
**Verbesserte Wärmeformbeständigkeit
thermoplastischer Mehrphasenwerkstoffe
durch kontrolliertes Kristallwachstum**

Endbericht Förderperiode 2003 - 2005
für die Max-Buchner-Forschungstiftung

Forschungsgebiet
Chemische Reaktionstechnik - Reaktionen in Mehrphasensystemen

Kennziffer 2459

Juni 2005

**Institut für Kunststoffprüfung
und Kunststoffkunde
Universität Stuttgart
70569 Stuttgart**

Verbesserte Wärmeformbeständigkeit thermoplastischer Mehrphasenwerkstoffe durch kontrolliertes Kristallwachstum

Bearbeiter: Dipl.-Ing. W. Lutz*
Antragsteller: Dr. sc. nat. U. Göschel

Universität Stuttgart, Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde (IKP), Pfaffenwaldring 32, 70569 Stuttgart

Abstract: Es wird der Einfluss der Morphologie auf die Wärmeformbeständigkeit spritzgegossener Thermoplaste am Beispiel von faserverstärktem Polyamid 6 untersucht. Der Einsatz eines organischen Keimbildners führt bei vergleichbarer Kristallinität zu einer gleichmäßigeren Morphologie mit einer stark reduzierten Sphärolithgröße sowie in der Folge zu einer signifikanten Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit.

1 Einleitung

In der Literatur ist dokumentiert, dass eine Verringerung der Sphärolithgröße durch erhöhte Keimbildung zu einem größeren Biegemodul und einer erhöhten Fließgrenze sowie einer niedrigeren Bruchdehnung und Duktilität führt [1]. Der Einfluss übermolekularer Strukturen auf die Wärmeformbeständigkeit wurde bisher noch nicht untersucht. Am Beispiel faserverstärkter Verbundwerkstoffe wird in der vorliegenden Arbeit eine Verbesserung der Wärmeformbeständigkeit durch eine homogenere Ausbildung von Sphärolithen und transkristallinen Strukturen im fasernahen Bereich mit Hilfe geeigneter Keimbildner angestrebt. Zu berücksichtigen ist der Beitrag aus heterogener Keimbildung unter Einsatz von Nukleierungsmitteln sowie aus der verarbeitungsbedingten deformations-induzierten Keimbildung. Als Materialsystem wurde exemplarisch ein kurzglasfaserverstärkter spritzgegossener Thermoplast mit einer Polyamid 6-Matrix gewählt.

2 Material

Es wurden glasfaserverstärkte Polyamid (PA 6-GF)-Werkstoffe mit einem Glasfaseranteil von 30 Massen-% durch Spritzgießen zu Normzugstäben verarbeitet. Die Glasfasern des eingesetzten Polyamid-Granulats Bergamid B70G30 (Th. Bergmann Kunststoffwerk GmbH) weisen einen Durchmesser von ca. 10 - 13 μm und eine Länge von 3,2 bis 4,5 mm auf. Als Keimbildner wurde Bruggolen[®] P22 auf Basis des kurzkettigen Polyamid 2.2 mit einer Variation im Keimbildneranteil von 0, 0,1 und 0,2 Massen-% verwendet. Die Spritzgießverarbeitung erfolgte bei einer Düsentemperatur von 265 °C, einem Nachdruck von 50 MPa und einer Werkzeugtemperatur von 70 °C.

Die Herstellung der Proben entsprach DIN EN ISO 527 (Typ 1A). Die Spritzgießverarbeitung mittels einer DEMA-Spritzgießmaschine fand unter optimierten Verarbeitungsbedingungen statt, die innerhalb einer Parameterstudie ermittelt wurden [2].

* Aktuelle Adresse: Universität Stuttgart, Institut für Materialprüfung, Werkstoffkunde und Festigkeitslehre (IMWF), Pfaffenwaldring 32, 70569 Stuttgart

3 Methoden

Die experimentelle Bestimmung der Faserorientierung erfolgte nach der Spritzgießverarbeitung durch eine bildanalytische Auswertung von lichtmikroskopischen Querschliffproben entsprechend [3]. Die Kristallisationskinetik und Bildung kristalliner Morphologien als Funktion der Temperatur und eingesetzten Keimbildneranteile wurden mittels Differenzkalorimetrie (DSC) und polarisationsoptischer Heitzschmikroskopie (HTM) bei isothermen Bedingungen untersucht. Daraus leiten sich Informationen zum Kristallisationsbeginn und zum zeitlichen Verlauf der Kristallisation ab. Die Kraftfeldmikroskopie-Untersuchungen (AFM) in Kombination mit dem Pulsed-Force-Mode, einer Erweiterung der Kraftfeldmikroskopie, charakterisieren die kristalline Morphologie der fasernahen Bereiche. Ergänzende rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM) geben Aufschluss über den Formschluss und die Faseranbindung an die polymere Matrix. Die thermo-mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs wurden durch eine thermo-mechanische Analyse (TMA) und durch Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Martens entsprechend DIN 53462 charakterisiert.

4 Ergebnisse

4.1 Faserorientierung

Die Faserorientierung wurde an Proben ermittelt, die Zugstäben entnommen, senkrecht zur Verarbeitungsrichtung geschnitten, in Epoxidharz eingebettet und anschließend geschliffen sowie poliert wurden. Die Auswertung erfolgte über die Bestimmung der Lage und Ausrichtung der als Ellipsen sichtbaren Glasfaserquerschnitte mittels eines automatisierten Bildanalyzesystems sowie einer sich anschließenden statistischen Mittelung. Durch die Verwendung eines kalibrierten XY-Messtisches und sich überlappender Bildrahmen konnte die Faserorientierung mit hoher Genauigkeit ($\pm 0,02$) bestimmt werden. Die Komponente des Faserorientierungstensors a_{11} entspricht dabei der Orientierung in Verarbeitungsrichtung, a_{22} senkrecht zur Verarbeitungsrichtung und a_{33} in Dickenrichtung. Die Tensorkomponente a_{ij} kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen.

Die Werte für a_{11} zeigen mit zunehmendem Keimbildneranteil eine leichte Erhöhung von 0,68 auf 0,70, die sich jedoch im Bereich der Messgenauigkeit bewegt (Tab. 1). Die Werte quer zur Verarbeitungsrichtung (a_{22}) liegen sehr viel niedriger zwischen 0,19 und 0,20. Dies drückt die durch Dehn- und Scherströmung verursachte Mehrschichtstruktur spritzgegossener Werkstoffe aus [4].

Tab. 1: Faserorientierungstensor-Komponenten a_{11} , a_{22} und a_{33} spritzgegossener glasfaserverstärkter Polyamid 6-Materialien mit unterschiedlichem Keimbildneranteil

Tensorkomponente	a_{11}	a_{22}	a_{33}
Nukleierung			
nicht nukleiert	0,68	0,20	0,12
0,1 Massen-% P22	0,69	0,19	0,12
0,2 Massen-% P22	0,70	0,19	0,11

Die Faserorientierungen in Dickenrichtung (a_{33}) weisen nur sehr kleine Werte auf, da aufgrund der geringen Dicke der Proben eine Ausrichtung der Fasern in dieser Richtung stark begrenzt ist. Vermutlich als Folge identischer Herstellungsparameter zeigen sich für die verwendeten Keimbildneranteile keine signifikanten Änderungen der Faserorientierungen.

4.2 Kristallisationskinetik

Die Untersuchungen zur Kristallisationskinetik erfolgten am Formteil nach der Spritzgießverarbeitung bei Variation der Keimbildneranteile unter isothermen Bedingungen nach schneller Abkühlung aus dem Schmelzezustand.

Abb. 1 zeigt die Ergebnisse der isothermen DSC-Untersuchungen für drei verschiedene Keimbildneranteile. Die Position des exothermen Kristallisationspeaks verschiebt sich mit zunehmendem Keimbildneranteil zu deutlich kürzeren Zeiten (nicht nukleiert: 10,9 min; 0,1 Massen-% P22: 6,3 min; 0,2 Massen-% P22: 6,1 min). Dies weist auch die hohe Wirksamkeit des eingesetzten Nukleierungsmittels nach.

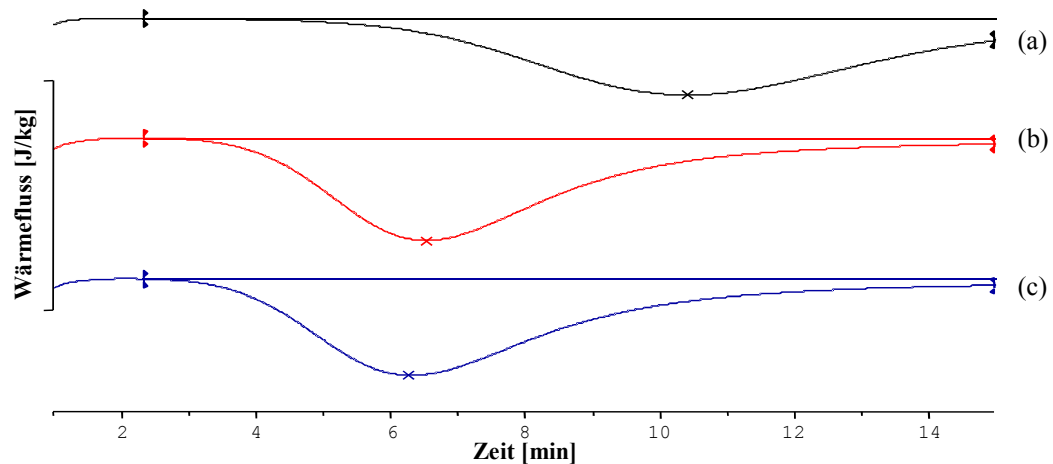


Abb. 1: Isotherme DSC-Untersuchungen an PA 6-GF30 mit unterschiedlicher Nukleierung zur Bestimmung der Zeit, die benötigt wird, um die maximale Kristallisationsrate zu erreichen: a) nicht nukleiert, b) 0,1 Massen-% P22, c) 0,2 Massen-% P22

Durch den Einsatz von optischer Heitzschmikroskopie (HTM) unter Verwendung polarisierten Lichtes wurde die Bildung kristalliner Strukturen im fasernahen Bereich sowie in der Matrix durch Aussagen zum Kristallisationsbeginn und zur Zeitabhängigkeit des Sphärolithwachstums untersucht (Abb. 2).

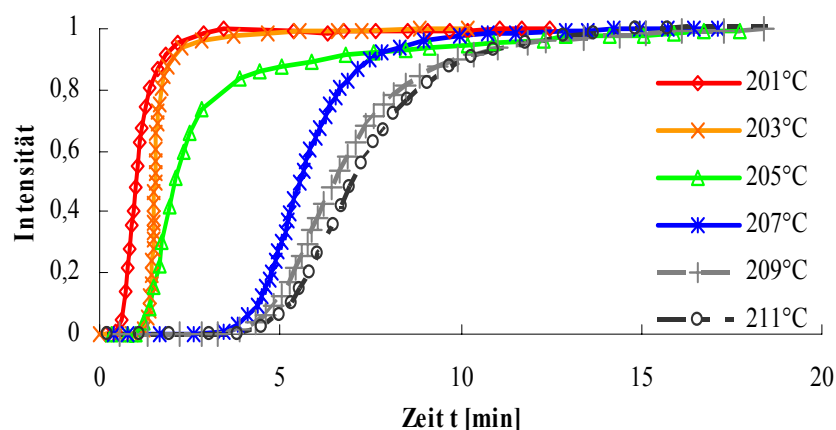


Abb. 2: Zeitabhängigkeit der Lichtintensität (Heitzschmikroskopie) für mit 0,1 Massen-% P22 nukleiertem PA 6-GF30 bei isothermer Kristallisation im Bereich von 201 - 211 °C nach schneller Abkühlung aus dem Schmelzezustand [5]

Unter isothermen Bedingungen wurde das sphärolithische Wachstum durch den Anstieg der Lichtintensität in Transmission während der Kristallisation mittels Heitzschmikroskopie cha-

rakterisiert. Abb. 2 zeigt das Ergebnis exemplarisch für 0,1 Massen-% nukleiertes PA 6-GF30. In der Schmelze (Zeit = 0 min) betrug aufgrund der gewählten Dunkelstellung der Polarisator-Analysator-Anordnung die Lichtintensität gleich Null. Durch die Bildung doppelbrechender kristalliner Strukturelemente (Sphärolithe) nahm die Lichtintensität zu und erreichte eine Sättigung im Zeitbereich der primären Kristallisation. Der erreichte Maximalwert der Lichtintensität wurde gleich 1 gesetzt.

Die Intensitäts-Zeit-Kurve charakterisiert die Kristallisationsrate zu jeder Kristallisationszeit während des isothermen Experiments. Bei Erniedrigung der Kristallisationstemperatur nimmt die Kristallisationsgeschwindigkeit entsprechend Abb. 2 zu. Der Vergleich mit nicht nukleiertem PA 6-GF30 zeigt, dass sich die Kristallisationsgeschwindigkeit deutlich unter der Zugabe des Nukleierungsmittels P22 erhöhen lässt. Das nukleierte Material ist zu vergleichbaren Zeiten stärker auskristallisiert. Die Steigung des linearen Bereichs der Avrami-Kurve steht im Zusammenhang mit dem Nukleierungsmechanismus und ändert sich in Abhängigkeit der untersuchten Kristallisationstemperaturen [6].

4.3 Morphologie

4.3.1 Lichtmikroskopie

Zur Untersuchung der sphärolithischen Morphologie sowie der Strukturentwicklung für unterschiedliche Keimbildneranteile wurden lichtmikroskopische Untersuchungen bei variierender Kristallisationstemperatur durchgeführt. Es wird nachgewiesen, dass sich bei höherem Keimbildneranteil eine sphärolithische Morphologie mit kleineren und in ihrer Größe gleichmäßigeren Sphärolithen bildet. Die Ergebnisse sind für das nicht nukleierte (Abb. 3) und das mit 0,1 Massen-% P22 nukleierte (Abb. 4) PA 6-GF30 gegenübergestellt. Das nicht nukleierte PA 6-GF30 weist mit einem Durchmesser von ca. 10 bis 15 μm relativ große und uneinheitlich verteilte Sphärolithe auf. Nukleierte Proben zeigen dagegen deutlich kleinere Sphärolithe mit einem Durchmesser von unter 5 μm bei einer stark verbesserten räumlichen Verteilung.



Abb. 3: Sphärolithische Morphologie des nicht nukleierten PA 6-GF30

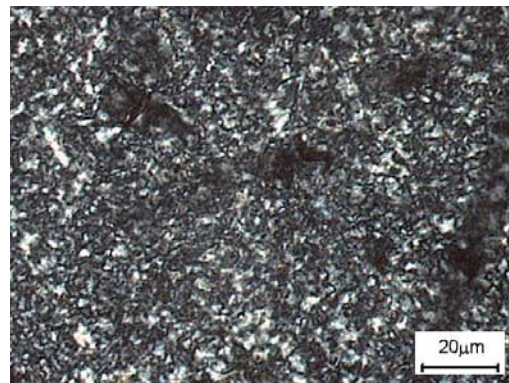


Abb. 4: Sphärolithische Morphologie des nukleierten (0,1 Massen-% P22) PA 6-GF30

4.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) liefern Erkenntnisse über den Einfluss der Nukleierung auf den Formschluss zwischen Faser bzw. Schlichte und Matrix sowie der Fasernbindung an die polymere Matrix.

Zur Untersuchung wurden Bruchflächen sowohl mittels Kryobruch bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Abb. 5) als

auch bei Raumtemperatur (genormter Zugversuch) durchgeführt (Abb. 6). Bedingt durch die tiefen Temperaturen des Kryobruchs wird eine Deformation des fasernahen Matrixbereiches während des Bruchvorgangs vermieden. Bei beiden Arten der Bruchflächen lassen sich schichtartige Strukturen im fasernahen Bereich charakterisieren. Die laterale Ausdehnung weist auf das Vorhandensein von transkristallinen Bereichen hin. Des Weiteren lassen sich Ausbrüche der Fasern und Bereiche, in denen die Matrix gut an der Faser haftet, dokumentieren. In Abhängigkeit des Keimbildneranteils bzw. des Versagensvorganges (Kryobruch bzw. Zugversuch bei Raumtemperatur) sind keine signifikanten Unterschiede der Bruchflächen bzw. Strukturen im fasernahen Bereich hinsichtlich lateraler Ausdehnung sowie Faser/Matrix-Haftung zu erkennen.

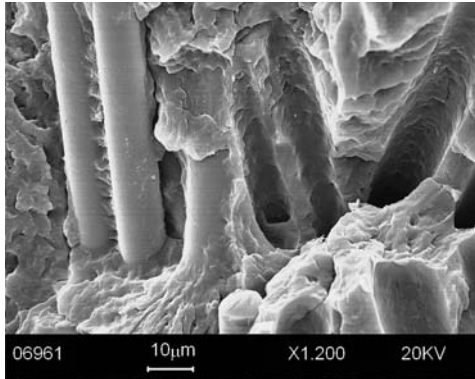


Abb. 5: REM-Aufnahme des nicht nukleierten PA 6-GF30 (Bruchfläche resultierte aus einem Kryobruch bei -196 °C)

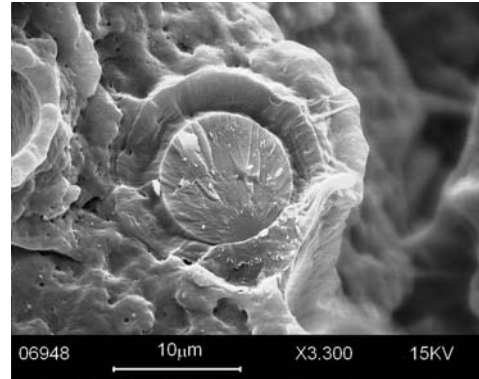


Abb. 6: REM-Aufnahme des nukleierten (0,1 Massen-% P22) PA 6-GF30 (Bruchfläche resultierte aus einem Zugversuch)

4.3.3 Kraftfeldmikroskopie

Der Pulsed-Force-Mode, ein Zusatzmodul für die Kraftfeldmikroskopie (AFM), wurde zur Charakterisierung lokaler Steifigkeiten und adhäsiver Eigenschaften im fasernahen Bereich eingesetzt. Diese methodische Ergänzung ermöglicht in jedem Bildpunkt die Aufnahme von Kraft/Weg-Kurven [7].

Die AFM-Aufnahmen zeigen, dass durch Einsatz des Nukleierungsmittels P22 ein feineres Gefüge im Vergleich zum nicht nukleierten Material erreicht wird. Exemplarisch ist in Abb. 7 die Aufnahme von mit 0,2 Massen-% P22 nukleiertem PA 6-GF30 dargestellt. Deutlich ist ein feinsphärolithisches Gefüge erkennbar.

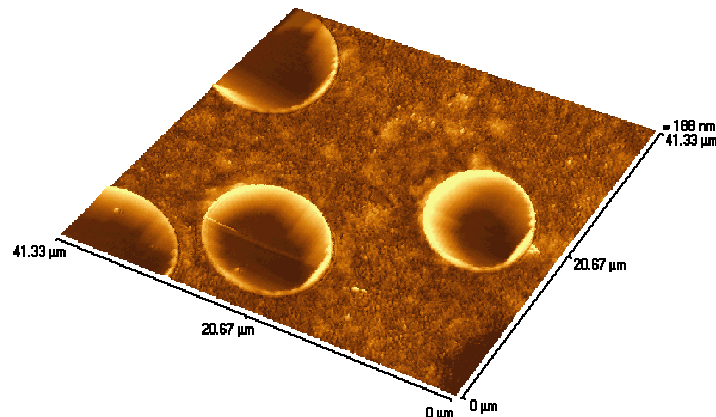


Abb. 7: Kraftfeldmikroskopische Aufnahme einer mit 0,2 Massen-% P22 nukleierten PA 6-GF30-Probe [8]

Weiterhin konnten transkristalline Bereiche in Glasfasernähe nachgewiesen werden. In Abb. 8 ist die AFM-Aufnahme mittels Pulsed-Force-Mode der Grenzschicht zwischen Faser und Matrix einer nicht nukleierten Probe dargestellt. Die Farbskala charakterisiert dabei die lokalen Adhäsionseigenschaften zwischen Siliziumspitze und polymerer bzw. Glasoberfläche. Diese Darstellung wurde gewählt, um einen höchstmöglichen Kontrast zwischen Glasfaser und umgebender Matrix zu erreichen. Die laterale Ausdehnung dieser Grenzschichten bewegt sich im Bereich von 1,5 bis 3 μm . Ein Zusammenhang zwischen deren lateralen Ausdehnung und dem Nukleierungsmittelanteil konnte statistisch nicht nachgewiesen werden.

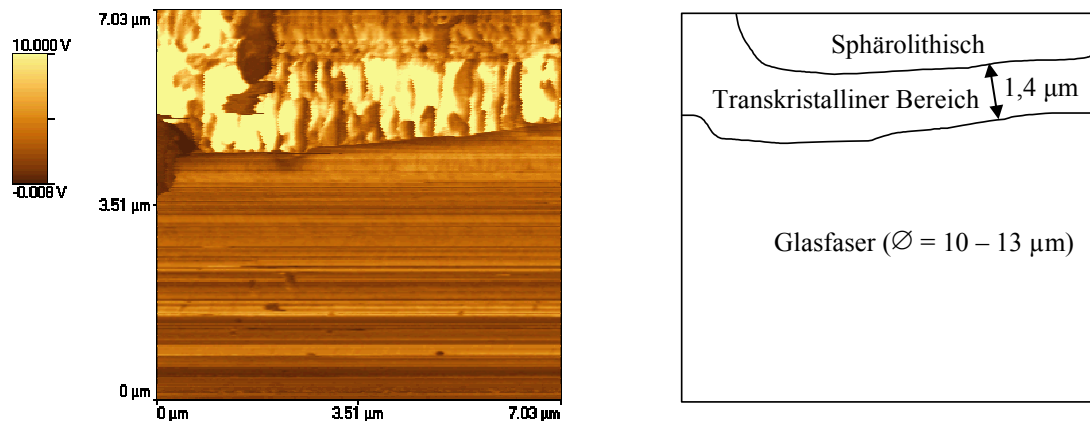


Abb. 8: AFM-Aufnahme mittels Pulsed-Force-Mode (lokale Adhäsionsunterschiede) der nicht nukleierten Probe (links) und Interpretationsschema (rechts)

4.4 Untersuchung der Wärmeformbeständigkeit nach Martens

Die Untersuchung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur nach Martens wurde an mittig aus Zugstäben entnommenen Proben entsprechend DIN 53462 durchgeführt. Unter Biegespannung wurden die Proben mit einer sehr geringen Aufheizrate von 50 K/h ausgehend von der Raumtemperatur erwärmt. Ermittelt wurde die Temperatur, bei der die Proben eine Durchbiegung von 0,2 % aufwiesen. Aus statistischen Gründen wurden die Untersuchungen an drei Proben gleichzeitig durchgeführt (Abb. 9).

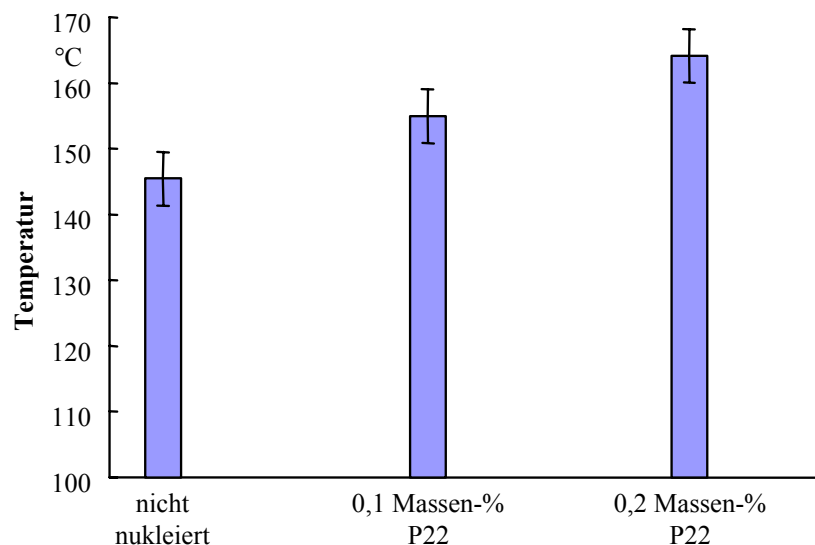


Abb. 9: Wärmeformbeständigkeitstemperatur nach Martens (DIN 53462) der Proben mit unterschiedlichem Keimbildneranteil [8]

Die Wärmeformbeständigkeitstemperatur beträgt für die nicht nukleierte Probe 145 °C. Bei Zugabe von 0,1 bzw. 0,2 Massen-% P22 erhöht sich die Temperatur auf 155 bzw. 164 °C. Damit kann gezeigt werden, dass der Anteil an Nukleierungsmittel einen signifikanten Einfluss auf die Wärmeformbeständigkeit von glasfaserverstärktem Polyamid 6 besitzt und sich durch die Nukleierung eine deutliche Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit (hier um 9 K) erreichen lässt.

4.5 Thermo-mechanische Analyse

Die Proben für die Untersuchung mittels thermo-mechanischer Analyse (TMA) wurden aus spritzgegossenen Zugstäben längs- und quer zur Verarbeitungsrichtung entnommen. Die Auswertung der TMA-Untersuchungen erfolgte an Werten aus dem erstmaligen Erhitzen der Proben, um auch Effekte aus der Kristallisation und Vorgeschichte des Prozesses zu berücksichtigen. Abb. 10 zeigt die Ergebnisse des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten α für den praxisrelevanten Bereich von -20 bis +60 °C. Die Werte für α liegen quer zur Verarbeitungsrichtung in der Größenordnung von $11 \cdot 10^{-5}$ 1/K (nicht nukleiert: $11,3 \cdot 10^{-5}$ 1/K; 0,1 Massen-% P22: $11,0 \cdot 10^{-5}$ 1/K; 0,2 Massen-% P22: $10,6 \cdot 10^{-5}$ 1/K). In Verarbeitungsrichtung werden aufgrund überwiegend in Verarbeitungsrichtung orientierter Fasern erwartungsgemäß deutlich geringere Werte von ca. $2 \cdot 10^{-5}$ 1/K erhalten. In Quer- als auch Längsrichtung lässt sich kein signifikanter Einfluss des Nukleierungsmittelanteils auf den Koeffizienten α nachweisen.

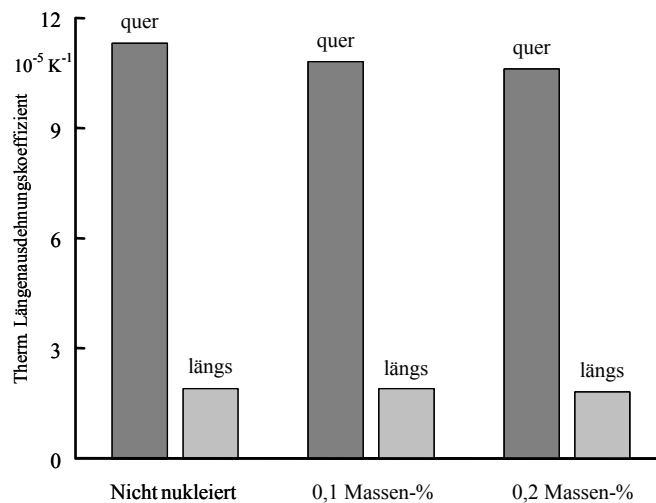


Abb. 10: Thermischer Längenausdehnungskoeffizient α der TMA-Untersuchungen im Temperaturintervall von -20 bis +60 °C in (längs) und senkrecht (quer) zur Verarbeitungsrichtung

5 Zusammenfassung

Es konnte am Beispiel eines mit 30 Massen-% Kurzglasfasern verstärkten spritzgegossenen PA 6-Werkstoffs der Nachweis einer deutlichen Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit durch heterogene Keimbildung erbracht werden. Infolge des Einsatzes eines organischen Keimbildners mit einem Keimbildneranteil von 0,1 und 0,2 Massen-% wurde unter optimierten Verarbeitungsbedingungen eine weitgehend homogene sphärolithische Struktur mit einer deutlich verringerten Sphärolithgröße von unter 5 μm im Vergleich zu 10 bis 15 μm im nichtnukleierten Zustand erreicht. Diese veränderte Morphologie führte zu einer Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit nach Martens um bis zu 9 K auf maximal 164 °C.

6 Danksagung

Die Autoren danken der Max-Buchner-Forschungsstiftung für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Stipendiums Nr. 2459, Prof. Dr.-Ing. P. Eyerer für die Möglichkeit der Durchführung der Untersuchungen am Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde der Universität Stuttgart, Dr. N. C. Davidson für Faserorientierungsbestimmungen, den Studenten A. Fracassi, M. Kroh und S. Moritz für ihre technische Unterstützung sowie U. Müller und U. Fritz für die REM- bzw. DSC-Untersuchungen. Weiterhin danken wir der Fa. Brüggemann Chemicals, Heilbronn für die Bereitstellung der Keimbildner.

7 Literatur

- [1] H.W. Starkweather, R.E. Brooks, *Effect of spherulites on the mechanical properties of nylon 66*, J. Appl. Polym. Sci., **1**, 2, 1959, S. 236 - 239
- [2] A. Fracassi, *Improvement of warpage of glass fibre reinforced polyamide composites (GF-PA) by means of well-defined nucleation*, Diplomarbeit, Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde (IKP), Universität Stuttgart, 2003
- [3] N.C. Davidson, A.R. Clarke, *Extending the dynamic range of fibre length and fibre aspect ratios by automated image analysis*, J. Microscopy, **196**, 1999, S. 266 - 272
- [4] F. Johannaber, W. Michaeli, *Handbuch Spritzgießen*, München, Wien, Carl Hanser Verlag, 2001
- [5] S. Moritz, *Kristallisationskinetik an glasfaserverstärkten Polyamidwerkstoffen*, Studienarbeit, Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde (IKP), Universität Stuttgart, 2004
- [6] F. Azzurri, *Melt crystallization and polymorphic transformation in isotactic poly(1-butene) based materials*, Dissertation, Universität Genua, Italien, 2003
- [7] W. Lutz, U. Göschel, P. Eyerer, *Micromechanical AFM investigations on push-pull processed iPP*, 18. Stuttgarter Kunststoffkolloquium, 19. - 20. März, **5V7**, 2003
- [8] M. Kroh, *Untersuchung der Struktur von glasfaserverstärktem Polyamid mittels Kraftfeldmikroskopie*, Studienarbeit, Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde (IKP), Universität Stuttgart, 2004