

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

79. JAHRGANG

NR. 20 · SEITE 877–912

21. OKTOBER 1967

Physikalische Ursachen der Alterung von Kunststoffen^[**]

VON H. A. STUART^[*]

Es werden zunächst einige ohne Einwirkung eines Mediums in einem Polymeren unterhalb der Einfriertemperatur ablaufende Änderungen physikalischer Größen besprochen und durch Änderungen der übermolekularen Ordnung erklärt. Es folgen Betrachtungen zur reinen Spannungsrißbildung mit dem charakteristischen Merkmal der Selbstbegrenzung des Rißwachstums. Zur Erklärung der Spannungsrißbildung unter dem Einfluß eines benetzenden Mediums werden Modellvorstellungen entwickelt und Versuche zur Verringerung der Rißbildung besprochen. Schließlich wird der Einfluß der morphologischen Struktur auf die Rißbildung diskutiert.

I. Einleitung

Über die chemischen Ursachen der Alterung, d.h. der Korrosion von Kunststoffen, liegt ein großes Erfahrungsmaterial vor^[1]. Eine systematische Behandlung hat Kern^[2] gegeben. Die physikalisch-chemischen Ursachen der Alterung, z.B. Weichmacherverluste durch Diffusion, Verdampfen oder Extraktion sind neuerdings in einem zusammenfassenden Bericht von Voigt^[3] besprochen worden.

Wenn wir nach den physikalischen Ursachen der Alterung fragen, ist es zweckmäßig, die ohne eine äußere Einwirkung, d.h. die rein thermodynamisch verursachten Prozesse, von den durch eine äußere Einwirkung hervorgerufenen Vorgängen zu unterscheiden. Die häufigste Alterungerscheinung ist das Auftreten von innereren Spannungen und damit die Neigung zur Rißbildung und Versprödung, verursacht z.B. durch

Nachkristallisation oder Änderungen des übermolekularen Ordnungszustandes in nichtkristallinen Materialien. Hierbei ist auch an die Auswanderung von Weichmachern oder an die Verdampfung kleiner Moleküle wie Monomere und Wasser zu denken. Ferner führen äußere wie innere Spannungen, vor allem in Gegenwart von leicht quellenden Netzmitteln, zu einer oberflächlichen Rißbildung und Trübung des Materials (crazing). Jede Rißbildung erleichtert natürlich auch den chemischen Angriff, etwa durch Sauerstoff, und beschleunigt somit die Korrosion des Materials. In diesem Bericht sollen absichtlich nur die rein physikalischen und bisher kaum erforschten Ursachen der Alterung von Kunststoffen behandelt werden. In der Praxis haben wir es natürlich mit Kombinationen der verschiedenen Einwirkungen zu tun.

Bei Metallen ist die Alterung hauptsächlich Folge elektrochemischer oder rein chemischer Vorgänge, wenngleich auch physikalische Größen (z.B. mechanische Spannungen bei der Spannungsrißkorrosion) eine Rolle spielen können. Wesentlich stärker beeinflussen bei Hochpolymeren physikalische Faktoren, vor allem der übermolekulare Ordnungszustand (s.u.) sowie die Bewegungsmöglichkeiten der Moleküle nicht nur die Materialeigenschaften, sondern auch die für die Alterung maßgebenden physikalischen und chemischen Prozesse selbst.

Der eigentliche Grund hierfür ist der Bau der Makromoleküle aus Hauptvalenzketten mit ihrem anisotropen Bau. Die zwischen den einzelnen Ketten eines Polymeren wirkenden van der Waalsschen Kräfte sind ja viel geringer als die Valenzkräfte in Kettenrichtung.

[*] Prof. Dr. H. A. Stuart

Laboratorium für Physik der Hochpolymeren
am Institut für physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15

[**] Nach einem Vortrag auf der Tagung: Alterung und Korrosion von Kunststoffen, Okt. 1966, Frankfurt/M.; erscheint in Korrosion Bd. 20, Verlag Chemie, Weinheim 1967.

[1] Siehe z.B. B. Doležel: Chemische und physikalische Einwirkungen auf Kunststoffe und Kautschuk. Kohl's Technischer Verlag, Oberursel/Ts., 1963; ferner: Alterung von Kunststoffen. IUPAC-Symposium, Düsseldorf, 19. Okt. 1959. Die Vorträge erschienen in Kunststoffe 49, 1959.

[2] W. Kern, Vortrag auf der Tagung: Alterung und Korrosion von Kunststoffen, Okt. 1966, Frankfurt/M.; erscheint in Korrosion Bd. 20, Verlag Chemie, Weinheim 1967.

[3] J. Voigt, Vortrag auf der Tagung: Alterung und Korrosion von Kunststoffen, Okt. 1966, Frankfurt/M.; erscheint in Korrosion Bd. 20, Verlag Chemie, Weinheim 1967.

Das ermöglicht z.B. bei mechanischer Beanspruchung ein Gleiten der Ketten gegeneinander, plastisches Fließen und Rißbildung, ohne daß es zu einem Bruch der Hauptvalenzketten zu kommen braucht.

In einem nicht-kristallinen Material oder in den nicht-kristallinen Bereichen eines partiell kristallinen Materials haben wir eine ziemlich ungeordnete und lockere Packung der Makromoleküle. Daher verlaufen Platzwechselprozesse, vor allem Diffusionsprozesse und daher auch eventuelle chemische Reaktionen, vorwiegend in den nicht-kristallinen Bereichen. Kühlen wir den Körper unter seine Einfriertemperatur ab, so friert die Bewegung der Kettensegmente, die sogenannte Segmentbewegung oder mikrobrown'sche Bewegung ein, der Körper wird glasartig hart oder gar spröde. Nachdem die Segmentbewegung erloschen ist, vermag der Körper immer weniger seinen thermodynamischen Gleichgewichtszustand zu erreichen.

Soweit hochpolymere Stoffe kristallisieren, hemmen die Knäuelungen und Verknäuelung der Ketten kinetisch den Aufbau übermolekularer Ordnungszustände, z.B. die Kristallisation, und sind mit der Grund für die Vielzahl der morphologischen Strukturen von Hochpolymeren. So kennen wir feinstkristalline Stoffe etwa im Sinn des kristallin-amorphen Systems von Abbitz und Gerngross^[4], Sphärolithe sehr verschiedenen Aufbaus und sehr verschiedener Ordnungsgrade, Lamelleneinkristalle und Bereiche mit parallel liegenden Ketten (näheres s.^[4] und^[5]). Wegen der kinetischen Hemmungen erreicht ein massiver Polymeren-Körper nie den Endzustand volliger Kristallisation, weder beim Abkühlen aus der Schmelze, noch bei einer Kristallisation aus der Lösung, auch nicht durch nachträgliches Temperiern. Wir haben also nie den Zustand einer völligen Kristallisation vor uns. Daher ist es für hochpolymere Materialien charakteristisch, daß sie in ihrem Anwendungsbereich stets mehr oder weniger weit vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand entfernt sind. Sie haben die Tendenz, ihren molekularen Ordnungszustand und damit ihre Eigenschaften ständig in einer Richtung zu ändern, d.h. zu „altern“.

II. Thermodynamisch bedingte innere Ursachen der Alterung

Daß sich Änderungen des Kristallisationszustandes vor allem auf die mechanischen Eigenschaften eines Materials auswirken (z.B. Verhärtung oder Versprödung), ist allgemein bekannt. Weniger bekannt ist, daß analoge Erscheinungen auch in nichtkristallinen Stoffen auftreten können, so in amorphem Polyäthylenglykol-terephthalat, Polymethylmethacrylat, Polycarbonat und Polystyrol beim Lagern oder bei langem Gebrauch. Da diese Vorgänge bereits weit un-

terhalb der Einfriertemperatur ablaufen, kann es sich nicht um eine Kristallisation, sondern nur um eine Verbesserung der für den amorphen Zustand charakteristischen Nahordnung handeln.

Der amorphe Zustand im Sinne völliger Unordnung der Moleküle ist in Flüssigkeiten oder Schmelzen nicht zu verwirklichen, nicht einmal in einigermaßen komprimierten Gasen oberhalb der kritischen Temperatur. Schon dicht ge packte kugel- oder stäbchenförmige Moleküle einer Flüssigkeit zeigen eine charakteristische Nahordnung, etwa näherungsweise eine hexagonale Kugelpackung oder eine weitgehende Parallellagerung in kleinsten Bereichen. Da diese statistische Ordnung sich nur auf die nächste Umgebung irgend eines Moleküls erstreckt – bei kleinen Molekülen ist sie nach wenigen Molekülabständen verschwunden – sprechen wir von Nahordnung (short range order). Bei Kettenmolekülen haben wir stets eine gewisse Parallellagerung be nachbarter Kettenstücke, um so ausgeprägter, je mehr die Kettenstücke in *trans*-, d.h. in Zickzack-Form, statt in *cis*- oder in „gauche“-Formen vorliegen. Da Röntgenreflexe mit abnehmenden Kristallitdimensionen immer breiter werden, beobachten wir bei einem Stoff mit winzigen Kriställchen oder Kristallkeimen von etwa 10 Å Kantenlänge wie bei einer gewöhnlichen Flüssigkeit oder einer Schmelze von Kettenmolekülen oder im Glaszustand nur einen amorphen Halo. Diese Systeme sind röntgenamorph und werden hier kurz als „amorph“ bezeichnet, wobei wir uns aber darüber klar sind, daß sich Feinheiten der Nahordnung eben bis heute der röntgenographischen Untersuchung entziehen. Es besteht aber meines Erachtens Aussicht, durch exakte Intensitätsmessungen am Halo Aussagen über die Packung der Moleküle in nicht-kristallinen Bereichen zu gewinnen.

Seit Jahren haben wir uns bemüht, Strukturänderungen im amorphen Bereich zu messen und zu interpretieren^[6, 7]. So haben wir beim Polycarbonat aus Bisphenol A, das wegen seiner hohen Einfriertemperatur ($\approx 150^\circ\text{C}$) besonders geeignet ist, die zeitliche Zunahme des Schubmoduls bei höheren Temperaturen gemessen. Tempert man z.B. bei 110°C (vgl. Abbildung 1), so beobachtet man eine Zunahme des Mo-

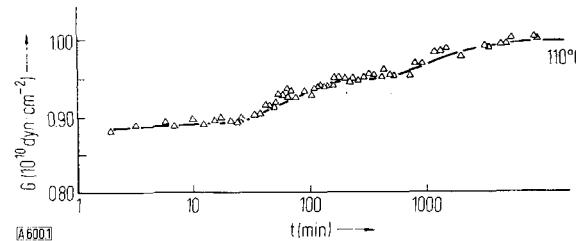


Abb. 1. Schubmodul des Polycarbonats von Bisphenol A in Abhängigkeit von der Temperzeit und unterhalb der Einfriertemperatur.

duls in zwei Stufen. Kühlst man nachher auf 20°C ab, so zeigt sich, daß der Modul nicht mehr den alten Wert bei Zimmertemperatur annimmt, sondern zwischen Zimmer- und Temper-Temperatur konstant geworden ist, d.h. das Material ist bezüglich einer mechanischen Eigenschaft stabil geworden. Wir können auch sagen, es ist „künstlich“ zu einem Endzustand, der von der Temper-Temperatur abhängt, „gealtert“ worden. Erst wenn wir das Polycarbonat kurz etwa 15°C über die Einfriertemperatur erwärmen und dann auf 20°C abschrecken, erhalten wir wieder den ursprünglichen

[6] W. Frank, Dissertation, Universität Mainz, 1966.

[7] W. Frank, H. Goddar u. H. A. Stuart, Kolloid-Z., Z. Polymere, in Vorbereitung.

[4] Vgl. z.B. H. A. Stuart: Physik der Hochpolymeren, Springer, Berlin 1955, Bd. III; W. Holzmüller u. K. Altenburg: Physik der Kunststoffe, Akademie-Verlag, Berlin 1961.

[5] Vgl. ferner P. H. Geil: Polymer Single Crystals, Interscience, New York 1963; H. A. Stuart, Kolloid-Z. 165, 3 (1959).

Modul. Diesen Effekt zeigen auch andere Hochpolymere, z.B. nicht-kristallines Polyäthylenterephthalat oder Polymethylmethacrylat.

Entsprechende Erscheinungen beobachten wir, wenn wir die Dichte oder die Quellungsgeschwindigkeit, d.h. die zeitliche Zunahme des Quellungsgrades, bei Zimmertemperatur, nach dem Tempern unterhalb der Einfriertemperatur sowie schließlich nach Erwärmern über die Einfriertemperatur bestimmen^[7]. Am überraschendsten waren die elektronenmikroskopischen Befunde^[8]. Abbildung 2 zeigt den Oberflächenabdruck einer mit schnellen Argon-Ionen geätzten Polycarbonatfolie, die nach dem in der Abbildung angeführten Programm getempert wurde. Nach dem Tempern bei 110 °C wird die Körner-Struktur größer^[a], und diese Änderungen verschwinden wieder beim Tempern über der Einfriertemperatur (≈ 150 °C). Wir haben es offensichtlich mit einer weitgehend reversiblen Änderung der morphologischen Struktur einer amorphen Substanz zu tun. Da bei der Ionenätzung Bereiche verschiedener Dichte unterschiedlich stark abgetragen und daher erkennbar werden, führt ein Tempern unterhalb der Einfriertemperatur offensichtlich zu einer Änderung der Packungsdichte im submikroskopischen Bereich.

Die theoretische Auswertung der Modulkurven bei verschiedenen Temperaturen zeigt, daß die beiden Stufen zwei aktivierten Platzwechselprozessen mit etwas verschiedenen Aktivierungsenergien entsprechen.

Das heißt, die Änderung der molekularen Ordnung im Glaszustand erfolgt in zwei Stufen, was durch

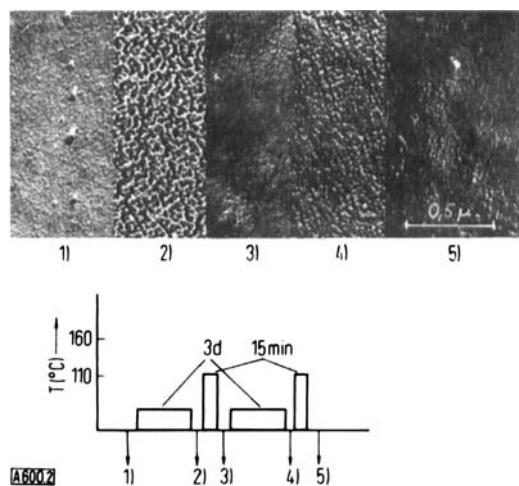


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme des Oberflächenabdrucks einer ionen-geätzten amorphen Polycarbonatfolie in Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte.

- 1) ungetempert;
- 2) 3 Tage bei 110 °C getempert;
- 3) wie 2), anschließend 15 min auf 160 °C erhitzt; abgeschreckt;
- 4) wie 3), anschließend 3 Tage bei 110 °C getempert;
- 5) wie 4), anschließend 15 min auf 160 °C erhitzt; abgeschreckt.

[8] W. Frank, H. Goddar u. H. A. Stuart, Polymer Letters, im Druck.

[9] Näheres z.B. bei L. Reimer: Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden. Springer, Berlin 1967.

[a] Körner-Strukturen sind vor kurzem auch von Geil [10] an amorphen, extrem dünnen, abgeschreckten Polyäthylenglykoterephthalat-Filmen im Elektronenmikroskop in Durchstrahlung direkt nachgewiesen worden.

[10] P. H. Geil u. G. S. Y. Yeh, Vortrag Meeting Amer. phys. Soc., 27.-30. März 1967, Chicago; Bull. Amer. phys. Soc., im Druck.

kurzzeitiges Erwärmen über die Einfriertemperatur wieder rückgängig gemacht werden kann. Die Kristallisation setzt erst bei viel höheren Temperaturen ein, d.h. es handelt sich nicht um eine Vorkristallisation oder erste Keimbildung. Der Effekt kann am zwanglosesten durch Konformationsänderungen der Kettenmoleküle erklärt werden. Wir stellen uns vor, daß in der Schmelze, oder schon oberhalb der Einfriertemperatur der temperaturabhängige Knäuelungsgrad der Kettenmoleküle durch ein Gleichgewicht von *trans*- und *gauche*-Konformationen^[b] entlang der Kette zustandekommt. Kühlten wir unter die Einfriertemperatur ab, so wird das in der Schmelze vorhandene Konformerenverhältnis „eingefroren“. Durch Tempern kann man dieses Verhältnis dem jeweiligen Gleichgewichtswert näher bringen. Dabei kommt es, wie sich aus der Dickezunahme ergibt, zu einer besseren Packung, stärkeren Parallelisierung der Ketten, stärkeren gegenseitigen Ordnung der Nahordnungsbereiche, d.h. zu einer Vergrößerung der Körner. Der Modul nimmt zu, die Quellungsgeschwindigkeit ab^[6, 7].

Überraschenderweise haben vor kurzem Geymeyer^[11] und Hendus^[12] in einem weichgemachten technischen PVC (Suspensionsreinpolymerat Vinoflex 531), das zu 55 % syndiotaktisch und statistisch, also praktisch ataktisch gebaut ist, Lamellen mit gefalteten Kettenmolekülen gefunden, wie sie bisher nur bei gut kristallisierenden Hochpolymeren bekannt waren; Hendus hat ferner eine Röntgenkleinwinkelstreuung nachgewiesen. Sphärolithe, wenn auch sehr schlecht ausgebildete, sind bei PVC schon länger bekannt^[13, 14].

Aus allen erwähnten Beobachtungen erkennen wir, daß nicht nur in kristallisierenden Stoffen, wo diese Erscheinungen längst bekannt sind, sondern auch in typisch amorphen Stoffen wie in abgeschrecktem PET (Polyäthylenglykoterephthalat) und PC (Polycarbonat) oder im ataktischen PAM (Polymethylmethacrylat) und PVC unterhalb der Einfriertemperatur morphologische Strukturen auftreten, die sich mit Zeit und Temperatur ändern können. Hier liegt die Erklärung für gewisse, bisher unverständliche Alterungsercheinungen, wie eine allmähliche Versprödung, ohne daß eine Kristallisation eingetreten ist.

III. Äußere Beeinflussung der Alterung

1. Spannungsrißbildung

a) Die reine Spannungsrißbildung

Allgemein bekannt und gefürchtet ist die Rißbildung auf Materialoberflächen bei mechanischer Beanspruchung, vor allem in Gegenwart eines benetzenden Mediums. Spielen bei der Rißbildung chemische Reak-

[b] Eine gestreckte Kette würde nur *trans*-Konformationen enthalten.

[11] W. Geymayer, Radex-Rundschau (1965).

[12] H. Hendus, persönliche Mitteilung.

[13] A. Utsuo u. R. S. Stein, Polymer Letters 3, 49 (1965).

[14] R. J. Clark, J. Polymer Sci. 51, 71 (1961).

tionen mit Gasen, Dämpfen oder Flüssigkeiten eine Rolle, so spricht man von Spannungsriß-Korrosion, die wir hier außer acht lassen. Der Grenzfall der „reinen“ Spannungsrißbildung, d.h. ohne Mitwirkung eines Mediums, tritt praktisch nie auf; schon geringe Feuchtigkeits- oder Kohlendioxid-Mengen der Luft wirken sich aus.

Trotzdem haben wir diesen Grenzfall näher untersucht [15–17], um einen besseren Einblick in die bei der Rißbildung ablaufenden Prozesse zu gewinnen. Wir haben so an amorphen 120 μ dicken Folien aus Polyäthylenglykoltetrphthalat (Hostaphan der Fa. Kalle) unter Vakuum die Rißspannung, die Rißzahl, die Rißwachstumsgeschwindigkeit und die Induktionszeit gemessen. Diese Größen sind folgendermaßen definiert:

Die Rißspannung ist die kritische Spannung, bei der die ersten Risse mit bloßem Auge sichtbar werden; sie steigt mit der Dehnungsgeschwindigkeit der Folien beträchtlich. Zur Entwicklung einer Schwach- oder Fehlstelle [c] zum sichtbaren Riß ist also eine Induktionszeit τ erforderlich. Die Rißspannung nimmt – ähnlich wie die Bruchspannung – mit zunehmender Temperatur stark ab. Außerdem verschwindet mit zunehmender Temperatur wegen der immer besser werdenden Kettenbeweglichkeit – und damit der kleiner werdenden Relaxationszeit – bei amorphen Stoffen die Rißbildung mit Annäherung an die Einfriertemperatur. Die Rißzahl – darunter versteht man die Zahl der sichtbaren Risse pro cm^2 – geht also mit Annäherung an die Einfriertemperatur gegen Null.

Die Rißzahl als Funktion der Zeit und bei konstanter Temperatur geht für jede Spannung gegen einen Grenzwert, der mit wachsender Spannung stark ansteigt. Die Ursache ist offenbar, daß sich bei einer vorgegebenen Spannung nur Schwachstellen ab einer Mindestkerbzahl [d] zu sichtbaren Rissen entwickeln.

Wichtig ist die weitere Beobachtung, daß auch die Länge der Risse stets gegen einen Grenzwert strebt; mit dem Wachstum der Risse geht also ein Verfestigungsmechanismus einher, der offenbar auf einer weitgehend reversiblen Orientierung der Molekülketten beruht. Bei der Rißbildung können daher drei Stufen unterschieden werden: (a) Übergang von der Schwachstelle zum sichtbaren Riß, (b) die Wachstumsphase und (c) die Verfestigungs- oder Abbruchphase.

Wie man aus Abbildung 3 sieht, sind die Rißwachstumsgeschwindigkeiten und die erreichten Rißendlängen Δl_{\max} um so kleiner, je größer die Induktionszeiten waren. Diese auch von anderen Autoren [18] beob-

[15] H. A. Stuart, D. Jeschke u. G. Markowski, Materialprüfung 6, 77 (1964).

[16] G. Markowski, H. A. Stuart u. D. Jeschke, Materialprüfung 6, 236 (1964).

[17] H. A. Stuart, G. Markowski u. D. Jeschke, Kunststoffe 54, 618 (1964).

[c] Es kann sich auch um einen submikroskopischen Riß handeln. Überhaupt kann jede inhomogene Stelle einen Riß oder Bruch einleiten.

[d] Unter der Kerbzahl verstehen wir das Verhältnis der maximalen, an einer Schwachstelle auftretenden Spannung, der sog. Kerbspannung, zur makroskopischen Spannung. Diese Kerbzahl wurde ursprünglich für einen senkrecht zur Zugspannung orientierten Riß definiert und berechnet.

achteten Tatsachen hängen offenbar mit der Struktur der ursprünglichen Schwachstelle zusammen: Je größer deren Kerbzahl war, desto kürzer ist die Induktionszeit und desto größer die Wachstumsgeschwindigkeit sowie die erreichte Rißlänge.

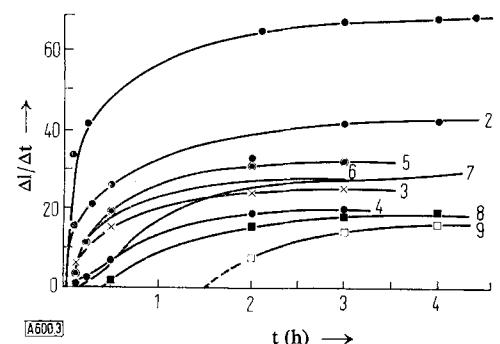


Abb. 3. Induktionszeiten τ und Wachstumsgeschwindigkeiten $\Delta l/\Delta t$ von Einzelrissen in Polyäthylenterephthalat an Luft unter konstanter Spannung. Die Zahlen 1 bis 9 an den Kurven bedeuten Messungen an verschiedenen Einzelrissen.

Wichtig ist, daß die im Vakuum oder in einem inerten Medium entstandenen Risse weitgehend reversibel sind [18–20]. Erwärmst man eine mit Oberflächenrissen bedeckte entspannte Hostaphanfolie 10 bis 15 °C über die Einfriertemperatur, so sind die Risse, soweit nicht länger als 10 μ , bereits nach wenigen Minuten lichtmikroskopisch nicht mehr zu erkennen. Dies bedeutet aber nicht, daß sie ausgeheilt, sondern nur daß sie submikroskopisch klein geworden sind, denn bei erneuter Zugbeanspruchung werden sie wieder sichtbar. Die in Gegenwart von Luft an den Polycarbonat-Folien beobachteten „Risse“ sind übrigens keine echten Spalte, sondern zum Teil mit orientiertem hochpolymerem Material gefüllt [21]. Offenbar wurden infolge der Fließvorgänge die Rißwände durch verstrechtes faserförmiges Material miteinander verbunden. Damit wird auch die Reversibilität der Rißbildung verständlich.

b) Spannungsrißbildung in benetzenden Medien

Sehen wir von chemischen Reaktionen ab, so sind es neben Temperatur und Zeit sowie der Spannungsverteilung in der Oberfläche vor allem drei Eigenschaften eines Mediums, welche die Rißbildung entscheidend beeinflussen: die Benetzung, die Diffusions- oder Quellungsgeschwindigkeit und der maximale Quellungsgrad, d.h. der Gleichgewichtsquellungsgrad. Nur benetzende und mäßig quellende Flüssigkeiten sowie eindringende Dämpfe können zur Rißbildung führen. Dabei treten gegenüber den Verhältnissen im Vakuum schon bei Medien, die noch keine Kristallisation indu-

[18] O. K. Spurr jr. u. W. D. Niegisch, J. appl. Polymer Sci. 6, 585 (1962).

[19] S. B. Newmann u. J. Wollock, J. Res. nat. Bur. Standards 58, 339 (1957).

[20] C. C. Hsiao u. J. A. Sauer, J. appl. Physics 21, 1071 (1950).

[21] R. P. Kambour, Polymer 5, 143 (1964); Nature (London) 195, 1299 (1962).

zieren (z.B. Methanol), gleichzeitig mehrere Effekte auf:

1. Die Rißspannung sinkt. – 2. Die Rißzahl wird meist um ein bis drei Größenordnungen vermindert. – 3. Die Rißwachstumsgeschwindigkeit steigt erheblich. Im allgemeinen laufen die Risse über die ganze Oberfläche hinweg und sind viel breiter und tiefer. Es tritt also keine Selbstbegrenzung ein. –

Bei der Einwirkung eines benetzen und quellenden Mediums haben wir es mit irreversiblen und reversiblen Prozessen nebeneinander zu tun. Das erkennt man daran, daß sich die Risse beim Erwärmen über die Einfriertemperatur merklich, aber nie vollständig zurückbilden.

Zur Erklärung der Rißbildung ist beispielsweise der Verlauf der Rißbildungsspannung unter konstanter Zuggeschwindigkeit gedeckter Hostaphan-Folien als Funktion der Einwirkungsdauer von flüssigem und dampfförmigem Methanol (siehe Abb. 4) sehr aufschlußreich.

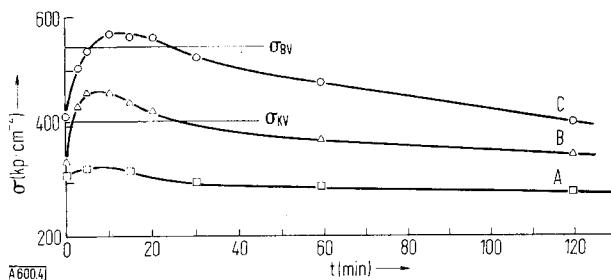


Abb. 4. Rißspannung als Funktion der Einwirkungszeit in Gegenwart von flüssigem (Kurve A) und dampfförmigem Methanol (Kurve B: 150 Torr; Kurve C 50 Torr) [16].

Bei sehr kurzen Einwirkungszeiten wird die Rißspannung gegenüber dem im Vakuum gemessenen Wert (σ_{BV}) erheblich herabgesetzt (schädigender Einfluß des Methanols). Nach etwas längerer Einwirkungszeit kommt aber offensichtlich ein Vergütungseffekt ins Spiel, indem z.B. bei einem CH_3OH -Dampfdruck von 50 Torr (Kurve C) die Rißspannung sogar über die Bruchspannung im Vakuum (σ_{BV}) ansteigt. Bei noch längeren Einwirkungszeiten wird der Vergütungseffekt durch die immer stärkere Quellung des Materials aufgehoben; Riß- und Bruchspannung sinken. Auch die Rißzahl wird in charakteristischer Weise bei kürzeren Einwirkungszeiten um den Faktor 100 kleiner als in trockener Luft [e]. Im Laufe der Zeit, d.h. mit zunehmender Quellung, steigt die Rißzahl wieder an, bleibt aber immer noch viel kleiner als für das Vakuum oder für trockene Luft.

Bei Einwirkung eines benetzen Mittels auf eine unter äußerer oder innerer Spannung stehende Oberfläche kommen bei hochpolymeren Werkstoffen also mindestens drei Effekte ins Spiel. Wir wollen sie, auch

[e] Die zunächst verblüffende Abnahme der Rißzahl unter dem Einfluß eines benetzen Quellmittels läßt sich folgendermaßen erklären: Je höher die Rißwachstumsgeschwindigkeit ist und je breiter die Risse werden, desto rascher relaxieren im Vergleich zur reinen Spannungsrißbildung die Spannungen in der Oberfläche. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn sich bereits Risse über die ganze Folienbreite gebildet haben. In diesem Fall nimmt die äußere Spannung im Rißprofil von der Tiefe bis zur Folienoberfläche hin gegen Null ab. Daher können Risse, die ja stets ihren Ursprung in der Folienoberfläche haben, nicht mehr neu entstehen. Man kann auch sagen, daß die Oberflächenbereiche zwischen durchlaufenden Rissen von äußeren Spannungen nicht mehr beeinflußt werden „Inseln“ auf einer gespannten Unterlage).

wenn sie ohne detaillierte Messungen oft experimentell nicht zu trennen sind, als Momentaneffekt (Effekt I), Ausheileffekt (Effekt II) und Quellungseffekt (Effekt III) unterscheiden und im folgenden erläutern.

c) Modellvorstellungen zur Rißbildung

α) Momentane Erhöhung der Kerbspannung an einer Schwachstelle (Momentaneffekt oder Effekt I)

Der Umstand, daß die zur Erweiterung eines Risses erforderliche Energie durch ein benetzenes Mittel erniedrigt wird, läßt sich formal durch eine zusätzliche Spannung, die zu einer Erhöhung der Kerbspannung führt, ausdrücken. Wir bezeichnen diese Zusatzspannung als Netzmittelspannung [f].

Auch die in der allernächsten Umgebung des Kerbgrundes eines Risses sehr schnell auftretenden Konzentrationsunterschiede an eingedrungenem Quellmittel und die dadurch bedingten unterschiedlichen Volumenvergrößerungen können sofort zu zusätzlichen, bisher nicht direkt gemessenen inneren Spannungen, die wir als „Quellungsspannungen“ bezeichnen wollen, führen. Je langsamer die Quellung der Randzone vor sich geht, um so geringer sind die Quellungsspannungen. Sind diese Spannungen aber sehr hoch, so kann es unter äußerer Belastung zum sofortigen Spannungsbruch kommen, oder mindestens zu verstärkter Rißbildung in der Oberfläche, wozu bereits innere Spannungen ausreichen. Falls das eindringende Quellmittel auch die Kristallisation des Polymeren auslöst, wird durch Schrumpfspannungen die Rißbildung zusätzlich gefördert. Bei längerer Einwirkung des Netzmittels kommt zur momentanen Erhöhung der Kerbspannung [d] noch die des Effektes III hinzu (siehe Abschn. III.1.c.γ). Meistens geht jedoch die oberflächliche Rißbildung oder der Bruch so rasch vor sich, daß auch im Tiefenbereich von einigen Mikron noch keine Quellung der Oberflächenschicht stattgefunden hat.

Da der Momentaneffekt sich nur beim Vorhandensein kleinster, eventuell gar nicht sichtbarer Risse, besser von Schwachstellen überhaupt, auswirkt, versteht man, daß man durch Ausheilen von Oberflächenrissen und Schwachstellen (etwa durch Erwärmen, Polieren oder Bestrahlen) das Material widerstandsfähiger gegen Rißbildung machen kann.

β) Schwachstellendiffusion mit Spannungsrelaxation in Mikrobereichen (Ausheileffekt oder Effekt II)

Dringt das Netzmittel mit der Zeit in tiefere Zonen einer Schwachstelle ein, so kommt es zur Weichmachung in submikroskopischen Bereichen. Dies führt unter dem Einfluß innerer oder äußerer Spannungen zum „Mikrofließen“ und damit zur Relaxation der Spannungen im Bereich der Schwachstelle, d.h. zur Erniedrigung der Kerbzahl oder zum Ausheilen der

[f] Die Bezeichnung „Benetzungsspannung“ ist in der Literatur schon anderweitig festgelegt.

Schwachstelle. Voraussetzung ist jedoch, daß die äußere Spannung und die Netzmittelspannung nicht zu hoch sind, sonst entwickelt sich die Schwachstelle zum Riß, der auf jeden Fall weiterwächst.

Soweit das Material neben kristallinen auch amorphe, aber verspannte Bereiche enthält, wird die Quellungs-mittel-Diffusion bevorzugt in den nichtkristallinen Bezirken verlaufen und ebenfalls zum Abbau innerer Spannungen führen.

Es leuchtet ein, daß diese Zeit erfordernden Ausheil-effekte nur in gewissen Spannungsbereichen und nur mit manchen Quellungsmitteln eintreten. Bei sehr stark und rasch eindringenden Quellungsmitteln kann sich der Effekt II nicht mehr auswirken.

γ) Diffusion ins Innere (Quellungseffekt oder Effekt III)

Dringen die Moleküle des Quellungsmittels mit der Zeit auch im Inneren des Polymeren zwischen die langen Kettenmoleküle, so kommt es zur makroskopischen Weichmachung; das Material wird plastischer. Zugleich werden die kinetischen Hemmungen bei der Rißerweiterung und die Aktivierungsenergien gerin-ger. Diese Begünstigung der Rißbildung und Rißer-weiterung hört erst auf, wenn man genügend hoch über die Einfriertemperatur geht, d.h. wenn alle Spannungen genügend schnell relaxieren.

Die Effekte I, II und III sind sicherlich weder ausrei-chend, um den großen Komplex „Spannungsrißbil-dung“ zu erklären, noch lassen sie sich immer von-einander trennen. So hängt nach *Charles* und *Hillig*^[22] die Entwicklung einer Kerbstelle zum Riß auch davon ab, ob der Kerbgrund unter Einwirkung des Netz-mittels spitzer wird, oder ob er sich rundet (z.B. bei langsamem Quellung oder beim Mikrofließen unter Spannung (Effekt II))^[g]; ein Abrunden bedeutet Ver-kleinerung der Kerbzahl.

Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Kenn-größen der Rißbildung und nur einer einzigen physi-kalischen Konstanten eines Quellungsmittels ist also keineswegs zu erwarten. Versuche, in einer quantita-tiven Betrachtung weiterzukommen, haben bisher we-nig Erfolg gehabt^[17].

2. Vergütungsversuche

a) Anquellen unter Spannung

Benetzt man eine Hostaphanfolie etwa 5 min lang mit flüssigem Methanol und evakuiert anschließend 24 Std. bei 50 °C, so findet man für Rißspannung und

[22] *R. J. Charles u. W. B. Hillig*, Symposium sur la résistance mecanique du verre, Florenz 1961, S. 511.

[g] Liegt die Einfriertemperatur einer mechanisch beanspruch-ten und angequollenen Oberfläche unterhalb der Versuchstem-pe-ratur, so bewirken bereits Oberflächen- und Grenzflächen-spannungen eine Glättung der Oberfläche. — Die Abrundung spielt wahrscheinlich beim Abätzen oder Ablösen der Steinsalz-Oberfläche durch Wasser eine Rolle. Unter Wasser erreicht die Festigkeit des Steinsalzes fast ihren theoretischen Wert, d.h. das 500fache des normalen Wertes (Joffé-Effekt) [23].

[23] *Joffé*, Trans. Faraday Soc. 24, 65 (1928).

Rißzahl wieder die vor der Benetzung gemessenen Werte. Die Schwachstellenzahl und -verteilung in der Oberfläche ist also unverändert geblieben. Erst wenn man unter einer äußeren Spannung anquillt, beobach-tet man eine erhebliche Verringerung der Rißzahl^[17], nämlich um etwa zwei Größenordnungen, womit eine beachtliche bleibende Vergütung des Materials erreicht worden ist. Soweit Oberflächen innere Spannungen be-sitzen, etwa bei Spritzgußartikeln, müßte also allein ein kurzes Anquellen und folgendes Trocknen zu einer Vergütung führen.

Bekanntlich kann man auch durch Erwärmen etwas über die Einfriertemperatur eine Vergütung erreichen; offenbar sind aber auch hier innere Spannungen nötig. Bei Folien, die weitgehend spannungsfrei waren, ha-ben wir eine Vergütung durch Erwärmen nur erzielen können, wenn wir außerdem eine äußere Spannung anlegen. Durch Tempern in Gegenwart eines schwan-chen (etwa dampfförmigen) Quellungsmittels müßte man mit bzw. ohne äußere Spannungen sowohl innere Spannungen in der Oberfläche abbauen als auch Schwachstellen ausheilen können.

b) Benetzung mit langen Kettenmolekülen

Benetzt man Polymerenfolien mit langketigen Sili-conen, so wird die Rißspannung höher als sie für die freie Folie an der Luft war; die Rißzahl geht dabei um drei Größenordnungen und mehr zurück (siehe Tabelle 1). Dieser wesentlich vom Molekulargewicht des Silicons abhängige Vergütungseffekt ist nicht durch eine ausheilende Schwachstellendiffusion oder durch Mikrofließen erklärbar, wohl aber dadurch, daß

Tabelle 1. Zur Vergütung durch lange Polymethylsiloxan-Ketten.

Benetzendes Medium	Bruch-spannung (kp·cm ⁻²)	Riß-spannung (kp·cm ⁻²)	Rißzahl Nr. [*]
Luft	630—650	490—510	≈ 10 ³
Oktamethyltrisiloxan	560—580	360—380	15—20
Silikonöl, 50 cst	580—600	520—540	0,2—1
Silikonöl, 240 cSt	600—620	570—590	0,2—0,6
Silikonöl, 100000 cSt	640—660	570—590	0,2—0,6

[*] Anzahl der Risse pro cm².

die gut benetzenden und sehr beweglichen Siloxan-ketten die Filmoberfläche mit einer molekularen Schicht überdecken, wahrscheinlich auch Löcher oder submikroskopische Risse füllen und so die Schwach-stellen „überbrücken“. Diese Vorstellung wird durch die Beobachtung gestützt, daß die Rißwachstumsge-schwindigkeit gleich derjenigen in Luft bleibt, d.h., daß die Rißausbreitung nicht durch eindringende Flüssigkeitsmoleküle erleichtert wird. Dieser Coating-Effekt verschwindet erst, wenn man nach dem Silicon eine besser benetzende oder quellende Flüssigkeit wie Methanol aufbringt.

IV. Morphologische Struktur, Diffusion, Quellung und Rißbildung

1. Morphologische Struktur und Rißbildung

Schon länger ist bekannt, daß bei gleichem kristallinem Anteil ein sphärolith-haltiges Polymeres spröder als ein feinkristallines ist [24]. Der bevorzugt entlang der Radialfasern der Sphärolithe verlaufende Bruch sowie die verringerte elektrische Durchschlagsfestigkeit gegenüber einem sphärolith-freien Material weisen darauf hin, daß molekulare bzw. kapillare Risse in und zwischen den Sphärolithen vorhanden sein müssen. Abbildung 5 zeigt [17] die freie Oberfläche einer

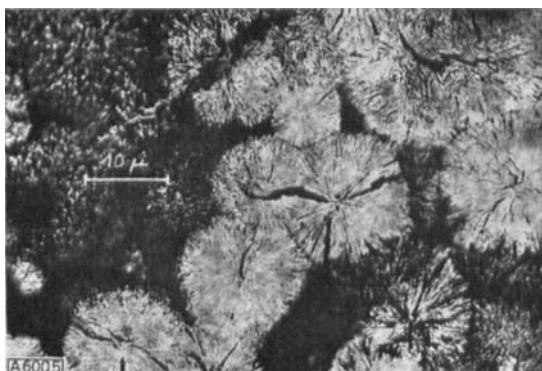


Abb. 5. Rißbildung bei der Kristallisation isotaktischen Polypropylens.

1 mm dicken Folie aus isotaktischem Polypropylen, die nach Erhitzen der Schmelze auf 220 °C zur Kristallisation 3 Stunden bei 120 °C gehalten und dann abgekühlt wurde. Durch das Schrumpfen während der Kristallisation haben sich deutlich Risse in Richtung der Sphärolithradien und entlang der Sphärolithgrenzen gebildet [25]. Beim Abkühlen vergrößern sich diese Risse, so daß man die Schrumpfung infolge Kristallisation von der Schrumpfung infolge Abkühlung unterscheiden kann.

Abbildung 6 zeigt die Rißbildung beim Temperi eines über 60 Stunden bei 130 °C gehaltenen Polypropylen-films [26]. Die großen Spalten zwischen den Sphäro-

lithen beruhen nach Inoue [26] auf dem oxidativen Abbau in den schlechter geordneten Bereichen zwischen den Sphärolithen (vgl. auch die Versuche von Kavafian (weiter unten)). Da aber der Autor selbst eine Dichtezunahme, d.h. eine Zunahme des Kristallisationsgrades innerhalb der Sphärolithe festgestellt hat, müssen Schrumpfungen maßgeblich mitgewirkt haben. Aufgrund solcher Beobachtungen könnte man vermuten, daß sphärolith-haltige Materialien allgemein schlechter wären. So einfach liegen die Verhältnisse jedoch nicht, insofern nach Reding und Walter [27] die Ordnung innerhalb der Sphärolithe sehr wesentlich ist. Es zeigt sich nämlich, daß sowohl verzweigte als auch sehr hochmolekulare Polyäthylen gegen Spannungsrißbildung recht widerstandsfähig sind. Offenbar wird sowohl durch Verzweigungen als auch durch sehr lange Ketten ein hoher Ordnungsgrad innerhalb der Sphärolithe verhindert. In einem hochmolekularen Polyäthylen bleiben nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen auch beim Temperi die Sphärolithe im schlecht geordneten Zustand. Auch Äthylen-Propylen-Block-Copolymere sind – selbst nach langerem Temperi – äußerst widerstandsfähig gegen Rißbildung [27]. Es sind dabei die nicht in Gitterbereiche eingebauten „elastomeren“ Kettenstücke, welche die Bildung großer und gut geordneter Sphärolithe verhindern. Will man also die Rißbildung verhindern, so muß man eine hohe Ordnung innerhalb der Sphärolithe und die Bildung großer Sphärolithe vermeiden.

2. Morphologische Struktur, Quellung und chemische Reaktivität

Da die übermolekulare Ordnung natürlich Diffusions- und Quellungsprozesse stark beeinflußt, kann man Einzelheiten der morphologischen Struktur sowie feinste, eventuell noch gar nicht sichtbare Risse durch ein Quellungsmittel entwickeln, d.h. vergrößern und sichtbar machen. Abbildung 7 zeigt einen hochgeordneten Sphärolithen in einer Polyäthylenglykolsebacatfolie im polarisierten Durchlicht. Seine Ringstruktur ist durch entlang des Radius regelmäßig tordierte Bündel von Einkristall-Lamellen hervorgerufen. Nach

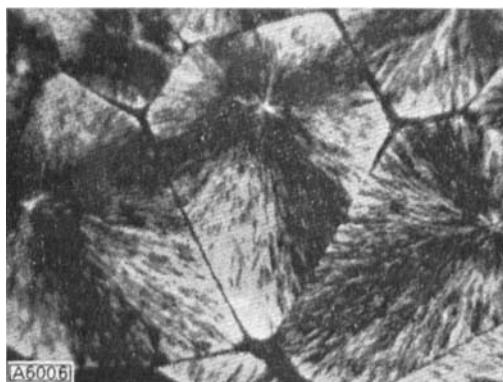


Abb. 6. Rißbildung eines getemperten Polypropylen-Films nach 60 Std. bei 130 °C [26].

[24] Z.B. H. A. Stuart in: Physik der Hochpolymeren. Springer Verlag, Berlin 1956, Bd. IV, S. 626.

[25] S. Van Schooten, J. appl. Polymer Sci. 9, 122 (1960).

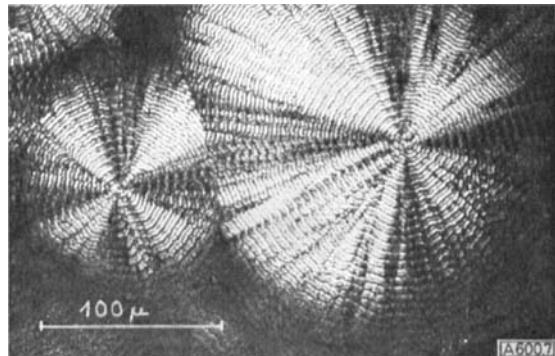


Abb. 7. Polyäthylenglykolsebacat-Sphärolith mit Ringstruktur, aufgenommen im polarisierten Durchlicht [17].

[26] M. Inoue, J. Polymer Sci. 55, 443 (1961).

[27] F. P. Reding u. E. R. Walter, J. Polymer Sci. 38, 141 (1951).

kurzer Behandlung mit Xylol bei Zimmertemperatur erkennt man im unpolarisierten Durchlicht tiefe Risse, welche noch die Periode der Sphärolithringe erkennen lassen. Weiterhin sind kleine Risse entstanden, kürzer als die Ringperiode und selbst wieder in Ringen angeordnet (siehe Abb. 8).

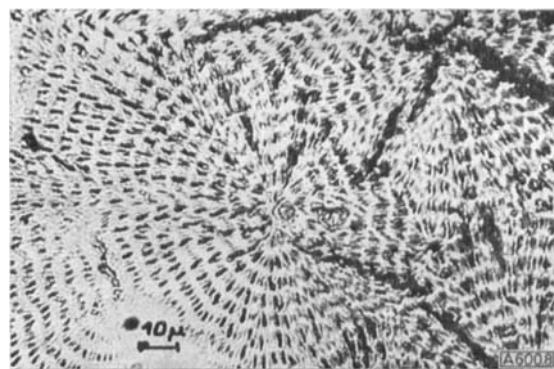


Abb. 8. Der in Abbildung 7 gezeigte Sphärolith nach Behandlung mit Xylol [17].

Jede Kettenorientierung führt zu verminderter Querfestigkeit und damit zu größerer Neigung zur Rißbildung, d.h. zu bevorzugter Diffusion und Quellung zwischen den parallel ausgestreckten Molekülketten oder Molekülketten-Bündeln. Wir erkennen dies sehr gut an einer verstreckten Folie aus amorphem Polycarbonat aus Bisphenol A; als Quellungsmittel benutzten wir Eugenol, das zwar das amorphe Polycarbonat etwas löst, gleichzeitig aber eine sphärolithische Kristallisation hervorruft.

Die verstreckten Folien wurden mit einem Äthoxylinharz auf ein Deckglas geklebt und die überstehenden Teile abgeschnitten. Dann wurde die Folie vom Rand her dem Eugenol ausgesetzt und die Rißbildung unter dem Mikroskop verfolgt. Rißbildung tritt nur von den Rändern her, die senkrecht zur Streckrichtung liegen, ein, und zwar parallel zur Streckrichtung. Klebt man die Folie schief auf, so verlaufen auch die Risse schief ins Innere hinein, wiederum genau parallel zur Streckrichtung (siehe Abb. 9).

Je nach morphologischer Struktur wirken sich chemische Prozesse für die Alterung ganz verschieden stark aus. So hat Kavafian gezeigt [28], daß zähe Teststücke von Polyäthylen, an der Luft bei 100°C getempert, bereits nach 48 Std. völlig versprödet waren. Durch Schmelzen und Wiedererstarren dieser spröden Proben

neu hergestellte Testproben zeigten praktisch die ursprünglichen Eigenschaften, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß viscosimetrische und spektroskopische Messungen nur einen sehr geringfügigen chemischen Kettenabbau erkennen ließen. Kavafian ist der Ansicht, daß vor allem die lockeren Bereiche zwischen den Sphärolithen vom Sauerstoff angegriffen werden. In diesen sind Platzwechselprozesse aller Art, vor allem Diffusionsvorgänge, wesentlich erleichtert. So können chemische Reaktionen wie eine Oxidation, die in einem fehlerfreien Kristallbereich praktisch nicht ablaufen, in dazwischenliegenden amorphen Bereichen

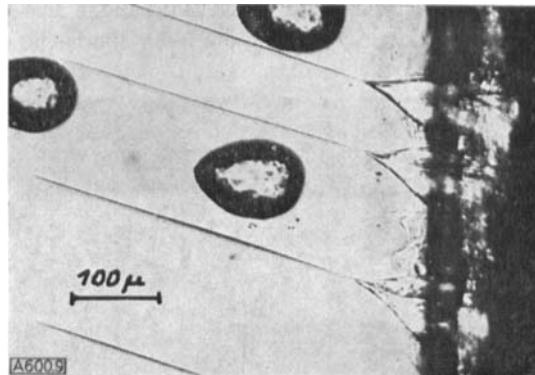


Abb. 9. Rißbildung in einer verstreckten amorphen Polycarbonatfolie bei Benetzung mit Eugenol [17]. — Am Rande der Folie sowie im Eugenol selbst erkennt man eine unregelmäßige Trübung, hervorgerufen durch sphärolithische Kristallisation bzw. durch die Kristallisation des zunächst in Lösung gegangenen Polycarbonats.

und an inneren Oberflächen möglich sein. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion im hochmolekularen Festkörper wird also zusätzlich von den Änderungen der molekularen Ordnung und von der inneren Rißbildung mit Temperatur und Zeit abhängen, und zwar sehr stark. So kann die Temperaturabhängigkeit der Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit erheblich größer als in Lösung werden.

Praktisch brauchbare Zahlen lassen sich in vielen Fällen, eben wegen der unbekannten Rißbildung und zusätzlichen Diffusionsmöglichkeiten, gar nicht angeben. Diesen Umstand sollte man immer beachten, wenn man Beobachtungen über eine künstlich beschleunigte Alterung auf den Alterungsverlauf beim praktischen Gebrauch überträgt.

[28] G. Kavafian, J. Polymer Sci. 24, 499 (1957).

Eingegangen am 18. Januar 1967, ergänzt am 4. August 1967 [A 600]