

## Physikalische Eigenschaften von Polyäthylen-Verbundwerkstoffen

G. LANG, *Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde  
(IKP) der Universität Stuttgart, Stuttgart, Germany*

### Kurzfassung

Der Einfluß von Zusatzstoffen auf die Werkstoffeigenschaften von Hochdruck-Polyäthylen wird mit Glaskugeln und Quarzmehl, Talk und Glimmer sowie Asbest- und Glasfasern untersucht. Die eingemischten Materialien erhöhen die Steifigkeit, die Festigkeit sowie die Härte und erniedrigen die Reißdehnung, die Schwindung und verschlechtern das Fließverhalten des Grundwerkstoffs. Die Wirkung der Zusatzstoffe wird durch die zugängliche Grenzfläche und die Haftstellendichte der Makromoleküle an der Grenzfläche bestimmt. Daher ist neben der chemischen Zusammensetzung, die Geometrie des Zusatzstoffes eine wesentliche Einflussgröße. Die experimentellen Ergebnisse der relativen *E*-Modulerhöhung von Teilchenverbunden stimmen für Konzentrationen bis 40 Gewichtsprozent mit theoretischen Voraussagen gut überein.

### EINFÜHRUNG

Seit langem sind die Vorteile von Werkstoffkombinationen bekannt, die bestimmte physikalische Eigenschaften der einzelnen Komponenten im Hinblick auf die Verwendung und Wirtschaftlichkeit des Endproduktes ausnützen. Grundsätzlich soll der Verbundwerkstoff die Vorteile der verwendeten Materialien kombinieren und die Nachteile, die ein Werkstoff in der Einzelanwendung aufweist, eliminieren. Der Verbund ist qualitativ danach zu beurteilen, inwieweit die Verbindung eine Höherwertigkeit gegenüber dem einzelnen Werkstoff darstellt.

Während die Wirkung von Zusatzstoffen bei den Elastomeren und Duromeren seit Jahrzehnten bekannt ist und systematisch untersucht wurde, beschäftigt man sich erst in letzter Zeit mit der Verstärkung von Thermoplasten. Dabei erreichten organische Zusatzstoffe bislang nur eine geringe Bedeutung, dagegen spielen anorganische Materialien wie Glas- und Asbestfasern bei der Verstärkung von Thermoplasten eine wichtige Rolle, da sie die Eigenschaften des Grundwerkstoffs erheblich verbessern können.<sup>1-4</sup> Über die für eine Verstärkung von Thermoplasten in Betracht kommenden Zusatzstoffe, finden sich in der Literatur übersichtliche Zusammenstellungen.<sup>5,6</sup> Nach der jeweiligen Gestalt des Zusatzstoffes ergeben sich die in Tabelle I zusammengefassten Arten von Verbundwerkstoffen.

TABELLE I

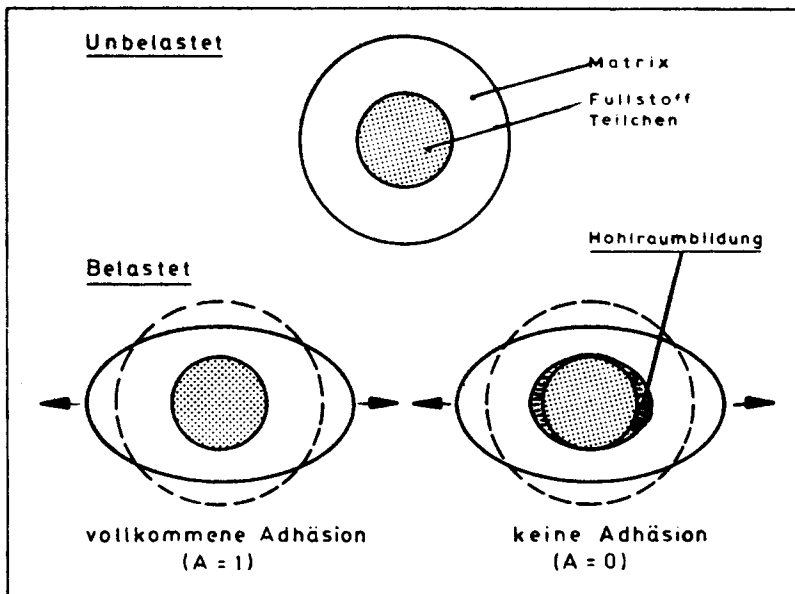
Einteilung der Verbundwerkstoffe nach der geometrischen Form der Zusatzstoffe

Verbundart	Gestalt des Zusatzstoffes
Teilchenverbund	kugelförmig blättchenförmig
Faserverbund	diskontinuierliche Fasern kontinuierliche Fasern

Die Werkstoffauswahl erfolgt unter Berücksichtigung der Anforderungen, die gestellt werden; sie stellt eine Optimierungsaufgabe dar, bei der es sich nicht vermeiden lässt, Kompromisse zu schliessen. Bei Kunststoff-Verbundwerkstoffen werden folgende Eigenschaftsänderungen angestrebt: Steigerung der mechanischen Festigkeit, erhöhte Steifigkeit und Härte, Temperaturbeständigkeit, Abnahme der Schwindung, verminderte Kriechneigung, hohe Zähigkeit und geringes spezifisches Gewicht.

### THEORETISCHE BETRACHTUNG DES DEFORMATIONSVERHALTENS

Um die elastischen Eigenschaften von Teilchenverbunden theoretisch vorauszusagen, finden sich in der Literatur umfangreiche Untersuchungen,<sup>7</sup> die jedoch fast immer zwischen Zusatzstoff und Matrix vollständige Adhäsion voraussetzen. Da jede Trennung eines Kontaktes, wie sie gewöhnlich an der Grenzfläche eines Füllstoffteilchens in Richtung der einwirkenden

Bild 1. Deformationsmodell nach Sato und Furukawa.<sup>8</sup>

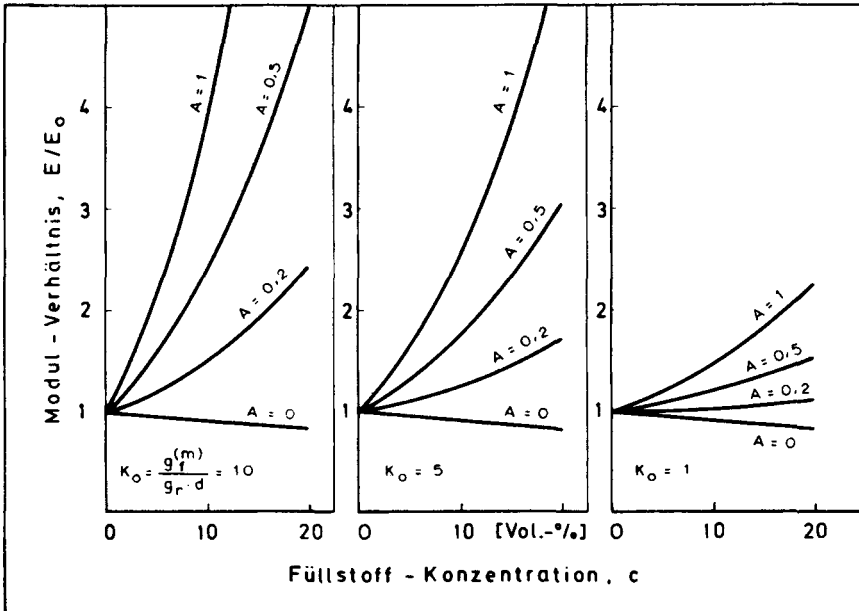


Bild 2. Theoretische Elastizitätsmodul-Verhältnisse von gefülltem zu ungefülltem Werkstoff in Abhängigkeit von der Haftung nach Sato und Furukawa<sup>8</sup> ( $G_{\text{Füllstoff}} \gg G_{\text{Matrix}}$ ).

Kraft auftritt, zu einer Abnahme der Festigkeit führt, ist bei größeren Deformationen zu prüfen, ob und in welchem Ausmaß der vorhandene Kontakt zwischen Füllstoff und Polymer durch die Beanspruchung zerstört wird. Dieser Vorgang wurde mathematisch von Sato und Furukawa analysiert.<sup>8</sup> Sie entwickelten—unter Berücksichtigung unterschiedlicher Adhäsionsgrade zwischen den Phasen—eine Gleichung zur Berechnung des Elastizitätsmoduls. Die abgeleitete Gleichung beruht auf einem kubisch-flächenzentrierten Gittermodell für die Anordnung kugeligter Teilchen im Grundwerkstoff, wobei die bei Beanspruchung an der Füllstoffoberfläche auftretenden Ablöseerscheinungen in die Betrachtung miteinbezogen werden. Die unterschiedliche physikalische und chemische Wechselwirkung zwischen den Molekülketten und der Füllstoffoberfläche wird je nach vorhandener Adhäsion durch die "Haftstellendichte" berücksichtigt. Bild 1 zeigt das Modell mit den beiden idealisierten Fällen—vollkommene Adhäsion bzw. keine Adhäsion—wobei im letzteren Fall bei auftretender Hohlraumbildung, die Matrix die Form eines Ellipsoides annehmen soll.

Die Wirkung der Zusatzstoffe auf den Elastizitätsmodul wird durch die drei Einflussgrößen Volumen-, Oberflächen- und Kavitationseffekt (Hohlraumbildung) beschrieben. Ohne weiter auf die abgeleitete Gleichung einzugehen, sind in Bild 2 die  $E$ -Modulverhältnisse in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration für verschiedene Werte des Parameters  $K_0$  aufge-

tragen.  $K_0$  ist als der Quotient aus den maximal haftenden Molekülketten (Haftstellendichte bei  $A = 1$ )  $g_f^{(m)}$  und dem Produkt der Volumendichte der Molekülketten  $g_r$  und dem Teilchendurchmesser  $d$  definiert. Mit zunehmendem  $K_0$  erhöht sich die Verstärkungswirkung; sie ist umso stärker, je größer die maximale Haftstellendichte und die spezifische Oberfläche, bzw. je kleiner der Teilchendurchmesser ist.

## VERSUCHSMATERIAL UND PROBENHERSTELLUNG

Als Versuchsmaterial wurde ein Grundwerkstoff mit ausgeprägt duktilem Verformungsverhalten gewählt. Es handelte sich dabei um ein handelsübliches Polyäthylen (Lupolen 1800 H, Fa. BASF) niederer Dichte nach dem Hochdruckverfahren, das ein Polyäthylen mit stark verzweigten Molekülketten liefert.<sup>9,10</sup>

Als Zusatzstoffe wurden folgende Materialien verwendet: Glas- und Asbestfasern, Faserverbund; Glaskugeln und Gesteinsmehl, Teilchenverbund (globular); und Talk und Glimmer, Teilchenverbund (planear). Nach Firmenangaben besitzen diese, ebenfalls im Handel erhältlichen, Produkte die in Tabelle II zusammengestellten Eigenschaften.

Zur Probenherstellung wurden die Zusatzstoffe dem Polyäthylen nach einem festgelegten Zeitplan auf einem Zweiwalzen-Laborwalzwerk (Fa. Tröster, Hannover, Typ WNU 1), bei einer Walzentemperatur von  $180 \pm 5^\circ\text{C}$  und einer durchschnittlichen Walzzeit von 40 Minuten, zugemischt.

Die Weiterverarbeitung der Mischungen erfolgte im Pressverfahren nach Schmitt, Schuster und Orthmann,<sup>11</sup> mit dem nahezu spannungs- und orientierungsfreie Probekörper hergestellt werden können.<sup>12</sup> Hierzu wurden die Mischungen in Form von Walzfellen unmittelbar nach dem Walzprozess in der Presse bei einer Temperatur von  $130^\circ\text{C}$  10 Minuten drucklos vorgewärmt und anschliessend bei derselben Temperatur 10 Minuten lang mit einem Druck von ca.  $30 \text{ kp/cm}^2$  beaufschlagt. Dann wurde die Abkühlung mit einer mittleren Abkühlgeschwindigkeit von  $5 \text{ grad/min}$  eingeleitet. Den so hergestellten Platten wurden dann die Proben entnommen. Die Probenvorbereitung erfolgte nach Normvorschrift.

## VERSUCHSMETHODIK, ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Um den Einfluss von Zusatzstoffen auf die physikalischen Eigenschaften von Hochdruck-Polyäthylen zu untersuchen, wurden der Schmelzindex, die Dichte und die Schwindung, die Streckgrenze, die Reißdehnung und der Elastizitätsmodul sowie die Kugeldruckhärte der verschiedenen Probenreihen mit unterschiedlichem Füllgrad ermittelt.

### Schmelzindex

Der Schmelzindex dient zur Beurteilung des Fließverhaltens von Thermoplasten unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen. Obwohl der Aussagewert dadurch eingeschränkt wird, daß in den Verar-

TABELLE II  
Eigenschaften der verwendeten Zusatzstoffe

Art	Glasfasern E-Glas	Asbestfasern Chrysothil <sup>a</sup>	Art	Chem. Zusammensetzung [%]	Glaskugeln A-Glas	Quarzmehl Neuburger Kieselerde	Art	Chem. Zusammensetzung [%]	Talk	Glimmer Muskovit
Chem. Zusammensetzung [%]										
SiO <sub>2</sub>	54,5	39,0		72,5		94,5		SiO <sub>2</sub>	62,6	44,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,5	7,9		1,2		1,8		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	37,2
CaO	17,0	1,7		13,8		1,5		MgO	31,4	0,6
MgO	4,5	30,9		8,95				Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	0,4
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0,5			3,3				FeO	0,2	1,3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								CaO	0,3	
Na <sub>2</sub> O	8,5	0,08				0,4		CO <sub>2</sub>	0,4	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4,2		0,08*		0,1		K <sub>2</sub> O		10,8
FeO		3,07		0,03		0,025				1,2 <sup>b</sup>
CO <sub>2</sub>		0,98		2,46-2,49		2,6		mittl. Teilchengröße [µm]	0,75 <sup>a</sup>	2,84
Abmessungen: mittl. Länge [mm]	0,2-0,3 <sup>b</sup>	0,1		1,6		0,85		Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,77	2,84
[mm]	6 <sup>c</sup>	1,4				1,2		Schütteleicht [g/cm <sup>3</sup> ]	0,2	0,44
Durchmesser [µm]	10	0,75-1,0				6,4		Spez. Oberfläche (BET)	10,3	5,1
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,5	2,25-2,75						[N-Abs. m <sup>2</sup> /g]		
Mohs-Härte	6,5	2,5-4,0						Mohs-Härte	1	2,5
Elastizitätsmodul [kp/mm <sup>2</sup> ]	7300	16200						mittl. spez. Wärme (bei 20°C)	—	0,21
Zugfestigkeit [kp/mm <sup>2</sup> ]	130	56-125						[cal/g grd]		
Bruchdehnung [%]	2-3	1-3						lin. Wärmeausdehnungskoeff. [10 <sup>6</sup> /grd]		3,3-8,5
mittl. spez. Wärme (bei 20°C) [cal/g grd]	0,192	0,251-						lin. Wärmeausdehnungskoeff. [10 <sup>6</sup> /grd]		
lin. Wärmeausdehnungskoeff. [10 <sup>6</sup> /grd]	4,8	0,266						Haftvermittler		
Haftvermittler	Silan-Basis	—								

<sup>a</sup> Fa. Amiantifera di Balangero, Italien (Typ 7D u. P400).

<sup>b</sup> Fa. Gevetex, Dusseldorf (Typ ES-10-S, C, W).

<sup>c</sup> Fa. Fiberglas, Wiesbaden (Typ 832).

<sup>a</sup> Fa. Norwegian Talc, Bergen-Norwegen (Typ IT-Extra)  
<sup>b</sup> Fa. Norwegian Talc, Bergen-Norwegen (Typ Micro Micro W1)

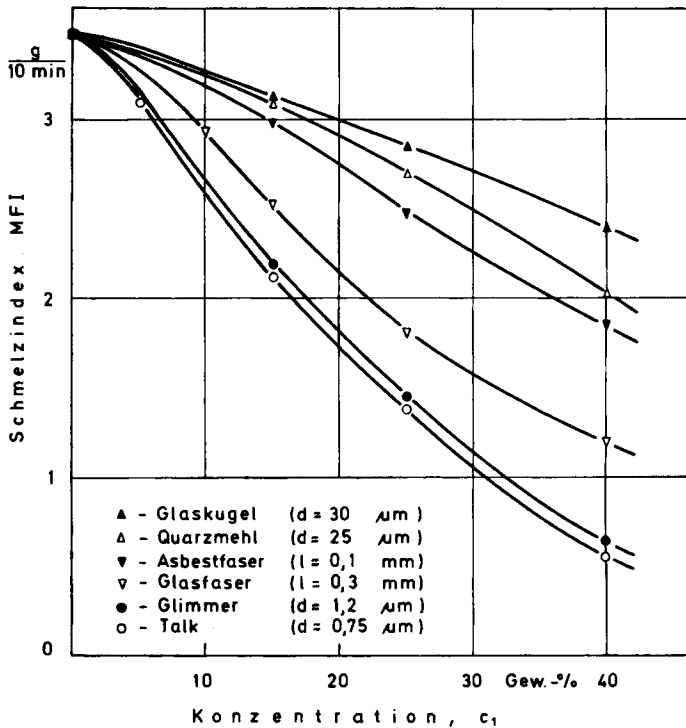


Bild 3. Einfluß der Zusatzstoffe auf den Schmelzindex von Hochdruck-Polyäthylen.

beitungsmaschinen andere Bedingungen auftreten als dies bei der Schmelzindexmessung der Fall ist, kann der Schmelzindex bei Produkten, die unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, als Maß für die Verarbeitbarkeit herangezogen werden.

Die Prüfbedingungen wurden nach DIN 53735 so gewählt, daß der Kennwert zwischen 0,25 und 25 g/10 min liegt. Der Düsendurchmesser wurde mit 2 mm festgelegt. Die Prüftemperatur betrug  $190 \pm 0,5^\circ\text{C}$  und die Prüflast 5 kp.

Sollen die mechanischen Eigenschaften des Grundwerkstoffs durch das Zumischen von Füllstoffen verbessert werden, so muß mit zunehmender Konzentration der Zusatzstoffe eine schwierigere Verarbeitung in Kauf genommen werden. Die eingelagerten Teilchen behindern das Abgleiten der Molekülketten und wirken sich somit insgesamt fließbehindernd aus. Dies äußert sich in einer Zunahme der Viskosität bzw. Abnahme des Schmelzindex, Bild 3. Entsprechend der Teilchenform ist dieser Einfluß bei den Teilchen blättriger Gestalt (Talk und Glimmer) sowie den Faserverbunden am größten, während die kugelförmigen Teilchen vergleichsweise eine nur geringe Minderung des Schmelzindex bewirken.

Neben der Teilchenform stellt die Teilchengröße eine weitere Einflußgröße dar. Als Beispiel mögen hierfür Glaskugeln mit einem mittleren Durchmesser von  $30 \mu\text{m}$  sowie  $80 \mu\text{m}$  gelten. Bei einer Zumischung von

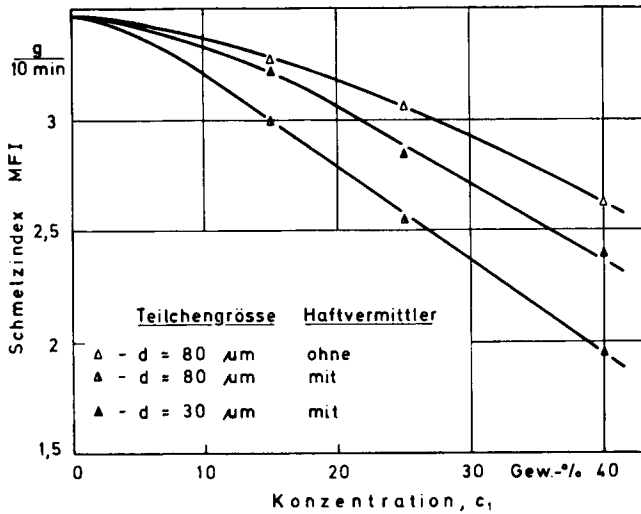


Bild 4. Einfluß von Teilchengröße und Haftvermittler auf den Schmelzindex von glaskugelgefülltem Hochdruck-Polyäthylen.

jeweils 40 Gewichtsprozent ergibt sich mit den größeren Kugeln ein deutlich geringerer Wert für den Schmelzindex, Bild 4. Ferner ist bei der Verwendung von Haftvermittlern deren Einfluß hinsichtlich einer verstärkten Behinderung der Abgleitvorgänge zwischen Molekülketten und Füllstoffteilchen zu beachten.

### Dichte

Die Dichte (Rohdichte nach DIN 1306) wurde nach dem Schwebungsverfahren mit Hilfe einer Gradientensäule bestimmt. Da die Dichte der verwendeten Zusatzstoffe etwa dreimal so hoch ist wie die des Polyäthylens, ergibt sich durch das Einmischen eine starke Abhängigkeit der Dichte des Verbundwerkstoffes von der Füllstoffkonzentration, Bild 5.

Überprüft man die experimentell ermittelte Dichte mit der additiv aus den einzelnen Komponenten berechneten Dichte, stellt man in Übereinstimmung mit Kumins,<sup>13</sup> Lipatov,<sup>14</sup> Kwei und Arnheim<sup>15</sup> sowie Thinius und Höselbarth<sup>16</sup> fest, daß die experimentellen Dichten kleiner sind. Kumins<sup>13</sup> erklärt dies mit einer Bewegungsbehinderung der Molekülsegmente infolge Polymeradsorption an der Füllstoffoberfläche, wodurch die Platzwechselvorgänge der benachbarten Molekülketten eingeschränkt werden. Hohlraumbildung durch Füllstoffagglomerationen schließt Kumins auf Grund von Diffusionsmessungen aus. Lipatov<sup>14</sup> gibt die sterische Behinderung der Molekülketten und übermolekulare Strukturelemente als maßgebend an, die bei der Herstellung wegen verringerter Relaxationsgeschwindigkeit sogenannte Nichtgleichgewichtsstrukturen ausbilden. Neben diesen Interpretationen sind nach Thinius und Höselbarth<sup>16</sup> für die Differenz zwischen berechneter und experimentell bestimmter Dichte

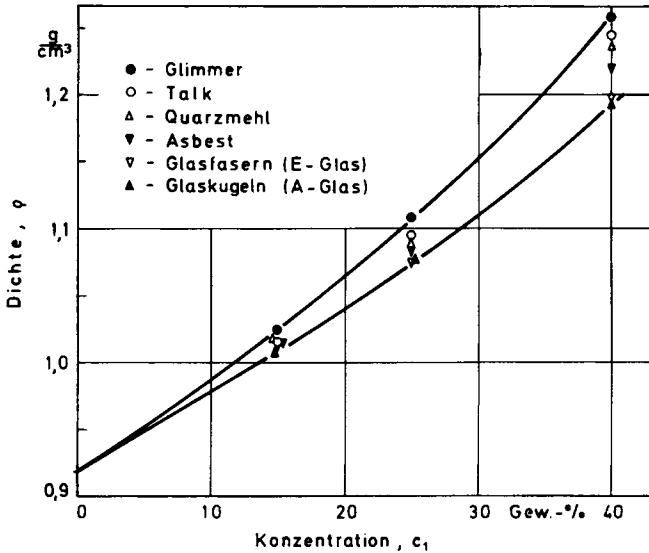


Bild 5. Dichte der Polyäthylen-Verbundwerkstoffe in Abhängigkeit vom Füllgrad.

die Mikroporenvolumina der Zusatzstoffe sowie die Druckverhältnisse bei der Herstellung in Betracht zu ziehen. Schließlich kann im vorliegenden Fall durch die Füllstoffzumischung ein geringerer Kristallisationsgrad des Polyäthylens vorhanden sein, da die als Fremdstoffe wirkenden Zusatzstoffe die Kristallisation stören.

Die Füllstoffkonzentration für die Verbundwerkstoffe wurde nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten gewählt, während die—grundsätzlich ebenfalls interessanten—Grenzen des Füllgrades<sup>17</sup> nicht näher untersucht wurden.

### Schwindung

Obwohl eine allgemeine Definition der Schwindung für Thermoplaste fehlt, spielt die Schwindung in der Dimensionierung der Formwerkzeuge für die Kunststoffverarbeitung eine wesentliche Rolle. Nach DIN 53464 versteht man unter Schwindung (Verarbeitungsschwindung) eines Formteils den Unterschied zwischen dem Maß des kalten Preßwerkzeuges (hier des Preßrahmens) und dem Maß des erkalteten Preßteils (der fertigen Platte). Sie beruht auf der nachträglichen Einstellung des Gleichgewichts bei Raumtemperatur im Formteil bezüglich des Volumens und der Kristallinität. Die Schwindung der hergestellten Platten wurde nach folgender Beziehung bestimmt:

$$S_v = \frac{V - V_0}{V} \cdot 100\%$$

Hierbei ist  $V$  das Volumen der Öffnung des Preßrahmens und  $V_0$  das der hergestellten Platte.



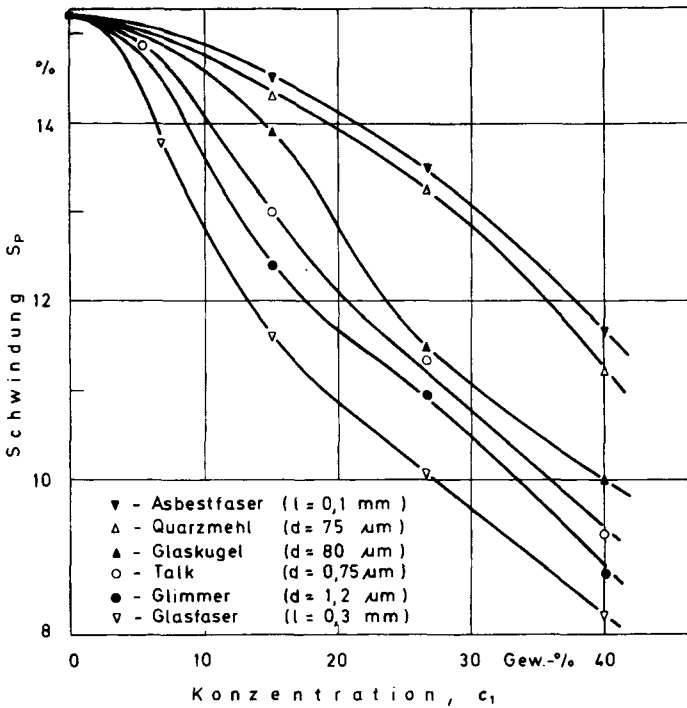


Bild 6. Einfluß der Zusatzstoffe auf die Schwindung von Hochdruck-Polyäthylen.

Wegen der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Zusatzstoff und Matrix verringert sich die Schwindung des Verbundwerkstoffs, Bild 6. Glasfasern erniedrigen die Schwindung am größten. Ursache ist hierfür die faserspezifische Kontaktfläche. Im Fall von Asbest mit sehr kurzen Fasern zeigt sich nur ein geringer Einfluß auf die Schwindung, d.h. die Faserlänge muß eine kritische Länge überschreiten, um die Schwindung maßgeblich behindern zu können.

Bei orientierten Glasfasern treten dabei jedoch erhebliche Spannungen auf, die die Ebenheit der hergestellten Platten beeinträchtigen. Abhilfe kann z.B. durch orthogonale Mehrschicht-Verbunde geschaffen werden.

Zu beachten ist, daß die in Bild 6 gezeigten Verhältnisse nur für die unter den gegebenen Bedingungen gepreßten Platten gelten können. Hinsichtlich anderer Verarbeitungsbedingungen (Druck, Temperatur, Wandstärke und Werkstückform) können nur qualitative Aussagen gemacht werden.

### Streckgrenze, Reißdehnung und Elastizitätsmodul

Im Zugversuch nach DIN 53455 werden die Festigkeits- und Formänderungseigenschaften des Werkstoffs durch den geometrisch einfachen Fall der einachsigen Zugbeanspruchung bei stetiger Reckung mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit ermittelt. Aus der aufgenommenen Beziehung zwischen Spannung und Dehnung lassen sich neben der Bruch-

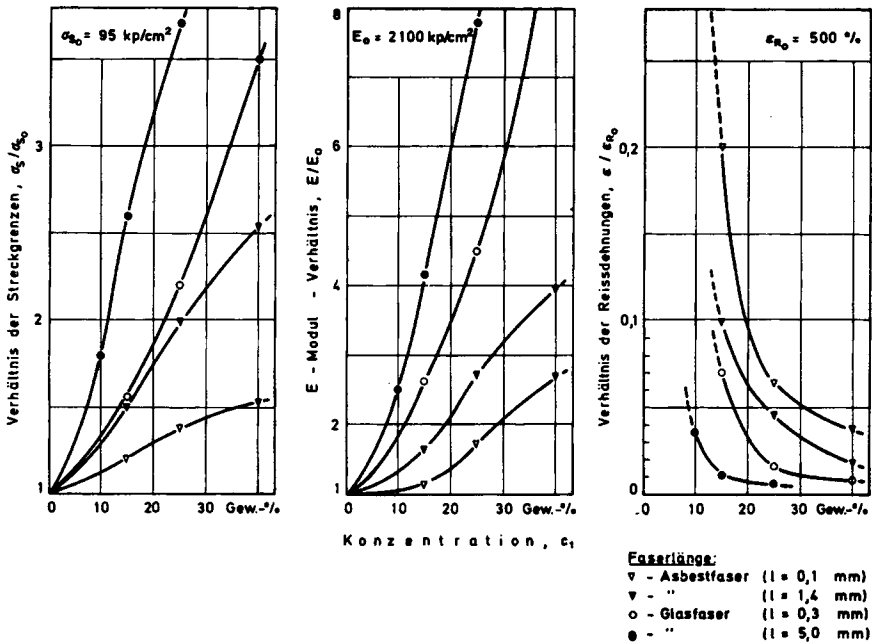


Bild 7. Einfluß der Faserlänge auf die Festigkeitseigenschaften von Polyäthylen-Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur (Fasern in Hauptspannungsrichtung).

festigkeit und Reißdehnung, die Streckspannung und der  $E$ -Modul bestimmen. Erhält man, wie bei dem untersuchten Weich-Polyäthylen, nur einen schmalen Hook'schen Bereich, wird das Werkstoffverhalten für kleine Spannungen durch den Sekantenmodul beschrieben.

Die Zugversuche wurden an Probestäben des Typs Nr. 3 nach DIN 53455 bei einer Temperatur von  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  durchgeführt. Der Elastizitätsmodul wurde als der Sekantenmodul bei 1% Dehnung bestimmt. Die Anfangsdehngeschwindigkeit betrug 1%/min und 30%/min. Die Versuche mit der niedrigen Abzugsgeschwindigkeit dienen nur zur Bestimmung des  $E$ -Moduls, um die Ergebnisse mit den Meßwerten aus dem Vierpunkt-Biegeversuch vergleichen zu können. Die anderen Kennwerte wurden bei der höheren Prüfgeschwindigkeit bestimmt, um den Zeitaufwand in einem erträglichen Rahmen zu halten.

Für *Faserverbunde* sind in Bild 7 die relativen Änderungen der Streckgrenze, des  $E$ -Moduls und der Reißdehnung von Glas- und Asbestfasern unterschiedlicher Länge dargestellt. In allen Fällen kann mit zunehmender Faserkonzentration eine höhere Streckgrenze und ein größerer  $E$ -Modul festgestellt werden, während die Reißdehnung dementsprechend abnimmt.

Daß Faserlänge und Faserfestigkeit allein nicht ausschlaggebend sind, zeigt ein Vergleich der kürzeren Glasfasern ( $l = 0,3 \text{ mm}$ ) mit den längeren Asbestfasern ( $l = 1,4 \text{ mm}$ ). Die Ursache für die größere Verstärkungs-

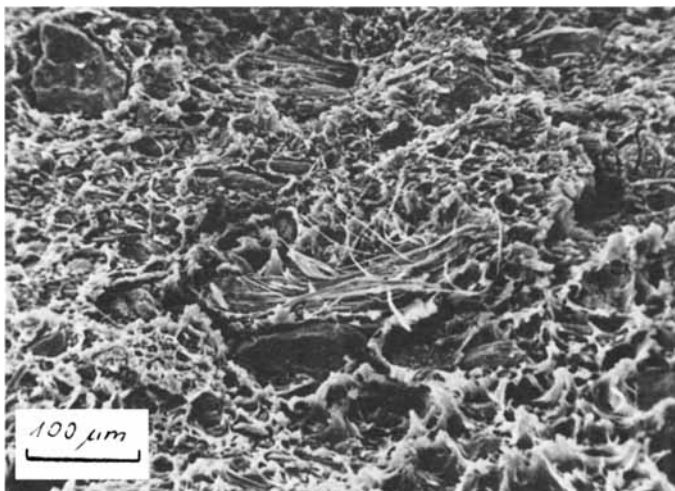


Bild 8. Raster-Elektronenmikroskopische Untersuchung der Bruchfläche einer Zugprobe aus mit Asbestfasern verstärktem Polyäthylen.

wirkung der kürzeren Glasfaser sind unaufgeschlossene Faserbündel und Verunreinigungen bei den Asbestzumischungen, Bild 8.

Ein weiterer Grund ist die sehr unterschiedliche Länge der verwendeten Asbestfasern; aus wirtschaftlichen und verfahrenstechnischen Gründen kommt eine Sortierung der Asbeste zu Fasern gleichmäßiger Länge nicht in Frage. Es sei an dieser Stelle jedoch darauf hingewiesen, daß die Asbestfasern den billigeren Zusatzstoff darstellen.

Die gute Verstärkungswirkung die mit den spröden Glasfasern bei Weich-Polyäthylen erreicht wird, ist durch das duktile Verformungsverhalten der Matrix zu erklären. Raster-Elektronenmikroskopische Untersuchungen (Bild 9) zeigen, daß im Verbundwerkstoff die Brüche entlang der Grenzfläche verlaufen, was den Schluß zulässt, daß ihr Entstehen durch Schubspannungsspitzen bewirkt wird. Die relativ schlechte Haftung zwischen den Glasfasern und dem Polyäthylen wird dadurch kompensiert, daß die Schubspannungsspitzen durch örtliches Fließen der Matrix abgebaut und Nachbarbereiche zum Mittragen herangezogen werden.

Bei *Teilchenverbunden* macht sich der Einfluss der Teilchengröße, die die spezifische Oberfläche der Partikel und damit die Adhäsion maßgeblich bestimmt, bei größeren Verformungen stärker bemerkbar als dies bei kleinen Deformationen der Fall ist, da nun die Haftung zwischen Matrix und Zusatzstoff eine wesentliche Einflußgröße darstellt.

Aus den von Schwarzl<sup>18</sup> mitgeteilten Beobachtungen an Polyurethan/Kochsalz-Systemen folgt, daß zwar die kritische Dehnung—bei welcher Adhäsionsbruch zwischen den Phasen auftritt—von der Teilchengröße nur wenig beeinflusst wird, daß jedoch die Spannung bei welcher Adhäsionsbruch eintritt (die Adhäsionsfestigkeit) mit abnehmender Teilchengröße stark zunimmt. Auch Untersuchungen von Alter<sup>19</sup> zeigen, daß bei duktilen

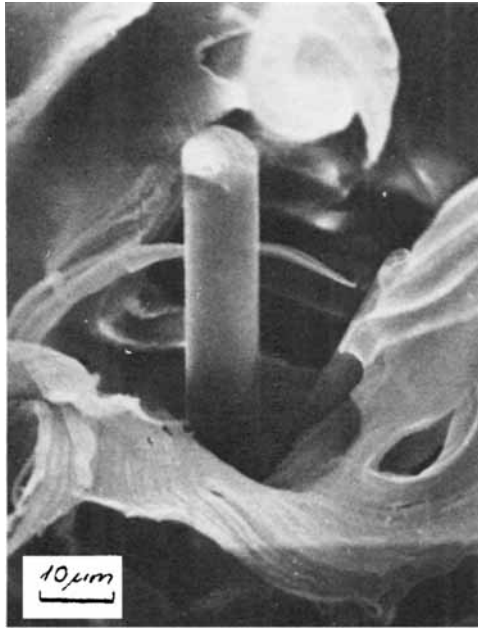


Bild 9. Bruchbild einer Zugprobe aus Polyäthylen mit eingelagerten Glasfasern, die mit einem Silanhaftvermittler ausgerüstet sind.

Polymere die mechanischen Eigenschaften mit kleiner werdender Teilchengröße zunehmen. Da Haftung und Partikelform von Alter nicht berücksichtigt werden, sollte die von ihm angegebene lineare Abhängigkeit der Festigkeitssteigerung vom Reziprokwert der Teilchengröße lediglich als Möglichkeit zur Abschätzung verwendet werden.

Eigene Meßergebnisse von Polyäthylen-Verbunden mit kugelförmigen Teilchen zeigen ebenfalls deutlich den Einfluss der Teilchengröße, Bild 10. Die Streckgrenze nimmt bei den größeren Glaskugeln mit zunehmender Füllstoffkonzentration ab. Durch den Zusatz von Haftvermittlern wird zwar eine Verbesserung erreicht, die Wirkung ist jedoch gering. Nimmt man bei Fehlen einer verstärkenden Wirkung des Füllstoffs Hohlräum- bildung zwischen Matrix und Teilchen an, so bewirken die Hohlräume eine Verminderung des tragenden Querschnitts im gefüllten Material, wodurch die Zugfestigkeit sinkt. Durch die Zumischung kleinerer Kugeln der gleichen Gewichtskonzentration, d.h. bei einer größeren Anzahl von Partikeln, erhöht sich die Festigkeit und zwar auch bei den Glaskugeln, die keine Haftvermittlerrüstung besitzen. Aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche kann zum einen eine gesteigerte Haftstellendichte erreicht werden und zum anderen tritt bei den größeren Kugeln die Hohlraum- bildung—bei gleicher Spannung—früher auf.

Gleichwohl sind die Festigkeitssteigerungen auch bei den kleineren Teilchen mit kugelförmiger Gestalt gering. Etwas günstiger liegen die Kennwerte bei Quarzmehl, da in diesem Fall die Haftungsverhältnisse

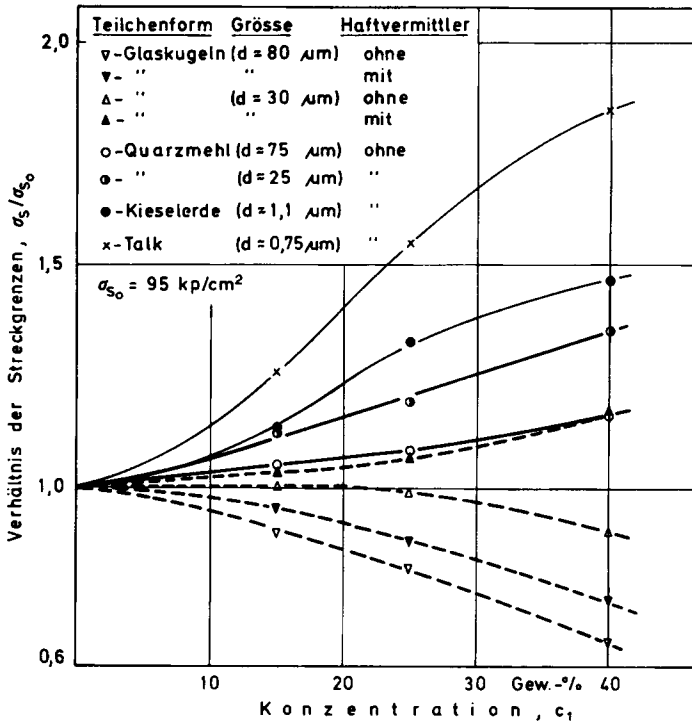


Bild 10. Einfluß der Teilchengröße auf die Streckgrenze von Polyäthylen-Teilchenverbunden.

besser sind.<sup>20</sup> Daß sich die Streckgrenze durch den Einsatz kleinerer globularer Teilchen nicht beliebig erhöhen lässt, zeigt die in Bild 10 eingezeichnete Meßkurve eines kolloid-dispersen Systems mit Teilchen der Größe von etwa 1 μm (Kieselerde). Für den direkten Vergleich ist noch der Verlauf für blättchenförmige Teilchen (Talk) ähnlicher Größe (0,75 μm) angegeben (Bild 10).

Die Ergebnisse des untersuchten Einflusses der Teilchenform werden in den Bildern 11-13 wiedergegeben. Wie man sieht, wird die Festigkeit mit zunehmender Füllstoffkonzentration allgemein erhöht. Der Nachteil, der dabei in Kauf genommen werden muß, ist, wie die Reissdehnung zeigt, die erheblich herabgesetzte Zähigkeit der Verbundwerkstoffe. Mit noch weiter gesteigerter Füllstoffkonzentration, lässt sich bei den Teilchenverbunden mit kugelförmigen Zusatzstoffen keine wesentliche Festigkeitszunahme mehr erzielen. Bei den Zusatzstoffen mit blättchenartiger Gestalt und insbesondere bei den Faserverbunden sind einer weiteren Erhöhung des Füllgrades durch den Walzprozess Grenzen gesetzt, da eine homogene Einarbeitung der Zusatzstoffe (wenn überhaupt) nur mit erheblich längeren Walzzeiten möglich ist. Dies ist jedoch mit einer negativen Wirkung auf den Grundwerkstoff verbunden (mechanischer und oxydativer Abbau).<sup>12</sup>

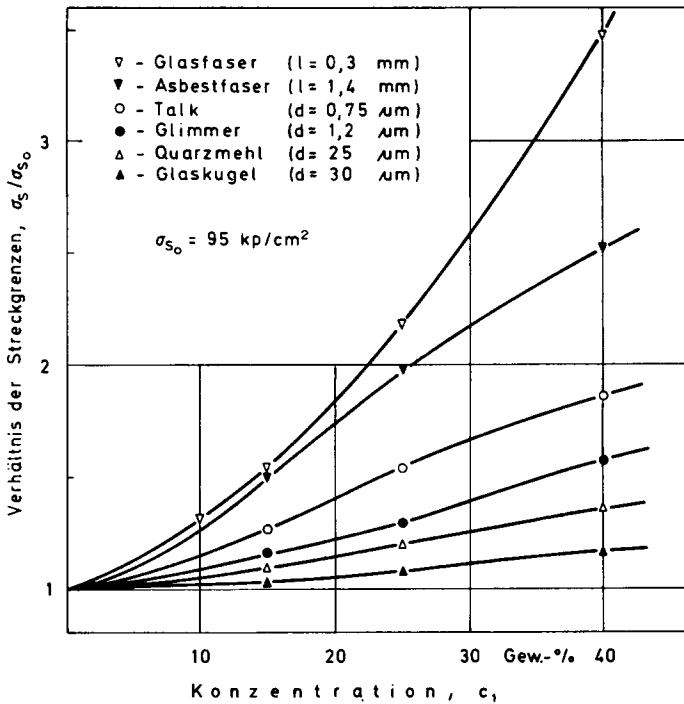


Bild 11. Einfluß der Teilchenform auf das Verhältnis der Streckgrenzen von gefülltem zu ungefülltem Hochdruck-Polyäthylen.

Vergleicht man die Ergebnisse mit denen des Torsionsschwingungsversuches,<sup>21</sup> dann findet man nahezu übereinstimmende Verhältnisse. Dabei zeigen die Glaskugeln unter Schubbelastung bei kleineren Deformationen das etwas günstigere Verhalten, was durch die schlechte Haftung erklärt werden kann, die gemäß der größeren Verformung im Zugversuch bei 1% Dehnung deutlicher in Erscheinung tritt. In Korrelation hierzu ist bei Quarzmehl mit der guten Haftung kein Unterschied festzustellen.

Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, daß die Teilchenform die wesentliche Einflußgröße hinsichtlich der verstärkenden Wirkung im Verbundwerkstoff darstellt. Die Festigkeit und die Steifigkeit nehmen nach der jeweiligen Teilchenform in der Reihenfolge Kugel, Blättchen und Faser zu. Es zeigt sich der Einfluss der spezifischen Oberfläche, die durch die Teilchenform entscheidend bestimmt wird. Offenbar liegt auch bei Glas eine gewisse Mindesthaftung vor, so daß sich dieser Parameter auswirken kann. Unterstützt wird der Effekt durch das duktile Verformungsverhalten der Matrix.

Ein Vergleich der theoretischen Kurven nach Sato und Furukawa (s.o.) über die Zunahme des Elastizitätsmoduls von Teilchenverbunden mit kugelförmigen Zusatzstoffen mit den experimentell ermittelten Werten lässt erkennen, daß bei Glaskugeln entsprechend einem Benetzungsfaktor von  $A \approx 0,4$  eine geringe Haftstellendichte vorliegt, Bild 14. Bei größeren

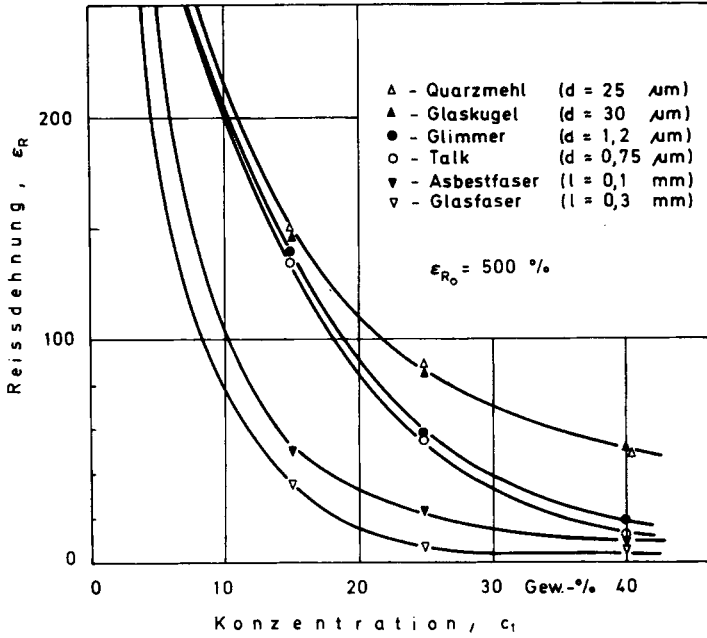


Bild 12. Einfluß der Teilchenform auf die Reissdehnung von Hochdruck-Polyäthylen.

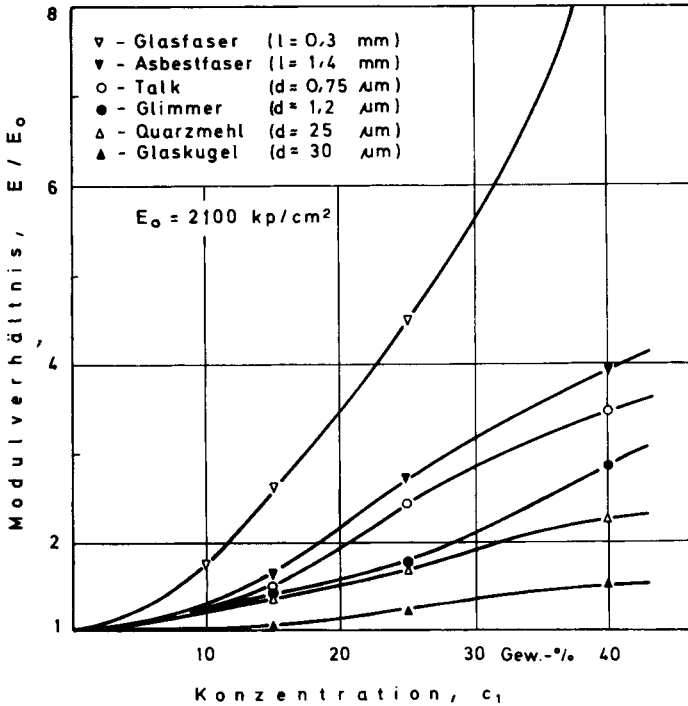


Bild 13. Einfluß der Teilchenform auf das Elastizitätsmodul-Verhältnis (Sekantenmodul bei 1% Dehnung) von gefülltem zu ungefülltem Hochdruck-Polyäthylen.

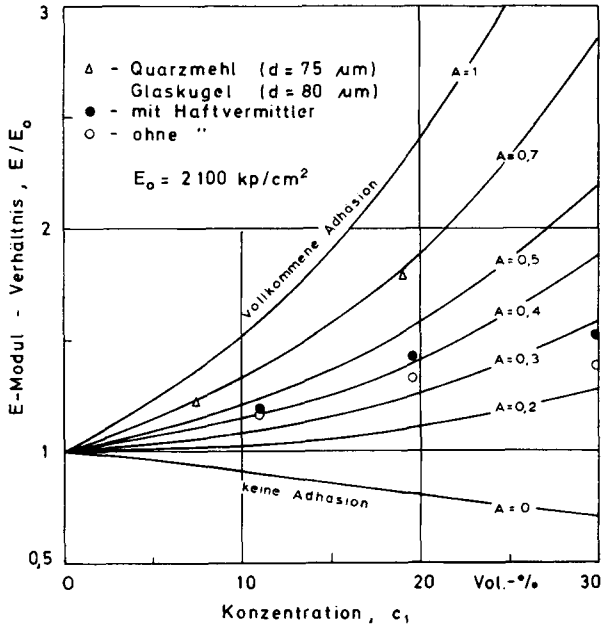


Bild 14. Vergleich der experimentell ermittelten  $E$ -Modul-Verhältnisse von mit Glaskugeln sowie Quarzmehl gefülltem PE und ungefülltem PE mit den nach Sato und Furukawa<sup>8</sup> theoretisch errechneten Werten ( $K_0 = 1,2$ ).

Füllstoffkonzentrationen bleibt die Erhöhung der  $E$ -Moduln hinter der theoretischen Voraussage zurück. Daraus folgt in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Höselbarth<sup>16</sup> eine relative Abnahme der Phasenbenetzung bei höherem Füllgrad. Nimmt man für Glaskugeln und Quarzmehl in erster Näherung denselben Faktor  $K_0$  an, so ergeben sich die in Bild 14 aufgetragenen Verhältnisse mit der klar erkennbaren besseren Haftwirkung der Quarzteilechen gegenüber den Glaskugeln. Diese Aussage wird durch Bruchflächenuntersuchungen bestätigt.<sup>20</sup> Die theoretische Beziehung nach Sato und Furukawa eignet sich demnach für Polyäthylen-Verbunde (für nicht zu große Füllstoffkonzentrationen) recht gut zur Abschätzung der Adhäsionsverhältnisse an der Füllstoffoberfläche.

Der Kurzzeit-Versuch unter Zugbelastung wird sinnvollerweise durch Kriechversuche ergänzt, da deren Resultate gerade für den Konstrukteur von Bedeutung sind. In diesem Rahmen ist es nicht möglich näher darauf einzugehen; doch sei hierzu erwähnt, daß die Anfangsdehnung deutlich herabgesetzt wird, während die eigentliche Kriechneigung sich zwar vermindert, jedoch nicht in dem Maße, wie man aus den Kurzzeit-Versuchen erwarten sollte.

### **$E$ -Modul aus dem Biegeversuch**

Der Biegeversuch verdient insofern Beachtung, als er einen in der Praxis häufig vorkommenden Belastungsfall darstellt. Hierzu wurde im Vierpunkt-Biegeversuch nach DIN 53457 der die Formänderungseigenschaften



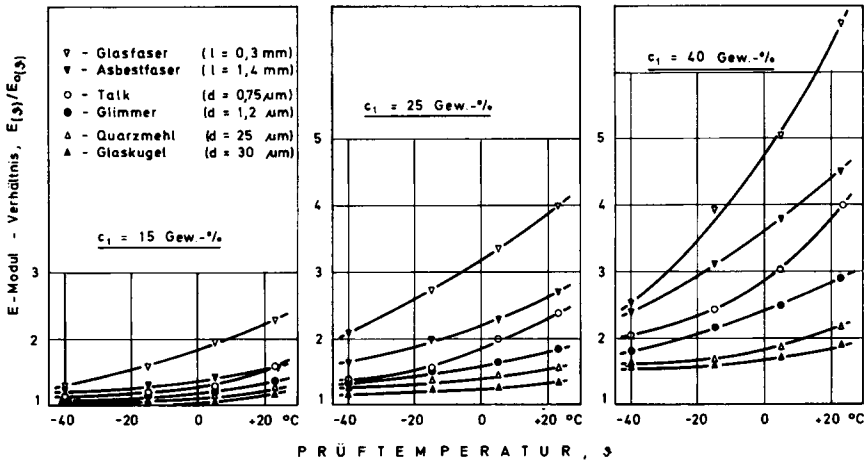


Bild 15. Einfluß der Zusatzstoffe auf das E-Modul-Verhältnis aus dem Vierpunkt-Biegeversuch in Abhängigkeit von der Prüftemperatur:  $E_0(\beta) = E$ -Modul des ungefüllten PE bei der jeweiligen Prüftemperatur.

beschreibende Elastizitätsmodul bestimmt. Dieser gibt den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung in einer beliebigen, in Längsrichtung des Probekörpers (Hauptspannungsrichtung) liegenden Faser an, wobei eine lineare Spannungsverteilung über den Querschnitt angenommen wird.

Da die Belastungsgeschwindigkeit eine Einflußgröße hinsichtlich der Festigkeit des Polymeren darstellt,<sup>21</sup> wurde die Vorschubgeschwindigkeit  $v$  des Druckstempels der Biegevorrichtung so gewählt, daß die Dehngeschwindigkeit der Randfaser<sup>22</sup> mit der bei den Zugversuchen übereinstimmte ( $\dot{\epsilon} = 1\%/min$ ).

Der Einfluß der Zusatzstoffe auf das Biegeverhalten des Polyäthylens wurde in Abhängigkeit von der Prüftemperatur untersucht. Die Prüfung fand an einer mit einem Biegegehänge ausgerüsteten Zugprüfmaschine unter Registrierung von Kraft und Durchbiegung bei den Temperaturen von  $-40^\circ$ ,  $-15^\circ$ ,  $5^\circ$ ,  $23^\circ$  und  $40^\circ\text{C}$  statt.

Da man theoretisch vom Verhalten unter Zug- und Druckbeanspruchung auf das Verformungsverhalten bei Biegebelastung schliessen kann, ist zu erwarten, daß bei der Abhängigkeit des Biege- $E$ -Moduls von der Füllstoffkonzentration ähnliche Verhältnisse vorliegen wie im Zugversuch. Die gemessenen Werte bestätigen dies grundsätzlich, Bild 15.

Zu berücksichtigen ist, daß bei der mathematischen Erfassung der Kennwerte die in der klassischen Elastizitätstheorie vorausgesetzte Fiktion der ebenen Querschnitte bei derart heterogen aufgebauten Werkstoffen, wie den vorliegenden Verbundwerkstoffen, nicht aufrecht erhalten werden kann. So zeigen sich auch durch die entsprechend gewählte Verformungsgeschwindigkeit am ungefüllten Polyäthylen etwa übereinstimmende  $E$ -Moduln aus dem Zug- und Biegeversuch; bei der Füllstoffkonzentration von 40 Gewichtsprozent liegen die Kennwerte jedoch insgesamt niedriger als die aus dem Zugversuch ermittelten.

Bei der Prüftemperatur von  $+40^{\circ}\text{C}$  konnten keine Messungen mehr durchgeführt werden, da sich bei ungefülltem Weich-Polyäthylen eine unzulässig große Verformung der Probe bereits unter der Last des Meßbalkens einstellte.

Die erhaltenen Kurven weisen mit steigender Temperatur einen progressiven Charakter auf und zeigen eine erhöhte Verstärkung mit zunehmendem Füllgrad. Analog zu den Verhältnissen der Schubmoduln aus dem Torsionsschwingungsversuch,<sup>7</sup> ist oberhalb des Temperaturbereichs von  $-20^{\circ}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  ( $\beta$ -Dispersionsgebiet) eine erhöhte Zunahme der Steifigkeit zu verzeichnen. Setzt man voraus, daß sich die Füllstoffteilchen in den amorphen Bereichen des Hochdruck-Polyäthylens befinden, da die Kristallitbildung im Nahbereich der Partikel sicherlich gestört ist, so läßt sich diese Erscheinung erklären. Bei Temperaturen unterhalb des Nebendispersionsgebietes werden bei ungefülltem Hochdruck-Polyäthylen die Verformungseigenschaften im wesentlichen durch die eingefrorenen amorphen Bereiche bestimmt, während bei Temperaturen über dem  $\beta$ -Dispersionsgebietes die kristallinen Bereiche bestimmend wirken. Bei gefülltem Polyäthylen ergibt sich bei hohen Temperaturen eine Versteifung der amorphen Bereiche, während bei tiefen Temperaturen in den eingefrorenen Bereichen die Auswirkung des Füllstoffs nicht so groß sein kann. Das  $\beta$ -Dispersionsgebiet zeigt sich damit als der Temperaturbereich der beginnenden effektiven Verstärkungswirkung bei Polyäthylen-Verbundwerkstoffen.

### Kugeldruckhärte

Mit diesem Eindruckversuch wird der Widerstand, den ein Werkstoff dem Eindringen eines härteren Körpers entgegensetzt, beurteilt. Die Kugeldruckhärte nach DIN 53456 zählt zu den Härteprüfverfahren, die durch Messen unter Last die elastische und plastische Verformung zusammen erfassen. Da der Bereich der Eindringtiefe  $h$  begrenzt ist ( $0,15\text{ mm} \leq h \leq 0,35\text{ mm}$ ), prüft man adäquate Oberflächenschichten. Die Kugeldruckhärte ist als Quotient aus Prüfkraft und Oberfläche desjenigen Eindrucks definiert, der sich durch eine Kugel mit einem Durchmesser von  $D = 5\text{ mm}$  nach einer bestimmten Zeit ergibt.

Der Einfluss der Zusatzstoffe auf die Kugeldruckhärte wurde bei Raumtemperatur untersucht. Die Prüflast wurde in Anlehnung an die Normbestimmungen gewählt. Mit der Belastungsstufe *A* (Prüflast 5 kp,  $H_A$ ) waren diese Bedingungen bei den meisten Füllstoffzumischungen erfüllt. Durch Einführung einer reduzierten Eindringtiefe sowie durch Anpassung der Auswerteformel an die nichtlineare Eindringtiefenfunktion<sup>23</sup> wurden die Härtewerte bei gewechselter Laststufe *B* (13,5 kp) korrigiert.

Die Ergebnisse der Härteprüfung sind in Bild 16 in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration dargestellt. Die bei anderen mechanischen Eigenschaften deutliche Abstufung nach der Teilchenform ist hier zwar auch noch vorhanden, aber nicht mehr so ausgeprägt (man beachte den vergrößerten Ordinatenmaßstab). Der lineare Zusammenhang zwischen Streckspannung  $\sigma_s$  und Kugeldruckhärte nach Baer et al.<sup>24</sup> kann nicht

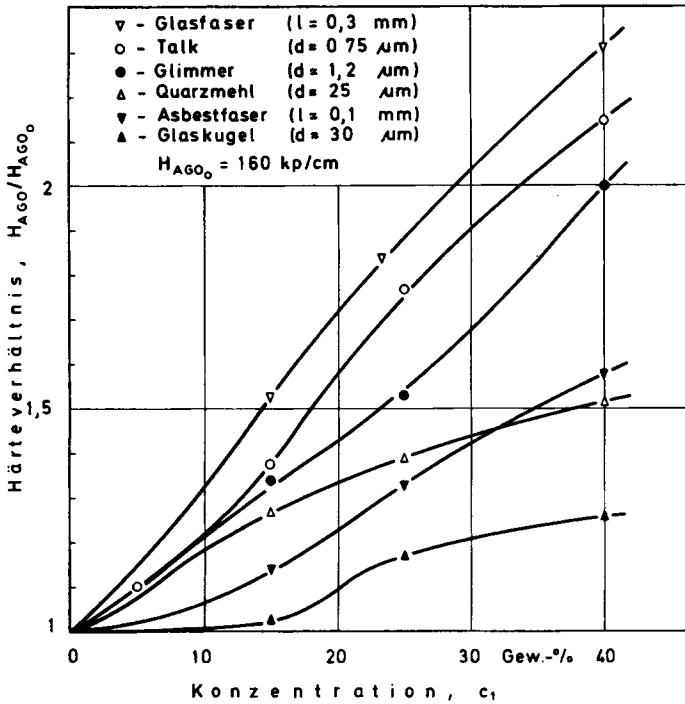


Bild 16. Einfluß der Zusatzstoffe auf die Kugeldruckhärte von Hochdruck-Polyäthylen.

bestätigt werden. Insbesondere war bei den größeren Glaskugeln eine Abnahme der Streckgrenze festzustellen (s.o.), während die Kugeldruckhärte zunimmt.

### ZUSAMMENFASSUNG

Durch eine Reihe von Untersuchungen sind zur Abgrenzung der möglichen Einsatzbereiche von gefülltem Hochdruck-Polyäthylen Grundlagen geschaffen worden. Die Verbundwerkstoffe wurden durch entsprechende Wahl der Zusatzstoffe und aussagekräftiger Prüfungen charakterisiert. Damit kann, unter Berücksichtigung des späteren Verwendungszweckes, eine sinnvolle Entscheidung für den Einsatz des Verbundwerkstoffs getroffen werden.

Die Zusatzstoffe verändern die physikalischen Eigenschaften des Grundwerkstoffs und zeigen vorwiegend folgende Wirkungen: sie erhöhen die Steifigkeit und in geringerem Maße die Festigkeit als auch die Härte, sie erniedrigen die Zähigkeit sowie die Schwindung und verschlechtern das Fließverhalten. Je höher die Konzentration des Zusatzstoffes ist, desto deutlicher treten diese Änderungen der Werkstoffeigenschaften auf. Dem Füllgrad sind aus Gründen der Verarbeitbarkeit indessen Grenzen gesetzt.

Während die mechanischen Eigenschaften durch globulare Teilchen nicht wesentlich beeinflusst werden, führen blättchenförmige Teilchen und besonders Fasern zu einer z.T. erheblichen Verstärkung. Neben der chemischen Zusammensetzung und der Festigkeit der am Verbund betei-

ligten Komponenten, ist die Geometrie des Zusatzstoffes eine wichtige Einflußgröße auf die Verstärkungswirkung, da sie die spezifische Oberfläche des Teilchens kennzeichnet und die mechanischen Eigenschaften des Verbunds in erster Linie durch die zugängliche Grenzfläche und den Benetzungsgrad bzw. die Haftstellendichte der Makromoleküle an der Grenzfläche bestimmt werden. Die Untersuchungen zeigten weiterhin, daß das  $\beta$ -Dispersionsgebiet den Temperaturbereich darstellt, ab dem mit zunehmender Temperatur die Verstärkungswirkung besonders ausgeprägt ist.

Die experimentell bestimmten  $E$ -Moduln von Teilchenverbunden mit eingelagerten kugelförmigen Partikeln lassen sich bis 40 Gewichtsprozent gut den theoretischen Kurven von Sato und Furukawa zuordnen, so daß die Haftungsverhältnisse beurteilt werden können. Bei höherer Füllstoffdosierung nimmt die Phasenbenetzung offensichtlich ab.

Herrn Prof. Dr.-Ing. S. Wintergerst danke ich für die Förderung dieser Arbeit. Bei der Durchführung der Untersuchungen leisteten Dipl.-Ing. R. Braunwarth, Dipl.-Ing. U. Coehne und Dipl.-Ing. R. Pföh wertvolle Hilfe. Mein aufrichtiger Dank gilt weiter der Deutschen Forschungsgesellschaft, mit deren Mitteln die Arbeit finanziell ermöglicht wurde. Schließlich danke ich den erwähnten Firmen für die Bereitstellung von Versuchsmaterial.

### Schrifttum

1. J. Frisell, *Plast. Technol.*, **7**, 723, 746 (1956).
2. R. F. Jones, *SPE J.*, **24**, 71 (1968).
3. T. P. Murphy, *Ind. Eng. Chem.*, **58**, 41 (1966).
4. W. Lachoweki, *Mod. Plast. Encyclopedia*, **47**, 263 (1970/71).
5. S. S. Oleesky und J. C. Mohr, *Handbook of Reinforced Plastics*, Reinhold, New York, 1964.
6. R. B. Seymour, *Mod. Plast. Encyclopedia*, **48**, 222, 240 (1971/72).
7. G. Lang, Elastische Eigenschaften von PE-Verbundwerkstoffen, *Kunststoffe*, demnächst.
8. Y. Sato und J. Furukawa, *J. Rubber Chem. Technol.*, **35**, 857 (1962); *ibid.*, **36**, 1081 (1963).
9. Kunststoff-Handbuch, Bd. IV, Polyolefine, Hanser, München, 1969.
10. A. H. Willbourn, *Polym. Sci.*, **34**, 569 (1967).
11. B. Schmitt, R. Schuster, und H. J. Orthmann, *Kunststoffe*, **54**, 643 (1964).
12. G. Lang, Einfluss der Herstellbedingungen auf die mechanischen Eigenschaften von gepressten Platten aus unverstärktem und verstärktem PE, in Vorbereitung.
13. C. A. Kumins, *Off. Digest Fed. Soc. Paint. Technol.*, **37**, 1314 (1965).
14. J. S. Lipatov, *Plast. Inst., Trans. J.* (London), **34** (110), 83 (1966).
15. T. K. Kwei und W. M. Arnheim, *J. Polym. Sci.*, **10C**, 103 (1965).
16. J. S. Thinius, und B. Höselbarth, *Plaste Kautschuk*, **17**, 567 (1970).
17. K. Rehacek, *Farbe u. Lack*, **73**, 1016 (1967).
18. F. R. Schwarzl, *Kunststoff-Rundschaue*, **18**, 49 (1971).
19. H. Alter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1525 (1965).
20. G. Lang und S. Wintergerst, *Kunststoffe*, demnächst.
21. S. Wintergerst, *VDI-Z.* **114**, 961 (1972).
22. G. Schreyer und P. Bauer, *Kunststoffe*, **58**, 93 (1968).
23. H. H. Racké und T. Fett, *Materialprüfung*, **10**, 226 (1968).
24. E. Baer, R. E. Maier, und R. N. Peterson, *SPE J.*, **17**, 1203 (1961).

Received January 8, 1974

Revised January 21, 1974