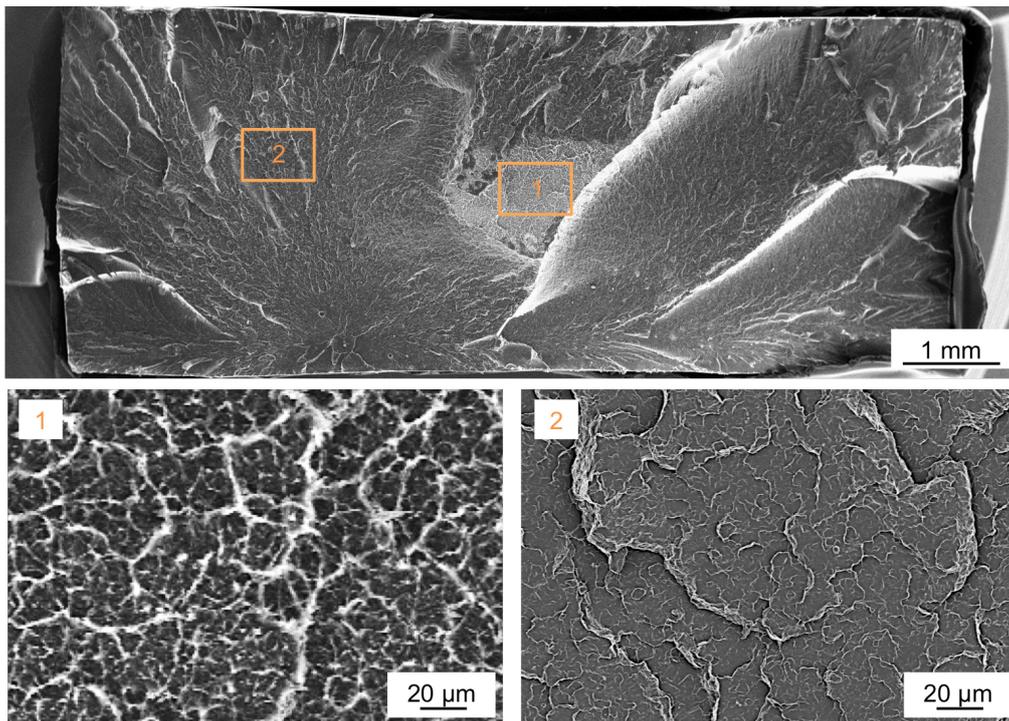


Abbildung 74: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen von *PP120* + 0,02 Gew.-% *alpha NM* nach dem Versagen unter Zugbelastung.

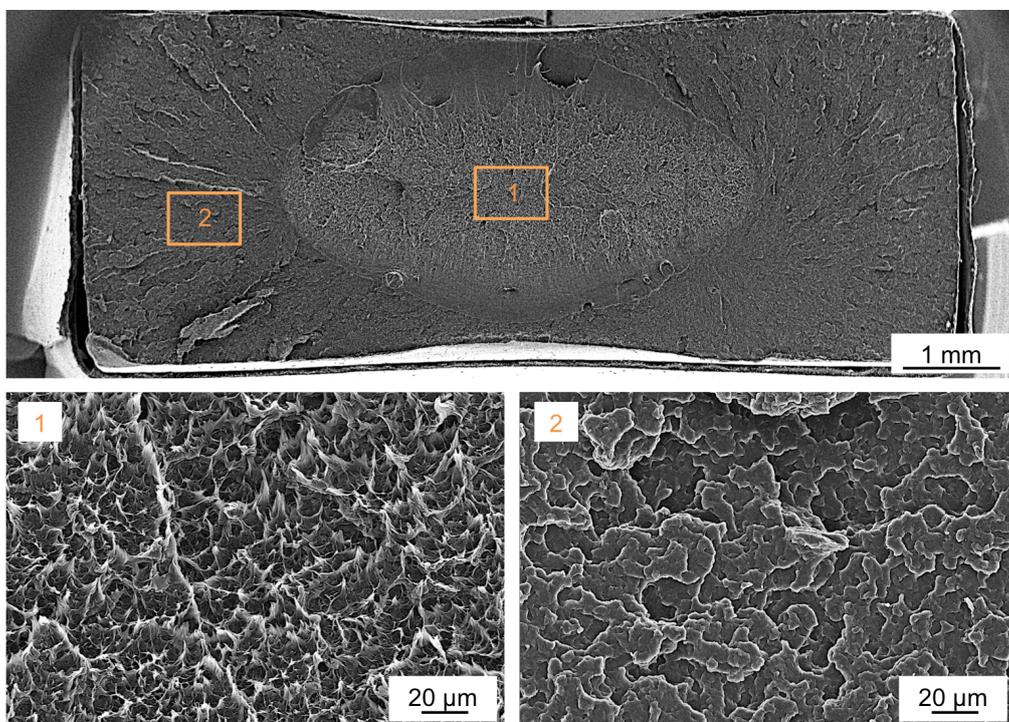


Abbildung 75: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen von *PP120* + 0,1 Gew.-% *beta NM1* nach dem Versagen unter Zugbelastung.

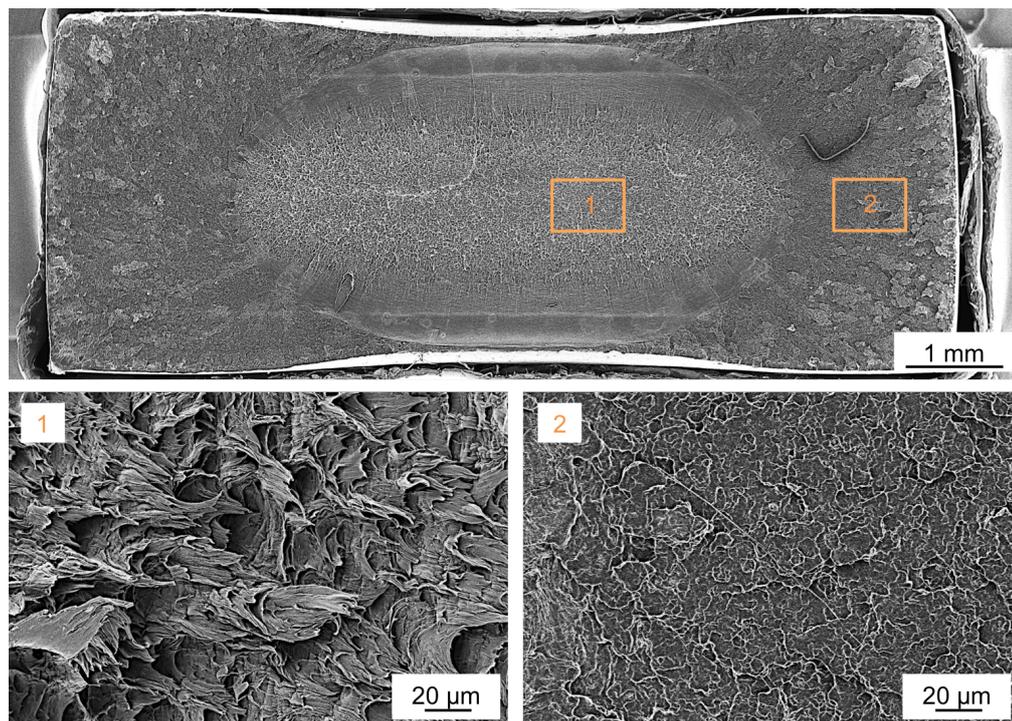


Abbildung 76: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen von *PP120 + 0,04 Gew.-% beta NM3*. nach dem Versagen unter Zugbelastung.

Auch hier werden die Unterschiede zwischen den Materialien deutlich. In den Übersichtsaufnahmen mit geringer Vergrößerung kann man in der Mitte der Proben jeweils eine ovale Region erkennen, von der das Versagen des Prüfkörpers ausgegangen ist und die sich deutlich vom Restgewaltbruch der restlichen Probenoberfläche abhebt. Die höheren Vergrößerungen zeigen bei allen Materialien Zipfelbildung in den ovalen Bereichen im mittleren Bereich der Proben, die bei einem duktilem Normalspannungsbruch auftreten. Die Größe dieser Zonen ist bei den beiden Materialien in alpha Modifikation (a und b) deutlich kleiner, als bei den beiden Materialien mit beta-Nukleierungsmitteln (c und d). Im Material mit *beta NM3* ist diese Zone am größten. Dies korreliert mit der Bruchdehnung der Materialien. Auch die Vergrößerungen der Restgewaltbruchzone der Proben, in denen der entstandene Riss sehr schnell durch das Material gelaufen ist, zeigen Unterschiede. Während die beiden alpha-Materialien (a und b) sehr glatte Bruchflächen zeigen, weisen die Bruchflächen der beiden beta-Materialien (c und d) eine höhere Oberflächenrauheit auf. Um zu überprüfen, ob im Fall der beta-Materialien während der Zugbelastung tatsächlich ein

Phasenübergang von beta zu alpha Modifikation stattgefunden hat, wurden DSC Messungen an den Zugstäben vor der Zugprüfung und an Material von den Bruchflächen nach der Zugprüfung durchgeführt. Diese Messungen sind in Abbildung 77 aufgetragen.

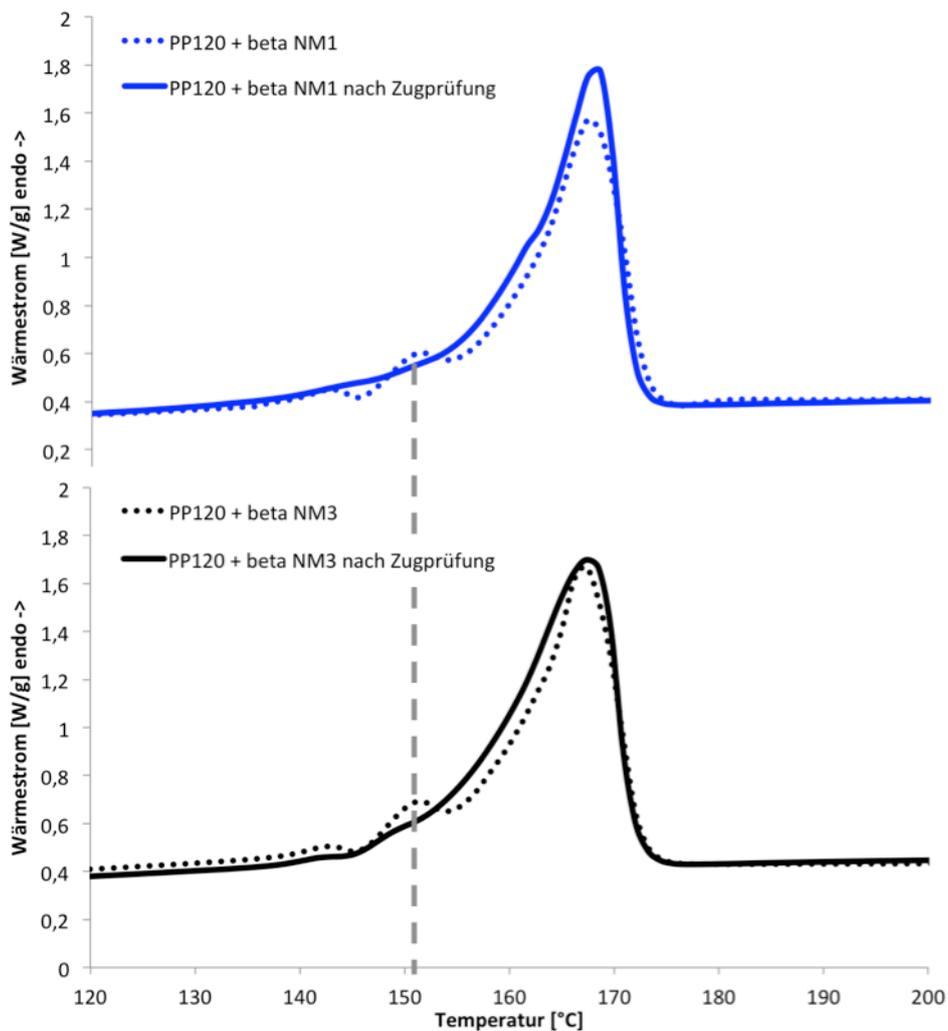


Abbildung 77: Wärmestromkurven aus dem ersten Heizzyklus der DSC-Messungen von *PP120* + 0,1 Gew.-% *beta NM1* (links) und *PP120* + 0,04 Gew.-% *beta NM3* (rechts) jeweils vor dem Zugversuch (gestrichelte Linie) und von der Bruchfläche der geprüften Probe (durchgezogene Linie).

Die beiden Materialien mit beta-Nukleierungsmitteln weisen vor der Zugprüfung einen deutlichen Peak bei ca. 150 °C auf, der der beta Modifikation zugeordnet werden kann. Nach der Zugprüfung ist dieser Peak in beiden Fällen verschwunden. Wie auch bereits bei den

Proben mit *beta Ref* beobachtet (vgl. Kapitel 6.2.2), findet außerdem eine leichte Erhöhung des Kristallinitätsgrades von 44 % auf 47 % (*beta NM1*) bzw. 48 % (*beta NM3*) statt. Damit ist eindeutig nachgewiesen, dass eine Phasenumwandlung während des Zugversuchs stattfindet, die zur höheren Duktilität der Materialien unter quasistatischer Zugbelastung beiträgt.

6.3.3 Einfluss von BTAs auf das bruchmechanische Verhalten unter kurzzeitdynamischer Belastung

Der Einfluss der 1,3,5-Benzoltriamid-basierten Nukleierungsmittel auf die mechanischen Eigenschaften bei höheren Deformationsgeschwindigkeiten wurde mittels Messungen der Charpy-Kerbschlagzähigkeit untersucht. Die Kerbschlagzähigkeiten der Materialien sind in Abbildung 78 aufgetragen.

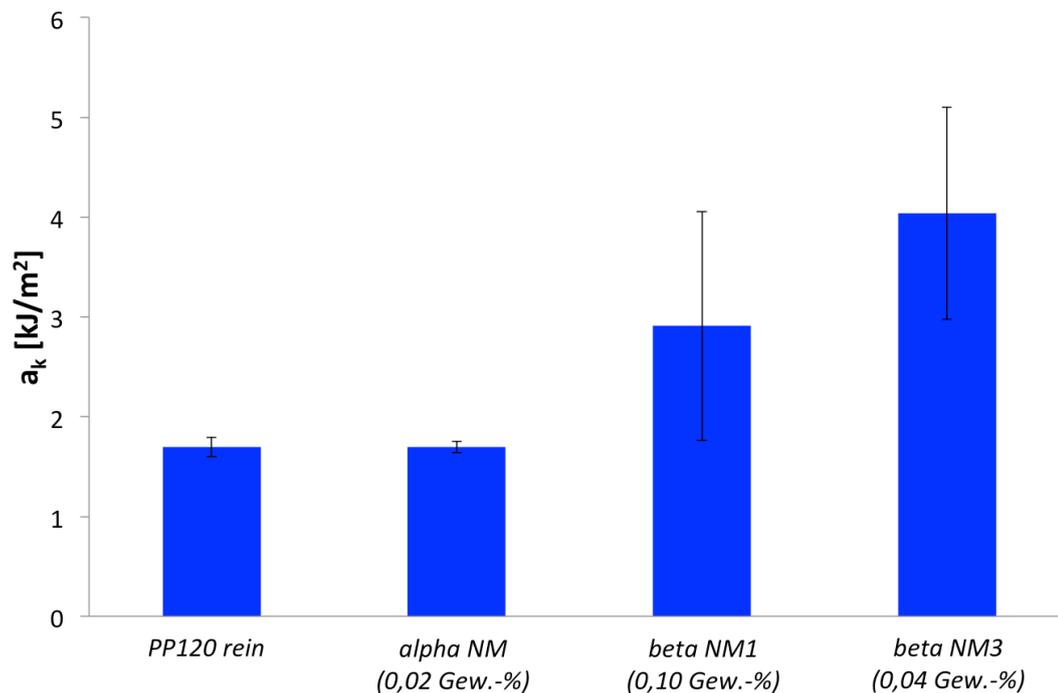


Abbildung 78: Charpy-Kerbschlagzähigkeiten a_k des reinen *PP120* und der Materialien mit 1,3,5-Benzoltriamid-basierten Nukleierungsmitteln.

Zwischen den beiden alpha-Materialien ist keine Änderung zu verzeichnen. Anders als mit dem kommerziellen Referenzadditiv *beta Ref* (s. Kapitel 6.2.3), kann die Zähigkeit des Materials durch die Zugabe der beiden beta-Nukleierungsmittel deutlich gesteigert werden. Im Gegensatz zu den Zugversuchen ist jedoch bei den Materialien mit beta Modifikation makroskopisch keine Weißverfärbung zu beobachten.

Rasterelektronische Aufnahmen der Bruchflächen der Materialien sind in Abbildung 79 dargestellt. Die Bruchflächen ähneln aufgrund des schnellen Risswachstums durch die Probe den Bruchflächen aus den äußeren Bereichen der Zugstäbe. Die mikroskopischen Unterschiede zwischen den Materialien sind hier jedoch insgesamt weniger stark ausgeprägt, als bei den Zugversuchen.

Bei näherer Betrachtung sind jedoch Unterschiede zu erkennen. Die beiden Materialien in alpha Modifikation (a und b) zeigen die vergleichsweise glatte Bruchfläche, die bei sprödem Versagen der Materialien auftritt. Die beiden beta-Materialien zeigen eine deutlich höhere Anzahl an Bruchkanten, wobei zwischen diesen beiden Materialien kein Unterschied erkennbar ist. Dies lässt darauf schließen, dass es sich in beiden Fällen um den gleichen Mechanismus der Zähigkeitssteigerung hält. Im Gegensatz zu den alpha Materialien sind in den beiden beta-nukleierten Materialien einzelne Fäden in den REM-Aufnahmen zu erkennen, die trotz der hohen Belastungsgeschwindigkeit auf vereinzelte Fibrillierung der Kristalllamellen hinweisen.

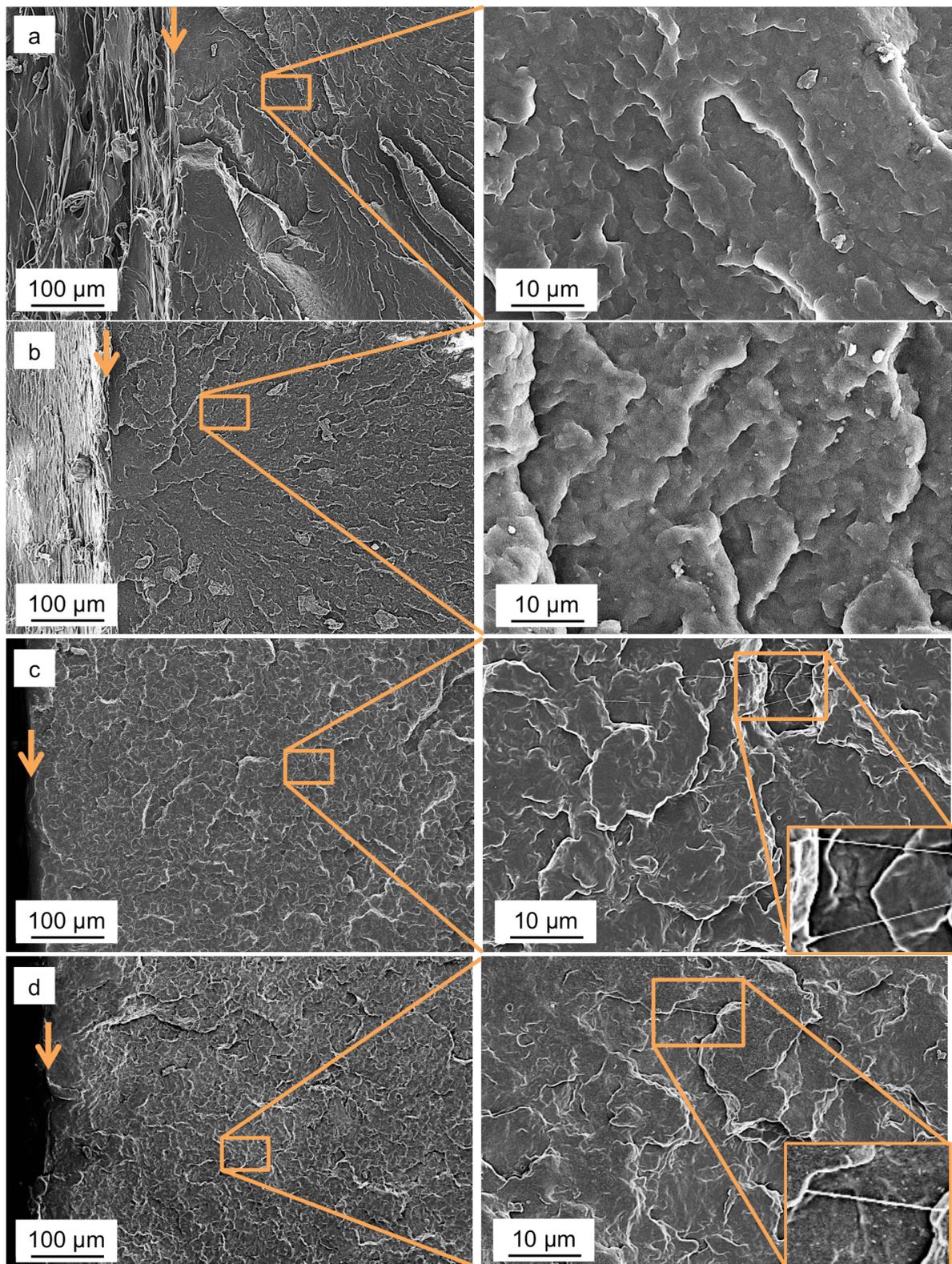


Abbildung 79: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen nach dem Versagen beim Charpy-Kerbschlagbiegeversuch: a) *PP120* rein; b) *PP120* + 0,02 Gew.-% *alpha NM*; c) *PP120* + 0,1 Gew.-% *beta NM1*; d) *PP120* + 0,04 Gew.-% *beta NM3*. Das Ende der vor der Prüfung eingebrachten Einkerbung ist mit einem Pfeil markiert.

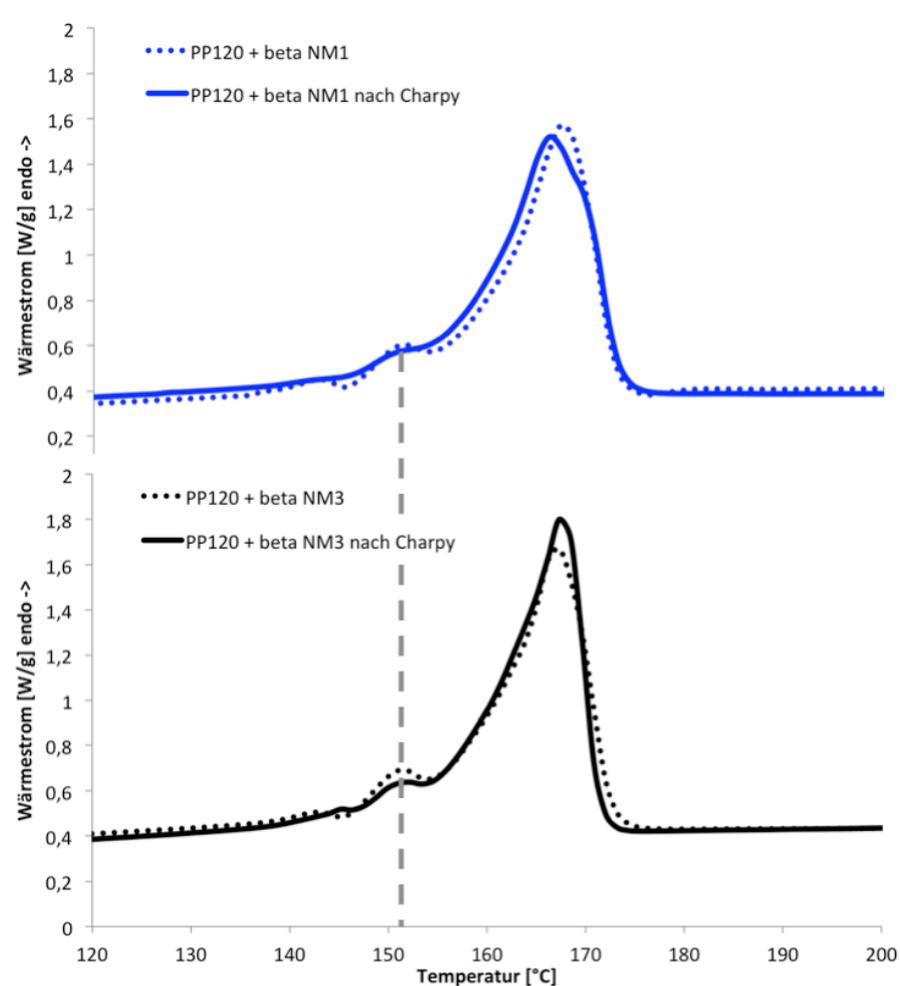


Abbildung 80: Wärmestromkurven aus dem ersten Heizzyklus der DSC-Messungen von *PP120* + 0,1 Gew.-% *beta NM1* (links) und *PP120* + 0,04 Gew.-% *beta NM3* (rechts) jeweils vor Messungen der Charpy-Kerbschlagzähigkeit (gestrichelte Linie) und von der Bruchfläche der geprüften Probe (durchgezogene Linie).

Um zu klären, welcher Mechanismus für die Steigerung der Kerbschlagzähigkeit der Materialien verantwortlich ist, wurden auch hier DSC-Messungen von Material der Bruchflächen mit denen vor der Prüfung verglichen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abbildung 80 dargestellt.

Der Peak bei 150 °C, der der beta Modifikation zugeordnet werden kann, ist nach der Prüfung der Kerbschlagzähigkeit nicht verschwunden, sondern im Vergleich zu den ungeprüften Proben höchstens mit etwas geringerer Intensität vorhanden. Aufgrund der hohen

Belastungsgeschwindigkeit bei der Kerbschlagbiegeprüfung konnte hier also kaum oder keine Phasenumwandlung von beta zu alpha Modifikation stattfinden. Dies erklärt, weshalb bei diesen Proben keine Weißfärbung auftrat, die typischerweise durch die Bildung von Mikroporen bei der Umwandlung der beta Modifikation zur alpha Modifikation entsteht.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Zähigkeit eines teilkristallinen Materials neben der Kristallmodifikation auch von der Morphologie der Kristalllamellen bestimmt wird. Risswachstum findet bevorzugt an den Grenzflächen zwischen Sphärolithen statt.[24] Es gibt außerdem Hinweise, dass eine Shish-Kebab-Struktur zu einer verbesserten Zähigkeit im Vergleich zu sphärolithischen Morphologien beiträgt.[9] Vergleicht man das reine *PP120* mit dem Material mit 0,02 Gew.-% *alpha NM*, so weisen beide Materialien eine reine alpha Modifikation auf, jedoch besitzt das reine *PP120* eine sphärolithische Morphologie, während das Material mit 0,02 Gew.-% *alpha NM* eine deutliche Shish-Kebab Morphologie aufweist. In der Kerbschlagzähigkeit sind jedoch keinerlei Unterschiede zu erkennen. Dies beweist, dass das Vorhandensein einer Shish-Kebab Morphologie ohne Änderung der Kristallmodifikation nicht zu einer höheren Zähigkeit führt. Die beiden Materialien mit den Additiven *beta NM1* und *beta NM3*, die zu einer beta Modifikation im Polymer führen und eine nicht-sphärolithische Morphologie zeigen, weisen hingegen eine erhöhte Zähigkeit auf, wobei das Material mit dem höheren Anteil an beta Modifikation im Material auch eine höhere Zähigkeit aufweist. Die höhere Zähigkeit ist somit auf eine Kombination aus veränderter kristalliner Überstruktur und höherer Beweglichkeit der Kristalllamellen gegeneinander in der beta Modifikation zurückzuführen. Mit dem Nukleierungsmittel *beta NM3* konnte eine Steigerung der Kerbschlagzähigkeit im Vergleich zum Reinmaterial um 135 % erreicht und das Ziel der Zähigkeitssteigerung von mindestens 50 % somit deutlich übertroffen werden.

6.3.4 Einfluss von BTAs auf das Ermüdungsrissausbreitungsverhalten

Die Messung der Ermüdungsrissausbreitung stellt eine sehr sensible Methode dar, um die Morphologie eines Materials mit dessen mechanischen Eigenschaften zu korrelieren. Die Rissausbreitungsgeschwindigkeit wird hierbei im Laufe der Messung gesteigert, so dass das Risswachstum im Material nicht nur bei sehr hohen Geschwindigkeiten wie im

Kerbschlagbiegeversuch, sondern bei verschiedenen Geschwindigkeiten untersucht wird. Dies soll dabei helfen, zu verstehen, wie sich die Belastungsgeschwindigkeit auf das Verhalten des Materials auswirkt. Die Streuung der Messkurve kann außerdem mit der Homogenität des Materials korreliert werden. In Abbildung 81 ist die Rissausbreitungsgeschwindigkeiten des reinen *PP120* im Vergleich zu den Materialien mit 1,3,5-Benzoltriamid-basierten Nukleierungsmitteln in Abhängigkeit des Spannungsintensitätsfaktors aufgetragen.

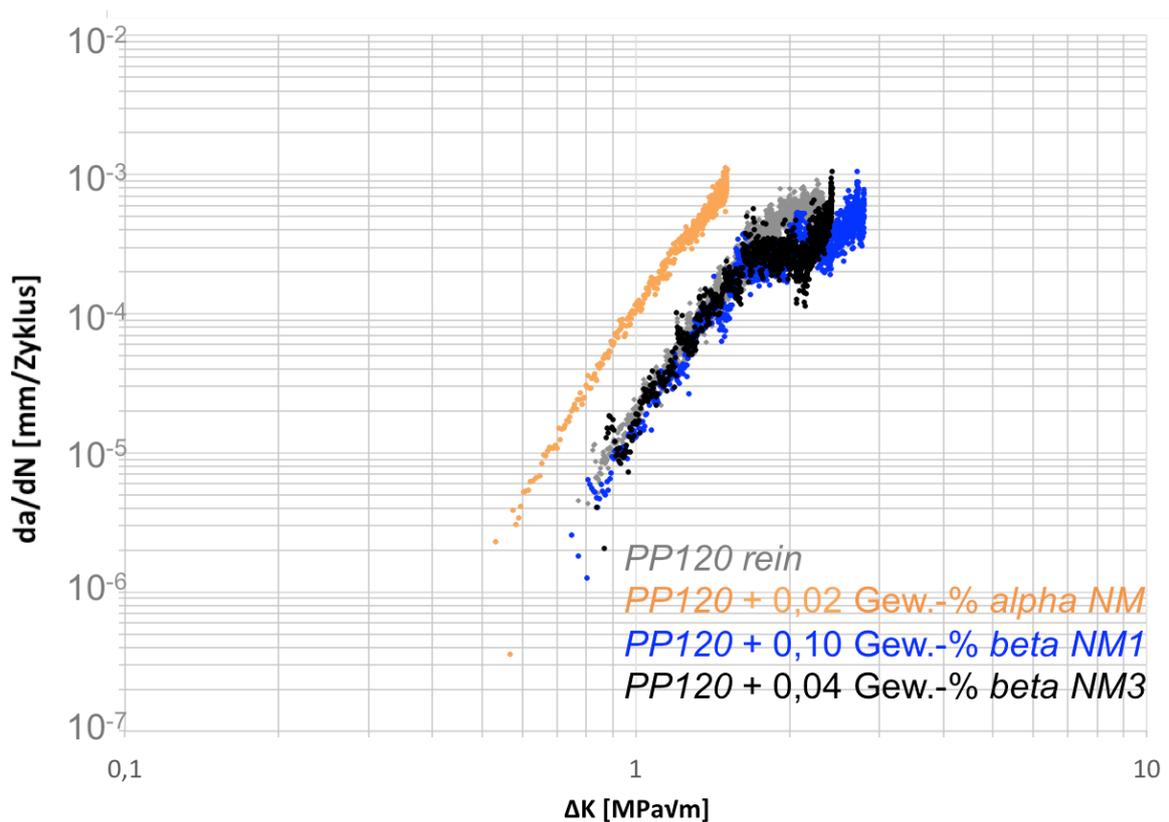


Abbildung 81: Ermüdungsrissausbreitungsgeschwindigkeiten des reinen *PP120* und der Materialien mit 0,02 Gew.-% *alpha NM*, 0,1 Gew.-% *beta NM1* und 0,04 Gew.-% *beta NM3*.

Wie auch unter quasistatischer Zugbelastung, ist auch bei Ermüdungslastung ein deutlicher Unterschied zwischen dem reinen Polypropylen und dem Material mit *alpha NM* zu erkennen. Durch die Zugabe des alpha-Nukleierungsmittels ist eine deutliche Versprödung zu erkennen. Das Risswachstum beginnt bereits bei geringeren Spannungsintensitäten und die Risswachstumsgeschwindigkeit bei gleichem Spannungsintensitätsfaktor ist deutlich höher als dies beim Reinmaterial der Fall ist. Die Steigungen der Kurven und damit die

Empfindlichkeiten gegenüber Änderungen der Spannungsintensität sind jedoch identisch. Vergleicht man die beiden Materialien mit beta-Nukleierungsmitteln mit den beiden alpha-Materialien, so stellt man fest, dass gegenüber dem Material mit *alpha NM* eine deutlich höhere Zähigkeit zu verzeichnen ist, jedoch nur ein geringer Unterschied im Vergleich zum Reinmaterial zu beobachten ist. Erst bei sehr hohen Spannungsintensitäten kann eine Verschiebung der Kurven der beta-Materialien nach rechts im Vergleich zum Reinmaterial beobachtet werden. Es ist außerdem eine Änderung in der Steigung der Kurven mit den beiden Nukleierungsmitteln *beta NM1* und *beta NM3* im Vergleich zum Reinmaterial und zur Steigung der Kurve bei niedrigeren Spannungsintensitäten zu beobachten. Dies weist auf eine Änderung im Rissausbreitungsmechanismus hin.

Um das Verhalten der Materialien mit deren Morphologie zu korrelieren, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen nach den Ermüdungsrisssausbreitungsversuchen durchgeführt. In Abbildung 82 sind Aufnahmen aus dem Bereich des stabilen Risswachstums dargestellt. Hier sind deutliche Unterschiede zwischen den Materialien zu erkennen. Ein Vergleich der beiden Materialien in alpha Modifikation zeigt deutlich glattere Bruchflächen der Proben mit *alpha NM* ohne erkennbare plastische Deformation im Vergleich zum reinen *PP120*, das bei größerer Vergrößerung deutliches Scherfließen erkennen lässt (Abbildung 82 a und b). Die beiden Materialien mit beta Modifikation (Abbildung 82 c und d) zeigen bei stärkeren Vergrößerungen ein deutlich anderes Verhalten. Die Bruchflächen weisen, wie das Reinmaterial, deutliches Scherfließen auf. Die Zipfelstrukturen sind jedoch in den nukleierten Proben aufgrund der feineren Kristallmorphologie (vgl. Abbildung 68 und Abbildung 69, Kapitel 6.3.1) deutlich feiner mit einer höheren Anzahl pro Fläche. Die maximale Deformation der plastisch Verformten Bereiche (Länge der Zipfel) ist jedoch im Vergleich zum Reinmaterial etwas geringer, was makroskopisch zu einer nur leicht erhöhten Zähigkeit im Vergleich zum Reinmaterial führt.

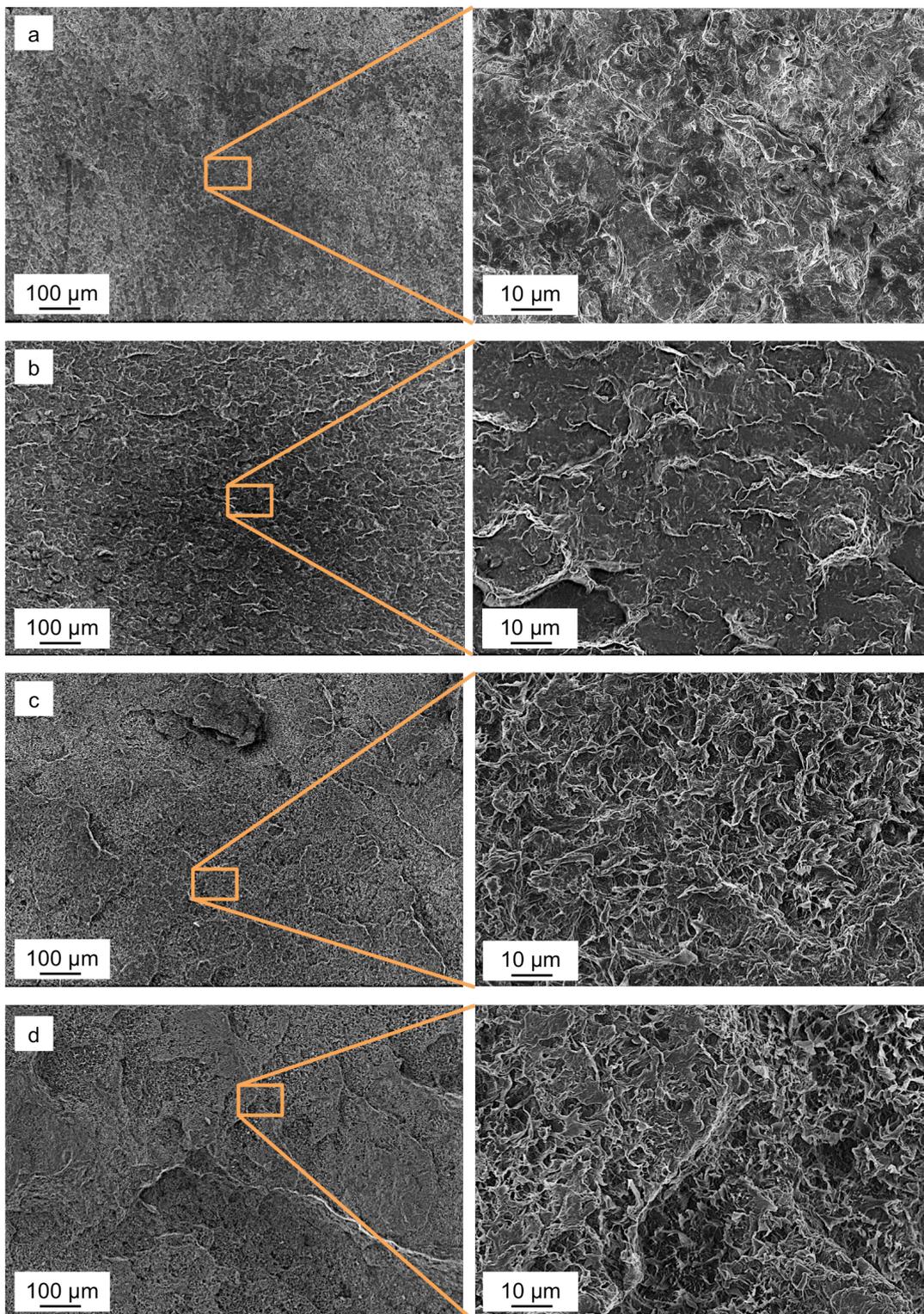


Abbildung 82: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen aus den Ermüdungsrissausbreitungsversuchen (Bereich des stabilen Risswachstums): a) *PP120* rein; b) *PP120* + 0,02 Gew.-% *alpha NM*; c) *PP120* + 0,1 Gew.-% *beta NM1*; d) *PP120* + 0,04 Gew.-% *beta NM3*. Das Risswachstum erfolgte von links nach rechts.

Um Aussagen über die Änderung der Steigung der Kurvenverläufe der beiden beta-nukleierten Materialien treffen zu können, wurden neben der Region des stabilen Risswachstums auch REM-Aufnahmen im Anfangsbereich des Risswachstums und im Endbereich der Kurve aufgenommen. Diese Aufnahmen sind für das Material mit *beta NM3* in Abbildung 83 dargestellt.

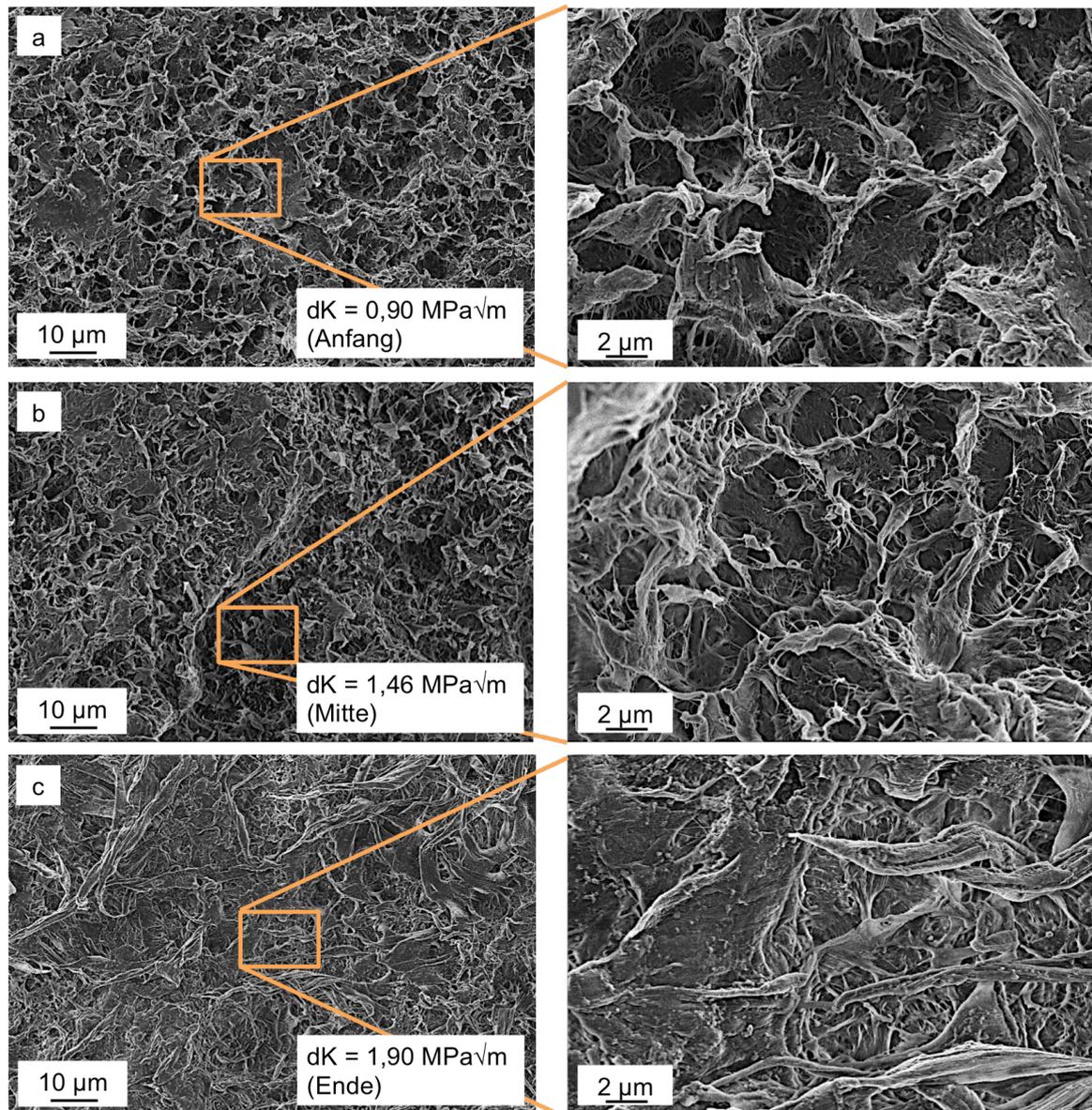


Abbildung 83: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen aus den Ermüdungsrissausbreitungsversuchen des Materials *PP120 + 0,04 Gew.-% beta NM3* bei verschiedenen Spannungsintensitäten dK .

Im Anfangsbereich (Abbildung 83a) ist deutlich zu erkennen, dass zunächst hauptsächlich eine Deformation der amorphen Bereiche stattfindet, während die kristallinen Bereiche dazwischen, die als kompakte Strukturen zwischen den Bereichen mit Zipfelbildung durch Scherfließen erkennbar sind, höchstens in den Randbereichen eine Fibrillierung und damit ein Verstrecken der Kristalllamellen zeigen. Mit zunehmendem Spannungsintensitätsfaktor ist eine Zunahme der Fibrillenbildung zu erkennen (Abbildung 83b), insgesamt ist das Bruchbild dem vorhergehenden jedoch sehr ähnlich. Einen deutlichen Unterschied zu den beiden anderen Bildern sieht man in den Aufnahmen bei sehr hohen Spannungsintensitäten (Abbildung 83c und Abbildung 84a). Hier ist kaum noch zwischen amorphen und kristallinen Bereichen zu unterscheiden. Die Probe weist extremes Scherfließen der amorphen Bereiche und Verstrecken der Kristalllamellen auf. Im Gegensatz hierzu scheint die Deformation der kristallinen Bereiche im reinen *PP120* auch bei sehr hohen Spannungsintensitäten noch behindert zu sein (Abbildung 84b). Dies ist auf die eingeschränkte Beweglichkeit der Kristalllamellen in alpha Modifikation zurückzuführen.

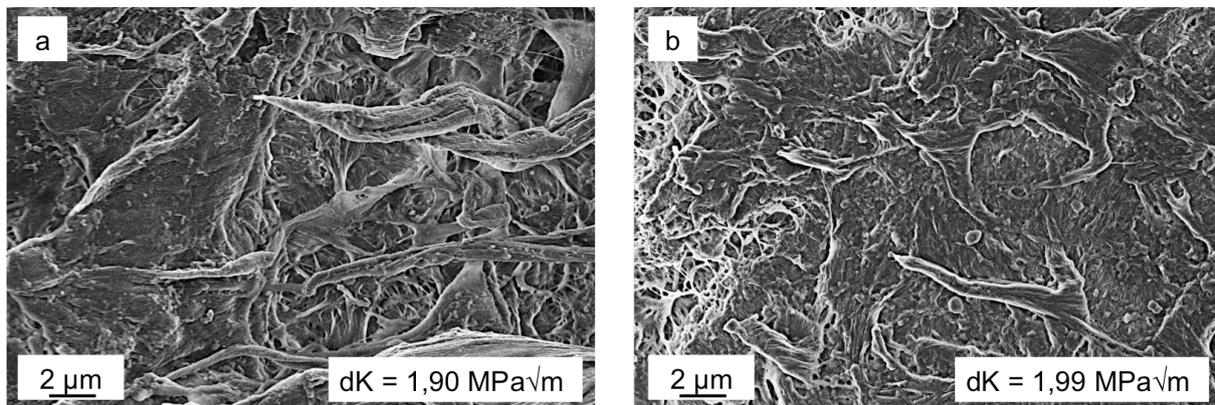


Abbildung 84: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen aus den Ermüdungsrissausbreitungsversuchen des Materials a) *PP120* + 0,04 Gew.-% *beta NM3* und b) des reinen *PP120* bei hohen Spannungsintensitäten dK .

6.3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss von verschiedenen 1,3,5-Benzoltriamid-basierten Nukleierungsmitteln auf das Verhalten eines hochfließfähigen Polypropylens (MFR 120 g/10 min) untersucht. Drei der verwendeten Additive induzieren die beta Modifikation im

Polymer. Der Kristallinitätsgrad des Materials wird durch keines der Additive beeinflusst. Licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen klare alpha-Sphärolithe für das reine *PP120*, während die nukleierten Materialien keine sphärolithischen Strukturen erkennen lassen. Das Material mit *alpha NM* weist aufgrund der faserartigen Struktur des Nukleierungsmittels sehr deutliche Shish-Kebab-Strukturen auf. Die Materialien mit *beta NM1* und *beta NM3* zeigen bündelartige Strukturen, während die Proben mit *beta NM2* sehr homogen über die Probe verteilte Kristalllamellen aufweisen, weshalb dieses Material in diesem Kapitel nicht weiter untersucht wurde, sondern in Kapitel 6.4 mit den Nukleierungsmitteln *beta Ref* und *beta NM1* verglichen wird, um den Einfluss der Morphologie auf das mechanische Verhalten noch weiter aufzuklären.

Eine Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der Materialien zeigt sowohl quasi-statisch als auch kurzzeitdynamisch und unter Ermüdungsrissausbreitung einen Einfluss der Additive auf das Verhalten des Polymers. Unter Zugbelastung zeigt sich eine Verringerung der Zugfestigkeit der beta-Materialien im Vergleich zu den alpha-Materialien. Mit steigendem *k*-Wert ist zwischen den beiden untersuchten beta-Nukleierungsmitteln mit ähnlicher resultierender Polymer-Morphologie eine Zunahme in der Bruchdehnung und Abnahme der Zugfestigkeit zu beobachten. Die erhöhte Duktilität kann auf einen Phasenübergang von der beta Modifikation zur alpha Modifikation und eine eingeschränkte Beweglichkeit der Kristalllamellen in der alpha Modifikation zurückgeführt werden. Unter kurzzeitdynamischer Belastung im Kerbschlagbiegeversuch kann, anders als mit dem kommerziellen beta-Nukleierungsmittel, eine deutliche Steigerung der Zähigkeit um bis zu 135 % durch die Zugabe der 1,3,5-Benzol-trisamid-basierten Nukleierungsmittel erreicht werden, womit das Ziel einer Steigerung der Zähigkeit eines hochfließfähigen Polypropylens um mindesten 50 % deutlich übertroffen wurde. Anders als unter vergleichsweise langsamer quasistatischer Belastung, kann diese Zähigkeitssteigerung aufgrund der schnellen Belastung des Materials nicht auf einen Phasenübergang zwischen den Kristallmodifikationen zurückgeführt werden. Vielmehr wird die nicht sphärolithische Struktur des Polymers durch Zugabe der BTAs und die höhere Beweglichkeit der beta Kristalllamellen gegeneinander als Grund für die Steigerung angesehen. Zum ersten Mal wurden systematische Ermüdungsrissausbreitungsversuche an Materialien mit unterschiedlicher Kristallmodifikation durchgeführt. Diese zeigen deutliche Unterschiede zwischen dem alpha nukleierten Material und den beta-Materialien. Zwischen dem reinen *PP120* und den beta-Materialien kann im Verlauf der

Messkurve nur bei hohen Spannungsintensitäten ein deutlicher Unterschied beobachtet werden, der auf die unterschiedliche Beweglichkeit der kristallinen Bereiche zurückzuführen ist.

6.4 Korrelation der Effektivität von beta-Nukleierungsmitteln mit deren spezifischer Wirkungsweise

In den vorhergehenden Kapiteln wurde der Einfluss des kommerziellen beta-Nukleierungsmittels *beta Ref* und verschiedener 1,3,5-Benzoltriamid-basierter Nukleierungsmittel auf die Eigenschaften von Polypropylen untersucht. Hierbei zeigen sich trotz ähnlichem Anteil an beta Modifikation teilweise große Unterschiede in den kristallinen Überstrukturen und dem Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Zur Verdeutlichung sind in Tabelle 16 noch einmal die Bruchdehnung und die Kerbschlagzähigkeit des nukleierten *PP120* zusammengefasst:

Tabelle 16: Ermittelte Kennwerte aus den Zug- und Kerbschlagbiegeversuchen für PP120 mit unterschiedlichen BTAs

Material	k-Wert	Bruchdehnung [%]	Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²]
<i>PP120</i> + 0,10 Gew.-% <i>beta NMI</i>	0,63	17 ± 2	2,9 ± 1,1
<i>PP120</i> + 0,04 Gew.-% <i>beta NM3</i>	0,76	29 ± 6	4,0 ± 1,1
<i>PP120</i> + 0,03 Gew.-% <i>beta Ref</i>	0,67	46 ± 18	1,7 ± 0,1

Auch aus der Literatur ist bekannt, dass unterschiedliche beta-Nukleierungsmittel unterschiedlichen Einfluss auf das Verhalten des Polymers haben (s. Kapitel 2.1.3). Bislang ist jedoch keine Erklärung bekannt, warum sich dies so verhält. Aus diesem Grund sollen in diesem Kapitel die Proben mit den beta-Nukleierungsmitteln *beta Ref*, *beta NMI* und *beta NM2*, die sich nicht bzw. nur wenig in ihrem Gehalt an beta Modifikation unterscheiden, jedoch deutliche Unterschiede hinsichtlich der kristallinen Überstrukturen und der mechanischen Eigenschaften des Polymers aufweisen, verglichen werden.

6.4.1 Unterschiede in der Morphologie

In den vorhergehenden Kapiteln wurde bereits gezeigt, dass keines der verwendeten Nukleierungsmittel einen Einfluss auf den Kristallinitätsgrad hat. Die drei Additive, die in diesem Kapitel verglichen werden, erzeugen zudem alle einen beinahe identischen Anteil an beta Modifikation im Polymer (Abbildung 85), so dass auch diese Einflussgröße hier konstant gehalten wird.

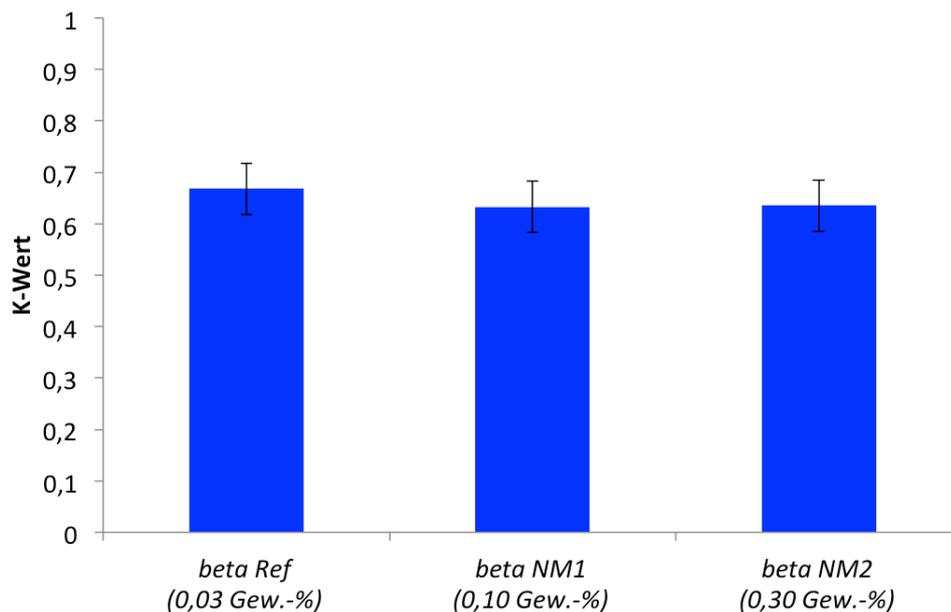


Abbildung 85: Anteil an beta Modifikation in den Proben mit 0,03 Gew.-% *beta Ref*, 0,1 Gew.-% *beta NM1* und 0,3 Gew.-% *beta NM2*

Es hat sich jedoch gezeigt, dass sich die Proben sehr deutlich in ihrer Morphologie unterscheiden. In Abbildung 86 sind polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten aus den mittleren Bereichen der Proben mit 0,03 Gew.-% *beta Ref*, 0,1 Gew.-% *beta NM1* und 0,3 Gew.-% *beta NM2* dargestellt. Die Strukturen der Probe mit *beta Ref* sind deutlich größer als die beiden anderen und es lassen sich spärolithische Strukturen erahnen, während dies bei den Proben mit 1,3,5-Benzoltrisamid-basierten Nukleierungsmitteln nicht der Fall ist. Vergleicht man die Aufnahmen der Proben mit *beta NM1* und *beta NM2*, lässt sich im Lichtmikroskop kein signifikanter Unterschied in den Proben erkennen.

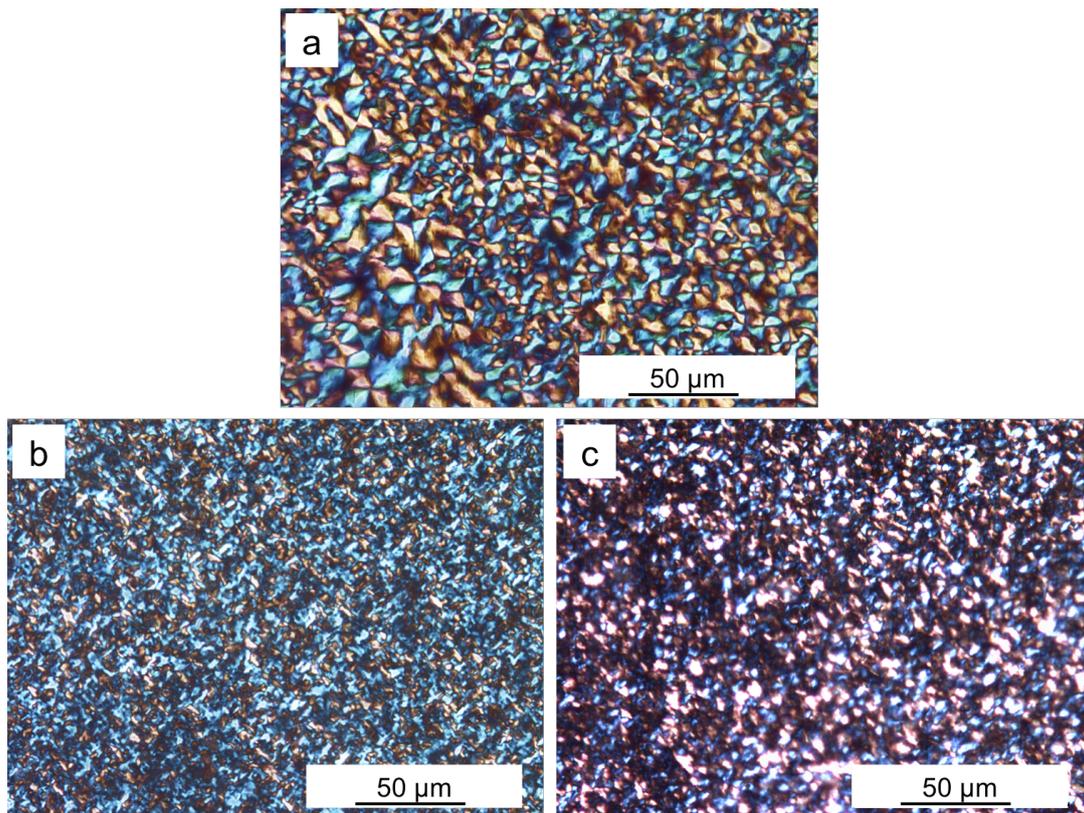


Abbildung 86: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten der Proben a) *PP120 + 0,03 Gew.-% beta Ref*, b) *PP120 + 0,1 Gew.-% beta NM1* und c) *PP120 + 0,3 Gew.-% beta NM2*.

Die Unterschiede zwischen den Proben werden sehr viel deutlicher, wenn man die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der geätzten Querschnitte betrachtet (Abbildung 87). Wie bereits aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen zu erahnen, weist die Probe mit *beta Ref* relativ große, teilweise deutlich spärolithische Strukturen auf. Die Probe mit *beta NM1* weist sehr viel feinere, bündelartige Strukturen auf. Die Zugabe von *beta NM2* resultiert in einer deutlichen Shish-Kebab-Struktur aus sehr homogen über die Probe verteilten Kristalllamellen, die senkrecht zu den herausgelösten faserartigen Nukleierungsmittel-Strukturen angeordnet sind. Je nachdem ob die Nukleierungsmittelfasern parallel oder senkrecht zur Oberfläche angeordnet sind, sind die Kristalllamellen als dünne Lamellen senkrecht zur herausgelösten Faser (Abbildung 88 links) oder als scheibenförmige Flächen rund um das Loch, aus dem das Additiv herausgelöst wurde (Abbildung 88 rechts) erkennbar.

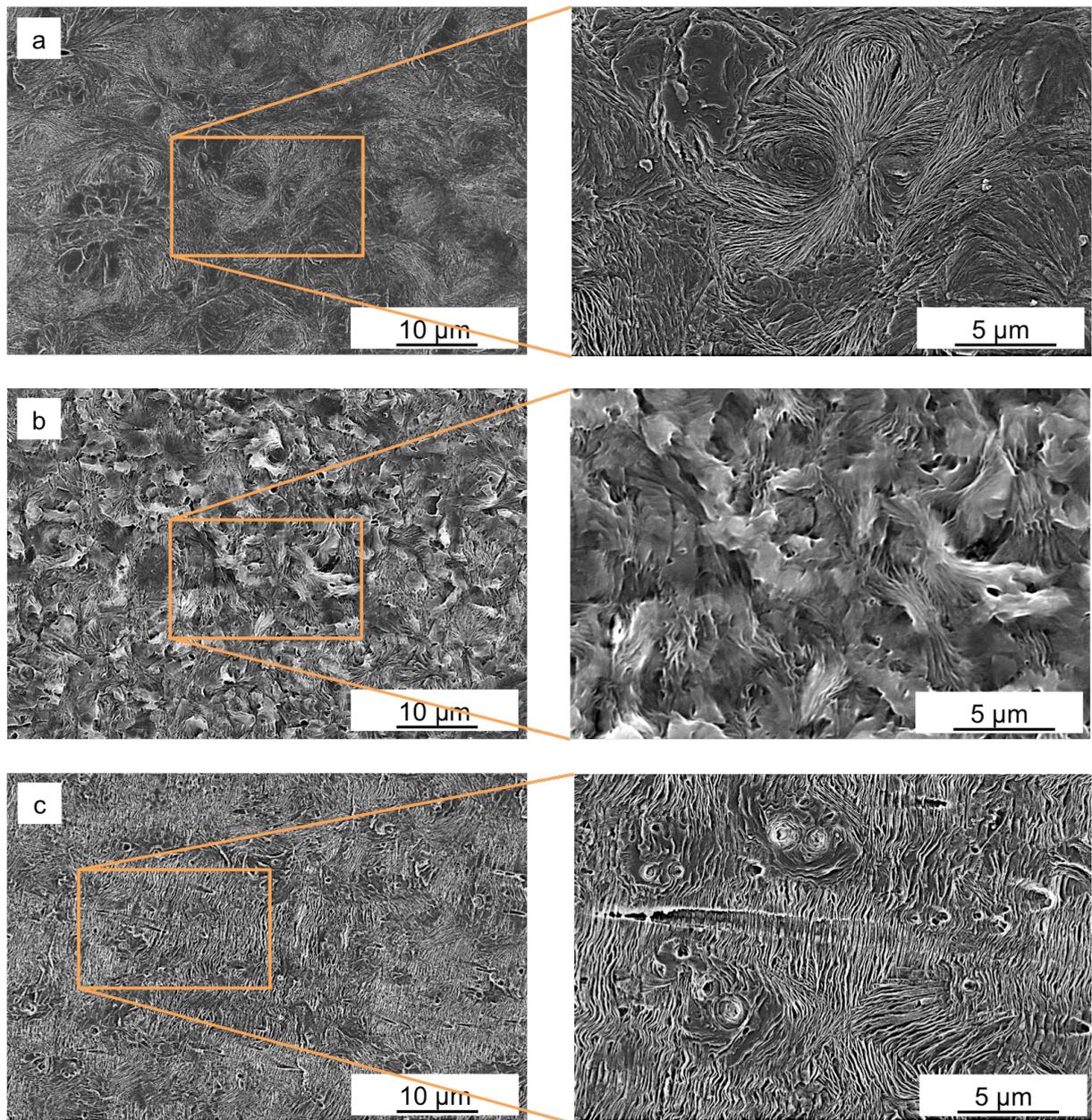


Abbildung 87: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der angeätzten Querschnitte der Proben a) *PP120 + 0,03 Gew.-% beta Ref*, b) *PP120 + 0,1 Gew.-% beta NM1* und c) *PP120 + 0,3 Gew.-% beta NM2*.

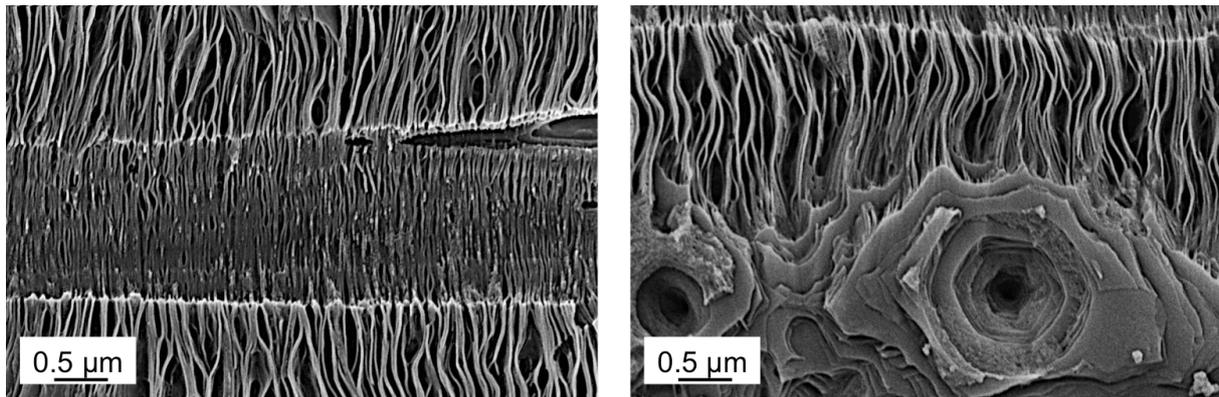


Abbildung 88: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der angeätzten Querschnitte der Proben mit 0,3 Gew.-% *beta* NM2

6.4.2 Unterschiede im mechanischen Verhalten unter quasistatischer Belastung

Betrachtet man das Verhalten der Materialien unter quasistatischer Zugbelastung, so können deutliche Unterschiede festgestellt werden. In Tabelle 17 sind die charakteristischen Kennwerte aus dem Zugversuch zusammengefasst. Während die Zugfestigkeit für die drei Materialien im Rahmen der Standardabweichung beinahe identisch ist, sind bei E-Modul und Bruchdehnung deutliche Effekte zu beobachten. Die beiden Materialien mit den 1,3,5-Benzoltriamid-basierten Nukleierungsmitteln resultieren in deutlich höheren Werten für den E-Modul als das Referenz-Additiv.

Untersuchungen vom Pukanszky *et al.* [121] legen die Vermutung nahe, dass eine Korrelation zwischen der Dicke der Kristalllamellen und dem Modul des Materials besteht. Ein Vergleich der Tendenzen von E-Modul und der mittels SAXS Messungen ermittelten Langperiode der Materialien (Abbildung 89) ergibt auf den ersten Blick jedoch keinen direkten Zusammenhang.

Tabelle 17: Ermittelte Kennwerte aus den quasistatischen Zugversuchen

Material	Morphologie	E-Modul [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
<i>PP120 rein</i>	alpha, sphärolithisch	1320 ± 36	31,5 ± 0,3	17 ± 3
<i>PP120 + 0,03 Gew.-% beta Ref</i>	beta (k = 0,67), teilweise sphärolithisch	1350 ± 17	28,8 ± 0,5	46 ± 18
<i>PP120 + 0,10 Gew.-% beta NM1</i>	beta (k = 0,63), bündelartig	1420 ± 26	28,9 ± 0,2	17 ± 2
<i>PP120 + 0,30 Gew.-% beta NM2</i>	beta (k = 0,63), Shish-Kebab	1560 ± 28	28,1 ± 0,2	35 ± 3

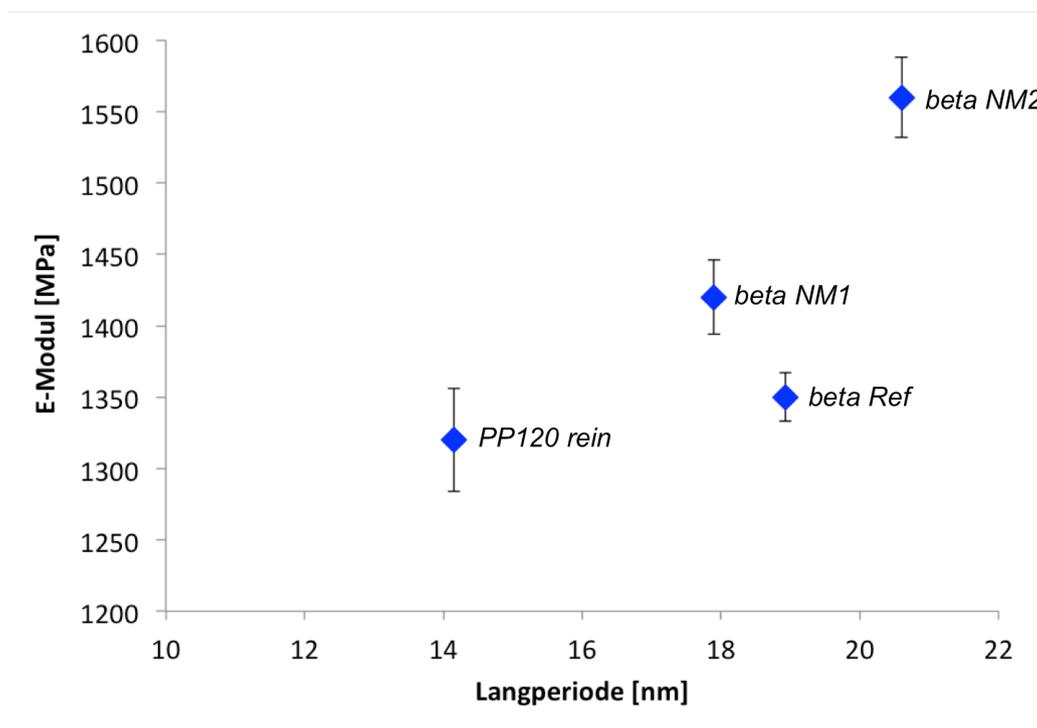


Abbildung 89: Korrelation des E-Moduls mit der Langperiode der Materialien

Zwar besitzt das Material mit der höchsten Langperiode auch den höchsten E-Modul, jedoch müsste demnach das Material mit *beta Ref* einen höheren Modul aufweisen als das Material mit *beta NM1*, da es eine etwas höhere Langperiode aufweist. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Es ist daher zu vermuten, dass auch die Anordnung der Kristalllamellen eine Rolle spielt. Während das Referenzmaterial zumindest teilweise sphärolithische Strukturen erkennen lässt, sind bei *beta NMI* nur leicht gebündelte Strukturen und bei *beta NM2* sehr deutlich Shish-Kebab-artig angeordnete Kristalllamellen erkennbar (s. Kapitel 6.4.1). Dies legt die Vermutung nahe, dass eine nicht sphärolithische Morphologie sich positiv auf den Modul des Materials auswirkt.

Die Bruchdehnung folgt einem anderen Trend. Hier weist das Material mit *beta Ref* die höchste Bruchdehnung auf. Diese ist jedoch mit einer sehr hohen Standardabweichung versehen, die auf ein sehr inhomogenes Material hinweist. Dies wiederum ist durch die schlechte Löslichkeit des Additivs in der Polymerschmelze begründet (s. Kapitel 6.1.1), die zu Agglomeraten und damit Fehlstellen im Material führt. Die anderen beiden Additive weisen eine sehr viel bessere Löslichkeit auf und zeigen aufgrund der Homogenität des Materials sehr viel geringere Standardabweichungen. Das Material mit *beta NM2* weist wie beim E-Modul auch in der Bruchdehnung die höheren Werte auf. Dies dürfte auf die zum Einen auf die sehr gleichmäßige Anordnung der Kristalllamellen zurückzuführen sein, da die Spannung so sehr homogen im Material verteilt werden kann und kaum Bereiche mit Spannungskonzentrationen auftreten, an denen das Versagen vorzugsweise auftritt. Zum Anderen weist das Material mit *beta NM2* eine höhere Langperiode und damit auch eine größere amorphe Schicht zwischen den Kristalllamellen auf. Dies erleichtert die Reorientierung der Kristalllamellen in Belastungsrichtung damit die Kristalllamellenentfaltung und Phasenumwandlung.

6.4.3 Unterschiede im bruchmechanischen Verhalten unter kurzzeitdynamischer Belastung

Der unterschiedliche Einfluss der drei Additive wird auch unter kurzzeitdynamischer Belastung sichtbar. Die Ergebnisse der Charpy-Kerbschlagzähigkeitsprüfung sind in Abbildung 90 und Tabelle 18 zusammengefasst. Wie in Kapitel 6.2.3 beschrieben, kann mit *beta Ref* keine Erhöhung der Schlagzähigkeit gegenüber dem Reinmaterial erreicht werden. Die 1,3,5-Benzoltriamid-basierten Additive hingegen bewirken eine deutlich höhere Zähigkeit des Materials. Trotz deutlich unterschiedlicher Morphologie der Kristalllamellen

resultiert die Zugabe der beiden 1,3,5-Benzoltriamid-basierten Nukleierungsmittel in einer fast identischen Zähigkeit.

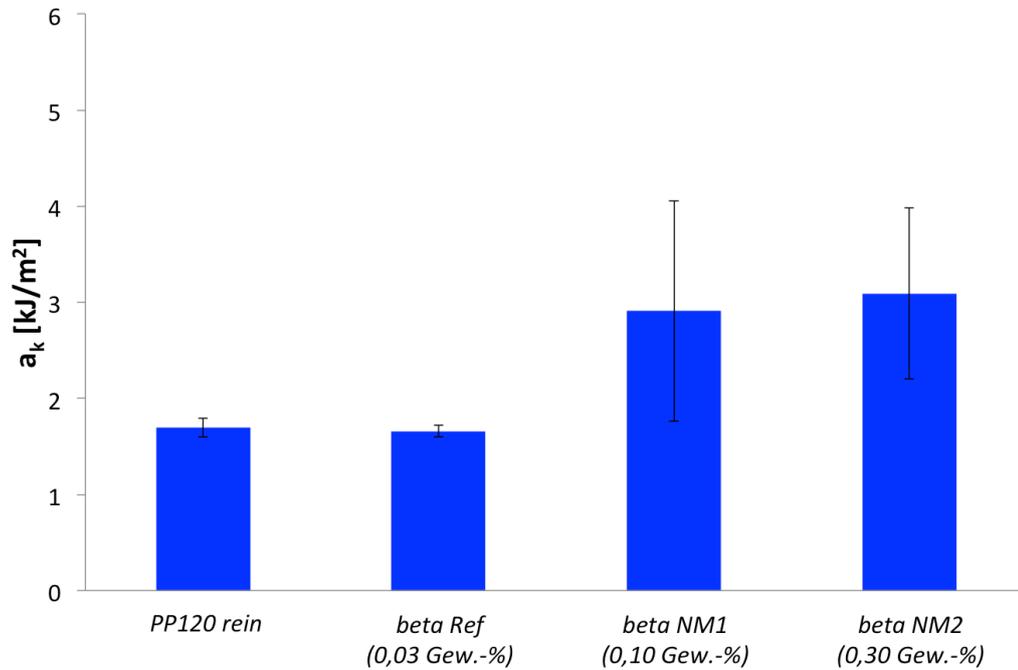


Abbildung 90: Charpy-Kerbschlagzähigkeiten a_k des reinen *PP120* und der Materialien mit 0,03 Gew.-% *beta Ref*, 0,1 Gew.-% *beta NM1* und 0,3 Gew.-% *beta NM2*.

Tabelle 18: Ermittelte Charpy-Kerbschlagzähigkeiten des reinen *PP120* und der nukleierten Materialien

Material	Kerbschlagzähigkeit a_k [kJ/m ²]
<i>PP120 rein</i>	1,70 ± 0,10
<i>PP120</i> + 0,03 Gew.-% <i>beta Ref</i>	1,66 ± 0,06
<i>PP120</i> + 0,10 Gew.-% <i>beta NM1</i>	2,91 ± 1,15
<i>PP120</i> + 0,30 Gew.-% <i>beta NM2</i>	3,09 ± 0,06

Es ist aus der Literatur bekannt, dass eine nicht sphärolithische Struktur zu einer erhöhten Zähigkeit des Materials führt.[9] Ob im Polymer eine sphärolithische oder Shish-Kebab-artige Struktur gebildet wird, hängt von der Struktur des Nukleierungsmittels ab. Faserartige Additivstrukturen resultieren in Shish-Kebab-Strukturen des Polymers, während annähernd sphärische Nukleierungsmittel zu sphärolithischen Strukturen führen. Alle der eingesetzten Additive sind prinzipiell in der Lage, faserartige Strukturen auszubilden. Es ist jedoch bereits bekannt, dass dies stark von Temperatur und Abkühlgeschwindigkeit bei der Herstellung der Polymerprüfkörper abhängig ist.[10],[11],[66] Die Herstellung der Probekörper wurde in dieser Arbeit unter realen Prozessbedingungen durchgeführt, wobei relativ hohe Abkühlgeschwindigkeiten auftreten. Die Löslichkeit der beiden 1,3,5-Benzoltriamid-basierten Nukleierungsmittel ist deutlich höher als die von *beta Ref*. Dies führt dazu, dass die beiden Additive *beta NMI* und *beta NM2* in den eingesetzten Konzentrationen bei der Verarbeitung komplett in der Polymerschmelze gelöst wurden und beim Abkühlen zu Faserstrukturen auskristallisieren konnten. Das Additiv *beta Ref* hingegen ist deutlich schlechter löslich, so dass noch Additivagglomerate in der Schmelze vorhanden sind (vgl. Kapitel 6.2.1), an denen sich beim Abkühlen der Schmelze noch mehr Nukleierungsmittel sammelt, das dann keine Faserstrukturen ausbilden kann. Dem Polymer stehen deshalb bei der Kristallisation weniger Fasern als Nukleierungskeime zur Verfügung, so dass sich kaum Shish-Kebab-Strukturen ausbilden können. Geringere Konzentrationen führen jedoch, wie in dieser Arbeit gezeigt, nicht zu hohen Anteilen der beta Modifikation. Des Weiteren ist bisher nichts über die Kinetik der Faserbildung verschiedener supramolekularer Additive bekannt. Auch hier können sich deutliche Unterschiede ergeben, die bei schnellen Abkühlraten eine Rolle spielen können.

Aus dem Vergleich der Kerbschlagzähigkeiten bei Einsatz dieser drei Additive kann gefolgert werden, dass eine Erhöhung der Kerbschlagzähigkeit in einem hochfließfähigen Polypropylen nicht allein durch die Nukleierung der beta Modifikation, sondern lediglich durch eine Kombination von beta Modifikation und Änderung der morphologischen Anordnung der Kristalllamellen weg von einer sphärolithischen hin zu einer Shish-Kebab-Struktur erreicht werden kann. Die Zugabe von *beta Ref* führt deshalb nicht zu einer Erhöhung der Kerbschlagzähigkeit, während die 1,3,5-Benzoltriamid-basierten Nukleierungsmittel diese steigern. Die Stärke der Ausprägung der Shish-Kebab-Struktur, die bei Zugabe von *beta NM2* wesentlich deutlicher ist, als bei Zugabe von *beta NMI* scheint jedoch im Fall der hohen

Belastungsgeschwindigkeiten keine entscheidende Rolle zu spielen, so dass beide 1,3,5-Benzoltriamid-basierten Nukleierungsmittel in der gleichen Zähigkeit resultieren.

6.4.4 Unterschiede im Ermüdungsrissausbreitungsverhalten

Ein Vergleich des Einflusses der drei unterschiedlichen Additive bei gleichem Anteil der beta Modifikation zeigt auch im Hinblick auf das Ermüdungsrissausbreitungsverhalten im Material Unterschiede. Die Rissausbreitungskurven der drei Materialien sind in Abbildung 91 im Vergleich dargestellt.

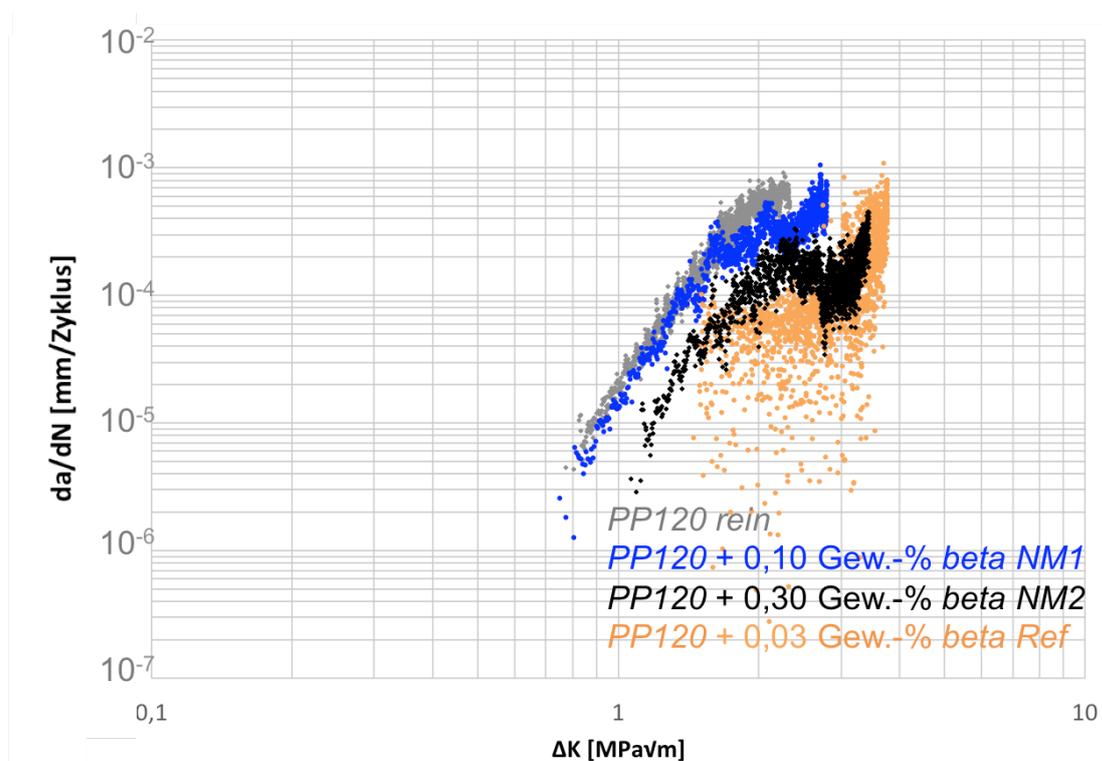


Abbildung 91: Ermüdungsrissausbreitungsgeschwindigkeiten des reinen *PP120* und der Materialien mit 0,1 Gew.-% *beta NM1*, 0,3 Gew.-% *beta NM2* und 0,03 Gew.-% *beta Ref*.

Wie bereits in Kapitel 6.2.4 diskutiert, zeigt das Material mit *beta Ref* ein sehr inhomogenes Verhalten, welches auf die schlechte Dispergierung des Additivs zurückzuführen ist. Das Material mit *beta NM1* zeigt, wie in Kapitel 6.3.4 beschrieben, bei geringen Spannungsintensitäten nur eine sehr geringe Änderung im Vergleich zum Reinmaterial, während bei

hohen Spannungsintensitäten deutliche Unterschiede zu erkennen sind. Die Proben mit *beta NM2* zeigen bei gleichem Anteil an *beta* Modifikation ein deutlich zäheres Verhalten als die mit *beta NM1*. Die Rissinitiierung findet bei deutlich höheren Spannungsintensitäten statt, während die Steigungen der Kurven und damit die Empfindlichkeit gegenüber Änderungen in der Spannungsintensität identisch sind.

Dies wird auch in den Aufnahmen der Bruchflächen der Materialien deutlich, die in Abbildung 92 dargestellt sind. Während auf den geringsten Vergrößerungen noch kaum Unterschiede zu erkennen sind, wird das unterschiedliche Verhalten der Materialien mit zunehmender Vergrößerung deutlicher. Während reines *PP120* und das Material mit *beta NM1* vor allem deutliche Zipfelbildung aufweist, zeigt das Material mit *beta NM2* deutlich mehr Fibrillierung, was darauf hinweist, dass nicht nur in der amorphen Phase, sondern auch in den kristallinen Bereichen eine Deformation stattgefunden hat, was sich in einer höheren Zähigkeit widerspiegelt. Im Material mit 0,03 Gew.-% *beta Ref* zeigen sich sowohl Bereiche mit einem hohen Grad an Fibrillierung als auch Bereiche, in denen nur Scherfließen zu erkennen ist. Auffallend ist, dass nur in den Proben mit *beta NM2* Nukleierungsmittel-Fasern in den Bruchflächen zu finden sind (Abbildung 92 c). Dies kann auf die höhere Konzentration zurückzuführen sein, die bei diesem Additiv aufgrund der guten Löslichkeit im Polymer eingesetzt werden kann. Es ist deutlich zu erkennen, dass Polymer-Fibrillen von diesen Strukturen ausgehen. Vergleicht man diese Beobachtung mit den Aufnahmen der geätzten Querschnitte der Proben, so kann angenommen werden, dass die gleichmäßige Anordnung der Polymerkristalllamellen entlang der Nukleierungsmittelstrukturen eine Orientierung und Verstreckung der Kristalllamellen beim Risswachstum ermöglicht, so dass ein hohes Maß an Fibrillierung entsteht. Die extrem stark ausgeprägte Shish-Kebab-Struktur in Verbindung mit der *beta* Modifikation trägt somit zu einer Verbesserung des Ermüdungsrissoausbreitungsverhaltens bei.

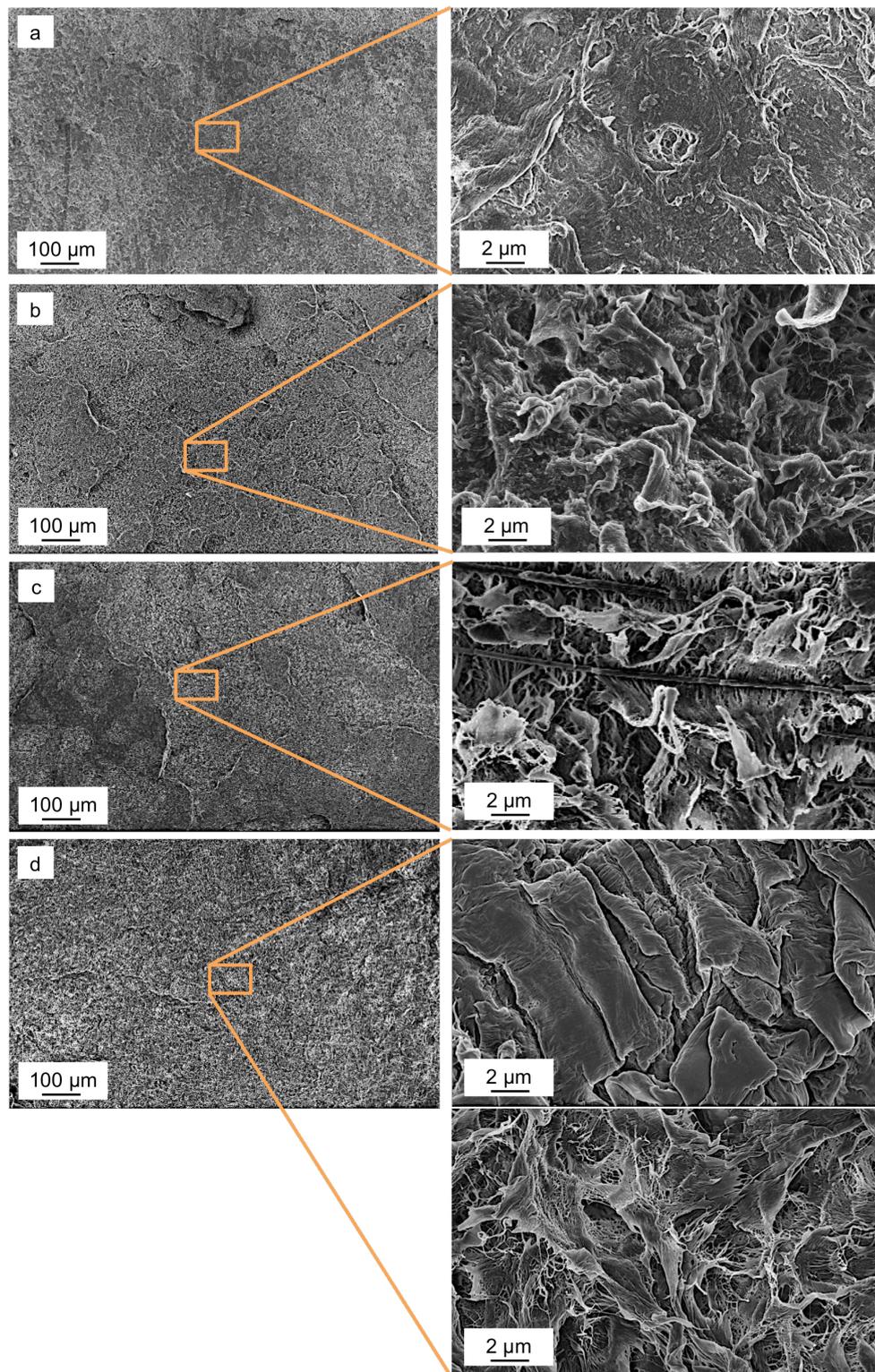


Abbildung 92: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen aus den Ermüdungsrissausbreitungsversuchen (Bereich des stabilen Risswachstums; da/dN ca. 10^{-4}): a) PP120 rein; b) PP120 + 0,1 Gew.-% beta NM1; c) PP120 + 0,3 Gew.-% beta NM2; d) PP120 + 0,03 Gew.-% beta Ref. Das Risswachstum erfolgte von links nach rechts.

6.4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden drei Materialien verglichen, die sich kaum oder gar nicht in ihrem Anteil an beta Modifikation jedoch teilweise stark in ihrer kristallinen Überstruktur und ihrem Verhalten unter mechanischer Belastung unterschieden verglichen. Mit diesen Untersuchungen konnte der Einfluss der kristallinen Überstrukturen auf die Eigenschaften des Polymers bei gleichem Kristallinitätsgrad und gleichem Anteil an beta Modifikation evaluiert werden. Es konnte hierbei gezeigt werden, dass eine Shish-Kebab-Struktur des Polymers, wie sie besonders ausgeprägt durch das Additiv *beta NM2* im Polymer induziert wurde, sowohl unter quasistatischer als auch unter dynamischer Belastung zu einem verbesserten Verhalten des Materials führt. Unter schlagartiger Beanspruchung ist dieser Einfluss weniger ausgeprägt, jedoch kann festgestellt werden, dass eine Abweichung von der sphärolithischen Morphologie nötig ist, um eine Verbesserung der Zähigkeit zu erzielen. Dies könnte auf eine bessere Verzahnung der kristallinen Überstrukturen zurückzuführen sein und konnte durch alle eingesetzten 1,3,5-Benzoltrisamid-basierten Nukleierungsmittel erreicht werden. Es konnte gezeigt werden, dass der Verhalten des Materials unter quasistatischer Belastung und bei den Ermüdungsrissausbreitungsversuchen umso besser ist, je ausgeprägter die Shish-Kebab-Struktur des Polymers ist. Das Referenzadditiv *beta Ref* führt aufgrund der schlechten Löslichkeit bei allen Untersuchungen zu großen Streuungen.

6.5 Einfluss eines BTAs auf die Schlagzähigkeit unterschiedlicher Polypropylen-Typen

Die Ergebnisse zur Steigerung der Kerbschlagzähigkeit durch Zugabe von beta Nukleierungsmitteln wurden in der Literatur für Polypropylen-Typen mit Fließfähigkeiten im Bereich von 0,3 bis 40 g/10 min berichtet. Für alle Additive zeigt sich hierbei bei höheren MFR-Werten eine Abnahme im Maß, in dem die Zähigkeit gesteigert werden kann. Im vorhergehenden Kapitel konnte bereits gezeigt werden, dass die Zähigkeit eines hochfließfähigen Polypropylens (MFR 120 g/10 min) durch die Zugabe von 1,3,5-Benzoltriamid-basierten Nukleierungsmitteln deutlich gesteigert werden kann. Um einordnen zu können, wie effektiv diese neuen Additive in Polypropylen-Typen mit niedrigeren Schmelzflussraten im Vergleich zu anderen Nukleierungsmitteln aus der Literatur wirken, wird das beta-Nukleierungsmittel *beta NM3*, das zum höchsten Anteil an beta Modifikation im Polymer führte und auch hinsichtlich Schlagzähigkeit die besten Werte erzielte, in diesem Kapitel in Polypropylen-Typen mit Schmelzflussraten von 2 und 25 g/10 min untersucht und mit den Ergebnissen aus der Literatur verglichen. Der Vollständigkeit halber sind die Ergebnisse für *PP120* jeweils mit aufgeführt.

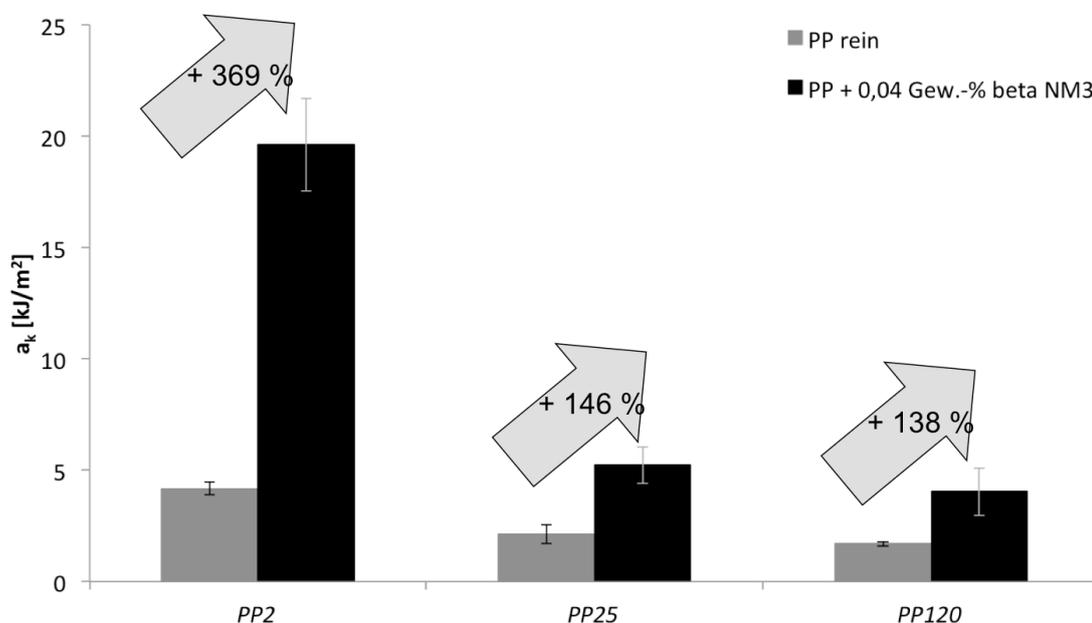


Abbildung 93: Charpy-Kerbschlagzähigkeiten a_k der reinen PP-Typen und der Materialien mit 0,04 Gew.-% *beta NM3*.

In Abbildung 93 sind die Charpy-Kerbschlagzähigkeiten der reinen und mit *beta NM3* nukleierten Materialien aufgetragen. Die Kerbschlagzähigkeiten der reinen Materialien nehmen, wie erwartet, mit steigendem MFR ab. In allen Materialien kann durch die Zugabe von *beta NM3* eine Erhöhung der Zähigkeit erreicht werden. Das Maß der Steigerung fällt jedoch bei geringeren Fließfähigkeiten (*PP2*) deutlich stärker aus, als bei höheren (*PP25*, *PP120*). Diese Tendenz wurde auch in der Literatur für andere beta-Nukleierungsmittel beobachtet.[3]

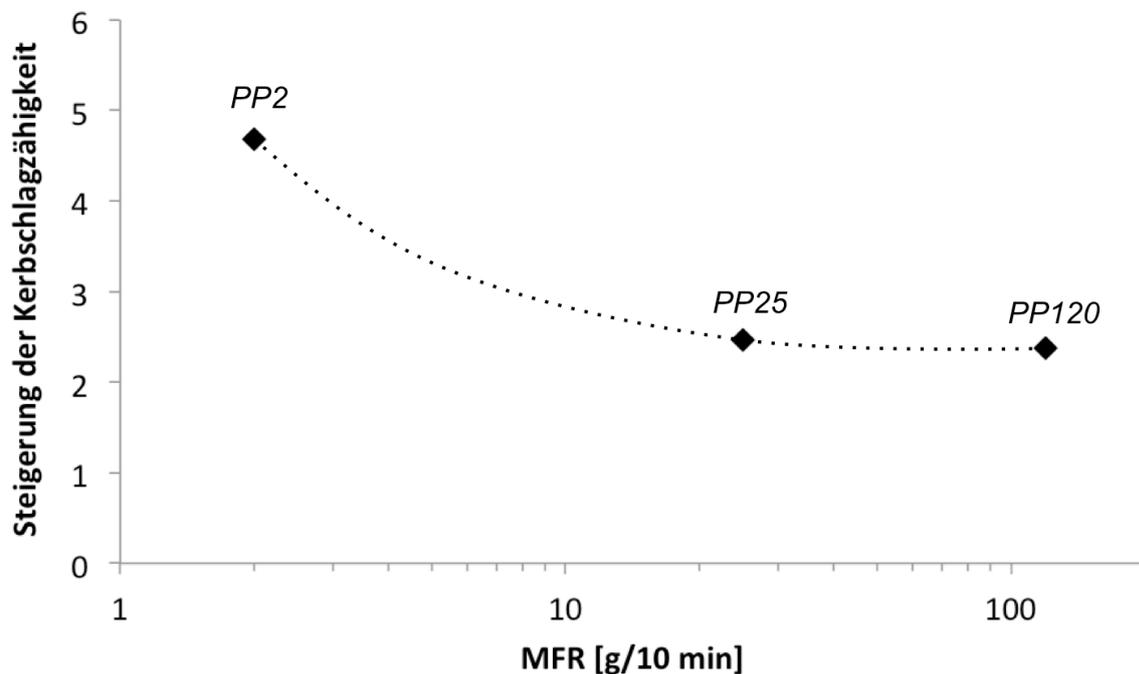


Abbildung 94: Steigerung der Kerbschlagzähigkeit von PP-Typen mit unterschiedlicher Fließfähigkeit durch Zugabe von *beta NM3*. Die Werte sind auf die Kerbschlagzähigkeit des jeweiligen Reinmaterials normiert.

Um einen Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Additiven zu ermöglichen, wird die Steigerung der Kerbschlagzähigkeit durch das beta-Nukleierungsmittel für jedes der untersuchten Materialien (analog zu Abbildung 24) in Abhängigkeit des MFR aufgetragen. Dabei wird der Wert der Kerbschlagzähigkeit des nukleierten Polymers auf den Wert des jeweiligen Reinmaterials normiert. Eine Steigerung der Kerbschlagzähigkeit von zwei bedeutet somit eine doppelt so hohe Zähigkeit wie das zugehörige Reinmaterial. Diese

Auftragung ist für die Materialien mit *beta NM3* in Abbildung 94 dargestellt. In dieser Auftragung wird die sinkende Effektivität des Additivs mit steigender Schmelzflussrate deutlich. Nach einem Abfall bei geringen Schmelzflussraten wird ein Plateau erreicht.

In Abbildung 95 sind diese Werte in das Diagramm mit den beta-Nukleierungsmitteln aus der Literatur aufgenommen. Es wird deutlich, dass *beta NM3* über den gesamten untersuchten Bereich die Zähigkeit der Polypropylen-Typen effektiver steigert als jedes der anderen Additive. Besonders bei geringen Schmelzflussraten schneidet das 1,3,5-Benzoltriamid-basierte Nukleierungsmittel deutlich besser ab. Dies ist auf die nicht-sphärolithische Morphologie der Polymerkristalllamellen zurückzuführen.

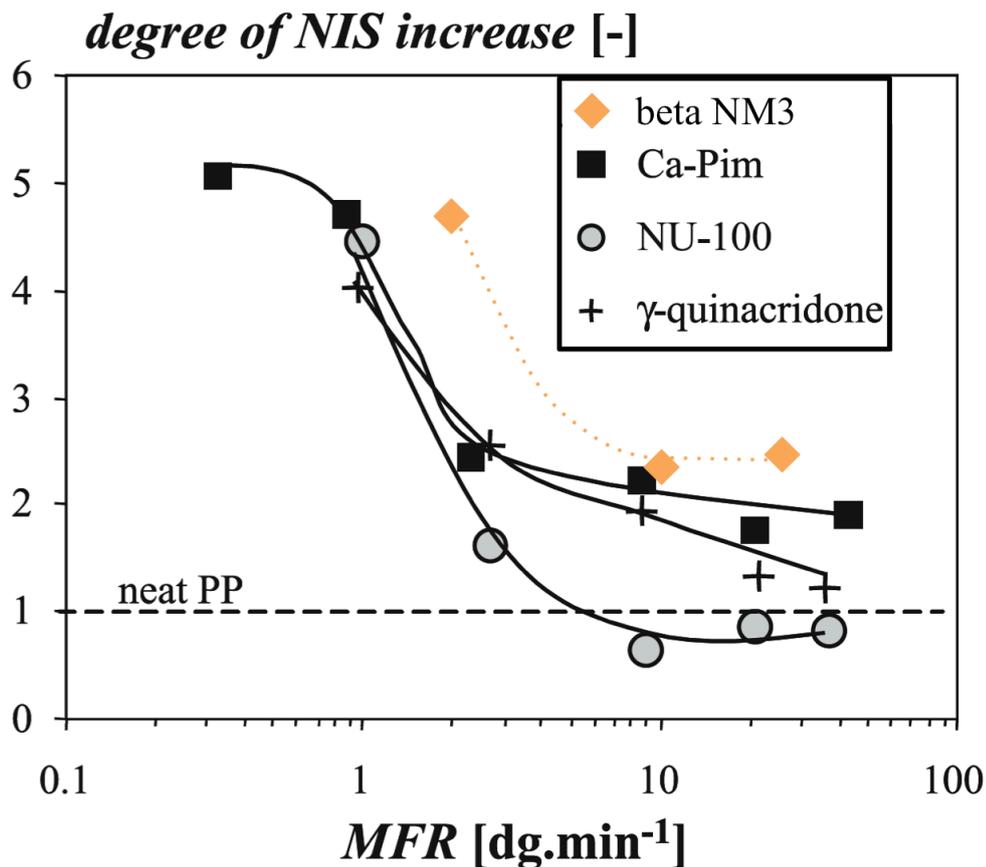


Abbildung 95: Vergleich der Effektivität von *beta NM3* mit verschiedenen beta-Nukleierungsmitteln, die Kerbschlagzähigkeit von PP mit verschiedener Fließfähigkeit zu steigern.

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass 1,3,5-Benzoltrisamid-basierte Nukleierungsmittel nicht nur in der Lage sind, Polypropylen mit hohen Fließfähigkeiten positiv hinsichtlich der Zähigkeit zu modifizieren, sondern auch eine hohe Wirksamkeit in Polypropylen-Typen mit geringerer Fließfähigkeit aufweisen. Im Vergleich zu beta-Nukleierungsmitteln aus der Literatur schneiden die BTAs aufgrund ihres Einflusses auf die kristallinen Überstrukturen des Polymers deutlich besser ab.

7 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Kristallmorphologie eines hochfließfähigen, für Spritzgießenwendungen interessanten, isotaktischen Polypropylens (MFR 120 g/10 min) mit Hilfe von Nukleierungsmitteln zu beeinflussen und dadurch die Zähigkeit des Polymers deutlich zu steigern. Hierbei sollte eine Steigerung der Kerbschlagzähigkeit von mindestens 50 % erreicht werden. Der Fokus dieser Arbeit lag dabei auf 1,3,5-Benzoltrisamid-basierten supramolekularen Nukleierungsmitteln. Als kommerzielles Referenzadditiv dient ein Bisamid-basiertes Nukleierungsmittel. Für PP-Typen mit niedrigeren Fließfähigkeiten ist aus der Literatur bekannt, dass hauptsächlich eine leichtere Reorientierung der Kristalllamellen der beta Modifikation im Vergleich zur alpha Modifikation und eine Phasenumwandlung von beta zu alpha Modifikation für das unterschiedliche mechanische Verhalten der beiden Kristallmodifikationen verantwortlich sind. Um ein Verständnis für den Wirkmechanismus der Additive im Polymer zu entwickeln und die mikromechanische Wirkungsweise der beta Modifikation in einem hochfließfähigen Polypropylen aufzuklären, wurden ausgiebige morphologische und mechanische Untersuchungen durchgeführt.

Zu Beginn wurde mit geringen Materialmengen eine systematische, konzentrationsabhängige Untersuchung des Verhaltens der Nukleierungsmittel in der Polymerschmelze und des Kristallisationsverhaltens des Polymers durchgeführt. Für jedes der Additive wurde dabei anhand der Löslichkeit in der Polymerschmelze, und der Nukleierung der beta Modifikation eine optimale Konzentration bestimmt, die für die weiteren Untersuchungen herangezogen wurde.

Eine ausgiebige Studie zum Einfluss des kommerziellen Nukleierungsmittels *beta Ref* auf die Morphologie und das mechanische Verhalten eines hochfließfähigen Polypropylens zeigte, dass die beta Modifikation erfolgreich in einem solchen Polymer nukleiert werden kann. Die morphologischen Überstrukturen ändern sich hierbei von klar abgegrenzten alpha Spärolithen im Reinmaterial zu teilweise eher bündelartigen Strukturen in beta Modifikation in den nukleierten Proben. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Nukleierungsmittels sind jedoch Additivagglomerate in den Proben zu finden. Unter quasistatischer Zugbelastung konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse aus der Literatur für Polypropylen-Typen mit einem geringeren MFR auf das hier verwendete Polymer übertragen werden können und eine maximale Bruchdehnung bei einer Konzentration von 0,03 Gew.% *beta Ref* erreicht werden

kann. Ebenfalls konnte bestätigt werden, dass *beta Ref* nicht in der Lage ist, die Kerbschlagzähigkeit eines Polypropylens mit hohem MFR zu erhöhen. Zum ersten Mal wurden Messungen zum Ermüdungsrissausbreitungsverhalten von Polypropylen mit *beta Ref* durchgeführt. Hier konnte gezeigt werden, dass die Zähigkeit des Materials zwar gesteigert werden kann, aufgrund der schlechten Löslichkeit des Additivs jedoch starke Inhomogenitäten im Material vorliegen.

Die Untersuchungen zum Einfluss von verschiedenen 1,3,5-Benzoltrisamid-basierten Nukleierungsmitteln auf das Verhalten eines hochfließfähigen Polypropylens (MFR 120 g/10 min) zeigten, dass die verwendeten Additive erfolgreich dazu eingesetzt werden können, die *beta* Modifikation im Polymer induzieren. Licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen klare *alpha*-Sphärolithe für das reine *PP120*, während die nukleierten Materialien keine sphärolithischen Strukturen erkennen lassen. Die Materialien mit *beta NM1* und *beta NM3* zeigen bündelartige Strukturen, während die Proben mit *beta NM2* sehr homogen über die Probe verteilte Kristalllamellen aufweisen. Eine Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der Materialien zeigt sowohl quasistatisch als auch kurzzeitdynamisch und unter Ermüdungsrissausbreitung einen Einfluss der Additive auf das Verhalten des Polymers. Mit steigendem *k*-Wert ist zwischen den beiden untersuchten *beta*-Nukleierungsmitteln mit ähnlicher resultierender Polymer-Morphologie eine Zunahme in der Bruchdehnung und Abnahme der Zugfestigkeit zu beobachten. Die erhöhte Duktilität kann auf einen Phasenübergang von der *beta* Modifikation zur *alpha* Modifikation und eine eingeschränkte Beweglichkeit der Kristalllamellen in der *alpha* Modifikation zurückgeführt werden. Unter kurzzeitdynamischer Belastung im Kerbschlagbiegeversuch kann, anders als mit dem kommerziellen *beta*-Nukleierungsmittel, eine deutliche Steigerung der Zähigkeit um bis zu 135 % durch die Zugabe der 1,3,5-Benzol-trisamid-basierten Nukleierungsmittel erreicht werden. Das Ziel einer Steigerung der Zähigkeit eines hochfließfähigen Polypropylens um mindesten 50 % wurde damit deutlich übertroffen. Anders als unter vergleichsweise langsamer quasistatischer Belastung kann diese Zähigkeitssteigerung aufgrund der schnellen Belastung des Materials nicht auf einen Phasenübergang zwischen den Kristallmodifikationen zurückgeführt werden. Vielmehr wird die nicht sphärolithische Struktur des Polymers durch Zugabe der BTAs und die höhere Beweglichkeit der *beta* Kristalllamellen gegeneinander als Grund für die Steigerung angesehen. Durch einen Vergleich mit einem *alpha*-Nukleierungsmittel, das eine deutlichen Shish-Kebab-Struktur des

Polymers induziert, konnte jedoch gezeigt werden, dass eine nicht sphärolithische Struktur alleine (ohne beta Modifikation) nicht ausreichen ist, um die Zähigkeit des Materials zu steigern. Zum ersten Mal wurden systematische Ermüdungsrissausbreitungsversuche an Materialien mit unterschiedlicher Kristallmodifikation durchgeführt. Zwischen dem reinen *PP120* und den beta-nukleierten Materialien kann im Verlauf der Messkurve nur bei hohen Spannungsintensitäten ein deutlicher Unterschied beobachtet werden, der auf die unterschiedliche Beweglichkeit der kristallinen Bereiche zurückzuführen ist.

Ein Vergleich von drei Materialien, die sich kaum oder gar nicht in ihrem Anteil an beta Modifikation jedoch teilweise stark in ihrer kristallinen Überstruktur unterscheiden, konnte den Einfluss der kristallinen Überstrukturen auf die Eigenschaften des Polymers bei gleichem Kristallinitätsgrad und gleichem Anteil an beta Modifikation aufzeigen. Hierbei konnten die Ergebnisse aus der Literatur für iPP mit einem geringen MFR, nach denen einen Shish-Kebab Struktur zu einer höheren Schlagzähigkeit führt, für PP mit einem MFR von 120 g/10 min bestätigt und auf Ermüdungsrissausbreitungseigenschaften erweitert werden. Es konnte gezeigt werden, dass eine Shish-Kebab-Struktur des Polymers, wie sie besonders ausgeprägt durch das Additiv *beta NM2* im Polymer induziert wurde, sowohl unter quasistatischer als auch unter dynamischer Belastung zu einem verbesserten Verhalten des Materials führt. Unter schlagartiger Beanspruchung ist dieser Einfluss weniger ausgeprägt, jedoch kann festgestellt werden, dass eine Abweichung von der sphärolithischen Morphologie nötig ist, um eine Verbesserung der Zähigkeit zu erzielen.

Abschließend wurde ein ausgewähltes 1,3,5-Benzoltrisamid in Polypropylen-Typen unterschiedlicher Fließfähigkeit untersucht, um einen Vergleich mit Additiven aus der Literatur zu ermöglichen. Hierbei konnte, wie erwartet, gezeigt werden, dass 1,3,5-Benzoltrisamid-basierte Nukleierungsmittel nicht nur in der Lage sind, Polypropylen mit hohen Fließfähigkeiten positiv hinsichtlich der Zähigkeit zu modifizieren, sondern auch eine hohe Wirksamkeit in Polypropylen-Typen mit geringerer Fließfähigkeit aufweisen. Im Vergleich zu beta-Nukleierungsmitteln aus der Literatur schneiden die BTAs aufgrund ihres Einflusses auf die kristallinen Überstrukturen des Polymers deutlich besser ab.

8 Summary

The objective of the present work has been the increase in toughness of an isotactic polypropylene with high melt flowability, as it is interesting for injection molding applications, by influencing the crystalline morphology with nucleating agents. In doing so, impact strength of the polymer should be increased by at least 50 %. Focus of this work was the group of 1,3,5-benzenetrisamide-based supramolecular nucleating agents. As a commercial reference, a bisamide-based nucleating agent was used. For PP types with lower flowability it is known from the literature, that mainly an easier reorientation of the crystal lamellae of the beta modification in comparison to the alpha modification and a phase transition from beta to alpha modification is responsible for the different mechanical behavior of the two crystal modifications. In order to establish an understanding for the effectiveness of the additives and the micromechanical mechanism of the beta modification in a polypropylene with high melt flowability, extensive morphological and mechanical investigations were performed.

In the beginning, a systematical concentration-dependent study of the behavior of the nucleating agents in the polymer melt and the crystallization behavior of the polymer was performed with small amounts of material. For each of the additives, an optimum concentration was determined based on the solubility in the polymer melt and the nucleation of the beta modification in the polymer.

A comprehensive investigation of the influence of the commercial nucleating agent *beta Ref* on the morphology and the mechanical behavior of a polypropylene with high melt flowability shows that the beta modification can be successfully nucleated in such a polymer. The crystalline superstructures change from alpha spherulites with clear boundaries in the neat material to partially bundle-like structures in beta modification in the nucleated samples. Due to the low solubility of the nucleating agent, agglomerates can be found in the samples. Quasistatic tensile tests prove that the results from literature for polypropylene types with lower MFR can be transferred to the polymer used in this study. The maximum elongation at break is achieved with a concentration of 0.03 wt.-% *beta Ref*. It could also be confirmed that *beta Ref* cannot be used to increase the impact strength of a polypropylene with high melt flowability. For the first time, fatigue-crack-propagation measurements were performed on

samples with *beta Ref*. The results show, that the toughness of the material can be improved. However, strong inhomogeneities are observed due to the low solubility of the additive.

Analyses of the influence of different 1,3,5-benzenetrisamide-based nucleating agents on the behavior of a polypropylene with high melt flowability (MFR 120 g/10 min) show that these additives can be used to nucleate the beta modification in the polymer. Images taken by light and electron microscopy show clear alpha spherulites for neat *PP120* whereas no spherulitic structures can be found in the nucleated materials. Samples with *beta NMI* und *beta NM3* show bundle-like structures while samples with *beta NM2* reveal very homogeneously distributed crystal lamellae over the whole sample. Investigations of the mechanical properties of the materials show an influence of the additives on the quasistatic as well as short time dynamic and fatigue-crack behavior of the polymer. With increasing k-value, an increase in elongation at break and decrease in tensile strength is observed between the two beta nucleating agents that result in a similar polymer morphology. The increased ductility can be explained by a phase transition from beta to alpha modification and a decreased mobility of the crystal lamellae in the alpha modification. In contrast to the commercial beta-nucleating agent, an increase up to 135 % in impact toughness can be achieved with the 1,3,5-benzenetrisamide-based nucleating agents under short time dynamic load in a notched flexural impact test. The aim of increasing the toughness of a polypropylene with high melt flowability by at least 50 % has therefore been surpassed by far. In contrast to the findings for slow deformation under quasistatic tensile load, the increase in toughness cannot be attributed to a phase transition between crystal modifications due to the fast deformation. Rather, the non-spherulitic structure of the polymer as a result of the nucleation with BTAs and the higher mobility of the beta crystal lamellae can be seen as the reason for the increase. A comparison with an alpha nucleating agent that results in a clear shish-kebab structure of the polymer proves, that a non-spherulitic structure alone (without beta modification) is not enough to increase the toughness of the material. For the first time, systematic measurements of fatigue-crack-propagation through materials with different crystal modifications were performed. For neat *PP120* and the beta-nucleated materials, clear differences can only be observed at high stress intensities. This can be attributed to the different mobility of the crystalline regions.

A comparison of three materials that differ very little or not at all in the amount of beta modification and degree of crystallinity but show strong differences in the crystalline superstructures has been made to show the effect of these crystalline superstructures on the properties of the polymer. The results from literature for PP with lower MFR, that report an increase in impact toughness for shish-kebab structure, could be confirmed for PP with a MFR of 120 g/10 min and extended to fatigue crack propagation behavior. It could be shown that a shish-kebab structure, as it is found very pronounced with the additive *beta NM2*, is beneficial for the behavior of the polymer under quasistatic as well as dynamic load. This influence is less pronounced under short-time dynamic load. However, a deviation from a spherulitic morphology has been found necessary in order to improve the toughness.

In the end, one of the 1,3,5-benzenetrisamides has been selected for an investigation in polypropylene types with different melt flowability in order to enable a comparison with additives from literature. Here, as expected, it could be shown that 1,3,5-benzenetrisamide-based nucleating agents cannot only be used to modify polypropylene with a high melt flowability with regard to its toughness, but also show a high effectiveness in polypropylene types with lower melt flowability. As a result of their influence on the crystalline superstructures of the polymer, BTAs show by far superior behavior compared to the beta-nucleating agents from literature.

9 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Gruppe der supramolekularen Additive erfolgreich eingesetzt werden kann, um die Zähigkeit von Polypropylen zu steigern. Die Untersuchungen dieser Arbeit beschränken sich hierbei auf Polypropylen-Typen ohne weitere Füll- oder Zusatzstoffe. Da dem Polymer für die meisten Anwendungen jedoch z.B. Farb- oder Füllstoffe zugesetzt werden, wäre es von großem Interesse, den Einfluss der 1,3,5-Benzoltriamid-basierten Additive in Gegenwart anderer Additive zu untersuchen. Hierbei ist die Nukleierungs-Aktivität der eingesetzten Additive von entscheidender Rolle, da das Polymer beim Abkühlen zuerst an der Oberfläche des aktiveren Nukleierungsmittels kristallisiert. Viele der kommerziell eingesetzten Pigmente sind gute alpha Nukleierungsmittel, so dass das Polymer auch in Gegenwart von beta Nukleierungsmitteln in alpha Modifikation kristallisiert.[8] Es werden also beta Nukleierungsmittel mit einer höheren Nukleierungsaktivität als das Pigment benötigt. Aufgrund ihrer hohen Oberfläche wirken auch viele Nanoadditive wie z.B. Schichtsilikate als Nukleierungsmittel für Polypropylen. Erste Ergebnisse aus der Literatur zum Einfluss des beta Nukleierungsmittels TMB-5 in Schichtsilikat-Nanokompositen zeigen jedoch auf, dass eine beta Nukleierung auch in Gegenwart der Schichtsilikate möglich sein kann.[122]

Im Rahmen erster Studien zum Einfluss von 1,3,5-Benzoltriamiden auf die Morphologie von Polypropylen-Schäumen konnte bereits gezeigt werden, dass diese Additive als Schaumnukleierungsmittel im Schaumspritzguss [123] oder der Schaumextrusion [124] eingesetzt werden können. Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich die Additive zunächst in der Polymerschmelze lösen und beim Abkühlen der Schmelze vor dem Schäumprozess supramolekulare Strukturen ausbilden, an denen die Schaumnukleierung stattfindet. Dieser Prozess ist für die Schaumextrusion schematisch in Abbildung 96 dargestellt. Hierbei ist es bis jetzt völlig unklar, ob und in wieweit die Gegenwart des Treibgases die Löslichkeit und Selbstassemblierung der Additive beeinflusst. Aus diesem Grund sollten Untersuchungen zum Verhalten der 1,3,5-Benzoltriamide in gasbeladenen Schmelzen durchgeführt werden. Dies kann z.B. in einem Autoklaven mit Sichtfenstern geschehen. Des Weiteren ist die Frage zu klären, in wie weit die Polymerkristallisation beim Abkühlen der geschäumten Schmelze beeinflusst wird, wie das Wechselspiel zwischen Schaumnukleierung und Polymerkristallnukleierung ist und ob die beta Kristallmodifikation in einem Schaum erzielt werden kann.

Die gezielte Kombination von Nukleierungsmitteln mit verschiedenen Rekristallisationstemperaturen könnte eine getrennte Nukleierung der Schaumzellen und Polymerkristalle und so eventuell die Herstellung eines Polypropylen-Schaums mit sehr feiner Zelligkeit und beta Modifikation in den kristallinen Bereichen ermöglichen. Des weiteren können die Nukleierungsmittel-Fasern als verstärkendes Netzwerk im Polymerschaum wirken und so die mechanischen Eigenschaften verbessern.

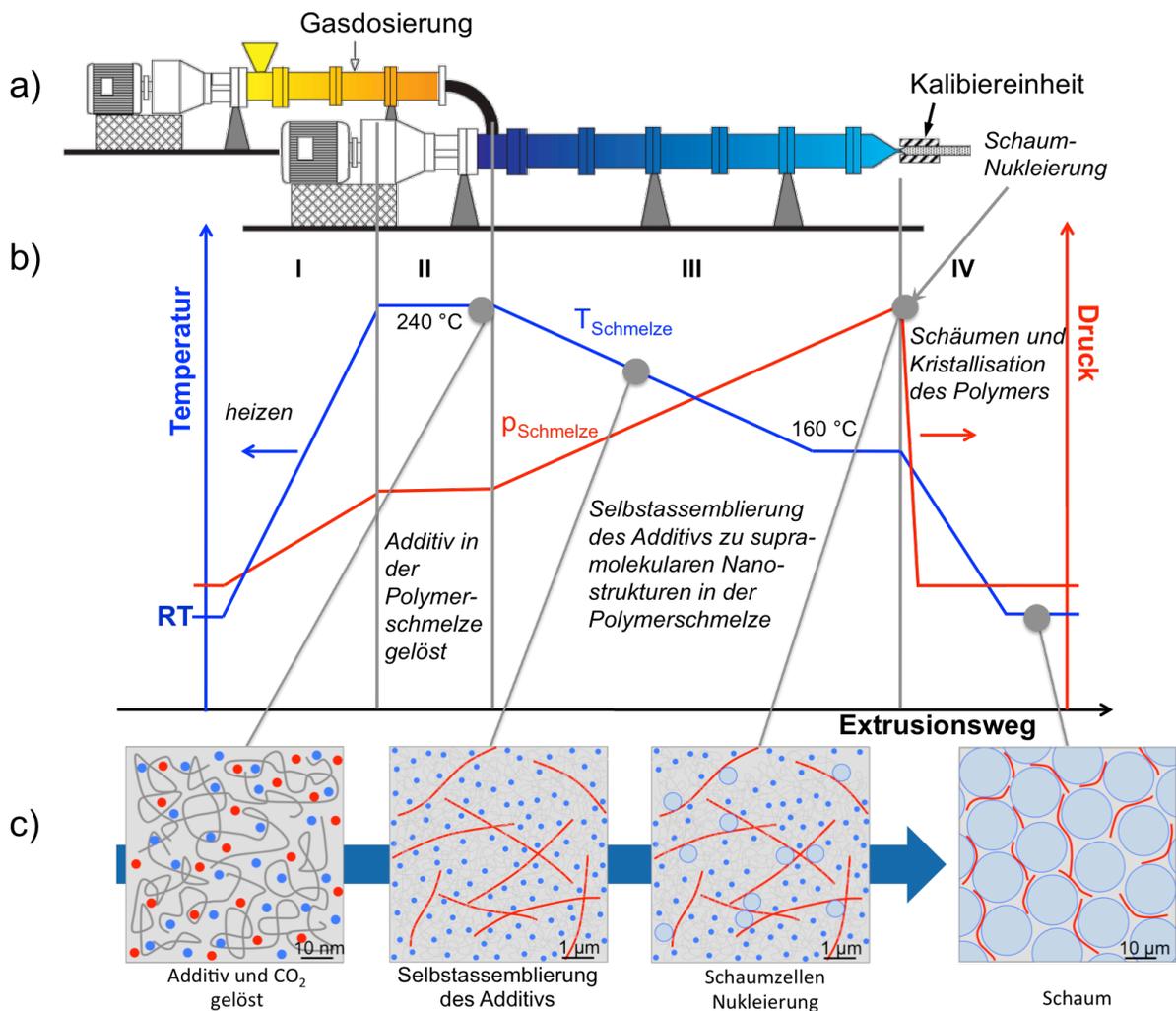
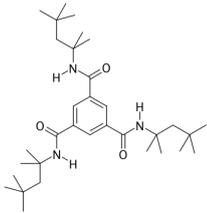
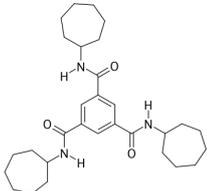
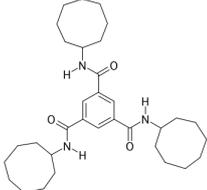
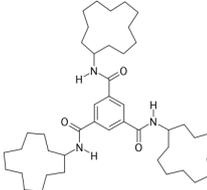
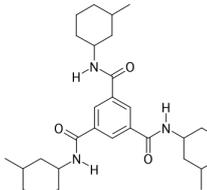
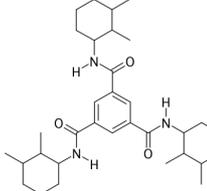
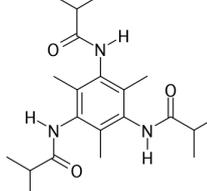


Abbildung 96: Schaumextrusions-Prozess mit supramolekularen Additiven: a) experimenteller Aufbau, b) Prozessschema und c) schematische Darstellung des Schaumnukleierungskonzepts.

10 Anhang

Tabelle 19: Aus der Literatur bekannte BTA-basierte beta-Nukleierungsmittel mit dem k-Wert des nukleierten iPP bei einer Additiv-Konzentration von 0,15 Gew.-%

Nr.	Strukturformel	k-Wert (iPP)	Referenz
1		0,40	[13]
2		0,29	[13]
3		0,64	[13]
4		0,38	[13]
5		0,37	[13]
6		0,74	[13], [14], [16]
7		0,31	[15]

11 Literaturverzeichnis

- [1] PLASTICS EUROPE: *Plastics – the Facts 2016*. In: *Plastics – the Facts 2016* (2016), S. zu finden unter www.plasticseurope.de/informations
- [2] *Kunststoffe* Bd. 10 (2011)
- [3] GREIN, CHRISTELLE: Toughness of Neat , Rubber Modified and Filled β -Nucleated Polypropylene : From Fundamentals to Applications. In: *Adv Polym Sci* Bd. 188 (2005), S. 43–104
- [4] *DIN EN ISO 1133 - Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and the melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics*. Berlin, Deutschland, 2000
- [5] *ASTM D1238 - Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion*. West Conshohocken, USA, 2004 — ISBN 5959485001
- [6] ECHE, ADOLF: *Handbuch der Technischen Polymerchemie*. Weinheim, Detuschland : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1993
- [7] VARGA, JÓZSEF: B-Modification of Isotactic Polypropylene: Preparation, Structure, Processing, Properties, and Application. In: *Journal of Macromolecular Science, Part B* Bd. 41 (2002), Nr. 4, S. 1121–1171
- [8] JACOBY, PHILIP: *Beta Nucleation of Polypropylene – Properties, Technology and Applications* : Elsevier Ltd, 2014
- [9] LI, YIJUN ; WEN, XINYU ; NIE, MIN ; WANG, QI: Controllable reinforcement of stiffness and toughness of polypropylene via thermally induced self-assembly of β -nucleating agent. In: *Journal of Applied Polymer Science* Bd. 131 (2014), Nr. 16
- [10] VARGA, JÓZSEF ; MENYHÁRD, ALFRÉD: Effect of Solubility and Nucleating Duality of N,N'-Dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide on the Supermolecular Structure of Isotactic Polypropylene. In: *Macromolecular Theory and Simulations* Bd. 40 (2007), S. 2422–2431
- [11] YAMAGUCHI, MASAYUKI ; FUKUI, TAKASHI ; OKAMOTO, KENZO ; SASAKI, SHINTARO ; UCHIYAMA, YOHEI ; UEOKA, CHIAKI: Anomalous molecular orientation of isotactic polypropylene sheet containing N,N'-dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide. In: *Polymer* Bd. 50, Elsevier Ltd (2009), Nr. 6, S. 1497–1504
- [12] BERNLAND, KARIN ; GOOSSENS, J. G. P. ; SMITH, PAUL ; TERVOORT, THEO A.: On clarification of haze in polypropylene. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* Bd. 54 (2016), Nr. 9, S. 865–874
- [13] BLOMENHOFER, MARKUS ; GANZLEBEN, SANDRA ; HANFT, DORIS ; SCHMIDT, HANS-WERNER ; KRISTIANSEN, MAGNUS ; SMITH, PAUL ; STOLL, KLAUS ; MA, DIETMAR ; HOFFMANN, KURT: “Designer” Nucleating Agents for Polypropylene. In: *Macromolecules* Bd. 38 (2005), Nr. 9, S. 3688–3695

- [14] KRISTIANSEN, MAGNUS ; SMITH, PAUL ; CHANZY, HENRI ; BAERLOCHER, CHRISTIAN ; GRAMLICH, VOLKER ; MCCUSKER, LYNNE ; WEBER, THOMAS ; PATTISON, PHILIP ; BLOMENHOFER, MARKUS ; U. A.: Structural Aspects of 1,3,5-Benzenetrisamides - A New Family of Nucleating Agents. In: *Crystal Growth and Design* Bd. 9 (2009), Nr. 6, S. 2556–2558
- [15] ABRAHAM, FRANK ; KRESS, ROMAN ; SMITH, PAUL ; SCHMIDT, HANS-WERNER: A New Class of Ultra-Efficient Supramolecular Nucleating Agents for Isotactic Polypropylene. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* Bd. 214 (2013), Nr. 1, S. 17–24
- [16] VARGA, JÓZSEF ; STOLL, KLAUS ; MENYHÁRD, ALFRÉD ; HORVÁTH, ZSUZSANNA: Crystallization of Isotactic Polypropylene in the Presence of a β -Nucleating Agent Based on a Trisamide of Trimesic Acid. In: *Journal of Applied Polymer Science* Bd. 121 (2011), S. 1469–1480
- [17] PASQUINI, N. (Hrsg.): *Polypropylene Handbook*. 2. Aufl. München : Hanser, 2005
- [18] VAN DER WAL, A ; MULDER, J.J. ; THUIS, H.A. ; GAYMANS, R.J.: Fracture of polypropylene: 1. The effect of molecular weight and temperature at low and high test speed. In: *Polymer* Bd. 39 (1998), Nr. 22, S. 5467–5475
- [19] KARGER-KOCSIS, JOZSEF: How Does “Phase Transformation Toughening” Work in Semicrystalline Polymers? In: *Polymer Engineering and Science* Bd. 36 (1996), Nr. 2, S. 203–210
- [20] KARGER-KOCSIS, JOZSEF ; VARGA, JOZSEF: Effects of beta-alpha Transformation on the Static and Dynamic Tensile Behavior of Isotactic Polypropylene. In: *Journal of Applied Polymer Science* Bd. 62 (1996), S. 291–300
- [21] KARGER-KOCSIS, J: Towards phase transformation toughened semicrystalline polymers. In: *Polymer Bulletin* Bd. 36 (1996), S. 119–124
- [22] RIEKEL, C ; KARGER-KOCSIS, JOZSEF: Structural investigation of the phase transformation in the plastic zone of a beta-phase isotactic polypropylene by synchrotron radiation microdiffraction. In: *Polymer* Bd. 40 (1999), S. 541–545
- [23] POLICIANOVÁ, OLÍVIA ; HODAN, JIŘÍ ; BRUS, JIRI ; KOTEK, JIŘÍ: Origin of toughness in β -polypropylene: The effect of molecular mobility in the amorphous phase. In: *Polymer* Bd. 60 (2015), S. 107–114
- [24] SALAZAR, A ; RICO, A ; RODRIGUEZ, S ; NAVARRO, J.M. ; RODRIGUEZ, J.: Relating Fracture Behavior to Spherulite Size in Controlled-Rheology Polypropylenes. In: *Polymer Engineering and Science* Bd. 52 (2012), Nr. 4, S. 805–813 — ISBN 1548-2634
- [25] WAY, J. L. ; ATKINSON, J. R. ; NUTTING, J.: The effect of spherulite size on the fracture morphology of polypropylene. In: *Journal of Materials Science* Bd. 9 (1974), Nr. 2, S. 293–299
- [26] TORDJEMAN, PH ; ROBERT, C ; MARIN, G ; GERARD, P: The effect of α , β crystalline

- structure on the mechanical properties of polypropylene. In: *Eur. Phys. J. E* Bd. 4 (2001), Nr. 4, S. 459–465
- [27] LOTZ, B. ; WITTMANN, J.C. ; LOVINGER, A.J.: Structure and morphology of polypropylenes. A molecular analysis. In: *Polymer* Bd. 37 (1996), Nr. 22, S. 4979–4992
- [28] ABOULFARAJ, M ; ULRICH, B ; DAHOUN, A: In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope. In: *Polymer* Bd. 36 (1995), Nr. 4, S. 731–742
- [29] MEILLE, STEFANO ; FERRO, DINO ; BRÜCKNER, S ; LOVINGER, ANDREW ; PADDEN, FRANK: Structure of beta-Isotactic Polypropylene: A Long-standing Structural Puzzle. In: *Macromolecules* Bd. 27 (1994), S. 2615–2622 — ISBN 0024929719
- [30] VARGA, J.: Supermolecular structure of isotactic polypropylene. In: *Journal of Materials Science* Bd. 27 (1992), Nr. 10, S. 2557–2579
- [31] CRISSMAN, J M: Mechanical Relaxation in Polypropylene as a Function of Polymorphism and Degree of Lamella Orientation. In: *Journal of Polymer Science* Bd. 7 (1969), S. 389–404
- [32] LOVINGER, ANDREW J ; CHUA, JAIME ; GRYTE, CARL C: Studies on the alpha and beta Forms of Isotactic Polypropylene by Crystallization in a Temperature Gradient. In: *Journal of Polymer Science* Bd. 15 (1977), S. 641–656
- [33] FUJIWARA, Y: Polymer Science - Polymere. In: *Colloid and Polymer Science* Bd. 253 (1975), Nr. 4, S. 273–282
- [34] DEVAUX, ERIC ; CHABERT, BERNARD: Nature and origin of the transcrystalline intherphase of polypropylene/glass fibre composites after a shear stress. In: *Polymer Communications* Bd. 32 (1991), Nr. 15, S. 464–468
- [35] VARGA, JÓZSEF ; KARGER-KOCSIS, JOZSEF: The occurrence of transcrystallization or row-nucleated cylindritic crystallization as a result of shearing in a glass-fiber-reinforced polypropylene. In: *Composites Science and Technology* Bd. 48 (1993), S. 191–198
- [36] VARGA, JÓZSEF ; KARGER-KOCSIS, JOZSEF: Rules of Supermolecular Structure Formation in Sheared Isotactic Polypropylene Melts. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* Bd. 34 (1996), S. 657–670
- [37] SOMANI, RAJESH H ; HSIAO, BENJAMIN S ; NOGALES, AURORA ; FRUITWALA, HITESH ; SRINIVAS, SRIVATSAN ; TSOU, ANDY H: Structure Development during Shear Flow Induced Crystallization of i-PP: In Situ Wide-Angle X-ray Diffraction Study. In: *Macromolecules* Bd. 34 (2001), S. 5902–5909
- [38] RICHTER, F.: *Supramolecular polymer additives to improve the crystallization behavior and optical properties of polybutylene terephthalate and polyamides Dissertation Florian Richter, Universität Bayreuth, 2012*

- [39] KIM, Y. C. ; KIM, C. Y.: Crystallization Characteristics of Isotactic Polypropylene With and Without Nucleating Agents. In: *Polymer Engineering and Science* Bd. 31 (1991), Nr. 14, S. 1009–1014
- [40] HOFFMANN, K. ; HUBER, G. ; MÄDER, D.: Nucleating and Clarifying Agents for Polyolefins. In: *Macromol. Symp.* Bd. 176 (2001), S. 83–91
- [41] Nucleating agent reduces cycle time. In: *Plastics, Additives and Compounding* Bd. 6 (2004), Nr. 6, S. 16
- [42] LEUGERING, HANS JOACHIM: Einfluss der Kristallstruktur und der Überstruktur auf einige Eigenschaften von Polypropylen. In: *Die Makromolekulare Chemie* Bd. 109 (1967), Nr. 2482, S. 204–216
- [43] KATHAN, WOLFGANG: DE 3443599 A1.
- [44] FILHO, D S ; OLIVEIRA, C M F: Crystalline modifications of linear trans-quinacridone pigments. In: *Journal of Materials Science* Bd. 27 (1992), S. 5101–5107
- [45] FILHO, SANTOS ; OLIVEIRA, CLARA MARIZE FIREMAND: Nucleation of the beta-modification of isotactic polypropylene on the surface of different crystalline phases of linear trans-quinacridone pigments. In: *Makromol. Chem.* Bd. 284 (1993), S. 279–284
- [46] FILHO, DELSON DOS SANTOS ; OLIVEIRA, CLARA MARIZE FIREMAND: Crystallization kinetics of the beta-modification of isotactic polypropylene containing different crystalline phases of linear trans-quinacridone pigments. In: *Makromol. Chem.* Bd. 194 (1993), S. 285–293
- [47] HUANG, MEI-RONG ; LI, XIN-GUI ; FANG, BO-RONG: Beta-Nucleators and beta - Crystalline Form of Isotactic Polypropylene. In: *Journal of Applied Polymer Science* Bd. 56 (1995), S. 1323–1337
- [48] FUJIYAMA, M: Structures and properties of injection moldings of beta-crystal nucleator-added polypropylenes. In: *International Polymer Processing* Bd. 11 (1996), Nr. 3, S. 271–274
- [49] MARCINCIN, A ; UJHELYIOVA, A ; MARCINCIN, K ; ALEXY, P: Nucleation of the beta-modification of isotactic polypropylene. In: *Journal of Thermal Analysis* Bd. 46 (1996), S. 581–595
- [50] SHI, GUANYI ; ZHANG, JINGYUN ; JIN, HESHENG: DE 3610644 A1.
- [51] TJONG, S C ; LI, R K Y: Mechanical Properties and Impact Toughness of Talc- Filled beta-Crystalline Phase Polypropylene Composites. In: *Journal of Vinyl and Additive Technology* Bd. 3 (1997), Nr. 1, S. 89–95
- [52] TJONG, C ; SHEN, J S ; LI, R.K.Y.: Mechanical Behavior of Injection Molded beta-Crystalline Phase Polypropylene. In: *Polymer Engineering and Science* Bd. 36 (1996), Nr. 1, S. 100–105

- [53] TJONG, S C ; SHEN, J S ; LI, R K Y: Impact fracture toughness of beta-form polypropylene. In: *Scripta Metallurgica et Materialia* Bd. 33 (1995), Nr. 3, S. 503–508
- [54] TJONG, S C ; SHEN, J S ; LI, R K Y: Morphological behaviour and instrumented dart impact properties of beta-crystalline-phase polypropylene. In: *Polymer* Bd. 37 (1996), Nr. 12, S. 2309–2316
- [55] TJONG, S.C. ; LI, R.K.Y. ; CHEUNG, T: Mechanical Behavior of CaCO₃ Particulate-Filled beta-Crystalline Phase Polypropylene Composites. In: *Polymer Engineering and Science* Bd. 37 (1997), Nr. 1, S. 166–172
- [56] LI, J X ; CHEUNG, W L: Effect of mould temperature on the formation of alpha/beta polypropylene blends in injection moulding. In: *Journal of Materials Processing Technology* Bd. 63 (1997), S. 472–475
- [57] LI, J X ; CHEUNG, W L: Pimelic Acid-Based Nucleating Agents for Hexagonal Crystalline Polypropylene. In: *Journal of Vinyl and Additive Technology* Bd. 3 (1997), Nr. 2, S. 151–156
- [58] LI, J X ; CHEUNG, W L: On the deformation mechanisms of beta-polypropylene: 1. Effect of necking on beta-phase PP crystals. In: *Polymer* Bd. 39 (1998), Nr. 26, S. 6935–6940
- [59] LI, J X ; CHEUNG, W L: Conversion of growth and recrystallisation of beta-phase in doped iPP. In: *Polymer* Bd. 40 (1999), S. 2085–2088
- [60] LI, J X ; CHEUNG, W L: RuO₄ Staining and Lamellar Structure of alpha- and beta-PP. In: *Journal of Applied Polymer Science* Bd. 72 (1999), S. 1529–1538
- [61] LI, J X ; CHEUNG, W L ; CHAN, C M: On deformation mechanisms of beta-polypropylene 3. Lamella structures after necking and cold drawing. In: *Polymer* Bd. 40 (1999), S. 3641–3656
- [62] LI, J X ; CHEUNG, W L ; CHAN, C M: On deformation mechanisms of beta-polypropylene 2. Changes of lamellar structure caused by tensile load. In: *Polymer* Bd. 40 (1999), S. 2089–2102
- [63] LI, J X ; CHEUNG, W L ; JIA, DEMIN: A study on the heat of fusion of beta-polypropylene. In: *Polymer* Bd. 40 (1999), S. 1219–1222
- [64] VARGA, JÓZSEF ; MUDRA, ISTVAN ; EHRENSTEIN, GOTTFRIED W: Highly Active Thermally Stable beta-Nucleating Agents for Isotactic Polypropylene. In: *Journal of Applied Polymer Science* Bd. 74 (1999), S. 2357–2368
- [65] MENYHÁRD, A ; VARGA, J ; MOLNÁR, G: Comparison of different beta-nucleators for isotactic polypropylene, characterisation by DSC and temperature-modulated DSC (TMDSC) measurements. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* Bd. 83 (2006), Nr. 3, S. 625–630
- [66] UCHIYAMA, YOHEI ; IWASAKI, SHOHEI ; UEOKA, CHIAKI ; FUKUI, TAKASHI ; OKAMOTO,

- KENZO ; YAMAGUCHI, MASAYUKI: Molecular Orientation and Mechanical Anisotropy of Polypropylene Sheet Containing N,N'-Dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* Bd. 47 (2009), S. 424–433
- [67] KAWAI, TAKAHIKO ; IJIMA, RYOTA ; YAMAMOTO, YUZO ; KIMURA, TSUNEHISA: Crystal orientation of beta-phase isotactic polypropylene induced by magnetic orientation of N,N'-dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide. In: *Polymer* Bd. 43 (2002), S. 7301–7306
- [68] CHO, K ; SAHEB, D N ; CHOI, J ; YANG, H: Real time in situ X-ray diffraction studies on the melting memory effect in the crystallization of beta-isotactic polypropylene. In: *Polymer* Bd. 43 (2002), S. 1407–1416
- [69] NEZBEDOVA, EVA ; POSPISIL, VLADIMIR ; BOHATY, PETR ; VLACH, BOHUMIL: Fracture Behaviour of beta-Polypropylene as a Function of Processing Conditions. In: *Macromol. Symp.* Bd. 357 (2001), S. 349–357
- [70] KOTEK, JIRI ; RAAB, MIROSLAV ; BALDRIAN, JOSEF ; GRELLMANN, WOLFGANG: The effect of specific beta-nucleation on morphology and mechanical behavior of isotactic polypropylene. In: *Journal of Applied Polymer Science* Bd. 85 (2002), Nr. 6, S. 1174–1184
- [71] OBADAL, M ; CERMAK, R ; BARAN, N ; STOKLASA, K ; SIMONIK, J: Impact Strength of beta-Nucleated Polypropylene. In: *Intern. Polymer Processing* Bd. 19 (2004), S. 35–39
- [72] OBADAL, M ; CERMAK, R ; HABROVA, V ; STOKLASA, K ; SIMONIK, J: Tensile and Flexural Properties of beta-Nucleated Polypropylenes. In: *Intern. Polymer Processing* Bd. 19 (2004), S. 308–312
- [73] LIBSTER, DIMA ; ASERIN, ABRAHAM ; GARTI, NISSIM: Review - Advanced nucleating agents for polypropylene. In: *Polymers for Advanced Technologies* Bd. 18 (2007), S. 685–695
- [74] CHU, FENG ; YAMAOKA, TETSUJI ; IDE, HIROSHI ; KIMURA, YOSHIHARU: Microvoid formation process during the plastic deformation of β -form polypropylene. In: *Polymer* Bd. 35 (1994), Nr. 16, S. 3442–3448
- [75] CHU, FENG ; KIMURA, YOSHIHARU: Structure and gas permeability of microporous films prepared by biaxial drawing of beta-form polypropylene. In: *Polymer* Bd. 37 (1996), Nr. 4, S. 573–579
- [76] KOTEK, JIRÍ ; KELNAR, IVAN ; BALDRIAN, JOSEF ; RAAB, MIROSLAV: Tensile behaviour of isotactic polypropylene modified by specific nucleation and active fillers. In: *European Polymer Journal* Bd. 40 (2004), Nr. 4, S. 679–684 — ISBN 4202968093
- [77] PHULKERD, PANITHA ; NOBUKAWA, SHOGO ; UCHIYAMA, YOHEI ; YAMAGUCHI, MASAYUKI: Anomalous mechanical anisotropy of β form polypropylene sheet with N,N'-dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide. In: *Polymer* Bd. 52, Elsevier Ltd (2011), Nr. 21, S. 4867–4872

- [78] ŠČUDLA, JAROSLAV ; RAAB, MIROSLAV ; EICHHORN, KLAUS-JOCHEN ; STRACHOTA, ADAM: Formation and transformation of hierarchical structure of β -nucleated polypropylene characterized by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy. In: *Polymer* Bd. 44 (2003), Nr. 16, S. 4655–4664
- [79] ZHANG, CHUNBO ; LIU, GUOMING ; JIANG, QIANHONG ; ZHAO, YING ; WANG, DUJIN: Correlation between the fracture toughness and β -crystal fraction in a β -nucleated propylene-based propylene-ethylene random copolymer. In: *Journal of Applied Polymer Science* Bd. 133 (2016), Nr. 5, S. n/a-n/a
- [80] DONG, M U ; GUO, ZHAOXIA ; YU, JIAN ; SU, ZHIQIANG: Crystallization Behavior and Morphological Development of Isotactic Polypropylene with an Aryl Amide Derivative as beta-Form Nucleating Agent. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* Bd. 46 (2008), S. 1725–1733
- [81] DONG, M U ; GUO, ZHAOXIA ; SU, ZHIQIANG ; YU, JIAN: Study of the Crystallization Behaviors of Isotactic Polypropylene with Sodium Benzoate as a Specific Versatile Nucleating Agent. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* Bd. 46 (2008), S. 1183–1192
- [82] DONG, M U ; GUO, ZHAO-XIA ; YU, JIAN ; SU, ZHI-QIANG: Study of the Assembled Morphology of Aryl Amide Derivative and Its Influence on the Nonisothermal Crystallizations of Isotactic Polypropylene. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* Bd. 47 (2009), S. 314–325
- [83] BAI, HONGWEI ; WANG, YONG ; LIU, L I ; ZHANG, JIHONG ; HAN, LIANG: Nonisothermal Crystallization Behaviors of Polypropylene with alpha/beta Nucleating Agents. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* Bd. 46 (2008), Nr. 17, S. 1853–1867
- [84] MOHMEYER, NILS ; SCHMIDT, HANS-WERNER ; KRISTIENSEN, PER MAGNUS ; ALTSTÄDT, VOLKER: Influence of Chemical Structure and Solubility of Bisamide Additives on the Nucleation of Isotactic Polypropylene and the Improvement of Its Charge Storage Properties. In: *Macromolecules* Bd. 39 (2006), Nr. 17, S. 5760–5767
- [85] KERSCH, M. ; PISCHKE, L. ; SCHMIDT, H. W. ; ALTSTÄDT, V.: Influence of trisamide-based additives on the morphological and mechanical properties of isotactic polypropylene. In: *Polymer (United Kingdom)* Bd. 55 (2014), Nr. 15, S. 3227–3233
- [86] KERSCH, M. ; SCHMIDT, H.-W. ; ALTSTÄDT, V.: Influence of different beta-nucleating agents on the morphology of isotactic polypropylene and their toughening effectiveness. In: *Polymer* Bd. 98, Elsevier Ltd (2016), S. 320–326
- [87] JACOBY, PHILIP: Enhanced Beta Nucleant Masterbatches for use in PP Film, Molding, Thermoforming, and Geosynthetic Applications. In: *Polyolefin Additives Conference*, 2010
- [88] SUKSUT, BUNCHA: *Morphology and Morphology Formation of Injection Molded PP-based Nanocomposites*, Technische Universität Kaiserslautern, 2016

- [89] FUJIYAMA, M: Structures and Properties of Injection Moldings of beta-Crystal Nucleator-Added Polypropylenes. In: *Intern. Polymer Processing* Bd. 10 (1995), S. 172–178
- [90] KARGER- KOC SIS, J ; VARGA, J ; EHRENSTEIN, GW: Comparison of the Fracture and Failure Behavior of Injection-Molded α - and β -Polypropylene in High-Speed Three-Point Bending Tests. In: *Journal of Applied Polymer Science* Bd. 64 (1997), Nr. 11, S. 2057–2066
- [91] KARGER-KOC SIS, JOZSEF ; MOUZAKIS, D E ; EHRENSTEIN, G W ; VARGA, J: Instrumented Tensile and Falling Weight Impact Response of Injection-Molded alpha- and beta-Phase Polypropylene Homopolymers with Various Melt Flow Indices. In: *Journal of Applied Polymer Science* Bd. 73 (1999), S. 1205–1214
- [92] GREIN, C ; C.J.G., PLUMMER ; KAUSCH, H.-H. ; GERMAIN, Y ; BÉGUELIN, P: Influence of beta nucleation on the mechanical properties of isotactic polypropylene and rubber modified isotactic polypropylene. In: *Polymer* Bd. 43 (2002), S. 3279–3293
- [93] CHEN, H.B ; KARGER-KOC SIS, J ; WU, J.S ; VARGA, J: Fracture toughness of α - and β -phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers. In: *Polymer* Bd. 43 (2002), Nr. 24, S. 6505–6514
- [94] KARGER-KOC SIS, J. ; VARGA, J. ; DRUMMER, D.: Instrumented Falling Weight Impact of Coinjection-Molded Multipolypropylene Sandwich Plaques Containing beta-Phase Polypropylene Core. In: *Journal of Macromolecular Science, Part B* Bd. 41 (2002), Nr. 4, S. 881–889
- [95] GREIN, CHRISTELLE: Toughness of Neat , Rubber Modified and Filled β -Nucleated Polypropylene : From Fundamentals to Applications (2005), Nr. September, S. 43–104
- [96] VARGA, JÓZSEF ; BREINING, A ; EHRENSTEIN, GOTTFRIED W ; BODOR, G: Injection Moulding of a Commercial beta-Nucleated Polypropylene. In: *Intern. Polymer Processing* Bd. 14 (1999), S. 358–364
- [97] BAI, HONGWEI ; WANG, YONG ; ZHANG, ZHIJIE ; HAN, LIANG ; LI, YANLI ; LIU, LI ; ZHOU, ZUOWAN ; MEN, YONGFENG: Influence of Annealing on Microstructure and Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene with β -Phase Nucleating Agent. In: *Macromolecules* Bd. 42 (2009), Nr. 17, S. 6647–6655
- [98] LIGHTFOOT, MATTHEW P ; MAIR, FRANCIS S ; PRITCHARD, ROBIN G ; WARREN, JOHN E: New supramolecular packing motifs: pi-stacked rods encased in triply-helical hydrogen bonded amide strands. In: *Chem. Commun.* (1999), Nr. 19, S. 1945–1946
- [99] FILOT, IVO A W ; PALMANS, ANJA R A ; HILBERS, PETER A J ; SANTEN, RUTGER A VAN ; PIDKO, EVGENY A ; DE GREEF, TOM F A: Understanding Cooperativity in Hydrogen-Bond-Induced Supramolecular Polymerization : A Density Functional Theory Study. In: *Journal of Phys. Chem.* Bd. 114 (2010), S. 13667–13674
- [100] SCHMIDT, MARKO ; WITTMANN, JOHANNES J ; KRESS, ROMAN ; SCHNEIDER, DENIS ;

- STEUERNAGEL, STEFAN ; SCHMIDT, HANS-WERNER ; SENKER, JU: Crystal Structure of a Highly Efficient Clarifying Agent for Isotactic Polypropylene. In: *Crystal Growth and Design* Bd. 12 (2012), Nr. 5, S. 2543–2551
- [101] ALBUQUERQUE, RODRIGO Q ; TIMME, ANDREAS ; KRESS, ROMAN ; SENKER, JÜRGEN ; SCHMIDT, HANS-WERNER: Theoretical investigation of macrodipoles in supramolecular columnar stackings. In: *Chemistry* Bd. 19 (2013), Nr. 5, S. 1647–57
- [102] MOHMEYER, NILS ; BEHRENDT, NICO ; ZHANG, XIAOQING ; SMITH, PAUL ; ALTSTÄDT, VOLKER ; SESSLER, GERHARD M. ; SCHMIDT, HANS-WERNER: Additives to improve the electret properties of isotactic polypropylene. In: *Polymer* Bd. 48 (2007), Nr. 6, S. 1612–1619
- [103] KLUGE, DANIEL ; ABRAHAM, FRANK ; SCHMIDT, STEPHAN ; SCHMIDT, HANS-WERNER ; FERY, ANDREAS: Nanomechanical properties of supramolecular self-assembled whiskers determined by AFM force mapping. In: *Langmuir Letter* Bd. 26 (2010), Nr. 5, S. 3020–3
- [104] ROHDE-TIBITANZL, MELANIE: *Direct Processing of Long Fiber Reinforced Thermoplastic Composites and their Mechanical Behavior under Static and Dynamic Load*, Universität Bayreuth, 2015
- [105] MOHMEYER, NILS ; MÜLLER, BETTINA ; BEHRENDT, NICO ; HILLENBRAND, JOACHIM ; KLAIBER, MARTIN ; ZHANG, XIAOQING ; SMITH, PAUL ; ALTSTÄDT, VOLKER ; SESSLER, GERHARD M. ; U. A.: Nucleation of isotactic polypropylene by triphenylamine-based trisamide derivatives and their influence on charge-storage properties. In: *Polymer* Bd. 45 (2004), Nr. 19, S. 6655–6663
- [106] ABRAHAM, FRANK ; GANZLEBEN, SANDRA ; HANFT, DORIS ; SMITH, PAUL ; SCHMIDT, HANS-WERNER: Synthesis and Structure-Efficiency Relations of 1,3,5-Benzenetrisamides as Nucleating Agents and Clarifiers for Isotactic Poly(propylene). In: *Macromolecular Chemistry and Physics* Bd. 211 (2010), Nr. 2, S. 171–181
- [107] OKADA, KIYOKA ; WATANABE, KAORI ; URUSHIHARA, TSUYOSHI ; TODA, AKIHIKO ; HIKOSAKA, MASAMICHI: Role of epitaxy of nucleating agent (NA) in nucleation mechanism of polymers. In: *Polymer* Bd. 48, Elsevier Ltd (2007), Nr. 1, S. 401–408
- [108] MATHIEU, C. ; THIERRY, A. ; WITTMANN, J. C. ; LOTZ, B.: Specificity and versatility of nucleating agents toward isotactic polypropylene crystal phases. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* Bd. 40 (2002), Nr. 22, S. 2504–2515
- [109] VARGA, JÓZSEF ; STOLL, KLAUS ; MENYHÁRD, ALFRÉD ; HORVÁTH, ZSUZSANNA: Crystallization of Isotactic Polypropylene in the Presence of a beta-Nucleating Agent Based on a Trisamide of Trimesic Acid. In: *Journal of Applied Polymer Science* Bd. 121 (2011), S. 1469–1480
- [110] *Datenblatt Moplen HP500V*
- [111] *Datenblatt Moplen HP561R*

- [112] *Datenblatt Moplen HP400H*
- [113] TURNER JONES, A. ; AIZLEWOOD, JEAN M. ; BECKETT, D. R.: Crystalline forms of isotactic polypropylene. In: *Die Makromolekulare Chemie* Bd. 75 (1964), S. 134 — ISBN 0025-116X
- [114] MANI, MOHAN RAJ ; CHELLASWAMY, RAMESH ; MARATHE, YOGESH N. ; PILLAI, VIJAYAMOHANAN K.: New Understanding on Regulating the Crystallization and Morphology of the beta-Polymorph of Isotactic Polypropylene Based on Carboxylate-Alumoxane Nucleating Agents. In: *Macromolecules* Bd. 49 (2016), Nr. 6, S. 2197–2205
- [115] OLLEY, R. H. ; BASSETT, D. C: An improved permanganic etchant for polyolefines. In: *Polymer* Bd. 23 (1982), Nr. 12, S. 1707–1710
- [116] HERTZBERG, R.W. ; MANSON, J.A.: *Fatigue of engineering plastics* : Academic Press, 1980
- [117] SAXENA, ASHOK ; HUDAK, S. J.: Review and extension of compliance information for common crack growth specimens. In: *International Journal of Fracture* Bd. 14 (1978), Nr. 5, S. 453–468 — ISBN 0376-9429
- [118] KOTHMANN, MARTIN: *Einfluss der Nanopartikelgeometrie auf die Bruchzähigkeit und das Ermüdungsrisss- ausbreitungsverhalten von Epoxidharzen*, Universität Bayreuth, 2016
- [119] FILLON, B. ; LOTZ, B. ; THIERRY, A. ; WITTMANN, J. C.: Self-nucleation and enhanced nucleation of polymers. Definition of a convenient calorimetric “efficiency scale” and evaluation of nucleating additives in isotactic polypropylene (α phase). In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* Bd. 31 (1993), Nr. 10, S. 1395–1405 — ISBN 0887-6266
- [120] FILLON, B. ; WITTMANN, J.C. ; LOTZ, B. ; THIERRY, A.: Self -Nucleation and Recrystallization of Isotactic Polypropylene (alpha Phase) Investigated by Differential Scanning Calorimetry. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* Bd. 31 (1993), S. 1383–1393
- [121] PUKANSZKY, BELA ; MUDRA, ISTVAN ; STANIEK, PETER: Relation of crystalline structure and mechanical properties of nucleated polypropylene. In: *Journal of Engineering and Applied Science* Bd. 2 (1996), Nr. 1, S. 2317–2321
- [122] WU, HAIYAN ; LI, XIAOXI ; CHEN, JINGWEI ; SHAO, LINA ; HUANG, TING ; SHI, YUNYUN ; WANG, YONG: Reinforcement and toughening of polypropylene/organic montmorillonite nanocomposite using β -nucleating agent and annealing. In: *Composites Part B: Engineering* Bd. 44, Elsevier Ltd (2013), S. 439–445
- [123] STUMPF, M. ; SPÖRRER, A. ; SCHMIDT, H.-W. ; ALTSTÄDT, V.: Influence of supramolecular additives on foam morphology of injection-molded i-PP. In: *Journal of Cellular Plastics* Bd. 47 (2011), Nr. 6, S. 519–534

-
- [124] MÖRL, M ; STEINLEIN, C ; KREGER, K ; SCHMIDT, H.-W. ; ALTSTÄDT, V.: Improved compression properties of polypropylene extrusion foams by supramolecular additives. In: *Journal of Cellular Plastics* Bd. 0 (2017), Nr. 0, S. 1–16

Lebenslauf

Persönliche Daten	Michaela Christine Mörl, geb. Kersch geboren am 09. November 1985 in Nürnberg
Familienstand	verheiratet
Nationalität	Deutsch
Schulbildung	Sept. 1992 – Juli 1996: Grundschule Siedlerschule, Nürnberg Sept. 1996 – Juni 2005: Gymnasium, Maria-Ward-Schule Nürnberg Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (1,7)
Studium	Okt. 2005 – Sept. 2008: Bachelorstudium „Polymer- und Kolloidchemie“, Universität Bayreuth Abschluss: Bachelor of Science (1,7) Okt. 2008 – Nov. 2010 Masterstudium „Polymer Science“, Universität Bayreuth Abschluss: Master of Science (1,2)
Beruf	Dez. 2010 - Dez. 2012: Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl „Polymere Werkstoffe“ der Universität Bayreuth Apr. 2012 - Nov. 2015: Leiterin der Arbeitsgruppe Thermoplastverarbeitung am Lehrstuhl „Polymere Werkstoffe“ der Universität Bayreuth Seit Dez. 2012: Akademische Rätin a. Z. am Lehrstuhl „Polymere Werkstoffe“ der Universität Bayreuth Seit Nov. 2015: Oberingenieurin am Lehrstuhl „Polymere Werkstoffe“ der Universität Bayreuth

Publikationen

Begutachtete Publikationen:

M. Kersch, F. Wolff-Fabris, M. Stumpf, F. Richter, H.-W. Schmidt, V. Altstadt
Barrier Properties of Polyamide 12 Films Nucleated with Talc
Journal of Plastics Technology 8, 4 (2012)

M. Kersch, F. Richter, H.-W. Schmidt, V. Altstadt
Influence of Different Nucleating Agents on the Barrier Properties of Semicrystalline Polymers
PPS-Conference Paper, PPS 28 (2012)

M. Kersch, L. Pischke, H.-W. Schmidt, V. Altstadt
Influence of Trisamide Based Additives on the Morphological and Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene
Polymer 55, 3227-3233 (2014)

M. Kersch, H.-W. Schmidt, V. Altstadt
Influence of Different Beta-Nucleating Agents on the Morphology of Isotactic Polypropylene and their Toughening Effectiveness
Polymer, 98, 320 (2016)

M. Mörl, C. Steinlein, K. Kreger, H.-W. Schmidt, V. Altstadt
Improved compression properties of polypropylene extrusion foams by supramolecular additives
Journal of Cellular Plastics, 0, 1-16 (2017)

J. Martins, M. Kersch, V. Altstadt, R. Oliveira
Electrical Conductivity of Poly(vinylidene fluoride)/Polyaniline Blends under Oscillatory and Steady Shear Conditions
Polymer Testing 32, 862-869, (2013)

J. Martins, M. Kersch, V. Altstadt, R. Oliveira
Poly(vinylidene fluoride)/polyaniline/carbon nanotubes nanocomposites: Influence of preparation method and oscillatory shear on morphology and electrical conductivity
Polymer Testing, 32 (8), 1511-1521 (2013)

L.D.C Castro, A.D. Oliveira, M. Kersch, V. Altstadt, L.A. Pessan
Effects of mixing protocol on morphology and properties of PA6/ABS blends compatibilized with MMA-MA
Journal of Applied Polymer Science, 133, 43612 (2016)

S. Bärwinkel, A. Seidel, S. Hobeika, R. Hufen, M. Mörl, V. Altstadt
Morphology Formation in PC/ABS Blends during Thermal Processing and the Effect of the Viscosity Ratio of Blend Partners
Materials, 9 (8), 659 (2016)

F. N. Linhares, M. Kersch, A. M. F. Sousa, M. C. A. M. Leite, V. Altstädt, C. R. G. Furtado
Influence of Binary Curing System on the Nitrile Rubber Mechanical Properties
Macromol. Symp., 367, 55 (2016)

Vorträge auf nationalen und internationalen Konferenzen und Tagungen:

M. Kersch, V. Altstädt
Tailoring of extruded open cell polypropylene foams using innovative organic nucleating agents
APST 2, Linz, 28.09.2011

M. Kersch, F. Richter, H.-W. Schmidt, V. Altstädt
Influence of Different Nucleating Agents on the Barrier Properties of Semicrystalline Polymers
PPS 28, Pattaya, Thailand, 11.-15.12.2012

M. Kersch, H.-W. Schmidt, V. Altstädt
Investigation of the Influence of Soluble Nucleating Agents on the Mechanics of Isotactic Polypropylene
APST 3, Linz, 09.-10.09.2013

M. Kersch, V. Altstädt
Innovative Materials for Electronic Applications
3. ExInno-Tag, Jena 2014

M. Kersch, L. Pischke, H.-W. Schmidt, V. Altstädt
Influence of 1,3,5-Benzenetrisamide Based Additives on the Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene
EPF 2015, Dresden, 21.-26.06.2015

M. Mörl, H.-W. Schmidt, V. Altstädt
Influence of 1,3,5-Benzenetrisamide Based Additives on the Morphology and Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene
PPS Europe Africa 2017, Dresden, 26.-29.06.2017

Posterbeiträge auf nationalen und internationalen Konferenzen und Tagungen:

M. Kersch, C. Steinlein, H.-W. Schmidt, V. Altstädt
Morphology Control of Semicrystalline Polymer Foams with Supramolecular Polymeradditives
BPS 15, Bayreuth, 20.-22.09.2015

Patente

M. Kersch, M. Stumpf, V. Altstädt, H.-W. Schmidt
Verfahren zur Herstellung unvernetzter offenzelliger Polypropylenschäume
DE102011083434 (Anmeldung 26.09.2011; Offenlegung 28.03.2013; erteilt)