

GOERG MICHLER

Werkstoffwissenschaft und Kunststoffe

Zusammenfassung

Die Werkstoffwissenschaft beschäftigt sich mit der Aufklärung der Eigenschaften der Werkstoffe in Abhängigkeit von ihrem Aufbau, ihrer Struktur, ihrer Herstellung und insbesondere mit der gezielten Verbesserung der Eigenschaften. Ein zeitnahes Produkt werkstoffwissenschaftlicher Entwicklung sind die Kunststoffe, Polymere oder Plastik. Kunststoffe spielen in unserem Leben eine wichtige Rolle, es gibt keinen Bereich der Technik und des täglichen Lebens, in dem Kunststoffe entbehrlich sind. Sie sind aber in den letzten Jahren durch die Anreicherung in der Umwelt und den Weltmeeren in Verruf geraten und werden als ein zunehmendes Umwelt- und Klimaproblem betrachtet. Hierbei wird aber vergessen, dass alle Kunststoffe in der Umwelt erst durch Menschen weggeworfen wurden und insbesondere durch Exporte auch aus Deutschland in die dritte Welt verursacht worden sind. Die Europäische Umweltagentur (EUA) spricht sich in einem neueren Bericht für eine Umstellung auf eine verstärkte Kreislaufwirtschaft von Kunststoffen aus. Die Lösung bestünde darin, Plaste sinnvoller zu nutzen, die Eigenschaften und die Lebensdauer gezielter auf den Einsatzzweck abzustimmen und besser wiederzuverwerten. All das erfordert aber eine stärkere werkstoffwissenschaftliche Durchdringung, wobei die Aufklärung der Strukturen bis zur atomaren Ebene mit den Methoden der Elektronenmikroskopie eine entscheidende Rolle spielt. Für das wichtige Gebiet der mechanischen Eigenschaften erfordert dies die Nutzung der Methoden der Mikro- oder Nanomechanik. Mit deren Hilfe können nanostrukturierte Polymere mit verbesserten Eigenschaften gewonnen werden. Auf einige Möglichkeiten der Verbesserung von Kunststoffen wird in dem Artikel eingegangen.

Summary

Materials sciences and polymers

Materials sciences determine properties of materials in dependence on composition, structure, production and, in particular, investigate possibilities of detailed improvements of properties. Modern products of materials science are plastics or polymers, which play an important role in our life. There is no field in technology, industry, household, medicine and others without usage of polymers. However, they got a bad reputation because of their accumulation in the environment and especially in the oceans. However, it is not considered that all plastic materials in the environment are from throw away by people and in particular caused by their export

also from Germany into the so-called third world. The European Environment Agency (EEA) in a recent report analyses the need for a shift to recycling and sustainable approach to our use of plastics. A solution could be the better use of polymeric materials with properties and a better lifetime fit to the applications. However, all this needs more research in materials science with an improved determination of structures down to the molecular level with methods of electron microscopy. For the important field of mechanical properties this is connected with the methods of micro- and nanomechanics. They open up possibilities of construction and production of nanostructured materials with improved properties. Some examples of improvement of polymers are discussed in this article.

Einleitung

Werkstoffe sind seit uralten Zeiten in Gebrauch. Sie wurden zunächst völlig zufällig verwendet wie scharfkantige Steine als Feuersteine und Faustkeile oder bearbeitete natürliche Materialien wie Holz und Knochen. Es folgten empirisch entwickelte Werkstoffe wie Bronze, Gusseisen oder Stahl in Verbindung mit technischen Weiterentwicklungen wie Schmelzöfen oder die Schmiedekunst und damit die Verarbeitung von Gold oder Kupfer. Die Entwicklung von Werkstoffen ist eng mit der Entwicklung der Menschen und ihrer Kulturgeschichte und deren gegenseitige Beeinflussungen verbunden. Die Bedeutung der Werkstoffe für die Entwicklung der Menschheit zeigt sich ganz deutlich darin, dass ganze Epochen nach Werkstoffen bezeichnet wurden:

Steinzeit etwa vor 3000 bis 9000 Jahre v. Chr.

Bronzezeit ca. 1000 bis 3000 Jahre v. Chr.

Eisenzeit ab ca. 1000 Jahre v. Chr.

Daran schließt sich das Mittelalter mit einer zunehmenden Wechselwirkung zwischen technischen Fortschritten und Werkstoffentwicklungen an. Durch die Anwendung wissenschaftlicher Erkenntnisse in der Neuzeit wurden verbesserte Stähle und Aluminiumlegierungen erzeugt. Nach dem 1. Weltkrieg entwickelten sich Kunststoffe von den ursprünglichen mit diesem Wort gemeinten Ersatzstoffen für natürliche Materialien wie Elfenbein oder Perlmutter zu einer neuen Werkstoffklasse. Die Entwicklung der ersten Kunststoffe erfolgte wesentlich auch in Deutschland insbesondere mit den ersten Arbeiten zur Herstellung und Anwendung von Bakelit. Eine frühe Verarbeitung von Bakelit gab es im Sudetenland in Gablonz ab den 1930er Jahren bei der Firma Wander. Hier wurden Pressteile für die Elektroinstallation erzeugt und die Kunststoffverarbeitung mit der hier ansässigen Glaswarenerzeugung kombiniert, indem z.B. Glasschmucksteine in Kunststoff eingefasst wurden.

Insbesondere nach dem 2. Weltkrieg erfolgte ein rasantes Tempo der weltweiten Kunststoffproduktion, weshalb diese Epoche auch als **Kunststoffzeitalter** bezeichnet wird. Die Eisen- und Stahlerzeugung wurde vom Volumen her in den Jahren 1990 überschritten. Im Jahre 2020 wurden weltweit etwa 400 Mio t Kunststoffe erzeugt, wobei die Treiber des Anstieges die asiatischen Länder und vor allem China sind. Europa ist nur mit ca. 60 Mio t beteiligt, wobei hier das Wachstum seit etwa 2005 stagniert [1].

Kunststoffe haben sich durch ihre einfache und im Vergleich mit anderen Werkstoff-

fen preisgünstige Herstellung und Verarbeitungsmöglichkeiten sowie vielfältig realisierbare Eigenschaften ein breites Anwendungsprofil erobert. Einerseits können einige wenige Polymere so preisgünstig hergestellt werden, dass sie nahezu konkurrenzlos sind und andererseits führt die Vielfalt und Vielzahl realisierbarer Kunststoffe immer wieder zu neuen Einsatzgebieten. Die Vielseitigkeit bei Eigenschaften und Anwendungen werden von keiner anderen Werkstoffklasse übertroffen. Diese Vielfalt findet sich sonst nur in der Natur wieder, wo aus relativ wenigen bekannten Bausteinen (ca. 20 Aminosäuren) eine große Vielfalt an Strukturen und Funktionen und eine funktionsgerechte Steuerung der Eigenschaften entsteht. Sie sind aus fast allen Bereichen von Industrie und Technik und aus dem täglichen Leben im Haushalt, bei der Bekleidung, im Verkehr nicht mehr wegzudenken. Sie sind auch im wahrsten Sinne des Wortes lebenswichtig, denken wir nur an die alltäglichen Anwendungen in Form von Einwegspritzen, Kathetern, Blutbeutel und andere Verpackungen, an Dentalmaterialien, an Ersatzteile bei Ausfall von Körperteilen durch Verschleiß, Unfallverletzungen oder Krebs, an künstliche Organe oder Gelenke. Auch als Träger oder Kapselmaterial für Arzneimittel sind sie unentbehrlich.

Die preisgünstige Herstellung von Verpackungsmaterialien (Folien, Beutel, Einschweißhüllen und dgl.) vor allem auch im Lebensmittelsektor führten andererseits dazu, dass sie aktuell unter Druck der Öffentlichkeit stehen, wobei solche Zahlen genannt werden, dass etwa 20% der produzierten Kunststoffe in die Umwelt und etwa 8 Mio t ins Meer gelangen [2]. Alle diese Mengen gelangen aber nicht durch die Kunststoffherzeuger dorthin, sondern durch die Menschen, die Kunststoffe verbrauchen und dann achtlos wegwerfen oder ins Ausland entsorgen. Die Reaktion der EU mit dem Herstellungsverbot für Einwegplastik ab 2021 ist reine Symbolpolitik und erscheint hier mehr als hilflos, heizt aber die Kunststoffhysterie weiter an.

Die Zukunft der Kunststoffe wird nur in einem achtsameren Umgang mit Kunststoffen und vor allem einem Verbot der großvolumigen Kunststoffmüll-Exporte in Entwicklungsländer und nach Asien (die auch noch als stoffliches Recycling zählen) liegen. Auch eine verbesserte Kreislauffähigkeit von Kunststoffbauteilen muss erreicht werden, die aber nicht nur das Entsorgen im Blick hat, sondern auch die Herstellung verbesserter Bauteile mit längerer bzw. optimal an den Einsatzzweck angepasster Lebensdauer.

Hierzu gehört auch die Entwicklung von Werkstoffen mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil. Aufgrund ihres Aufbaues bieten Kunststoffe hier besonders gute Möglichkeiten. Eine zentrale Rolle spielen Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften, wie höhere Festigkeiten, bessere Steifigkeiten oder Zähigkeiten, was umgedreht auch zu einer Gewichtsreduzierung der Bauteile führt. Die gezielte Verbesserung der Eigenschaften von Werkstoffen (Schlagwort "Werkstoffe nach Maß"), die Nutzung von Effekten in der Natur (Bionik), die Realisierung von intelligenten Systemen (smart materials) oder die Kombination völlig neuartiger Eigenschaften ist gekennzeichnet durch den Übergang von der Erfahrung (Empirie, trial & error) zu einem gezielten Aufbau von Werkstoffen (mikrostrukturelles Konstruieren, Design von Werkstoffen). Hierzu hat der Autor in seinem früheren Institut für Polymerwerkstoffe (IPW) an der Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg Ende der 1990er Jahre ein vom BMMF gefördertes Demonstrationszentrum für Kreislauffähigkeit von

Werkstoffen mit initiiert, in dem gemeinsam mit Industriebetrieben entsprechende Möglichkeiten erprobt wurden. Die Grundlage ist die Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, die Aufklärung der Strukturen bis zur mikroskopischen und atomaren Ebene (μm - und nm -Ebene) und deren Einfluss auf das Werkstoffverhalten. Die Ableitung derartiger **Struktur-Eigenschafts-Beziehungen** ist eine Domäne der Mikro- und Nanomechanik und basiert zur Aufklärung der mikroskopisch kleinen Strukturen wesentlich auf den verschiedenen Techniken der Elektronenmikroskopie.

Struktur und Aufbau von Kunststoffen

Molekulare Strukturen

Kunststoffe bestehen aus einer Vielzahl identischer oder verschiedener Monomereinheiten, die wie Perlen in einer Perlenkette chemisch miteinander verknüpft sind und Riesenmoleküle – Makromoleküle – bilden. Dieses Konzept entwickelte bereits 1920 Hermann Staudinger (1881 – 1965), der dafür 1953 den Nobelpreis für Chemie erhielt. Diese aus Makromolekülen aufgebauten Stoffe werden auch als Polymere bezeichnet (wobei Staudinger den Begriff „Polymere“ nie anerkennen wollte). Weitere Synonyme sind Plaste, Plastik, Elaste. Sie zeigen eine große Variabilität in der molekularen und übermolekularen Struktur von etwa $0,1 \text{ nm}$ bis $100 \mu\text{m}$ (oder 10^{-10} m bis 10^{-4} m). Die molekulare oder chemische Struktur der Makromoleküle wird durch drei Parameter beschrieben, die sog. „3K“, *Konstitution*, *Konfiguration* und *Konformation*. Der einfachste Fall ist eine gestreckte Kette von CH_2 – Sequenzen (Beispiel Polyethylen – PE). Die Zahl der Monomere variiert gewöhnlich zwischen 10^3 und 10^5 .

Asymmetrische Monomere (mit Seitengruppen oder Seitenketten) definieren die Konfiguration, und dabei beschreibt die Anordnung von Seitengruppen die *Taktizität* und die Seitenketten die Verzweigung (Abb. 1).

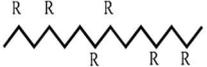
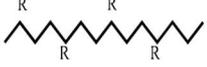
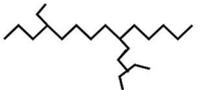
<p>Anordnung von Substituenten (R)</p>  <p>ataktisch (statistisch)</p>	<p>verzweigte Ketten</p>  <p>kurze Verzweigungen</p>
 <p>syndiotaktisch (alternierend)</p>	 <p>Kurze und lange Verzweigungen</p>
 <p>isotaktisch</p>	 <p>vernetzte Ketten</p>

Abbildung 1: Konfiguration von Homopolymerketten mit Seitengruppen (Taktizität) und kurzen oder langen Seitenketten (Verzweigung)

Die Anordnung von zwei oder mehr Monomeren führt zu *Kopolymeren* mit verschiedenen Konfigurationen. In den Kopolymeren folgen die Monomere statistisch oder alternierend aufeinander, in den Pfropf- oder Terpolymeren befinden sich an einer

Hauptkette verschiedene Seitenketten (Abb. 2). In Blockkopolymeren sind Blöcke von Monomeren reihenartig oder sternförmig angeordnet.

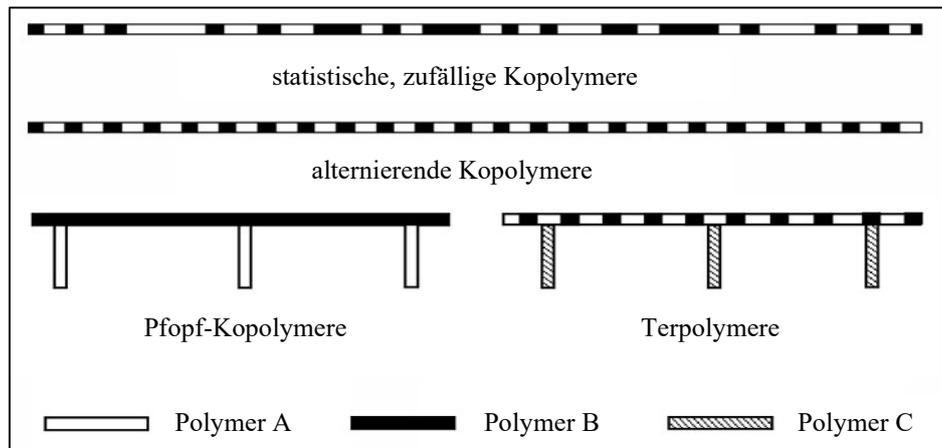


Abbildung 2: Konfiguration von statistischen Kopolymeren

Die Form und Gestalt der Makromoleküle wird durch die *Konformation* beschrieben, wobei die beiden Grenzfälle eine statistische Anordnung (random, statistic coil – siehe Abb. 3) und eine parallele Anordnung (folding – siehe Abb. 4) sind.

Weitere wichtige Charakterisierungsgrößen sind die Anzahl N der Monomere entlang einer Kette bzw. das Molekulargewicht M_w und die Molekulargewichtsverteilung. Übliche Polymerisationsgrade N von 10^4 ergeben Molekulargewichte von $M_w = 280.000$ mit einer gestreckten Länge der Kette von $2,5 \mu\text{m}$ (im Vergleich: bei einer Vergrößerung von 10^6 wäre das eine Faser, die $0,5 \text{ mm}$ dick und $2,5 \text{ m}$ lang ist). Die Makromoleküle eines Polymers variieren gewöhnlich im Molekulargewicht, d.h. in ihrer Länge, was sich in der Molekulargewichtsverteilung ausdrückt.

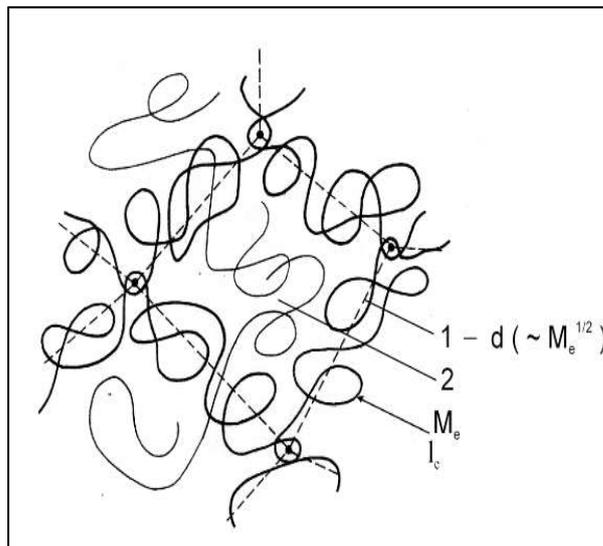


Abbildung 3: Modell eines amorphen Polymers mit entanglements (1) und Netzwerkmaschen (2) zwischen den Verknüpfungspunkten: Abstand der entanglements $d \sim M_e^{1/2}$, l_e Länge von entanglements (M_e entanglement – Molekulargewicht)

Übermolekulare Strukturen, Morphologie

In der übermolekularen Struktur gibt es zwei Grenzfälle, korrespondierend zu den Grenzfällen der Konformation: den amorphen und den kristallinen Zustand. Amorphe Polymere sind durch die statistische Molekülanordnung und das völlige Fehlen kristalliner Strukturen gekennzeichnet, wie in Polystyrol – PS, Polymethylmethacrylat – PMMA und Polycarbonat – PC. In einem Polymermaterial sind die Makromoleküle eng gepackt mit einigen 100 Segmenten benachbarter Makromoleküle im selben Bereich und engen gegenseitigen Durchdringungen – topologischen, physikalischen Verknüpfungen. Diese sog. *Entanglements* halten die Makromoleküle zusammen. Die Entanglements oder Verknüpfungspunkte bilden ein Netzwerk (verantwortlich für die Festigkeit der Polymermaterialien) mit Maschen aus einem etwas lockerem Material (das sog. Freie Volumen (verantwortlich für Duktilität oder Zähigkeit; Abb. 3).

Teilkristalline Polymere basieren auf einer partiellen Parallellagerung von Makromolekülsequenzen (Abb. 4). Die charakteristischen Elemente der teilkristallinen Strukturen sind die kristallinen Lamellen, die Lamellengrenzschichten und die zwischenlamellaren amorphen Regionen.

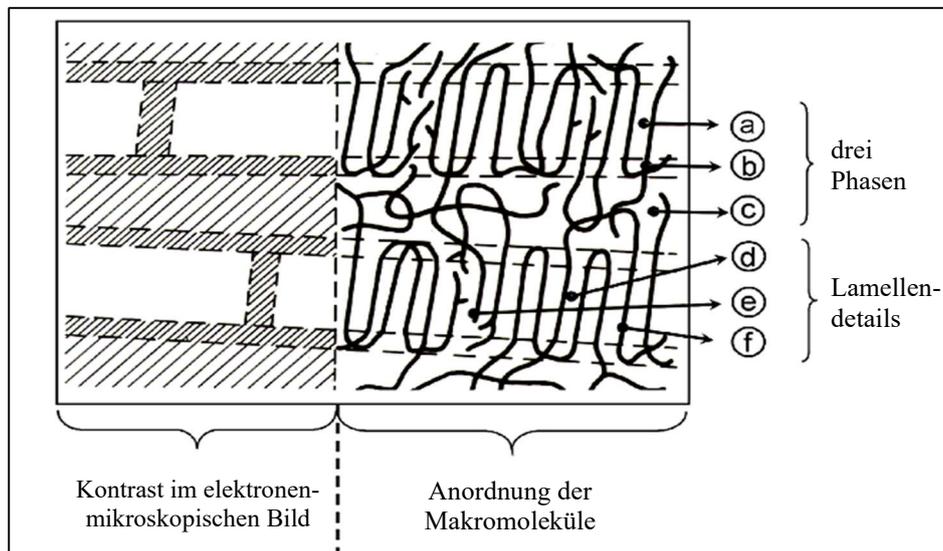


Abbildung 4: Teilkristalline Strukturen in Polymeren. Links – wie sie im Elektronenmikroskops sichtbar sind (vgl. Abb. 5): kristallin hell, Grenzschichten und amorphe Schichten schraffiert. Rechts – schematische Kettenanordnungen; a, d) kristalline Nanoblöcke; b) Lamellen-Grenzschichten (amorph); c) zwischenlamellare, amorphe Schichten; e) Defektschichten zwischen den kristallinen Nanoblöcken; f) gekippte Ketten innerhalb der Lamellen

Die kristallinen Lamellen erscheinen im elektronenmikroskopischen Bild hell, sie sind gestreckt oder gebogen, die amorphen Bereiche erscheinen durch eine selektive Kontrastierung dunkel (Abb. 5). Die breite Lamelle in der Bildmitte zeigt sich von der Breitseite und die schmalen Lamellen von der Schmalseite. Innerhalb der Lam-

ellen markieren die dunklen Linien amorphe Störschichten. Die Lamellen können auf unterschiedliche Art angeordnet sein, in Form von Sphärolithen, in Bündelstrukturen oder verschiedenen parallelen Strukturen. Die Sphärolithe können bis zu etwa 100 μm groß werden, und mit den Anordnungen von Lamellen und der Innenstruktur von Lamellen decken die morphologischen Elemente der teilkristallinen Polymere den Bereich von 100 μm bis herab zu 0,1 nm ab.

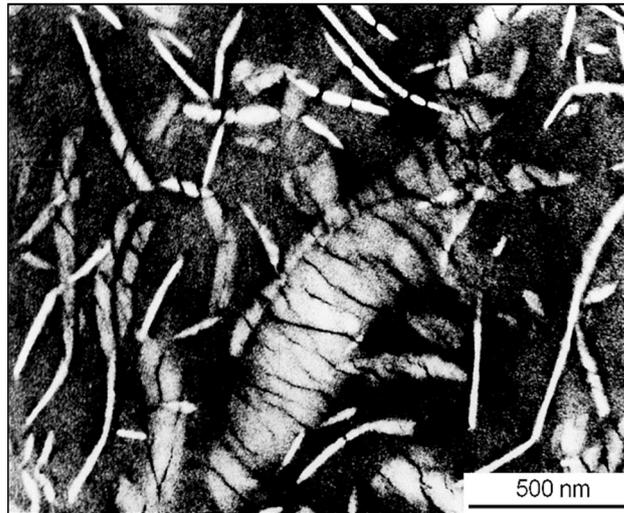


Abbildung 5: Lamellen in Flachlage („flat-on“ und Seitenlage („edge-on“) in einer selektiv kontrastierten Probe von HD-PE im Transmissions-Elektronenmikroskop

Typische Sphärolithe mit einem guten Überblick über Gestalt, Größe und Verteilung sind in optischen Aufnahmen unter polarisiertem Licht zu erkennen (Abb. 6).

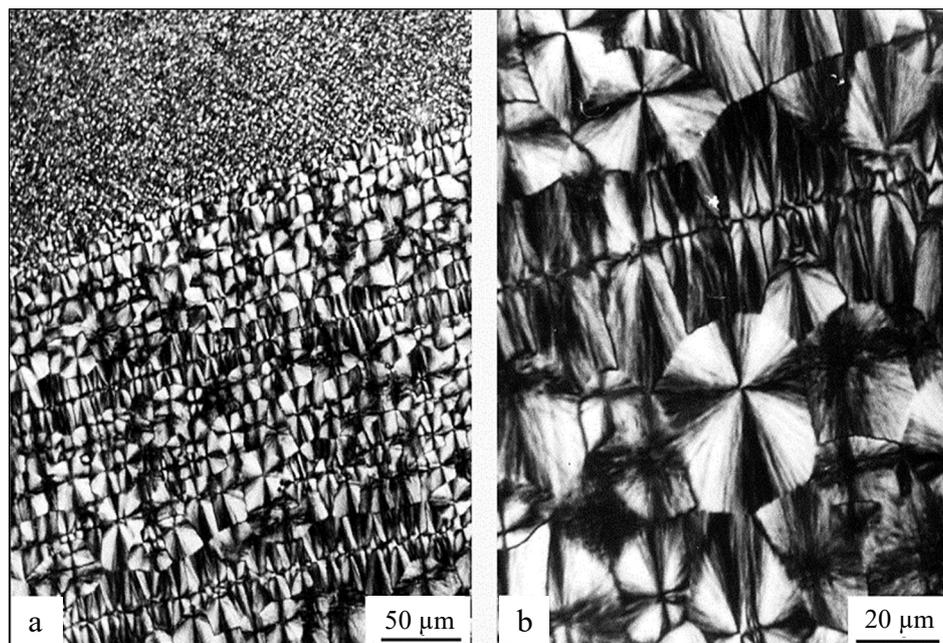


Abbildung 6: Sphärolithe in niedriger (a) und höherer (b) Vergrößerung eines Polyethylenwerkstoffs (LDPE – low density PE), Lichtmikroskop im polarisierten Licht

Die meisten eingesetzten Kunststoffe sind die sog. Massenpolymere (die kristallinen Polymere PE, PP und die amorphen Polymere PS, PVC und PC). Verbesserte Eigenschaften lassen sich außer durch Variation der molekularen Strukturen (der 3 „K“) auf vielfältige Weise durch **Polymermodifikationen** erreichen:

- Kombination verschiedener Monomere mit definierter Anordnung der Monomere in Kopolymeren, Pfropfpolymeren oder Blockcopolymeren
- Kombination verschiedener Polymere mit Variation der Zusammensetzung in Polymerblends oder -mischungen
- Kombination von Polymeren mit anorganischen Partikeln oder Fasern in Kompositen oder Faserverbundpolymeren.

Derartige Kombinationen haben ein großes Potential für Werkstoffe mit deutlich verbesserten Eigenschaften. Zukünftige Herausforderungen an die Materialforschung sind gezielt realisierte Kombinationen durch ein mikrostrukturelles Konstruieren bis zu einem „molekularen Design“.

Eine umfassende Übersicht über die strukturelle und morphologische Vielfalt der Kunststoffe geben die Monographien [3, 4].

Eigenschaften der Kunststoffe

Die strukturelle Vielfalt der Polymere führt zu einer entsprechenden Vielfalt an Eigenschaften. Die Vorstellungen von Hermann Staudinger im Jahre 1920 prägten den Begriff der Makromoleküle und ebneten den Weg zur gezielten Herstellung und einer breiten Palette von Kunststoffen. In der Vielzahl von Kunststoffen sind einige, die sich durchgesetzt haben und heute in großen Mengen hergestellt werden, wie die amorphen Polymere Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polyvinylchlorid (PVC) und die teilkristallinen Polymere Polyethylen (PE), Polyamid (PA) und Polypropylen (PP). Diese Basispolymere (general-purpose plastics oder commodities) machen etwa 80% der verwendeten Polymere aus, während sich die technischen Polymere und Blends und die High-performance Plaste den Rest teilen, aber für gezielte, definierte Anwendungen unentbehrlich sind.

Die verschiedenen Einsatzgebiete von Kunststoffen erfordern ein gezielt abgestimmtes Eigenschaftsspektrum. Für nahezu alle Anwendungen sind aber die mechanischen Eigenschaften wichtig, da die eigentlichen Anwendungseigenschaften nicht zum Tragen kommen können, wenn der Werkstoff wegen unzureichenden Festigkeiten bricht oder mangelnder Zähigkeit vorzeitig versagt. Die genaue Bestimmung des mechanischen Verhaltens nimmt daher einen breiten Raum in den Werkstoffwissenschaften ein. Zum besseren Verständnis des Werkstoffverhaltens und zur gezielten Verbesserung der Werkstoffeigenschaften dienen die mikro- und nanomechanischen Analysen, die sog. **Mikro- und Nanomechanik**. Einige Beispiele werden im Folgenden dargestellt.

Grundtypen des mechanischen Verhaltens

Die Grundtypen lassen sich am besten anhand von Spannungs-Dehnungs-Kurven aus dem Dehntest darstellen. Typische Spannungs-Dehnungs-Diagramme zeigt Abb. 7.

Die dargestellten Punkte an den Kurven charakterisieren die wichtigen Parameter im Deformationsverhalten.

Unter der Spannung σ wird die Kraft F je Einheitsfläche A (Ausgangsfläche A_0) und unter der Deformation ε die Längenänderung ΔL bezogen auf die Ausgangslänge des unbeanspruchten Körpers L_0 verstanden:

$$\sigma = F/A_0, \quad \varepsilon = \Delta L/L_0 = (L-L_0)/L_0 \quad \text{dimensionslos oder in Prozent } \varepsilon = (\Delta L/L_0)100\%$$

Die genaue Durchführung der Versuche und die Definition der einzelnen Größen ist in Prüfvorschriften festgelegt.

In Abb. 7 charakterisiert Diagramm a) ein sprödartiges Material: die Dehnungsfestigkeit ist die maximal erreichte Dehnspannung σ_M und definiert die Bruchspannung σ_B , der zugehörige Dehnwert ist ε_M bzw. ε_B . Diagramm b) repräsentiert duktilen Verhalten mit einem ausgeprägten Fließberg bei einer Fließspannung σ_Y und einer Dehnung ε_Y an der Fließgrenze; oft folgt dem Fließberg ein Spannungsabfall mit einem längeren Fließbereich (sog. Kaltziehzone oder Dehnungshärtung) und einem Bruch bei einer niedrigeren Festigkeit σ_M oder σ_B , aber größeren Dehnung $\varepsilon_B = \varepsilon_M$. Beim Erreichen der Fließgrenze kann der Fließberg auch fehlen und dafür nur ein Fließen oder Verstrecken (Kriechen) eintreten.

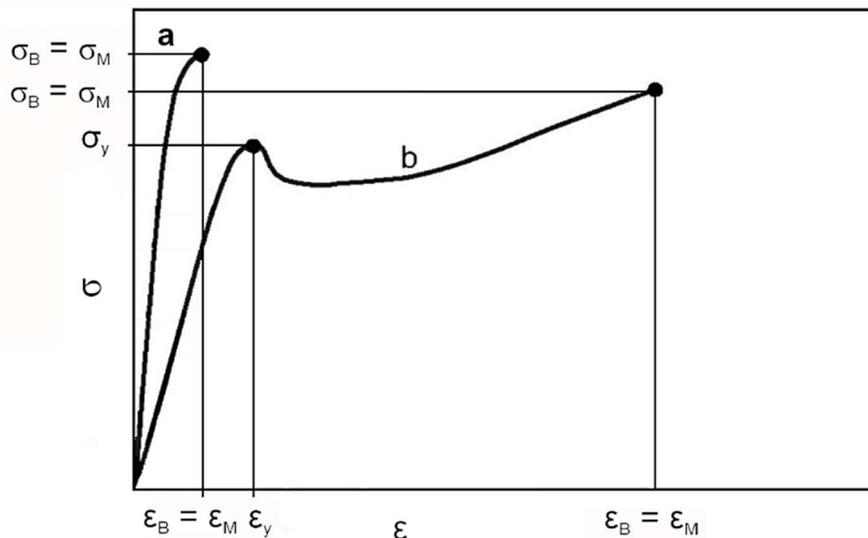


Abbildung 7: Charakteristische Spannungs-Dehnungs-Kurven eines spröden (a) und eines duktilen Polymers (b) mit typischen Parametern

Aus dem anfänglichen linearen Teil der Kurven (sog. Hookescher Bereich) ergibt sich der E-Modul (Elastizitätsmodul, Steifigkeit, Young's-Modulus), $E = \Delta\sigma / \Delta\varepsilon$. Die Fläche unter der σ - ε -Kurve ist ein Maß für die Energieabsorption während der Belastung (Zähigkeit, Bruchzähigkeit).

Innerhalb der großen Vielfalt im mechanischen Verhalten können einige Grundtypen definiert werden (Abb. 8):

- a) Linearer Lastanstieg, großer Modul, große Festigkeit bei kleiner Bruchdehnung, Sprödbbruch
- b) linearer Lastanstieg mit geringem Abweichen vom linear elastischen Verhalten, semiduktiler Bruch, sprödartige, steife Materialien mit großem E- Modul und größerer Festigkeit
- c) Zähes Verhalten mit lokaler Einschnürung und einem Fließpunkt,
- d) Hochduktiler Verhalten, interessantes Phänomen dabei ist die sog. Dehnungshärtung (Anstieg von σ mit der Verlängerung ϵ ; Kaltziehen)
- e) Homogenes Fließen, Kautschukelastizität, große Bruchdehnung bei geringer Festigkeit

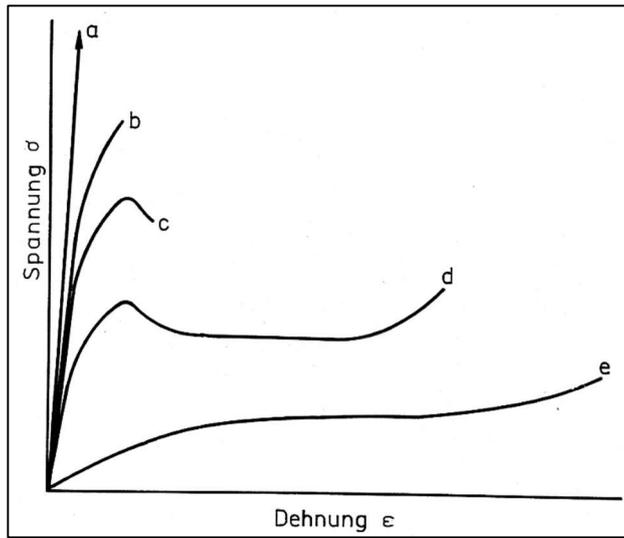


Abbildung 8: Idealisierte Spannungs-Dehnungs-Kurven für Grundtypen des mechanischen Verhaltens (a – e, siehe Text)

Neben den Prüfparametern bei der Zugprüfung, d.h. statische, quasistatische und dynamische Beanspruchung, kann eine Prüfung auch im Druckversuch, unter Biege-, Torsions- und Scherbeanspruchung erfolgen. Besonders zur Ermittlung der Zähigkeit (Bruchzähigkeit) werden Schlagzug-, Schlagbiege-, Kerbschlag- sowie Durchstoßversuche eingesetzt. Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgt mit den Methoden der Bruchmechanik. Hierbei gibt es mehrere Konzepte: die linearelastische Bruchmechanik (LEBM), die Riss-Spitzenöffnungsverschiebung (CTOD), das J-Integral-Konzept und das Risswiderstands- (R-) Kurven-Konzept [5].

Mikromechanische Analysen

Die vielfältigen mechanischen Tests gehen von standardisierten Prüfkörpern aus. Damit wird im Allgemeinen das makroskopische, durchschnittliche Materialverhalten bestimmt. Lokale Effekte wie sie durch Spannungskonzentrationen, thermomechanische Belastungen, herstellungsbedingte Eigenspannungen oder Materialinhomogenitäten auftreten, werden so überdeckt. Zusätzlich wirken sich durch den Trend zur Minaturisierung von Bauteilen (Mikrosysteme) lokale Defekte stärker aus. Daher erfolgte schon in der Vergangenheit ein Übergang von der Makro- zu einer Mikroprüftechnik. Zudem sind Normprüfkörper sehr materialintensiv und deshalb für die Ent-

wicklung neuer, optimierter Werkstoffsysteme häufig nicht verfügbar.

Eine spezielle miniaturisierte Probenform zeigt Abb. 9, die auch für Beobachtungen im optischen Mikroskop, Raster-Elektronenmikroskop (REM) und Rasterkraftmikroskop (AFM) verwendet werden kann (siehe unten).

Die aufgedampften Silberpunkte ermöglichen, Änderungen in der lokalen Deformation durch Messung des Abstandes zwischen den Punkten zu erkennen. Außerdem sind sie hilfreich, dieselbe Probenstelle während der Verformung bei höheren Vergrößerungen im Lichtmikroskop oder REM zu lokalisieren.

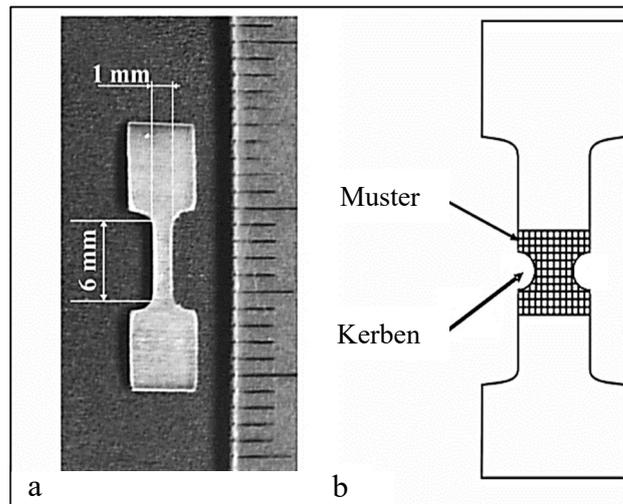


Abbildung 9: Spezielle Probenform für Mikrotests. a) Ansicht des gesamten Prüfkörpers, b) gekerbte Probe mit aufgedampftem Silbermuster

Mikroskopische Techniken

Eine umfassende Aufklärung mikromechanischer Prozesse muss mit einer detaillierten Untersuchung der Morphologie und insbesondere derjenigen strukturellen Parameter einhergehen, die wesentlich die mechanischen Eigenschaften bestimmen oder beeinflussen. Mikroskopische Methoden können die Morphologie und die mikromechanischen Eigenschaften an derselben Materialstelle erfassen und liefern daher einen direkten Weg zur Aufstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

Grundlage sind die unterschiedlichen (elektronen)mikroskopischen Techniken, wie sie in Abb. 10 allgemein dadurch klassifiziert werden, ob eine Abbildung durch Bestrahlung wie mit einer „Lampe“ oder durch Abtasten der Oberfläche wie mit einem „Finger“ oder einer „Nadel“ erreicht wird.

Die wichtigsten Varianten der mikroskopischen Abbildungstechnik sind:

- 1) Durchstrahlung einer Probe mittels Licht in der konventionellen **Lichtmikroskopie** im Durchstrahlungsmodus oder mit Elektronen im **Transmissions-Elektronenmikroskop** (TEM). Der Elektronenstrahl im TEM wird in einem Hochvakuum erzeugt, und mehrere hintereinandergeschaltete elektronenmikroskopische Linsen erzeugen ein vergrößertes Bild des Objektes. Hierfür sind ultradünne Proben im Bereich von 0,1 bis einige μm erforderlich.
- 2) Rückstreuung eines Strahles an der Probenoberfläche im **Auflichtmikroskop** oder im **Elektronen-Spiegelmikroskop**. Durch Bestrahlung der Probe mit Elektronen, Ionen oder ultraviolettem Licht (durch $h\nu$ angedeutet) wird die Probe selbst zur Elektronenemission angeregt (**Emissions-Elektronenmikroskop** – PEEM).

- Kompakte Proben können untersucht werden.
- 3) Ein fokussierter Elektronenstrahl wird über die Probe gescannt und erzeugt in der Probe durch elastische und inelastische Streuprozesse Sekundär- und Rückstreu-Elektronen (**Raster-Elektronenmikroskop – REM**). Befindet sich der Probenraum nicht unter dem üblichen Hochvakuum, sondern unter reduziertem Vakuum, können Materialien auch in ihrer natürlichen Umgebung untersucht werden – im **Umgebungs-REM** oder Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM).
 - 4) Der fokussierte Elektronenstrahl rastert über die (hinreichend dünne) Probe und durchdringt diese; unterhalb der Probe fängt ein Detektor die Elektronen auf – **Raster-Transmissions-Elektronenmikroskop**.
 - 5) Eine sehr dünne Spitze wird über die Probe gescannt und tritt mit dieser aufgrund verschiedener physikalischer Eigenschaften in Wechselwirkung – bei leitfähigen Proben in der **Raster-Tunnelmikroskopie** und bei isolierenden Materialien in der **Raster-Kraft-Mikroskopie**, allg. Raster-Sondenmikroskopie. Es ist kein Vakuum erforderlich, und es können Oberflächen kompakter Proben untersucht werden. Diese Technik ist kein eigentliches elektronenmikroskopisches Verfahren, wird aber oft ergänzend zu diesen verwendet.

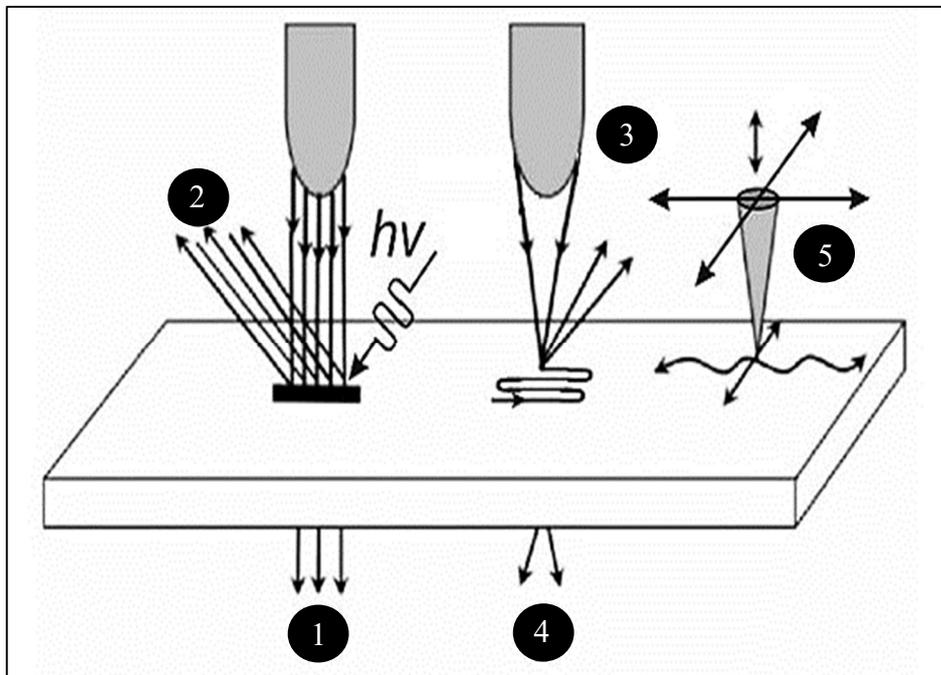


Abbildung 10: Spezielle schematische Darstellung der wichtigsten Typen der Mikroskopie (1 – 5, siehe Text)

Einen schematischen Überblick über diese verschiedenen Techniken mit typischen Einsatzbedingungen an einem kompakten Werkstück zeigt Abb. 11. Ein kompakter Überblick über diese (elektronen-) mikroskopischen Techniken ist in [6, 7] enthalten.

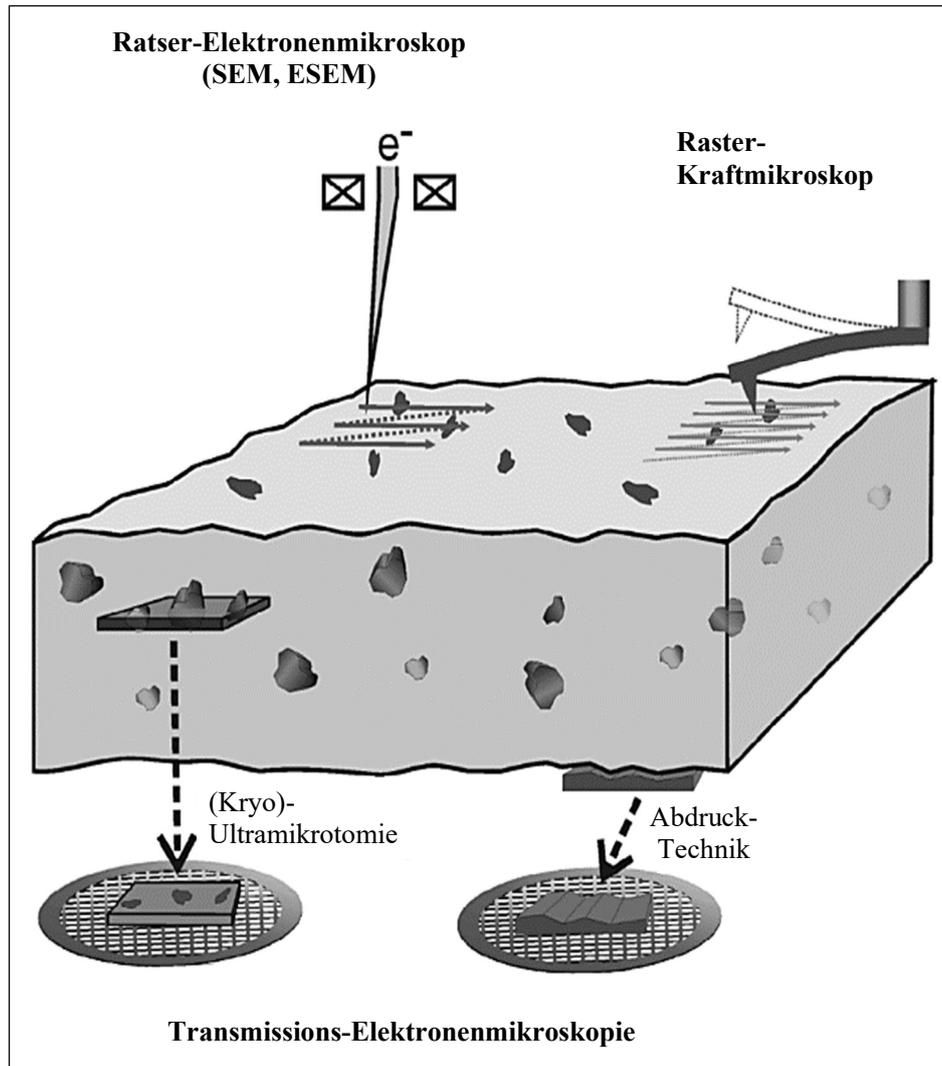


Abbildung 11: Schematischer Überblick über die verschiedenen mikroskopischen Techniken zur Untersuchung von kompakten Materialien: Untersuchung von Oberflächen mit der Raster-Elektronenmikroskopie und Raster-Kraftmikroskopie, Oberflächen können auch mit der Abdrucktechnik (Replikatechnik) erfasst werden, Untersuchung von Material-Innenstrukturen mit der Transmissions-Elektronenmikroskopie an (ultra)dünnen Proben (hergestellt z.B. mittels (Kryo-) Ultramikrotomie)

Mikromechanische in-situ Untersuchungen

Mittels der in Abb. 10 und 11 genannten (elektronen-)mikroskopischen Techniken können neben der detaillierten Untersuchung der Morphologie auch mikromechanische Prozesse erfasst werden. Dazu werden die Materialien in verschiedener Form mechanisch belastet (Abb. 12, Details in [8]):

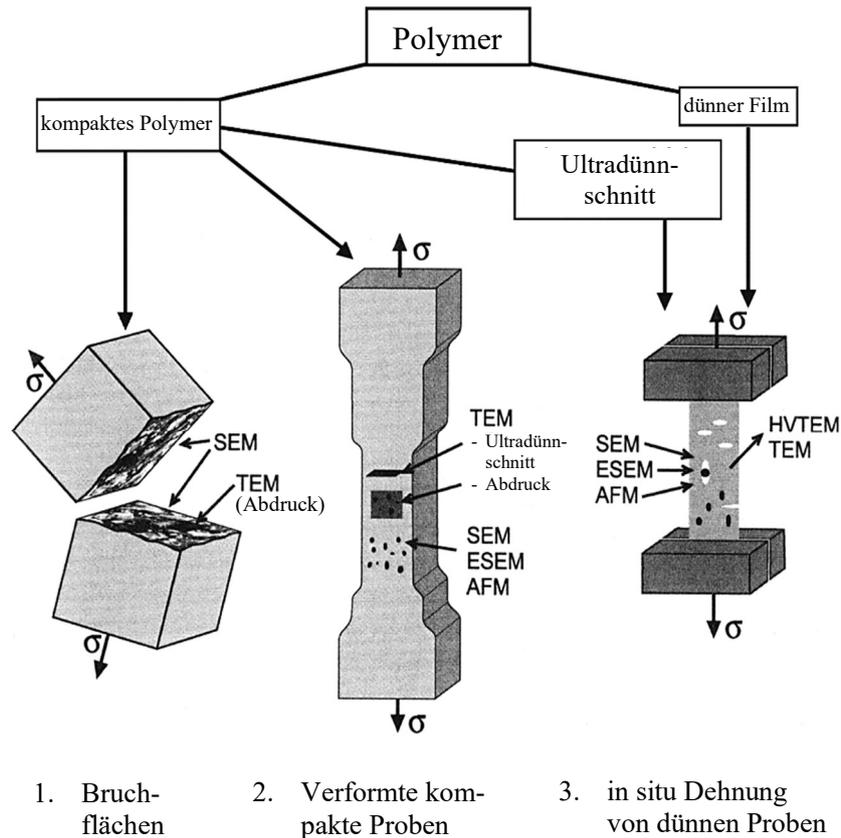


Abbildung 12: Überblick elektronenmikroskopischer Techniken zur Untersuchung mikromechanischer Prozesse in kompakten Materialien

1. Bruchflächen von kompakten bis zum Bruch belasteten Körpern werden im Raster-Elektronenmikroskop (REM, oder mit einer älteren Technik der Abdruckherstellung (replika) im TEM bei höherer Vergrößerung) analysiert.
2. Kompakte Körper werden deformiert und aus den Deformationsbereichen Oberflächenstrukturen eingehend im REM, ESEM, AFM bzw. nach Präparation von Dünnschnitten aus dem Inneren im TEM untersucht.
3. Proben werden direkt in einem Mikroskop gedehnt und gemeinsam mit der lokal vorliegenden Morphologie beobachtet. Kompakte Proben werden im REM, ESEM oder AFM analysiert, ultradünne Proben (z.B. Ultramikrotomschnitte) im TEM und semidicke Proben (die besser die Eigenschaften des kompakten Materials wiedergeben) im Höchstspannungs-TEM.

Biegetests werden an kompakten Prüfkörpern ausgeführt, an denen Oberflächenstrukturen im REM und innere Strukturdetails an Dünnschnitten (die aus den belasteten Bereichen mittels Ultramikrotomie präpariert wurden) im TEM bei höherer Vergrößerung untersucht werden.

Zur Durchführung der mikromechanischen Tests sind verschiedene Dehnvorrichtungen kommerziell verfügbar, von denen einige in Abb. 13 gezeigt sind und die z.T. auch Belastungen in einem weiten Temperaturbereich ermöglichen.

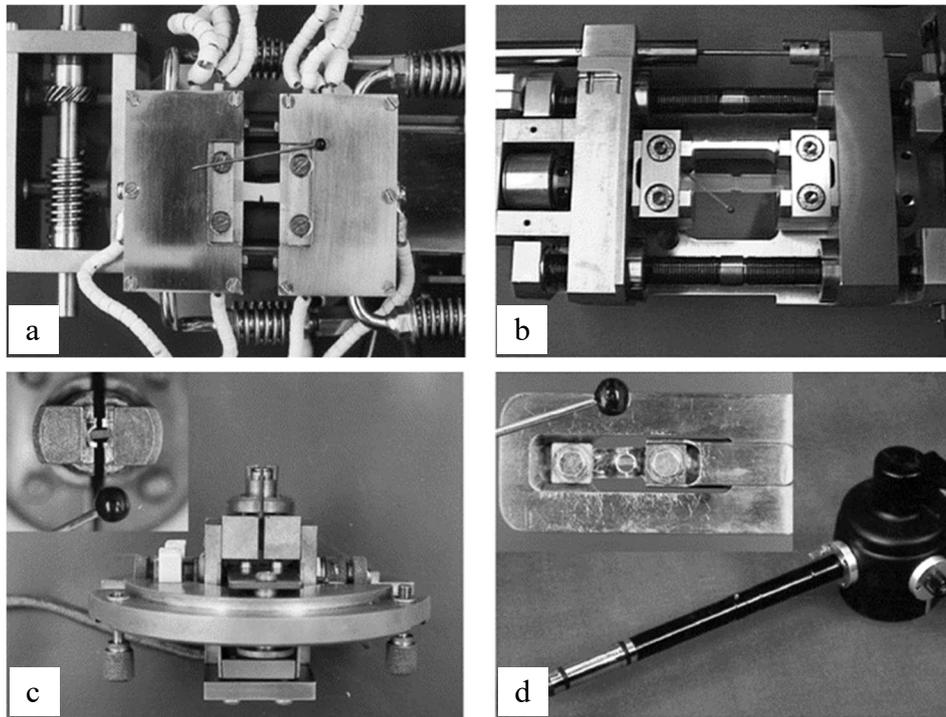


Abbildung 13: Kommerziell verfügbare in-situ Dehnvorrichtungen für die verschiedenen Mikroskoparten. a) Dehnungstisch für REM von Oxford Instruments, Temperaturbereich während der Dehnung von -180°C bis 200°C ; kompakte und semidicke Proben, b) Dehnungsmodul für REM und AFM von Kammrath&Weiss, Probendicke $10\ \mu\text{m} - 5\ \text{mm}$, c) Dehntisch für ein $1000\ \text{kV}$ -HEM (JEOL), Probendicken $100\ \text{nm} - 5\ \mu\text{m}$, d) Dehnlanzette für TEM (Gatan), Temperaturbereich $-180^{\circ}\text{C} - 120^{\circ}\text{C}$, Probendicken $100\ \text{nm} - 0,5\ \mu\text{m}$

Daneben gibt es in den einschlägigen Instituten auch interessante Eigenentwicklungen, um spezielle Anforderungen an die Prüfung zu ermöglichen (Biegetests, Hochtemperaturdehnungen, Dehnung unter elektrischen/magnetischen Feldern und andere).

Als Beispiel für einen in-situ Deformationstest in einem TEM ($1000\ \text{kV}$ Höchstspannungs-Elektronenmikroskop, HEM) zeigt Abb. 14 eine Sequenz von drei Aufnahmen zunehmender Dehnung einer $0,5\ \mu\text{m}$ dicken Probe aus Polystyrol (Ultramikrotom-Semidünnschnitt) bei kleiner Vergrößerung. An zwei künstlich angebrachten Kerben startet die Bildung lokaler Deformationszonen (Crazes, Abb. 14b). Die Crazes sind bis zu $100\ \mu\text{m}$ lang und erscheinen als helle Bänder infolge ihrer inneren Struktur aus Mikrolöchern und Fibrillen (Abb. 16). Nach einer geringen zusätzlichen Deformation reißt der größte Craze auf und leitet einen sprödartigen Bruch ein (Abb. 14c).

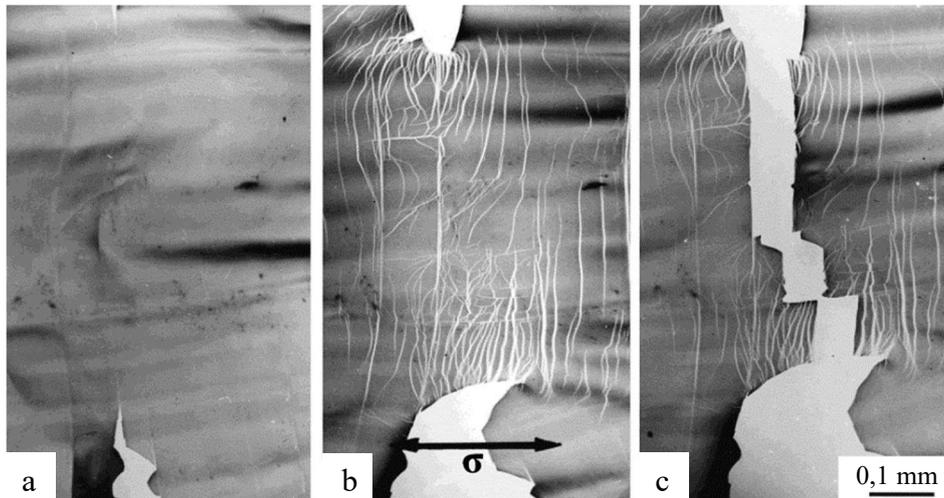


Abbildung 14: In-situ Deformation einer 0,5 μm dicken PS – Probe (Semidünnschnitt) in einem 1000 kV – HEM; Deformationsrichtung siehe Pfeil σ . a) mit künstlichen Anrissen vor der Dehnung, b) nach Dehnung von ca. 10% mit lokalen Deformationsbändern (hell), c) nach Riss-Ausbreitung und Sprödbruch

Deformationstypen

Crazes, crazeartige Prozesse und Scherbänder

Crazes sind lokale plastische Prozesse, die in lokalisierten, bandartigen Zonen konzentriert sind und dem Riss bzw. Bruch vorausgehen. Sie stellen ein generelles Phänomen dar und treten außer in Polymeren auch in verschiedenen anderen Materialien auf:

- Anorganische Gläser sind typische Beispiele für amorphe, spröde Materialien, in denen sich Brüche sehr schnell, oft schlagartig ausbreiten. Vor der Rissspitze entziehen sie aber in elektronenmikroskopischen Untersuchungen kleine plastische Zonen [9].
- Amorphe Metalle (oder metallische Gläser) bilden sich bei einigen Metalllegierungen bei extrem schneller Abkühlung aus der Schmelze. Sie zeigen bei Dehnbelastung lokale plastische Zonen von bis über 50 μm Länge und bis zu 1 μm Dicke [10].
- In Metallen ist die Rissbildung und -ausbreitung mitunter mit der Bildung von Mikrolöchern und plastisch verestreckten Fibrillen zwischen den Löchern verbunden, was an grobe Crazestrukturen erinnert.
- Trocknender Schlamm, Stärkebrei oder abkühlende Lava baut Schrumpfspannungen auf, die zu einem makroskopischen Rissmuster führen. Mit fortgesetzter Trocknung bauen sich Schrumpfspannungen auf, die zuerst dickere Risse mit größeren Abständen und dann schrittweise dünnere und kleinere Risse erzeugen [11]. Die Risse in Lava ordnen sich mitunter während des Verfestigungsprozesses in regelmäßigen, hexagonalen Mustern an und treten dann in Säulenform auf.

Crazes wurden zuerst ausführlich in den amorphen Polymeren untersucht. Die makroskopische Erscheinung ähnlich zu Rissen führten zu dem Namen Craze. Die angelsächsische Bezeichnung „craze“ geht auf verschiedene mittelenglische Formen zurück, die alle die Bedeutung von „brechen“ haben. Auf diese alte Bedeutung weisen noch die Haarrisse (Krakelee) in der Glasur von Töpferwaren oder Porzellan hin (das heutige Wort „crazy“ weist wohl auch auf den Ursprung „verrückt“ im Kopf hin). Mit dieser Bedeutung beschreibt der Begriff „Craze“ nur die phänomenologische Seite, ist aber von der Sache her nicht zutreffend [3]. Bei den Crazes handelt es sich nicht um Risse, sondern um scharf lokalisierte, in Mikrobereichen vorliegende Deformationszonen.

Die genaue Kenntnis der Struktur von Crazes beruht hauptsächlich auf elektronenmikroskopischen Untersuchungen und auch auf Röntgenstreuungsmessungen. Am bekanntesten sind Crazes von den amorphen, spröden Polymeren her, wie PS (Polystyrol), PMMA (Polymethylmethacrylat) und vielen anderen. Einen Überblick über Craze-Muster in Dehnstäben von PS und PMMA zeigt Abb. 15 und die typische fibrillare Innenstruktur ist in Abb. 16 erkennbar.

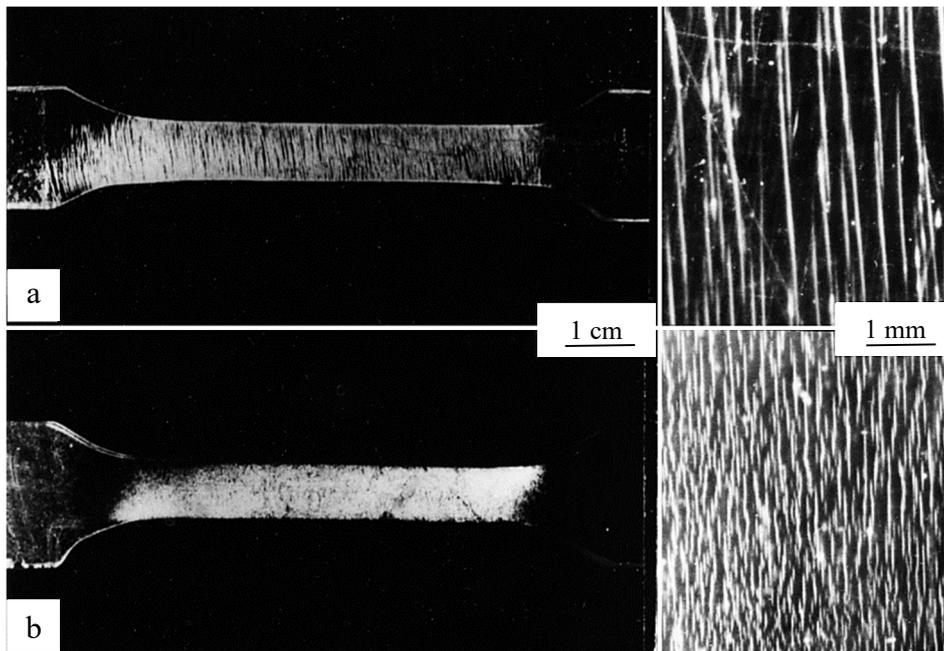


Abbildung 15: Zugstäbe mit Crazes nach einer Belastung bis kurz vor dem Bruch in Gesamtansicht (links) und in geringen lichteoptischen Vergrößerungen aus den Stabmitten (rechts). a) Polystyrol (PS); b) Polymethylmethacrylat (PMMA)

Die Rissausbreitung in den Crazes erfolgt durch sukzessives Überspannen und Reißen der Craze-fibrillen (Abb. 16). Es erfolgt eine ständige Reproduktion der Spannungskonzentration an der Risspitze im Craze, und da die Crazes oft sehr lang sind, erfolgt eine schnelle, spröde Rissausbreitung ohne eine Tendenz zur Risspitzen-

verrundung. Ein mikromechanischer in-situ Test einer PS-Probe ist in Abb. 14 gezeigt.

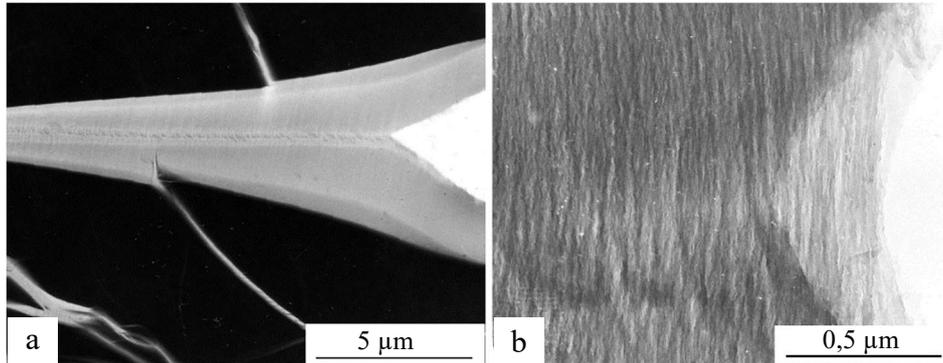


Abbildung 16: Rissausbreitung in einem Craze in Polystyrol mit sukzessivem Strecken, Über-spannen und Reißen der Craze-Fibrillen. a) Überblick; b) höhere Vergrößerung (in-situ Deformation im Höchstspannungs-Transmissionselektronenmikroskop (HEM), Dehnungsrichtung senkrecht)

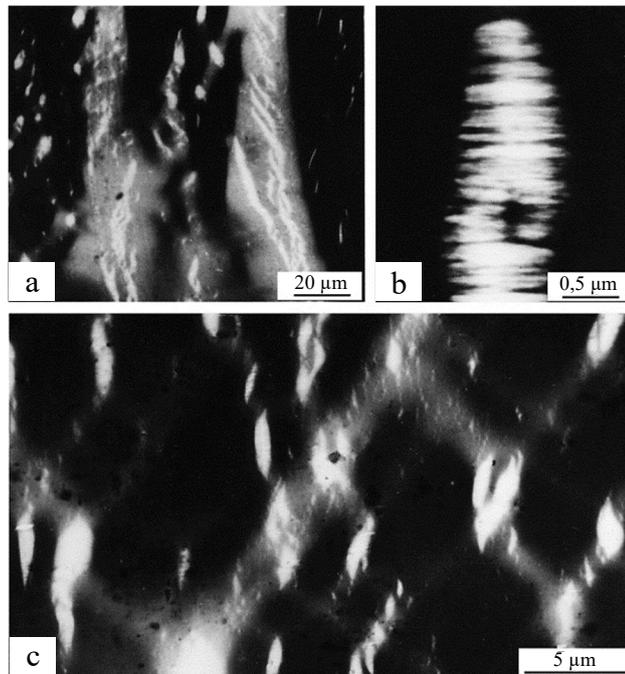


Abbildung 17: Koexistenz von isolierten, fibrillierten Crazes I (Bild b), von fibrillierten Crazes II in einer homogenen Deformationszone (Bild a), und Scherbändern zwischen Risspitze und Crazes (Bild c) in einem PVC, deformierter Dünnschnitt im HEM, Dehnungsrichtung horizontal

Außer den Crazes mit Fibrillen (Craze Typ I) treten in manchen Polymeren auch Crazes ohne eine Fibrillierung, d.h. mit homogener Innenstruktur auf (Craze Typ II). Die beiden Typen I und II von Crazes finden sich auch gemeinsam mit Scherbändern – eine Koexistenz aller drei Typen von Deformationszonen demonstriert Abb. 17 in einem PVC-Material. Das Auftreten dieser Deformationszonen ist zudem mit dem Verschlaufungsnetzwerk und der Verschlaufungsdichte verbunden – vgl. Abb. 3. Mit zunehmender Verschlaufungsdichte (abnehmendem Verschlaufungs-Molekulargewicht und -Abstand) erfolgt die Koexistenz von fibrillierten und

homogenen Crazes mit einem Übergang zu homogenen Crazes und Scherbändern [12, 13].

Einfluss von Partikeln auf Deformationsmechanismen

Initiierte Deformationsmechanismen

Partikel können auf vielfältige Art einen Bruchverlauf und damit die mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Größere Partikel oder größere Defekte können vor dem sich ausbreitenden Hauptriss aus der Umgebung gelöst werden und so einen Sekundärriss erzeugen. Bei der Überlagerung des Sekundärrisses mit dem sich ausbreitenden Riss entstehen parabelförmige Muster mit dem Defekt als (mathematischer) Brennpunkt der Parabel.

Defekte oder Partikel in einer Matrix können aber statt einen Sprödbbruch auch duktile Mechanismen initiieren. Abb. 18 illustriert verschiedene Fälle von Deformationsmechanismen, die durch unterschiedliche partikelartige Strukturen initiiert werden können:

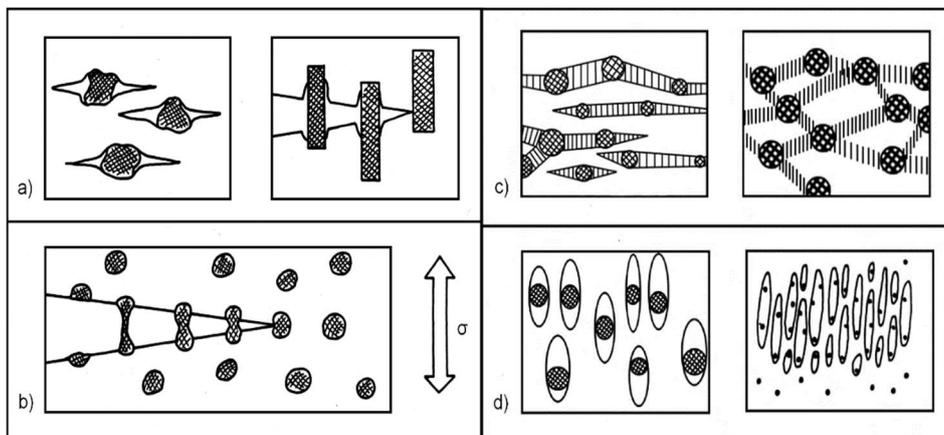


Abbildung 18: Verschiedene lokale Mechanismen, initiiert durch Teilchen oder partikuläre Strukturen. a) Lochbildung und Vielfachrissbildung; b) Brückenmechanismus; c) Vielfachinitiierung von lokalen Deformationszonen oder Scherbändern; d) Lochbildung an Mikroteilchen (im Unterschied zu größeren Partikeln im Fall a) mit Fließprozessen zwischen den Teilchen bis hin zur Fibrillierung)

- a) Vielfach-Lochinitiierung und Mikrorissbildung: Loslösung von Teilchen oder Fasern erzeugen neue Oberflächen und Mikrorisse. Große Defekte initiieren Sekundärrisse.
- b) Brückenbildungsmechanismus: Liegen duktile, weichere Teilchen vor, die gut an die Matrix angebunden sind (gute Grenzflächenhaftung), können sie die Ufer von gebildeten Rissen überspannen und eine Rissausbreitung verzögern. Ein weiterer Vorteil ist der Effekt, dass Rissspitzen an den weichen Teilchen gestoppt werden können (Riss-Stoppmechanismus – Abb. 19).
- c) Vielfachinitiierung plastischer Verformungen: Duktile, weiche Teilchen wie in b)

wirken in einer härteren Matrix als Spannungskonzentratoren und initiieren in den Äquatorialzonen oder zwischen den Teilchen lokale Fließprozesse (Scherdeformationen oder in glasartigen Polymeren Fließzonen, die Crazes).

- d) Nanolochbildung mit Fibrillierungen: Liegen Partikel im Größenbereich von Subµm vor, kann bei geringer Grenzflächenhaftung zwischen Partikeln und Matrix nach Loslösung, Mikrolochbildung und Spannungskonzentration in den angrenzenden Matrixbereichen bei einem duktilen Material lokales Fließen bis zu einer Fibrillierung initiiert werden. Voraussetzung hierbei ist, dass die Subµm-Teilchen nur eine enge Teilchengrößenverteilung aufweisen (d.h. etwa gleich klein sind) und homogen verteilt sind. Große Partikel und räumlich inhomogen verteilte Partikel führen mehr zu Fall a).

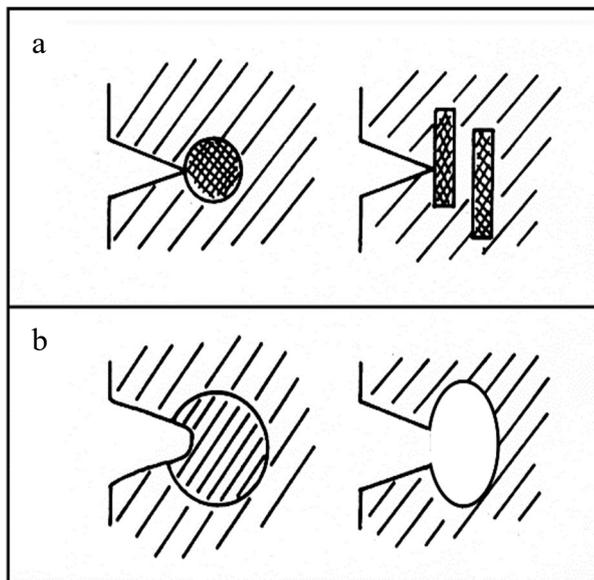


Abbildung 19: Riss-Stopp-Mechanismen – Belastungsrichtung senkrecht.

- a) Riss-Stopp an steiferen, härteren Partikeln oder Fasern;
b) Riss-Stopp an weicheren Teilchen oder Mikrohöhlräumen durch Riss-Abstumpfung*

Teilchen in einer Matrix können aber auch die Ausbreitung von Rissen behindern oder stoppen (Abb. 19). Riss-Stopp oder Reduzierung der Rissausbreitungsgeschwindigkeit ist erreichbar durch:

- a) Auftreffen eines Risses in ein Gebiet höherer Festigkeit, etwa an harte Teilchen oder steife Fasern.
b) Eindringen eines Risses in ein Teilchen höherer Duktilität oder auch in einen Hohlraum (Mikroloch). Durch Verrundung der Riss-Spitze (crack tip blunting) wird die Spannungskonzentration an der Riss-Spitze deutlich reduziert.

Spannungskonzentrationen an Teilchen

Wie bei Abb. 18c erwähnt, spielen Teilchen oder allg. partikuläre Inhomogenitäten im Deformationsverhalten aller Materialien eine Rolle, da sie lokale Spannungskonzentrationen hervorrufen. Eine von außen wirkende Belastung erzeugt in einem elastischen Körper in der Umgebung eines Teilchens vor allem in den Zonen senkrecht zur Belastungsrichtung (äquatoriale Zonen) Spannungskonzentrationen. Dabei ist die Spannungskomponente $\sigma_{\delta\delta}$, die parallel zur Teilchen/Matrix-Grenzfläche in der umgebenden Matrix wirkt, von besonderer Bedeutung. Die Spannungskomponente $\sigma_{\delta\delta}$ für ein weiches Teilchen in einer elastischen Umgebung erreicht direkt am Äquator

($\delta = 90^\circ$) fast das Doppelte der angelegten Spannung (Spannungsanalysen nach Goodier [14]). In Richtung zu den Polen ($\delta = 0^\circ$) nimmt die Spannung ab und wechselt von einer Zugspannung in eine Kompressionsspannung ($\sigma_{\delta\delta} < 0$). Von Einfluss ist auch der Unterschied im Teilchenmodul G_P relativ zum Matrixmodul G_M (G_P/G_M). Die maximale Spannungskonzentration $\sigma_{\delta\delta}$ tritt auf, wenn weiche Teilchen (kleiner Teilchenmodul G_P) in einer härteren Matrix vorliegen.

Sind in der Matrix viele weichere Teilchen in engem Abstand A vorhanden, überlagern sich die Spannungsfelder der einzelnen Partikel. Die Spannungskonzentrationen sind wesentlich für die Einleitung von Deformationszonen und damit der Steigerung der Bruchzähigkeit.

Verbesserung der Zähigkeit (Bruchzähigkeit)

Schlagzähe Kunststoffe

Zähigkeitsverbesserungen eines homogenen Materials können durch Modifizierung des Materials, d.h. in heterogen aufgebauten Materialien erreicht werden. Wesentliche Schritte zur Verbesserung der Zähigkeit lassen sich am Beispiel der sogenannten schlagzähen Kunststoffe ableiten, wie dem schlagzähen Polystyrol. Abb. 20 zeigt Spannungs-Dehnungs-Kurven von Polystyrol (PS) und zwei schlagzäh modifizierten Materialien (HIPS – high impact PS).

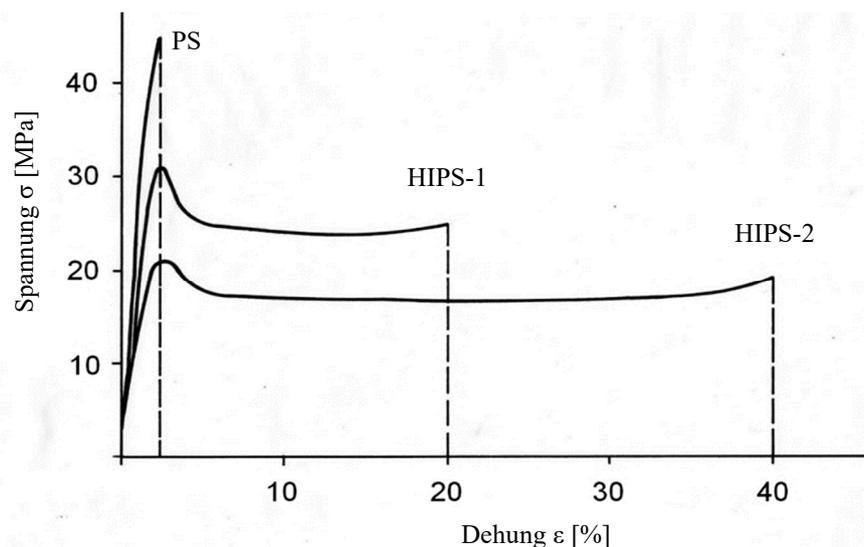


Abbildung 20: Typische Spannungs-Dehnungs-Kurven eines spröden Polymers (PS) und von zwei schlagzäh modifizierten Materialien mit deutlich verbesserten Bruchdehnungen und Zähigkeiten (HIPS 1 und 2)

Die vergrößerte Zähigkeit basiert auf der Einarbeitung von Kautschukteilchen. Durch die Kautschukteilchen (mit Anteilen von 10 – 25 vol.-%) sinken Festigkeit und Steifigkeit, aber die Bruchdehnung und Zähigkeit steigen stark an (Fläche unter der σ - ϵ -

Kurve). Der Haupteffekt der Kautschukpartikel ist die Initiierung lokaler Fließprozesse im Material, der Crazes (siehe Kapitel: *Mechanismus des Vielfach-Crazing* [3, 15, 16]). Dieser Effekt ist die Grundlage zahlreicher Mechanismen zur Zähigkeitserhöhung.

Zur Energieabsorption tragen mehrere Effekte bei, wobei der hauptsächliche Anteil von der Bildung der Crazes kommt (etwa 90%), während die anderen Mechanismen nur kleine Anteile liefern. Der Zähigkeitsgewinn der schlagzähen Polymere ist oft mehr als zehnmal größer als die Zähigkeit der unmodifizierten Matrix [17].

Der Mechanismus der Vielfach-Crazebildung ist als Drei-Stufen-Mechanismus („three-stage mechanism of multiple crazing“) in Abb. 21 illustriert [3, 8].

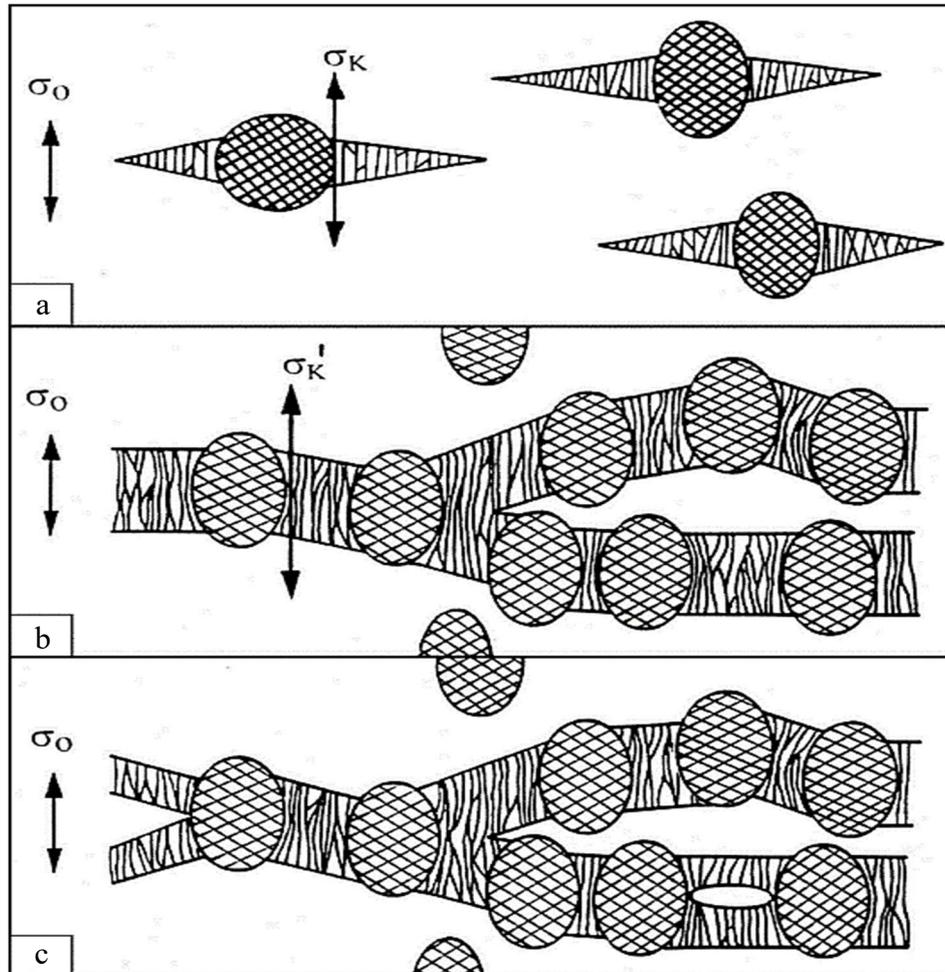


Abbildung 21: Drei-Stufen-Mechanismus der Zähigkeitserhöhung (Vielfach-Crazing).

a) Spannungskonzentration an einzelnen Partikeln; b) Überlagerung der Spannungskonzentrationen, größere Spannungskonzentrationen σ'_K , die zu dickeren Crazes und breiten Crazebändern führen; c) Risslängenbegrenzung und Riss-Stopp an und in den Teilchen

Die drei Hauptschritte sind:

- Craze-Einleitung: Die Kautschukteilchen initiieren Spannungskonzentrationen σ_K mit den größten Werten in den Äquatorialzonen. Hier bilden sich Crazes und breiten sich senkrecht zur wirkenden Belastung aus.
- Überlagerungseffekt: Die Spannungsfelder um die Kautschukpartikel überlappen sich intensiv, wenn der Abstand kleiner als der Teilchenradius ist, d.h. bei einem Partikelanteil von etwa 15 vol. %.
- Riss-Stopp und Rissausbreitung: Wenn sich Risse in den Crazes gebildet haben, können sich diese nur die kurzen Längen zwischen den Crazes ausbreiten und werden dann an den nächsten Teilchen gestoppt (durch Riss-Spitzenverrundung-crack tip blunting).

Dieser Effekt ist in Abb. 22 in einem Deformationstest von HIPS in einem 1000 kV Transmissions-Elektronenmikroskop (HVEM) gezeigt. Die Kautschukteilchen und die an ihnen initiierten Crazes erscheinen heller als die Matrix. Bild a) zeigt das Material nach Belastung im Überblick mit zwei Anrissen links und rechts. Ausgehend von diesen Anrissen breiten sich helle Crazebänder senkrecht zur Belastungsrichtung in die Probe aus. In höherer Vergrößerung zeigt Bild b) deutlich die Kautschukteilchen und die daran gebildeten Crazes.

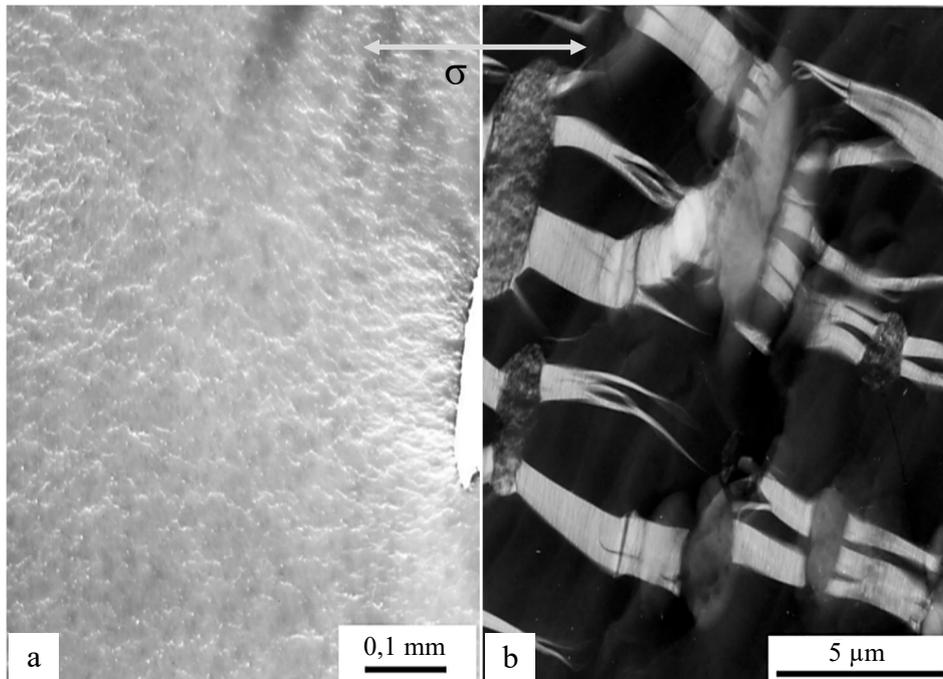


Abbildung 22: Deformationsstrukturen in einem schlagzähen Polymer (HIPS) im HVEM, Dehnungsrichtung siehe Pfeil. a) Überblick über die Deformationszone zwischen den beiden Anrissen links und rechts; b) in höherer Vergrößerung: Gebiet vor einer Riss-Spitze mit Kautschukteilchen (grau) in der Matrix (schwarz) mit Crazes (hell)

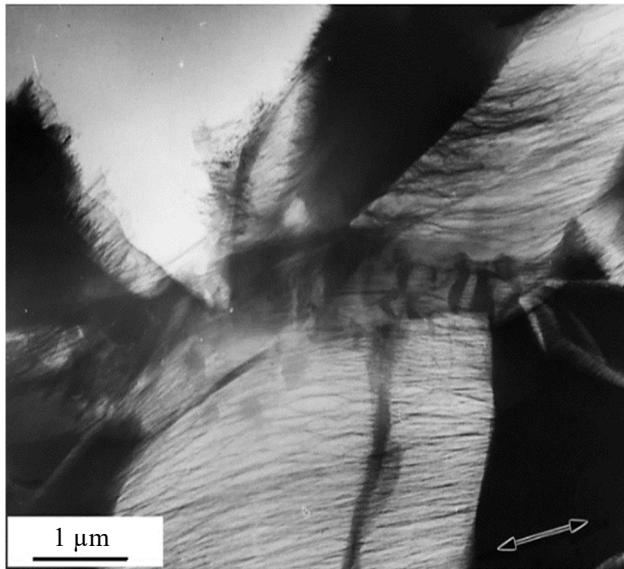


Abbildung 23: HIPS unter Belastung mit einem aufgerissenen Craze (Riss von links oben), der Riss wird im Kautschukteilchen gestoppt (deformierte dünne Probe im HVEM)

men im Raster-Elektronenmikroskop (REM) zeigt.

Der Riss-Stopp an den Kautschukteilchen ist ein wesentlicher Schritt zum Erreichen einer hohen Zähigkeit, da hierdurch eine vorzeitige Rissausbreitung verhindert wird und sich noch weitere energieabsorbierende Crazes bilden können. Abb. 23 zeigt einen Riss-Stopp durch Hineinlaufen eines Craze in ein weiches Kautschukteilchen in einem Deformationstest im 1000 kV TEM.

Die plastischen Deformationen zeigen sich nach dem Bruch des Materials in stark verstreckten Fibrillen des Matrixmaterials – wie Abb. 24 in Aufnahmen

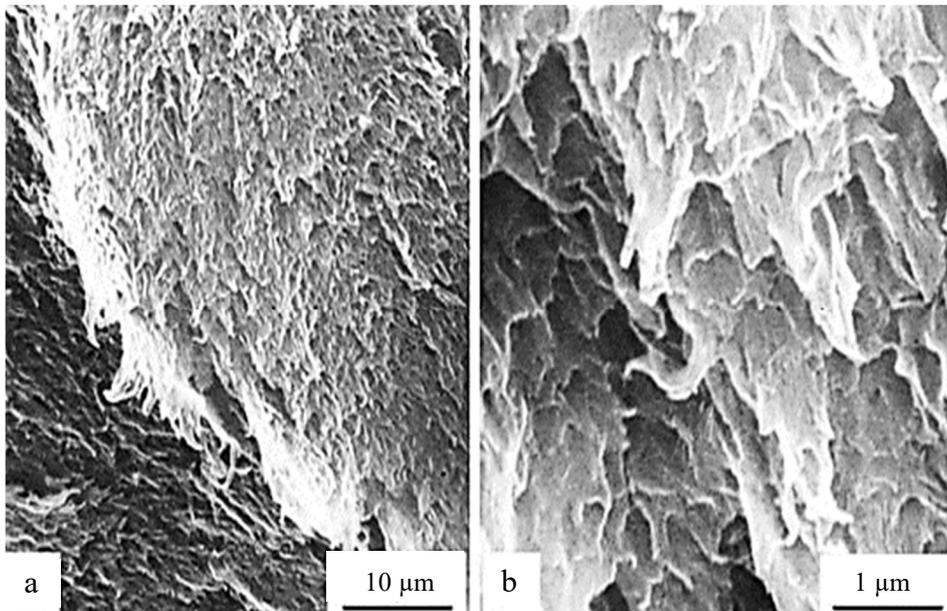


Abbildung 24: Bruchfläche eines schlagzähen Polymers mit plastisch stark verstreckten Fibrillen des Matrixpolymers in kleinerer (a) und höherer Vergrößerung (b), REM-Aufnahmen

Auch harte Teilchen mit einem Elastizitätsmodulverhältnis $G_P/G_M > 1$ führen zu Spannungskonzentrationen an den Teilchen, deren Maximum eine Dehnspannung $\sigma_{Tr}/\sigma_0 = 1,8$ an den Polregionen ($\delta = 0^\circ$) ist. Falls die Grenzflächenhaftung zu klein ist, kann es an den Polen zur Grenzflächenseparation kommen mit Lochbildung entlang der Grenzfläche in Richtung Äquator (Abb. 25).

Teilchenverbunde und Nanokomposite

Die Modifizierung von weicheren Materialien (z.B. Polymere) mit anorganischen Partikeln verändert die mechanischen Eigenschaften durch Zunahme der Steifigkeit (Elastizitätsmodul) und Reduzierung von Fließspannung, Festigkeit und Bruchdehnung. Ursache sind Lochbildung an den Partikeln durch Phasenseparation (Loslösung) und eine vorzeitige Rissausbreitung entlang der Löcher – wie Abb. 25 in einem Dehntest von einem PVC/Kreide-Verbund im 1000 kV HVEM anschaulich illustriert.

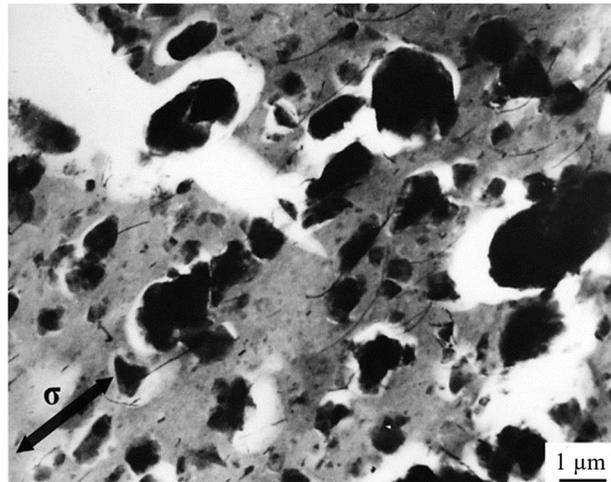


Abbildung 25: Loslösung (Phasenseparation) und Lochbildung an CaCO_3 Teilchen (40 Gew.-%) in einer PVC-Matrix und spröde Rissausbreitung, Dehnrichtung s. Pfeil, HVEM (PVC-Matrix grau, Kreidepartikel schwarz, Löcher und Riss weiß)

Allerdings ist auch eine Zähigkeitsverbesserung in teilchengefüllten Kompositen erreichbar, wenn große Teilchen und Teilchenagglomerate vermieden werden. Ein Beispiel ist ein HDPE/ CaCO_3 Komposit mit 20 Vol.-% Teilchen in Abb. 26. Ist der Unterschied in der Teilchengröße nicht zu groß, die Teilchengrößenverteilung nicht zu breit und die räumliche Verteilung homogen, kann ein reguläres Muster aus verlängerten Mikrolöchern und Matrixstegen ähnlich wie ein Crazemuster entstehen, das zu einer Energieabsorption führt.

Gleichmäßige Deformationsmuster mit einer Zähigkeitssteigerung sind am besten zu erzielen in Kompositen mit Nanoteilchen (Nanokomposite), wenn Agglomerate verhindert werden.

Als Nanokomposite zählen Materialien mit Teilchen im Größenbereich von 1 – 100 nm. Eine sehr homogene Verteilung von Partikeln ist durch Lösungsmischen erzielbar. Abb. 27 zeigt die Phasenmorphologie eines PMMA/ SiO_2 Nanokomposites mit 10 Gew.-% Nanoteilchen. Die Nanoteilchen sind gleichmäßig verteilt und mit enger Teilchengrößenverteilung, aus der sich exzellente optische Eigenschaften ergeben. Bei Dehnung bilden sich gut strukturierte Crazes (Nanoteilchen-initiierte Crazes [18]), die eine Quelle für eine zusätzliche Erhöhung der Bruchzähigkeit sind.

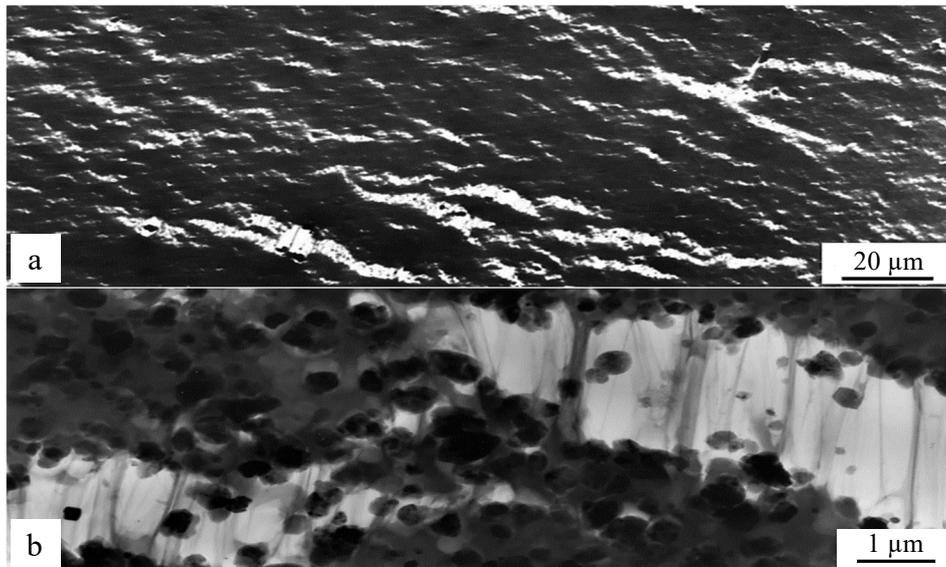


Abbildung 26: Crazeartige Deformationszonen in einem HDPE / CaCO_3 Komposit, Dehnung senkrecht, Aufnahmen im HVEM

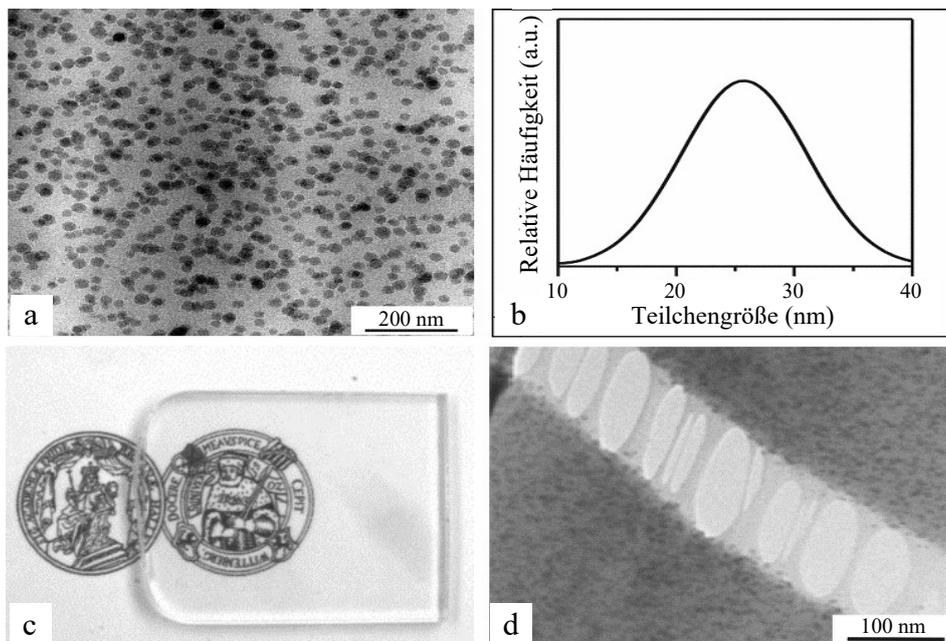


Abbildung 27: Nanokomposit aus PMMA und SiO_2 Nanopartikeln. a) TEM-Aufnahme der Morphologie (10 wt.% SiO_2 Nanoteilchen; b) SiO_2 Nanoteilchen Größenverteilung; c) Illustration der optischen Transparenz eines 20 Gew.-% SiO_2 Nanokomposites (Logo der Universität Halle-Wittenberg); d) Deformation des 10 Gew.-% Nanokomposites mit Lochbildung, Fibrillierung in Form eines crazeartigen Bandes

Faserverbunde und Nanofasern

Durch steife, feste Fasern lassen sich die Eigenschaften vieler Materialien und vor allem auch die Festigkeiten verbessern. Faserverbunde aus PP mit anorganischen Glasfasern werden oft eingesetzt. Je nachdem wie stark die Fasern an die Matrix gebunden sind oder Grenzflächenseparationen mit Lochbildung auftreten, sind deutliche Festigkeitssteigerungen erreichbar.

Interessanter sind Nanofasern mit Dicken bis herab zu einigen nm, die auch im Lichtmikroskop nicht mehr sichtbar sind. Nanofasern können mit verschiedenen Techniken hergestellt werden [19], wobei oft das Elektrospleinverfahren genutzt wird.

Bei der Zugbelastung im ESEM und im TEM zeigte sich, dass Nanofasern auch aus dem sehr spröden Polystyrol (PS) Einschnürungen und Kaltziehen mit Dehnungen bis zu einigen 100% zeigen, wenn die Nanofasern dünner als 225 nm sind (**Nanometer-Effekt**) (Abb. 28).

Ein Vorteil der Elektrosplein-Technik ist, dass Nanofasern mit Nanoteilchen gefüllt werden können, so dass Nanofaser-Nanokomposite entstehen. Ein Beispiel zeigt Abb. 28 mit einem derartigen Nanokomposit aus PMMA und SiO₂-Teilchen. Bild a) zeigt die gute, gleichmäßige Verteilung der Partikel ohne Agglomerate (ein Hauptproblem bei üblichen Nanokompositen). Bei Deformation in Faserrichtung wird die Faser durch Einschnürung und Kaltziehen deformiert.

Diese Beispiele zeigen, dass mit derartigen Veränderungen im Deformationsverhalten auch spröde Materialien so manipuliert werden können, dass die Duktilität ohne Beeinträchtigung der anderen Eigenschaften verbessert wird.

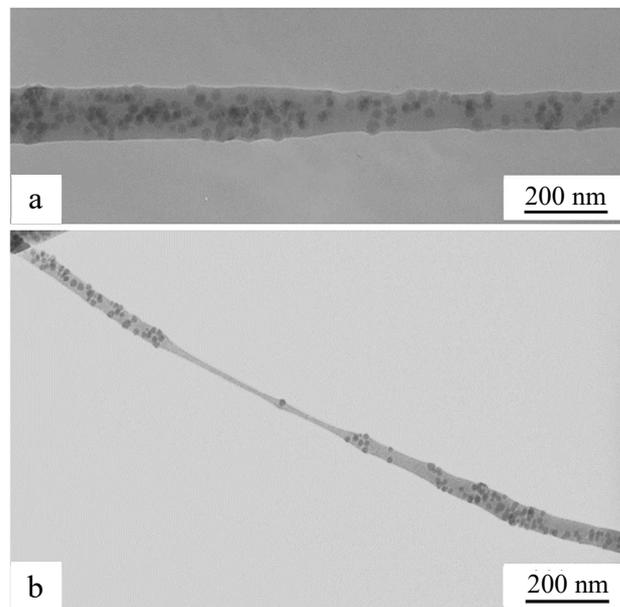


Abbildung 28: PMMA-Nanofasern mit SiO₂-Nanoteilchen (Nanofaser-Nanokomposit). a) Morphologie; b) Dehnung in Faserrichtung mit Einschnürung und Kaltziehen, Aufnahmen im TEM

Schicht- und Lamellenstrukturen

Seit langer Zeit ist die synergetische Kombination von zwei oder mehr Materialien in Schichtstrukturen zur Verbesserung der Eigenschaften bekannt. Im Falle von Metallen führt die Schichtanordnung eines Stahls mit einem höheren Kohlenstoffanteil

in Kombination mit einem weicheren Stahl wie in den antiken Damaszenerschwertern und auch in japanischen Schwertern zu verbesserter Härte und Zähigkeit. Diese Schwerter bestehen aus dünnen Schichten von härtbarem Stahl, eingebettet in weiches, kohlenstoffarmes Eisen. Die weichen Bereiche hindern die in harten Zonen entstehenden Risse am Weiterwachsen und verbessern die Energieabsorption [20].

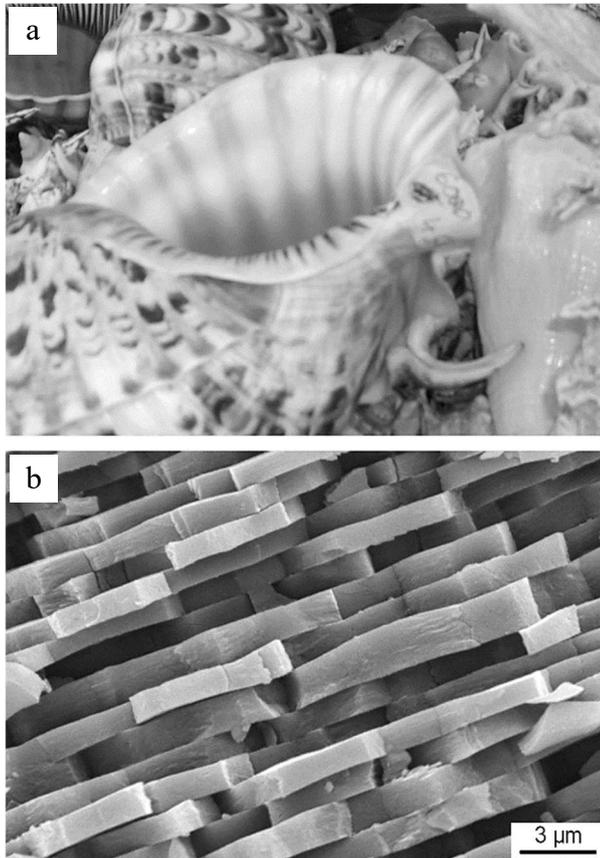


Abbildung 29: a) Lichtoptische Aufnahme einer Muschelhülle; b) REM-Aufnahme des inneren Schichtaufbaues (Mytilus edulis)

Schichtstrukturen mit vorteilhaften Eigenschaften und noch dünneren Schichten zeigen biologische Systeme. Ein Beispiel ist Perlmutter in Muscheln und Abalone-Schnecken. Abb. 29 zeigt in einer optischen Aufnahme eine Muschelschale und in einer REM-Aufnahme den inneren Aufbau aus Schichten. Die herausragende mechanische Stabilität (Steifigkeit, Festigkeit) ergibt sich aus dem Aufbau aus Tausenden von alternierenden harten und weichen Schichten. Die steifen Schichten von ca. 1 μm Dicke (aus Calciumcarbonat, CaCO_3) sind in perfekter Anordnung nur separiert durch sehr dünne Proteinschichten mit einem Anteil von 5%. Es ist interessant, dass die Perlmuttertschale viel fester ist als konventionell hergestelltes Keramik-Material, obwohl es zu 95% aus anorganischem Material besteht.

Es ist oft versucht worden, derartige Schichtsysteme nachzubauen. Ein attraktiver Weg der Kombinierung der Eigenschaften von zwei oder mehr Polymeren in ultradünnen Schichten ist die Vielschicht-Koextrusion [21, 22]. Hierbei werden mit der Koextrusionstechnik erst zwei oder drei Polymerschichten erzeugt, die dann vielfach übereinandergelegt werden, so dass Tausende Schichten mit Dicken bis unter 10 nm entstehen (nach n Wiederholungen 2^{n+1} Schichten). Es wurde gefunden, dass das Deformationsverhalten derartiger Vielschichtsysteme drastische Änderungen zeigt, wenn die Schichtdicken unter 1 μm reduziert sind. An PET/PC (Polyethylentereph-

thalat/Polycarbonat)-Multischichtsystemen mit der Zusammensetzung 50/50 und zunehmender Schichtzahl (von 4 bis 1024 Schichten) und abnehmender Schichtdicke (bis ca. 200 nm) erfolgt eine drastische Änderung bei Schichten dünner als 1 μm . Abb. 30 illustriert die Deformationsstrukturen in einem Komposit mit 1024 Schichten (d.h. nur noch 200 nm dicken Lagen). Deformationsbänder breiten sich über die gesamte Probe unter einem Winkel von 45° relativ zur Hauptdehnrichtung aus. Es liegen keine Begrenzungen der Scherbänder an den Schichtgrenzen mehr vor, d.h., es erfolgte ein Übergang zu einem „Ein-Komponenten Verhalten“.

Dieser Effekt tritt auch auf, wenn die Polymere weniger duktil als PET und PC sind, z.B. in PC/PMMA oder PP/PS Systemen [8]. Zum Beispiel zeigen Spannungs-Dehnungs-Kurven des Systems PP/PS (70/30) bei Reduzierung der Dicken der individuellen Schichten lange noch das typische Verhalten des spröden Polymers PS, aber bei Übergang zu 15 nm ein verändertes Verhalten mit drastischer Zunahme der Bruchdehnung (von ca. 3% auf über 80%). Das ist ein Beispiel von einem „Ein-Komponentenverhalten“ bzw. *Dünnschichtfließen* als einem **Nanomeffekt** in dem ansonsten spröden PS-Material.

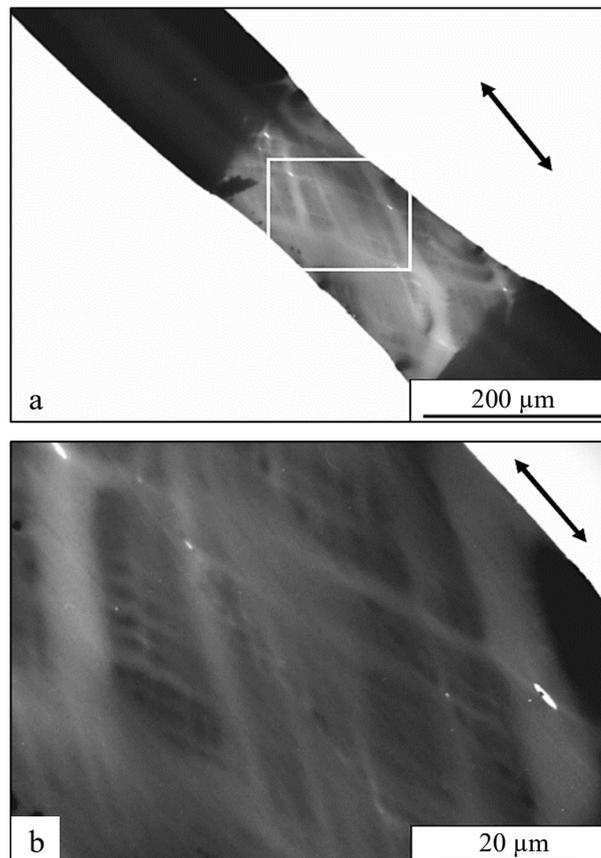


Abbildung 30: PET/PC (50/50) Material mit 1024 Schichten und Schichtdicken von ca. 200 nm, Scherbänder laufen durch die gesamte Probe, das Rechteck in Bild a) (weiß) zeigt in Bild b) eine höhere Vergrößerung

Schlussfolgerungen

In den obigen Beispielen treten Mechanismen mit Fließprozessen auf, die an Strukturen im Bereich von nm (Nanometerstrukturen) gebunden sind. Sie zeigen sich in:

- makroskopisch spröden Materialien, wie bei den stark plastisch verstreckten Fibrillen innerhalb der Crazes,
- in Koextrusions-Multschichten,
- in Nanokompositen,
- in Nanofasern und Nanofaserkompositen.

Die Veränderung im Deformationsverhalten bei abnehmender Materialdicke mit drastischer Zunahme der plastischen Deformation und damit der Bruchzähigkeit ist schematisch in Abb. 31 am Beispiel des glasartig spröden Polystyrol (PS) dargestellt. Das kompakte Material deformiert mit den makroskopisch bekannten Crazes (a). Dickeren Nanofasern zeigen die Bildung zahlreicher Crazes (b). Unterhalb einer kritischen Dicke wechseln die Crazes zu homogenem Fließen (c).

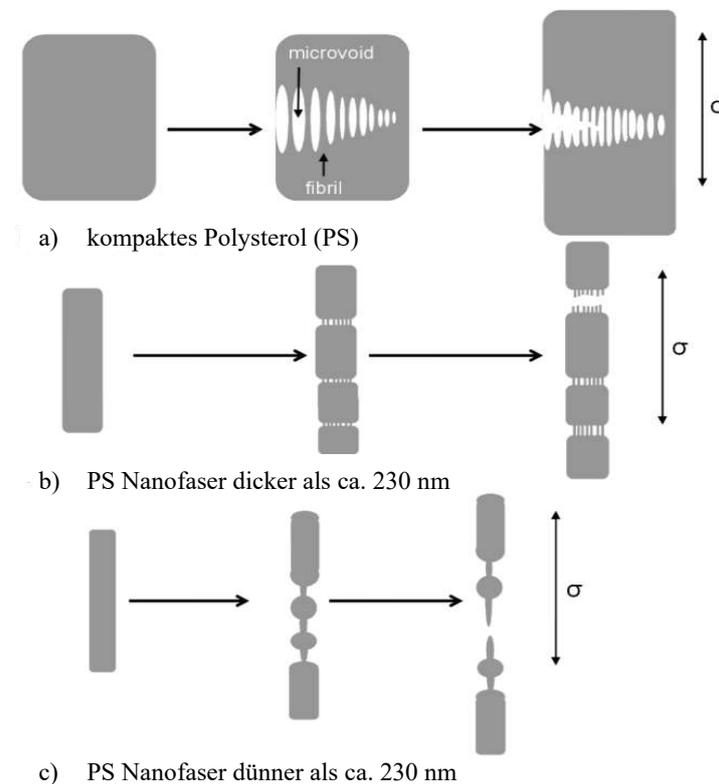


Abbildung 31: Schematische Darstellung mikromechanischer Deformationsmechanismen in PS (als Beispiel für ein sprödartiges Material) in Abhängigkeit von der Probendicke. a) kompaktes PS mit typischen Crazes; b) PS Nanofasern dicker als die kritische Grenze bei ca. 230 nm mit vielen schmalen Crazes; c) PS Nanofasern dünner als 225 nm mit Einschnürung und Kaltfließen

Diese **Dünnschicht- oder Nanometer-Effekte** sind noch nicht vollständig erforscht und verstanden, aber lassen in der Zukunft noch Eigenschaftsverbesserungen bei ver-

schiedenen Werkstoffen erwarten. Insbesondere müssen auch die kritischen Dicken bestimmt werden, bei denen der Wechsel erfolgt. Der Übergang findet nach jetziger Kenntnis nicht allmählich statt, sondern relativ schnell bei Unterschreiten der kritischen Dicke, die für alle Materialien im nm-Bereich liegt.

Die Nutzbarmachung dieser Effekte führt zu dem Ziel von **Werkstoffen nach Maß** und zu einem sog. **molekularen Design**. Für zukünftige Weiterentwicklungen ist die genaue Analyse der Mikrostruktur und der mikromechanischen Prozesse mit den hochauflösenden Methoden der Elektronenmikroskopie erforderlich. Dies liefert herausragende Möglichkeiten für eine moderne Werkstoffwissenschaft und auch für zukünftige Kunststoffentwicklungen, wodurch zukünftig mehr die Vorteile und verbesserte Anwendungsmöglichkeiten von Kunststoffen im öffentlichen Interesse stehen sollten.

Referenzen

- [1] Plastics Europe 2022; <https://plasticseurope.org/de/>
- [2] www.nova-institute.eu
- [3] Michler GH. Kunststoff-Mikromechanik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen. Carl Hanser Verlag, München 1992
- [4] Michler GH. Atlas of Polymer Structures: Morphology, Deformation and Fracture Structures. Carl Hanser Verlag, München 2016
- [5] Grellmann W, Seidler S (Hrsg.): Kunststoffprüfung. Carl Hanser Verlag, München 2005
- [6] Michler GH. Electron Microscopy of Polymers. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg 2008
- [7] Michler GH. Kompakte Einführung in die Elektronenmikroskopie: Techniken, Stand, Anwendungen, Perspektiven. Springer Spektrum – Essentials 2019
- [8] Michler GH, Balta-Calleja FJ. Nano- and Micromechanics of Polymers: Structure Modification and Improvements of Properties. Carl Hanser Verlag, München 2012
- [9] Hopfe J, Albrecht R, Hillebrandt R, Pippel A, Schmidt V. *Ultramicroscopy* 1984;15:71-80
- [10] Takayama S, Maddin R. Fracture of amorphous Ni-Pd-P alloys. *Philos Mag* 1975;32:457-470
- [11] Müller G. *Physikalische Blätter* 1999;10(55):35-37
- [12] Kramer EJ. Craze fibril formation and breakdown. *Polym Eng Sci* 1984;24:761-769
- [13] Berger LL, Kramer EJ. Microdeformation in partially compatible blends of poly(styrene-acrylonitrile) and polycarbonate. *J Mater Sci* 1987;22:2739-2750
- [14] Goodier JN. Concentration of stress around spherical and cylindrical inclusions and flaws. *Trans. ASME* 1933;55:39-44
- [15] Bucknall CB. Toughened Plastics. Applied Science Publ, London 1977
- [16] Bucknall CB. *British Plastics* 1967;40:84-6 und 118-122
- [17] Michler GH. *Plaste und Kautschuk* 1979;26:680-684
- [18] Michler GH, Tovmasjan JM. *Plaste und Kautschuk* 1988;35:73-77
- [19] Huang ZM, Zhang YZ, Kotaki M, Ramakrishna S. *Composites Science and Technology* 2003;63:2223-2253
- [20] Wadsworth I, Kum DW, Sherby OD. *Metal Prog* 1986;129:61-67
- [21] Baer E, Hiltner A, Keith HD. Hierarchical Structure in Polymeric Materials. *Science* 1987; 235:1015-1022
- [22] Kerns J, Hsieh A, Hiltner A, Baer E. Mechanical Behavior of Polymer Microlayers. In *Mechanical Behavior of Polymeric Materials* (J. Kahovec, ed.). *Macromol Symp* 1999;147:15-25

Anschrift des Verfassers:

Prof. em. Dr. rer. nat. habil. Goerg H. Michler

Teichstraße 33

D-06179 Teutschenthal

E-Mail: goerg.michler@physik.uni-halle.de