



Masterarbeit

Zur Erlangung des Grades

eines

Master of Engineering (M. Eng.)

an der Hochschule Merseburg.

Vorgelegt von

Herrn B. Eng. Henrik Walther.

Geboren am: 13.03.1988

In: Weida

Thema: **Untersuchungen zur Einstellung des Kristallinitätsgrades von Polymilchsäure unter besonderer Berücksichtigung der Verarbeitung im Spritzgussprozess und dessen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften und die sich ausbildende Morphologie.**

Themenstellender Hochschullehrer: Prof. Dr.-Ing. B. Langer

Wissenschaftlicher Betreuer: Dr.-Ing. A. Wutzler

Merseburg, 16.09.2013

Danksagung

Frau Prof. Dr.-Ing. B. Langer danke ich für die Bereitstellung des Themas.

Für die Betreuung, Unterstützung und die fachlichen Ratschläge möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. A. Wutzler und Herrn Dr. W. Anton bedanken.

Frau C. Busch danke ich für die zahlreichen DSC-Messungen.

Herrn Dipl.-Ing S. Borreck danke ich für die AFM-Aufnahmen.

Ein besonderer Dank richtet sich an meine Eltern und Großeltern, die mich bei allem unterstützt und mir das Studium ermöglicht haben.

Meiner Mutter danke ich für das Korrekturlesen.

Inhaltsverzeichnis

DANKSAGUNG	3
1. EINLEITUNG	6
2. STAND DER TECHNIK	7
2.1 POLYMILCHSÄURE	7
2.1.1 Herstellung	7
2.1.2 Vorbehandlung	8
2.1.3 Eigenschaften	9
2.1.4 Verwendung	10
2.2 KRISTALLISATION.....	10
2.2.1 Keimbildung.....	11
2.2.2 Nukleierungsmittel	12
2.2.3 Kristallstrukturen	12
2.2.4 Kristallwachstum	13
2.2.5 Kristallisationsgeschwindigkeit	14
2.2.6 Methoden zur Bestimmung der Kristallinität	15
2.3 KRISTALLISATIONSVERHALTEN VON PLA	15
2.3.1 Kristallisationskinetik.....	15
2.3.2 Nukleierungsmittel	17
2.3.3 Morphologie	18
2.3.4 Morphologie Bestimmung	19
2.3.5 Einfluss auf mechanischen Eigenschaften	21
3. MATERIAL UND METHODEN	23
3.1 AUSGANGSMATERIALIEN	23
3.1.1 PLLA	23
3.1.2 Nukleierungsmittel	23
3.2 PROBEN PRÄPARATION	24
3.2.1 Compoundierung	24
3.2.2 Spritzguss.....	25
3.2.3 Tempern	26
3.3 DSC.....	28
3.3.1 Messprinzipien.....	29
3.3.2 Messungen	29
3.3.3 Bestimmung der Kristallinität.....	30
3.4 MIKROSKOPIE	32
3.5 WÄRMEFORMBESTÄNDIGKEIT	33
3.5.1 VICAT - Erweichungstemperatur.....	34
3.5.2 Wärmeformbeständigkeitstemperatur HDT.....	35
3.6 ZUGVERSUCH	35
3.7 SCHLAGBIEGEVERSUCH NACH CHARPY	38
3.8 RÖNTGENBEUGUNG	39

4. ERGEBNISSE UND INTERPRETATION	41
4.1 MORPHOLOGIE.....	41
4.1.1 DSC – Messungen	41
4.1.2 Röntgenbeugung	45
4.1.3 Mikroskopie	48
4.2 MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN.....	51
4.2.1 Wärmeformbeständigkeit	51
4.2.2 Kennwerte des Zugversuchs	52
4.2.3 Schlagzähigkeit nach Charpy.....	55
5. FAZIT	57
6. VERZEICHNISSE.....	59
6.1 ABBILDUNGSVERZEICHNIS	59
6.2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	60
6.3 LITERATURVERZEICHNIS	61
6.4 TABELLENVERZEICHNIS	62
7. ANLAGEN	63
7.1 SPRITZGUSSPARAMETER	63
7.2 ERMITTELTE WERTE	64

1. Einleitung

In den letzten Jahren rückten die Biokunststoffe immer mehr in den Vordergrund. Viele Biokunststoffe weisen allerdings nachteilige Eigenschaften, wie eine hohe Sprödigkeit oder geringe Wärmeformbeständigkeit auf. Durch die Verbesserung der nachteiligen Eigenschaften sollten sich die Biokunststoffe leichter in die Produktionsprozesse und Anwendungen integrieren lassen.

Einer der vielversprechendsten Biokunststoffe ist die Polymilchsäure. Dieser Kunststoff wird schon an den verschiedensten Standorten weltweit produziert. Jedoch ist der Anwendungsbereich relativ eng gesteckt. Polymilchsäuren zeichnen sich unter anderem durch hohe Festigkeiten, Konturtreue und Kompostierbarkeit aus. PLA weist aber auch Nachteile, wie eine geringe Wärmeformbeständigkeit, hohe Sprödigkeit, langsame Kristallisation und schnelle Alterung auf. Durch die geringe Kristallisationsgeschwindigkeit steigen die Zykluszeiten im Spritzgussprozess deutlich an. Daher werden meist amorphe Spritzgusskörper entnommen. Diese besitzen aber keine hohe Wärmeformbeständigkeit.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Einstellung des Kristallinitätsgrades von spritzgegossenen PLA-Erzeugnissen. Es wird die Wirkung von unterschiedlichen Nukleierungsmitteln und deren Anteilen untersucht. Ein weiterer Schwerpunkt ist die Ausarbeitung der Einflüsse des Temperns auf die sich einstellende Morphologie. Dazu werden Röntgenbeugungsuntersuchen, DSC-Messungen und Mikroskopieaufnahmen angefertigt. Es wird der Zusammenhang zwischen der eingestellten Morphologie und mechanischen Eigenschaften gezeigt. Dazu werden die hergestellten Prüfkörper auf ihre Schlagzähigkeit, Wärmeformbeständigkeit sowie die Kennwerte aus dem Zugversuch untersucht.

Durch das Verständnis der Wirkung von Nukleierungsmittel und den Temperbedingungen auf die Eigenschaften, können diese gezielt beeinflusst werden. Da die Manipulation eines Parameters meist die Veränderung der gesamten Eigenschaften mit sich führt, ist es umso wichtiger zu wissen, wie sich z. B. die Änderung der Konzentration auf das Werkstoffverhalten auswirkt. Die Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit eröffnet neue Anwendungsbereiche für PLA als Werkstoff. So könnten Polymilchsäuren für Warm- und Heißgetränkeverpackungen verwendet werden. Auch sind Anwendungen als Gehäuse für elektronische Geräte denkbar.

2. Stand der Technik

2.1 Polymilchsäure

Polymilchsäuren, auch Polylactide (abgekürzt PLA, vom englischen Namen „polylactic acid“) genannt, sind technische Biopolymere mit thermoplastischen Eigenschaften.[1] Sie gehören zur Gruppe der aliphatischen Polyester.[1] Seit den letzten Jahren wird vermehrt auf die Bioabbaubarkeit und die Biokompatibilität von Polymeren geachtet, besonders aus ökologischer Sicht.[1] PLA weist aufgrund der Molekülstruktur eine biologische Abbaubarkeit auf. Die Biokompatibilität mit dem menschlichen Körper wurde bereits 1966, mit dem Nachweis des Abbaus von PLA im Körper, erbracht.[2]

Polymilchsäuren wurden erstmals 1845 von Théophile-Jules Pelouze beschrieben, als er versuchte Milchsäure durch Erhitzen und Entfernen von Wasser aufzureinigen. Dabei beobachtete er die Kondensation von Milchsäuremolekülen unter Bildung von Oligomeren und Polymeren.

Wallace Carothers und andere Mitarbeiter von DuPont setzten sich 1932 die Herstellung von hochmolekularem PLA zum Ziel.[3] Dies gelang ihnen durch Polykondensation von Milchsäure zu Lactid und anschließender Ringöffnungspolymerisation.[3]

Im Jahr 2010 lag die Produktionskapazität von PLA bei etwa 113.000 t/a.[4] Für das Jahr 2015 wird eine Produktionskapazität von 216.000 t/a erwartet.[4]

2.1.1 Herstellung

Die zur Polymerisation verwendeten Milchsäuren werden überwiegend durch Fermentation von Kohlenhydraten (Zucker, Stärke) bereitgestellt. Die Kohlenhydrate werden beispielsweise aus Mais, Getreide, Zuckerrohr oder Zuckerrüben gewonnen.[5] Aufgrund des asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Milchsäuremolekül gibt es zwei Milchsäuren, die (R)- und (S)-Milchsäure. Ausgehend von der Fischerprojektion werden häufig die Bezeichnungen D-Milchsäure (für die (R)-(+)-Milchsäure) und L-Milchsäure (für die (S)-(-)-Milchsäure) verwendet. Durch das asymmetrische Kohlenstoffatom unterscheiden sich die beiden Milchsäuren in ihrer optischen Aktivität, der Eigenschaft einen polarisierten Lichtstrahl um seine Polarisierungsrichtung zu drehen. Die Drehrichtungen sind mit (-) und (+) gekennzeichnet. Durch den Einsatz von Mikroorganismen können D- und L-Milchsäuren sowie das Racemat (1:1 Mischung) aus beiden hergestellt werden. [6]

Durch die Veresterung von zwei Milchsäuremolekülen miteinander entstehen ringförmige Dimere, welche auch Lactide genannt werden. Es können drei verschiedene Lactide gebildet werden. Diese sind das (S,S)-Lactid (bestehend aus zwei L-Milchsäuremolekülen), das (R,R)-Lactid (aus zwei D-Milchsäuremolekülen gebildet) oder das meso-Lactid (aus je einem L- und D-Milchsäuremolekül gebildet). In der Abbildung 1 sind die zwei Milchsäuren und die drei Lactide dargestellt. [6]

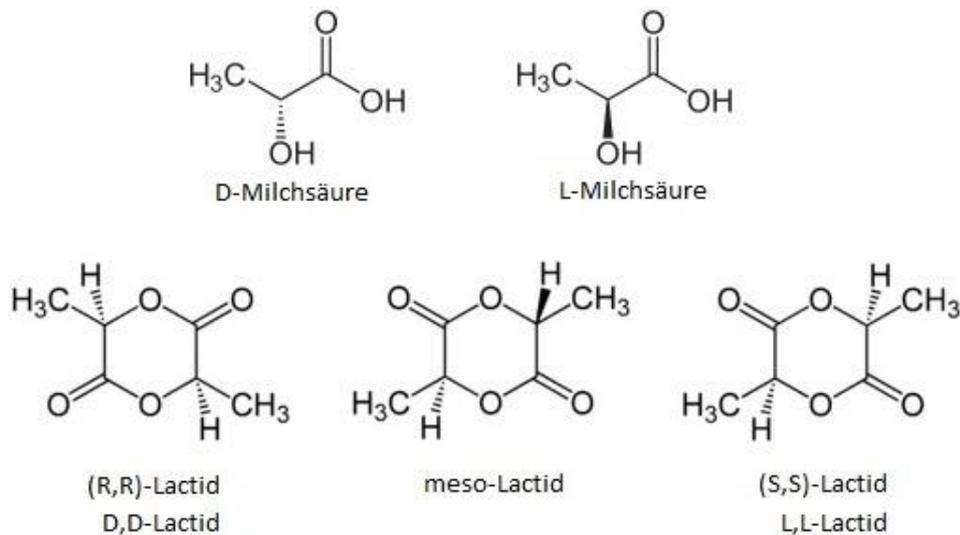


Abbildung 1: Monomer und Dimere der Milchsäure [6]

Abhängig von den polymerisierten Milchsäureenantiomeren bzw. den Lactiden entstehen das PDLA oder das PLLA. Wird das Racemat verarbeitet entsteht PDLLA.

Hochmolekulare Polymilchsäuren (>100.000 g/mol) werden heute auf unterschiedliche Weise gewonnen. Die Herstellung der Polymilchsäure wird hauptsächlich durch die von DuPont entwickelte Polykondensation von Milchsäure zu Lactid und nach folgender Ringöffnungspolymerisation hergestellt. Eine direkte Kondensationspolymerisation mit Kettenkopplungsmitteln wird auch durchgeführt. Ebenso führen die azeotrope Dehydrierung und Kondensationspolymerisation sowie die biokatalysierte Polymerisation zu hochmolekularem PLA. [7]

Die erste kommerzielle Anlage zur Herstellung von PLA wurde 2002 von der Firma NatureWorks LLC in Betrieb genommen und ist in der Lage 140.000 Jahrestonnen zu produzieren [8]. In Deutschland wurde 2011 die erste Pilotanlage zur Herstellung von Polylactid mit einer Kapazität von 500 Jahrestonnen von der Firma Uhde Inventa-Fischer in Betrieb genommen.

Weitere Hersteller von PLA sind beispielsweise Biopearls, Guangzhou Bright Industrial Co. Ltd., Hisun Biomaterials Co. Ltd, Kingfa Sci. & Tech. Co. Ltd., Synbra Technology bv und Toray Industries, Inc.. Der Preis für PLA liegt inzwischen unter 2 €/kg.[9]

2.1.2 Vorbehandlung

Vor der Verarbeitung des Polylactids muss dieses getrocknet werden, da sonst das Wasser bei höheren Temperaturen zur Schädigung der Moleküle führt. Es würde zur hydrolytischen Spaltung kommen. Diese führt zu einer Reduzierung der Molmasse. In der nachfolgenden Abbildung 2 ist schematisch die hydrolytische Spaltung eines PLA-Makromoleküls dargestellt. [9]

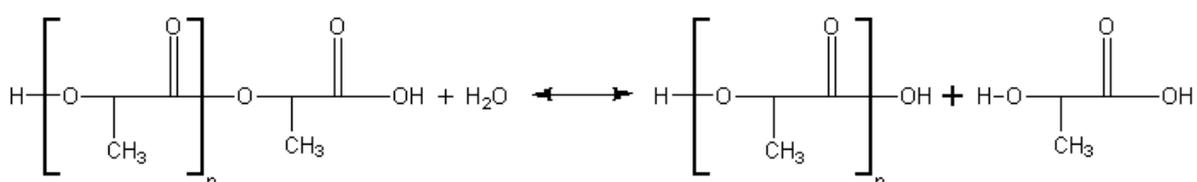


Abbildung 2: Hydrolytischer Abbau von PLA [9]

Das zu verarbeitende PLA sollte einen möglichst geringen Wasseranteil aufweisen. Durch das Wasser wird bei den Verarbeitungstemperaturen der hydrolytische Abbau begünstigt. Kürzere PLA-Moleküle erhöhen zwar den maximal erreichbaren Kristallisationsgrad, jedoch sinkt u. a. die Schmelzviskosität. Der Glasübergang und der Schmelzpunkt werden zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

NatureWorks gibt für sein Produkt 3251D einen maximalen Feuchtigkeitsanteil (H₂O) von 100 ppm an, um eine Reduzierung der Schmelzviskosität zu verhindern. Daher soll das verpackte Material vor der Verarbeitung für mindestens 2 Stunden bei 100°C getrocknet werden. NatureWorks weist außerdem darauf hin, dass amorphes PLA der Type 3251D nur bei 50°C getrocknet werden darf, um ein Erweichen und Verkleben zu verhindern. Die Trocknungszeit steigt somit auf 12 Stunden an. [10]

2.1.3 Eigenschaften

Die Eigenschaften von PLA sind variabel. Sie werden beeinflusst durch das Verhältnis der zur Polymerisation eingesetzten Milchsäure-Isomere (D- und L-Milchsäuren), das Molekulargewicht, die eingearbeiteten Blendkomponenten und den Grad der Kristallinität.[9]

Vorteilhafte Eigenschaften sind beispielsweise [9]:

- hoher E-Modul
- hohe Kratzfestigkeit
- hohe Transparenz
- gute Sauerstoffbarriere
- Kompostierbarkeit
- Lebensmittelrechtliche Zulassung
- gute Konturtreue
- gute Bedruckbarkeit

Nachteilhafte Eigenschaften von PLA für technische Anwendung sind u. a. [9]:

- langsame Kristallisation
- hohe Hydrophilie und Wasserdampfdurchlässigkeit
- Hydrolyseanfälligkeit bei der Schmelzverarbeitung (durch Feuchtigkeit)
- gute Vortrocknung erforderlich
- spröde (ohne Additive), geringe Schlagzähigkeit
- geringe Wärmeformbeständigkeit des amorphen PLAs

Zur Erhöhung der Zähigkeit kann PLA mit anderen Polyestern geblendet werden. Es sind auch Schlagzähmodifikatoren bspw. von den Firmen Sukano oder DuPont erhältlich. Aufgrund der hohen Wasserdampfdurchlässigkeit ist PLA in vielen Fällen nicht als Verpackungsmaterial einsetzbar. Daher gibt es Ansätze, die Sperrwirkung von Flaschen oder Folien aus PLA durch entsprechende Beschichtungen zu erhöhen. Zur Beschleunigung der Kristallisation und zur Einstellung einer Kristallinität können Nukleierungsmittel eingesetzt werden. Auf die verwendeten Nukleierungsmittel wird im Abschnitt „2.3.2 Nukleierungsmittel“ für PLA näher eingegangen. [9]

Die mechanischen Eigenschaften sind von der Kristallinität und der Verarbeitung abhängig. Um Aussagen über die mechanischen Kennwerte zu erhalten, muss der Kristallisationsgrad mit betrachtet werden.

2.1.4 Verwendung

Die Einsatzgebiete für die Polymilchsäure sind weit gestreut, so findet PLA unter anderen in der Lebensmittelindustrie, Medizintechnik und Textilindustrie Anwendung. Aus PLA können Folien, Verpackungsmaterialien, Flaschen, Dosen, Einweggeschirr und Einwegbecher hergestellt werden. In der Lebensmittelindustrie kommt PLA überwiegend bei Joghurtbechern, Fleisch- und Obstschalen sowie Becher für Getränke zum Einsatz. In der Medizin findet Polymilchsäure bei vom Körper resorbierbaren Schrauben, Implantaten, Nahtmaterialien und als Trägermaterial für Medikamente Verwendung. Fäden aus PLA lassen sich zu Textilien verspinnen. In der Verpackungsindustrie werden Luftpolsterbeutel aus PLA-Blends zur sicheren Verpackung eingesetzt. Als Mulchfolien finden PLA-Folien in der Landwirtschaft Verwendung, da sie nach ihrem Einsatz nicht eingesammelt werden müssen, sondern untergepflügt verrotten. Weitere Einsatzgebiete sind Komponenten der Bauindustrie, Automobilindustrie und Elektrotechnik. Für 3-D-Drucker, die nach dem FDM-Verfahren („fused deposition modeling“, Schmelzschichtung) arbeiten, ist PLA neben ABS das am häufigsten genutzte Material.

2.2 Kristallisation

Die Kristallisation von Polymeren wird durch deren Makrokonformation beeinflusst. Kugelförmige Moleküle wie Enzyme packen sich in Supergittern zusammen. Starre, lang gestreckte Moleküle bilden stäbchenförmige Anordnungen. Flexible Ketten falten sich bei geeigneter Mikrokonformation zu Lamellen, welche sich abhängig von den Kristallisationsbedingungen zu verschiedenen Überstrukturen anordnen. [11]

Die Anwesenheit von Kristallisationskeimen ist für die Kristallisation erforderlich. Die Kristallisationsgeschwindigkeit wird von der Keimbildung und dem Keimwachstum bestimmt und diese wiederum von der Unterkühlung der Schmelze. Die Temperatur für das schnellste Kristallwachstum ist dabei höher als die Temperatur für die Keimbildung. Auch bestehen Unterschiede, ob die Kristallisationen aus Schmelzen oder aus verdünnten Lösungen erfolgen. [11]

Die Kristallisationsgeschwindigkeiten werden stark von der Konstitution und der Konformation der Polymere bestimmt, wobei Unterschiede bis zum 500.000-fachen beobachtet wurden. Hinzu kommen die Einflüsse der Molmassenverteilung. [11]

2.2.1 Keimbildung

Homogene Keimbildung

Jede Kristallisation wird durch Kristallisationskeime ausgelöst. Bei der homogenen (thermischen) Keimbildung ordnen sich durch die thermische Bewegung Moleküle bzw. Molekülsegmente des kristallisierenden Stoffes spontan zu instabilen Embryonen an. Durch weiteres Anlagern von Molekülen bzw. Molekülsegmenten werden diese zu stabilen Keimen. Diese Keimbildung ist primär (dreidimensional), da die Oberflächen in allen drei Raumrichtungen vergrößert werden; siehe Abbildung 33. [11]

In Schmelzen oder Lösungen entstehen oder zerfallen in jedem Augenblick die Embryonen, welche lockere Anordnungen von Molekülen bzw. Kettensegmenten sind. Primäre, homogene Keime werden erst oberhalb einer bestimmten Größe stabil. Durch die Änderung der Gibbs-Energie ΔG_i für die Bildung und das Wachstum eines Embryos wird die Stabilität beschrieben. Erst wenn beim Wachsen des Embryos zum Kristall mehr Energie durch die Gibbs-Kristallisationsenergie ΔG_c frei wird, als für die Überwindung der Gibbs-Oberflächenenergie ΔG_σ benötigt, ist die kritische Keimgröße überwunden. Die Formel 1 beschreibt diesen Zusammenhang. [11]

$$\Delta G_i = \Delta G_\sigma - \Delta G_c$$

Formel 1

Oberhalb dieser kritischen Keimgröße gehen die Embryonen in stabile Keime über, die dann z. B. zu Sphärolithen weiter wachsen.

Homogene Keimbildungen sind sehr selten. Sie wurden bisher nur in sehr stark unterkühlten Schmelzen des Poly(pivalolacton)s und des Poly(chlortrifluorethylen)s beobachtet. Homogene Kristallisationskeime können schon während der Polymerisation gebildet werden. Allerdings erst von Oligomeren, da Monomermoleküle viel zu klein sind, um Embryonen zu bilden. [11]

Heterogene Keimbildung

Heterogene Keime werden durch fremde Grenzflächen erzeugt (Staub, Gefäßwände, Nukleierungsmittel). Sie liegen bereits in der Schmelze vor. Das Wachstum des Kristalls ist durch den heterogenen Keim begrenzt. Es kommt zum sekundären und tertiären Kristallwachstum (Abbildung 3). Die Keimkonzentrationen variieren von ca. 1 Keim/cm³ beim Poly(oxyethylen) bis zu ca. 10¹² Keime/cm³ beim Poly(ethylen). [11]

Heterogene Keime können unter Umständen aus den Polymeren selbst stammen. Wenn nicht alle Kristalle beim Aufheizen vollständig schmelzen, lösen diese athermischen Kristallisationskeime beim anschließenden Abkühlen der Schmelze die Kristallisation aus. [11]

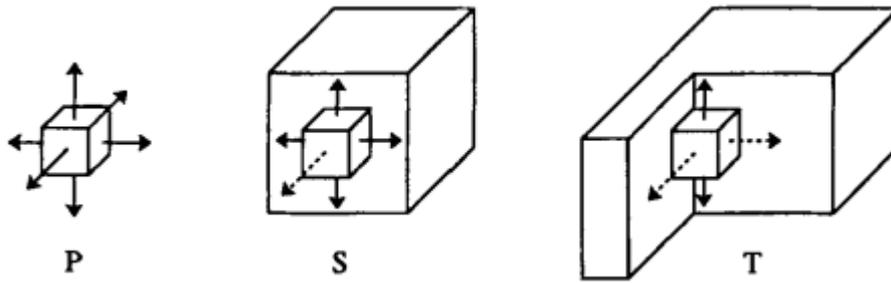


Abbildung 3: (P) primäre, (S) sekundäre und (t) tertiäre Keimbildung/-wachstum, Vergrößerung in Richtung der Pfeile [11]

2.2.2 Nukleierungsmittel

Keime sind oft nur in geringen Konzentrationen vorhanden. Die Kristallisation erfolgt dann nur sehr langsam und die End Eigenschaften der Polymere werden erst nach verhältnismäßig langer Zeit erreicht. Beim Spritzguss führt das bspw. zu längeren Zykluszeiten. Je geringer die Keimdichte ist, desto größer können die Sphärolithe wachsen, und somit die mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Durch die Zugabe von Keimbildner (Nukleierungsmittel) wird versucht, die Kristallisation zu steuern. [11]

Die Wirkung von Keimbildnern hängt nicht nur von ihrer Benetzbarkeit durch die Polymerschmelzen ab. Alle wirksamen Nukleierungsmittel scheinen auf ihrer Oberfläche flache Furchen aufzuweisen. Diese Furchen zwingen die adsorbierten Polymersegmente gestreckte Makrokonformationen einzunehmen. Die gestreckten Makrokonformationen können als Vorstufe für eine Kristallisation unter Kettenfaltung dienen. [11]

Keimbildner können auch die Kristallstruktur beeinflussen. So kristallisiert isotaktisches Polypropylen z. B. in Gegenwart von 4-tert-Butyl-1-benzoesäure monoklin, bei Zusatz des Chinacridon-Farbstoffes Permanentrot E3B dagegen hexagonal. [11]

Die Zusammenhänge zwischen physikalischer und chemischer Struktur der Nukleierungsmittel und die Wirkung als Nukleierungsmittel sind noch nicht vollständig geklärt. [11]

2.2.3 Kristallstrukturen

Für die Anlagerung von Kettensegmenten an dem Keim bzw. dem Kristall gibt es verschiedene Modelle. Diese werden durch experimentelle Befunde gestützt. Aus der Anfangszeit der Nutzung von Röntgenbeugung zur Aufklärung kristalliner Strukturen stammt die Modellvorstellung der Fransenmizellen. Das Fransenmizellen-Modell baut auf der Annahme von kristallinen Bereichen, in denen die Ketten gestreckt und parallel liegen, und nicht kristallinen Bereichen mit verknäulten Ketten auf. Eine Molekülkette konnte durch mehrere kristalline Bereiche laufen. Mit diesem Modell konnten einige röntgenografischen Befunde und Effekte geklärt werden. Das Modell trifft jedoch für die Mehrzahl der teilkristallinen Polymere nicht zu. [11]

Mit der Möglichkeit polymere Einkristalle herzustellen, zeigte sich, dass für die Einkristalle das Modell der Fransenmizelle nicht anwendbar ist, da die Kristalldicke viel geringer ist als die Kettellänge. Die Beobachtung der geringeren Kristalldicken konnte mit der Kettenfaltung erklärt werden. [12] Bei der Kristallisation von Makromolekülen entstehen üblicherweise Faltenkristalle, die auch Lamellenkristalle genannt werden. Bei der Faltung entstehen ca. 10 nm dicke Kristalle mit amorphen Faltflächen. In der Abbildung 4 sind verschiedene Faltungen bei dem Lamellenkristall schematisch dargestellt. [11]

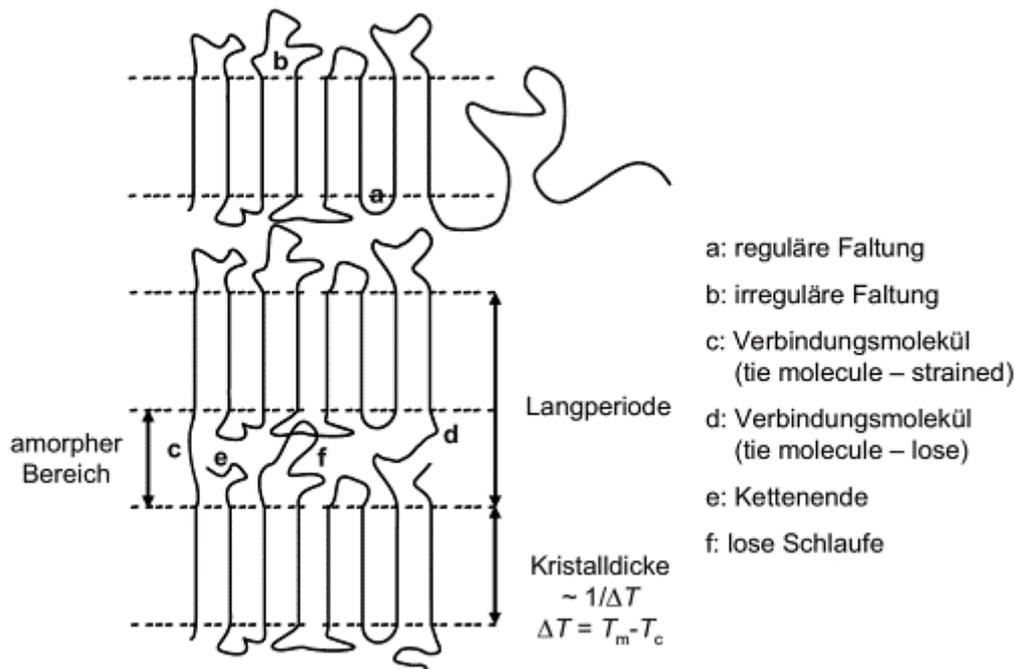


Abbildung 4: Polymerkristalle und (amorphe) Faltflächen - schematische Darstellung und Begriffe [12]

Bei der Kristallisation kommt es nicht ausschließlich zu regulären Faltungen, sondern auch zu irregulären Faltungen, die unterschiedlich groß ausfallen. Makromoleküle können auch kristallübergreifend eingebaut werden. Mit längeren Makromolekülen steigt die Wahrscheinlichkeit von einzelnen verschlauften Ketten. Prinzipiell ist anzunehmen, dass alle Kettenfehler in den amorphen Bereich geschoben werden. Diese können Kettenenden, Kettenverzweigungen, Verschlaufungen oder auch Taktizitätsfehler sein. [12]

2.2.4 Kristallwachstum

Kristallwachstum geschieht durch gefaltete Anlagerung weiterer Polymerkettenabschnitte. Das Wachstum der Kristalle erfolgt bevorzugt vom Keim aus in Richtung des größten Temperaturgradienten. Die entstehenden Seitenflächen wirken ebenfalls als Keime für die Kristallisation. Durch das gerichtete Wachstum entstehen Lamellen, lange Bänder mit hoher Kristallinität, die ausgehend vom Kristallisationskeim wachsen. Die Molekülketten sind senkrecht in den Lamellen zum Sphärolithradius geordnet. An der Ober- und Unterseite der Kristallite befinden

sich die amorphen Faltenbögen, sodass in diese Richtung kein Wachstum möglich ist. Bei vielen teilkristallinen Thermoplasten wächst beim Kristallisieren um jeden Keim ein aus amorphen und kristallinen Bereichen bestehender Sphärolith. Die gebildeten Sphärolithe können bis zu 1 mm groß werden. Die Bildung solcher Überstrukturen ist stets mit dem Verlust der Transparenz verbunden. Es können auch andere Überstrukturen wie Dendrite und Schaschlik-Strukturen gebildet werden. [11]

2.2.5 Kristallisationsgeschwindigkeit

Kettensegmente können nur in einem bestimmten Temperaturintervall an Keime angelagert werden.[11] Oberhalb der Schmelztemperatur T_M schmelzen Kristalle auf und unterhalb der Glasübergangstemperatur friert die Diffusion der Kettensegmente ein.[11] Die Kristallisationsgeschwindigkeit v_K läuft somit bei zunehmender Temperatur durch ein Maximum.[11] In guter Näherung liegt das Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit mittig zwischen Glasübergangs- und Schmelztemperatur.[12] Mit steigender Molmasse nimmt die Diffusion der Segmente ab, wodurch die Kristallisationsgeschwindigkeit sinkt.[12] In der Abbildung 5 ist die Temperaturabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit dargestellt.

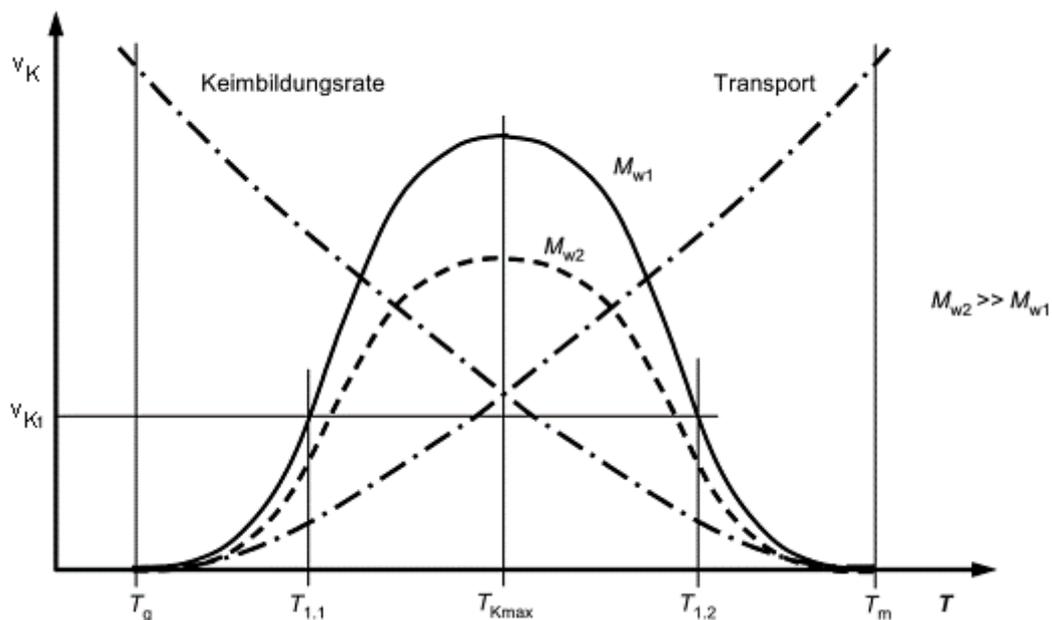


Abbildung 5: Temperaturabhängige Kristallisationsgeschwindigkeit [12]

Eine Kristallisationsgeschwindigkeit kann auch bei zwei verschiedenen Temperaturen erreicht werden.[12] Jedoch bilden sich unterschiedliche Größen der Sphärolithe aus. Je niedriger die Temperatur ist, desto kleiner werden die Sphärolithe, da mehr stabile Keime vorliegen.[12]

Der Kristallisationsprozess kann in eine primäre und in eine sekundäre Zeitspanne unterteilt werden. Am Ende der primären Kristallisation ist die gesamte Probe erstarrt.[11] Obwohl diese makroskopisch komplett mit kristallinen Material gefüllt ist (z. B. Sphärolithen), wurde noch nicht die maximale Kristallinität erreicht.[11] Die Sphärolithe enthalten noch amorphe Anteile, die in der sekundären Periode langsam weiterkristallisieren.[11] Bei dieser Nachkristallisation können z. B. sich gebildete

Lamellen verdicken oder Gitter perfektioniert werden.[11] Die Zeitabhängigkeit der primären Kristallisation wird meist durch die Avrami-Gleichung beschrieben.[11]

2.2.6 Methoden zur Bestimmung der Kristallinität

Die Kristallinität, auch Kristallinitäts- oder Kristallisationsgrad genannt, beschreibt den Anteil der Masse des kristallinen Bereiches bezogen auf die gesamte polymere Phase. Als Formelzeichen für den Kristallinitätsgrad werden: K [8], X_c [9] oder α [8] verwendet. In dieser Arbeit wird X_c in Prozent als Formelzeichen verwendet. In technischen teilkristallinen Polymeren liegt die Kristallinität meist im Bereich von 10 % bis 80 %.[9] Die Anzahl von Thermoplasten mit einem Kristallisationsgrad von null oder nahe null sind überschaubar; bspw. sind ataktisches Polymethymethacrylat (PMMA) und Polystyrol (PS) zu nennen.[9] Eine Kristallinität von 100 % kann in Polymereinkristallen erreicht werden, diese sind technisch aber nicht relevant.[9]

Zur Bestimmung des kristallinen Anteils einer Probe gibt es verschiedene Methoden. Abhängig von den Methoden können verschiedene Kristallinitäten für dieselbe Probe bestimmt werden. Vergleiche mit anderen Proben sind von daher nur sinnvoll, wenn es sich um dieselbe Bestimmungsmethode handelt.

Folgende Verfahren lassen sich u. a. zur Bestimmung der Kristallinität verwenden:

- Dynamische Differenzkalorimetrie
- Dichtebestimmung
- Röntgenbeugung
- IR-Spektroskopie
- Kernresonanzspektroskopie (NMR)

2.3 Kristallisationsverhalten von PLA

2.3.1 Kristallisationskinetik

Abhängig von der Kristallisationstemperatur ändert sich die Keimbildungsgeschwindigkeit. Je mehr stabile Keime vorhanden sind, desto feiner wird die Sphärolithstruktur. Mit sinkender Temperatur steigt die Zahl an stabilen Keimen, jedoch sinkt auch die Mobilität der Kettensegmente, wodurch eine Anlagerung verlangsamt wird. In der Abbildung 6 ist die Sphärolithdichte als Funktion der Kristallisationstemperatur aufgetragen. Es wurden die Daten von verschiedenen Veröffentlichungen von [13] zusammengetragen.

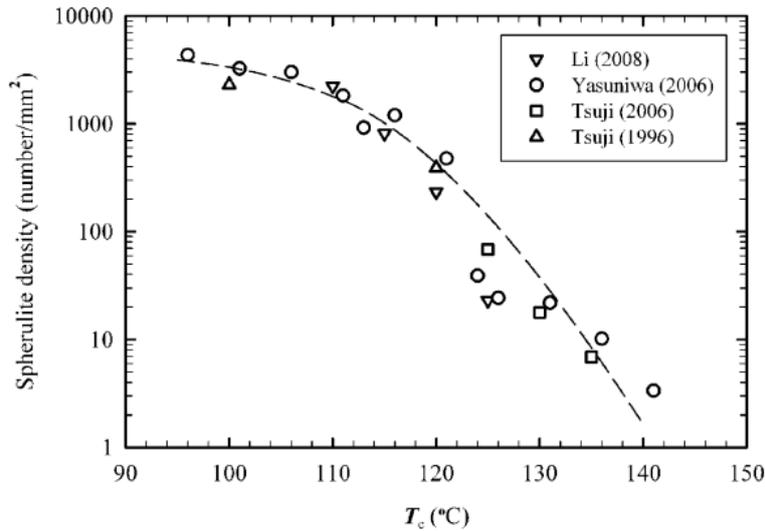
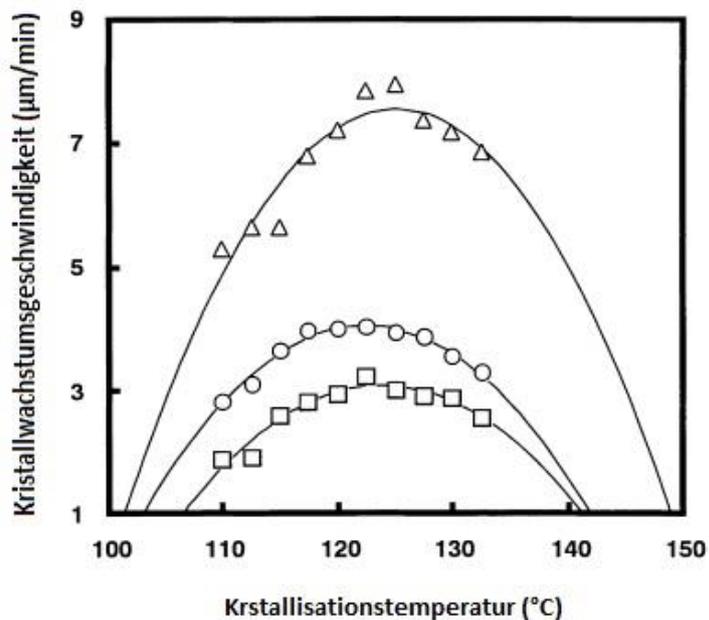


Abbildung 6: Sphärolithdichte als Funktion der Kristallisationstemperatur [13]

Durch die Zugabe von Nukleierungsmittel werden heterogene Keime in das System eingetragen, wodurch auch bei höheren Temperaturen eine ausreichend hohe Anzahl an Keimen vorliegt, um eine feinsphärolithische Struktur zu erzeugen.

Neben der Keimdichte beeinflusst auch die Kristallwachstumsgeschwindigkeit die Zeit zur Einstellung einer gewünschten Kristallinität. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit ist von der Mobilität der Ketten abhängig. Mit zunehmender Temperatur steigt die Beweglichkeit der Ketten, welches den Einbau der Kettensegmente in die Kristallstruktur ermöglicht. Bei höheren Temperaturen ist die Wärmebewegung der Ketten jedoch so hoch, dass diese das Anlagern der Kettensegmente behindert bzw. verhindert. Dies äußert sich durch die Ausbildung einer maximalen Kristallwachstumsgeschwindigkeit, wie in der Abbildung 7 zu sehen ist. Die maximalen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten befinden sich im Bereich von 120°C bis 125°C.



$$\square, \bar{M}_w = 2.0 \times 10^5; \circ, \bar{M}_w = 1.0 \times 10^5; \triangle, \bar{M}_w = 5.0 \times 10^4$$

Abbildung 7: Kristallwachstumsgeschwindigkeit als Funktion der Kristallisationstemperatur [2]

Die Kristallisationsgeschwindigkeit für PLLA ist jedoch zwischen 105°C und 110°C am höchsten.[2] In der Abbildung 8 ist die Zunahme der Kristallinität als Funktion der Zeit für verschiedene Kristallisationstemperaturen dargestellt. Die y-Achse ist so gewählt, dass die primäre Phase der Kristallisation dargestellt wird. Die Verläufe wurden mit der Avrami-Gleichung gefittet (durchgezogene Linie). In der Grafik ist auch zu erkennen, dass die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit zwischen 100°C und 120°C liegt. Nicht betrachtet wurde in dieser Darstellung die Nachkristallisation der Sphärolithe (sekundäre Kristallisation).

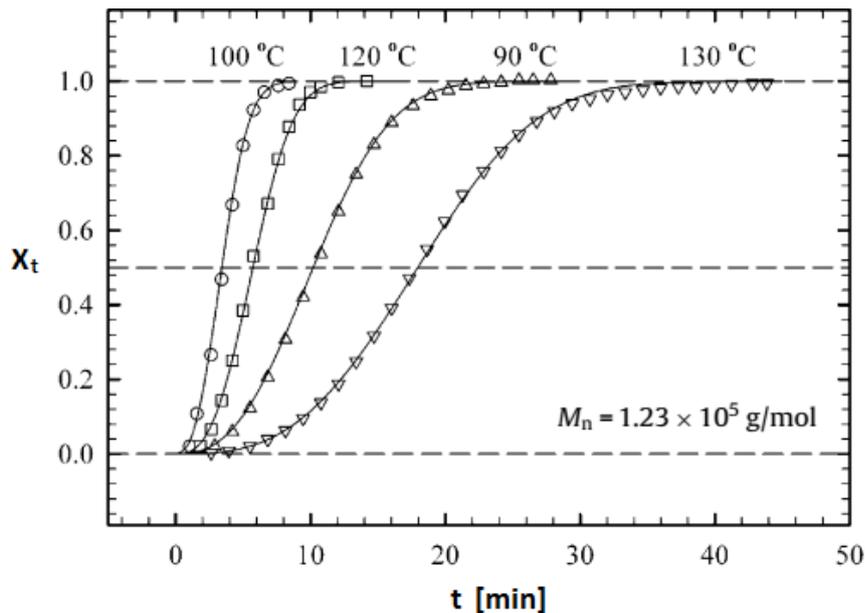


Abbildung 8: Änderung der Kristallinität als Funktion der Zeit für verschiedene Kristallisationstemperaturen [13]

So ergibt sich für un nukleiertes PLLA die höchste Kristallisationsgeschwindigkeit bei Temperaturen um 110°C.

2.3.2 Nukleierungsmittel

Durch die Einarbeitung von Nukleierungsmitteln erhöht sich die Kristallisationskeimdichte. Die höhere Keimdichte bewirkt einen geringeren Abstand zwischen den Sphärolithzentren. Beim Wachstum stoßen die Sphärolithgrenzen so schneller aneinander, dies verkürzt die Kristallisationszeit. Die heterogenen Keime stehen schon bei höheren Temperaturen in ausreichender Anzahl zur Verfügung. So steigt die Kristallinität schon bei hohen Temperaturen, bei denen sonst die Kristallinität nur sehr langsam bis gar nicht zunimmt, da deutlich mehr Keime zur Verfügung stehen.

Durch die Zugabe der Nukleierungsmittel lässt sich die Keimdichte einstellen. Dies ermöglicht die Einstellung der Sphärolithgröße. Die mechanischen Eigenschaften sind auch abhängig von der Sphärolithgröße. Die Zusammenhänge zwischen physikalischer und chemischer Struktur der Nukleierungsmittel und die Wirkung als Nukleierungsmittel sind noch nicht vollständig geklärt. In zahlreichen Studien wurden die Wirkungen von verschiedenen Substanzen als Nukleierungsmittel für

PLA untersucht. Es kann bei der Wirkungsweise in physikalische und chemische Nukleierungsmittel unterschieden werden.

Die chemisch wirkenden Nukleierungsmittel reagieren mit den funktionellen Gruppen der Makromoleküle. Angelehnt an die Verwendung von organischen Natriumsalzen bei anderen Polyestern (z. B. PET), wurden Natriumstearate eingearbeitet, jedoch ohne deutliche Reduzierung der Kristallisationszeit. Ein anderes Natriumsalz, Natriumbenzoat, führt zu einer Reduzierung der Molmasse. Eine Verbesserung der Kristallisationskinetik wurde nicht beobachtet. [13]

Bei den physikalischen Nukleierungsmitteln, diese gehen keine chemische Reaktion mit den Makromolekülen ein, wurde eine Vielzahl an Stoffklassen getestet. Vertreter mit positiver Nukleierungswirkung sind: [13]

- Mineralische Nukleierungsmittel:
 - Talkum
 - Lehm
- Organische Nukleierungsmittel:
 - EBHSA (N,N-Ethylenebis(12-hydroxystearamid)
 - Hydrazin
 - 4-tert-Butylcalix[4]arene
- Biobasierte Nukleierungsmittel:
 - Ethylenbistearamid
 - thermoplastische Stärke
 - Cellulose-Nanokristalle
 - Orotsäure
- Kohlenstoffnanoröhren (CNT)

2.3.3 Morphologie

PLA gehört zu der Gruppe der polymorphen teilkristallinen Kunststoffe. Es werden unterschiedliche Kristallstrukturen in Abhängigkeit der Bildungsbedingungen ausgebildet. Für PLA sind verschiedene die α -, β - und γ -Kristallstrukturen bekannt. Die häufigste und stabilste Form ist die orthorhombische α -Form. Sie kann beim Abkühlen aus der Schmelze oder Lösung bzw. durch nachträgliche Wärmebehandlung (Tempern) entstehen. Durch Variation der Temperaturen beim Tempern ist es möglich, die pseudo-orthorhombische α' -Kristallform zu erhalten. Die Kettenanordnung und das Kristallsystem von der α' -Form ist ähnlich zu der α -Struktur, aber mit einer lockeren und weniger geordneten Kettenanordnung.[13] Im Englischen wird diese Form auch als disordered α [14, 15], als gestörte bzw. ungeordnete α -Form, bezeichnet. Die Packungsunterschiede zeigen sich auch in der theoretischen Dichte. So ist das spezifische Gewicht der α' -Form $1,247 \text{ g/cm}^3$. Die Dichte der enger gepackten α -Form ist um $0,05 \text{ g/cm}^3$ höher. [13]

Bei Kristallisationstemperatur unterhalb von 100°C [14] wird fast ausschließlich die α' -Form gebildet. PLLA kristallisiert in der α -Form bei Temperaturen oberhalb von 100°C , bis 120°C werden beide Kristallstrukturen, α und α' , gebildet.[14] Oberhalb 120°C kristallisiert PLLA nur in der α -Form.[14] Die α' -Form wird bei Temperaturen oberhalb von 150°C in die α -Form umgewandelt.[14] Als Folge

der lockeren Packung der Ketten in den α' -Kristallen sinken der E-Modul und die Barriereigenschaften; die Bruchdehnung steigt im Vergleich zu PLLA mit α -Kristallen.[16]

Es gibt noch die α'' -Kristalle, welche unter hohem CO₂ Druck und Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur gebildet werden. Diese Kristalle besitzen nur eine sehr lockere Kettenpackung und eine geringe Kristalldichte. [6]

Die β -Form wird durch starkes Verstrecken von α -Kristallen bei hohen Temperaturen erzeugt.[17] Der Schmelzpunkt liegt etwa 10°C unterhalb dessen der α -Kristalle.[17] Durch weiterwachsende Kristalle in mindestens eine kristallografische Orientierung, epitaxiale Kristallisation, entsteht die γ -Form.[18] Dies tritt beispielsweise bei der Kristallisation von PLLA aus Hexamethylbenzol[18] auf. Abhängig von der optischen Reinheit können durch den D-Anteil im PLLA Stereokomplexe (SC) beim Kristallisieren ausgebildet werden.[19] Eine Mischung von PDLA und PLLA weist durch die Ausbildung von Stereokomplexen einen um bis zu 50°C erhöhten Schmelzpunkt im Vergleich zum reinen PLLA auf.[19] Die verschiedenen Kristallarten und die Parameter der dazugehörigen Elementarzelle sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Eigenschaften von verschiedenen PLA-Kristalltypen [13]

Kristall Typ	Kristall-System	Parameter der Elementarzelle						Theoretische Dichte [g/cm ³]
		a [nm]	b [nm]	c [nm]	α [°]	β [°]	γ [°]	
α'	pseudo-orthorombisch	1,07	0,645	2,78	90	90	90	1,247
α	orthorombisch	1,05	0,61	2,88	90	90	90	1,297
β	orthorombisch	1,031	1,821	0,90	90	90	90	1,275
β	triagonal	1,052	1,052	0,88	90	90	90	1,275
γ	orthorombisch	0,995	0,625	0,88	90	90	90	1,312
SC	Triklin	0,916	0,916	0,87	109,8	109,8	109,8	1,274
SC*	Triagonal	1,498	1,498	0,87	90	90	120	1,274

SC - Stereokomplexe

2.3.4 Morphologie Bestimmung

Wie im Abschnitt 2.3.3 beschrieben, kann PLLA in verschiedenen Kristallstrukturen auftreten. Zudem kann PLA nicht mit dem Zweiphasenmodell beschrieben werden. Da die amorphe Phase mindestens zwei verschiedene Fraktionen bilden kann. Diese werden in die bewegliche amorphe Fraktion (engl. mobile amorphous fraction) und die starre amorphe Phase (engl. rigid amorphous fraction) unterschieden. Die starre Fraktion zeichnet sich durch eine deutlich geringere Mobilität im Vergleich zur mobilen Fraktion aus. Aussagen über die vorhandenen Kristallstrukturen können bspw. mittels Röntgenbeugung, DSC- Messungen oder IR-Spektroskopie getroffen werden.

Bei der Röntgenbeugung kann der Abstand der Netzebenen der Kristalle bestimmt werden. Die Elementarzellen der verschiedenen Kristallstrukturen besitzen unterschiedliche Geometrien, wodurch sie den aufgenommenen Diffraktogrammen zugeordnet werden können.

Die Abbildung 9 zeigt Diffraktogramme von PLLA-Proben, welche bei unterschiedlichen Temperaturen kristallisiert wurden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Aufnahmen anhand des prägnantesten Peaks normalisiert.[14] Die linke Seite zeigt einen größeren Bereich der aufgenommenen Diffraktogramme. Im rechten Teil sind die Hauptpeaks nochmals dargestellt. Die an den Peak stehenden Zahlen sind die Laue-Indizes, diese geben die Lage der benachbarten Netzebenen-Schar im Raum an. Die beiden starken Reflexe (Peaks) (200)/(110) und (103) sind bei allen Proben zu beobachten, verschieben aber ihre Lage zu größeren Winkeln mit zunehmender Temperatur. Die Verschiebung findet bei den zwischen 100°C bis 120°C kristallisierten Proben statt, danach bleibt die Lage konstant. Andere Peaks werden erst ab bestimmten Kristallisationstemperaturen sichtbar bzw. deutlich. Ab der 120°C Probe sind die Peaks (010) und (210) deutlich zu erkennen, leichte Reflexe waren allerdings schon vorher bemerkbar.[14] Der Peak (103) ist ab 120 ° zu erkennen, es können jedoch schon bei der 110°C Probe erste Anzeichen gedeutet werden.[14] Ab Temperaturen oberhalb 100°C werden α -Kristalle gebildet.[14] Von 100°C bis 120°C Kristallisationstemperatur werden α und α' gebildet.[14] Würde sich die Lage der Peaks (200)/(110) und (203) sprunghaft verschieben, wäre davon auszugehen, dass es keine Bildung der beiden Kristallformen bei einer Temperatur gäbe.[14]

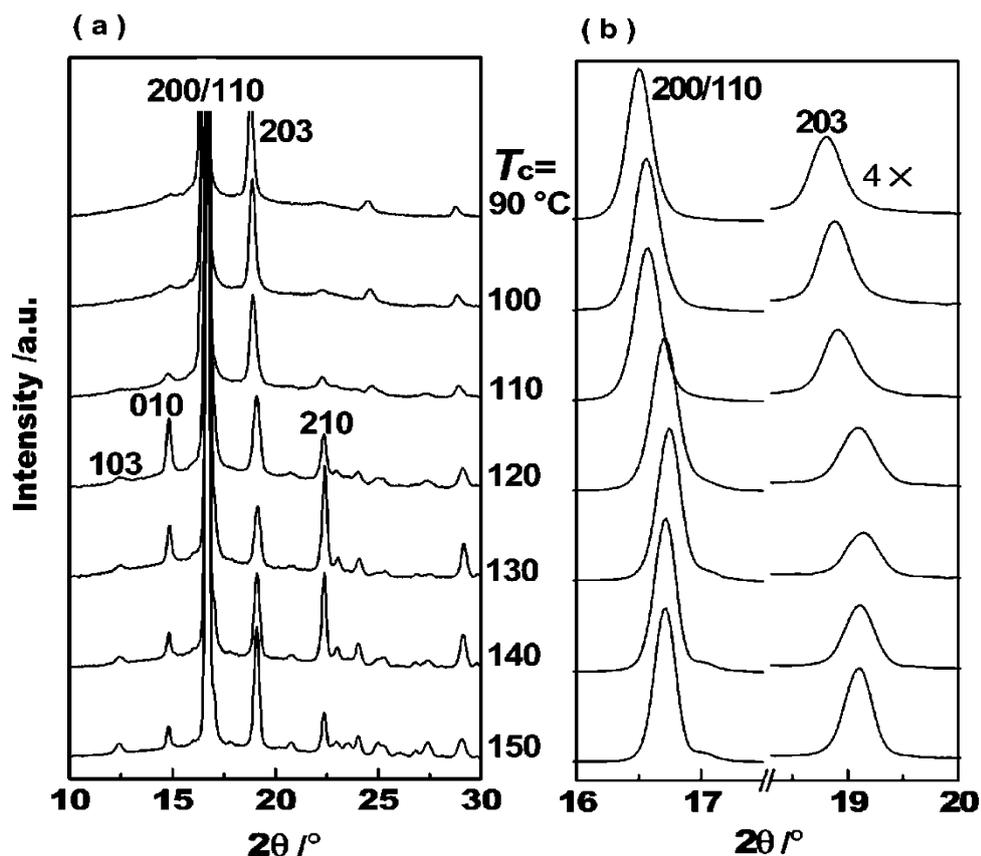


Abbildung 9: Diffraktogramme (WAXS) von PLLA-Proben, kristallisiert bei unterschiedlichen Temperaturen [14]

Eine andere Methode Rückschlüsse über die Morphologie der PLLA Proben zu erhalten, stellt die DSC-Messung dar. Die DSC-Messungen erlauben Rückschlüsse auf das Vorhandensein von α' -Kristallen und Stereokomplexen. Beim Auswerten der Heizläufe von teilkristallinen PLLA kann es unter Umständen zu 2 verschiedenen Besonderheiten kommen. Zum einen ein kleiner exothermer Peak kurz vor dem Schmelzpeak, zum anderen einen doppelten Schmelzpeak. Diese zwei Phänomene

lassen sich durch das Vorhandensein von α' -Kristallen erklären.[13] Wenn PLLA bei Temperaturen unterhalb von 100°C kristallisiert, entstehen fast ausschließlich die α' -Kristalle. Durch die Umwandlung in die α -Form wird Energie freigesetzt.[13] Die dabei frei werdende Enthalpie entspricht 26 J/g. Ein exothermer Peak wird im Heizlauf sichtbar. Der doppelte Schmelzpeak tritt auf, wenn sowohl α' - als auch α -Kristalle gebildet wurden.[13] Bei höheren Kristallisationstemperaturen ist nur ein einzelner Schmelzpeak im Heizlauf zu sehen.[13]

Doppelte Schmelzpeaks müssen nicht unbedingt durch die Überlagerung der Kristallumwandlung mit dem Schmelzpeak entstehen, sondern können auch nur von der Kristallisationstemperatur abhängen.[20] Durch die unterschiedlichen Temperaturen kann es zu unterschiedlich dicken Lamellen kommen, welche bei verschiedenen Temperaturen schmelzen.[21] In der Abbildung 10 sind DSC-Kurven von PLLA gezeigt, welches bei verschiedenen Temperaturen getempert wurde.[20] Stereokomplexe können aufgrund ihrer erhöhten Schmelztemperatur festgestellt werden.

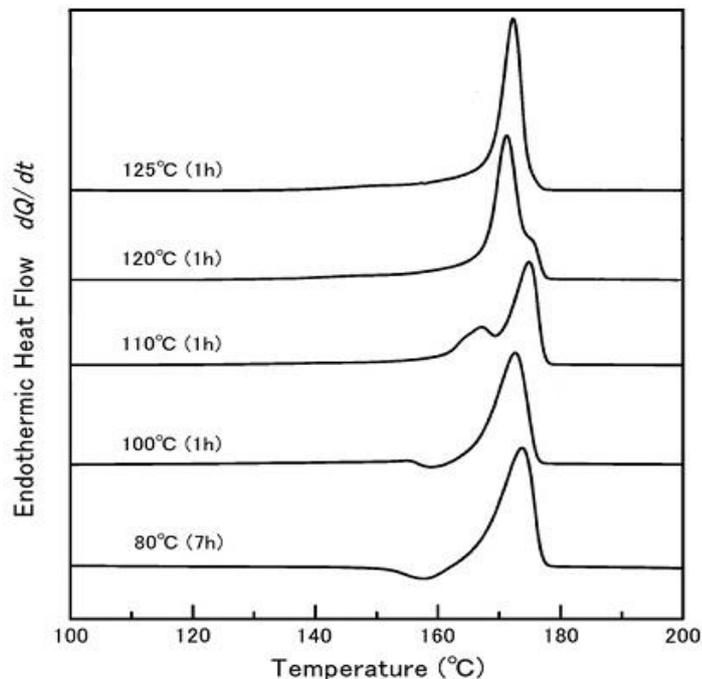


Abbildung 10: Einfluss der Tempertemperatur auf die Ausbildung der Schmelzpeaks, angepasst aus [20]

2.3.5 Einfluss auf mechanischen Eigenschaften

Die kristalline Phase eines teilkristallinen Polymers in der sonst umgebenden amorphen Phase kann als eine Art Verstärkung angesehen werden, da die kristallinen Bereiche u. a. eine engere Packung der Moleküle, ein anderes Deformations- und Erweichungsverhalten aufweisen. Teilkristalline Kunststoffe zeichnen sich morphologisch bedingt gegenüber den amorphen häufig durch eine erhöhte Steifigkeit, Chemikalienbeständigkeit und Dichte aus. Mit zunehmendem Kristallisationsgrad nehmen die Dehnung, thermische Ausdehnung, Permeabilität und Kriechneigung ab.

Eine Zunahme der Kristallinität führt beim PLA zur Erhöhung verschiedener mechanischer Eigenschaften, wie E-Modul oder Wärmeformbeständigkeit, und zu einer Reduzierung der

Wasseraufnahme, Zähigkeit, Wasserdampfdurchlässigkeit und Dehnung. Auch die biologische Abbaubarkeit nimmt ab.

Bisherige Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften wurden überwiegend an dünnen Folien durchgeführt. In der Abbildung 11 wurde der E-Modul als Funktion der Kristallinität dargestellt. Die Kristallinitäten wurden bei unterschiedlichen Temperaturen eingestellt. Der E-Modul steigt nicht linear mit zunehmender Kristallinität, sondern wird auch von den Kristallarten beeinflusst.

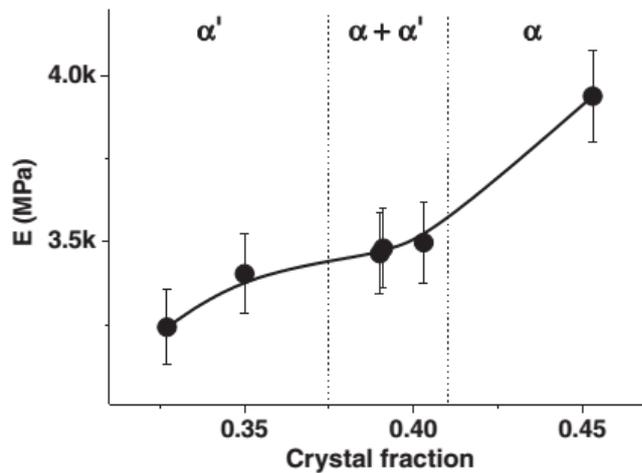


Abbildung 11: E-Modul von PLLA-Folien als Funktion der Kristallinität [16]

3. Material und Methoden

3.1 Ausgangsmaterialien

3.1.1 PLLA

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften und der Morphologie wurden zwei Typen von PLA verwendet. Zum einen die kommerziell erhältliche Type 3251D von der Firma NatureWorks, die für Spritzgussprodukte ausgewiesen ist und zum anderen ein Versuchsprodukt der Firma Uhde Inventa-Fischer GmbH. Die Type von NatureWorks dient als Referenzmaterial zum Versuchsprodukt. Die NatureWorks Type wird mit 3251 in dieser Arbeit abgekürzt, die Type aus der Versuchsanlage erhält das Kürzel PLA1. Die folgende Tabelle stellt ausgewählte Eigenschaften der PLA Typen gegenüber.

Tabelle 2: Eigenschaften der Verwendeten PLLA Typen

	3251	PLA1
Schmelzbereich	155 – 170°C	155 – 170°C
Glasübergangsbereich	55 – 60°C	55 – 60°C
Anteil D-Lactid	< 2 %*	< 2 %
Molmasse M_N	55 kg/mol **	68 kg/mol **
Lieferform	Granulat	Granulat

*Annahme beruhend auf Diagramm in (Quelle), ähnliche Anteil an D-Lactid

** Molmassen aus GPC-Untersuchungen im Hause

Durch die Abhängigkeit der mechanischen Kennwerte mit der eingestellten Kristallinität sind gegebene Angaben nicht immer vergleichbar. Daher ist es notwendig die Versuche nicht nur an der neu entwickelten Type durchzuführen, sondern auch im selben Umfang an der Vergleichstypen.

3.1.2 Nukleierungsmittel

Durch die Einarbeitung von Nukleierungsmitteln sollte die Kristallisation beschleunigt werden. Zum Einsatz kamen LAK-301 und Talkum. Die Wirkung als Nukleierungsmittel für bestimmte PLA-Typen ist bestätigt.

Das verwendete Talkum stammt von der Firma Barretts Minerals Inc. und ist unter den Markennamen ULTRATALC 609 erhältlich. Es ist einer mittleren Teilchengröße von 0,9 µm besonders fein. ULTRATALC 609 soll außerdem für eine bessere Balance zwischen Schlagzähigkeit und Festigkeit bei Thermoplasten sorgen (laut Angaben des Herstellers).

Das LAK-301 wurde von TAKEMOTO Oil & Fat Co., Ltd entwickelt, und dient zur Reduzierung der Zykluszeiten beim Spritzguss von der NatureWorks Ingeo 3801X. LAK-301 ist ein aromatisches Sulfonatderivat. Es wird als Nukleierungsmittel eingesetzt. Nach Angaben des Herstellers wird mit weniger Anteil an Talkum schneller die Kristallinität eingestellt, als im Vergleich zu handelsüblichen Talkumtypen.

3.2 Proben Präparation

Für die Arbeit standen zwei PLA-Typen zur Verfügung, in die zwei verschiedene Arten von Nukleierungsmitteln eingearbeitet wurden. Die Einarbeitung erfolgt am Zweischnckenextruder. Die Nukleierungsmittel wurden jeweils mit 0,5 % und 1 % Gewichtsanteil eingearbeitet. Auch die Verarbeitung der unmodifizierten PLA-Typen am Doppelschnckenextruder wurde durchgeführt, um vergleichbare Bedingungen zu schaffen. Aus dem extrudierten Material wurden im Spritzguss Vielzweckprüfkörper des Typs A hergestellt. In der Tabelle sind die gewählten Rezepturen und die vergebenen Probenamen aufgeführt. Auf die Compoundierung und den Spritzguss wird in den nachfolgenden Abschnitten näher eingegangen.

Tabelle 3: Rezepturen und Probenamen der compoundierten Materialien

PLA-Typ	Anteil Nukleierungsmittel	Probenname
PLA1	ohne	PLA1
	0,5 % ULTRATALC 609	PLA1-Tc0,5
	1 % ULTRATALC 609	PLA1-Tc1
	0,5 % LAK-301	PLA1-La0,5
	1 % LAK-301	PLA1-La1
3251D	ohne	3251D
	0,5 % ULTRATALC 609	3251D-Tc0,5
	1 % ULTRATALC 609	3251D-Tc1
	0,5 % LAK-301	3251D-La0,5
	1 % LAK-301	3251D-La1

Um den Einfluss der Kristallinität auf die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften bestimmen zu können, wurden die spritzgegossenen Prüfkörper bei drei unterschiedlichen Temperaturen getempert. Die Temperbedingungen werden im Abschnitt 3.2.3 erläutert. Die getemperten Proben erhalten entsprechend den Temperbedingungen die Endungen -T1...-T3.

3.2.1 Compoundierung

Die PLA-Typen wurden vor der Verarbeitung getrocknet, um dem hydrolytischen Abbau entgegenzuwirken. Die Trocknung fand in einen Trockenluft-Trockner über mindestens 12 Stunden bei 110°C statt. Die von NatureWorks empfohlene Mindesttrocknungszeit von 3 Stunden bei 110°C wurde damit deutlich überschritten. Da eine direkte Verarbeitung nach der Trocknung aufgrund der geringen Trocknungskapazität nicht möglich war, wurde das getrocknete PLA in PE-Folie eingeschweißt. Das Material wurde zusätzlich in PE- bzw. Stahlbehältern über Silicagel eingelagert.

Die Einarbeitung von Nukleierungsmitteln wurde an einem Zweischnckenextruder ZE 25 der Firma KraussMaffei Berstorff vorgenommen. Die Zugabe von Nukleierungsmittel und PLA erfolgte über gravimetrische Dosiereinheiten. Die Verarbeitung im Doppelschnckenextruder fand unter folgenden Bedingungen statt:

- Materialdurchsatz: 7 kg/h
- Schneckengeometrie: 25 mm, 36 L/D
- Temperaturen Einzugszone: 170°C – 180°C
- Temperaturen Kompressionszone: 180°C – 190°C
- Temperaturen Ausstoßzone: 190°C

Der Strang wurde in einem Wasserbad abgekühlt. Durch die schnelle Abkühlung im Wasserbad erstarrte die Schmelze amorph. Anhaftendes Wasser wurde vom Strang entfernt, bevor dieser im Schneidegranulator auf 3-4 mm Länge geschnitten wurde. Eine anschließende Trocknung konnte nur unterhalb der Glasübergangstemperatur erfolgen, da sonst das Granulat zu kleben beginnt. Größere Agglomerate können beim Spritzguss Einzugsprobleme hervorrufen. Nach Angaben der Firma NatureWorks sollte eine Trocknung bei 50°C über 12 Stunden die Feuchtigkeit des Materials auf unter 100 ppm Wasser senken. Eine anschließende Verarbeitung im Spritzgussprozess soll dann ohne die Gefahr eines hydrolytischen Abbaus vom PLA möglich sein.

3.2.2 Spritzguss

Der Spritzguss der Prüfkörper fand an einer Engel-Spritzgussmaschine statt. Das Spritzgusswerkzeug hatte die Kontur eines Vielzweckprüfkörpers Typ A nach der DIN EN ISO 3167. Das Werkzeug wurde mit einem Thermostaten mit Wasserkühlung temperiert. Abhängig von den Außentemperaturen schwankte somit die Leitungswasser- und Werkzeugtemperatur. Die Kühlzeit wurde so gewählt, dass die Prüfkörper problemlos entformt wurden, ohne sich zu stark zu verformen. Die Temperaturen der Zonen der Plastifiziereinheit wurden nicht verändert. Die Zykluszeiten und die Temperaturen können im Anhang unter „Spritzgussparameter“ nachgeschlagen werden.

Das getrocknete, amorphe Material sollte im Spritzguss zu Vielzweckprüfkörpern verarbeitet werden. Jedoch führte das amorphe Material zu Einzugsproblemen, da die aufsteigende Wärme von der Schnecke zum Verkleben im Einfülltrichter führte. Auch führte noch enthaltene Feuchtigkeit zur Entgasung in der Plastifiziereinheit. Dies führte zu Lunkern in den Prüfkörpern.

Um ein Verkleben des Einzugsbereiches zu verhindern, wurde das compoundierte Material nachkristallisiert. Dazu wurde es auf Aluschalen dünn ausgebreitet und im Wärmeschrank bei 100 °C für 30 Minuten gelagert. Die Klebrigkeit des Materials verschwand, und durch Schütteln der Aluschalen beim Umfüllen lösten sich die Granulate wieder voneinander. Das teilkristalline Material konnte jetzt bei 110°C getrocknet werden. Nach mindesten 6 Stunden Trocknen wurde das compoundierte, teilkristalline Material im Spritzguss verarbeitet.

3.2.3 Tempern

Um den Effekt der Kristallinität auf die mechanischen Eigenschaften messen zu können, muss ein reproduzierbarer Kristallinitätsgrad eingestellt werden; da die Vielzahl an Prüfkörpern nicht in einem Durchgang getempert werden kann. Die eingestellte Kristallinität sollte während der Durchführung der Versuche gleich bleiben. Durch die Erwärmung der Prüfkörper bei der Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit ist eine Nachkristallisation zu erwarten.

Ist die primäre Wachstumsphase des Kristallwachstums beendet, ändert sich die Kristallinität nur noch langsam. Im anschließenden sekundären Wachstum werden Fehlstellen beseitigt und Lamellen verstärkt. Dies wirkt sich auch auf die mechanischen Eigenschaften aus.

Die einzustellende Kristallinität wurde so gewählt, dass die primäre Wachstumsphase abgeschlossen ist. Die Zeiten für das Tempern wurden aus bereits vorliegenden isothermen DSC-Messungen bestimmt. Eine Isotherme zeigt den Wärmestrom über der Zeit in Abhängigkeit der Temperatur, den eine Probe aufnimmt oder abgibt. Es ist der Zeitverlauf der Kristallisation aus der Messung erkennbar. Die Zeit, die für eine vollständige Kristallisation bei gegebener Temperatur benötigt wurde, diente als Anhaltspunkt für die Festlegung der Temperzeit. Da ein Prüfkörper eine deutlich größere Probendicke aufweist als im Vergleich die einer DSC-Probe, wurde die Zeit um 10 Minuten verlängert.

Im Abschnitt „2.3.3 Morphologie“ sind unterschiedliche Kristallstrukturen und deren Abhängigkeit von der Bildungstemperatur des PLAs beschrieben. Mithilfe der DSC-Messungen können Rückschlüsse auf die Kristallarten gezogen werden (siehe Abschnitt 2.3.4.). Zur Erarbeitung der Temperbedingungen wurden drei Temperaturbereiche gewählt. Der erste Bereich gilt von 80°C bis 100°C, da bei diesen Temperaturen bevorzugt die α' -Kristallstrukturen entstehen. Als zweite Temperatur wurde der Beginn (onset) der Kaltkristallisation und als Dritte die Temperatur am Maximum der Kaltkristallisation gewählt. Die Bestimmung der Temperaturen wurde anhand der ersten Heizläufe der ungetemperten, spritzgegossenen Proben aus unmodifiziertem PLA durchgeführt. Die modifizierten PLA-Prüfkörper werden bei den Temperaturen getempert, welche für die unmodifizierten PLA-Prüfkörper bestimmt wurden. Durch die Wahl der Temperaturen anhand des Kristallisationsverlaufes aus den DSC-Messungen ist eine vergleichbare Kristallisationskinetik zu erwarten. So werden die Proben bei ihrer höchsten Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit (Peak-Maximum) und beim Onset der Kaltkristallisation getempert.

Auch die Wahl der Tempertemperatur im Bereich von 80°C bis 100°C wurde nach den DSC-Messungen bestimmt. Es wurden 90°C gewählt, sodass nur die α' -Kristalle entstehen und nicht beide Kristallarten gebildet werden. Es wurde keine niedrigere Temperatur gewählt, da dieses mit einer deutlichen Erhöhung der Temperzeit verbunden ist. In der Tabelle 4 sind die Zeiten und Temperaturen zusammengefasst. Für die verschiedenen Temperbedingungen werden die Abkürzungen T1, T2 und T3 vergeben, diese werden auch den Probebezeichnungen angehängt. Ungetemperte Proben werden durch –am, für amorph, gekennzeichnet.

Tabelle 4: Übersicht der Tempertemperaturen und -zeiten

PLLA-Typ	Abkürzung	Tempertemperatur	Temperzeit
PLA1/ 3251	T1	90 °C	1800 s
PLA1	T2	107°C	1200 s
	T3	123°C	1200 s
3251	T2	98°C	1200 s
	T3	110°C	1200 s

In Vorversuchen wurde deutlich, dass die Prüfkörper zur Verformung neigen. Auch können durch die Dichteerhöhung beim Kristallisieren Einfallstellen entstehen. Für die anschließenden mechanischen Messungen werden Prüfkörper mit definierter Geometrie und planer Oberfläche benötigt.

Um die Verformung zu minimieren bzw. zu verhindern wurden die spritzgegossenen Prüfkörper in einen 4 mm hohen Pressrahmen mit ausgesparten Konturen für die ISO-Prüfstäbe nach DIN EN ISO 3167 eingelegt. Auf dem schmalen Bereich des Prüfkörpers wurde eine passgenaue 150 µm starke PET-Folie gelegt. Um auf beiden breiten Seiten eine möglichst glatte Oberfläche zu generieren, wurde 50 µm dicke Aluminiumfolie über und unter den Pressrahmen gelegt. Zur besseren Handhabbarkeit lag der Pressrahmen zwischen zwei 2 mm starken Stahlplatten. Trotz der zusätzlich eingelegten PET-Folie entstanden kleine Einfallstellen. Auch eine weitere Verringerung der Höhe verbesserte die Oberfläche nicht.

Das Tempern wurde in einer beheizbaren hydraulischen Presse der Firma Dr. Collin GmbH vorgenommen. Der gefüllte Pressrahmen wurde in die kalte Presse eingelegt und diese mit einem Schließdruck von 10 bar zusammengefahren. Die Presse heizte den Pressrahmen entsprechend der in Tabelle 2 aufgeführten Temperaturen von Raumtemperatur mit einer Heizrate von 20 K/min auf. Nach der Temperzeit kühlte die Presse schnellstmöglich wieder auf Raumtemperatur ab. Die Kühlrate im Bereich zwischen 100°C und 65°C betrug etwa 30 K/min, mit abnehmenden Temperaturgradienten nahm auch die Kühlrate ab. Zur Verdeutlichung des Tempverlaufes dient die Abbildung 12, sie stellt schematisch die vorgegebenen und erreichten Temperaturen und Drücke dar.

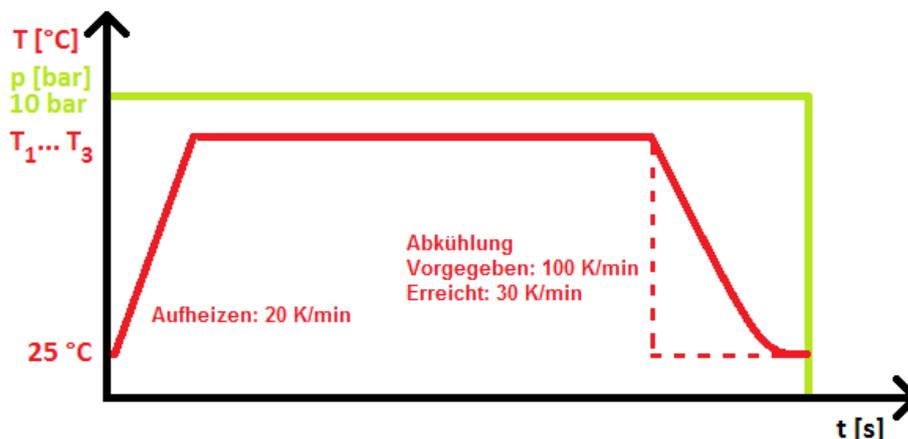


Abbildung 12: Schematischer Verlauf von Druck und Temperatur beim Tempern

3.3 DSC

Mit der DSC bzw. DDK, der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry – DSC), ist es möglich, freigesetzte oder aufgenommene Wärmemengen zu messen. Bei physikalischer oder chemischer Umwandlung der Probe werden diese benötigt oder freigesetzt. Eine Umwandlung in der Probe führt zur Änderung der inneren Energie, welche bei konstantem Druck auch als Enthalpie bezeichnet wird. Die Erhöhung der Enthalpie (endothermer Vorgang) kann die Folge von Schmelzen, Verdampfen oder das Überschreiten der Glasübergangstemperatur sein. Bei einer Verminderung der Enthalpie, einer Abgabe der Wärmeenergie, handelt es sich um exotherme Vorgänge. Diese treten beispielsweise bei Kristallisation, Härtungsvorgängen oder Zersetzung auf. Diese Vorgänge wurden in folgender Abbildung 13 verdeutlicht.[22]

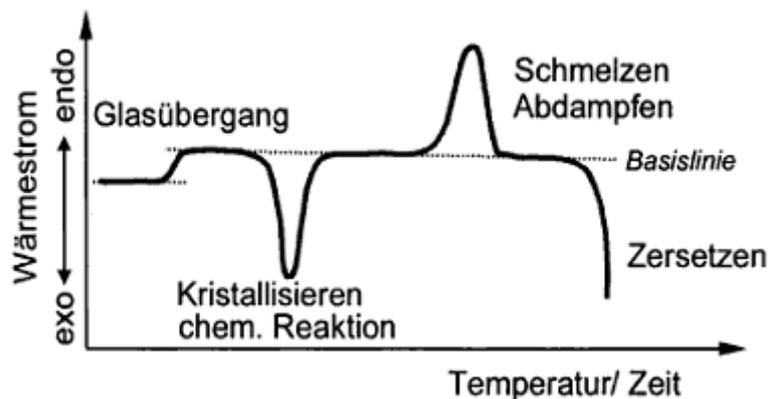


Abbildung 13: Schematische Darstellung einer DSC-Kurve mit möglichen Effekten [22]

Der Glasübergang, der bei amorphen und teilkristallinen Substanzen auftritt, kennzeichnet den Übergang vom glaselastischen in den entropieelastischen Zustand.

Das Kristallisieren kann sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen der Probe erfasst werden. Tritt die Kristallisation im Heizlauf auf, wird sie auch als Nachkristallisation oder Kaltkristallisation bezeichnet. Die Kaltkristallisation ist durch eine Umwandlung der amorphen Bereiche in kristalline Bereiche gekennzeichnet. Die Neigung zur Nachkristallisation hängt neben dem Werkstoff auch von dessen thermischer Vorgeschichte ab. Schnell abgekühlte Proben zeigen im Vergleich zu langsam abgekühlten oder getemperten Proben eine deutlich ausgeprägtere Kaltkristallisation. Da die PLA-Typen ein langsames Kristallisationsverhalten aufweisen, ist im ersten Heizlauf mit der Nachkristallisation der Proben aus den spritzgegossenen Vielzweckprüfkörpern zu rechnen. Durch die Einarbeitung von Nukleierungsmittel sind Verschiebungen der Kaltkristallisation zu niedrigeren Temperaturen und der Kristallisation im Kühllauf zu höheren Temperaturen zu erwarten. Bzw. bewirkten die Nukleierungsmittel überhaupt eine Kristallisation im Kühllauf bei der gegebenen Kühlrate. Durch die Ausbildung von Kristallisationseffekten im Kühllauf können qualitative und quantitative Aussagen über die Wirkung der Nukleierungsmittel getroffen werden. Je mehr Wärmeenergie durch das Auskristallisieren abgegeben wird, desto besser ist die Nukleierung. Ähnliches gilt für die Lage des Startpunktes der Kristallisation, je höher die Starttemperatur desto größer ist der Temperaturbereich, in dem die Mobilität der Ketten ausreicht, sich zu ordnen.

3.3.1 Messprinzipien

Die DSC-Messungen können grundsätzlich in zwei Messprinzipien unterteilt werden:

- DLDK (dynamische Leistungs-Differenzkalorimetrie),
- DWDK (dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie).

Bei der DLDK besteht der Messaufbau aus zwei getrennten Öfen. In einem Ofen ist die Probe, im anderen die Referenzprobe (meist leeres Probengefäß [Tiegel]). Die beiden Öfen werden mit derselben Grundheizleistung betrieben. Kommt es nun aufgrund von exothermen oder endothermen Reaktionen zu einer Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz, wird die Heizleistung angepasst. Die Differenz zwischen Referenzheizleistung und Probe-Heizleistung entspricht der Wärmestromänderung.

Im Gegensatz zur DLDK gibt es bei der DWDK nur einen Ofen. In diesem sind Probe und Referenz. Beide werden mit demselben Wärmestrom aufgeheizt bzw. abgekühlt. Es wird die Temperaturdifferenz zwischen den Tiegeln erfasst und daraus errechnet, wie viel Wärme durch die Probe aufgenommen, bzw. abgegeben wurde.

3.3.2 Messungen

Die zu messende Probe wird ausgewogen und flach in einen Alu-Tiegel gelegt. Im Anschluss wird ein Alu-Deckel (ggf. mit Loch zum Entweichen von Wasser) auf den Tiegel gepresst. Bei der Probenvorbereitung können Fehler gemacht werden. So können die Messergebnisse erheblich voneinander abweichen, wenn bei der Entnahme der Probe das Material verdreht, gedehnt, gequetscht oder erwärmt wurde. Aus diesem Grund sollte eine schonende Probenpräparation vorgenommen werden. Außerdem ist darauf zu achten, dass die Probe flach im Tiegel liegt. Das begünstigt die Wärmeübertragung und verhindert ein Verschleppen der auftretenden Effekte. Für vergleichende Messungen sollten auch annähernd gleiche Einwaagen vorgenommen werden. (17)

Für die Untersuchungen stand ein DSC 820 der Firma Mettler-Toledo zur Verfügung, welches nach dem DWDK-Prinzip arbeitet. Die verwendete Methode (sie beschreibt den Temperaturverlauf), besteht aus fünf Schritten:

- 1. Heizlauf: 0°C auf 200°C mit 20 K/min
- Isotherme: 200°C für 2 Minuten
- Kühllauf: 200°C auf 0°C mit -10 K/min
- Isotherme: 0°C für 2 Minuten
- 2. Heizlauf: 0°C auf 200°C mit 20 K/min

Durch das Schmelzen der Probe im ersten Heizlauf werden die thermische und die mechanische Vorgeschichte gelöscht. So verschwinden bspw. durch spannungsinduzierte Kristallinitäten, die bei der Verformung (Probenpräparation, Herstellungsprozess) eingebracht wurden. Auch Effekte der Lagerung werden gelöscht. Für Aussagen bezüglich der Einflüsse des Lagerns und Temperns ist nur

der erste Heizlauf relevant. Die beiden Isothermen sorgen dafür, dass sich eventuelle Verzögerungen beim Aufheizen ausgleichen können.

Beim zweiten Aufheizen kommen die materialspezifischen Eigenschaften zum Vorschein. Das erfordert einen zuvor geregelten Abkühlprozess. Die Lage und die Ausprägung der Effekte sind abhängig von der vorangegangenen Kühlrate und der Heizrate.

3.3.3 Bestimmung der Kristallinität

Die Kristallinität, die sich nach der Herstellung der Prüfkörper bzw. durch die thermische Nachbehandlung (Tempern) einstellt, kann durch die Auswertung der Kristallisationsenthalpie (ΔH_k) und der Schmelzenthalpie (ΔH_m) bestimmt werden. Dazu muss die Schmelzenthalpie für 100 % kristallines Material (ΔH_m^0) bekannt sein. Die Berechnung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$X_C = \frac{\Delta H_m - \Delta H_k}{\Delta H_m^0} \cdot 100 \% \quad \text{Formel 2}$$

In der Literatur sind verschiedene Schmelzenthalpien für PLLA zu finden. Für die Berechnung der Kristallinität wurden 93 J/g [23] verwendet. Die genaue Bestimmung der Kristallisations- und Schmelzenthalpien ist jedoch schwierig. So verfälscht die Umwandlung der α' - Kristalle die Schmelzenthalpie. Problematisch ist auch bei amorphen, ungetemperten Proben die Kaltkristallisation die zum Teil durch den Beginn des Schmelzens überlagert.

Eine andere Methode zur Quantifizierung des Kristallinitätsgrades ist diesen über die Änderung der Wärmekapazität beim Glasübergang abzuleiten. Je größer die Änderung der Wärmekapazität am Glasübergang ist, desto größer ist der mobile amorphe Anteil in der Probe. Mit zunehmendem amorphem Anteil nimmt der kristalline Anteil ab. Die gemessene Änderung der Wärmekapazität Δc_p ins Verhältnis gesetzt mit der Änderung der Wärmekapazität für 100%ig amorphes PLA (Δc_p^0) ergibt den mobilen amorphen Anteil (MAF, engl. mobile amorphous fraction) und berechnet sich wie folgt:

$$X_{MAF} = \frac{\Delta c_p}{\Delta c_p^0} \cdot 100 \% \quad \text{Formel 2}$$

Für die Änderung Wärmekapazität bei T_g des 100%ig amorphen PLAs kann 0,608 J/(g·K) [24] angenommen werden. Je höher der Anteil an kristalliner Phase und der starren amorphen Fraktion, desto geringer ist die mobile amorphe Fraktion. Zur Bestimmung der Kristallinität reicht die Berechnung der Differenz zwischen mobilen amorphen Anteil und 100% nicht aus, da der starre amorphe Anteil nicht mit berücksichtigt wird.

Durch Vergleiche der Schmelzenthalpien mit den dazugehörigen Änderungen der Wärmekapazitäten beim Glasübergang für verschiedene Kristallinitätsgrade wurde eine lineare Beziehung gefunden. In der Abbildung 14 ist die Änderung der Wärmekapazität beim Glasübergang über der Schmelzenthalpie für PLLA Proben mit unterschiedlicher Kristallinität aufgetragen. Die schwarze Linie dient zur Extrapolation des Δc_p für 100%ig amorphes PLLA. Für 100%ig kristallines PLLA wurde eine

Schmelzenthalpie von 91 ± 3 J und ein Δc_p von 0 $/(g \cdot K)$ angenommen.[24] Es ist ein lineares Verhalten ab einer Schmelzenthalpie von etwa 5 J/g ($X_c \approx 4,5$ %) zu erkennen.

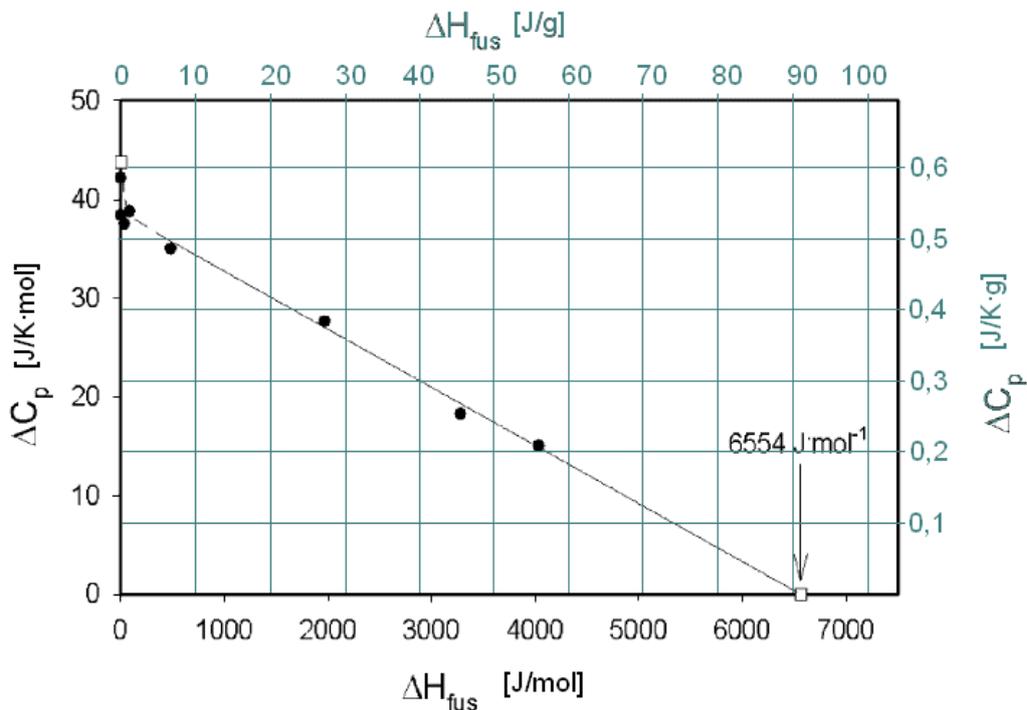


Abbildung 14: Δc_p bei T_g über der Schmelzenthalpie für PLLA-Proben mit verschiedenen Kristallinitätsgraden [24]

Die Bestimmung des Schnittpunktes mit der y-Achse ergibt einen angepassten Δc_p^0 -Wert von $0,532$ J/(g·K) für die Berechnung der Kristallinität.[24] Mittels Geradengleichung zwischen den beiden Punkten kann aus der Änderung der Wärmekapazität die Kristallinität berechnet werden (siehe Formel 4).

$$X_{cp} = \frac{\Delta c_p - 0,532}{-0,532} \cdot 100 \% \quad \text{Formel 3}$$

Die so berechnete Kristallinität bekommt den Index cp. Bei kleineren Kristallisationsgraden kann es zur Falschberechnung kommen, sodass auch negative Werte berechnet werden können. Auch stimmen die Schmelzenthalpien für vollständig kristallisiertes PLA nicht überein, sondern weisen eine Abweichung von rund 2 % auf. Die berechnete Kristallinität enthält aber noch den Anteil der starren amorphen Fraktion.

3.4 Mikroskopie

Zur Charakterisierung der Morphologie in den getemperten Prüfkörpern wurden zwei Mikroskopieverfahren verwendet. Zum Einsatz kamen die Thermo-Optische-Mikroskopie, um das Kristallwachstum zu beobachten, und die Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. atomic force microscopy) zur Darstellung der Kristallstrukturen.

Thermo-Optische-Mikroskopie

Bei der Thermo-Optischen-Mikroskopie kann die Probe, unter dem Mikroskop, einer simultanen Beobachtung und Wärmebehandlung unterzogen werden. Durch die Anwendung von Polarisationsfiltern können in der Probe enthaltene bzw. sich bildende kristalline Überstrukturen dargestellt werden. Der einfallende Lichtstrahl wird im Polarisationsfilter linear polarisiert, durchdringt die Probe und fällt auf den Analysator oder Sekundärfilter, der um 90° zum Polarisationsfilter gedreht ist. Dies bewirkt eine Auslöschung des Lichtstrahls. Enthält die untersuchte Probe doppelbrechende Bereiche (z. B. Kristalle), so wird der Lichtstrahl in seiner Polarisationsebene gedreht. Es dringt ein Teil des Lichtstrahles durch den Analysator.

Die Untersuchungen wurden an einem Leica-Forschungsmikroskop DM RX und einem Heiztisch der Firma Leitz durchgeführt. Die zu betrachtenden Proben wurden auf 5 x 5 mm² große Objektträger aufgelegt, und mit einem ebenso großen Deckglas abgedeckt. Das Probenvolumen betrug in etwa 1 mm³ und wurde den ungetemperten Platten, die für die Röntgenbeugung hergestellt wurden, entnommen. Um einen dünnen Film der Probe zwischen den Gläschen zu erzeugen, wurde die Probe auf 190°C aufgeheizt, für 2 Minuten gehalten und durch vorsichtigen Druck auf das Deckgläschen verteilt. Durch Ausschalten der Heizung kühlte der Kryostat den Heiztisch innerhalb von 2 bis 3 Minuten auf Raumtemperatur ab. Dadurch konnten sich keine Kristalle bilden. Zur Nachahmung der Temperbedingungen wurde der Heiztisch auf die entsprechende Kristallisationstemperatur aufgeheizt und die Probe dann eingelegt, sodass das Kristallwachstum beobachtet werden konnte. Um einen möglichst großen Sphärolithen zu erzeugen, wurde die präparierte Probe von 190 °C, aus der Schmelze, mit 2 K/min auf 123°C abgekühlt und für eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Je dünner der Probenfilm ist, desto deutlicher sind die Sphärolithe zuerkennen.

AFM – Rasterkraftmikroskopie

Das AFM gehört zur Gruppe der Rastersondenmikroskopie. Bei diesem Verfahren wird die Oberfläche der Probe mit einer Nadel, dem Cantilever, abgetastet und die Wechselwirkungen zwischen der Nadel und der Probenoberfläche detektiert. Durch die Untersuchung der Oberfläche ist es möglich, kleine Sphärolithe sichtbar zu machen, ohne dass die sich in tieferen Ebenen befindenden Sphärolithe zum Vorschein kommen.

Als Messmethodik wurde der Tapping Modus verwendet. Dieser Modus vermeidet die Zerstörung von weichen Proben durch die permanente Kraftausübung. Der Cantilever wird mittels Piezo-Kristall in eine oszillierende Schwingung versetzt, sodass die Spitze des Cantilevers nur kurz die Probenoberfläche berührt. Die Dämpfung der Schwingung, an der Probenoberfläche, wird registriert. Die Wechselwirkung der Cantilever-Spitze mit der Oberfläche wird neben der Oberflächentopologie auch durch die Probeneigenschaften wie Härte, Elastizität und Oberflächenhaftung bestimmt. Im

Tapping-Modus wird die Amplitude der Schwingung als Feedback-Signal zur Höhenänderung genutzt. Änderungen in den Materialeigenschaften der Probe führen zu einer Phasenverschiebung der vorgegebenen Oszillation. Aus der Phasenverschiebung kann ein Phasenbild errechnet werden. Dieses stellt eine nicht-quantitative Information über die Härte und Elastizität der Probenoberfläche dar. Kristalline Überstrukturen wie Sphärolithe können hinsichtlich ihrer Steifigkeit von amorphen Bereichen unterschieden werden. [25]

Die Untersuchungen wurden an einem AFM – Q-Scope 250 von Quesant vorgenommen. Als Messmethodik wurde der Tapping Modus verwendet. Als Prüfkörper dienten getemperte Folien. Diese wurden analog zu denen aus der Lichtmikroskopie präpariert, es wurde lediglich das Deckglas vor dem Tempern entfernt. Um die Deckgläschen besser lösen zu können; wurden diese versiegelt. Die Versiegelung wird von der Firma Kraco Car Care International Ltd. unter dem Namen „Rain-X“ vertrieben.

3.5 Wärmeformbeständigkeit

Unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten ist das mechanische Verhalten von Kunststoffen bei erhöhten Temperaturen von besonderer Bedeutung.[26] Zur Beurteilung des Temperaturanwendungsbereiches werden meist standardisierte Methoden verwendet. Die Formbeständigkeit in der Wärme beschreibt die Fähigkeit eines Prüfkörpers, unter Belastung seine Form bis zu einer bestimmten Temperatur beizubehalten, ohne sich dabei zu sehr zu verformen.

Die theoretischen Vorstellungen zu den molekularen Vorgängen gehen davon aus, dass die Wärmeformbeständigkeit unmittelbar mit der bei höherer Temperatur einsetzenden Molekularbewegung verbunden ist. Bei amorphen Proben ist mit dem Durchschreiten des Glasübergangsbereiches die Formbeständigkeit nicht mehr gegeben. Bei teilkristallinen Kunststoffen sind die Kristalle zwar bis zum Schmelzen fest, jedoch nimmt die Erweichung der amorphen Bereiche mit steigender Temperatur zu, sodass die Formbeständigkeit abnimmt. [26]

Die Bestimmungsmethoden der thermischen Belastbarkeit von Kunststoffen lassen sich in die Gruppe der thermomechanischen Prüfverfahren zuordnen. Die Kennwerte zur Wärmeformbeständigkeit sind jedoch keine allgemein gültigen Stoffeigenschaften, wie z. B. die thermische Leitfähigkeit, da sie abhängig von den Bestimmungsmethoden sind. Die Wärmeformbeständigkeit kann nach verschiedenen genormten Messmethoden bestimmt werden. Die wichtigsten Methoden sind: [26]

- VICAT - Erweichungstemperatur (VICAT Softening Temperature, VST) nach DIN EN ISO 306 und
- Wärmeformbeständigkeitstemperatur (Heat Distortion Temperature, HDT) nach DIN EN ISO 75-1 bis 75-3.

Beide Prüfverfahren führen methodisch bedingt zu unterschiedlichen Ergebnissen, die zusätzlich von der Verarbeitungsempfindlichkeit der Kunststoffe beeinflusst werden. [26]

Allen Verfahren liegt das gleiche Messprinzip zugrunde. Ein definiert belasteter Prüfkörper wird mit konstanter Aufheizrate erwärmt. Die Erwärmung kann in einem Heizbad oder in einem Heizschrank stattfinden. Die Temperaturmessung kann in der Flüssigkeit oder in eingebauten Temperaturfühlern am Belastungsort erfolgen. Die Verfahren zur VICAT - und HDT - Prüfung eignen sich hauptsächlich zur Charakterisierung thermoplastischer Werkstoffe, sie werden aber auch für Duroplaste eingesetzt.[26]

Für Anwendungsfälle können die ermittelten Kennwerte zur Wärmeformbeständigkeit dem Konstrukteur nur Anhaltswerte zur Wärmeformstabilität von Bauteilen und Konstruktionen liefern. Die ermittelten Temperaturen können nicht als maximale Gebrauchstemperaturen angesehen werden. [26]

3.5.1 VICAT - Erweichungstemperatur

Die VICAT - Erweichungstemperatur wird auch als VICAT Softening Temperature VST bezeichnet. Es wird die Temperatur bestimmt, bei der eine Eindring Spitze 1 mm tief in die Oberfläche des Prüfkörpers eingedrungen ist. Die Eindring Spitze hat einen kreisförmigen Querschnitt von 1 mm² Fläche. Die gemessene Temperatur ist abhängig von der Höhe der Prüfkraft und der Heizrate. Das VICAT-Prüfgerät besteht aus einem Stab, der an der Unterseite eine Eindring Spitze und an der Oberseite eine Aufnahme für die Prüfgewichte besitzt, sowie einer Messvorrichtung um die Eindringtiefe zu bestimmen. [26]

In der Abbildung 15 (a) ist die Messanordnung nach VICAT dargestellt.

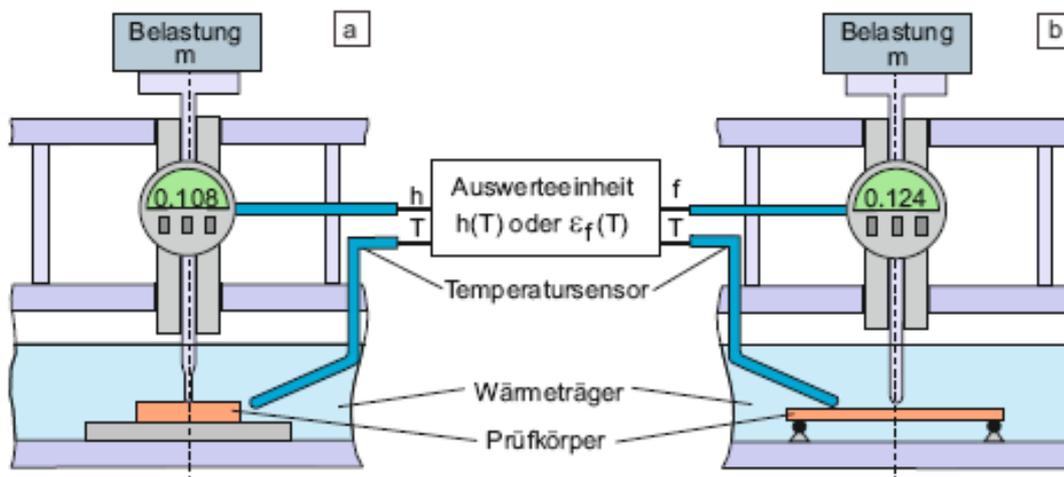


Abbildung 15: Messanordnung zur Bestimmung der VICAT - Erweichungstemperatur (a) und der Wärmeformbeständigkeitstemperatur HDT (b) [26]

3.5.2 Wärmeformbeständigkeitstemperatur HDT

Bei der Heat-Distortion-Temperature-(HDT-) Prüfung nach DIN EN ISO 75 Teil 1-3 (Abbildung 15 (b)) wird der Prüfkörper nach dem Dreipunktbiegeprinzip belastet.[26] Der Prüfkörper ruht auf zwei zylindrischen Lagern. Eine Druckfinne, die an einem Stab mit Aufnahmeplatte für Gewichte montiert ist, sorgt für das Biegemoment senkrecht und mittig zu den Auflagern. Das Biegemoment ist daher nicht über die beanspruchte Prüfkörperlänge konstant, sondern nimmt von den Auflagepunkten bis zum Angriffspunkt der Druckfinne zu.[26] Dabei ist bei Kunststoffen und Hartgummi die Prüflast so bemessen, dass im Prüfkörper eine maximale Biegespannung von 1,80 MPa (Verfahren A), 0,45 MPa (Verfahren B) oder 8,0 MPa (Verfahren C) wirkt.[26] Die Erwärmung erfolgt mit einer Aufheizrate von 2°C/min.[27]

Als HDT - Wert (Wärmeformbeständigkeitstemperatur) ist die Temperatur definiert, bei der der Prüfkörper eine in der Norm vorgegebene Standarddurchbiegung erreicht hat, während die Temperatur erhöht wird.[27] Diese Standarddurchbiegung entspricht einer Randfaserdehnung von 0,2 %.[26]

Nach DIN EN ISO 75 sind mindestens 2 Prüfkörper zu messen. Wenn die Einzelergebnisse sich für amorphe Kunststoffe um mehr als 2°C unterscheiden oder die von teilkristallinen Kunststoffen um mehr als 5°C, muss laut Norm ein weiterer Test durchgeführt werden.[27]

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur wurde in Anlehnung an die DIN EN ISO 75-2 durchgeführt. Als Biegespannung wurden 0,45 MPa gewählt. Es wurde die niedrigste Biegespannung gewählt, um auch geringe Effekte der Nukleierung, Kristallinität und Kristallart deutlich zu machen. Die Messungen fanden an einer für VST und HDT geeigneten Prüfmaschine der Firma Coesfeld GmbH & Co. KG statt. Die Temperierung wurde durch ein Ölbad realisiert. Es wurde bei einer Heizrate von 2 K/min gemessen.

3.6 Zugversuch

Der Zugversuch dient zur Bestimmung der Verformungs- und Festigkeitskennwerte bei einachsiger Beanspruchung. Auch wenn eine reine Zugbeanspruchung in der Praxis eher die Ausnahme ist, zählt der Zugversuch neben der Messung der Härte zu den am häufigsten durchgeführten Prüfmethoden. Für die Praxis ist dieser Versuch so wichtig, da er relativ einfach durchzuführen ist und aussagekräftige Werkstoffkenngrößen zur Beurteilung der Eigenschaften liefert. Die gemessenen Kenngrößen können z. B. zur Qualitätssicherung oder zur Werkstoffauswahl genutzt werden. Der Zugversuch wird für folgende Hauptaufgaben in der Kunststoffprüfung verwendet [26]:

- Ermittlung der Zugeigenschaften von thermo- und duroplastischen Form- und Extrusionsmassen,
- Charakterisierung der Zugeigenschaften von Kunststofffolien und Tafeln und
- Ermittlung der Eigenschaften von isotropen und anisotropen faserverstärkten Kunststoffverbunden.

Infolge der Vielzahl an möglichen Modifikationen bei den Kunststoffen sind verschiedene Ausführungsvarianten des Zugversuches bekannt, die verschiedene Prüfkörper, Belastungsbedingungen oder Einspannvorrichtungen benötigen. In der Norm DIN EN ISO 527 „Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften“ sind u. a. die Prüfmaschine, Probekörper, Anzahl der Probekörper, Durchführung, Begriffe und Auswertung beschrieben. Im 2. Teil dieser Norm wird der Zugversuch für Form- und Extrusionsmassen konkretisiert.

In der folgenden Tabelle sind die benötigten Begriffe erklärt.

Tabelle 5: Begriffe des Zugversuches [28]

Begriff	Erklärung
Prüfgeschwindigkeit v [mm/min]	ist die Geschwindigkeit, mit der sich die Einspannklemmen voneinander entfernen
Messlänge L_0 [mm]	ist der Abstand zwischen den Messmarken auf dem mittleren Teil
Zugspannung σ [MPa]	ist die Kraft bezogen auf die Anfangsquerschnittsfläche innerhalb der Messlänge (auch technische Spannung)
Zugdehnung σ [MPa]	auf die ursprüngliche Messlänge bezogene Verlängerung (Längenänderung)
Streckspannung σ_V [MPa]	Spannung bei der Streckdehnung
Streckdehnung ϵ_V [%]	bei einem Zugversuch der erste Dehnungswert, bei dem ein Zuwachs der Dehnung ohne Steigerung der Spannung auftritt
Zugfestigkeit σ_M [MPa]	Spannung beim ersten Spannungsmaximum während des Zugversuchs
Dehnung der Zugfestigkeit ϵ_M [%]	Dehnung die auftritt, wenn die Zugfestigkeit erreicht ist
Bruchspannung σ_B [MPa]	Spannung, bei der die Probe bricht
Bruchdehnung ϵ_B [%]	ist der zuletzt aufgezeichneter Dehnungswert, vor einem Spannungsabfall auf kleiner gleich 10% des Festigkeitswertes
Nominelle Dehnung ϵ_t [%]	Querhauptverschiebung bezogen auf eine festgelegte Messlänge (z. B. Abstand zwischen den Klemmenabstand)
Zugmodul E_t [MPa]	Steigung der Spannungsdehnungskurve $\sigma(\epsilon)$ im Dehnungsbereich zwischen $\epsilon_1 = 0,05 \%$ und $\epsilon_2 = 0,25 \%$

Der Zugversuch wird an genormten Prüfkörpern durchgeführt. Die Prüfkörper 1A und 1B nach der DIN EN ISO 527 sind mit denen des Typs A und B aus der DIN EN ISO 3167 identisch.

Wird die gemessene Spannung über der Längenänderung (Dehnung) im Spannungs-Dehnungsdiagramm aufgetragen, können Rückschlüsse auf das Kraft-Verformungsverhalten von Polymerwerkstoffen getroffen werden. In der folgenden Abbildung 16 sind typische Spannungs-Dehnungskurven und die Benennung der oben aufgeführten Spannungs- und Dehnungspunkte gezeigt.

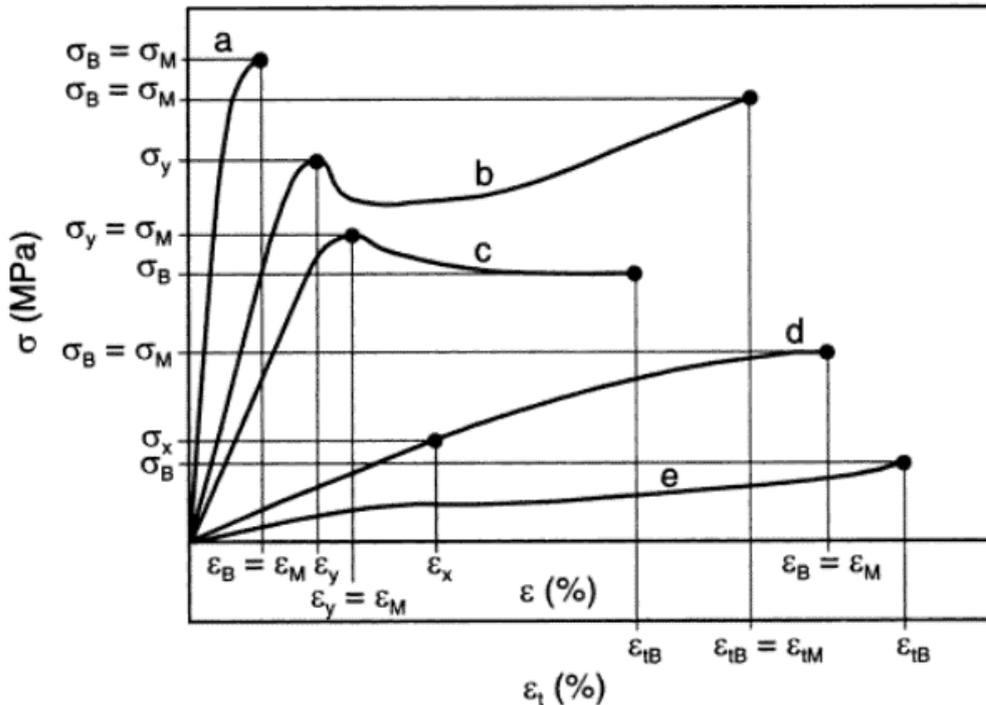


Abbildung 16: Spannungs-Dehnungsdiagramm [26]

Die Kurve (a) stellt einen spröden Werkstoff dar, der schon bei niedrigen Dehnungswerten bricht. Es wird keine Streckgrenze erreicht. Die Kurven (b) und (c) zeigen das Verhalten von duktilen Werkstoffen mit Streckpunkt, (d) zeigt einen zähen Werkstoff ohne Streckpunkt. Der Verlauf von (e) ist für kautschukartige Werkstoffe typisch. Speziell thermoplastische Kunststoffe mit einem σ - ϵ -Verhalten vom Typ (b) und (c) weisen nach dem Überschreiten des Streckpunktes eine lokale Einschnürung auf. Diese entsteht durch so genanntes kaltes Fließen. Das sich ausbildende Spannungsplateau ist die Folge einer Ver Streckung mit Fließzonenbildung. Hierbei wird sowohl der Werkstoff ver streckt, als auch aus dem unverstreckten Teil des Prüfkörpers herausgezogen. Der Zugversuch wird an genormten Prüfkörpern durchgeführt. Die Prüfkörper 1A und 1B nach der DIN EN ISO 527 sind mit denen des Typs A und B aus der DIN EN ISO 3167 identisch.

Die Messungen der Kennwerte des Zugversuchs wurden an einer Universalprüfmaschine Z005 der Firma Zwick GmbH durchgeführt. Die Durchführung war angelehnt an die DIN EN ISO 527. Die Längenänderung wurde nicht mit Extensometern oder Dehnmessstreifen gemessen, sondern durch die Änderung des Abstandes der Einspannklemmen (nominelle Dehnung) bestimmt. Der Elastizitätsmodul wurde im Bereich von 0,05 % bis 0,25 % nomineller Dehnung bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min ermittelt. Für die Bestimmung der Spannungs- und Dehnungspunkte wurde die Prüfgeschwindigkeit auf 50 mm/min erhöht. Es wurde eine 2,5 kN Kraftmessdose verwendet

3.7 Schlagbiegeversuch nach Charpy

Die Schlagzähigkeit beschreibt die Fähigkeit eines Werkstoffes, Stoß- bzw. Schlagenergie zu absorbieren, ohne zu brechen. Bei der Verwendung von Erzeugnissen aus Kunststoffen treten in der Praxis häufig schlag- oder stoßartige Belastungen auf. Die erhöhte Dehngeschwindigkeit aufgrund der schlagartigen Beanspruchung hat meist eine deutliche Beeinflussung der Festigkeit und des Bruchverhaltens zur Folge. Neben der Dehnungsgeschwindigkeit beeinflussen auch die Temperatur und Spannungskonzentrationen an Kerben das Bruchverhalten. Zur Bewertung der Zähigkeit bei schlagartiger Krafteinwirkung finden der Schlag- bzw. Kerbschlagbiegeversuch, der uniaxiale Schlag- bzw. Kerbschlagversuch und der biaxiale Durchstoß- oder Fallbolzenversuch Anwendung. [26]

Die aus den Schlagversuchen gewonnenen Kennwerte können nicht direkt zur Konstruktion von Bauteilen genutzt werden. Es können aber Kunststoffe anhand ihrer unterschiedlichen Schlag- und Kerbschlagempfindlichkeit voneinander unterschieden werden. Schlagversuche sind besonders für die Produktionskontrolle geeignet. [26]

Häufig wird die Schlag- bzw. Kerbschlagzähigkeit im (Kerb-)Schlagbiegeversuch nach Charpy bestimmt. Bestimmung der Schlageigenschaften von Kunststoffen im Schlagbiegeversuch ist in der DIN EN ISO 179-1 standardisiert. Die Prüfung erfolgt unter einer Dreipunktbiegeanordnung im Pendelschlagwerk. Der Probekörper wird nahe seiner Enden waagrecht auf zwei Widerlagern positioniert, und mit einem Schlag eines (Pendel-)Hammers beansprucht. Die Aufschlaglinie der Druckfinne am Hammer ist mittig zwischen den beiden Widerlagern. Der Prüfkörper wird mit einer hohen, nominell konstanten Geschwindigkeit gebogen.

Die für den Bruch benötigte Arbeit (W) ins Verhältnis gesetzt zum Anfangsquerschnitt ergibt die Schlagzähigkeit (siehe Formel 5). Es kann in Charpy-Schlagzähigkeit (a_{CU}) und Charpy-Kerbschlagzähigkeit (a_{cN}) unterschieden werden. Gekerbte Prüfkörper weisen eine Spannungskonzentration und eine höhere Rissausbreitungsgeschwindigkeit im Kerbgrund auf. Dies führt dazu, dass auch bei zähen Werkstoffen, welche bei ungekerbten Prüfkörpern nicht brechen, ein Bruch auftritt.

$$a_c = \frac{W}{b \cdot h} \left[\frac{kJ}{m^2} \right] \quad \text{Formel 4}$$

Es wird die Ausrichtung der Prüfkörper unterschieden, so können die Prüfkörper breit- und schmalseitig geprüft werden. Bei spritzgegossenen Prüfkörpern können vier verschiedene Brucharten auftreten: vollständiger Bruch, Scharnierbruch, teilweiser Bruch und Nicht-Bruch. Die verwendeten Prüfkörper sollen eine Geometrie von 80 x 10 x 4 mm³ aufweisen.

Für die Bestimmung der Schlagzähigkeit nach Charpy wurden die Schultern der hergestellten Vielzweckprüfkörper des Typs A so entfernt, dass die schmalen parallelen Mittelstücke für die Prüfung zur Verfügung standen. Die Messungen wurden an einem Pendelschlagwerk der Firma Zwick GmbH durchgeführt. Es wurde ein 4 J-Hammer verwendet, um die ungekerbten Proben zu zerschlagen. Auf das Einkerbten der Prüfkörper konnte verzichtet werden, da das PLA als spröde gilt. In der Regel wurden 5 Prüfkörper pro Probe gemessen. Die Prüfkörper wurden schmalseitig geprüft.

3.8 Röntgenbeugung

Röntgenbeugung, auch Röntgendiffraktion genannt, ist die Beugung von Röntgenstrahlen an geordneten Strukturen wie in Kristallen. Die Röntgenstrahlung weist grundsätzlich dieselben Beugungserscheinungen auf wie alle elektromagnetischen Wellen. Eingesetzt wird die Röntgenbeugung u. a. in der Materialphysik, Kristallografie, Chemie und Biochemie, um die Strukturen von Kristallen zu untersuchen.

Trifft Röntgenstrahlung auf einen Kristall, so ist zu beobachten, dass der größte Teil der Strahlung ungehindert durchdringt und ein kleinerer Strahlungsteil durch den Kristall abgelenkt wird. Die Ablenkung der Strahlung wird als Röntgenbeugung bezeichnet. Ursache für die Beugung ist die Reflexion der Strahlung an den Gitterebenen des Kristalls. Durch die Abstände der Atome in den Gitterebenen ergeben sich unterschiedliche Laufzeiten der Strahlen, es kommt zum Gangunterschied der Wellen. Durch den Gangunterschied kommt es zwischen der Strahlung zur Interferenz. Sind die Phasen der Strahlung um ein ganzzahliges Vielfaches ihrer Wellenlänge verschoben, verstärken sich die Amplituden. Es kommt zur konstruktiven Interferenz. Dies wurde von William Lawrence Bragg in der nach ihm benannten Gleichung beschrieben. Die Bragg-Gleichung lautet wie folgt:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Formel 5

Dabei ist λ die Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahls, mit der die Probe bestrahlt wird. Der Abstand der Netzebenen ist mit d gekennzeichnet. Durch Theta θ wird der Winkel der Netzebene um auftreffende Strahlen beschrieben. Die Beugungsordnung wird durch n angegeben und ist eine natürliche Zahl. In der Abbildung 17 ist die Beugung der Röntgenstrahlen am Kristallgitter schematisch dargestellt. Die dunkelblaue Linie entspricht dem Weg, welcher für die Beugung an einer tieferen Netzebene mehr zurückgelegt werden muss.

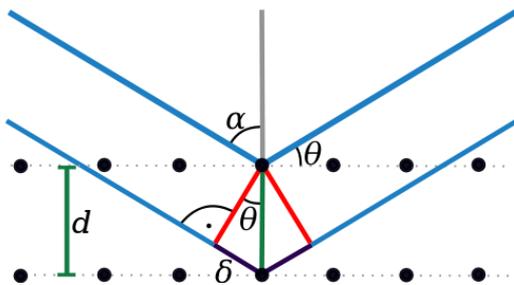


Abbildung 17: Schema der Beugungsgeometrie [29]

Durch Messung der Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen bei unterschiedlichen Winkeln kann der Netzebenenabstand berechnet werden. Wenn das Kristallsystem bekannt ist, kann aus dem Netzebenenabstand die Gitterkonstante der Elementarzelle abgeleitet werden.

Die Intensität der reflektierten Strahlung setzt sich hauptsächlich zusammen aus der kohärenten Streuung, der Streuung an amorph angeordneten Atomen und an kristallin angeordneten Atomen gebeugten Strahlung. Die kohärente Streuung entsteht, wenn ein Elektron der Probe auf Röntgenstrahlung trifft, so wird dieses zum Schwingen angeregt und somit selbst zur

Strahlungsquelle. Die ausgesendete Strahlung ist identisch mit der Wellenlänge zur einfallenden Strahlung.

Durch qualitative und quantitative Unterschiede in den Diffraktogrammen durch die amorphen und kristallinen Bereiche, können durch mathematische Verfahren analysiert und zur Berechnung der Kristallinität herangezogen werden.

Wie unter „2.3.4 Morphologie“ beschrieben, können sich verschiedene Kristallstrukturen bilden. Zur Untersuchung der Morphologie der Proben wurden mittels Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS, engl. wide angle x-Ray scattering) die Netzebenenabstände gemessen. Die Messungen erfolgten nach dem Transmissions-Prinzip, bei diesem können nur dünne Prüfkörper gemessen werden. Aus den Prüfkörpern wurden 0,5 mm dicke Folien gepresst und diese analog den Temperbedingungen getempert. Zusätzlich wurde eine 3251-Probe mit 2 K/min aus der Schmelze (190°C) abgekühlt und für 1 Stunde bei 130°C getempert. Es wurde nur für die unmodifizierten Proben Diffraktogramme aufgenommen. Dabei wurden die Intensitäten der Beugung beim Winkel 2θ im Bereich von 10° bis 40° in 0,05 Gradschritten aufgenommen. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung betrug 0,1542 nm (Nickel gefilterte Cu-Strahlung).

4. Ergebnisse und Interpretation

4.1 Morphologie

4.1.1 DSC – Messungen

Aus den DSC – Messungen ist es möglich, Rückschlüsse über die enthaltenden Kristallstrukturen und die Kristallinität zu erhalten. Durch die Auswertung der Kaltkristallisation im ersten Heizlauf, wurden die Temperaturen für die Temperbedingungen T2 und T3 bestimmt. In der Abbildung 18 ist die DSC-Messung der spritzgegossenen 3251-Probe dargestellt. Zusätzlich sind charakteristische Punkte, wie Glasübergang und Schmelztemperatur, sowie die Temperaturen für die Temperbedingungen eingezeichnet. Die Tabelle 6 fasst die genannten Temperaturen für das PLA1 und 3251 aus dem ersten Heizlauf zusammen.

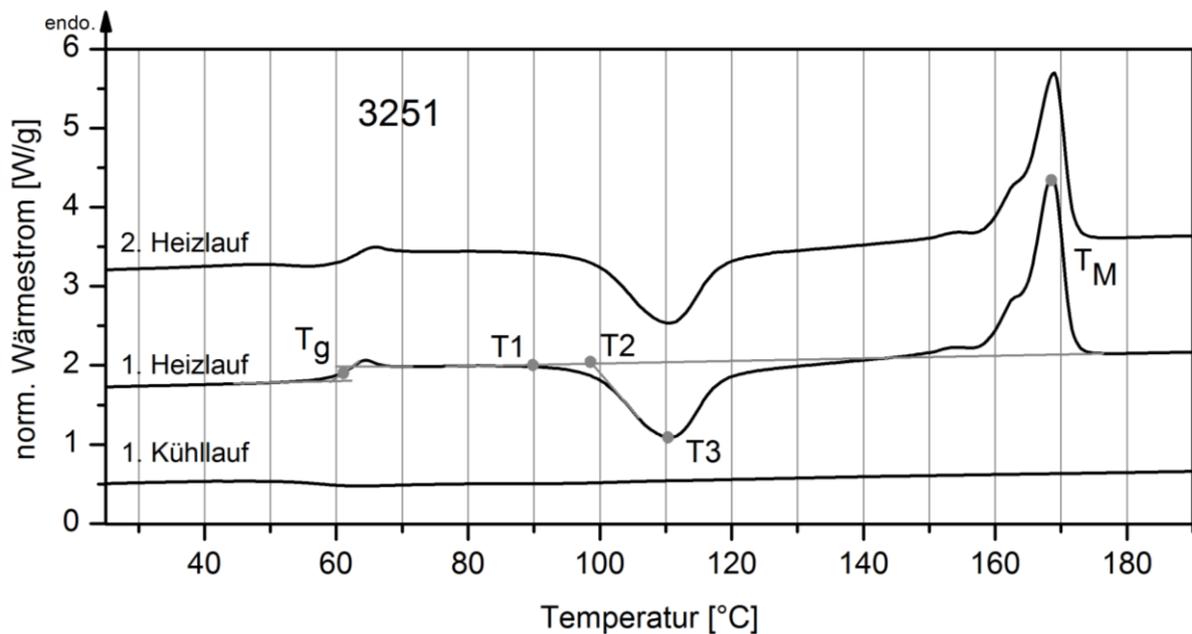


Abbildung 18: DSC-Messung 3251

Tabelle 6: Kennwerte aus DSC-Messungen

	PLA1	3251
Glasübergangstemperatur T_g	60°C	62°C
Temperbedingung T1	90°C	90°C
Temperbedingung T2	107°C	98°C
Temperbedingung T3	123°C	110°C
Schmelztemperatur T_M	159°C	168°C

Im Kühllauf ist keine Kristallisation zu erkennen, dafür in den beiden Heizläufen. Die Kaltkristallisation der PLA1-Probe fand zwischen 100°C und 140°C statt, die der 3251 liegt im Bereich von 90°C bis 130°C, sodass α - als auch α' Kristalle gebildet werden konnten. Bei etwa 155°C ist die Wirkung der exothermen Umwandlung aus den Anfangsbereich des Schmelzpeaks zu erkennen. Daher ist mit dem Vorhandensein von α -Kristallen zu rechnen.

Die Auswirkungen von α' -Kristallen und den Kristallisationstemperaturen auf den Schmelzverlauf im DSC wurde unter „2.3.4 Morphologie Bestimmung“ aufgezeigt. Ein ähnliches Experiment wurde mit einer mit 0,5 % Talkum nukleierten Probe durchgeführt und in der Abbildung 19 dargestellt.

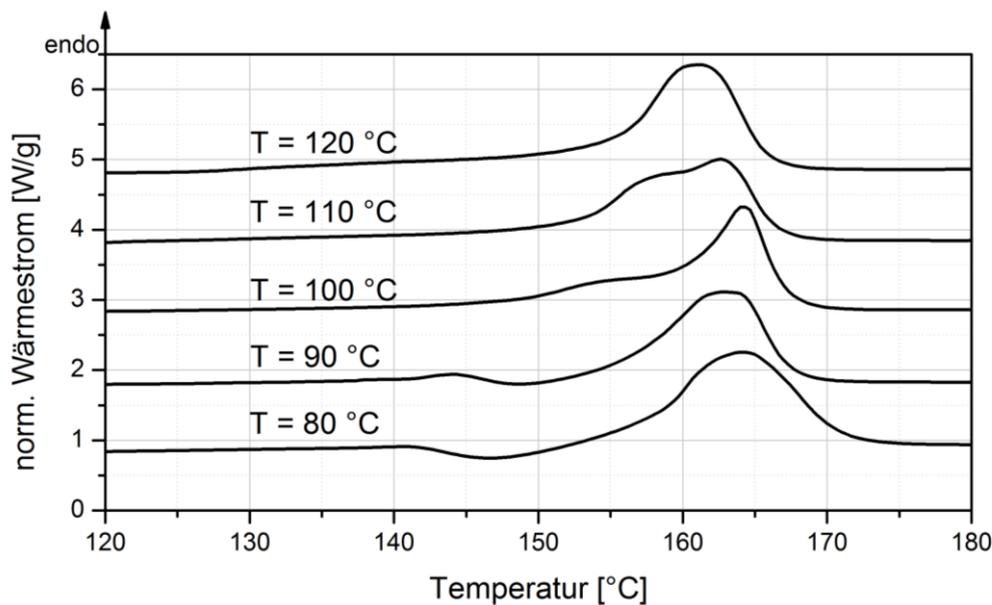


Abbildung 19: Verlauf Schmelzpeaks einer mit 0,5 % Talkum nukleierten PLA1-Probe, kristallisiert bei verschiedenen Temperaturen

Die Umwandlung der α' -Kristalle vor dem Schmelzen ist eine exotherme Reaktion. Diese ist bei den bei 80°C und 90°C kristallisierten Proben deutlich als exothermer Peak zu erkennen. Mit steigender Temperatur sinkt der α' -Anteil. Es kommt zur Ausbildung von Schultern in den Schmelzpeaks. Bei 120°C wird nur noch ein breiter Peak detektiert. Durch den Einsatz von Nukleierungsmitteln wird die Bildung der Kristallstrukturen nicht sichtbar beeinflusst.

Durch die Umwandlung von α' -Kristallen wird die Bestimmung des Kristallinitätsgrades aus der Schmelzenthalpie erschwert und fehlerhaft. Auch die Ermittlung der Kristallinität aus der Änderung der Wärmekapazität beim Glasübergang liefert nur bedingt verlässliche Werte, da der Anteil der starren amorphen Phase nicht bestimmt werden konnte. Die Abbildung 20 zeigt die berechneten Kristallinitäten, berechnet aus der Schmelzenthalpie (schwarz) und der Änderung der Wärmekapazität beim Glasübergang (grau). Die Temperaturbedingungen sind von links nach rechts ungetempert/amorph (am.), T1, T2 und T3.

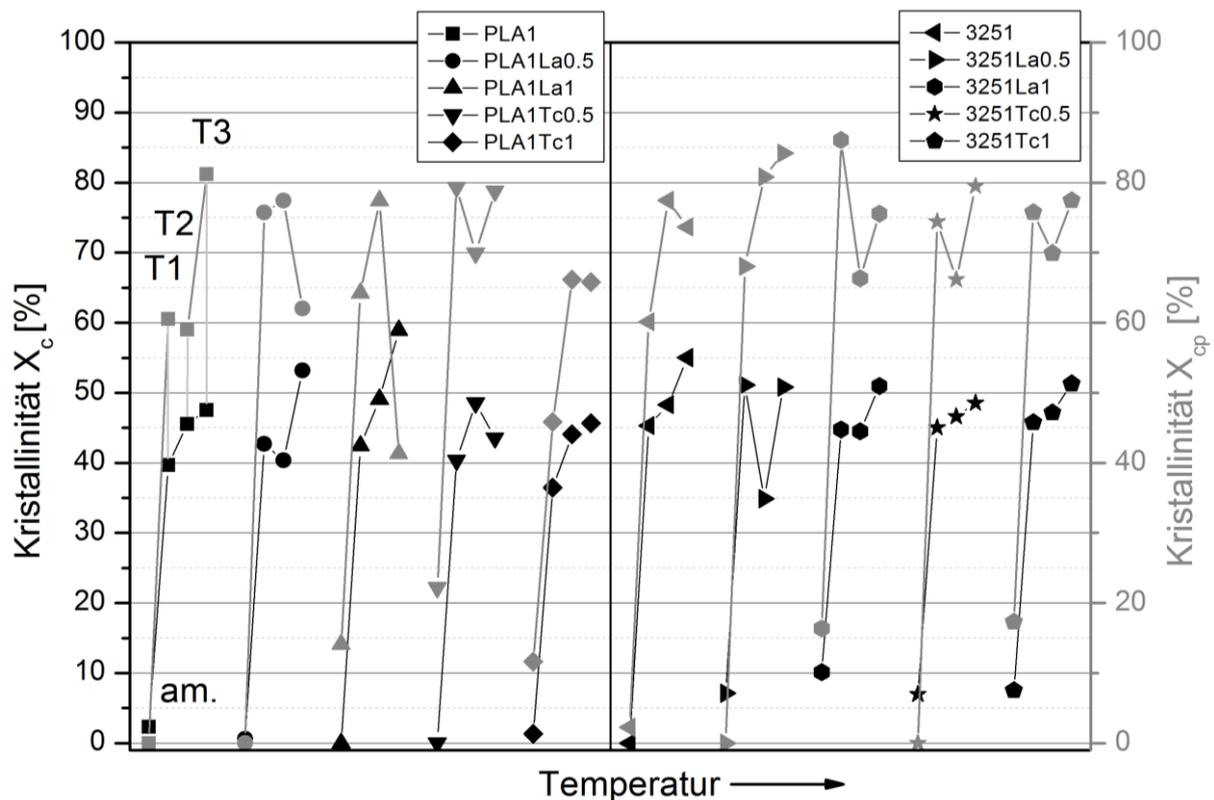


Abbildung 20: Ermittelte Kristallinitäten, Temperbedingungen von links nach rechts: ungetempert (am.), T1, T2, T3.

Die berechneten Kristallinitäten aus der c_p -Stufe bei T_g sind deutlich größer als die aus der Schmelzenthalpie. Dies liegt an dem bereits geschilderten Sachverhalt, dass die starre amorphe Phase nicht mit rausgerechnet wurde. Die ungetemperten Proben weisen alle Kristallinitäten (X_c) von unter 10 % auf. Aufgrund der Fehlerbehaftung durch die Kristallumwandlung kann von nahezu amorphen Proben ausgegangen werden. Mit der Zunahme der Kristallisation ist keine einheitliche Erhöhung der Kristallinität zu erkennen. Auch spiegeln die verschiedenen Bestimmungsmethoden unterschiedliche Verläufe dieser wieder. Bei der Betrachtung der Kristallinitäten X_c ist ein tendenzieller Anstieg der Kristallinität mit steigender Kristallisationstemperatur zu erkennen. Mit ihr steigt auch der α -Kristallanteil. Die Einarbeitung der Nukleierungsmittel zeigt nach den gewählten Temperzeiten keinen Einfluss auf die Kristallinität. Bei kürzeren Zeiten wären höhere Kristallinitäten für die nukleierten Systeme zu erwarten, da mehr wachstumsfähige Keime vorhanden sind.

Bei der Annahme eines Fehlers von 5 % bis 10 % Kristallinität können die berechneten Werte als ähnlich angesehen werden. Die eingestellte Kristallinität X_c befindet sich überwiegend im Bereich von 35 % bis 55%.

Wenn die Kristallinität nur zum Teil eingestellt ist, kommt es zur Kaltkristallisation beim Aufheizen. Je nach Wirkung und Anteil von Nukleierungsmitteln verschiebt sich die Kristallisation zu niedrigeren Temperaturen. In der Abbildung 21 sind die ersten Heizläufe der ungetemperten spritzgegossenen Proben dargestellt.

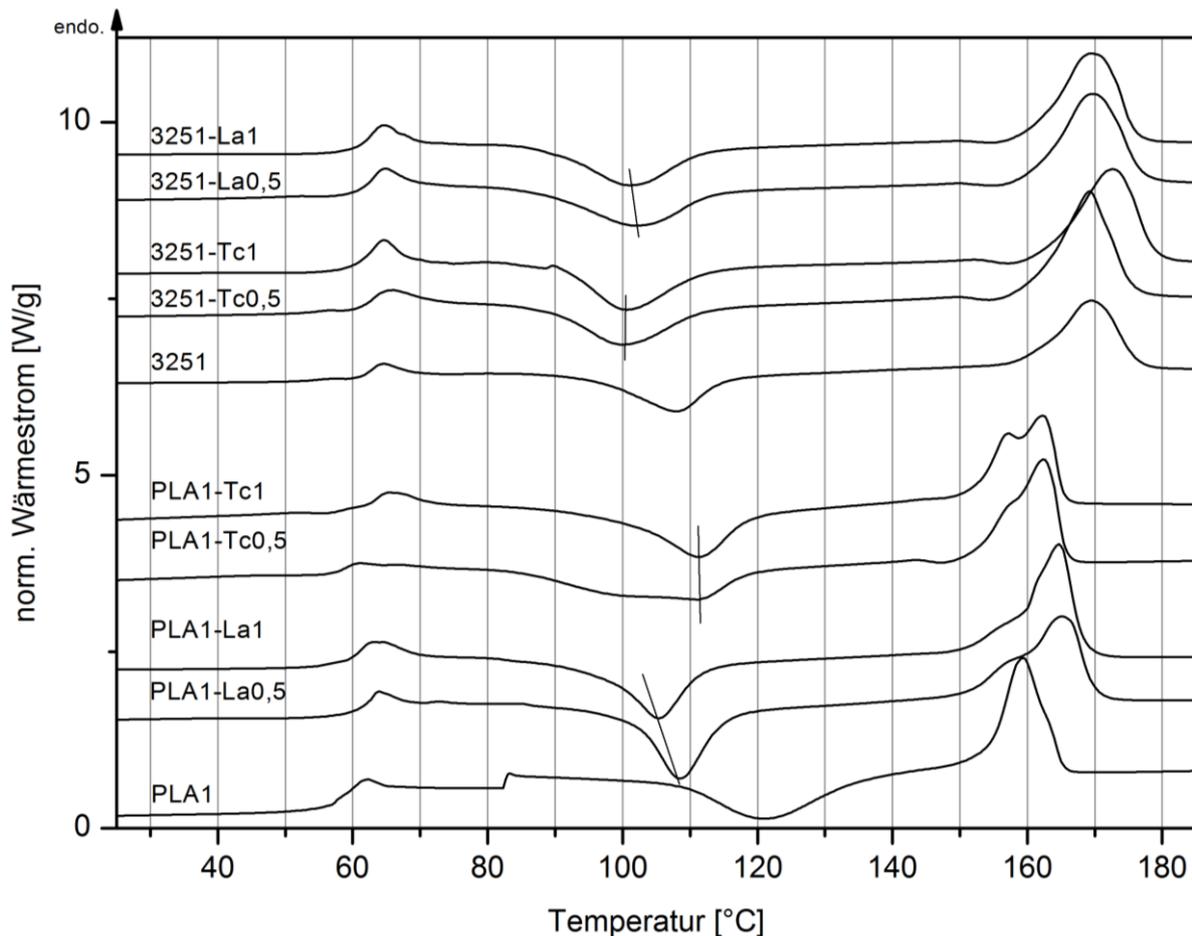


Abbildung 21: Heizläufe der ungetemperten Proben

Die Lage der Kaltkristallisation ist auch abhängig vom eingesetzten PLA. Die Temperaturen bei den Maxima zeigen die größte Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit. So erreicht das 3251 bei 110°C das Maximum der Kaltkristallisation, das PLA1 entgegen erst bei 123°C. Bei dem PLA 3251 ist die Lage für die Maxima der Kaltkristallisation für beide Konzentrationen und Typen an Nukleierungsmittel etwa gleich. Sie liegen zwischen 100°C und 103°C. Die PLA1-Proben zeigen jedoch deutlichere Unterschiede. Das Lak führt bei den gewählten Konzentrationen zu einer größeren Verschiebung, wobei mit höherer Konzentration an Nukleierungsmittel auch die Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen zunimmt. Die Wirkung von Talkum ist nicht so stark. Auch der größere Anteil an Talkum führt nicht zu niedrigeren Temperaturen. Mit einer Verschiebung der Maxima deutlich unter 100°C ist nicht zu rechnen, da die maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei etwa 105°C (abhängig von der PLA-Type) liegt.

Durch die unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen sind verschiedene Ausformungen der Schmelzpeaks aufgezeichnet wurden. Diese können auf unterschiedliche Lammellendicken hindeuten.

Die Einarbeitung von Nukleierungsmitteln führt zu einer Kristallisation im Kühllauf der DSC-Messungen. Dies ist in der folgenden Abbildung 22 gezeigt.

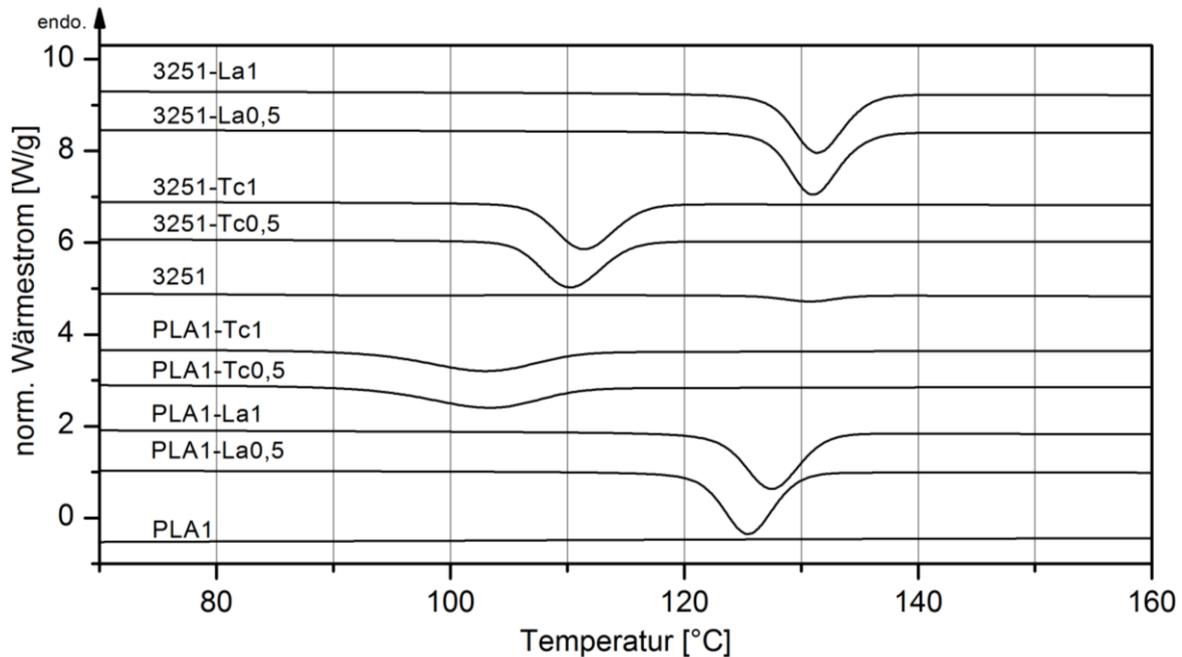


Abbildung 22: Kühlläufe der ungetemperten Proben

Die unmodifizierten Proben weisen im Kühllauf keine Kristallisation auf. Durch die Einarbeitung von Lak in den PLA-Typ 3251 wird für beide Konzentrationen dieselbe Lage erreicht. Mehr Lak verschiebt die Kristallisation nicht, im Gegensatz zu den mit Lak nukleierten PLA1-Proben. Hier verschiebt sich die Lage der Kristallisation um etwa 5 K zu höheren Temperaturen, die Probe PLA1-La1 beginnt früher zu kristallisieren. Die Unterschiede der eingearbeiteten Talkumkonzentrationen auf die Temperaturen des Peakmaximums betragen etwa 1 K. Durch die Einarbeitung von Nukleierungsmitteln kristallisiert der Typ 3251 bei der abkühlenden Schmelze schon bei höheren Temperaturen, als das PLA1. Die breiten Peaks für PLA1-Tc0,5 und PLA1-Tc1 deuten auf eine geringere Nukleierungswirkung hin. Je schmaler der Kristallisationspeak ist, desto schneller wird die Kristallinität eingestellt. Die Nukleierungswirkung für PLA-3251 ist wesentlich besser, da der Peak schmaler ist.

4.1.2 Röntgenbeugung

Zur Bestimmung der eingestellten Kristallstruktur wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Die verschiedenen Kristallisationstemperaturen sollten zu unterschiedlichen Strukturen führen. Eine direkte Messung der spritzgegossenen Prüfkörper war nicht möglich, daher wurden diese zu Platten gepresst und bei denselben Bedingungen getempert wie die Spritzgussprüfkörper. Aufgrund der geringen Unterschiede der Abmessungen der Elementarzellen sind nur geringe Unterschiede in den Diffraktogrammen zu erwarten.

Die Abbildung 23 stellt die gemessenen Beugungsdiagramme der Proben PLA1-am und PLA1-T3 dar. Der Halo der Probe PLA1-am ist typisch für ein amorphes Material.

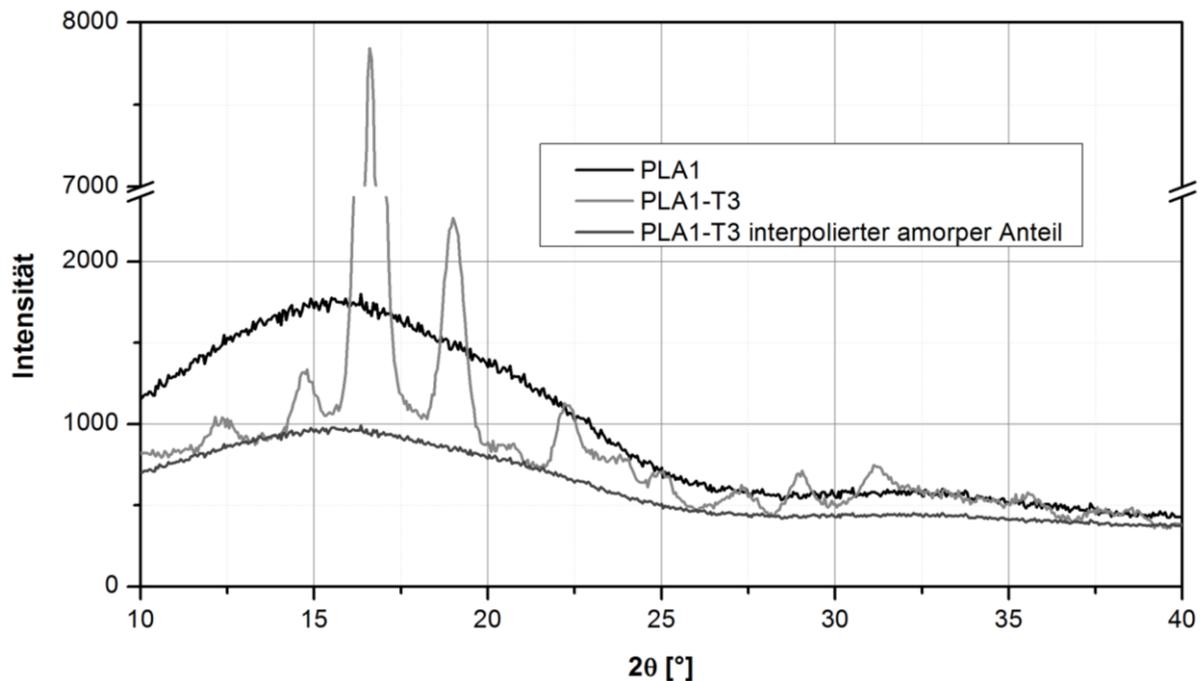


Abbildung 23: Diffraktogramme der Proben PLA1 und PLA1-T3, sowie interpolierten amorphen Anteil der Probe PLA1-T3

Aus den DSC-Messungen geht eine Kristallinität der Probe PLA1-T3 von $X_c = 55\%$ hervor. Das Diffraktogramm der teilkristallinen Probe setzt sich aus der Intensität der kohärenten Strahlung, der Intensität der an amorph angeordneten Atomen gebeugten Strahlung und der Intensität der an kristallin angeordneten Atomen gebeugten Strahlung zusammen. Zur Verdeutlichung der amorphen und kristallinen Anteile in der Probe PLA1-T3 wurden die gemessenen Intensitäten der ungetemperten Probe mit dem amorphen Anteil der teilkristallinen Probe (45%) multipliziert. Diese Methode berücksichtigt aber nicht den kohärenten Anteil, sodass eine Verschiebung zu niedrigeren Intensitäten stattfand. Die Lage des so erhaltenen Beugungsdiagrammes wurde um 180 Intensitäten nach oben verschoben.

Die gemessenen Kristallinitäten hängen zwar von der Bestimmungsmethode ab, jedoch zeigt sich hier eine gute Näherung, wenn der amorphe Anteil mit den gemessenen Intensitäten der amorphen Probe interpoliert wird. Der Verlauf der errechneten Intensitäten des Halos bei 45% amorphem Anteil entspricht in etwa dem Diffraktogramm der Probe PLA1-T3 nur ohne Peaks.

Der Halo der Probe PLA1 liegt im Bereich von $<10^\circ$ bis 27° . Die Probe ist amorph. Dies deckt sich mit den Kenntnissen über PLA, welches eine niedrige Kristallisationsgeschwindigkeit besitzt, und somit nicht beim schnellen Abkühlen kristallisiert.

In der Abbildung 24 sind die Beugungsdiagramme der ungetemperten und getemperten PLA1-Proben dargestellt. Die Diffraktogramme wurden auf den Winkelbereich 11° bis $23,5^\circ$ beschränkt. Außerhalb dieses Bereiches sind keine deutlichen Effekte aufgetreten. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Maxima in den Beugungsdiagrammen normiert. Die Unterschiede in den Intensitäten waren allerdings gering. Die Benennung der Peaks mit den Laue-Indizes wurde von [14] übernommen. Zusätzlich ist das Beugungsdiagramm einer aus der Schmelze abgekühlten 3251-Probe zusehen, welches aufgrund der Kristallisationstemperatur von 130°C keine α' -Kristalle enthält.

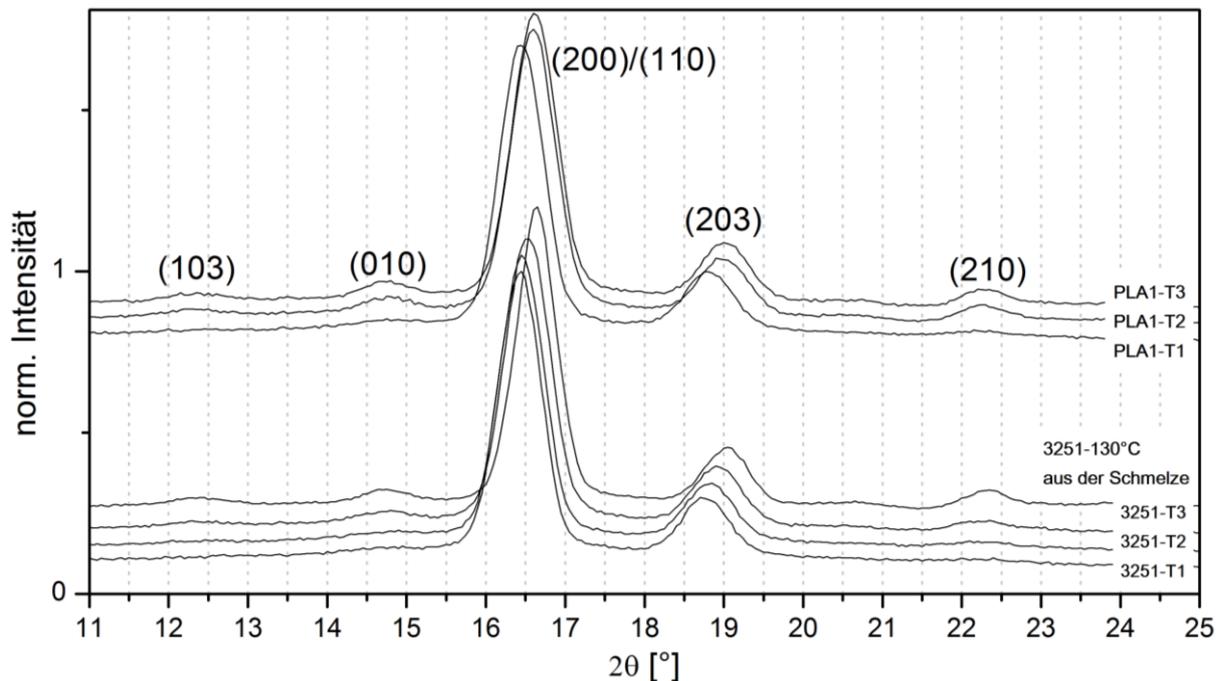


Abbildung 24: Diffraktogramme von getemperten, unmodifizierten PLA1 und 3251 Proben

Die getemperten Proben weisen die beiden Hauptpeaks (200)/(110) und (203) auf. Es ist auch die Verschiebung der Peaklage mit zunehmender Kristallisationstemperatur zu erkennen. Da sich die Lage der Peaks der Proben PLA1-T2 und PLA1-T3 nur geringfügig ändert, ist der α -Kristallanteil in der Probe PLA1-T3 nur minimal höher als der in Probe PLA1-T2. Die 16 K Temperaturdifferenz haben in dem Temperaturbereich von 107°C bis 123°C nur geringe Auswirkung auf die Verteilung der Kristallarten. Die Peaks (103) und (210) sind ansatzweise zu erkennen, diese zeigen das Vorhandensein von α -Kristallen an. Die Probe PLA1-T1, welche bei 90°C getempert wurde, weist keinen (103)-Peak auf. Der (210)-Peak ist sehr schwach ausgebildet. Im direkten Vergleich mit der Probe 3251-T1 sind die Peakmaxima der Peaks (200)/(110) und (203) beim gleichen Winkel. Bei dem (200)/(110) Peak liegen beide auf 16,45°, bei dem (203)-Peak liegt das Maximum bei 18,75° und das der Probe PLA-T1 bei 18,75°.

Die Beugungsreflexe (210) und (103) sind nicht bei der Probe 3251-T1 zu erkennen. Es kann von ausschließlich α' -Kristallen in der Probe ausgegangen werden. Die bei 98°C getemperte Probe 3251-T2 weist wie die Probe PLA1-T1 keinen (103)-Peak und andeutungsweise den (210)-Peak auf, jedoch ist die Lage des Maximums des Peaks (203) bei 18,85°. Die Verschiebung erfolgt durch die Anwesenheit von α -Kristallen. Der Anteil an α -Kristallen sollte allerdings sehr gering sein, da der (200)/(110)-Peak, der aus der Schmelze abgekühlten Probe, deutlich mehr verschoben ist. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass beim Aufheizen in der Presse eine höhere Temperatur erreicht wurde, bevor diese sich einpegelte. In der Regel war die Temperatur aber maximal 2°C für 30 Sekunden über der vorgegebenen Temperatur. Sodass auch α -Kristallkeime gebildet wurden und zu wachsen begannen. Die Intensitäten für die Beugungsreflexe (103), (010) und (210), der aus der Schmelze abgekühlten Probe, nehmen nicht weiter zu.

Durch das Nachbehandeln der Proben bei den gewählten Temperbedingungen kristallisieren die Proben PLA1-T1 und 3251-T1 in der α' -Form. Die nach den Bedingungen T3 getemperten Proben

zeigen genau wie die Probe PLA-T2, dass beide Kristallformen gebildet wurden. Dies lässt sich auch für die Probe vermuten, wenn auch der Anteil an α' -Kristallen den der α -Kristalle überwiegt. Durch höhere Temperaturen beim Kristallisieren werden weniger α' - und mehr α -Kristalle gebildet.

4.1.3 Mikroskopie

Die verschiedenen Kristallisationsbedingungen haben Auswirkungen auf die Bildung der kristallinen Strukturen. Für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden die Prüfkörper aus dem Glaszustand getempert. Durch langsames Abkühlen der Schmelze und Halten der Temperatur, bei den gewählten Bedingungen über längere Zeit, erfolgt auch eine Kristallisation. Die AFM-Aufnahmen zeigen deutliche Unterschiede, in Ausprägung und Größe, der kristallinen Überstrukturen. In der Abbildung 25 sind die AFM-Bilder für das nicht nukleierte PLA1 dargestellt.

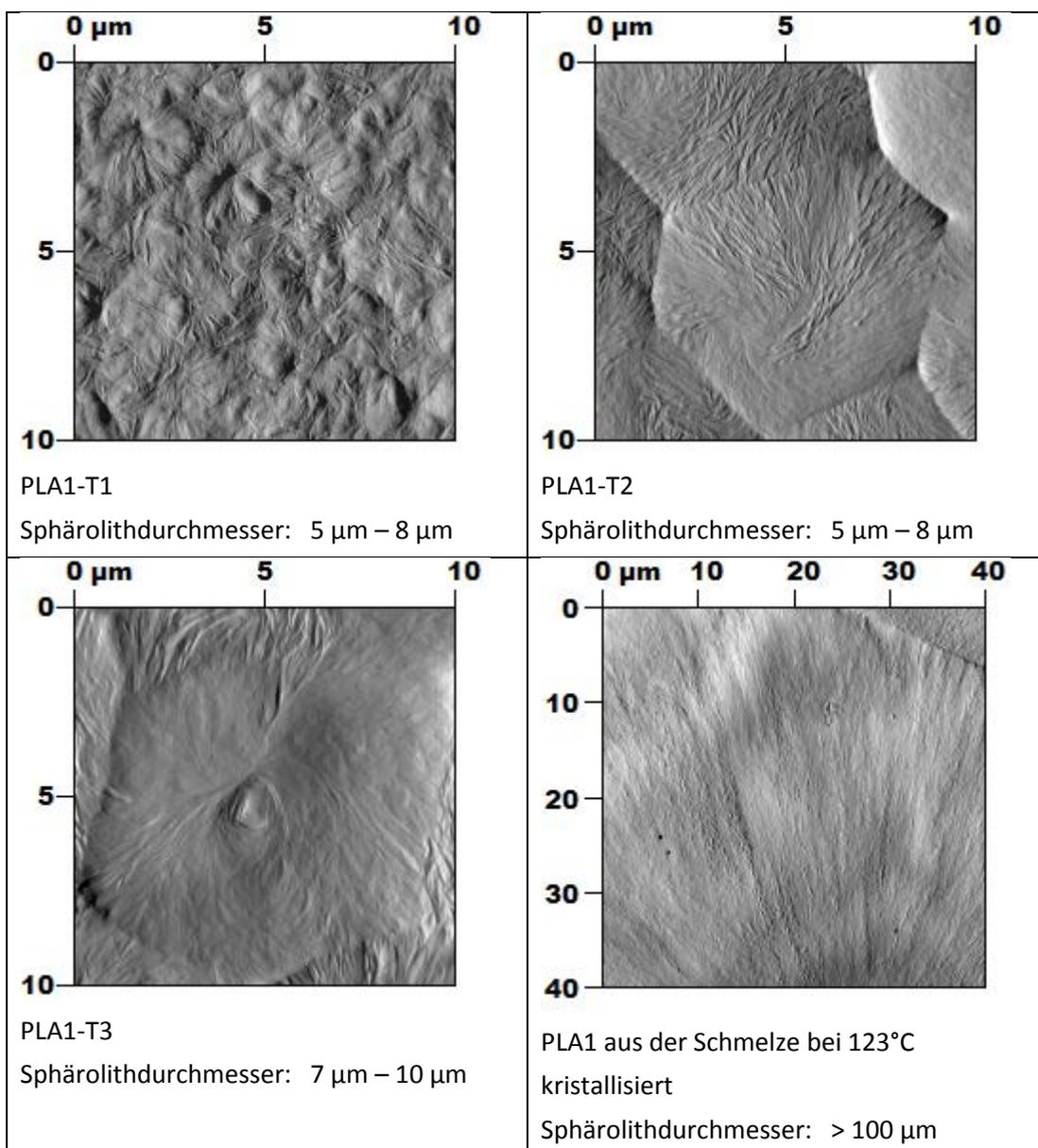


Abbildung 25: AFM-Aufnahmen einer bei verschiedenen Temperaturen getemperten PLA1-Probe

Zu erkennen ist, dass mit steigender Kristallisationstemperatur auch der Durchmesser der gebildeten Sphärolithe zunimmt. Mit steigender Temperatur sinkt die Anzahl an Keimen, die die kritische

Keimgröße überschreiten. Dadurch werden weniger Sphärolithe gebildet. Die gebildeten Sphärolithe begrenzen sich erst nach größerer Ausbreitung gegenseitig im Wachstum. Die langsame Abkühlung aus der Schmelze und das anschließende Halten der Temperatur hat die Ausbildung von deutlich größeren Sphärolithen zur Folge. Obwohl die Kristallisationstemperatur identisch mit der der Probe PLA1-T3 ist, sind die Sphärolithgrößen so unterschiedlich. Dies kann wie folgt erklärt werden. Mit dem Abkühlen der Probe aus der Schmelze sinkt auch die kritische Keimgröße. Mit sinkender Temperatur steigt die Keimdichte. Die Probe PLA1-T3 durchläuft beim Aufheizen Temperaturbereiche in denen schon kleinere Keime wachstumsfähig sind und auch wachsen. Mit steigender Temperatur wachsen diese und bleiben stabil. Bei Erreichen der Kristallisationstemperatur liegen in der Probe PLA1-T3 neben den neu gebildeten, stabilen Keimen auch die gewachsenen Keime, die bei niedrigeren Temperaturen gebildet wurden, vor. Somit ist in der PLA1-T3 Probe die Keimdichte höher, was einen geringeren Sphärolithdurchmesser mit sich bringt. Die PLA1-Tc0,5 Proben zeigen ein vergleichbares Verhalten. Die Aufnahmen sind in der Abbildung 26 abgebildet.

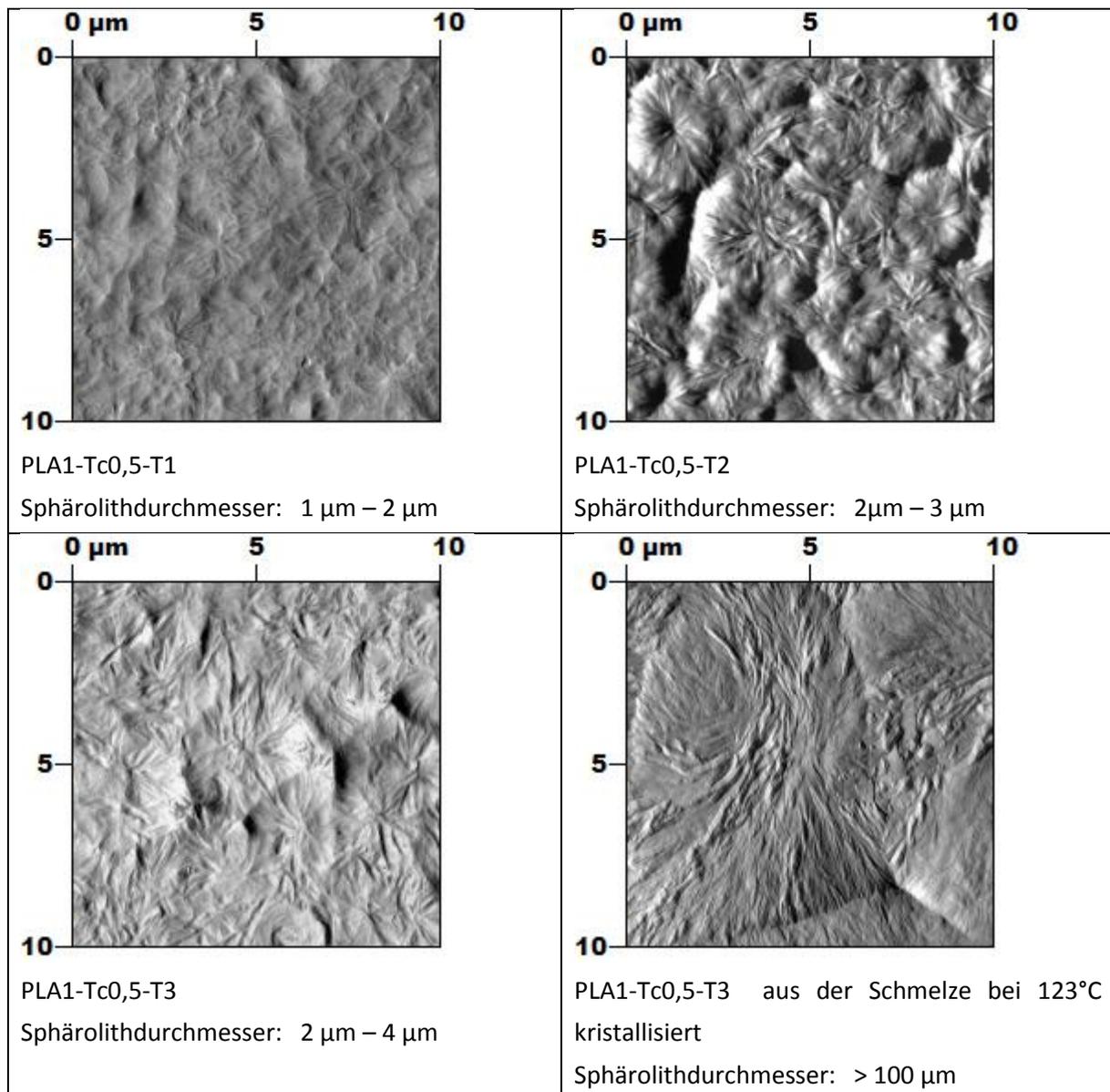


Abbildung 26: AFM-Aufnahmen einer bei verschiedenen Temperaturen getemperten PLA1-Tc0,5-Probe

Die Sphärolithgröße nimmt, mit steigender Kristallisationstemperatur, nur gering zu. Durch die Nukleierungsmittel wird die Keimdichte erhöht, dies ist besonders bei höheren Temperaturen für das Erzeugen von feinen, sphärolithischen Strukturen von Vorteil. Dies sind Anzeichen dafür, dass die Dichte an wachstumsfähigen Keimen ähnlich ist. Der Größenunterschied der Sphärolithe, die durch das Abkühlen aus der Schmelze und durch das erneute Erwärmen entstanden sind, lässt sich ähnlich zu den Unnukleierten erklären. Jedoch hat das Talkum auch seinen Einfluss. Bei den mit Talkum modifizierten PLA Proben setzt die Nukleierungswirkung beim Abkühlen mit 10 K/min bei einer Temperatur von 120°C ein, durch die gewählten 2 K/min setzt allerdings die Wirkung schon bei etwas höheren Temperaturen ein. Dies erhöht die Keimdichte; die Sphärolithe werden nicht mehr so groß. Aus den Aufnahmen ist nur bedingt erkennbar, dass die Lamellendicke mit der Kristallisationstemperatur zunimmt.

Unter dem Lichtmikroskop konnten keine aussagekräftigen Bilder für die Temperbedingungen T1 ... T3 aufgenommen werden. Die Sphärolithdichte war zu hoch. Bei den PLA1-Proben, die aus der Schmelze abgekühlt wurden, sind Sphärolithe im Lichtmikroskop zu erkennen. In der Abbildung 27 (a) ist ein großer Sphärolith zu erkennen, der durch das Abkühlen der PLA1-Probe aus der Schmelze mit 2 K/min auf 123°C und anschließender Haltezeit von 1 Stunde gewachsen ist. Die Abbildung 27 (b) zeigt die PLA1-Probe, welche in der Plattenpresse bei 130°C, aus der Schmelze abgekühlt, getempert wurde.

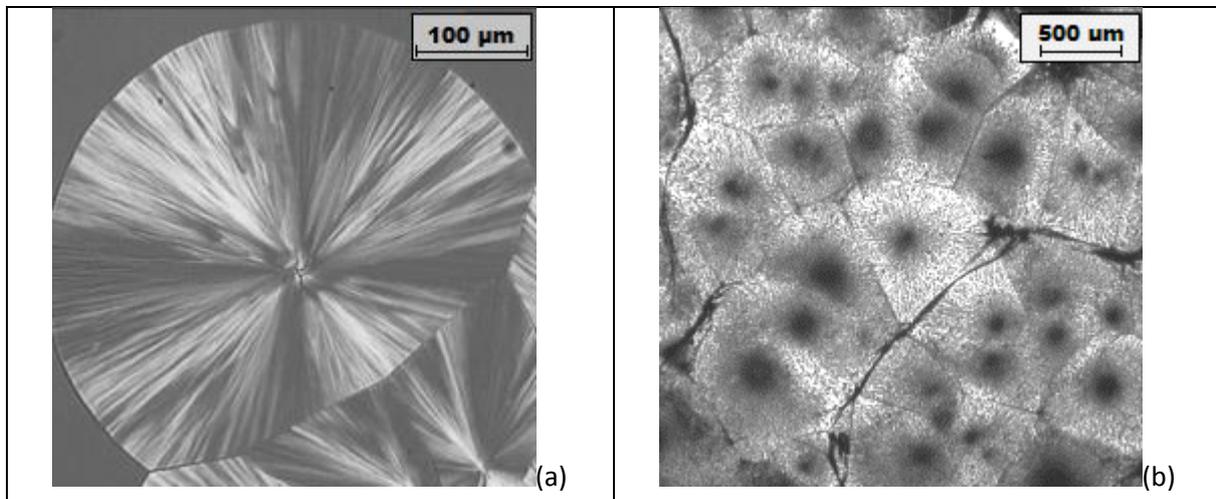


Abbildung 27: Lichtmikroskopaufnahmen: (a) PLA1 aus Schmelze abgekühlt, 1h gehalten, 123°C; $h = 500 \mu\text{m}$
(b) PLA1 aus Schmelze abgekühlt, 1h gehalten, 130°C, $h \approx 10 \mu\text{m}$

In der Abbildung 27 (b) sind Risse zwischen den Sphärolithen zu erkennen. Bereits bei der Entnahme aus der Presse waren Risse zu erkennen. Die Rissausbreitung findet an der Phasengrenze statt. Durch den Volumenschrumpf beim Kristallisieren werden zwischen den Sphärolithen Zugspannungen hervorgerufen.[21] Diese Spannungen steigen mit der Sphärolithgröße. Nur wenige Moleküle reichen von einem Sphärolithen in den benachbarten Sphärolithen, daher können diese Spannungen besonders bei großen Sphärolithen zu Rissen führen. [21] Normprüfkörper reißen bei solch einem Tempervorgang, da sie an den Schultern durch den Pressrahmen fixiert sind, und die Dehnung des PLAs zu gering ist.

4.2 Mechanischen Eigenschaften

4.2.1 Wärmeformbeständigkeit

Zur Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit wurden HDT-B Messungen an den spritzgegossenen Prüfkörpern durchgeführt. Die thermische Nachbehandlung der Prüfkörper erzeugte unterschiedliche Kristallinitätsgrade, Kristallstrukturen und Sphärolithgrößen. In der Abbildung 28 sind die ermittelten HDT-B Werte dargestellt. Zusätzlich ist noch der Kristallinität X_c mit aufgetragen.

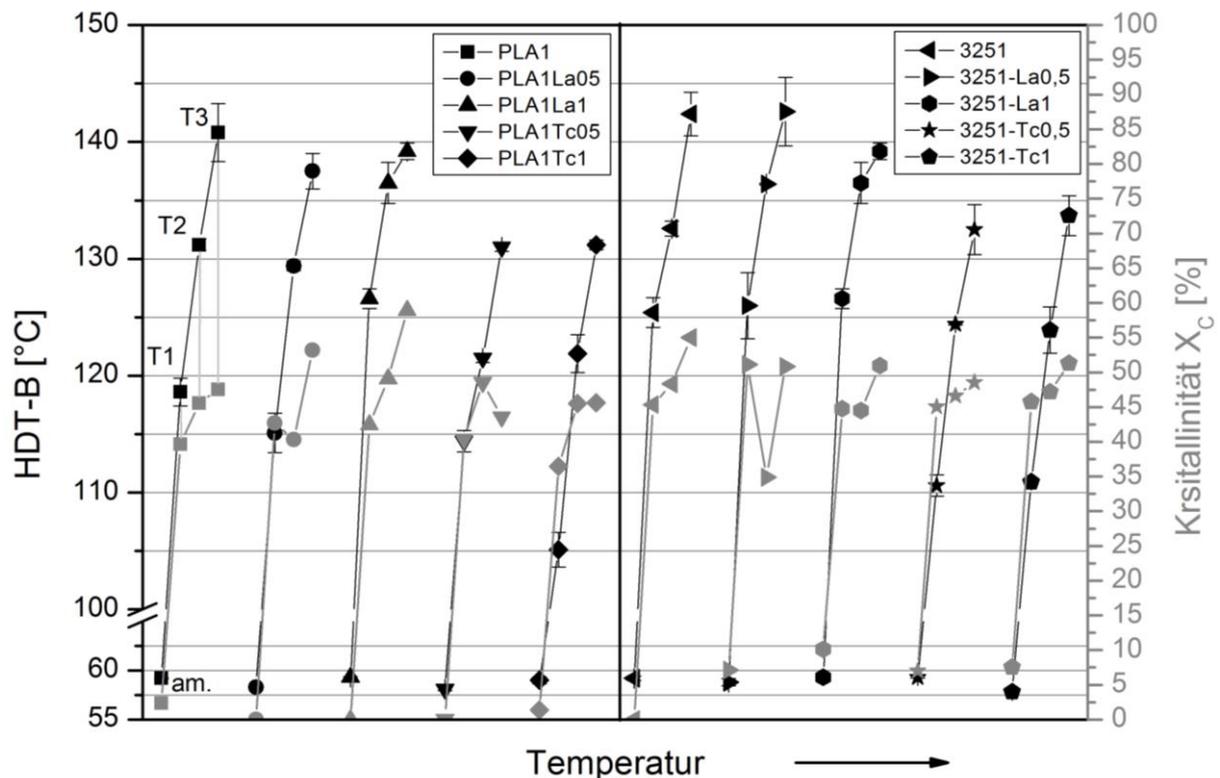


Abbildung 28: HDT-B und X_c über der Temperatur; am., T1, T2, T3

Die Wärmeformbeständigkeitstemperaturen der ungetemperten Proben liegen alle im Bereich von 57 - 60°C. Im Bereich des Glasübergangs erweichen die amorphen Bereiche, wodurch es zur Durchbiegung der Prüfkörper kommt. Eine kristalline Phase würde als Versteifung dienen.

Durch das Tempern der Prüfkörper wurden die Proben teilkristallin. Die amorphen Anteile führen zur Versteifung der Prüfkörper und somit zur Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit. Es ist aber keine lineare Beziehung zwischen den bestimmten Kristallinitätsgraden und den gemessenen HDT-B Werten zu erkennen. So zeigt sich, dass eine ähnlich hohe Wärmeformbeständigkeit bei verschiedenen Kristallinitäten erreicht werden kann. Die Probe PLA-La1-T3 weist einen Kristallinitätsgrad von 59 % und eine HDT-B von 139 °C auf. Im Gegensatz dazu ist die HDT-B der unmodifizierten Probe PLA1-T3 bei 48 % Kristallinität 142°C. Dies liegt an den ermittelten Kristallisationswerten, die durch die Bestimmung fehlerbehaftet sind.

Abhängig von den Temperbedingungen ändern sich die Anteile der α' - und α -Strukturen. Mit steigender Temperatur wird die Bildung von α -Kristallen bevorzugt. Auch nimmt mit steigender Temperatur die Sphärolithgröße zu. Die Betrachtung, der HDT-B Werte über die

Temperbedingungen, zeigt die Einflüsse der Zunahme der Kristallinität, der α -Kristalle und Sphärolithgröße auf diese.

Die Betrachtung nur einer dieser Größen reicht zur Begründung nicht aus. So nimmt die Wärmeformbeständigkeit zu, obwohl die Kristallinität sich kaum ändert (PLA1-La1) oder sogar abnimmt (PLA1-La0,5).

Die mit Talkum modifizierten Proben weisen, nach dem Tempern, deutlich geringere Wärmeformbeständigkeiten auf, als im Vergleich zu den unmodifizierten Proben. Für die Temperbedingung T1 ist dies am deutlichsten. So sinkt die HDT-B um bis zu 25 K für mit Talkum nukleierte Proben. Durch die Nukleierung mit Lak ist keine einheitliche Beeinflussung zu erkennen. Die Unterschiede zwischen T2 und T3 sind bei der mit 1 % Lak modifizierten Probe am geringsten. Praktisch gesehen kann eine ähnlich hohe Wärmeformbeständigkeit mit weniger Energieeinsatz erzeugt werden. Die unterschiedlichen Konzentrationen an Talkum haben keine Auswirkung auf die HDT. Durch die Einarbeitung von mehr Lak steigen die gemessenen Werte, vor allem bei den Temperbedingungen T1 und T2.

Die beiden PLA-Typen weisen ähnliche HDT-B Werte bei analogen Bedingungen auf. Auch führt die Nukleierung zu vergleichbaren Ergebnissen.

4.2.2 Kennwerte des Zugversuchs

Zur Bestimmung der Verformungs- und Festigkeitskennwerte bei einachsiger Beanspruchung wurde der Zugversuch durchgeführt. Mit der Zunahme der Kristallinität ist eine Erhöhung des E-Moduls zu erwarten, auch wird die Dehnung abnehmen. Dies liegt an der Versteifung der Probe aufgrund der geordneten Bereiche. In der Abbildung 29 sind typische Verläufe des gemessenen Spannungs- und Dehnungsverhaltens exemplarisch dargestellt.

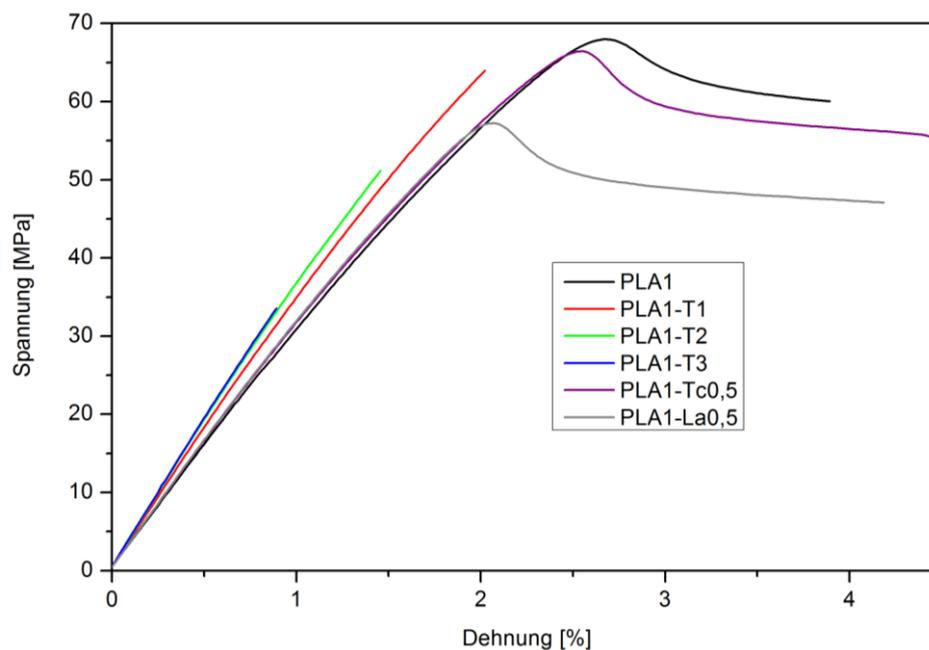


Abbildung 29: Typische Spannungs-Dehnungs-Verläufe

Es ist zu erkennen, dass, mit steigender Tempertemperatur, die Annahme der Zunahme des E-Moduls und die Abnahme der Dehnung zutreffen. Die ungetemperten Proben weisen eine Streckgrenze auf. Die abgebildeten Verläufe für die ungetemperten Proben sind typisch für duktile Werkstoffe, welche nach der Streckgrenze eine Einschnürung ausbilden. Bei den gemessenen Proben kam es allerdings nicht dazu, es war eine Eintrübung des schmalen parallelen Mittelstücks zu beobachten. Die Trübung wurde durch Crazes (Mikrorisse) vorgerufen, welche senkrecht zur Zugrichtung verliefen. Durch die Bildung und Ausbreitung der Mikrorisse nimmt die gemessene Zugspannung ab. Die Ausbreitung der Crazes führt zur Rissbildung und zum Bruch der Probe.

In den Abbildungen 30 und 31 sind die bestimmten E-Module, Zugfestigkeiten und die dazugehörigen Dehnungswerte dargestellt. Unter 4.1.1 wurden die ermittelten Kristallinitäten aufgezeigt, für X_c war tendenziell eine Steigerung mit Zunahme der Kristallisationstemperatur zu erkennen. Mit der Zunahme der Kristallinität und des α -Kristallanteils nimmt auch der Sphärolithradius zu.

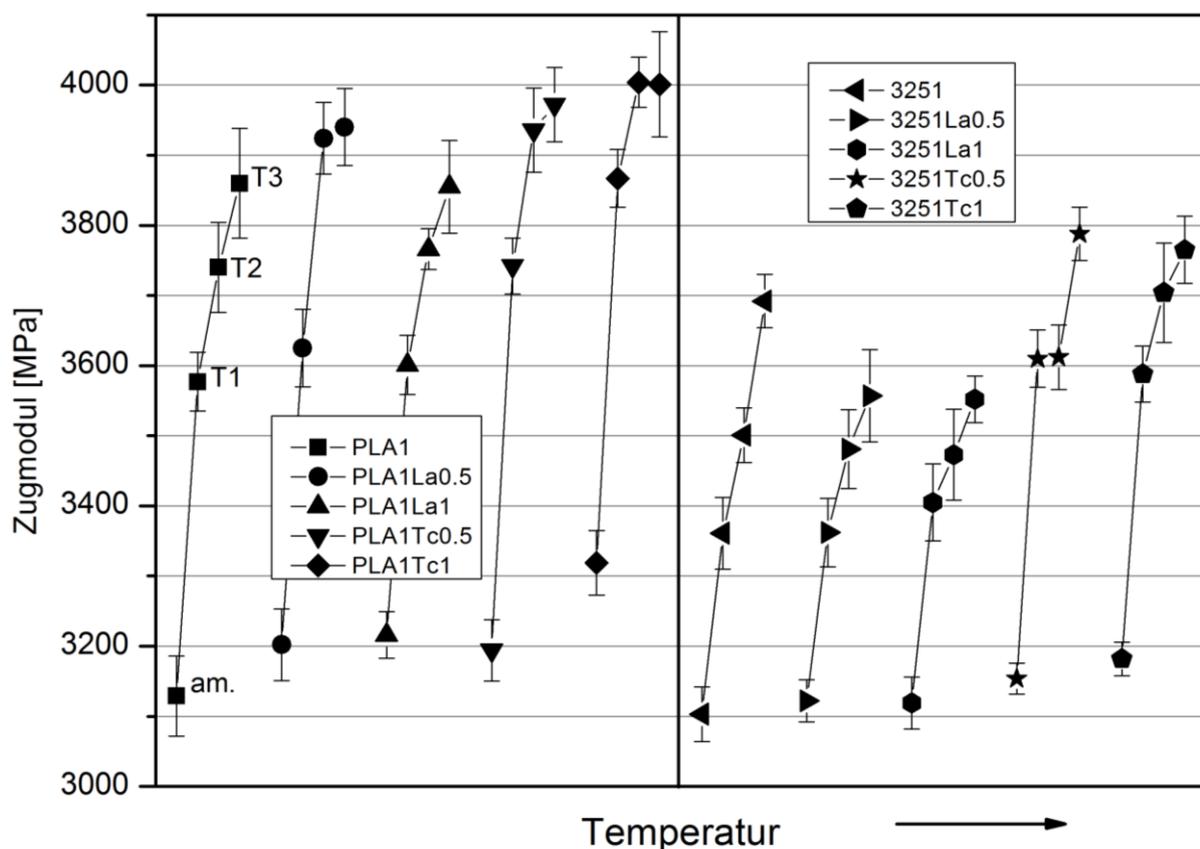


Abbildung 30: Zugmodul über der Temperatur

Durch das Tempern steigt der E-Modul von etwa 3200 MPa auf rund 3900 MPa für die PLA1 Proben an. Bei dem 3251 ist die Zunahme geringer, hier steigt der E-Modul von rund 3100 MPa auf 3700 MPa. Die Steigerung der Elastizitätsmodule beträgt nur rund 20 %, jedoch wurden die Prüfkörper unterhalb von T_g bei Raumtemperatur gemessen. Unterhalb von T_g sind sowohl die Molekülketten in den kristallinen Bereichen als auch in den Bereichen starr. Oberhalb von T_g steigt die Beweglichkeit der Moleküle, in den amorphen Bereichen, wodurch dann der E-Modul abnimmt. Ein höherer Elastizitätsmodul bedeutet eine geringere Verformung bei Krafteinwirkung.

Durch die Einarbeitung des Talkums steigt die Steifigkeit der Proben. Die Wirkung ist bei beiden PLA-Typen zu erkennen. Lak bewirkt für die PLA1-Proben keine deutliche Änderung der E-Module. Im 3251 hingegen verringern sich die gemessenen E-Module bei T3 im Vergleich zur Probe 3251-T3. Die Auswirkungen aufgrund der Konzentrationsunterschiede der Nukleierungsmittel auf die E-Module sind nicht gravierend und innerhalb der hohen Standardabweichungen. Die gemessenen E-Module sind für das PLA1 größer, als die E-Module der bei vergleichbaren Bedingungen getemperten 3251-Proben.

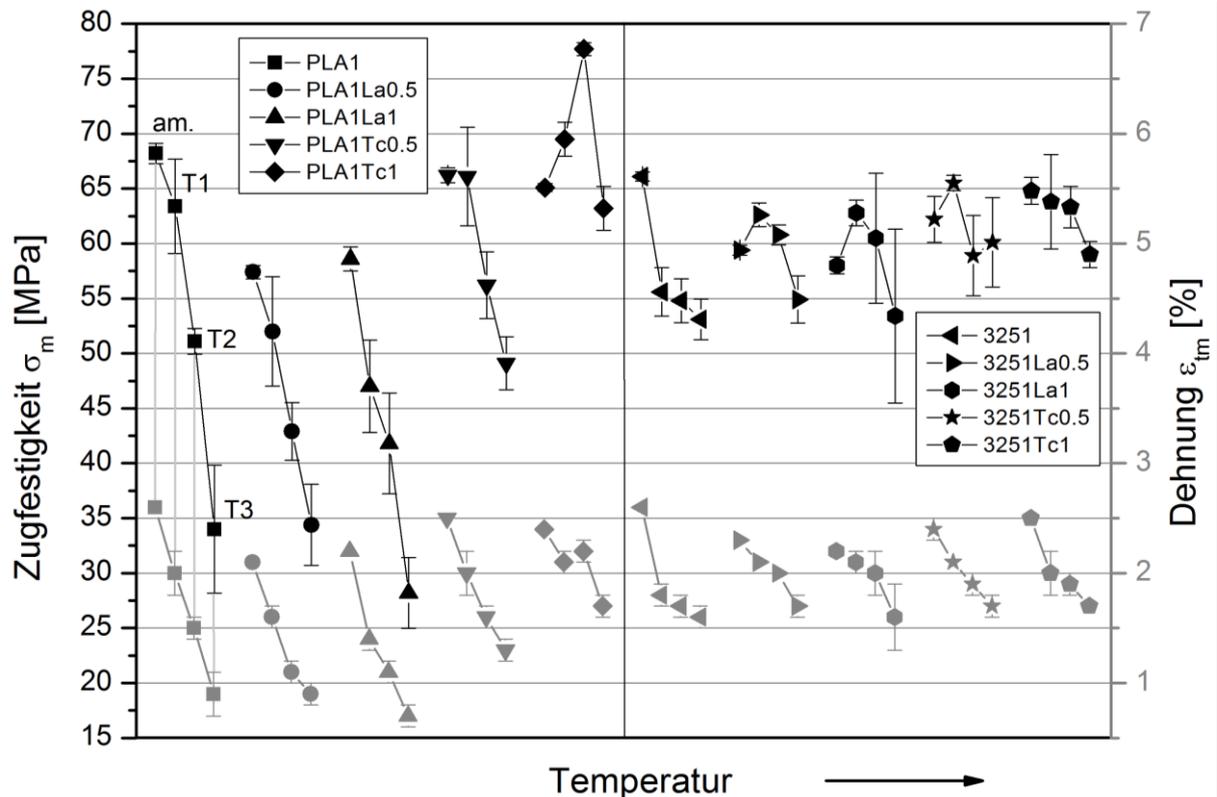


Abbildung 31: Zugfestigkeit und Dehnung über der Temperatur

Die gemessenen Zugfestigkeiten sinken mit zunehmender Kristallisationstemperatur. Bei den getemperten Proben ist die Bruchspannung gleich der Zugfestigkeit. Durch die Einarbeitung von Talkum sinken die Zugfestigkeiten beim Tempern weniger stark als bei den unnukleierten Systemen. Dies trifft auch auf die mit Lak nukleierte PLA-Type 3251 zu. Lak führt zu einer Verringerung der gemessenen Zugfestigkeiten der PLA1-Proben.

Bei manchen Proben scheint sich die Zugfestigkeit, im Vergleich zur zugehörigen amorphen Probe, durch die Temperbedingungen T1 und T2 zu erhöhen. Dies ist bei den nukleierten 3251-Proben, außer 3251-Tc1, zu beobachten. Teilweise treten hohe Standardabweichungen auf. Dadurch lassen sich Aussagen über die Wirkung der Konzentrationsunterschiede nicht treffen.

Die gemessenen Dehnungswerte bei der Zugfestigkeit sind relativ gering. Durch die Kristallisation werden die Proben steifer und die Dehnungswerte kleiner. Die Erhöhung der Kristallisationstemperaturen führt zur weiten Abnahme der Dehnungswerte. Bei den PLA1-Proben verringert sich die Dehnung mehr, als bei den 3251-Proben. Durch die Einarbeitung von Talkum in das PLA1 ist die Abnahme der Dehnung geringer.

Die Zunahme der Kristallinität und der Sphärolithgröße führt zu steiferem und spröderem Materialverhalten. Bei steigenden Temperaturbedingungen werden auch die Kristallinität und die Sphärolithe größer. Mit zunehmender Sphärolithgröße steigen die Zugspannungen zwischen den Sphärolithen, hervorgerufen durch die Dichteänderung beim Kristallisieren. Diese Zugspannungen und evtl. Risse an den Sphärolithgrenzen begünstigen die Bruchausbildung. Durch die Einarbeitung der Nukleierungsmittel wird die Sphärolithgröße reduziert, und somit auch die Spannungen zwischen den Sphärolithen. Durch die Abnahme der Sphärolithgröße nehmen die Zugfestigkeit und die Dehnung zu. Die geringere Abnahme der Dehnung ist bei den mit Talkum modifizierten Proben zu erkennen.

Die scheinbare Steigerung der Zugfestigkeiten bei T1 und T2 für die nukleierten 3251-Proben kann möglicherweise wie folgt erklärt werden. Die gemessenen Zugfestigkeiten für die amorphen Proben werden durch das Nukleierungsmittel in ihrem makroskopischen Verformungsverhalten beeinflusst und behindert. Nach der Kristallisation sind sie in den Zentren der Sphärolithe und beeinflussen dort weniger das Verformungsverhalten.

4.2.3 Schlagzähigkeit nach Charpy

Zur Bestimmung der Fähigkeit der PLA-Proben, Stoß und Schlagenergie zu absorbieren, ohne zu brechen, wurde die Schlagzähigkeit nach Charpy gemessen. Es wurden 5 bis 6 Prüfkörper geprüft. Die Prüfkörper brachen fast alle in mehrere Teile. Die Bruchkanten zeigten keine Verformung auf, daher ist von einem Spröbruchverhalten auszugehen.

Teilweise traten erhebliche Abweichungen auf. Um diese abzumindern, wurden bei Proben mit einer Standardabweichung von über 4 kJ/m^2 jeweils der höchste und der niedrigste gemessene Wert von der Bestimmung ausgeschlossen. Trotzdem blieben die Standardabweichungen für manche Proben äußerst hoch. In der Abbildung 32 sind die gemessenen und korrigierten Schlagzähigkeiten dargestellt.

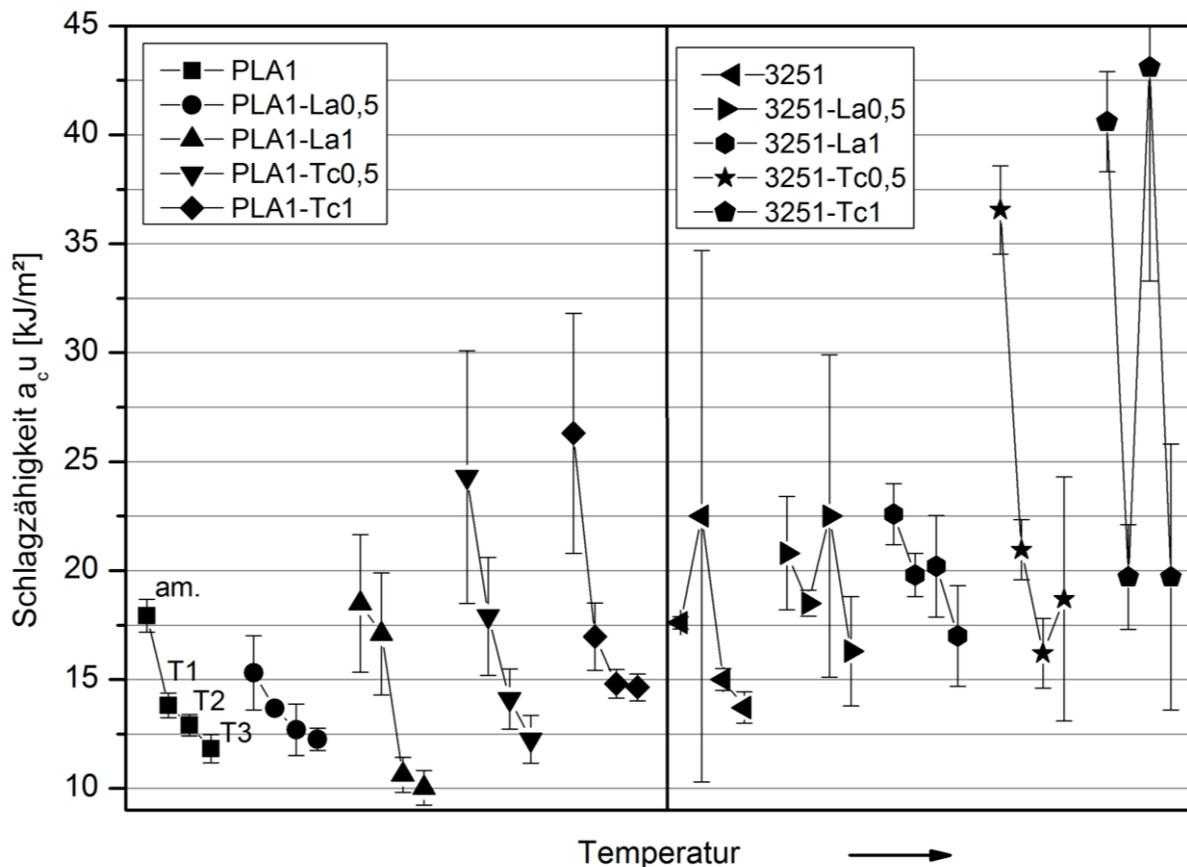


Abbildung 32: Schlagzähigkeit über der Temperatur

Die Schlagzähigkeiten der PLA1-Proben sind niedriger, als die der 3251-Proben (bei vergleichbaren Bedingungen). Mit steigender Kristallisationstemperatur nimmt die Schlagzähigkeit ab. Dies liegt an der Versteifung der Probe und der Größe der gebildeten Sphärolithe. Mit der Zunahme der Sphärolithgröße steigen die Zugspannungen zwischen den Sphärolithen aufgrund des Volumenschrumpfs beim Kristallisieren. Diese Zugspannungen und sich ausbildende Risse mindern die Schlagzähigkeit. Durch die Einarbeitung der Nukleierungsmittel werden die Sphärolithe kleiner, die Spannungen sind nicht so hoch. Bei den mit Talkum nukleierten Proben ist eine deutliche Verbesserung der Schlagzähigkeit zu verzeichnen. Allerdings nimmt diese mit zunehmender Kristallisationstemperatur ab, und die Schlagzähigkeit sinkt auf Niveau der unmodifizierten Proben. Die mit Lak nukleierten Proben zeigen ähnliche, zum Teil auch geringfügig höhere Schlagzähigkeiten wie die unmodifizierten Proben. Möglicherweise wirkt das anorganische Talkum aufgrund seiner blättchenförmigen Geometrie schlagzähigkeitsmodifizierend.

Unter Beachtung der Standardabweichung lassen sich keine fundierten Unterschiede zwischen den Nukleierungsmittelkonzentrationen entdecken. Die Lage der Schlagzähigkeit von der Probe 3251-Tc1-T3 kann nicht erklärt werden.

5. Fazit

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Ausarbeitung der mechanischen Eigenschaften und der Morphologie von amorphen und teilkristallinen Spritzgussprüfkörpern.

Die im Spritzgussprozess hergestellten Prüfkörper sind alle als amorph anzusehen. Auch die Einarbeitung von Nukleierungsmitteln änderte dies nicht. Durch das schnelle Abkühlen im Spritzgusswerkzeug bleibt keine Zeit zum Kristallisieren. Erst durch die nachträgliche Wärmebehandlung kommt es zur Kristallisation. Abhängig von den Kristallisationstemperaturen wurden verschiedene Kristallisationszeiten zwischen 20 und 30 Minuten gewählt. Für eine Kristallisation direkt im Spritzgussprozess sind selbst die 20 Minuten immer noch zu lang, um bei handelsüblichen Spritzgusserzeugnissen rentabel zu sein.

Es konnte gezeigt werden, dass abhängig von der Kristallisationstemperatur sich die Proben in ihren Kristallstrukturen, Sphärolithgrößen und Kristallinitäten unterscheiden. Mit steigender Temperatur entstehen mehr α -Kristalle, größere Sphärolithe und höhere Kristallinitäten. Durch die Zugabe von Nukleierungsmitteln konnten die Sphärolithgrößen verringert werden. Es wurden die Auswirkungen der Temperbedingungen und der sich einstellenden Morphologie auf die mechanischen Eigenschaften gezeigt.

Die beiden PLA-Typen reagierten unterschiedlich stark auf die Nukleierung. So zeigte sich schon in den DSC-Messungen, dass für das PLA 3251 eine Konzentration von 0,5 % Lak ausreichen ist, und 1 % Lak die Kristallisation im Kühllauf nicht stärker beeinflusst. Bei der Zugabe von Talkum zeigte sich, dass 1 % die Kristallisation, im Vergleich zu 0,5 % Talkum, verbessert. Hier bleibt zu prüfen, wie sich eine weitere Aufstockung des Talkumgehalts auf das Material auswirkt. Bei der PLA-Type aus der Versuchsanlage wirkte Talkum, unabhängig der Konzentration, wesentlich schlechter. Die Kristallisationspeaks waren wesentlich breiter und bei niedrigeren Temperaturen, sodass die Kristallisation beim Abkühlen erst später einsetzt und langsamer verläuft. 1% Talkum brachte keine Verbesserung. Die Wirkung vom Lak war deutlich besser, die Peaks waren schmaler und bei höheren Temperaturen. Hier bleibt noch die beste Konzentration an Lak offen, da die Probe mit 1 % Lak den Kristallisationspeak nochmals verschoben hatte.

Bei der Prüfung der mechanischen Eigenschaften zeigten sich keine deutlichen Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Konzentrationen, dafür aber zwischen den PLA-Typen, Nukleierungsmitteln und Temperbedingungen.

Die Temperung führte zur Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit. Mit zunehmender Kristallisationstemperatur nahm diese zu. Doch wiesen die mit Talkum modifizierten Proben eine geringere HDT-B auf. Die Wirkung des Laks auf die HDT war relativ neutral. Die maximale Wärmeformbeständigkeit wurde bei den PLA-Typ 3251 eingestellt. Allerdings liegt die höchste Wärmeformbeständigkeit des PLA1 nur 2 K bis 4 K niedriger.

Die Kennwerte des Zugversuchs zeigten, dass Lak die Zugfestigkeit und die Dehnung, beim PLA1, herabsetzt. Durch die Nukleierung mit Talkum konnte die Zugfestigkeit erhöht werden. Beim Tempern entstanden relativ große Änderungen der Kennwerte. Im Gegensatz dazu die 3251-Proben, hier wirkten die Temperbedingungen und die Nukleierungsmittel nur gering auf die Kennwerte ein.

Bei der Bewertung der Ergebnisse aus dem Schlagbiegeversuch nach Charpy zeigten sich teilweise enorme Standardabweichungen. Tendenziell war aber zu erkennen, dass mit steigender Kristallisationstemperatur die Schlagzähigkeit abnimmt. Talkum wirkt vor allem auf die amorphen Proben schlagzähigkeitsmodifizierend. Beim 3251 steigen die Schlagzähigkeitswerte durch die Einarbeitung von Nukleierungsmitteln, allerdings liegt die Steigerung im Bereich der Standardabweichung. Im direkten Vergleich der beiden PLA-Typen zeigte sich, dass das PLA 3251 eine höhere Schlagzähigkeit aufweist, als vergleichbare PLA1 Proben.

Der Vergleich der mechanischen Kennwerte zwischen PLA1 und 3251 zeigt, das 3251 ist, vor allem getempert, zäher gegen schlagartige und quasistatische Beanspruchung. Die Steifigkeit ist aber auch geringer. Die maximale Wärmeformbeständigkeit ist annähernd gleich.

Durch die richtige Wahl der Temperbedingungen und des Nukleierungsmittels ist es möglich, Prüfkörper so einzustellen, dass sie eine höhere Wärmeformbeständigkeit aufweisen, als die ungetemperten Proben, dennoch vergleichbare Zug-Kennwerte und Schlagzähigkeiten aufweisen, für dieses Beispiel müssen nur die Temperbedingung T1 für eine Probe aus PLA1 und 0,5 % Talkum gewählt werden.

In dieser Arbeit wurde nicht darauf eingegangen, warum es zwischen den PLA-Typen zu solchen, zum Teil erheblichen, Unterschieden kommt. Ob dies an der Molmassenverteilung, dem Anteil an D-Lactid oder an anderen Einflüssen liegt, bleibt zu klären. Mit dem Verständnis über die Unterschiede der PLA-Typen und den hier gewonnenen Erkenntnissen würde die Wahl der Materialien und Verarbeitungsbedingungen deutlich erleichtert und vereinfacht.

6. Verzeichnisse

6.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Monomer und Dimere der Milchsäure [6].....	8
Abbildung 2: Hydrolytischer Abbau von PLA [9]	8
Abbildung 3: (P) primäre, (S) sekundäre und (t) tertiäre Keimbildung/-wachstum, Vergrößerung in Richtung der Pfeile [11].....	12
Abbildung 4: Polymerkristalle und (amorphe) Faltflächen - schematische Darstellung und Begriffe [12]	13
Abbildung 5: Temperaturabhängige Kristallisationsgeschwindigkeit [12]	14
Abbildung 6: Sphärolithdichte als Funktion der Kristallisationstemperatur [13].....	16
Abbildung 7: Kristallwachstumsgeschwindigkeit als Funktion der Kristallisationstemperatur [2]	16
Abbildung 8: Änderung der Kristallinität als Funktion der Zeit für verschiedene Kristallisationstemperaturen ..	17
Abbildung 9: Diffraktogramme (WAXS) von PLLA-Proben, kristallisiert bei unterschiedlichen Temperaturen.....	20
Abbildung 10: Einfluss der Tempertemperatur auf die Ausbildung der Schmelzpeaks, angepasst aus [20]	21
Abbildung 11: E-Modul von PLLA-Folien als Funktion der Kristallinität [16].....	22
Abbildung 12: Schematischer Verlauf von Druck und Temperatur beim Tempern	27
Abbildung 13: Schematische Darstellung einer DSC-Kurve mit möglichen Effekten [22]	28
Abbildung 14: ΔC_p bei T_g über der Schmelzenthalpie für PLLA-Proben mit verschiedenen Kristallinitätsgraden	31
Abbildung 15: Messanordnung zur Bestimmung der VICAT und der HDT [26].....	34
Abbildung 16: Spannungs-Dehnungsdiagramm [26]	37
Abbildung 17: Schema der Beugungsgeometrie [29].....	39
Abbildung 18: DSC-Messung 3251	41
Abbildung 19: Verlauf Schmelzpeaks einer mit 0,5 % Talkum nukleierten PLA1-Probe, kristallisiert bei verschiedenen Temperaturen	42
Abbildung 20: Ermittelte Kristallinitäten.....	43
Abbildung 21: Heizläufe der ungetemperten Proben	44
Abbildung 22: Kühlläufe der ungetemperten Proben	45
Abbildung 23: Diffraktogramme der Proben PLA1 und PLA1-T3	46
Abbildung 24: Diffraktogramme von getemperten, unmodifizierten PLA1 und 3251 Proben	47
Abbildung 25: AFM-Aufnahmen einer bei verschiedenen Temperaturen getemperten PLA1-Probe	48
Abbildung 26: AFM-Aufnahmen einer bei verschiedenen Temperaturen getemperten PLA1-Tc0,5-Probe	50
Abbildung 27: Lichtmikroskopaufnahmen:.....	50
Abbildung 28: HDT-B und X_c über der Temperatur; am., T1, T2, T3.....	51
Abbildung 29: Typische Spannungs-Dehnungs-Verläufe	52
Abbildung 30: Zugmodul über der Temperatur	53
Abbildung 31: Zugfestigkeit und Dehnung über der Temperatur	54
Abbildung 32: Schlagzähigkeit über der Temperatur.....	56

6.2 Abkürzungsverzeichnis

Kürzel mit lateinischen Buchstaben

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
a _c N	Charpy-Kerbschlagzähigkeit
a _c U	Charpy-Schlagzähigkeit
AFM	Rasterkraftmikroskopie, engl. atomic forced microscopy
am.	amorph
d	Netzebenenabstand
DDK	dynamische Differenzkalorimetrie
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie
E-Modul	Elastizitätsmodul in [MPa]
FDM	Schmelzschiichtung, engl. fused deposition moling
h	Höhe
HDT	Wärmeformbeständigkeitstemperatur
K	Kristallisationsgrad
K/min	Kelvin pro Minute
La	Lak
M _N	Zahlenmittel der Molmasse
M _w	Massenmittel der Molmasse
n	natürliche Zahl
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PET	Poylethylenteraphtherlat
PLA	Polymilchsäure, Polylactid
PLLA	Poly-L-Lactid
ppm	Millionstel, engl. parts per milion
SC	Stereokomplexe
T1	Temperbedingung 1
T2	Temperbedingung 2
T3	Temperbedingung 3
t/a	Tonnen pro Jahr
T _c	Talkum
T _g	Glasübergangstemperatur
VST	Erweichungstemperatur nach VICAT
v _k	Kristallisationsgeschwindigkeit
WAXS	Weitwinkelsteuerung
X _c	Kristallinitätsgrad, Kristallinität

Kürzel mit griechischen Buchstaben

α	Kristallstruktur
β	Kristallstruktur
γ	Kristallstruktur
ΔC _p	Änderung der Wärmekapazität
ΔG _σ	Gibbs-Oberflächenenergie

ΔG_c	Gibbs-Kristallisationsenergie
ΔG_i	Gibbs-Energie
ΔH_k	Kristallisationsenthalpie
ΔH_m	Schmelzenthalpie
ΔH_m°	Standardschmelzenthalpie
θ	Winkel Theta
λ	Wellenlänge

6.3 Literaturverzeichnis

1. *Polylactide*. 2013 01.08.2013 [cited 2013 05.09]; <http://de.wikipedia.org/wiki/Polylactide>.
2. Miyata, T. and T. Masuko, *Crystallization behaviour of poly(l-lactide)*. *Polymer*, 1998. 39(22): p. 5515-5521.
3. Carothers, W.H., G.L. Dorough, and F.J.v. Natta, *STUDIES OF POLYMERIZATION AND RING FORMATION. X. THE REVERSIBLE POLYMERIZATION OF SIX-MEMBERED CYCLIC ESTERS*. *Journal of the American Chemical Society*, 1932. 54(2): p. 761-772.
4. *Biokunststoffe knacken 2011 die 1-Millionen-Tonnen-Marke*. 2011, European Bioplastics.
5. *PLA - a sustainable Polymer*: www.uhde-inventa-fischer.com/polylactic-acid/pla.
6. Pilla, S., *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications*. 2011: Wiley.
7. Domenek, S., C. Courgneau, and V. Ducruet, *Characteristics and Applications of Poly(lactide)*, in *Biopolymers*. 2011, John Wiley & Sons, Inc. p. 183-223.
8. NATUREWORKS. *ABOUT NATUREWORKS*. 2013 [cited 2013 21.05]: <http://www.natureworkslc.com/About-NatureWorks-LLC>.
9. Hans-Josef Enders, A.S.-R., *Technische Biopolymere, Rahmenbedingungen, Marktsituation, Herstellung, Aufbau und Eigenschaften*. 2009, Carl Hanser Verlag.
10. *Ingeo™ Biopolymer 3251D Technical Data Sheet*. NatureWorks.
11. Elias, H.G., *Makromoleküle: Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*. 2009: Wiley.
12. Bonnet, M., *Kunststoffe in Der Ingenieur Anwendung: Verstehen und Zuverlässig Auswählen*. 2008: Vieweg Verlag, Friedr. & Sohn Verlagsgesellschaft mbH.
13. Saeidlou, S., et al., *Poly(lactic acid) crystallization*. *Progress in Polymer Science*, 2012. 37(12): p. 1657-1677.
14. Zhang, J., et al., *Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(l-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC*. *Macromolecules*, 2008. 41(4): p. 1352-1357.
15. Pan, P., et al., *Polymorphic Transition in Disordered Poly(l-lactide) Crystals Induced by Annealing at Elevated Temperatures*. *Macromolecules*, 2008. 41(12): p. 4296-4304.
16. Cocca, M., et al., *Influence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly(l-lactic acid)*. *European Polymer Journal*, 2011. 47(5): p. 1073-1080.
17. Hoogsteen, W., et al., *Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers*. *Macromolecules*, 1990. 23(2): p. 634-642.
18. Cartier, L., et al., *Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides*. *Polymer*, 2000. 41(25): p. 8909-8919.
19. Ikada, Y., et al., *Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactides)*. *Macromolecules*, 1987. 20(4): p. 904-906.
20. Yasuniwa, M., K. Iura, and Y. Dan, *Melting behavior of poly(l-lactic acid): Effects of crystallization temperature and time*. *Polymer*, 2007. 48(18): p. 5398-5407.
21. Ehrenstein, G.W., *Polymer-Werkstoffe*. 1999: Hanser.
22. Gottfried Ehrenstein, G.R., Pia Trawiel, *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*. 2 ed. 2003: Hanser.
23. Fischer, E.W., H. Sterzel, and G. Wegner, *Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions*. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 1973. 251(11): p. 980-990.
24. Pyda, M., R.C. Bopp, and B. Wunderlich, *Heat capacity of poly(lactic acid)*. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2004. 36(9): p. 731-742.
25. Jena, U., *Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie*. 2011, T. Keller, G. Wei.

26. Grellmann, W., *Kunststoffprüfung*. 2 ed. 2011: Carl Hanser Verlag.
27. *DIN EN ISO 75-(1-3)*, in *Bestimmung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur Teil 2*. 2012, Beuth.
28. *DIN EN ISO 527*, in *Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften*. 2012, Beuth.
29. *Röntgenbeugung*.01.08.2013, wikipedia: <http://de.wikipedia.org/wiki/R%C3%B6ntgenbeugung>

6.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften von verschiedenen PLA-Kristalltypen [13]	19
Tabelle 2: Eigenschaften der Verwendeten PLLA Typen.....	23
Tabelle 3: Rezepturen und Probenamen der compoundingierten Materialien.....	24
Tabelle 4: Übersicht der Tempertemperaturen und -zeiten.....	27
Tabelle 5: Begriffe des Zugversuches [28].....	36
Tabelle 6: Kennwerte aus DSC-Messungen.....	41
Tabelle 7: Variierte Parameter	63
Tabelle 8: Errechnete Kristallinitäten.....	64
Tabelle 9: Wärmeformbeständigkeitstemperatur	64
Tabelle 10: Zugmodul.....	64
Tabelle 11: Zugfestigkeit	65
Tabelle 12: Dehnung beim Erreichen der Zugfestigkeit	65
Tabelle 13: Schlagzähigkeit	65

7. Anlagen

7.1 Spritzgussparameter

Einheitliche Parameter

Schneckendurchmesser:	22 mm	Dosierhub:	80 mm
Eispritzgeschwindigkeit:	70 mm/s	Schneckendrehzahl:	144 min ⁻¹
Staudruck:	5 bar	Nachdruck:	15 bar
Umschaltdruck:	28 bar		

Temperaturen: $T_1 = 160^\circ\text{C}$, $T_2 = 175^\circ\text{C}$, $T_3 = 175^\circ\text{C}$, T_4 -Düse = 175°C

Einzug (gekühlt): $>30^\circ\text{C}$

Formschießen:	$\approx 2,1\text{ s}$	Anpressen:	$3,2\text{ s} - 3,4\text{ s}$
Einspritzen:	$1,5\text{ s} - 1,6\text{ s}$	Nachdruckzeit:	$\approx 40,1\text{ s}$
Form öffnen:	$\approx 1,4\text{ s}$	Auswerfen:	$2,2\text{ s} - 2,4\text{ s}$
Entformen	$\approx 1\text{ s}$		

Varierte Parameter

Tabelle 7: Variierte Parameter

Probe	Kühlzeit [s]	Werkzeugtemperatur [°C]
PLA1	60 - 75	23
PLA1-Tc0,5	60 - 65	23
PLA1-Tc1	45 - 55	23
PLA1-La0,5	60	24
PLA1-La1	65 - 70	24
3251	40	25
3251-Tc0,5	30 - 40	25
3251-Tc1	45	25
3251-La0,5	40	25
3251-La1	30 - 40	25

Bei den 3251-Proben wurde gelegentlich das Werkzeug mit Trennmittel benetzt.

7.2 Ermittelte Werte

In den nachfolgenden Tabellen sind die bestimmten Werte aufgeführt. Mittels dieser Daten wurden die Grafiken erstellt.

Tabelle 8: Errechnete Kristallinitäten

Temperbedingungen	T0		T1		T2		T3	
Kristallinität								
	X _c	X _{cp}						
PLA1	2,3	0,0*	39,7	60,5	45,6	59,0	47,5	81,2
PLA1-Tc0,5	0,0	22,2	40,4	79,3	48,5	69,9	43,5	78,8
PLA1-Tc1	1,4	11,7	36,4	45,9	44,1	66,2	45,6	65,8
PLA1-La0,5	0,6	0,0*	42,7	75,8	40,3	77,4	53,2	62,0
PLA1-La1	0,0	14,1	42,5	64,3	49,1	77,4	58,9	41,4
3251	0,0*	2,3	45,3	60,2	48,3	77,4	55,0	73,7
3251-Tc0,5	7,0	0,0*	45,0	74,4	46,6	66,2	48,5	79,5
3251-Tc1	7,5	17,3	45,8	75,8	47,2	69,9	51,3	77,4
3251-La0,5	7,1	0,0*	51,1	68,0	34,9	80,8	50,8	84,2
3251-La1	10,1	16,4	44,8	86,1	44,5	66,4	51,0	75,6

* Bei negativen Werten wurden diese durch null ersetzt.

Tabelle 9: Wärmeformbeständigkeitstemperatur

Temperbedingung	T0		T1		T2		T3	
HDT-B [°C]								
PLA1	59,2	± 0,1	118,6	± 1,2	131,2	± 0,5	140,8	± 2,5
PLA1-Tc0,5	58,1	± 0,1	114,4	± 0,9	121,5	± 0,4	131,0	± 0,4
PLA1-Tc1	59	± 0,4	105,1	± 1,5	121,9	± 1,6	131,2	± 0,4
PLA1-La0,5	58,3	± 0,1	115,1	± 1,7	129,4	± 0,4	137,5	± 1,5
PLA1-La1	58,3	± 0,1	122,5	± 0,6	132,8	± 0,4	138,1	± 2,0
3251	59,2	± 0,2	125,4	± 1,3	132,6	± 0,6	142,4	± 1,9
3251-Tc0,5	59,3	± 0,1	110,6	± 0,9	124,4	± 0,1	132,5	± 2,1
3251-Tc1	57,8	± 0,1	110,9	± 0,1	123,9	± 2,0	133,7	± 1,7
3251-La0,5	58,8	± 0,4	126	± 2,8	136,4	± 0,1	142,6	± 2,9
3251-La1	59,3	± 0,1	126,6	± 0,8	136,5	± 1,8	139,2	± 0,7

Tabelle 10: Zugmodul

Temperbedingung	T0		T1		T2		T3	
Zugmodul [MPa]								
PLA1	3129	± 57	3577	± 42	3740	± 64	3860	± 78
PLA1-Tc0,5	3194	± 44	3742	± 40	3936	± 60	3972	± 53
PLA1-Tc1	3319	± 46	3867	± 41	4004	± 36	4001	± 75
PLA1-La0,5	3202	± 51	3625	± 55	3924	± 51	3940	± 55
PLA1-La1	3216	± 33	3601	± 42	3766	± 29	3855	± 66
3251	3103	± 39	3361	± 51	3501	± 39	3692	± 38
3251-Tc0,5	3154	± 22	3610	± 41	3612	± 46	3788	± 38
3251-Tc1	3182	± 24	3588	± 40	3704	± 71	3765	± 48
3251-La0,5	3122	± 30	3362	± 49	3481	± 56	3557	± 66
3251-La1	3119	± 37	3405	± 55	3473	± 65	3552	± 33

Tabelle 11: Zugfestigkeit

Temperbedingung	T0	T1	T2	T3
Zugfestigkeit σ_m [MPa]				
PLA1	68,2 ± 0,92	63,4 ± 4,30	51,1 ± 1,17	34,0 ± 5,82
PLA1-Tc0,5	66,2 ± 0,68	66,1 ± 4,48	56,2 ± 3,04	49,1 ± 2,41
PLA1-Tc1	65,1 ± 0,34	69,5 ± 1,55	77,7 ± 0,58	63,2 ± 2,00
PLA1-La0,5	57,4 ± 0,61	52,0 ± 4,98	42,9 ± 2,62	34,4 ± 3,71
PLA1-La1	58,6 ± 1,11	47,0 ± 4,20	41,8 ± 4,58	28,2 ± 3,21
3251	66,1 ± 0,43	55,6 ± 2,20	54,8 ± 1,99	53,1 ± 1,84
3251-Tc0,5	62,2 ± 2,11	65,5 ± 0,70	58,9 ± 3,67	60,1 ± 4,06
3251-Tc1	64,8 ± 1,23	63,8 ± 4,30	63,3 ± 1,89	59,0 ± 1,19
3251-La0,5	59,4 ± 0,46	62,6 ± 1,07	60,8 ± 0,91	54,9 ± 2,14
3251-La1	58,0 ± 0,77	62,8 ± 1,17	60,5 ± 5,92	53,4 ± 7,91

Tabelle 12: Dehnung beim Erreichen der Zugfestigkeit

Temperbedingung	T0	T1	T2	T3
Dehnung ϵ_{tm} [MPa]				
PLA1	2,6 ± 0,0	2 ± 0,2	1,5 ± 0,1	0,9 ± 0,2
PLA1-Tc0,5	2,5 ± 0,0	2 ± 0,2	1,6 ± 0,1	1,3 ± 0,1
PLA1-Tc1	2,4 ± 0,0	2,1 ± 0,1	2,2 ± 0,1	1,7 ± 0,1
PLA1-La0,5	2,1 ± 0,0	1,6 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,9 ± 0,1
PLA1-La1	2,2 ± 0,0	1,4 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,7 ± 0,1
3251	2,6 ± 0,0	1,8 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,6 ± 0,1
3251-Tc0,5	2,4 ± 0,1	2,1 ± 0,0	1,9 ± 0,1	1,7 ± 0,1
3251-Tc1	2,5 ± 0,0	2 ± 0,2	1,9 ± 0,1	1,7 ± 0,0
3251-La0,5	2,3 ± 0,0	2,1 ± 0,0	2 ± 0,0	1,7 ± 0,1
3251-La1	2,2 ± 0,0	2,1 ± 0,1	2 ± 0,2	1,6 ± 0,3

Tabelle 13: Schlagzähigkeit

Temperbedingung	T0	T1	T2	T3
Schlagzähigkeit a_{cu} [kJ/m ²]				
PLA1	17,9 ± 0,8	13,8 ± 0,6	12,9 ± 0,5	11,8 ± 0,7
PLA1-Tc0,5	24,3 ± 5,8	17,9 ± 2,7	14,1 ± 1,4	12,3 ± 1,1
PLA1-Tc1	26,5 ± 5,5	17,0 ± 1,6	14,8 ± 0,7	14,6 ± 0,6
PLA1-La0,5	15,3 ± 1,7	13,7 ± 0,2	12,7 ± 1,2	12,3 ± 0,5
PLA1-La1	18,5 ± 3,2	17,1 ± 2,8	10,6 ± 0,8	10,0 ± 0,8
3251	17,6 ± 0,3	22,5 ± 12,2	15,0 ± 0,5	13,7 ± 0,7
3251-Tc0,5	36,6 ± 2,0	21,0 ± 1,4	16,2 ± 1,6	18,7 ± 5,6
3251-Tc1	40,6 ± 2,3	19,7 ± 2,4	43,1 ± 9,8	19,7 ± 6,1
3251-La0,5	20,8 ± 2,6	18,5 ± 0,6	22,5 ± 7,4	16,3 ± 2,5
3251-La1	22,6 ± 1,4	19,8 ± 1,0	20,2 ± 2,3	17,0 ± 2,3

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Merseburg, 16.09.2013