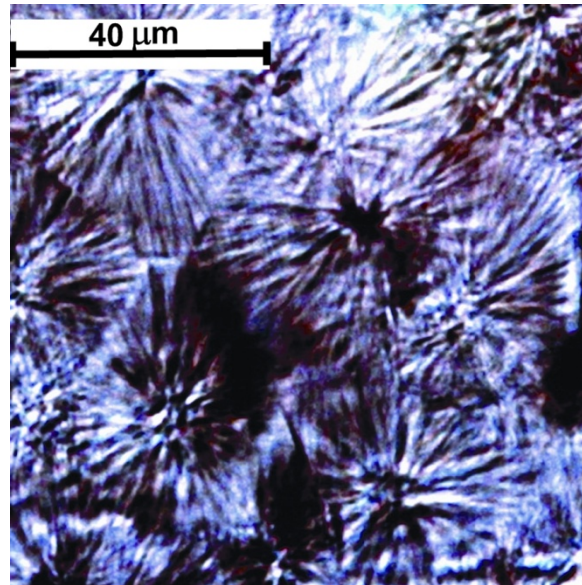


# Bestimmung des Keimbildungsexponenten für die Kristallisation von Polymeren durch nicht-isotherme DSC-Analysen



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Nikola Kocić

aus Belgrad (Serbien)

Würzburg 2014





Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

18.11.2014

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Sextl

2. Gutachter: Prof. Dr. Peer Löbmann

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Gerhard Sextl

2. Prüfer: Prof. Dr. Peer Löbmann

3. Prüfer: Prof. Dr.-Ing. Markus Stommel

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

01.06.2015

Doktorurkunde ausgehändigt am

\_\_\_\_\_



# Danksagung

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von April 2008 bis August 2012 am Kunststoff-Zentrum SKZ in Würzburg während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter durchgeführt.

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Gerhard Sextl, meinem Doktorvater, für die Betreuung dieser Arbeit, die hilfreichen Anregungen sowie das stetige Interesse am Fortgang der Arbeit bedanken.

Mein herzlicher Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Dr. Peer Löbmann, der durch wertvolle Anregungen und Diskussionen sowie durch die hilfreiche Unterstützung bei der Ausarbeitung meiner Manuskripte zum Gelingen der Arbeit als Korreferent beigetragen hat.

Herrn Prof. Dr. Martin Bastian und Herrn Dr. Peter Heidemeyer danke ich sehr herzlich für die Möglichkeit, diese Arbeit am SKZ unter Nutzung der umfangreichen Gerätschaften durchführen zu können und für wertvolle Hinweise.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Karsten Kretschmer für die Betreuung der Arbeit sowie die zeitintensiven Diskussionen und Unterstützung, besonders am Anfang meiner Tätigkeit.

Frau Dr. Itana Radovanovic sowie Herrn Thomas Hochrein, Herrn Dr. Michael Burzler und Herrn PD Dr. Torsten Staab danke ich für die Durchsicht meiner Dissertation. Für die Erstellung des Auswertungsprogramms bedanke ich mich bei Herrn Johannes Rudloff. Außerdem danke ich allen Kolleginnen und Kollegen am SKZ für die stetige Hilfsbereitschaft. Besonders hilfreich waren die Diskussionen mit Herrn Kersten Kurda, wofür ich mich herzlich bei ihm bedanke. Dankbar bin ich ebenfalls den technischen Mitarbeitern unseres Instituts für die tatkräftige Hilfestellung.

Weiterhin danke ich Frau Biljana Ignjić für die wertvolle Unterstützung bei mathematischen Problemen.

Ferner danke ich der von mir betreuten Masterandin Frau Sara Lederhofer, die einen Teil der in dieser Arbeit verwendeten Daten erhob.

Für die Bereitstellung von Versuchsmaterialien, ohne die diese Arbeit nicht durchführbar gewesen wäre, bedanke ich mich bei den Firmen Borealis, Sabic, BASF, Mondo Minerals, Luzenac und Byk.

Nicht zuletzt danke ich meiner gesamten Familie für die Unterstützung und das Aufmuntern in Zeiten der Misserfolge und Schwierigkeiten.

# Eigene Veröffentlichungen zur Thema der Dissertation

## Beiträge in Fachzeitschriften:

Kocic, N.; Kretschmer, K.; Bastian, M.; Hedemeyer, P. The influence of talc as a nucleation agent on the non-isothermal crystallization and morphology of isotactic polypropylene: the application of the Lauritzen-Hoffmann, Avrami and Ozawa theories, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*, 1207 - 1217.

Kocic, N.; Lederhofer, S.; Kretschmer, K.; Bastian, M.; Hedemeyer, P. Nucleation parameter and size distribution of critical nuclei for non-Isothermal polymer crystallization: the Influence of the cooling rate and filler, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, DOI: 10.1002/APP.41433.

## Vorträge:

Kocic, N.; Kretschmer, K.; Bastian, M.; Hedemeyer, P. The influence of talc as a nucleation agent on the non-isothermal crystallization and morphology of isotactic polypropylene. Materials Science and Engineering Conference, 25.-27. September **2012**, Darmstadt, Präsentation Nu. 272.

Kocic, N.; Kretschmer, K.; Bastian, M.; Hedemeyer, P. The influence of talc as a nucleation agent on the non-isothermal crystallization and morphology of isotactic polypropylene. 28. International Conference of Polymer Processing Society, 11.-15. Dezember **2012**, Pattaya (Thailand), Präsentation Nu. O-09-019.

## Poster:

Kocic, N.; Kretschmer, K.; Bastian, M.; Hedemeyer, P. The influence of talc as a nucleation agent on the non-isothermal crystallization and morphology of isotactic polypropylene. 11. Conference Junior Euromat, 23.-27. Juli **2012**, Lausane, Poster Nu. G/252.

---

## Kurzfassung

Thermoplastische Kunststoffe (sog. Thermoplaste) lassen sich in einem bestimmten Temperaturbereich beliebig oft schmelzen und in einer gewünschten Form erstarren. Grundvoraussetzung für eine bestimmte Anwendung eines thermoplastischen Bauteils sind die Gebrauchseigenschaften des Materials, die im Wesentlichen vom Ablauf der Erstarrung abhängen.

Die Moleküle einiger Thermoplaste können bei der Erstarrung geordnete kristalline Bereiche bilden. Dies sind die sog. teilkristallinen Kunststoffe, deren Erstarrungsprozess Kristallisation genannt wird. Die dabei entstehenden Kristallstrukturen werden zusammen mit deren Charakteristiken allgemein als Morphologie der teilkristallinen Kunststoffe bezeichnet. Die Morphologie hat einen signifikanten Einfluss auf die mechanischen, thermischen und optischen Eigenschaften des Materials. Dementsprechend stellen Kenntnisse über die Kristallisation eine wertvolle Hilfe bei der Vorhersage der Gebrauchseigenschaften eines teilkristallinen Kunststoffs dar.

Um die Kristallisation zu starten, muss zunächst eine Energiebarriere überwunden werden, die an erster Stelle vom molekularen Aufbau des Kunststoffs abhängt. Somit weisen beispielsweise Kunststoffe mit linearen, regelmäßigen Molekülen und kleinen Seitengruppen eine niedrigere Energiebarriere und aus diesem Grund eine starke Neigung zur Kristallisation auf. Einige Zusatzstoffe wie z. B. unterschiedliche Additive, Farbstoffe oder Füllstoffe können die Energiebarriere und infolgedessen die Kristallisation eines teilkristallinen Kunststoffs wesentlich beeinflussen.

Das Ziel dieser Dissertation war es, ein bestehendes Kristallisationsmodell zu erweitern und es an gefüllte oder additivmodifizierte teilkristalline Kunststoffe anzupassen. Das erweiterte Modell soll die Ermittlung eines Kristallisationsparameters, des sog. Keimbildungsexponenten, eines gefüllten oder additivmodifizierten teilkristallinen Kunststoffs bei der nicht-isothermen Kristallisation ermöglichen. Der Keimbildungsexponent ist mit der erwähnten Energiebarriere eng verbunden und bestimmt somit den Ablauf des Kristallisationsprozesses bzw. die daraus folgende Morphologie. Ein wesentlicher Schwerpunkt der Arbeit lag darin, die vorgeschlagene Modellerweiterung bei verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten zu überprüfen. Im Anschluss sollten die Beziehungen zwischen den berechneten Keimbildungsexponenten und experimentell ermittelten mechanischen Eigenschaften (E-Modul, Streckspannung und Schlagzähigkeit) überprüft werden. Für die Untersuchungen wurden drei verschiedene Polymer-systeme verwendet: PP / Talkum, HDPE / Talkum sowie PA6 / Bentonit. Hierbei weist der Füllstoff eine stark positive, schwach positive bzw. inhibierende Wirkung auf die Kristallisation der entsprechenden Polymermatrix auf.

Hinsichtlich reiner Polymere wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den ermittelten und Literaturwerten des Keimbildungsexponenten festgestellt. Die Zugabe von positiv wirkendem Talkum in PP bzw. HDPE führt zu einer Abnahme des Keimbildungsexponenten, was zu dickeren Kristallen des jeweiligen

Kunststoffs führte. Im Gegensatz dazu bewirkte die Bentonitzugabe einen zunehmenden Keimbildungsexponenten, was anschließend dünnere PA6-Kristalle zur Folge hat. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen außerdem, dass die Füllstoffpartikelgröße einen ausgeprägten Einfluss auf den ermittelten Keimbildungsexponenten hat.

Weiterhin wurde festgestellt, dass der ermittelte Keimbildungsexponent durch die (DSC)-Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst wird. Es wurde ferner gezeigt, dass sich dieser Einfluss ab einer bestimmten Abkühlgeschwindigkeit (20 K/min im Falle des PP und HDPE bzw. 15 K/min im Falle des PA6) nicht mehr ändert, was zu einem konstanten Keimbildungsexponenten führt. Um den Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die modellierte Größe zu berücksichtigen, sind weitere Untersuchungen nötig.

Die Ergebnisse der Arbeit zeigen weiterhin, dass der berechnete Keimbildungsexponent mit den experimentell ermittelten Werten für E-Modul, Streckspannung und Charpy-Schlagzähigkeit bei talkumgefülltem PP gut korreliert. Solche Korrelationen wurden jedoch bei den HDPE- und PA6-Proben nicht gefunden. Der Grund hierfür könnte eine ausgeprägte Orientierung der HDPE-Makromoleküle bzw. ein starker mikromechanischer Effekt des exfolierten Bentonits sein. Diese Effekte konnten im Rahmen der Arbeiten bestätigt werden.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen, dass die vorgeschlagene Modellerweiterung auch bei gefüllten oder additivmodifizierten Kunststoffen zufriedenstellende Resultate liefert. Die entsprechende Berechnung erfordert dabei lediglich eine DSC-Messung, was im Vergleich zum Stand der Technik in einen niedrigeren Messaufwand resultiert. Die vorliegende Arbeit liefert daher einen signifikanten Beitrag zur Erstellung des Zusammenhangs zwischen der Kristallisation, der Morphologie und dem mechanischen Verhalten von teilkristallinen Polymeren.

---

## Abstract

Thermosoftening polymers, also called thermoplastics, can be repeatedly melted and solidified into a desired shape in a certain temperature range. The basic requirements for a particular application of a thermoplastic component are its functional characteristics, which significantly depend on the solidification process.

The molecules of some thermoplastics can form ordered crystalline regions during the solidification process. These are so-called semi-crystalline polymers, whose solidification process is called crystallization. The resulting crystal structure elements, together with their properties, are commonly referred to as the morphology of semi-crystalline polymers. The morphology has a significant influence on the mechanical, thermal and optical properties of the material. Accordingly, knowledge about the crystallization is a valuable aid in predicting the final properties of a semi-crystalline polymer.

In order for the crystallization to start, it is necessary for an activation energy barrier to be overcome. The activation energy barrier depends on the molecular structure of the polymer. Polymers with linear, regular molecules and small side groups possess a low activation energy barrier and therefore crystallize most easily. Some ingredients, such as various additives, pigments or fillers, can significantly affect the energy barrier and consequently the crystallization of a semi-crystalline polymer.

The aim of this thesis was to extend an existing crystallization model and adapt it to filled or additive-modified semi-crystalline polymers. The extended model should allow the determination of a crystallization parameter, the so-called nucleation parameter of filled or additive-modified semi-crystalline polymers during non-isothermal crystallization. The nucleation parameter is closely connected with the activation energy barrier and thus determines the crystallization process and consequentially the resulting morphology. An important task in this work was to verify the proposed model extension for different cooling rates. In addition, the correlations of the calculated nucleation parameter with experimentally determined mechanical properties (Young's modulus, yield stress and impact strength) are established and discussed. In this research, three different polymer systems were used: PP / talc, HDPE / talc and PA6 / bentonite. In these three materials, the filler has a strong positive, a weak (positive) and a negative influence on the crystallization of a given polymer, respectively.

A good agreement between the values of the nucleation parameter determined in this work and those found in literature was obtained as regards pure polymers. The addition of positive-acting talc in PP and HDPE leads to a decreased nucleation parameter, resulting in an increase of the crystal thickness of PP and HDPE. By contrast, the addition of bentonite increases the nucleation parameter of PA6 and therefore leads to a decrease in the crystal thickness of PA6. It was also shown that the filler particle size has a significant influence on the nucleation parameter. Furthermore, it was shown that the DSC cooling rate up to a

certain value (20 K/min as regards PP und HDPE i.e. 15 K/min regarding PA6) has an influence on the determined nucleation parameter. Afterwards, the nucleation parameter reaches a plateau and shows no further changes with the cooling rate. To be able to add the influence of the cooling rate into the model, further studies are needed.

Furthermore, it was shown that the obtained nucleation parameters correlates well with the Young modulus, yield stress and impact strength as regards PP filled with talc. In contrast to PP, such correlations were not found for HDPE and PA6 samples. The possible reason for the absence of correlations could be the orientation of the HDPE molecules, i.e. the strong reinforcing effects of the intercalated bentonite in PA6. These effects were confirmed in the scope of the work.

The results obtained in this work show that the proposed model extension is applicable as regards filled semi-crystalline polymers. In comparison to the state of the art, the proposed model extension requires only a single DSC-measurement resulting in a lower measuring expenditure. Therefore, the present work provides a significant contribution to establishing the mathematical relationship between the crystallization, morphology and the mechanical behavior of semi-crystalline polymers.



# Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND MOTIVATION.....	1
2	STAND DER FORSCHUNG.....	4
2.1	Molekulare Struktur der Kunststoffe.....	4
2.1.1	Primärstruktur.....	4
2.1.1.1	Konstitution.....	4
2.1.1.2	Konfiguration.....	5
2.1.2	Sekundärstruktur.....	6
2.2	Erstarrung und supramolekulare Struktur.....	8
2.3	Kristallisation.....	11
2.3.1	Keimbildung.....	12
2.3.1.1	Einfluss der Polymerstruktur.....	15
2.3.1.2	Einfluss von Temperatur, Druck und Scherung.....	15
2.3.1.3	Einfluss der Zusatzstoffe.....	17
2.3.2	Kristallwachstum.....	18
2.4	Theorien zur Kristallisation.....	19
2.4.1	Modellierung der isothermen Kristallisation.....	20
2.4.2	Modellierung der nicht-isothermen Kristallisation.....	24
3	PROBLEMSTELLUNG, ZIELSETZUNG UND LÖSUNGSWEG.....	28
4	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG.....	30
4.1	Verwendete Rohstoffe.....	30
4.1.1	Polymere.....	30
4.1.2	Zusatzstoffe.....	30
4.1.2.1	Zusatzstoffe für PP.....	30
4.1.2.2	Zusatzstoffe für HDPE.....	31
4.1.2.3	Zusatzstoffe für PA6.....	31
4.2	Herstellung der Prüfkörper.....	31
4.2.1	Polypropylen / Talkum.....	31
4.2.1.1	Compoundieren.....	31
4.2.1.2	Spritzgießen.....	32
4.2.2	Polyethylen hoher Dichte / Talkum.....	33
4.2.2.1	Direktfolienextrusion.....	33
4.2.3	Polyamid 6 / Schichtsilikat.....	34
4.2.3.1	Compoundieren.....	34
4.2.3.2	Pressen.....	34

---

4.3	Charakterisierung .....	34
4.3.1	Veraschung der Proben .....	34
4.3.2	Differenzkalorimetrie .....	35
4.3.2.1	Allgemeines Vorgehen.....	35
4.3.2.2	Probenpräparation und Messprogramm für Polypropylen ....	35
4.3.2.3	Probenpräparation und Messprogramm für Polyethylen.....	36
4.3.2.4	Probenpräparation und Messprogramm für Polyamid .....	36
4.3.3	Lichtmikroskopie .....	37
4.3.4	Computertomografie (CT) .....	37
4.3.5	Röntgenbeugung.....	37
4.3.5.1	Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS).....	38
4.3.5.2	Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS).....	38
4.3.6	Mechanische Eigenschaften .....	39
4.3.6.1	Zugprüfung .....	39
4.3.6.2	Schlagprüfung.....	40
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	41
5.1	Modellerweiterung .....	41
5.2	Polypropylen / Talkum.....	46
5.2.1	Hohe Talkumanteile bei einer konstanten Abkühlrate .....	46
5.2.1.1	Einfluss von hohen Talkumanteilen auf die Kristallisation und die Kristallstruktur .....	46
5.2.1.2	Einfluss von hohen Talkumanteilen auf den Keimbildungsexponenten .....	49
5.2.1.3	Einfluss der Talkumkorngröße auf den Keimbildungsexponenten .....	54
5.2.1.4	Einfluss der spezifischen Oberfläche auf den Keimbildungsexponenten .....	56
5.2.1.5	Fazit.....	57
5.2.2	Verschiedene Abkühlraten bei einem konstanten Talkumanteil .....	58
5.2.2.1	Einfluss der Abkühlrate auf die Kristallisation .....	58
5.2.2.2	Einfluss der Abkühlrate auf den Keimbildungsexponenten... 61	
5.2.2.3	Einfluss der Abkühlrate auf die Verteilung der kritischen Keimdicke .....	65
5.2.2.4	Fazit.....	70
5.2.3	Niedrige Talkumanteile bei einer konstanten Abkühlrate .....	71
5.2.3.1	Einfluss von niedrigen Talkumanteilen auf die Kristallisation	71
5.2.3.2	Einfluss von niedrigen Talkumanteilen auf den Keimbildungsexponenten und die kritische Keimdicke .....	73
5.2.3.3	Korrelation des ermittelten Keimbildungsexponenten mit mechanischen Eigenschaften .....	75
5.2.3.4	Fazit.....	82
5.3	Polyethylen hoher Dichte / Talkum.....	83

---

5.3.1	Verschiedene Abkühlraten bei einem konstanten Talkumanteil .....	83
5.3.1.1	Einfluss der Abkühlrate auf die Kristallisation.....	83
5.3.1.2	Einfluss der Abkühlrate auf den Keimbildungsexponenten ..	84
5.3.1.3	Einfluss der Abkühlrate auf die Verteilung der kritischen Keimdicke.....	86
5.3.1.4	Fazit .....	88
5.3.2	Niedrige Talkumanteile bei einer konstanten Abkühlrate.....	89
5.3.2.1	Einfluss von Talkum auf die Kristallisation und Kristallstruktur.....	89
5.3.2.2	Einfluss von Talkum auf den Keimbildungsexponenten und die kritische Keimdicke.....	92
5.3.2.3	Korrelation des ermittelten Keimbildungsexponenten mit mechanischen Eigenschaften .....	94
5.3.2.4	Fazit .....	96
5.4	Polyamid 6 / Bentonit .....	98
5.4.1	Verschiedene Abkühlraten bei einem konstanten Bentonitanteil .....	99
5.4.1.1	Einfluss der Abkühlrate auf die Kristallisation.....	99
5.4.1.2	Einfluss der Abkühlrate auf den Keimbildungsexponenten	100
5.4.1.3	Einfluss der Abkühlrate auf die Verteilung der kritischen Keimdicken.....	102
5.4.1.4	Fazit .....	104
5.4.2	Niedrige Bentonitanteile bei einer konstanten Abkühlrate .....	104
5.4.2.1	Einfluss von Bentonit auf die Kristallisation und die Kristallstruktur.....	105
5.4.2.2	Einfluss von Bentonit auf den Keimbildungsexponenten und die kritische Keimdicke.....	108
5.4.2.3	Korrelation des ermittelten Keimbildungsexponenten mit mechanischen Eigenschaften .....	110
5.4.2.4	Fazit .....	112
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....	113
7	ANHANG: GRUNDLAGEN DER DYNAMISCHEN DIFFERENZKALORIMETRIE.....	116
7.1	Einleitung .....	116
7.2	Aufbau und Messprinzip.....	116
7.3	Auswertung .....	119
8	LITERATURVERZEICHNIS .....	121
9	BEITRÄGE IN FACHZEITSCHRIFTEN.....	127

## ABKÜRZUNGEN UND PHYSIKALISCHE GRÖSSEN

$\alpha$	Abkühlgeschwindigkeit [K/min]
$\beta$	Volumenanteil der Verbindungsmoleküle [-]
$\gamma$	Hoffmann-Weeks-Parameter [o. E.]
$\sigma$	Oberflächenenergie der Seitenfläche des Keims [ $\text{J/m}^2$ ]
$\sigma_e$	Oberflächenenergie der Faltenfläche (Deckfläche) des Keims [ $\text{J/m}^2$ ]
$\Delta g_c$	Änderung der Gibbs-Energie pro Volumeneinheit des Kristalls während der Kristallisation [ $\text{J/m}^3$ ]
$\Delta g_a^*$	Aktivierungsenergie zur Kettendiffusion pro Molekül [J/Molekül]
$\Delta g_n^*$	Energiebarriere zur Keimbildung pro Molekül [J/Molekül]
$\Delta G_c$	Änderung der Gibbs-Energie während der Kristallisation [J]
$\Delta G^\theta$	Änderung der Gibbs-Energie im thermodynamischen Gleichgewicht [J]
$\Delta G_f$	Änderung der Gibbs-Energie des Systems während einer Phasenumwandlung [J]
$\Delta G_n$	Änderung der Gibbs-Energie während der Keimbildung [J]
$\Delta G_n^*$	Energiebarriere zur Keimbildung [J]
$\Delta h_c$	Kristallisationsenthalpie ermittelt mit DSC [J/g]
$\Delta h_m$	Schmelzenthalpie ermittelt mit DSC [J/g]
$\Delta h^\theta$	Änderung der Enthalpie pro Volumeneinheit des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht [ $\text{J/m}^3$ ]
$\Delta h_m^\theta$	Änderung der Enthalpie pro Masseneinheit des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht [J/g]
$\Delta H_c$	Änderung der Enthalpie während der Kristallisation [J]
$\Delta H_f$	Änderung der Enthalpie des Systems während einer Phasenumwandlung [J]
$\Delta H^\theta$	Änderung der Enthalpie im thermodynamischen Gleichgewicht [J]
$\Delta S_c$	Änderungen der Entropie während der Kristallisation [J/K]
$\Delta S_f$	Änderung der Entropie des Systems während einer Phasenumwandlung [J/K]
$\Delta S^\theta$	Änderung der Entropie im thermodynamischen Gleichgewicht [J/K]
$\Delta U_f$	Änderung der inneren Energie des Systems während einer Phasenumwandlung [J]
$\Delta V$	Volumenänderung [ $\text{m}^3$ ]
$a_0$	Breite einer Molekülebene [nm]
$a^*$	Breite des kritischen Keims [nm]

---

<i>A</i>	Oberfläche des Keimes [ $\text{m}^2$ ]
<i>b<sub>0</sub></i>	Dicke einer Molekülebene [nm]
<i>b<sup>*</sup></i>	Höhe des kritischen Keims [nm]
<i>BR</i>	Polybutadien
<i>d<sub>50</sub></i>	Mittlere Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ]
<i>D</i>	Langperiode
<i>DSC</i>	Differenzkalorimetrie
<i>E</i>	E-Modul der Probe
<i>E<sub><math>\beta</math></sub></i>	E-Modul der Verbindungsmoleküle
<i>E<sub>a</sub></i>	E-Modul der amorphen Phase
<i>g</i>	Anlagerungsgeschwindigkeit der Moleküle senkrecht zur Kettenrichtung [ $\mu\text{m/s}$ ]
<i>G</i>	Lineare Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle [ $\mu\text{m/s}$ ]
<i>G<sub>0</sub></i>	Präexponentieller Faktor im LH-Modell [ $\mu\text{m/s}$ ]
<i>h</i>	Planck-Konstante: $6,6261 \times 10^{-34}$ [Js]
<i>HDPE</i>	Polyethylen hoher Dichte
<i>i</i>	Keimbildungsgeschwindigkeit [ $\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]
<i>i<sup>*</sup></i>	Keimbildungsgeschwindigkeit [ $\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]
<i>l</i>	Einheitlichkeit der Molmasse [-]
<i>k</i>	Faktor in Ozawa-Modell [o.E.]
<i>k<sub>b</sub></i>	Boltzmann-Konstante: $1,3806 \times 10^{-23}$ [J/K]
<i>K<sub>g</sub></i>	Keimbildungsexponent [ $\text{K}^2$ ]
<i>l<sub>a</sub></i>	Dicke der amorphen Region [nm]
<i>l<sub>c</sub></i>	Kristalldicke (Lamellendicke) [nm]
<i>l<sub>c</sub><sup>*</sup></i>	Dicke des kritischen Keims [nm]
<i>l<sub>c peak</sub><sup>*</sup></i>	Dicke der häufigsten kritischen Keime während einer nicht-isothermen Abkühlung
<i>L</i>	Substratlänge [nm]
<i>LDPE</i>	Polyethylen niederer Dichte
<i>LLDPE</i>	Lineares Polyethylen niederer Dichte
<i>LOI</i>	Glühverlust (eng. Loss Of Ignition) [Gew.-%]
<i>m</i>	Parameter in Ozawa-Modell [o.E.]
<i>MFR</i>	Melt Flow Rate [g/10min]

$\bar{M}_n$	Zahlenmittel der Molmasse [g/mol]
$\bar{M}_w$	Massenmittel der Molmasse [g/mol]
$n$	Avrami-Exponent [-]
$n_o$	Ozawa-Exponent [-]
$n_v$	Anzahl der Keime pro Volumen [ $m^{-3}$ ]
$n^*$	Avrami-Exponent (Anpassungsparameter) ermittelt mit nicht-isothermen DSC-Messungen [-]
$N$	Anzahl der Keime
$N^*$	Anzahl an kristallisierbaren Elementen pro Mol [ $mol^{-1}$ ]
$p$	Druck [Pa]
$PA$	Polyamid
$PB$	Polybutylen
$PBT$	Polybutylenterephthalat
$PBS$	Polybutylensuccinat
$PE$	Polyethylen
$PEO$	Polyethylenoxid
$PET$	Polyethylenerephthalat
$PMMA$	Polymethylmethacrylat
$POM$	Polyoxymethylen
$PP$	Polypropylen
$PS$	Polystyrol
$PVC$	Polyvinylchlorid
$R$	Universelle Gaskonstante: 8,3145 [J/molK]
$R^2$	Bestimmtheitsmaß (Determinationskoeffizient) [-]
$R(T)$	Radius des Kristallkeims bei Temperatur T [ $\mu m$ ]
$R(\theta)$	Radius des Kristallkeims bei Temperatur $\theta$ [ $\mu m$ ]
$s$	Anlagerungsgeschwindigkeit der Moleküle in der Kettenrichtung [ $\mu m/s$ ]
$SAXS$	Kleinwinkel-Röntgenstreuung
$t$	Zeit [s]
$T$	Temperatur [K]
$T_{00}$	$T_g - 30$ [K]
$T_c$	Kristallisationstemperatur (const) [K]

---

$T_g$	Glasübergangstemperatur [K]
$T_m$	Schmelztemperatur [K]
$T_m^0$	Gleichgewichtstemperatur [K]
$T_{c\ Onset}$	Extrapolierte Anfangstemperatur der Kristallisation
$T_{c\ Ende}$	Extrapolierte Endtemperatur der Kristallisation
$T_{c\ Peak}$	DSC-Kristallisationspeaktemperatur [K]
$T_c^*$	Temperatur, die dem kritischen Keim der Dicke $l_c^*$ entspricht [K]
$U$	Aktivierungsenergie für den Makromolekültransport [J/mol]
$V$	Volumen [m <sup>3</sup> ]
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung
$X_i(t)$	Relativer Kristallinitätsgrad bei einer isothermen DSC-Messung in Abhängigkeit von der Zeit
$X(t)$	Relativer Kristallinitätsgrad bei einer nicht-isothermen DSC-Messung in Abhängigkeit von der Zeit [-]
$X(T)$	Relativer Kristallinitätsgrad bei einer nicht-isothermen DSC-Messung in Abhängigkeit von der Temperatur [-]
$X_{DSC}$	Absoluter Kristallinitätsgrad (Kristallinitätsgrad) ermittelt mit DSC [%]
$X_{WAXS}$	Absoluter Kristallinitätsgrad (Kristallinitätsgrad) ermittelt mit WAXS [%]
$Z$	Wachstumskonstante in Avrami-Modell [min <sup>-n</sup> ], n = Avrami-Exponent

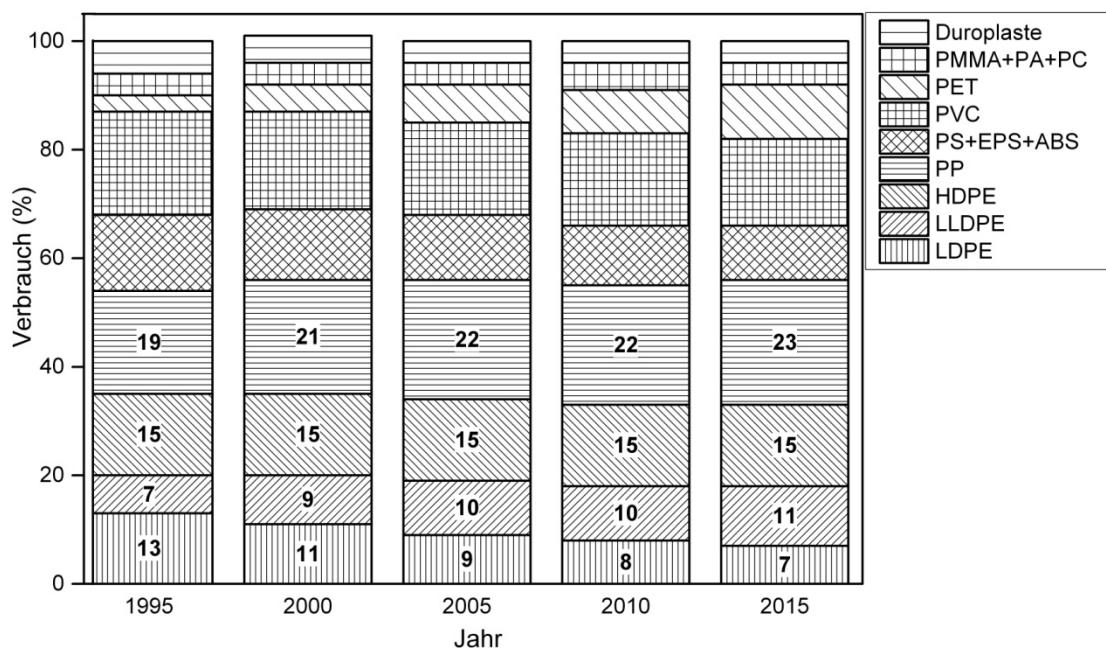




# 1 EINLEITUNG UND MOTIVATION

Kunststoffe haben im Laufe der letzten Jahrzehnte ein beispielloses Wachstum erlebt. Wurden im Jahre 1900 weltweit noch ca. 20.000 Tonnen an Kunststoffen produziert, waren es 2005 über 180 Millionen Tonnen [Koh09]. Dieser Trend setzt sich weiter fort, sodass für das Jahr 2015 ein Verbrauch an Kunststoffen in Höhe von 297,5 Millionen Tonnen zu erwarten ist [Gia12]. Die Gründe für dieses rasante Wachstum liegen vor allem in den Vorteilen der Kunststoffe im Hinblick auf Form- und Farbgebung, Gewicht sowie Wirtschaftlichkeit gegenüber klassischen Werkstoffen wie Metall, Glas oder Holz.

Am Anfang der Entwicklung der Kunststoffe standen Duroplaste, wie z. B. Epoxid-, Phenol- oder Polyesterharze, im Mittelpunkt. Heute ist eindeutig erkennbar, dass die thermoplastischen Polyolefine, die zu den sog. Massenkunststoffen gehören, mehr als die Hälfte des weltweiten Kunststoffverbrauchs ausmachen (vgl. Abbildung 1-1). Zur Polyolefingruppe gehören u. a. verschiedene Polyethylentypen, wie z. B. Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), Polyethylen höherer Dichte (HDPE) sowie Polypropylen (PP).



**Abbildung 1-1:** Anteile wichtiger Kunststoffe am weltweiten Verbrauch, normiert auf 100 % (Daten aus [Koh09])

Wegen der guten mechanischen Eigenschaften, wie z. B. Festigkeit oder Zähigkeit, guten funktionellen Eigenschaften (z. B. Barriereigenschaften) sowie der guten Verarbeitbarkeit bei gleichzeitig niedrigen Herstellungskosten bieten die Polyolefine der gesamten Wertschöpfungskette eine gute Balance zwischen Funktionalität und Kosten. Die Polyolefine finden ihren Einsatz vorwiegend in der Verpackungsindustrie, gefolgt von der Bau-, Fahrzeug- und Elektroindustrie

[Her10]. Diese sind gleichzeitig die vier größten Einsatzgebiete für alle Kunststoffe in Deutschland [Kle11].

Für hochwertige Anwendungen steigen jedoch die Anforderungen an die Beständigkeit und die Gebrauchstauglichkeit eines Kunststoffs. In Fällen, in denen Massenkunststoffe nicht mehr eingesetzt werden können, werden sog. technische Kunststoffe mit erhöhtem Anforderungsprofil zum Einsatz gebracht. Zu den technischen Kunststoffen gehören beispielsweise Polybutylenterephthalat (PBT), Polyoximethylen (POM) und Polyamide (PA).

Die Polyamidfamilie hat sich in den letzten vier Jahren besonders stark entwickelt. Nach einem starken 12-prozentigen Wachstum von 2009 bis 2010 liegt das jährliche globale Wachstum dieser Polymere bis 2015 bei 6 % [Blu11]. Die größten PA-Hersteller haben Kapazitätserweiterungen vor allem nach der Wirtschaftskrise vorgenommen oder angekündigt. Die BASF erweitert ihre Compoundieranlagen in China und Korea und fängt mit einer ersten Erweiterungsetappe in Europa an. DuPont wird in Asien erweitern, Lanxess in den USA, Indien und China. Neue Kapazitäten werden auch von Rhodia in China, Südkorea, Indien und Brasilien geschaffen [Blu11]. Der Grund für diese Kapazitätzunahme liegt in den besonderen Eigenschaftskombinationen dieses Kunststoffs und in den Entwicklungsfortschritten, wodurch immer neue Anwendungsfelder entstehen. Dank hervorragenden chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften (Chemikalien- und Wärmeformbeständigkeit, Steifigkeit, statische und dynamische Festigkeit, Schlagzähigkeit auch bei tiefen Temperaturen) ist der Motorraum im Automobil das typische Anwendungsgebiet der Polyamide. Neben der Autoindustrie finden Polyamide in vielen anderen Bereichen ihren Einsatz, z. B. in Haushalts- und Gartengeräten (Staubsaugern, Pumpen) oder in Elektrobauteilen wie Starkstromstecker. Im Vergleich zu allen anderen PA-Typen sind Polyamid 66 (PA66) und sein Pendant Polyamid 6 (PA6) mit einem Anteil von 94 % dominant [Mei04]. Seit vielen Jahren werden Elektrowerkzeuge (z. B. Bohrhämmer) aus PA6 hergestellt. Die Luft- und Kraftstoffversorgung der Motoren wurde in den letzten 20 Jahren immer mehr durch Bauteile aus PA6 übernommen [Mei04]. Überall dort, wo gute mechanische Eigenschaften bei dynamischer Belastung benötigt werden, beispielsweise bei Sportausrüstungen (z. B. Klappschlitten), ist PA6 der ideale Werkstoff. PA6 zeigt auch ausgezeichnete Barriereigenschaften gegenüber Gasen, wie z. B. Luftsauerstoff, weswegen es als Folienware bei manchen Anwendungen nicht mehr wegzudenken ist [Mei04].

Dem PP, HDPE und PA6 sind im festen Zustand geordnete Makromoleküle gemeinsam, die in sog. kristalline Bereiche organisiert sind [Sch92]. Zwischen den kristallinen Bereichen befinden sich amorphe, ungeordnete Phasen, weshalb diese Kunststoffe zu den sog. teilkristallinen Kunststoffen gehören. Wichtige Vertreter dieser Kunststoffgruppe sind daneben auch Polybutylen (PB), Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT) oder Polyoximethylen (POM).

Bei kontinuierlichem Erhitzen eines teilkristallinen Kunststoffes werden die Makromoleküle seiner Kristallbereiche durch die zugeführte Wärme zu Schwingungen angeregt. Bei Erreichung der sog. Schmelztemperatur, bei der die zugeführte Energie höher als die intermolekularen Anziehungskräfte ist, lösen sich die geordneten Kristallbereiche auf und der Kunststoff beginnt zu fließen. Wird die Polymerschmelze unter die Schmelztemperatur abgekühlt, werden die Kristalle unterschiedlicher Dimensionen und Formen wieder aufgebaut. Dieser reversible Vorgang wird als Kristallisation bezeichnet. Die Kristallisation findet bei der Verarbeitung, wie z. B. Extrusion oder Spritzguss, eines teilkristallinen Kunststoffes statt. Deren Ablauf hängt von verschiedenen Faktoren wie der Struktur des Kunststoffes, den Prozessbedingungen (z. B. Abkühltemperatur und -zeit) und anwesenden Zusatzstoffen (Additive oder Füllstoffe) ab. Die entstehenden Kristalle, z. B. ihre Größe, Form oder Orientierung, haben einen starken Einfluss auf die mechanischen, thermischen und optischen Eigenschaften des Kunststoffes [Kar09, Lab01, Mon01, Kot02, Kot04, Raa04]. Deswegen ist die Kristallisation der teilkristallinen Kunststoffe von großem praktischem und wissenschaftlichem Interesse.

Das Ziel dieser Dissertation war die Entwicklung einer Methodik zur Untersuchung der nicht-isothermen Kristallisation von gefüllten teilkristallinen Kunststoffen. Die dabei entwickelte Vorgehensweise wurde verwendet, um den Zusammenhang zwischen dem Kristallisationsprozess, der Kristallstruktur und den mechanischen Eigenschaften additiv-modifizierter teilkristalliner Kunststoffe zu analysieren. Als Modell-Systeme wurden die drei häufigsten teilkristallinen Polymere verwendet, nämlich PP, HDPE und PA6.

## 2 STAND DER FORSCHUNG

### 2.1 MOLEKULARE STRUKTUR DER KUNSTSTOFFE

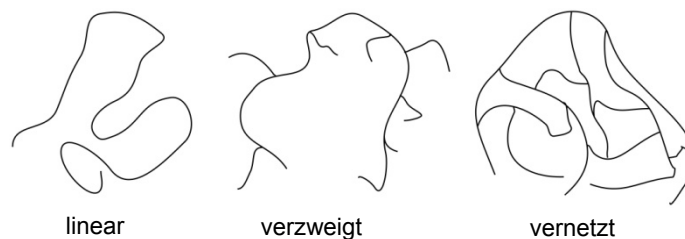
Unter dem Begriff Makromolekül versteht man ein Molekül hoher Molmasse, das aus einer Vielzahl periodisch wiederkehrender Bausteine, den sog. Monomereinheiten, besteht. Die chemische Zusammensetzung eines Makromoleküls allein sagt noch nichts Entscheidendes über seinen Aufbau und die Eigenschaften des Materials aus. Beispielsweise sind Polyethylen hoher Dichte (HDPE) und Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut, haben aber komplett unterschiedliche Eigenschaften. Der Grund dafür liegt an zahlreichen Variationsmöglichkeiten, wodurch die Bausteine eines Makromoleküls miteinander verknüpft werden können. Ebenso unterscheiden sich auch Makromoleküle mit der gleichen Summenformel in ihrer Gestalt und Ordnung. Daher wurden sog. Strukturprinzipien eingeführt, um die Struktur eines Kunststoffes vollständig zu beschreiben [Mül01, Djon04]. Aufgrund dessen wird die molekulare Struktur der Kunststoffe in Primär- und Sekundärstruktur unterteilt, wobei diese Strukturstufen hierarchisch voneinander abhängig sind und zusammen die übermolekulare (tertiäre) Struktur bestimmen.

#### 2.1.1 PRIMÄRSTRUKTUR

Der Begriff Primärstruktur bezieht sich auf die elementaren Bausteine (Monomere) eines Makromoleküls und deren gegenseitige chemische Verknüpfung. Es wird einerseits die Konstitution und andererseits die Konfiguration betrachtet.

##### 2.1.1.1 Konstitution

Die Konstitution eines Makromoleküls beschreibt in erster Linie aus welchem Monomereinheiten das Makromolekül aufgebaut ist. Darüber hinaus werden Makromoleküle, die nur aus einer Monomer-Art entstanden sind, als Homopolymere bezeichnet. Wird ein Makromolekül aus verschiedenen Monomer-Arten gebildet, entsteht ein sog. Copolymer. Die Makromoleküle wurden zudem nach ihrer Architektur in lineare, verzweigte und vernetzte unterteilt. Das ist in Abbildung 2-1 veranschaulicht.

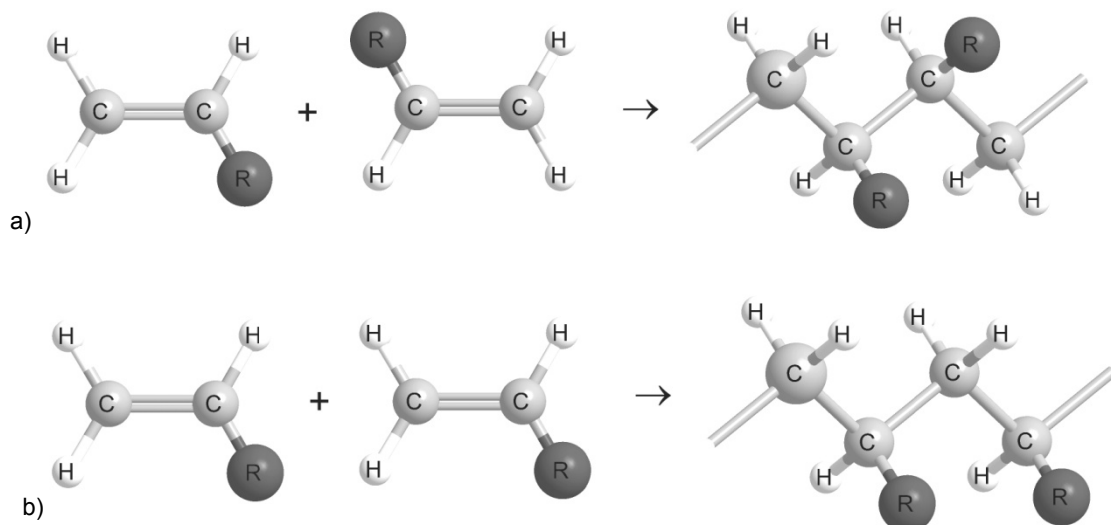


**Abbildung 2-1:** Unterschiedliche Architektur von Makromolekülen

Weiterhin wird die Konstitution mit der Molmasse in Verbindung gebracht [Dom05]. Die Molmasse eines Makromoleküls ist die Summe der Atomgewichte der im Makromolekül enthaltenen Atome. Sind nur zwei, drei oder einige wenige Monomere miteinander verknüpft, spricht man von Dimeren, Trimeren oder allgemein Oligomeren [Lec03]. Haben die Makromoleküle eine Molmasse größer als  $10^4$  g/mol, so spricht man von Polymeren. Im Unterschied zu niedermolekularen Substanzen sind die Kunststoffe polydispers, d. h. die Makromoleküle einer Kunststoffprobe sind unterschiedlich lang. Dementsprechend spricht man im Falle der Kunststoffe von einer gemittelten Molmasse (z. B. Zahlen- oder Massenmittelwert der Molmasse) bzw. von einer Molmassenverteilung.

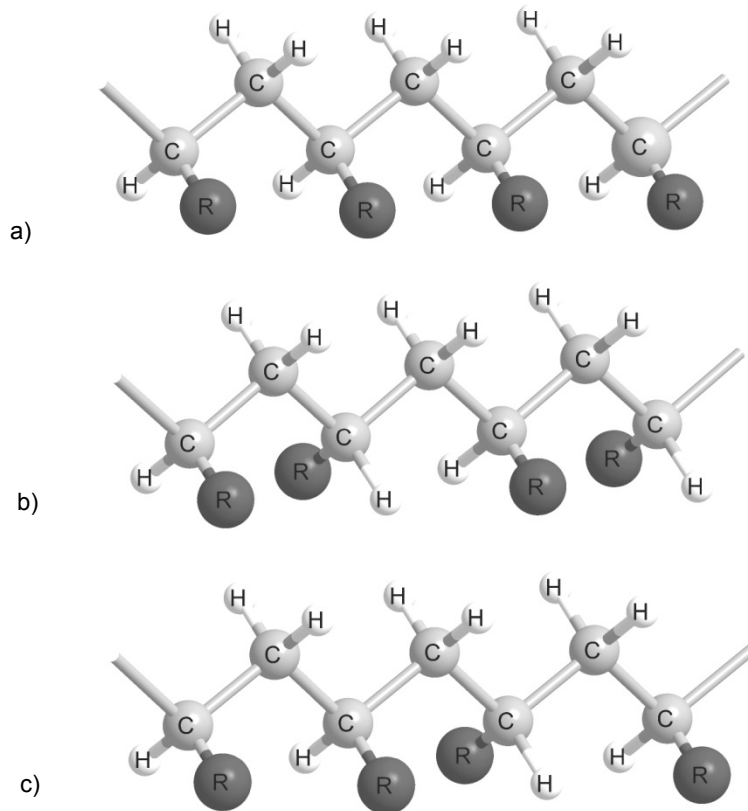
### 2.1.1.2 Konfiguration

Die Konfiguration eines Polymers beschreibt die räumliche Anordnung der Atome oder Atomgruppen entlang der Makromolekülkette. Bei Vinylpolymeren, wie z. B. PP oder PS, ist unter dem Begriff Konfiguration die Art der Monomerverknüpfung im Bezug zum Substituenten zu verstehen. Dementsprechend kann die Verknüpfung zweier Vinylmonomere als Kopf-Kopf- oder Kopf-Schwanz-Verknüpfung erfolgen (vgl. Abbildung 2-2).



**Abbildung 2-2:** Kopf-Kopf- (a) und Kopf-Schwanz-Verknüpfung (b) eines Vinylpolymers

Zudem gehört die seitliche Anordnung der Substituenten R ebenfalls zur Konfiguration eines Makromoleküls. Sind alle Substituenten R regelmäßig auf einer Seite der Kette angeordnet, dann nennt man das Makromolekül isotaktisch (vgl. Abbildung 2-3, a). Wenn sich die Substituenten regelmäßig in ihrer Position abwechseln, ergibt sich eine syndiotaktische Konfiguration (vgl. Abbildung 2-3, b). Hat ein Makromolekül keine regelmäßige sterische Anordnung der Substituenten R, nennt man die Konfiguration ataktisch (vgl. Abbildung 2-3, c).



**Abbildung 2-3:** Isotaktische (a), syndiotaktische (b) und ataktische (c) Konfiguration eines Vinylpolymers

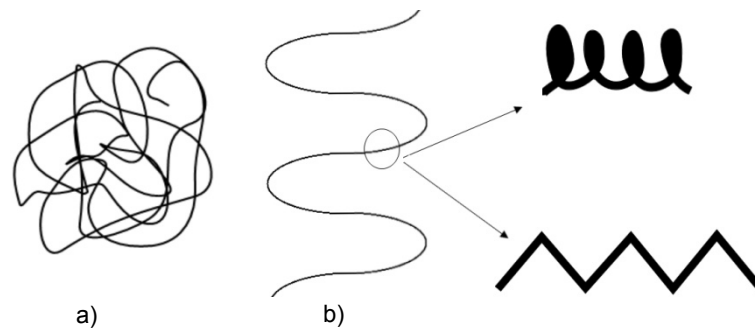
### 2.1.2 SEKUNDÄRSTRUKTUR

Die Sekundärstruktur, oder Konformation, bezieht sich auf die räumliche Anordnung von einzelnen Makromolekülen. Die Makromoleküle können ihre Konformation ständig ändern. Wie lange sich ein Makromolekül in einer Konformation befindet, ist von der Beweglichkeit des Makromoleküls sowie von der Stabilität der Konformation abhängig.

In flüssigem Zustand (Schmelze oder Lösung) sind die Makromoleküle eines Polymers vollkommen beweglich. Daraus erfolgt eine niedrige Energiebarriere zur Konformationsänderung, weshalb die Makromoleküle ihre Konformation etwa  $10^8$  mal pro Sekunde ändern [Lec03]. Befindet sich das Polymer im festen Aggregatzustand bei einer Temperatur, bei der nur die Makromolekülsegmente beweglich sind, so können die Konformationsänderungen Tage oder Monate benötigen. Beim weiteren Abkühlen des Polymers wird ein Zustand erreicht, wo keine Makromolekülbewegungen mehr möglich sind, wobei die Makromoleküle in der vorliegenden Konformation „eingefroren“ wurden. In diesem Zustand findet eine weitere Konformationsänderung im Rahmen normaler Beobachtungszeiten nicht mehr statt.

Eine Konformation ist energetisch stabil, wenn die potenzielle Energie eines Makromoleküls auf ihrem Minimum ist [Ehr99]. Dies ist der Fall, wenn sich alle inter- und intramolekularen Wechselwirkungen (z. B. Dipol-Dipol-, Induktions-, und Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen und sterische Wir-

kungen) im Gleichgewicht befinden. Die erwähnten Wechselwirkungen befinden sich im Gleichgewicht, wenn die Makromoleküle gestreckt und parallel zu einander angeordnet sind. Ob es zu dieser Anordnung kommen kann, hängt von der Primärstruktur des Polymers ab. Für PVC, PMMA oder PS beispielsweise ist dieser Zustand aufgrund voluminöser Substituenten nicht realisierbar. Deren Makromoleküle befinden sich daher in einer statistisch verdrehten Konformation, dem sog. statistischen Knäuel (siehe Abbildung 2-4, a). Solche Kunststoffe gehören zur Gruppe der sog. amorphen Kunststoffe.



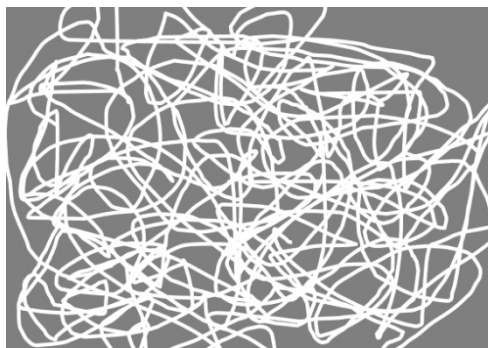
**Abbildung 2-4:** Sekundärstruktur der Makromoleküle: a) ungeordnetes Knäuel; b) gefaltete Kette;

Im Gegensatz zu amorphen Kunststoffen können die Makromolekülketten der teilkristallinen Kunststoffe (z. B. PP, PE, PB, PBT) aufgrund der passenden Primärstruktur eine geordnete Konformation aufnehmen. Eine vollständige Erstreckung der Makromoleküle über ihre gesamte Länge tritt jedoch unter üblichen technischen Bedingungen nicht auf [Ehr99]. Stattdessen enthalten diese Polymere im festen Zustand gefaltete Ketten (siehe Abbildung 2-4, b), die entweder zickzack- oder spiralförmig sind. PE enthält keinen Substituenten in seinen Makromolekülen (in Abbildung 2-2, R entspricht dem Wasserstoffatom). Infolgedessen wird die potenzielle Energie auf ihrem Minimum sein, wenn die PE-Makromoleküle eine zickzackförmige Stellung haben. Im Gegensatz dazu ist beim PP statt jedem vierten H-Atom eine Methylgruppe (-CH<sub>3</sub>) in der Makromolekülkette angebunden. Eine Zickzack-Stellung in diesem Fall würde zur gegenseitigen Behinderung nebeneinanderliegender Methylgruppen und dementsprechend zur Erhöhung der potenziellen Energie des Makromoleküls führen. Daher wird beim PP im festen Zustand eine spiralförmige Anordnung der Makromoleküle bevorzugt [Ehr99].

Wie gezeigt, hängt die potenzielle Energie eines Makromoleküls von intra- und intermolekularen Wechselwirkungen ab. Diese Wechselwirkungen sind durch die Primärstruktur des Makromoleküls bedingt, miteinander gekoppelt und druck- und temperaturabhängig [Lec03]. Sie bestimmen weiterhin den Zusammenhang mehrerer Makromoleküle, die sog. supramolekulare Struktur eines Kunststoffs [Mül01].

## 2.2 ERSTARRUNG UND SUPRAMOLEKULARE STRUKTUR

Eine Tertiär- supramolekulare, oder Aggregatstruktur beschreibt die Zusammenlagerung vieler Makromoleküle zu mikroskopisch oder mit bloßem Auge sichtbaren Aggregaten. Die supramolekulare Struktur eines Polymers im festen Aggregatzustand hängt davon ab, wie die Erstarrung während des Abkühlens erfolgte. Dabei sind zwei unterschiedliche Vorgänge möglich. Welcher Vorgang stattfinden wird, hängt in erster Linie von der molekularen Struktur des Polymers ab. Makromoleküle mit vernetzter, stark verzweigter oder unregelmäßiger Struktur (z. B. ataktische Polymere oder statistische Copolymere) sowie Makromoleküle mit großen Seitengruppen vermindern zunächst ihre Beweglichkeit infolge abnehmender Temperaturen. Ein erster Grund hierfür ist, dass Konformationsänderungen gewisse Sprünge über energetische Barrieren erfordern, die thermisch aktiviert werden müssen. Außerdem benötigen konformative Änderungen einen gewissen Mindestraum (freies Volumen), der sich ebenfalls beim Abkühlen vermindert [Str02]. So wird irgendwann eine Temperatur erreicht, bei der die Makromoleküle im Rahmen normaler Beobachtungszeiten nicht mehr beweglich sind. Die Schmelze erstarrt analog zu einem Glas, weswegen die entsprechende Temperatur als Glasübergang ( $T_g$ ) bezeichnet wird. Dabei befinden sich die erstarrten Makromoleküle in der zuletzt eingenommenen Konformation. Solch ein ungeordneter Zustand wird amorph genannt. Der amorphe Zustand eines Polymers wird oft durch ein Bindfadenmodell verflochtener statistischer Knäuel dargestellt (siehe Abbildung 2-5).



**Abbildung 2-5:** Übermolekulare Struktur eines amorphen Polymers: Bindfadenmodell verflochtener statistischer Knäuel

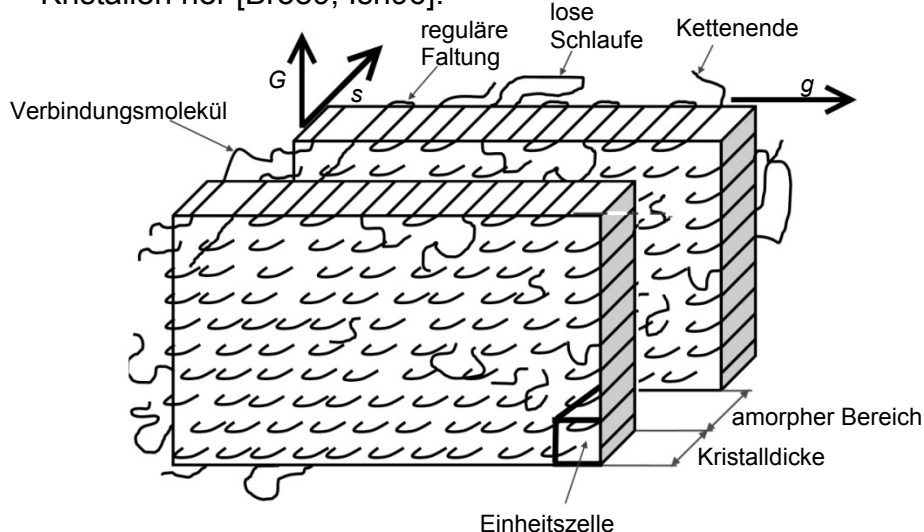
Polymere, die in ihrem Aufbau genügend regelmäßig sind, erstarren auf komplett andere Art und Weise. Dank ihrer günstigen Struktur können deren Makromoleküle sich während des Abkühlens in geordnete, energetisch stabile Gebiete einpacken. Das sind teilkristalline Polymere, deren Erstarrungsprozess Kristallisation genannt wird.

Wie bei niedermolekularen Stoffen beginnt die Kristallisation eines Polymers mit der Keimbildung (Nukleierung). Währenddessen lagern sich einzelne Makromolekülsegmente parallel aneinander zu sehr kleinen Gebilden, den Keimen, zusammen. Die Keime stellen dann die Basis für das folgende Wachstum der Kristalle dar. Während des Kristallwachstums müssen sich die Makromoleküle zunächst aus dem verflochtenen Knäuel vollständig trennen und anschließend



in den wachsenden Kristall einbauen. Dies würde jedoch zu viel Zeit erfordern, da die Polymere im Gegensatz zu niedermolekularen Stoffen viel längere Moleküle haben. Aus diesem Grund ist der ideale, vollständig kristalline Zustand bei Polymeren nicht erreichbar. Stattdessen wachsen die Polymerkristalle auf folgende Art und Weise. Die kristallisierbare Sequenz eines Moleküls wird getrennt, gestreckt und je nach Primärstruktur in Form einer Helix oder Zickzackkette in den wachsenden Keim eingebaut. Für die Reste des Moleküls stehen dann folgende Optionen zur Verfügung (siehe Abbildung 2-6):

- Der Restteil des Moleküls kann sofort in demselben Kristall zurückkehren und dementsprechend eine Rückfalte aufbauen. Erfolgt dieser Vorgang regelmäßig fortlaufend, besteht die Kristallfläche meistens aus sog. regulären Faltungen (ENG: regular adjacent reentry) [Fis57, Nat60, Til57].
- Der Restteil des Moleküls kann größtenteils in amorphen Regionen bleiben, kehrt jedoch schließlich in den dasselbe Kristall zurück. Infolgedessen entstehen lose Schlaufen (ENG: loop molecules) in der amorphen Phase.
- Der Restteil des Moleküls kann komplett in der amorphen Phase bleiben (ENG: cilia molecules).
- Der Restteil des Moleküls beteiligt sich am Aufbau anderer Kristalle. Solch ein Makromolekül heißt Verbindungsmolekül (ENG: tie molecule) und stellt den mechanischen Zusammenhang zwischen den einzelnen Kristallen her [Bro89, Ish96].



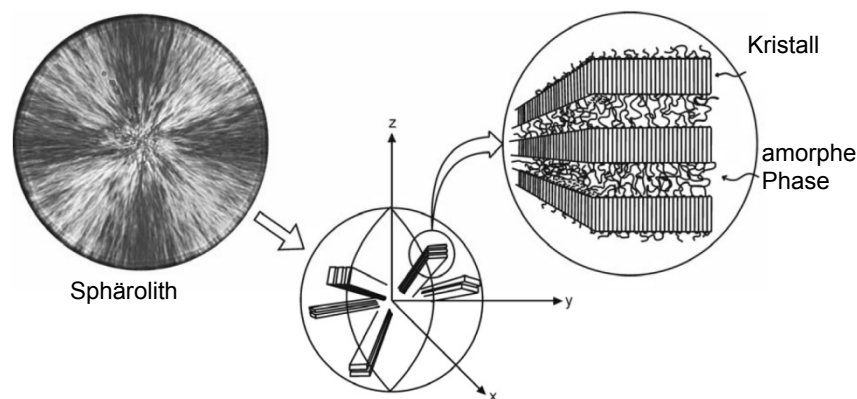
**Abbildung 2-6:** Aufbau der Polymerkristalle mit der Anlagerungsgeschwindigkeit der Moleküle senkrecht zur Kettenrichtung ( $g$ ), linearer Wachstumsgeschwindigkeit der Polymerkristalle ( $G$ ) sowie der Anlagerungsgeschwindigkeit in Kettenrichtung ( $s$ )

Wie in Abbildung 2-6 schematisch dargestellt, kristallisiert eine Schicht der Makromoleküle mit einer Geschwindigkeit  $g$ . Unter Zusatz einer neuen Makromolekularschicht wächst der Kristall linear mit der Zeit mit einer Wachstumsgeschwindigkeit  $G$  [Spe01]. Dabei ist das Kristallwachstum in Kettenrichtung (be-

schriftet als  $s$  in Abbildung 2-6) durch die Makromolekülverflechtungen unterdrückt [Str97]. Die in den Kristallen vorhandenen Makromoleküle sind in Gebiete mit spezifischen Symmetrien und Dimensionen eingeordnet. Diese kleinsten sich wiederholenden Elemente sind Einheitszellen, die im Fall von PP beispielsweise Dimensionen im Bereich von 0,6 bis 2 nm aufweisen [Pas05].

So wird ein Zustand erlangt, der nur teilweise kristallin ist. In diesem sind die von 2 bis 20 nm dicken, plättchenförmigen Polymerkristalle, sog. Lamellen, durch amorphe Bereiche getrennt. Abgedrängt im amorphen Bereich bleiben verschlaufende Makromolekülteile sowie Teile mit bestimmten Kettendefekten, wie z. B. bei der Polymerisation entstehende sterische Defekte. Die Entfernung der Lamellenmittelpunkte voneinander wird als Langperiode bezeichnet, die im Bereich von 10 bis 30 nm liegt.

Die entstandenen Kristalle lagern sich anschließend meistens zu größeren, sphärischen Einheiten eines Durchmessers von 1 bis 50  $\mu\text{m}$ , den sog. Sphärolithen, zusammen (siehe Abbildung 2-7).



**Abbildung 2-7:** Lichtmikroskopisches Bild eines PP-Sphäroliths und entsprechende schematische Darstellung (Abb. nach [Ber10] mit freundlicher Genehmigung von P. Smith)

Die Anordnung der Makromoleküle in Kristallgebiete während des Abkühlens eines teilkristallinen Kunststoffes erfolgt nach bekannten thermodynamischen und kinetischen Regeln. Die entstehende übermolekulare Struktur wird somit durch den Ablauf des Kristallisationsvorgangs bestimmt. Mit der Veränderung des Kristallisationsprozesses ändern sich der Anteil an Kristallphase (Kristallinitätsgrad), der Typ, die Struktur und die Größe sowie die Orientierung der Kristalleinheiten (Einheitszelle, Lamelle, Sphärolite) signifikant. Diese Änderungen haben dabei einen deutlichen Einfluss auf die mechanischen, thermischen und optischen Eigenschaften der teilkristallinen Kunststoffe. Aus diesem Grund sind die Kenntnisse über die Kristallisation und der daraus resultierenden Morphologie der teilkristallinen Kunststoffe unerlässlich für das Verständnis ihres makroskopischen Verhaltens.

## 2.3 KRISTALLISATION

Thermodynamisch gesehen ist die natürliche Neigung jedes Systems, das sich in die Richtung Gleichgewichtszustand bewegt, sein Unordnungsgrad, d. h. seine Entropie, zu maximieren. Gleichzeitig gibt es thermodynamischen Bedarf, die Enthalpie des Systems zu minimieren. Diese zwei Bedingungen stehen einander gegenüber. Ein teilkristallines Polymer, welches in dem Schmelzzustand vorliegt, hat infolge beweglicher Moleküle einen hohen Enthalpie- und Entropiegehalt. Ein möglicher Weg, den Enthalpiegehalt des System zu reduzieren, ist, das System durch die Entstehung der energetisch günstigen, intermolekularen Wechselwirkungen in einen festen, geordneten Zustand zu bringen, wodurch wiederum ein Verlust an Entropie erfolgt [Mcp09]. Dies lässt sich thermodynamisch mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung beschreiben [Djo00]:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f \quad 2-1$$

In Gleichung 2-1 sind  $\Delta G_f$ ,  $\Delta H_f$  und  $\Delta S_f$  die Änderungen der Gibbs-Energie (freie Enthalpie), Enthalpie, bzw. Entropie des Systems, die sich während des Übergangs bei Temperatur  $T$  von der Schmelze in den festen Zustand ergibt.

Die Änderung der Enthalpie eines Systems ergibt sich aus der Änderung in der inneren Energie  $\Delta U$  und der vergleichsweise geringen Volumenarbeit  $p \Delta V$  [Sch90]:

$$\Delta H_f = \Delta U_f + p \Delta V \quad 2-2$$

In Gleichung 2-2 ist  $p$  der Druck und  $\Delta V$  die Volumenänderung während der Umwandlung.

Die innere Energie setzt sich aus einem intramolekularen, einem intermolekularen und einem kinetischen Anteil zusammen [Ehr 99, Bin73]. Der intramolekulare Anteil entspricht der potenziellen Energie eines Makromoleküls (siehe Abschnitt 2.1.2). Dementsprechend ist sie noch als Konformationsenergie bekannt [Str02]. Die Konformationsenergie ist je nach Konstitution des Makromoleküls für zickzack- oder spiralförmige Ketten am niedrigsten. Der intermolekulare Anteil hängt von den Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen ab (vgl. Abschnitt 2.1.2) und ist am niedrigsten, wenn die Makromoleküle parallel zueinander liegen. Der kinetische Anteil beinhaltet die Schwingungsenergie des Makromoleküls und ist dementsprechend temperaturabhängig.

Die linearen Makromoleküle mit einer regelmäßigen (iso- oder syndiotaktischen) Konfiguration und kleinen Seitengruppen haben dank ihrer günstigen Struktur die Möglichkeit, sich beim Abkühlen zu dehnen und eine Zickzack- oder Helix-Konformation einzunehmen. Dies führt zur Abnahme der potenziellen Energie und Enthalpie. Fügt man so gestreckte Makromoleküle parallel zueinander gestellt in eine seitlich regelmäßige Packung zusammen, erfolgt ein zusätzlicher Abfall der Enthalpie. Die Kristallisation erfolgt, sobald der Enthalpieverlust  $\Delta H_f$  in Gleichung 2-1 den gleichzeitigen Entropieverlust  $\Delta S_f$  bei einer Temperatur  $T$  übersteigt [Tie97]. Daher ist der Enthalpieverlust während der Umwandlung ei-

nes Polymers vom schmelzförmigen in den festen Zustand die thermodynamische Treibkraft der Kristallisation.

Die Kristallisation erfolgt in zwei Stufen: Keimbildung und Wachstum der Kristalle [Gen79, Hie84].

### 2.3.1 KEIMBILDUNG

Unter einem Keim ist ein kleines Volumen von kristalliner Phase mit endlicher Größe zu verstehen. Im Falle der Kristallisation von Polymeren spielt die Keimbildung eine wichtige Rolle. Es bestimmt nicht nur die anfängliche Menge der kristallisierenden Einheiten, sondern beeinflusst auch ihr folgendes Wachstum und demzufolge die Morphologie der teilkristallinen Polymere [Tur49].

Die Schmelze eines teilkristallinen Kunststoffes befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner kristallinen Phase bei einer Temperatur  $T_m^0$ , bei der die Änderung der Gibbs-Energie null beträgt<sup>1</sup>. Daher gilt:

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T_m^0 \Delta S^\theta = 0 \quad 2-3$$

In Gleichung 2-3 entsprechen die Größen  $\Delta G^\theta$ ,  $\Delta H^\theta$  und  $\Delta S^\theta$  den Änderungen der Gibbs-Energie, der Enthalpie bzw. Entropie des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur  $T_m^0$ .

Es wurde jedoch festgestellt, dass bei der Gleichgewichtstemperatur  $T_m^0$  keine Kristallisation stattfindet, obwohl die thermodynamischen Voraussetzungen erfüllt sind. Für die Initiierung der Kristallisation muss zuerst eine Keimbildung erfolgen [Ils05]. Da die Keimbildung ein Aktivierungsprozess ist, ist in der Regel ein suffizientes Abkühlen unter  $T_m^0$  erforderlich. Daher wird die Keimbildung erst bei einer Temperatur  $T_c$  hervorgerufen, die unterhalb  $T_m^0$  liegt [Eer95]. Dabei lagern sich die einzelnen Ketten infolge der Wärmeschwankungen parallel zu sehr kleinen Gebilden aneinander<sup>2</sup>. In diesem Zustand ist die Änderung der Gibbs-Energie des Kristalls ( $\Delta G_c$ ) negativ (bzw. kleiner als  $\Delta G^\theta$ ), da die Temperatur  $T_c$  kleiner als  $T_m^0$  ist. Daraus folgt:

$$\Delta G_c = \Delta H_c - T_c \Delta S_c \quad 2-4$$

Unter der Annahme, dass die Enthalpie temperaturunabhängig ist [Spe01] und durch Einsetzen der Gleichung 2-3 in Gleichung 2-4 ergibt sich:

$$\Delta G_c = \Delta H^\theta - T_c \frac{\Delta H^\theta}{T_m^0} = \Delta H^\theta \frac{(T_m^0 - T_c)}{T_m^0} \quad 2-5$$

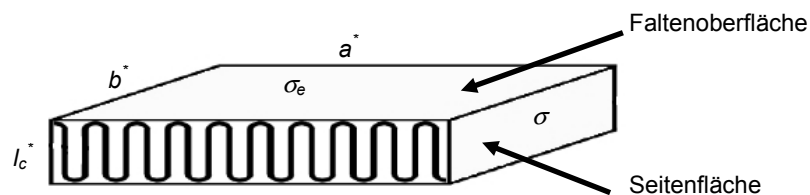
<sup>1</sup> Im Vergleich zum thermodynamischen steht das thermische Gleichgewicht. Zwei Körper, die miteinander in thermischem Kontakt stehen, befinden sich im thermischen Gleichgewicht, wenn sie die gleichen Temperaturen besitzen [Jak14].

<sup>2</sup> Das ist die sog. thermische Keimbildung. Im Gegensatz dazu steht die athermische Keimbildung, wobei die Keime an bereits existierenden Flächen entstehen.

Die Temperaturdifferenz  $T_m^0 - T_c$  wird als Unterkühlung bezeichnet. Je höher die Unterkühlung ist, desto größer ist die thermodynamische Treibkraft der Kristallisation. Findet die Keimbildung bei der Temperatur  $T_c$  statt, entsteht eine neue Fläche. Dafür ist eine bestimmte Energie erforderlich. Dementsprechend lässt sich der thermodynamische Zustand eines Keimes des Volumens  $V$  und der Oberfläche  $A$  bei der Temperatur  $T_c$  wie folgt beschreiben [Ehr99, Lec03, Str97, Str02]:

$$\Delta G_n = \Delta g_c V + \sum \sigma A = \Delta h^\theta \frac{T_m^0 - T_c}{T_m^0} V + \sum \sigma A \quad 2-6$$

In Gleichung 2-6 ist  $\Delta G_n$  die Änderung der Gibbs-Energie während der Keimbildung,  $\Delta g_c$  die Änderung der Gibbs-Energie pro Volumeneinheit des Kristalls,  $\Delta h^\theta$  die Änderungen der Enthalpie pro Volumeneinheit des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht und  $\sigma$  ist die Oberflächenenergie pro Flächeneinheit des Keims. Die Summe  $\sum \sigma A$  ist somit die gesamte Oberflächenenergie, die zur Bildung eines plättchenförmigen Keims notwendig ist. Sie besteht aus der Oberflächenenergie der Seitenfläche ( $\sigma$ ) sowie aus der Oberflächenenergie der Faltenoberflächen ( $\sigma_e$ ), wie in Abbildung 2-8 dargestellt.



**Abbildung 2-8:** Schematische Darstellung eines Keims der Dimensionen  $l_c^*$ ,  $a^*$  und  $b^*$

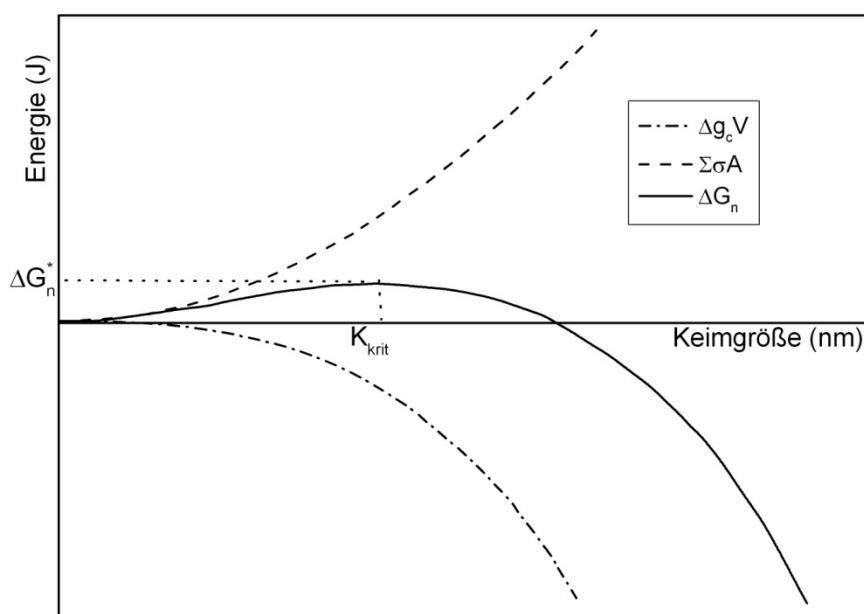
Der Term  $\sum \sigma A$  ist immer positiv und daher für die Keimbildung ungünstig. Da die Temperatur  $T_c$  stets kleiner als  $T_m^0$  ist und die Enthalpieänderung für den Phasenübergang von Schmelze zu Kristall stets  $\Delta h^\theta < 0$  ist, ergibt sich für den Term  $\Delta g_c V$  immer ein negativer Wert. Die zur Bildung eines Keims notwendige Oberflächenenergie ( $\sum \sigma A$ ) wird daher auf Kosten der Energie  $\Delta g_c V$  gewonnen, die infolge des Überganges der Makromoleküle aus einer energetisch höheren (schmelzflüssige) in einer energetisch niedrigeren (kristalline) Phase frei wird.

Wie Abbildung 2-9 zeigt, überwiegt zu Beginn der Keimbildung bei einer konstanten Temperatur  $T_c$  der Einfluss der erforderlichen Oberflächenenergie den Energiegewinn und  $\Delta G_n$  steigt. Mit wachsender Keimgröße nimmt jedoch  $\sum \sigma A$  im Vergleich zur  $\Delta g_c V$  ab. Wird eine bestimmte Anzahl von Ketten zusammengelagert, erreicht somit  $\Delta G_n$  ein Maximum, welches einem kritischen Zustand mit maximaler Instabilität des Keims entspricht. Die Keimgröße im Zustand der maximalen Instabilität wird als die kritische Keimgröße ( $K_{krit}$ ) bezeichnet [Sch81]. Entweder löst sich der kritische Keim wieder auf oder er wächst unter Anlagerung weiterer Ketten und wird entsprechend abnehmender  $\Delta G_n$  stabiler. Daraus geht hervor, dass das Maximum der Änderung der Gibbs-Energie der Nukleierung ( $\Delta G_n^*$ ) überwunden werden muss, um einen stabilen Keim entste-

hen zu lassen [Kur84]. Dieses Maximum stellt daher die Energiebarriere zur Keimbildung bei der Temperatur  $T_c$  dar und ist indirekt proportional zur Unterkühlung. Bei einem wie in Abbildung 2-8 dargestellten Keim der Dimensionen  $a^* = b^* \gg l_c^*$  und im Falle einer athermischen Keimbildung wurde die Gleichung 2-6 differenziert und die Resultate gleich null gesetzt. Dies entspricht dem Maximum an  $\Delta G_n$  (d. h.  $\Delta G_n^*$ ) in Abbildung 2-9 [Bas81, Ceb88]:

$$\Delta G_n^* = \frac{k_b \cdot K_g}{T_m^0 - T_c} \quad 2-7$$

Aus Gleichung 2-7 geht hervor, dass die Energiebarriere zur Keimbildung mit der steigenden Temperatur  $T_c$ , d. h. abnehmenden Unterkühlung  $T_m^0 - T_c$  zunimmt.



**Abbildung 2-9:** Schematische Darstellung der Änderung der Gibbs-Energie der Keimbildung ( $\Delta G_n$ ), der gesamten Oberflächenenergie des Keims der Oberfläche  $A$  ( $\Sigma \sigma A$ ) sowie der freigesetzten Energie ( $\Delta g_c V$ ) als Funktion der Keimgröße: Schematische Darstellung (Abb. nach [Haa84] mit modifizierter Beschriftung)

Die Energiebarriere ist zudem von der Struktur des kristallisierenden Polymers abhängig. Eine niedrige Energiebarriere haben Polymere mit einer regelmäßigen, defektlosen Makromolekülstruktur [Che05]. In Gleichung 2-7 ist das Produkt

$$K_g = \frac{\zeta \sigma \sigma_e b_0 T_m^0}{k_b \Delta h^\theta} \quad 2-8$$

als Keimbildungsexponent  $K_g$  bekannt [Bas81, Pap05, Spe02]. Der Ursprung der Gleichung 2-8 ist in [Bas81] umfangreich dargestellt. Keimbildungsexponent ist eine temperaturunabhängige Größe, die vom Unterkühlungsbereich abhängig ist. Dementsprechend wird im Falle einer hohen oder niedrigen Unterkühlung der Parameter  $\zeta$  mit 4 angenommen. Für mittlere Unterkühlungen beträgt

dieser Parameter 2 [Hof97]. In Gleichung 2-8 sind  $\sigma$  und  $\sigma_e$  die Oberflächenenergie der Seitenfläche und Faltenoberfläche des Keimes,  $b_0$  die Dicke eines kristallinen Monoblockes ( $b_0 = \text{konst.}$ ) und  $k_b$  entspricht der Boltzmann-Konstante. Wird ein Polymer auf eine Temperatur niedriger als  $T_m^0$  abgekühlt, entstehen je nach Unterkühlungshöhe Keime unterschiedlicher Größe [Mut04], wobei die Keimgröße mit wachsender Unterkühlung abnimmt [Eli72]. Die Anzahl an Keimen, die bei einer Temperatur gebildet werden, ist entweder konstant oder ist zu Beginn der Kristallisation gleich null und nimmt mit der Zeit zu. Dementsprechend erfolgt die Keimbildung bei einer Temperatur entweder impulsartig oder vereinzelt. Die impulsartige Keimbildung findet statt, wenn beispielsweise heterogene Substanzen (sog. Nukleierungsmittel) in System anwesend sind.

### 2.3.1.1 Einfluss der Polymerstruktur

Die Keimbildung eines teilkristallinen Polymers wird durch mehrere Faktoren beeinflusst. Wie bereits gesehen, können nur die Polymere kristallisieren, die dafür eine günstige Primär- und Sekundärstruktur aufweisen [Len67, Wil61]. Bei der Keimbildung eines Polymers mit Unregelmäßigkeiten in seiner Struktur (z. B. chemische Defekte, verzweigte Makromoleküle oder Stereodefekte) müssen diese aus dem wachsenden Kristall entfernt [Ala03, Flo55, Hos03] oder in Form eines Punktdefekts in die Kristallstruktur eingebaut werden [Che91, Jan91, Jan92, San73]. Beide Fälle tragen zum Anstieg der Energiebarriere der Keimbildung bei [Dai03, Hos04, Jeo08, Ros05, Wun80].

Die sehr flexiblen Makromoleküle eines Elastomers in der Schmelze besitzen eine hohe Entropie. Das führt zu einer hohen Entropiedifferenz zwischen kristallinem Zustand und Schmelze, was nach Gl. 2-3 in einer niedrigen Gleichgewichtstemperatur  $T_m^0$  resultiert. Eine niedrige  $T_m^0$  hat nach Gl. 2-7 eine hohe Energiebarriere zur Keimbildung zur Folge. Aus diesem Grund können Elastomere bei den üblichen Rahmenbedingungen nicht kristallisieren [Mut04].

Große Substituenten an der Hauptkette eines Polymers (z. B. die Phenyl-Gruppe beim PS) ermöglichen keine dichte Packung der Ketten während der Kristallisation. Daraus folgt eine hohe Energiebarriere bei der Keimbildung, die die Keimbildung herabsetzt [Gei63, Spe02].

Zudem kann die Molmasse eines Makromoleküls die Keimbildungsgeschwindigkeit, z. B. durch Diffusionsfähigkeit, beeinflussen [Ume03, Oku07].

Bei einem teilkristallinen Polymer hängt der Ablauf der Kristallisation zudem von Randbedingungen (z. B. Temperatur, Druck oder Scherung) sowie von evtl. abwesenden Zusatzstoffen (z. B. Additive oder Füllstoffe) ab.

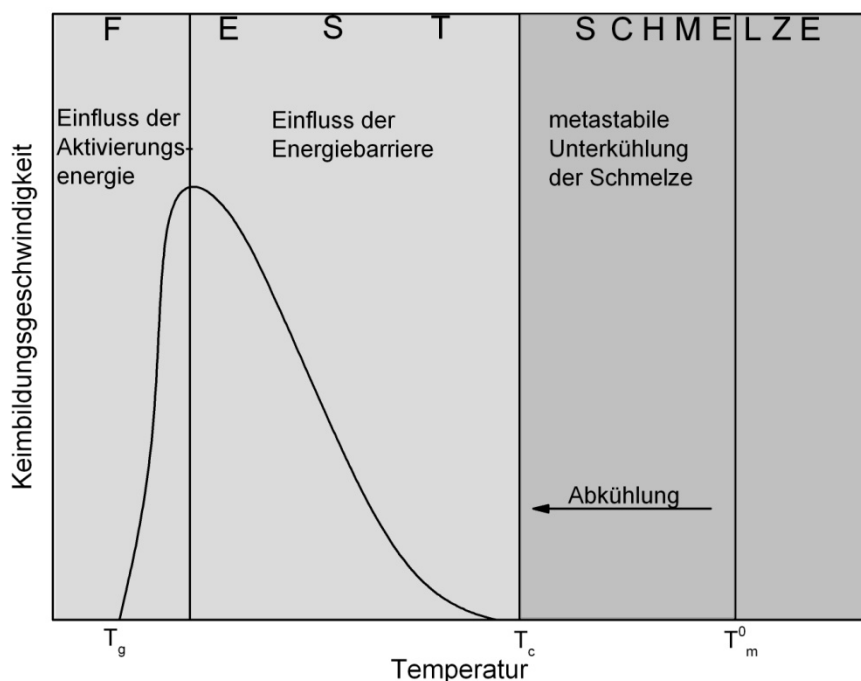
### 2.3.1.2 Einfluss von Temperatur, Druck und Scherung

Wie im vorherigen Abschnitt dargestellt, muss für die Entstehung eines stabilen Keims die Energiebarriere der Keimbildung überwunden werden. Laut Gleichung 2-7 nimmt diese Energiebarriere mit sinkender Temperatur ab. Daraus folgt, dass die thermodynamischen Bedingungen zur Keimbildung umso günstiger

ger sind, je tiefer die Unterkühlung ist. Zusätzlich zu den thermodynamischen Bedingungen müssen auch kinetische Faktoren, wie Beweglichkeit von Ketten in der Schmelze, berücksichtigt werden [Cow76]. Aus den kinetischen Betrachtungen von Turnbull und Fisher geht die folgende Gleichung hervor [Tur49]:

$$i^* = \frac{N^* k_b T}{h} \exp\left[-\frac{\Delta g_n^* + \Delta g_a^*}{k_b T}\right] \quad 2-9$$

Dabei ist  $i^*$  die Keimbildungsgeschwindigkeit (in  $\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ),  $N^*$  die Anzahl an kristallisierbaren Elementen pro Mol,  $\Delta g_n^*$  die Energiebarriere zur Keimbildung pro Molekül (in J/Molekül),  $\Delta g_a^*$  die Aktivierungsenergie zur Diffusion der Ketten in eine für die Keimbildung geeignete Orientierung (in J/Molekül) und  $h$  und  $k_b$  die Planck- bzw. Boltzmann-Konstante. Laut Gleichung 2-9 müssen die Makromoleküle  $\Delta g_n^*$  sowie  $\Delta g_a^*$  überwinden. Bei höheren Temperaturen ist die thermische Bewegung der Makromoleküle groß genug, um  $\Delta g_a^*$  jederzeit erreichen zu können. Im Gegensatz dazu ist  $\Delta g_n^*$  aufgrund einer niedrigen Unterkühlung hoch und stellt daher einen limitierenden Faktor bei hohen Temperaturen dar. Mit abnehmender Temperatur nimmt jedoch die Viskosität der Schmelze zu, wodurch die Diffusion der Makromolekülsegmente erschwert wird, sodass die Aktivierungsenergie schwieriger erreichbar ist. Darüber hinaus nimmt  $\Delta g_n^*$  mit steigender Unterkühlung ab. Es ist daher festzustellen, dass  $\Delta g_a^*$  und  $\Delta g_n^*$  zwei gegensätzliche Faktoren sind [Che05, Ehr99]. Die Keimbildung beginnt daher im Temperaturbereich zwischen einer Temperatur  $T_c$ , bei der die Unterkühlung groß genug ist, und der Glasübergangstemperatur  $T_g$ , wo die Makromolekülsegmente immer noch eine gewisse Beweglichkeit aufweisen [Eli72]. Die Veränderung der Keimbildungsgeschwindigkeit mit der Abkühltemperatur ist in Abbildung 2-10 schematisch veranschaulicht.



**Abbildung 2-10:** Abhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit von Temperatur

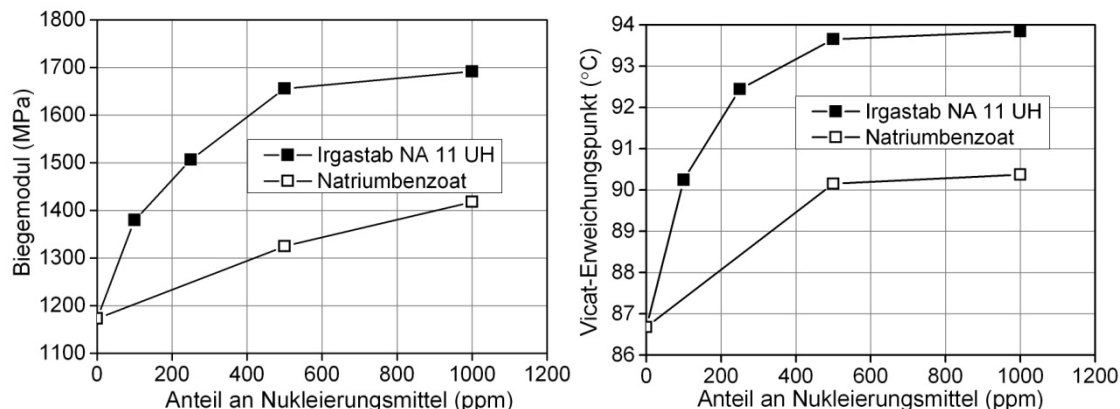


Bei höheren Temperaturen steigt die Keimbildungsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur infolge der Herabsenkung von  $\Delta g_n^*$ . Anschließend erreicht die Keimbildungsgeschwindigkeit ein Maximum, bei dem sich die thermodynamischen und kinetischen Kräfte im Gleichgewicht befinden. Bei weiterer Temperaturreduzierung überwiegt der Einfluss der  $\Delta g_a^*$ . Demzufolge sinkt die Keimbildungsgeschwindigkeit und erreicht Null bei der Glasübergangstemperatur  $T_g$  [Sch11].

Der Druck hat ebenfalls einen Einfluss auf die Keimbildung. Eine Druckerhöhung führt zur Steigerung der Enthalpie  $\Delta H^\theta$  nach Gleichung 2-2. Das hat einen Anstieg der Gleichgewichtstemperatur  $T_m^0$  nach Gleichung 2-3 zur Folge, was letztlich zu einer Reduzierung der Energiebarriere nach Gleichung 2-7 führt. Dies erleichtert die Keimbildung, was dickere Kristalle mit einer regelmäßigen Form zur Folge hat [Ehr99]. Neben Temperatur und Druck kann eine in der Schmelze induzierte Scherung ebenfalls die Keimbildung beeinflussen [Ehr99]. Dies ist als strömungsinduzierte Keimbildung bekannt und tritt oft während der Verarbeitung eines teilkristallinen Kunststoffes ein [Bal08]. Die strömungsinduzierte Keimbildung hat ebenfalls einen positiven Einfluss auf die Kristallisation von teilkristallinen Kunststoffen.

### 2.3.1.3 Einfluss der Zusatzstoffe

Kristallisationskeime in einem Polymer können als Folge von in der Schmelze induzierten Wärmeschwankungen entstehen. Dies entspricht der sog. thermischen Keimbildung. In der Literatur wurde die thermische Keimbildung noch als „homogene“ oder „primäre“ Keimbildung genannt. Findet die Keimbildung an bereits vorhandenen, fremden Oberflächen statt, spricht man von der sog. athermischen, heterogenen oder sekundären Keimbildung [Fer02, Got07, Jan99, Kar03, Nai01, Puk04, Ryb82]. Im weiteren Text wird der Begriff „thermische“ bzw. „athermische“ Keimbildung verwendet. Da bei der athermischen Keimbildung die Keime an bereits vorhandenen Flächen entstehen, wird die Energiebarriere zur Keimbildung reduziert. Dementsprechend beginnt die Keimbildung bei höheren Temperaturen (siehe Gleichung 2-7), bei deren das Kristallwachstum kinetisch erleichtert ist. Das führt zu dickeren, fehlerlosen Lamellen und kleinen gleichgroßen Sphäroliten, was sich in den mechanischen, optischen und thermischen Grundeigenschaften des Materials widerspiegelt [Lot96, Mar02, Var02]. Aus diesem Grund werden spezifische Additive (sog. Nukleierungsmittel) eingesetzt, um z. B. die Eigenschaften des Kunststoffes durch die Veränderung der Morphologie zu verbessern oder die Zykluszeit beim Spritzgießen durch die Erhöhung der Kristallisationstemperatur zu reduzieren [Bot02, Nag00, Blo05]. Als Nukleierungsmittel werden oftmals anorganische Stoffe (Schichtsilikate, wie z. B. Talkum), organische Stoffe (beispielsweise Salze von Mono- und Polycarbonsäuren), sowie Polymere (z. B. Polyethylenterephthalat-Pulver in PA66) eingesetzt [Eye08]. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 2-11 die Einflüsse von zwei kommerziell verfügbaren Nukleierungsmitteln von Ciba-BASF auf den Biegemodul und den Vicat-Erweichungspunkt eines PP dargestellt.



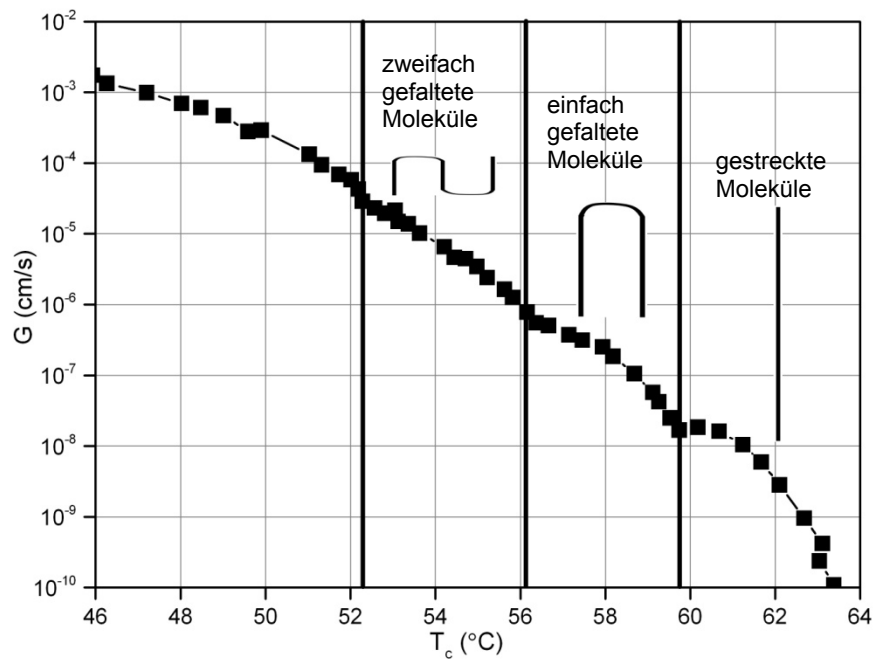
**Abbildung 2-11:** Einfluss von Nukleierungsmitteln (Ciba-BASF) auf das Biegemodul und den Vicat-Erweichungspunkt eines PP (digitalisierte Daten aus [Bot02])

In der Praxis kann athermische Keimbildung kaum unterbunden werden. Als Oberflächen für die Keimbildung kommen jegliche Phasengrenzen in Frage. Hierzu zählen Werkzeugoberflächen, unlösliche Zusatzstoffe (Füllstoffe, Additive oder Farbstoffe) und selbst Verunreinigungen im Polymer wie z. B. Katalysatorreste.

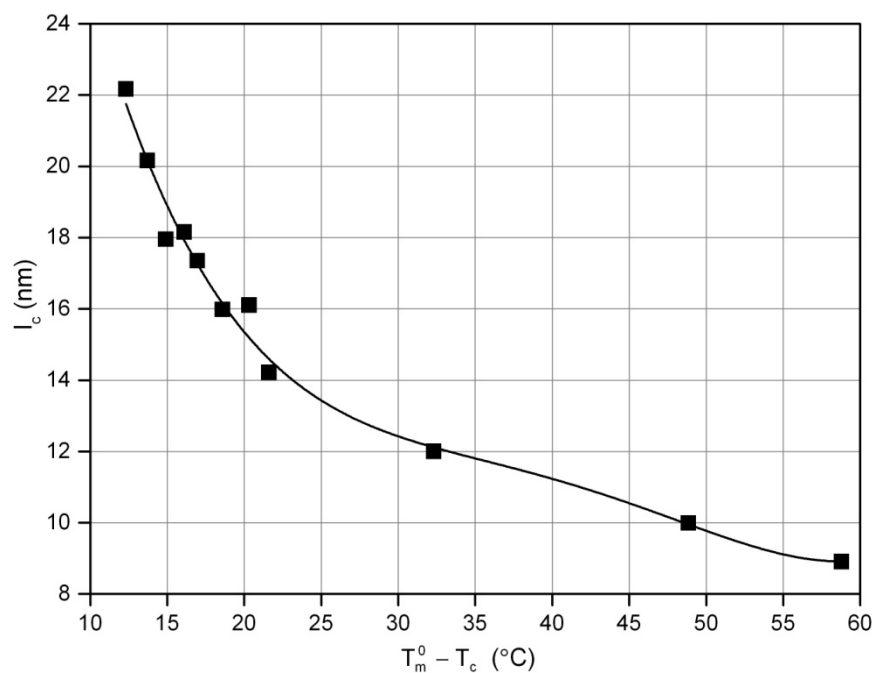
### 2.3.2 KRISTALLWACHSTUM

Während des Kristallwachstums bei einer definierten Temperatur  $T_c$  stellen Keime (mit einer Größe oberhalb  $K_{krit}$ ) die Basis für das weitere Wachstum der Kristalle dar. In Anschluss daran lagern sich die entstandenen Kristalle überwiegend zu Sphärolithen an (siehe Abschnitt 2.2 auf Seite 8), deren Durchmesser mit der Zeit linear wachsen. Die lineare Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle stellt eine temperaturabhängige Größe dar.

Die Veränderung der linearen Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle  $G$  mit der Kristallisationstemperatur  $T_c$  ist am Beispiel eines PEO niedriger Molmasse in Abbildung 2-12 veranschaulicht. Höhere Kristallisationstemperaturen entsprechen einer niedrigen Wachstumsgeschwindigkeit, wobei dicke Kristalle mit gestreckten Molekülen entstehen. Mit sinkender Abkühltemperatur steigt die Wachstumsgeschwindigkeit. Als Folge dessen entstehen dünnere, mehrfach gefaltete Kristalle, die bei gegebener Abkühltemperatur die am schnellsten wachsenden sind. Würde die Abkühltemperatur weiter reduziert, wäre ein Kurvenverlauf wie in Abbildung 2-10 zu sehen. Die Veränderung der Kristalldicke eines PE mit Unterkühlung ist als Beispiel in Abbildung 2-13 dargestellt. Wie zu sehen ist, nimmt die Kristalldicke mit steigender Unterkühlung, d. h. mit sinkender Abkühltemperatur ab. Dies beeinflusst im Wesentlichen die makroskopischen Eigenschaften der Polymere. Aus diesem Grund werden verschiedene Modelle entwickelt, um die Vorgänge während der Kristallisation eines Polymers zu beschreiben sowie die dabei entstehende Morphologie vorherzusagen. Einige Forschergruppen haben bereits mit deren Umsetzung in einer Simulationssoftware begonnen [Hop11].



**Abbildung 2-12:** Lineare Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen eines PEO  $G$  als Funktion der Kristallisationstemperatur  $T_c$  (digitalisierte Daten aus [Kov77])



**Abbildung 2-13:** Veränderung der Kristalldicke  $l_c$  eines PE mit Unterkühlung  $T_m^0 - T_c$  (digitalisierte Daten aus [Bar85])

## 2.4 THEORIEN ZUR KRISTALLISATION

Bei der Kristallisation eines Polymers unterscheidet man grundsätzlich zwischen zwei verschiedenen Kristallisationsarten: isotherme und nicht-isotherme Kristallisation. Unter der isothermen Kristallisation versteht man die schnelle Abkühlung einer Polymerschmelze von einer Temperatur oberhalb der

Schmelztemperatur auf die Kristallisationstemperatur  $T_c$  unter anschließender Temperaturkonstanz, bis die Kristallisation vollständig abgeschlossen ist. Im Falle einer nicht-isothermen Kristallisation wird die Schmelze mit einer Abkühlgeschwindigkeit (kontinuierlich) abgekühlt.

#### 2.4.1 MODELLIERUNG DER ISOTHERMEN KRISTALLISATION

Die isotherme Kristallisation von Kunststoffen wurde in den letzten fünf Dekaden intensiv untersucht, was in zahlreichen Theorien mündete.

Das makrokinetische Modell von Avrami wird üblicherweise verwendet, um die allgemeine Kristallisationskinetik der Polymere zu beschreiben [Bas81, Fen98, Pap05, Spe01]:

$$X_i(t) = 1 - \exp(-Zt^n) \quad 2-10$$

Hierbei ist  $X_i(t)$  der relative Kristallinitätsgrad im Bereich von 0 bis 1, mit dem die Konvertierung der amorphen in die kristalline Phase bei einer konstanten Kristallisationstemperatur quantifiziert wird [Ach04, Pap05]:

$$X_i(t) = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_0^{t_{end}} \frac{dH}{dt} dt} \quad 2-11$$

In Gleichung 2-11 ist  $dH$  die Enthalpie der Kristallisation während der Infinitesimalzeit  $dt$ . Die Integralgrenzen  $t$  und  $t_{end}$  beschreiben die verlaufende bzw. gesamte Kristallisationszeit. Der relative Kristallinitätsgrad bei der isothermen Kristallisation wird analog wie bei der nicht-isothermen Kristallisation ermittelt (siehe Anhang auf Seite 120).

Die Wachstumskonstante  $Z$  (in  $\text{min}^{-n}$ ) und der Avrami-Exponent  $n$  (o. A.) sind die Parameter, welche von der Art der Nukleierung (impulsartig oder vereinzelt) und dem Wachstum der Kristalle (ein-, zwei- oder dreidimensional) abhängig sind [Wun76]. Falls die Avrami-Gleichung gültig ist, erhält man durch doppeltes Logarithmieren von Gleichung 2-10 eine lineare Abhängigkeit.

$$\log[-\ln(1 - X_i(t))] = \log Z + n \log t \quad 2-12$$

Aus Gleichung 2-12 gehen der Avrami-Exponent  $n$  als Steigung und der Logarithmus der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante  $\log(Z)$  als Achsenschnittpunkt hervor. Mit Hilfe des Avrami-Modells und der kalorimetrischen Untersuchungen können somit Aussagen über die Art der Keimbildung und das folgende Kristallwachstum während der isothermen Kristallisation eines Polymers getroffen werden. Das Avrami-Modell wurde jedoch unter der Annahme eines ungehinderten, sphärolithischen Wachstums und vollständiger Kristallisation aufgestellt [Muc00, Pap05]. Daher ist das Modell zutreffend für die anfänglichen Vorgänge während der Kristallisation. Mit fortschreitender Kristallisation weichen die experimentellen Daten jedoch ab [Spe01].

Die Theorien der Lamellendicke besagen, dass die experimentell ermittelte Lamellendicke die Dicke der am schnellsten wachsenden aber nicht unbedingt der stabilsten Lamellen ist. Zu dieser Gruppe gehören die Primär- und Sekundärkeimbildungstheorie, die Theorie der schwankenden Faltungslängen und die kinetische Theorie der Kristallisation aus der Schmelze [Bas01].

Unter dem Begriff primäre (thermische) Keimbildung ist die Entstehung der Keime (hier primäre Keime) in der Schmelze als Folge der thermischen Fluktuation (Wärmeschwankung) zu verstehen. Die Primärnukleierungstheorie besagt, dass die Kristalldicke gleich der Dicke des primären Keimes ist.

Die sekundäre (athermische) Keimbildung erfolgt, wenn manche heterogene Stoffe oder bereits entstehende Kristalle die Basis für die Entstehung der Keime bilden (siehe Abschnitt 2.3.1.3). Das Modell wurde unter Annahme eines rechteckigen Keims entwickelt (siehe Abbildung 2-8), wobei  $a^*$ ,  $b^*$  und  $l_c^*$  die Abmaße des Keims im kritischen Zustand und  $\sigma$  sowie  $\sigma_e$  die entsprechenden Oberflächenenergien sind. Es wurde angenommen, dass  $a^* = b^* \gg l_c^*$ , sodass  $\sigma$  vernachlässigt werden kann. Als Nächstes wurden die Fläche  $A$  und das Volumen  $V$  in Gleichung 2-6 durch  $a^*$  und  $l_c^*$  ausgedrückt. Anschließend wurde  $\Delta G_n$  partiell nach  $a^*$  und  $l_c^*$  differenziert und die Resultate gleich null gesetzt. Dies entspricht dem Maximum an  $\Delta G_n$  (d. h.  $\Delta G_n^*$ ) in Abbildung 2-9. Dadurch wurde folgende Gleichung erhalten [Bas81]:

$$l_c^* = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta h^0 (T_m^0 - T_c)} \quad 2-13$$

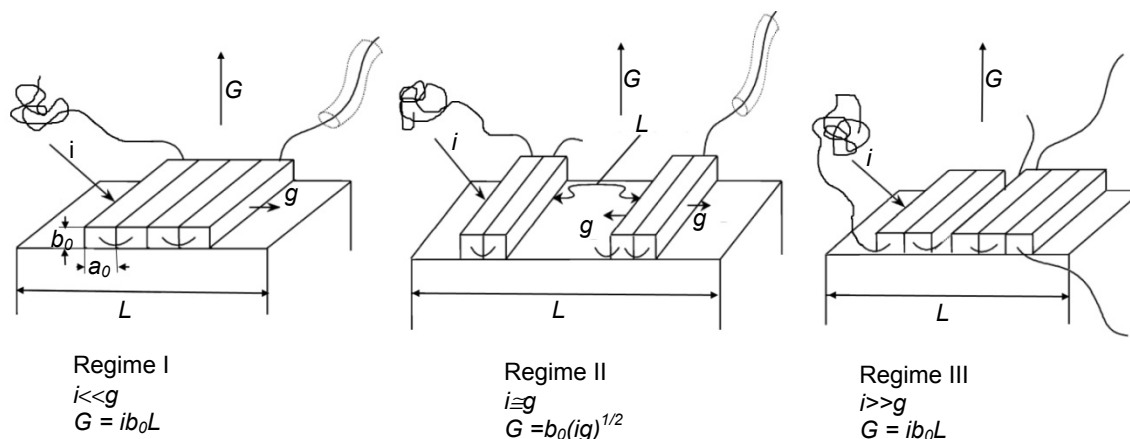
Da die Keimbildung ein Aktivierungsprozess ist, müssen die wachsenden Keime im Vergleich zu den kritischen dicker sein. Dementsprechend gilt [Hof97]:

$$l_c = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta h^0 (T_m^0 - T_c)} + \delta l \quad 2-14$$

Hierbei ist  $l_c$  die tatsächliche Kristalldicke.

Die Theorie der schwankenden Faltungslängen und die kinetische Theorie der Kristallisation von der Schmelze berechnen die Abweichung  $\delta l$ . Im weiteren Verlauf dieser Dissertation wird sich jedoch auf die Sekundärnukleierungstheorie beschränkt.

Für die Analyse der Kristallisation eines Kunststoffes aus der Schmelze heraus wurde häufig die Theorie der Wachstumsgeschwindigkeit von Lauritzen und Hoffman verwendet [Hof61, Hof76]. Die Autoren verwenden fünf Parameter, um das Wachstum eines Kristalls auf der Oberfläche eines bereits existierenden Substrats (heterogene Oberfläche) zu beschreiben: lineare Wachstumsgeschwindigkeit  $G$  (in  $\mu\text{m/s}$ ), Keimbildungsgeschwindigkeit  $i$  (in  $\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), Anlagerungsgeschwindigkeit der Moleküle  $g$  (in  $\mu\text{m/s}$ ), Dicke und Breite eines kristallinen Monoblocks auf der makromolekularen Skala in Wachstumsrichtung  $b_0$  bzw.  $a_0$  und Substratlänge  $L$ . Nach dieser Theorie existieren drei Wachstumsregime, welche sich bezüglich des Verhältnisses zwischen  $i$  und  $g$  unterscheiden [Bas81]. Das ist in Abbildung 2-14 gezeigt.



**Abbildung 2-14:** Schematische Darstellung der sich bildenden Wachstumszentren auf der heterogenen Oberfläche, Regime I-III (Abb. nach [Che05] mit freundlicher Genehmigung des Verlags)

Findet die Kristallisation bei einer hohen Temperatur statt, kristallisiert der Kunststoff unter Regime I. Da die Unterkühlung in Regime I niedrig ist, ergibt sich entsprechend der Gleichung 2-7 eine hohe Energiebarriere für die Keimbildung. Infolgedessen ist in diesem Regime die Keimbildungsgeschwindigkeit  $i$  viel kleiner als die Anlagerungsgeschwindigkeit der Molekülsegmente  $g$  und stellt daher den Engpass dar. Dementsprechend kristallisiert ein Molekül nach dem anderen und  $G \sim i$  (siehe Abbildung 2-14 links). Regime II findet bei einer höheren Unterkühlung statt. Dort entspricht die Keimbildungsgeschwindigkeit  $i$  der Anlagerungsgeschwindigkeit der Moleküle  $g$ . Daher können gleichzeitig mehrere Keime auf der heterogenen Fläche gebildet werden und  $G \sim (ig)^{1/2}$  (siehe Abbildung 2-14, Mitte). Durch eine weitere Erhöhung der Unterkühlung erfolgt der Übergang in Regime III. Dort gilt  $i \gg g$ . Der Abstand zwischen den Oberflächenkeimen ist so gering, dass die Anlagerung eines weiteren Molekülsegmentes erschwert ist (siehe Abbildung 2-14, rechts). Infolgedessen ist in Regime III die Keimbildungsgeschwindigkeit wieder der Engpass, sodass  $G \sim i$ . Da die Keimbildungsgeschwindigkeit die Form der Turnbull-Fisher-Gleichung annimmt (siehe Gleichung 2-9), ist die lineare Wachstumsgeschwindigkeit  $G$  immer eine exponentielle Funktion der Energiebarriere zur Keimbildung  $\Delta g_n^*$  und der Aktivierungsenergie zur Diffusion  $\Delta g_a^*$ . Dementsprechend lässt sich die lineare Wachstumsgeschwindigkeit nach Lauritzen und Hoffman wie folgt berechnen [Hof61, Hof76]:

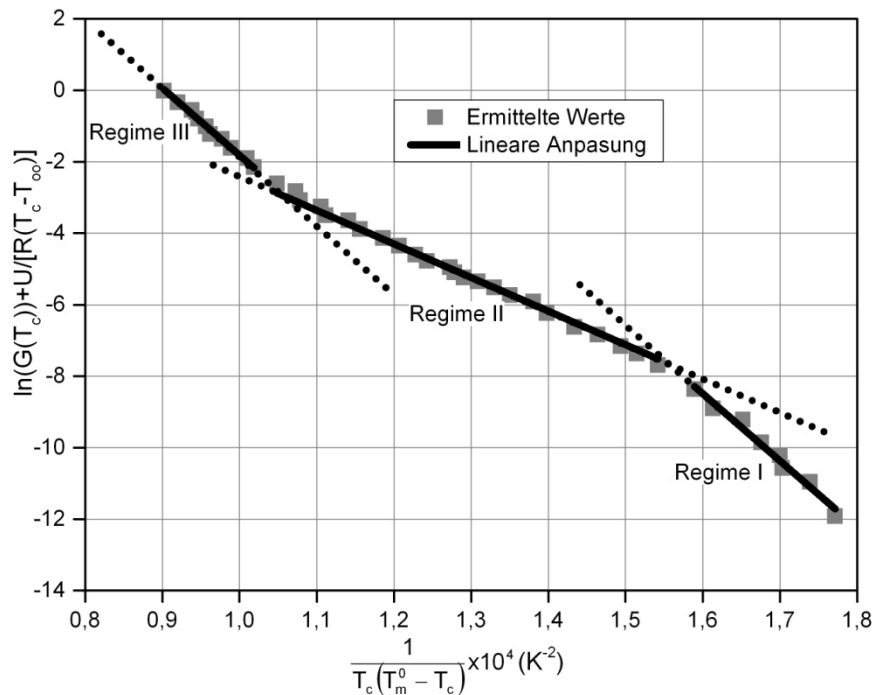
$$G(T_c) = G_0 \exp\left[\frac{-U}{R(T_c - T_\infty)}\right] \exp\left[\frac{-K_g}{T_c(T_m^0 - T_c)}\right] \quad 2-15$$

$G_0$  (in  $\mu\text{m/s}$ ) stellt hier den präexponentiellen Faktor dar. Es ist eine temperaturunabhängige Größe, die den zur wachsenden Seite hin wirkenden Transporteffekten der Makromoleküle entspricht [Lor99, Muc00].  $U$  (in  $\text{J/mol}$ ) entspricht der Aktivierungsenergie für den Makromolekültransport und ist ebenfalls unabhängig von der Temperatur.  $T_\infty$  entspricht der Temperatur, bei welcher die Moleküle keine kinetische Energie mehr besitzen (ungefähr  $30^\circ\text{C}$  niedriger als die Glas-

übergangstemperatur  $T_g$ ). Die Konstante  $R$  bezeichnet die universelle Gaskonstante. Der erste exponentielle Term der Gleichung 2-15 beschreibt den Einfluss von Bewegungseffekten der Makromoleküle auf die Wachstumsgeschwindigkeit, während der zweite Teil den Nukleierungseffekten entspricht. In der logarithmischen Form der Gleichung 2-15 ist die lineare Abhängigkeit erkennbar, woraus der Keimbildungsexponent  $K_g$  als Steigung ermittelt werden kann:

$$\ln(G(T_c)) + \frac{U}{R(T_c - T_\infty)} = \ln(G_0) - \frac{K_g}{T_c(T_m^0 - T_c)} \quad 2-16$$

Die lineare Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle  $G$  entspricht der Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe. Sie ist konstant bei einer Temperatur und kann direkt mikroskopisch [Bha06, Lon95] oder indirekt kalorimetrisch [Naf08] ermittelt werden. Die Auftragung der linken Seite der Gleichung 2-16 als Funktion von  $1 / [T_c (T_m^0 - T_c)]$  im Falle eines PE ergibt den in Abbildung 2-15 dargestellten Verlauf [Arm02].



**Abbildung 2-15:** Experimentelle Umsetzung der Gleichung 2-16 bei eines PE (digitalisierte Daten aus [Arm02])

Wie zu sehen ist, unterscheiden sich die Wachstumsregime nur in der Steigung bzw. im Keimbildungsexponenten. Daraus geht hervor, dass die  $K_g$ -Werte der Regime I und III sich entsprechen und der sich ergebende Keimbildungsexponent in Regime II in etwa  $0,5 K_{g/III}$  entspricht. Solch ein Verhalten wurde bei der isothermen Kristallisation bei zahlreichen Polymeren nachgewiesen, wie z. B. bei PET [Jia07], PP [Hua09], PE [Hof97] oder PA6 [Hua08].

### 2.4.2 MODELLIERUNG DER NICHT-ISOTHERMEN KRISTALLISATION

Aus der Evans-Theorie [Eva45] leitete Ozawa das Modell für die nicht-isotherme Kristallisation im Falle einer konstanten Abkühlgeschwindigkeit ab. Bei der Entwicklung dieses Modells wurde angenommen, dass die Kristalle aus den Keimen entstehen und sich weiterhin sphärisch erweitern. Laut Ozawa kann eine nicht-isotherme Kristallisation in eine infinitesimale Anzahl an isothermen Schritten aufgeteilt werden. Dabei wurde eine konstante lineare Wachstumsgeschwindigkeit in jedem solchen Schritt angenommen. Dementsprechend lässt sich eine nicht kristallisierte Polymerfraktion bei einer Temperatur wie folgt berechnen [Oza71]:

$$1 - X(T) = \exp \left( \frac{-k \int_{T_m^0}^T n_v(\theta) [R(T) - R(\theta)]^m G(\theta) d\theta}{\alpha^{n_o}} \right) \quad 2-17$$

$X(T)$  entspricht dem relativen Kristallinitätsgrad (von 0 bis 1) in Abhängigkeit der Temperatur. Die Bestimmung des  $X(T)$  aus einer nicht-isothermen DSC-Messung ist im Anhang auf Seite 119 dargestellt. In Gleichung 2-17 ist  $n_v(\theta)$  der Anzahl an Keimen pro Volumen, die zwischen Temperatur  $T_m^0$  und  $\theta$  gebildet werden,  $G(\theta)$  ist die lineare Wachstumsgeschwindigkeit bei Temperatur  $\theta$ ,  $\alpha$  entspricht der Abkühlgeschwindigkeit ( $dT/dt$ ). Der Ozawa-Exponent  $n_o$  steht in Zusammenhang mit dem Avrami-Exponent  $n$  [Lon95]. Er entspricht  $m+1$  für eine impulsartige bzw.  $m+2$  für eine vereinzelte Keimbildung. Die Parameter  $k$  und  $m$  repräsentieren die Faktoren, welche von der Wachstumsart abhängig sind. Diese sind in Tabelle 2-1 angegeben.

**Tabelle 2-1:** Ozawas Parameter  $k$  und  $m$

Wachstumsart	$m$	$k$
Eindimensional	0	Keimfläche
Zweidimensional	1	$2\pi$
Dreidimensional	2	$3\pi$

Die Funktionen  $R(\theta)$  ist wie folgt definiert [Oza71, Sup00]:

$$R(T) = \int_{T_m^0}^T G(\theta) d\theta; \quad 2-18$$

wobei die obere Integrationsgrenze  $T$  beim Abkühlen sinkt.

Das makrokinetische Modell von Ozawa liefert nur allgemeine Kenntnisse über den Kristallisationsprozess (wie z. B. die Art der Keimbildung und das Wachstum der Kristalle) und nur wenig Einblick in die Details des Prozesses. Mithilfe dieses Modells ist es beispielsweise nicht möglich, die wichtigsten Größen



(z. B. Keimbildungsexponent  $K_g$ ) quantitativ zu berechnen. Die Erweiterungen des Modells der Wachstumsgeschwindigkeit von Lauritzen und Hoffman wurden daher vorgeschlagen, um die kristallisationsrelevanten Parameter, wie z. B. Keimbildungsexponent  $K_g$  oder die Aktivierungsenergie für den Makromolekültransport  $U_a$ , aus nicht-isothermen DSC-Untersuchungen berechnen zu können.

Kishore und Vasanthakumari [Kis88] haben angenommen, dass die lineare Wachstumsgeschwindigkeit  $G(T)$  aus dem LH-Modell (siehe Gleichung 2-15) der Kristallisationsgeschwindigkeit  $dX(t)/dt$  entspricht. Daher gilt:

$$\frac{dX(t)}{dt} = G(T) = G_0 \exp\left[\frac{-U}{R(T - T_\infty)}\right] \exp\left[\frac{-K_g}{T(T_m^0 - T)}\right] \quad 2-19$$

Dabei sind  $t$  und  $T$  die Zeit und Temperatur bei einer nicht-isothermen DSC-Messung. Dementsprechend ist am Anfang der *Kristallisation*  $t = 0$  und  $T = T_{cOnset}$  und am Ende des Prozesses  $t = t_{Ende}$  und  $T = T_{cEnde}$  (siehe Anhang auf Seite 119). In Gleichung 2-19 ist  $X(t)$  der mit Gleichung 7-7 (siehe auf Seite 120) definierte relative Kristallinitätsgrad. Die Kristallisationsgeschwindigkeit  $dX(t)/dt$  befindet sich auf ihrem Maximum bei der Temperatur  $T_{cPeak}$ , die dem Peak in der nicht-isothermen DSC-Messung entspricht. Bei einem Maximum ist die erste Ableitung gleich Null. Dementsprechend wird die Gleichung 2-19 nach der Temperatur abgeleitet und gleich Null gesetzt. Dadurch erhält man die folgende Gleichung [Kis88]:

$$K_g = \frac{UT_{cPeak}^3 (T_m^0 - T_{cPeak})^2}{R(T_{cPeak} T_m^0 - T_m^0{}^2 + T_{cPeak}^2)(T_{cPeak} - T_\infty)^2} \quad 2-20$$

Somit wurde eine Abhängigkeit erhalten, in der eine Abnahme der DSC-Kristallisationspeaktemperatur  $T_{cPeak}$  eine Zunahme des Keimbildungsexponenten  $K_g$  zur Folge hat. Definitionsgemäß sollte  $K_g$  jedoch temperaturunabhängig sein (siehe Gleichung 2-8). Zudem scheint die Gleichung 2-20 im Falle von PA6 nicht anwendbar zu sein [Hua08].

Lim et al. haben in dem Lauritzen-Hoffman-Modell (siehe Gleichung 2-15) anstatt der Kristallisationstemperatur  $T_c$ , den Term  $T_m - \alpha t_{x,\alpha}$  verwendet, wobei  $T_m$  dem Schmelzpunkt und  $t_{x,\alpha}$  der Zeit zur Erreichung eines bestimmten relativen Kristallinitätsgrades  $X$  (z. B. 50 %) bei definierter DSC-Abkühlgeschwindigkeit  $\alpha$  entspricht. Die lineare Wachstumsgeschwindigkeit  $G(t)$  wurde dabei mit  $1/t_{x,\alpha}$  approximiert. Daraus wurde folgende Gleichung erhalten [Lim93, Pap07]:

$$\frac{1}{t_{x,\alpha}} = G_0 \exp\left[\frac{-U}{R(T_m - \alpha t_{x,\alpha} - T_\infty)}\right] \exp\left[\frac{-K_g}{(T_m - \alpha t_{x,\alpha})(T_m^0 - T_m + \alpha t_{x,\alpha})}\right] \quad 2-21$$

Bei verschiedenen DSC-Abkühlgeschwindigkeiten unterscheidet sich auch die Zeit zur Erreichung eines gleichen relativen Kristallinitätsgrades. Daraus erhält

man die Werte, die für die Erzeugung einer linearen Abhängigkeit<sup>3</sup> aus der Gleichung 2-21 notwendig sind. Den Keimbildungsexponenten erhält man dann aus der entsprechenden Steigung. Bei einem PA6 [Hua08] sowie bei PBS [Pap07] wurden mithilfe dieses Modells die  $K_g$ -Werte ermittelt, die mit den aus den isothermen Messungen erhaltenen Werten gut übereinstimmen. Für die Berechnung des  $K_g$  mittels dieses Modells sind DSC-Messungen bei den verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten notwendig.

Vyazovkin et al. haben angenommen, dass die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit  $G$  durch eine Sequenz der Arrhenius-Gleichungen approximiert werden kann. Dabei gilt jede Sequenz über einen relativ schmalen Temperaturbereich. Außerdem hat die jeweilige Sequenz eine eigene effektive Aktivierungsenergie. Sie haben das folgende Modell vorgeschlagen [Vya04, Vya06]:

$$E_x = -R \frac{d \ln G(T)}{dT^{-1}} = \frac{U \bar{T}_x^{-2}}{(\bar{T}_x - T_\infty)^2} + K_g R \frac{T_m^{02} - \bar{T}_x^{-2} - T_m^0 \bar{T}_x}{(T_m^0 - \bar{T}_x)^2 \bar{T}_x} \quad 2-22$$

wo  $E_x$  die effektive Aktivierungsenergie zur Erreichung eines relativen Kristallinitätsgrads  $X$  bei Temperatur  $\bar{T}_x$  ist. Die effektive Aktivierungsenergie  $E_x$  wurde aus dem Friedman-Modell berechnet. Das Modell besagt, dass bei einem konstanten relativen Kristallinitätsgrad  $X$  die Kristallisationsgeschwindigkeit  $dX/dT$  nur eine Funktion der Temperatur ist [Fri64]:

$$\ln \left( \frac{dX}{dt} \right)_x = - \frac{E_x}{RT_x} + \text{const} \quad 2-23$$

In Gleichung 2-23 ist  $T_x$  die Temperatur, bei der der Kristallinitätsgrad  $X$  bei einer definierten Abkühlgeschwindigkeit erreicht wird. Abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit wurden die gleichen  $X$ -Werte bei verschiedenen Temperaturen bzw. Zeiten erreicht. Aus der linearen Abhängigkeit der linken Seite in Gleichung 2-23 von  $1/T_x$  erhält man somit die effektive Aktivierungsenergie  $E_x$  bei einem Kristallinitätsgrad  $X$ . Wiederholt man diese Vorgehensweise für unterschiedliche  $X$ -Werte, erhält man dadurch die Änderung der Aktivierungsenergie  $E_x$  für den jeweiligen Konvertierungsgrad  $X$  im Bereich von 0 bis 1. Anschließend wurde die durchschnittliche Temperatur für die Erreichung eines Konvertierungsgrades  $X$  bei den verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten  $\alpha_i$  als arithmetisches Mittel wie folgt berechnet:

$$\bar{T}_x = \frac{\sum_{i=1}^n T_{x,\alpha_i}}{n} \quad 2-24$$

<sup>3</sup> Analog zum Lauritzen-Hoffman-Modell (siehe Abschnitt 2.4.1 auf Seite 20)

Aus einer nichtlinearen Anpassung der Gleichung 2-22 an die experimentell ermittelten Daten  $E_x$  und  $\bar{T}_x$  wurden als Anpassungsparameter Keimbildungsexponent  $K_g$  sowie Aktivierungsenergie für den Makromolekültransport  $U_a$  erhalten [Vya04]. Das Modell von Vyazovkin ist jedoch nur in einem engen Temperaturbereich applizierbar, wo die Aktivierungsenergie  $E_x$  in Gleichung als eine Konstante angenommen werden kann [Guo09, Vya04]. Weiterhin sind für die Berechnung der Kristallisationsparameter  $K_g$  und  $U_a$  nach diesem Modell DSC-Messungen mit verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten notwendig, was diese Methode aufwändig macht.

Monasse und Haudin haben ein Modell vorgeschlagen, das auf den Modellen von Ozawa und der Theorie der Wachstumsgeschwindigkeit basiert. Durch eine Kombination der Gleichungen 2-15 für den nicht-isothermen Fall<sup>4</sup> und Gleichung 2-17 sowie durch eine entsprechende mathematische Umwandlung haben diese Autoren folgende Gleichung entwickelt [Mon86]:

$$\frac{2}{3} \ln[-\ln(1-X(T))] - \ln\left(-\frac{d(\ln(1-X(T)))}{dT}\right) - \frac{U}{R(T-T_\infty)} = C + \frac{K_g}{T(T_m^0 - T)} \quad 2-25$$

wobei C eine Konstante ist.

Aus dem Fit der experimentellen Daten an Gleichung 2-25 wurden bei reinem PP akzeptable lineare Abhängigkeiten ermittelt, wodurch sich letztlich der Keimbildungsexponent  $K_g$  als Steigung ermitteln ließ. Es stellt sich die Frage, ob das Modell auch mit gefüllten oder additivmodifizierten Polymeren zufriedenstellende Ergebnisse liefert.

---

<sup>4</sup> Dabei entspricht  $T_c$  aus der Gleichung 2-15 der Temperatur bei einer nicht-isothermen DSC-Messung.

### 3 PROBLEMSTELLUNG, ZIELSETZUNG UND LÖSUNGSWEG

Thermoplastische Polymere (sog. Thermoplaste) lassen sich in einem bestimmten Temperaturbereich beliebig oft schmelzen und in einer gewünschten Form verfestigen. Durch diese Verformungsfähigkeit können viele Anwendungen die wirtschaftlichen Vorteile der Verarbeitung von Thermoplasten ausnutzen [Bec94]. Grundvoraussetzung für eine bestimmte Anwendung eines thermoplastischen Bauteils sind jedoch seine Eigenschaften, die im Wesentlichen vom Ablauf der Verfestigung abhängen.

Im Gegensatz zu amorphen, enthalten teilkristalline Polymere lineare, regelmäßige Makromoleküle mit kleinen Seitengruppen, die sich während des Abkühlens nach bestimmten thermodynamischen und kinetischen Regeln anordnen. Dabei entsteht eine spezifische übermolekulare Struktur, die aus schichtförmigen Kristallen und amorphen Regionen aufgebaut ist. Dementsprechend wird dieser Prozess Kristallisation der teilkristallinen Polymere genannt. Der Kristallisationsablauf bestimmt die übermolekulare Struktur (beispielsweise Dicke und Orientierung der Kristalle) und hat dadurch einen signifikanten Einfluss auf die finalen Eigenschaften des Materials, z. B. auf E-Modul, Streckspannung, Schlagzähigkeit oder Transparenz. Aus diesem Grund ist die Kristallisation der teilkristallinen Kunststoffe von großer wirtschaftlicher Bedeutung und wurde in den letzten Dekaden intensiv untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass neben der bereits erwähnten molekularen Struktur die Prozessbedingungen wie z. B. Abkühltemperatur und -zeit eine zentrale Rolle bei der Kristallisation spielen. Die Zusatzstoffe wie z. B. unterschiedliche Additive, Farbstoffe oder Füllstoffe wurden üblicherweise in einen Kunststoff eingemischt, um sein Eigenschaftsprofil zu optimieren. Einige Zusatzstoffe können dazu die Kristallisation wesentlich beeinflussen.

Um die während der Kristallisation entstehenden Strukturen vorhersagen zu können, wurden zahlreiche Kristallisationsmodelle vorgeschlagen. Die Modelle, die für die isotherme Kristallisation entwickelt wurden, geben im Allgemeinen Aufschluss über Phasenumwandlungen und die dabei entstandenen Strukturen. Die isothermen Untersuchungen sind jedoch auf einen engen Temperaturbereich begrenzt, bei dem der Kristallisationsprozess analytisch erfassbar ist [Mon86]. Daneben läuft die Verarbeitung der Kunststoffmaterialien oft nicht-isotherm ab [Ceb88, Fen98]. Die Untersuchungen unter nicht-isothermen Bedingungen sind daher von fundamentaler Wichtigkeit für das Verständnis der Kristallisation während der Polymerverarbeitung [Ceb88]. Im Vergleich zur isothermen sind im Falle der nicht-isothermen Kristallisation deutlich weniger Modelle zu finden [Lor99]. Der Grund dafür könnte die Abkühlgeschwindigkeit sein, die bei der mathematischen Entwicklung zusätzlich zur Komplexität beiträgt.

Zudem ist die Anwendung von manchen Modellen (z. B. Vyazovkin- bzw. Lim-Modell) mit größerem analytischen Aufwand verbunden.

Das Ziel dieser Dissertation bestand darin, ein Modell zu entwickeln, das die nicht-isotherme Kristallisation der additivierten teilkristallinen Kunststoffe beschreibt. Ein wesentlicher Schwerpunkt der Arbeit lag darin, die vorgeschlagene Methode analytisch zu überprüfen. Im Anschluss sollten die Beziehungen zwischen den modellierten Kristallisationsparametern und experimentell ermittelten Materialeigenschaften überprüft werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde deshalb das Modell von Monasse und Haudin erweitert. Das erweiterte Modell ermöglicht es, den Keimbildungsexponenten bei nicht-isothermer Kristallisation der gefüllten oder additiv-modifizierten teilkristallinen Kunststoffe unter Verwendung von nur einer DSC-Messung zu berechnen. Im Anschluss wurde eine Vorgehensweise vorgeschlagen, die die Ermittlung der kritischen Keimdicke sowie der entsprechenden Verteilung unter Betrachtung der Kristallisationsregime ermöglicht.

Weiterhin wurde der Einfluss der DSC-Abkühlgeschwindigkeit auf die Kristallisation, den modellierten Keimbildungsexponenten sowie die Verteilung der kritischen Keimdicken erforscht. Ein Zusammenhang zwischen der modellierten kritischen Keimdicke und der experimentell ermittelten Kristalldicke wurde ebenfalls bestimmt.

Zusätzlich wurden die Korrelationen des berechneten Keimbildungsexponenten und der experimentell ermittelten mechanischen Eigenschaften (E-Modul, Streckspannung, Bruchdehnung, Schlagzähigkeit) überprüft.

Zu diesen Zwecken wurden drei verschiedene Polymersysteme mit jeweils variierenden Anteilen an Füllstoffe versetzt. Dabei bezieht sich die Auswahl der Ingredienzien auf den keimbildenden Effekt in dem jeweiligen Polymer. Angestrebt wurde die Untersuchung eines Additivs mit hohem, niedrigem sowie inhibierendem Keimbildungseffekt in der entsprechenden Polymermatrix.

## 4 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

### 4.1 VERWENDETE ROHSTOFFE

#### 4.1.1 POLYMERE

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die Kristallisation von drei teilkristallinen Polymeren untersucht: PP, HDPE und PA6.

Als Polypropylen wurde das Homopolymer HD120MO der Fa. Borealis verwendet. Die Makromoleküle liegen in diesem Polymer zu 95 % in der isotaktischen Konfiguration vor. Der Massenmittelwert der Molmasse ( $\overline{M}_w$ ) beträgt 365 kg/mol, Einheitlichkeit ( $I$ ) 5,4 und MFR 8 g/10 min (bei 230 °C und 2,16 kg). Dieser PP-Typ enthält keine Nukleierungsmittel.

Das verwendete Polyethylen war das HDPE vom Typ B6246LS der Fa. SABIC. Dieses Polyethylen besitzt eine breite Molekulargewichtsverteilung ( $\overline{M}_w = 115$  kg/mol und  $I = 7,6$ ) sowie einen MFR von 0,5 g/10 min bei 190 °C und 2,16 kg.

Als PA6 wurde ein Ultramid B36 01 der Fa. BASF verwendet. Dieses PA6 besitzt ein Massenmittel von  $\overline{M}_w = 26$  kg/mol bei einer Einheitlichkeit von  $I = 3,8$ .

#### 4.1.2 ZUSATZSTOFFE

##### 4.1.2.1 Zusatzstoffe für PP

Talkum vom Typ Fintalc M05SLZ der Fa. Mondo Minerals wurde im Rahmen der grundlegenden Untersuchungen bei der Modellerstellung als Füllstoff im PP verwendet. Um den Einfluss der Talkumpartikelgröße auf die Kristallisation des PP zu überprüfen, wurden Fintalc M10, Fintalc M15 und Fintalc M30 (ebenfalls der Fa. Mondo Minerals) verwendet. Der Einfluss der spezifischen Oberfläche des Talkums auf die Kristallisation des PP wurde mit den Talkumtypen Jetfine 8CF und HAR T84 der Fa. Luzenac untersucht. Diese Talkumtypen haben dieselbe Herkunft und den gleichen mittleren Teilchendurchmesser. Dabei wurden Jetfine 8CF und HAR T84 mithilfe unterschiedlicher Technologien verarbeitet, was zu einer unterschiedlichen spezifischen Oberfläche führte. Der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die modellierte Größe sowie die Korrelationen der modellierten Größe mit den mechanischen Eigenschaften wurden wiederum unter Einsatz von Fintalc M10 und Fintalc M30 untersucht. Alle verwendeten Talkumtypen sind nicht beschichtet. Die relevanten Eigenschaften der in PP eingesetzten Talkumtypen sind in Tabelle 4-1 dargestellt.

**Tabelle 4-1:** Relevante Eigenschaften der in PP verwendeten Talkumtypen - Herstellerangabe (<sup>a</sup> d<sub>98</sub>, <sup>b</sup> d<sub>95</sub>)

Typ	d <sub>50</sub> (µm)	Top cut (µm)	Spezifische Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)
Fintalc M05SLC	2,3	10,0 <sup>a</sup>	9,5
Fintalc M10E	2,8	13,0 <sup>a</sup>	8,0
Fintalc M15E	4,2	14,0 <sup>a</sup>	6,5
Fintalc M30SL	10,0	27,0 <sup>a</sup>	3,5
Jetfine 8CF	2,0	5,7 <sup>b</sup>	8,0
Luzenac HAR T84	2,0	11,3 <sup>b</sup>	16,0

#### 4.1.2.2 Zusatzstoffe für HDPE

Aufgrund der hohen Keimbildungsgeschwindigkeit des HDPE wurde ein Talkumtyp mit kleineren Teilchen (d<sub>50</sub> = 1,0 µm, d<sub>98</sub> = 6,0 µm, spezifische Oberfläche = 13,0 m<sup>2</sup>/g) und dementsprechend höherer Keimbildungswirkung verwendet. Hierbei handelt es sich um Fintalc M03, das ebenfalls von der Fa. Mondo Minerals hergestellt wird.

#### 4.1.2.3 Zusatzstoffe für PA6

Als Füllstoff für PA6 wurde ein modifiziertes Bentonit, Nanofil SE 3010, der Fa. Byk (Rockwood Clay Additives) verwendet. Die Oberfläche des Bentonits wurde mit einem Alkyl-Ammoniumsalz modifiziert. Die mittlere Partikelgröße (d<sub>50</sub>) betrug 10 µm. Durch die Oberflächenmodifizierung ergibt sich eine deutliche Temperaturempfindlichkeit. Dementsprechend beträgt der Glühverlust bei 550 °C in etwa 43 Gew.-%.

## 4.2 HERSTELLUNG DER PRÜFKÖRPER

### 4.2.1 POLYPROPYLEN / TALKUM

#### 4.2.1.1 Compoundieren

Für die Aufbereitung der Compounds im Falle des PP/Talkum wurden zwei unterschiedliche Extruder eingesetzt.

Die PP/Talkum-Compounds für die grundlegenden Untersuchungen sowie Untersuchungen des Einflusses von Talkumpartikelgröße bzw. spezifischer Oberfläche auf die Kristallisation des PP wurden mit einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder vom Typ ZSE18HPE der Fa. Leistritz aufbereitet. Der Schneckendurchmesser (D) betrug 18 mm und das Länge-Durchmesser-Verhältnis (L/D) 45. Um eine zufriedenstellende Dispergiertüte des Talkums im

PP zu erhalten, wurde eine geeignete Schneckenkonfiguration auf Basis eigener Erfahrungen verwendet. Alle Komponenten wurden gravimetrisch dosiert. Die Prozessparameter wurden optimiert, um eine minimale Zersetzung des PP zu erhalten. Als Grundeinstellung wurde ein Gesamtdurchsatz von 6 kg/h bei einer Drehzahl von  $240 \text{ min}^{-1}$  gewählt. Es wurde mit einem typischen Temperaturprofil im Bereich von 225 bis 205 °C (Düse) compoundiert. Das Drehmoment lag dabei zwischen 80 und 90 % bei einer Massetemperatur an der Schnecken spitze zwischen 204 und 206 °C. Um die eventuelle Degradation bei der Aufbereitung des PP abschätzen zu können, wurde als Kriterium die Differenz im MFR des compoundierten PP zu PP-Neuware ermittelt. Für die oben dargestellten Parameter wurde eine akzeptable MFR-Differenz von 1 g/10 min ( $230 \text{ °C}/2,16 \text{ kg}$ ) ermittelt. Der Talkumanteil wurde zwischen 0 und 40 Gew.-% variiert. Alle Prozessparameter wurden konstant gehalten.

Die PP/Talkum-Compounds für die Untersuchung des Einflusses der Abkühlgeschwindigkeit auf die Kristallisation sowie die Versuche mit niedrigen Talkumanteilen wurden auf einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder ZSE27Maxx der Fa. Leistritz aufbereitet. Dieser Extruder besitzt einen Schneckendurchmesser von 27 mm bei einem L/D-Verhältnis von 44. Die Dosierung der Komponenten erfolgte ebenfalls gravimetrisch. Die Talkumtypen M10 und M30 wurden hier nur in sehr geringen Anteilen zugesetzt, um Verstärkungseffekt des Talkums zu vermeiden. Damit wurde es ermöglicht, die Auswirkung der talkumbeeinflussten PP-Morphologie auf die mechanischen Eigenschaften des Compounds zu untersuchen. Dementsprechend wurden die Compounds mit 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 und 1,5 Gew.-% Talkum M10 und M30 aufbereitet. Wegen des geringen Talkumanteiles wurde die Compoundierung in zwei Schritten durchgeführt. Zuerst wurden für die Talkumtypen M10 und M30 jeweils 16-prozentige Masterbatches aufbereitet. Daraufhin wurden die hergestellten Masterbatches in die PP-Matrix eingearbeitet. Damit konnten die gewünschten Anteile an Talkum erreicht werden. Um eine Vergleichbarkeit aller Proben sicher zu stellen, wurden für die Nullprobe (reines PP) 2 Gew.-% bereits aufbereitetes PP mit 98 Gew.-% Neuware compoundiert. Die Aufbereitung aller Compounds erfolgte mit einem Gesamtdurchsatz von 40 kg/h und einer Drehzahl von  $280 \text{ min}^{-1}$ , wobei ein typisches Temperaturprofil im Bereich von 225 bis 205 °C (Düse) verwendet wurde. Mit diesen Prozessparametern wurde ein Drehmoment im Bereich von 70 bis 75 % sowie eine Massentemperatur von 204 bis 206 °C ermittelt. Alle Prozessparameter wurden konstant gehalten.

#### **4.2.1.2 Spritzgießen**

Die aufbereiteten Compounds wurden eine Stunde bei 80 °C in einem Trocknungstrockner Luxor 50 der Fa. Motan-Colortronic getrocknet und anschließend im Spritzgießverfahren zu Probekörpern vom Typ 1A nach ISO 527 verarbeitet. Für diese Arbeiten wurden zwei Spritzgussmaschinen verwendet.

Die PP/Talkum-Compounds für die grundlegenden Untersuchungen sowie Untersuchungen des Einflusses der Talkumspartikelgröße bzw. der spezifischen



Oberfläche auf die Kristallisation des PP wurden mit einer Spritzgießmaschine vom Typ HM 150/350 der Fa. Wittmann Battenfeld verarbeitet. Es wurde ein typisches Temperaturprofil von 200, 205, 210 und 215 °C (Düse) mit einem Nachdruck von 800 bar sowie einer Einspritzgeschwindigkeit von 50 cm<sup>3</sup>/s verwendet. Darüber hinaus wurde eine Werkzeugtemperatur von 25 °C gewählt. Um eine Vergleichbarkeit aller Proben dieser Versuchsreihe sicher zu stellen, wurden alle Verfahrensparameter konstant gehalten.

Die PP/Talkum-Compounds für die Untersuchung des Einflusses der Abkühlgeschwindigkeit auf die Kristallisation wurden ebenfalls mithilfe einer Spritzgussmaschine des Typs HM 150/350 der Fa. Wittmann Battenfeld zu Probenkörper verarbeitet. Dabei betrug die Temperatur im Zylinder 200, 210, 220 °C sowie 220 °C an der Düse. Es wurden eine Einspritzgeschwindigkeit von 70 cm<sup>3</sup>/s sowie ein Nachdruck von 800 bar gewählt. Die Werkzeugtemperatur betrug 25 °C. Auch für diese Versuche werden alle Prozessparameter konstant gehalten.

## **4.2.2 POLYETHYLEN HOHER DICHTER / TALKUM**

### **4.2.2.1 Direktfolienextrusion**

Die Folien aus reinem HDPE sowie aus HDPE mit 1,0, 1,5, 2,0 und 3,0 Gew.-% Talkum wurden in einem Direktfolienextrusionsprozess hergestellt. Dieses Verfahren vereint Compoundieren und Formgebung in einem Prozessschritt, indem das formgebende Werkzeug direkt an den Extruder angeschlossen wird.

Für die Extrusion wurde ein gleichläufiger Doppelschneckenextruder vom Typ ZSE27Maxx der Fa. Leistritz verwendet. Die Rohstoffe wurden gravimetrisch dosiert. Die Zylindertemperaturen während der Extrusion beliefen sich auf 175 °C bis 205 °C (Düse). Der Gesamtdurchsatz betrug 15 kg/h bei einer Drehzahl von 600 min<sup>-1</sup>. Mit diesen Prozessparametern wurde ein Drehmoment im Bereich von 33 bis 38 % sowie eine Massetemperatur von 198 bis 205 °C ermittelt.

Es wurde eine Breitschlitzdüse (formgebendes Werkzeug) vom Typ Ultraflex R-75 der Fa. Extrusion Dies Industries angeflanscht. Das Werkzeug verfügt über eine verstellbare Lippe, welche die Einstellung einer konstanten Foliendicke über die gesamte Breite der Folienbahn ermöglichten. Über die folgende Abzugseinrichtung wurde die Abzugsgeschwindigkeit manuell eingestellt. Somit wurde eine Foliendicke von ca. 0,28 mm erreicht.

Im Anschluss an das Werkzeug wurde ein Kalandrier mit temperierbaren Walzen der Fa. Dr. Collin platziert, welcher eine definierte Abkühlung der Folie ermöglicht. Die Folien wurden jeweils bei einer Walzentemperatur von 20 °C hergestellt. Alle Prozessparameter wurden konstant gehalten.

### **4.2.3 POLYAMID 6 / SCHICHTSILIKAT**

#### **4.2.3.1 Compoundieren**

Die Herstellung der PA6-Compounds erfolgte mit dem Doppelschneckenextruders ZSE27Maxx der Fa. Leistritz. Hergestellt wurden eine Nullprobe (reines PA) sowie Compounds mit 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 und 3,0 Gew.-% Bentonit.

Da PA6 empfindlich gegenüber Degradation durch Wärmeeinwirkung ist, wurden die Temperaturen im Extruder möglichst gering gehalten und betragen somit zwischen 145 und 250 °C. Der Gesamtdurchsatz belief sich auf 30 kg/h bei einer Drehzahl von 600 min<sup>-1</sup>. Mit diesen Prozessparametern wurde ein Drehmoment im Bereich von 70 bis 85 % sowie eine Massetemperatur von 242 bis 250 °C ermittelt. Alle Prozessparameter wurden konstant gehalten.

#### **4.2.3.2 Pressen**

Vor dem Pressen wurden die PA6-Compounds sechs Stunden bei 80 °C in einem Trockenluftheizer vom Typ Luxor 50 der Fa. Motan-Colortronic vorge-trocknet.

Die Pressform erfolgte in einer Presse vom Typ P 300 P der Fa. Dr. Collin. Die Presse verfügt über eine Steuereinheit, welche das Einprogrammieren von Temperatur- und Druckrampen ermöglicht. Dadurch ließ sich eine reproduzierbare Herstellung der Platten gewährleisten.

Als Presswerkzeug wurde eine Pressmatrize aus Stahl für die Herstellung von Platten der Abmaße 200 x 200 x 4 mm<sup>3</sup> verwendet. Vor der Herstellung jeder Platte wurde die Presse aufgeheizt. Sobald die Soll-Temperatur von 250 °C erreicht war, wurden 200 g Granulat in die Presse gelegt. Die Presse wurde daraufhin zunächst manuell auf Berührung zugefahren und das Granulat für fünf Minuten bei 250 °C aufgeschmolzen. Anschließend wurde unter einer Druckbeaufschlagung von 80 bar die Presse geschlossen und mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 15 K/min bis zu einer Temperatur von 50 °C abgekühlt. Alle Prozessparameter wurden konstant gehalten.

## **4.3 CHARAKTERISIERUNG**

### **4.3.1 VERASCHUNG DER PROBEN**

Zur Überprüfung der angestrebten Füllstoffgehalte wurde eine Veraschung in Anlehnung an Norm DIN EN ISO 3451-1 durchgeführt. Diese Methode basiert auf der Verbrennung der organischen Bestandteile einer Probe und dem anschließenden Glühen der Rückstände bis zur Gewichtskonstanz. Das Gewicht des Rückstandes entspricht dem Anteil anorganischer Substanz in der Probe.

Die Tiegel mit der Probe verblieben bei einer Temperatur von 600 °C für drei Stunden im Ofen und wurden anschließend im Exsikkator abgekühlt. Daraufhin wurden die Konzentrationen der Ingredienzien (c) nach folgender Gleichung berechnet:

$$c = \frac{m_{\text{Rückstand}}}{m_{\text{Probe}} (1 - \text{LOI})} \quad 4-1$$

In Gleichung 4-1 stellen  $m_{\text{Rückstand}}$  die Masse des Rückstandes nach Veraschung,  $m_{\text{Probe}}$  die Masse der Probe vor Veraschung und LOI einen möglichen zu berücksichtigenden Glühverlust der Ingredienzien dar.

Zur Absicherung wurden für jedes Material mindestens zwei Messungen durchgeführt.

### 4.3.2 DIFFERENZKALORIMETRIE

#### 4.3.2.1 Allgemeines Vorgehen

Der Aufbau und das Messprinzip eines Wärmestrom-DSC sowie die Auswertung der relevanten Größen ist im Anhang auf Seite 116 dargestellt.

Um den Kristallisationsprozess der Proben zu untersuchen, wurden nicht-isotherme DSC-Messungen in Anlehnung an Norm DIN EN ISO 11357 unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Dies erfolgte in einer Wärmestrom-DSC vom Typ 200F3 Maia sowie vom Typ 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch. Für die Kalibrierung der Geräte wurden Indium, Zink, Blei, Wismut und Zinn verwendet. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit der Software Proteus Analysis. Für die Untersuchung der Kristallisation wurde immer die erste Abkühlphase betrachtet.

Die Probenpräparation hat einen großen Einfluss auf die DSC-Analyse. Für möglichst genaue, reproduzierbare Ergebnisse sind Verunreinigungen zu vermeiden und Proben gleicher Masse erforderlich. Für die Präparation wurden Aluminiumtiegel, bestehend aus Deckel und Boden, verwendet. Die Proben wurden in den Boden des Tiegels gegeben. Anschließend wurden in den Deckel drei definierte Löcher eingebracht und daraufhin Boden und Deckel unter Zuhilfenahme einer Verschleißpresse formschlüssig verschlossen. Die DSC-Proben für PP, PE und PA 6 sind in Abbildung 4-1 dargestellt.

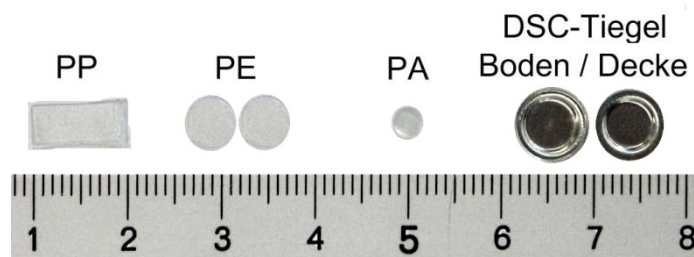


Abbildung 4-1: DSC-Proben und -Tiegel

#### 4.3.2.2 Probenpräparation und Messprogramm für Polypropylen

Aufgrund der Strömungen im Werkzeug während des Spritzgussvorganges sind Entmischungen von Polymer und Ingredienzien über den Querschnitt der Probenkörper möglich. Dies könnte zu einer inhomogenen Verteilung des Additivs

über den Querschnitt der Probe führen, woraus große Messfehler resultieren können. Um dies zu verhindern, wurden die Proben mit einer Masse von  $18,4 \pm 0,5$  mg für die DSC-Messungen benutzt. Dies entspricht einer in etwa 0,5 mm dicken Scheibe über die gesamte Querschnittsfläche einer spritzgegossenen Probe. Die Entnahme der Proben aus den PP-Vielzweckprobekörpern erfolgte stets mittig. Wegen der geringen Größe der DSC-Tiegel mussten die Querschnitte in drei Teile zerteilt und übereinander geschichtet in den Tiegel gegeben werden. Hier könnte durch die geschichteten Proben die Wärmeübertragung zwischen den Probestücken variieren, da der Kontakt zwischen den Schichten nicht sichergestellt ist. Dies könnte folglich zu Messfehlern führen. Es war jedoch davon auszugehen, dass durch den Einfluss strömungsbedingter Entmischung deutlich größere Messfehler zustande gekommen wären. Dies konnte durch entsprechende Vorversuche gezeigt werden.

Die Proben wurden zuerst mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min bis 205 °C aufgeheizt und fünf Minuten auf dieser Temperatur gehalten, um die thermische Vorgeschichte komplett zu löschen. Daraufhin erfolgte eine Abkühlung mit einer definierten Abkühlgeschwindigkeit von 30 K/min bis Raumtemperatur. Nach einer fünfminütigen Haltezeit wurde der Aufheiz- und Abkühlzyklus in gleicher Form wiederholt. Um den Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Kristallisation zu untersuchen, wurde die Probe mit 0,5 Gew.-% Talkum zusätzlich unter DSC-Abkühlgeschwindigkeiten von 10, 15, 20 und 25 K/min analysiert. Von jeder Spritzgusscharge wurden DSC-Messungen an mindestens drei verschiedenen Probekörpern durchgeführt.

#### **4.3.2.3 Probenpräparation und Messprogramm für Polyethylen**

Die Polyethylen-Proben wurden mittig aus der Folienbahn entnommen. Die Entnahme erfolgte mit einem Stanzeisen des Durchmesser 5 mm, wodurch Folienkreise mit einer Masse von ca. 5 mg entstanden. Es wurden pro Messung zwei gestanzte Kreise benötigt. Das Gesamtgewicht einer Probe belief sich somit auf  $10,0 \pm 0,1$  mg. Für die DSC-Analyse wurden die Proben mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min bis zu einer Temperatur von 220 °C aufgeheizt. Die Temperatur wurde wiederum für fünf Minuten gehalten, worauf die Abkühlung auf Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeit von 30 K/min erfolgte. Nach fünf Minuten Temperaturkonstanz wurde mit dem zweiten, identischen Aufheiz- und Abkühlzyklus begonnen. Um den Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Kristallisation zu untersuchen, wurden die Folien mit 2,0 Gew.-% Talkum zusätzlich unter DSC-Abkühlgeschwindigkeiten von 10, 15, 20 und 25 K/min analysiert. Für jede Probe wurden drei DSC-Messungen durchgeführt.

#### **4.3.2.4 Probenpräparation und Messprogramm für Polyamid**

Durch die Hydrolyseempfindlichkeit der Polyamide (besonders in Schmelzezustand) ist bereits durch das Pressformen eine Degradation zu erwarten. Eine DSC-Analyse der gepressten Formteile könnte somit zu einer zusätzlichen Degradation des Materials führen. Für die Ermittlung der Korrelationen zwischen

den Kristallisationsparametern und den mechanischen Eigenschaften sollte jedoch eine möglichst gleichgeartete Degradation der Proben vorhanden sein. Daher wurde die DSC-Untersuchung der PA-Proben direkt an den Granulaten durchgeführt. Durch die ausgewählte Temperaturführung während der DSC-Analyse bietet sich zudem die Möglichkeit, die Temperatureinwirkungen während des Pressvorganges zu simulieren.

Die Proben einer Masse von jeweils  $10,0 \pm 0,1$  mg wurden mit einer Aufheizrate von 10 K/min zuerst bis zu einer Temperatur von 280 °C aufgeheizt. Abermals wurde die Temperatur für fünf Minuten gehalten. Anschließend erfolgte eine Abkühlung mit 15 K/min, was der im Pressvorgang verwendeten Abkühlgeschwindigkeit entspricht. Auch hier erfolgte eine Wiederholung von Aufheizung und Abkühlung nach fünf Minuten mit gleichen Parametern. Zusätzlich wurde des PA-Compound mit 2,0 Gew.-% Bentonit bei Abkühlgeschwindigkeiten von 5, 7, 10, 20, 25 und 30 K/min vermessen. Es wurden jeweils drei Messungen pro Compound durchgeführt.

#### **4.3.3 LICHTMIKROSKOPIE**

An ausgewählten PP-Proben wurden lichtmikroskopische Aufnahmen gemacht, um ergänzende Rückschlüsse auf die Morphologie des PP und die Dispergierung des Talkums ziehen zu können. Die Dünnschnitte mit einer Dicke von 15 bis 18  $\mu\text{m}$  wurden mittels eines Mikrotoms vorbereitet und anschließend mit einem Lichtmikroskop vom Typ Axioskop 2 MAT der Fa. Zeiss untersucht. Zur digitalen Bildaufnahme ist das Gerät mit einer Digitalkamera (AxioCam MRc) ausgestattet.

#### **4.3.4 COMPUTERTOMOGRAFIE (CT)**

Die Dispergierung des Talkums in der PP-Matrix wurde zudem in Transmission mit einer Computertomographie-Workstation exaCT<sup>®</sup> s50HR der Fa. Wenzel Volumetrik analysiert. Die Proben der Dimension von 10 x 4 x 5 mm<sup>3</sup> wurden aus den Zugstäben geschnitten und bei einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einer Stromstärke von 300 mA gescannt. Die Integrationszeit betrug 0,6 s. Bei diesen Messparametern ergab sich eine Auflösung von 16,35  $\mu\text{m}$ . Die erhaltenen Daten wurden anschließend mit der Software VG Studio MAX 2.0 verarbeitet.

#### **4.3.5 RÖNTGENBEUGUNG**

Röntgenbeugung, auch Röntgendiffraktion genannt, ist die Beugung von kurzwelliger elektromagnetischer Strahlung (Röntgenstrahlung) an Elektronen eines Objektes, das eine periodische Struktur hat. Beugung tritt auf, wenn der Abstand der Gitterlinien des Streuelementes in der Größenordnung der Wellenlänge der auftreffenden Wellen liegt. Die Wellenlänge von Röntgenstrahlung liegt in der Größenordnung von 1 pm bis 10 nm, was auch dem Abstand der Atome in den Elementarzellen eines Kristalls oder dem Abstand der einzelnen Kristalle voneinander entspricht. Daher wirken diese auf Röntgenlicht wie ein

dreidimensionales Beugungsgitter. Nach der Beugung interferieren die gebeugten Wellen miteinander. Ob es unter einem festen Winkel zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz kommt, hängt vom Abstand der Streuelemente untereinander ab. Die konstruktive Interferenz einer periodisch angeordneten Struktureinheit (z. B. Elementarzelle oder Kristalle) tritt nur für ganz bestimmte Streuwinkel auf, bei der die Bregg'sche Reflexionsbedingung erfüllt ist [Mai05]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 4-2$$

Hier bedeutet  $n$  eine ganze Zahl (Ordnung des Reflexes),  $\lambda$  die Wellenlänge der Primärstrahlung,  $d$  der Normalabstand zwischen den Netzebenen und  $\theta$  der Streuwinkel. Die Position (Streuwinkel) der reflektierten Strahlung wird somit durch den Abstand zwischen den periodischen Streuelementen (z. B. die Abstände zwischen den verschiedenen Ebenen innerhalb der Elementarzelle eines Kristalls) bestimmt, die Intensität durch die Elektronendichteverteilung innerhalb der Elemente. Die Anzahl der Streuelemente beeinflusst ebenfalls die Streuintensität. Laut Gleichung 4-2 prägen kleine Abstände zwischen den Streuzentren, wie z. B. bei der Elementarzellen eines Kristalls, das Streuverhalten bei großen Winkeln (Röntgenweitwinkelstreuung - WAXS). Große Abstände, z. B. die Abstände zwischen den einzelnen Kristallen innerhalb einer Polymerprobe, prägen hingegen das Streuverhalten bei kleinem Winkel (Röntgenkleinwinkelstreuung – SAXS).

#### 4.3.5.1 Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)

Die Kristallstruktur und der Kristallinitätsgrad der PP-Proben wurden mit einem D 5005 Röntgenweitwinkelspektrometer (WAXS) der Fa. Siemens mit Cu-K $\alpha$  Strahlung der Wellenlänge von 0,154 nm bei 40 kV und 40 mA charakterisiert. Die Proben wurden aus der Mitte der spritzgegossenen Zugstäbe geschnitten. Die Messungen wurden in einem  $2\theta$ -Bereich von 6 bis 40° und bei einer Scangeschwindigkeit von 0,6 °/min durchgeführt. Die Kristallstruktur der HDPE- und PA6-Proben wurde mit einem D8 Discover der Fa. Bruker untersucht. Die Messungen erfolgten mit Cu-K $\alpha$  Strahlung (0,154 nm) über Reflexion in einem  $2\theta$ -Messbereich von 5 bis 50° bei einer Geschwindigkeit von 0,3°/min.

Untersucht wurden reines PE sowie PE mit 1,0 und 2,0 Gew.-% Talkum. Die Entnahme der PE-Proben erfolgte mittig aus dem Folienstreifen.

Die Messungen wurden zudem an reinem PA6 sowie an PA6 mit 1,0 und 2,0 Gew.-% des Bentonites durchgeführt. Die entsprechenden Proben wurden aus den gepressten Platten geätzt.

#### 4.3.5.2 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Röntgenkleinwinkelstrahlung tritt immer dann auf, wenn in einem Objekt Bereiche in einer Größenordnung zwischen 1 nm und 1  $\mu$ m vorliegen, die sich in ihrer Dichte unterscheiden [Mai05]. Teilkristalline Polymere können als Zweiphasensystem beschrieben werden, mit einer kristallinen Komponente mit höher Elektronendichte und einer amorphen Komponente mit einer niedrigeren Elekt-

ronendichte. Dabei befindet sich die Kristalldicke eines Polymers im Bereich von 5 bis 20 nm und ist somit mit SAXS messbar. Zudem kann aus der Form der Flachkameraufnahmen (Intensitätsverteilung) auf die Kristallorientierung geschlossen werden.

Für die Ermittlung der Langperiode (Kristallabstand) der Proben, der bevorzugten Orientierung der Kristalle sowie der Exfolierung der Bentonite wurden Messungen mit Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) durchgeführt. Dafür wurde ein NanoStar der Fa. Bruker mit einem 2D-Detektor und einem Probe-Detektor-Abstand von 106,5 cm verwendet. Die Messungen erfolgten mit Cu-K $\alpha$  Strahlung bei 45 kV und 650  $\mu$ A in einem 2 $\theta$ -Bereich von 0,01 bis 5°. Die Auswertung der SAXS-Messungen wurde über eine Korrelationsfunktionsanalyse und mittels Anpassung mit Voigtfunktion durchgeführt [Spi09]. Aus der ermittelten Langperiode ( $D$ ) und dem Kristallinitätsgrad ( $X_{\text{WAXS}}$ ) wurde die Kristalldicke der Proben wie folgt berechnet [Tan05]:

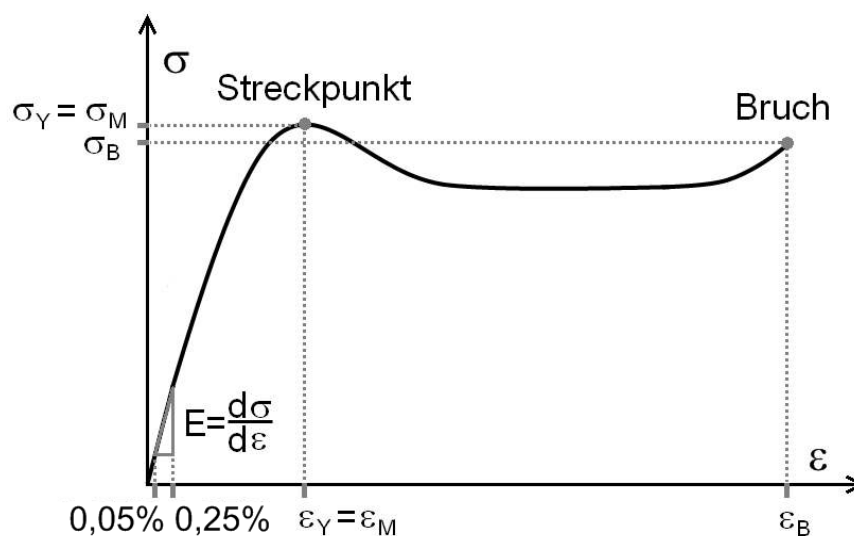
$$l_c = D \cdot X_{\text{WAXS}} \quad 4-3$$

Zudem wurde mithilfe der SAXS-Messungen die „Textur“, d. h. die Kristallorientierung, bestimmt. Die Orientierung wurde mit einem Zählrohr-Textur-Goniometer gemessen [Spi09].

#### 4.3.6 MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

##### 4.3.6.1 Zugprüfung

In Zugversuchen werden Probekörper mit konstanter Geschwindigkeit gedehnt. Aus dem erhaltenen Zugspannungs-Dehnungs-Diagramm (siehe Abbildung 4-2) lassen sich folgende Kenngrößen ableiten: Streckspannung  $\sigma_y$ , Streckdehnung  $\varepsilon_y$ , Bruchspannung  $\sigma_B$ , Bruchdehnung  $\varepsilon_B$ , Zugspannung  $\sigma_M$  und zugehörige Dehnung  $\varepsilon_M$  sowie Zug-E-Modul  $E$ .



**Abbildung 4-2:** Schematische Darstellung einer Spannungs-Dehnungs-Kurve und der zugehörigen relevanten Kennwerte [DIN527-1]

Die Zugfestigkeit ist die maximal erreichbare Spannung bei einem Zugversuch. Sie kann mit der Streck- oder Bruchspannung übereinstimmen. Der Zug-E-Modul ist das Maß für die Steifigkeit des Materials.

Alle Zugversuche wurden auf einer Zwick-Materialprüfmaschine Zwick Z010 entsprechend der Norm ISO 527-1, -2, und -3 durchgeführt. Es wurden jeweils fünf Probekörper pro Material geprüft. Der Zug-E-Modul wurde bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min, die anderen Zugeigenschaften bei 50 mm/min ermittelt. Zusätzlich wurde für die Folien die Prüfung des Sekantenmoduls in Anlehnung an ASTM D 882 mit einer Prüfgeschwindigkeit von 15 mm/min durchgeführt. Die Auswertung der Messwerte erfolgte mit dem Programm testXpert II.

#### **4.3.6.2 Schlagprüfung**

Die Charpy-Schlagzähigkeit wurde nach ISO 179 ermittelt. Für die Untersuchungen wurde ein Pendelschlagwerk 52304 der Fa. Frank mit einem Schlagpendel von 15 J verwendet. Es wurden jeweils zehn Proben geprüft.

Da bei einer Schlagarbeit von 15 J kein Bruch der Polyamid-Proben eintrat, wurden diese normgerecht gekerbt. Die Kerbschlagprüfung erfolgte an einem Pendelschlagwerk 5102.100/00 der Firma Zwick unter Einsatz eines 1 J Pendels.

Die Schlagzugprüfung der Polyethylen-Folien erfolgte in Anlehnung an Norm DIN EN ISO 8256. Für die Prüfung wurde ein Pendelschlagwerk 52304 der Firma Frank mit einem Schlagzug-Pendel von 7,5 J verwendet.

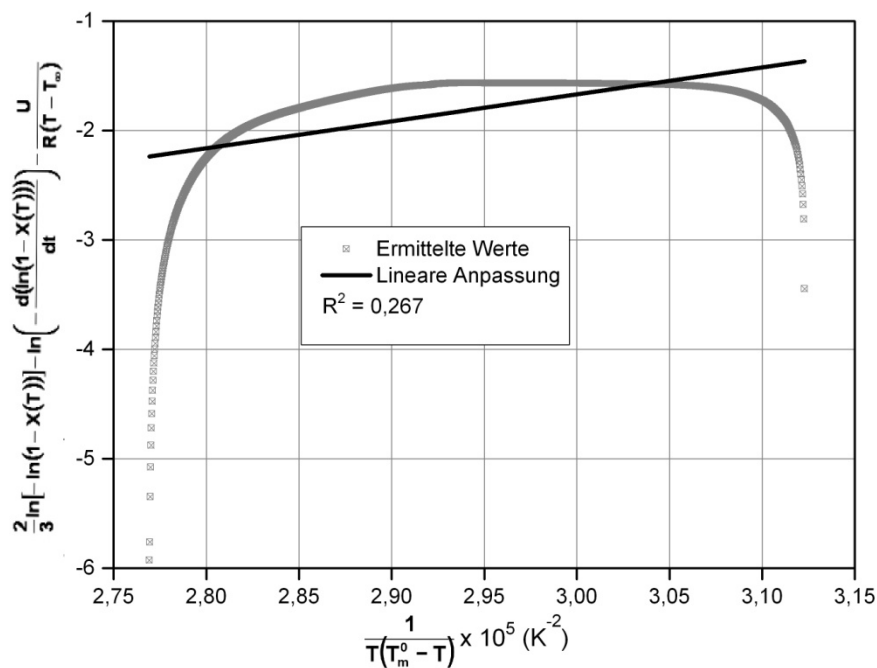


## 5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 5.1 MODELLERWEITERUNG

Das Monasse-Haudin-Modell wurde verwendet, um den Keimbildungsexponenten von teilkristallinen Kunststoffen aus nicht-isothermen Daten zu ermitteln [Mon86]. Das Modell ergibt zufriedenstellende Resultate für ein reines PP.

Aus diesen Gründen wurde zunächst versucht, das Monasse-Haudin-Modell bei gefüllten teilkristallinen Kunststoffen einzusetzen. Dabei wurde der relative Konvertierungsgrad  $X(T)$  aus der nicht-isothermen DSC-Messung nach Gleichung 7-5 (siehe auf S. 119) berechnet und in das Monasse-Haudin-Modell (Gleichung 2-25) eingesetzt. Das Fitresultat ist am Beispiel des PP mit 5 Gew.-% Talkum M05 SLC in Abbildung 5-1 dargestellt.



**Abbildung 5-1:** Fit der experimentell ermittelten Daten für PP mit 5 Gew.-% Talkum M05 SLC im Monasse-Haudin-Modell

Da das Modell auf der Theorie der Wachstumsgeschwindigkeit von Lauritzen und Hoffman basiert (siehe Gleichungen 2-15 und 2-16 auf Seite 22), sollte man eine lineare Abhängigkeit bekommen. Wie in Abbildung 5-1 zu sehen ist, ergab die Anpassung der experimentellen Daten an dieses Modell ein niedriges Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) von 0,267 und dementsprechend keine zufriedenstellende lineare Korrelation<sup>5</sup>. Der Grund dafür könnten die unangepassten Ozawa-

<sup>5</sup> Für eine gute Korrelation befindet sich  $R^2$  zwischen 0,9 und 1.

Parameter  $m$  und  $n_o$  (siehe Gleichung 2-17) für das talkumgefüllte PP sein. In der Herleitung des Monasse-Haudin-Modells wurde im Falle des reinen PP eine impulsartige Keimbildung vermutet. Infolgedessen wurde Ozawa Parameter  $n_o$  als  $m + 1$  angenommen. Das folgende Kristallwachstum wurde als dreidimensional angenommen. Daher ist entsprechend der Tabelle 2-1 auf Seite 24  $m$  als 2 festgesetzt.

Hier ist zu erwarten, dass die Keimbildung und das folgende Kristallwachstum durch die Talkumzugabe verändert wurden und daher nicht einfach als rein impulsartig bzw. dreidimensional beschrieben werden können<sup>6</sup>. Infolgedessen können bzw. sollen die Parameter  $n_o$  und  $m$  nicht als konstante Ganzzahlen betrachtet werden. Aus diesem Grund wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Monasse-Haudin-Modell an gefüllte, teilkristalline Kunststoffe angepasst.

Nimmt man an, dass ein Polymer von seiner thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur  $T_m^0$  mit einer konstanten Geschwindigkeit  $\alpha$  abgekühlt wird, dann entstehen bei Erreichung einer Temperatur  $\theta$ , bei der die thermodynamischen Bedingungen für die Keimbildung erfüllt sind, Kristallkeime des Radius  $R(\theta)$ , die daraufhin mit einer Geschwindigkeit  $G(\theta)$  wachsen. Beim weiteren Abkühlen des Polymers wird eine Temperatur  $T$  erreicht, bei der die Kristalle des Radius  $R(T)$  mit einer Geschwindigkeit  $G(T)$  weiterwachsen. Auf Basis der obigen Überlegungen und im Falle einer impulsartigen, athermischen Keimbildung ( $n_v(\theta) = \text{const} = n_v$ ) kann nach dem Ozawa-Modell (Gleichung 2-17) bis zur Temperatur  $T$  die nicht kristallisierte Fraktion eines Polymers wie folgt dargestellt werden:

$$1 - X(T) = \exp \left[ \frac{-kn_v}{\alpha^{n_o}} \int_{T_m^0}^T [R(T) - R(\theta)]^m G(\theta) d\theta \right] \quad 5-1$$

Zur Lösung dieser Gleichung wurden zwei Randbedingungen eingeführt:

- Da bei der Temperatur  $T_m^0$  keine Keimbildung möglich ist, ist dort  $R(T_m^0) = 0$
- $dR(\theta)/d\theta = G(\theta)$ , d. h.  $R(\theta)$  ist eine Stammfunktion von  $G(\theta)$ . Dementsprechend ist:

$$\int_{T_m^0}^T G(\theta) d\theta = R(\theta) \Big|_{T_m^0}^T = R(T) - R(T_m^0) = R(T) \quad 5-2$$

Weiter muss das Integral aus der Gleichung 5-1 gelöst werden:

$$I = \int_{T_m^0}^T [R(T) - R(\theta)]^m G(\theta) d\theta \quad 5-3$$

---

<sup>6</sup> Diese Vermutung wird in Abschnitt 5.2.1.1 bestätigt.

In diesem Integral ist nur die Temperatur  $\theta$  eine Variable, weswegen  $R(T)$  als konstant angenommen werden kann. Die Unterintegralfunktion  $R(T) - R(\theta)$  kann als eine Größe  $x$  dargestellt werden. Daher ist:

$$R(T) - R(\theta) = x \quad 5-4$$

und

$$dx = \frac{d(R(T) - R(\theta))}{d\theta} d\theta = \frac{d(0 - R(\theta))}{d\theta} d\theta = -G(\theta)d\theta \quad 5-5$$

(aus Randbedingung 2)

Um diese Form in Gleichung 5-3 einsetzen zu können sind die Integralgrenzen entsprechend anzupassen:

$$\theta = T_m^0 \Rightarrow x = R(T) - R(T_m^0) = R(T) \quad 5-6$$

$$\theta = T \Rightarrow x = R(T) - R(T) = 0 \quad 5-7$$

Das Integral (Gleichung 5-3) ist somit:

$$I = \int_{R(T)}^0 x^m (-dx) = \int_0^{R(T)} x^m dx = \frac{x^{m+1}}{m+1} \Big|_0^{R(T)} = \frac{R(T)^{m+1}}{m+1} \quad 5-8$$

Infolgedessen kann die Gleichung 5-1 wie folgt dargestellt werden:

$$1 - X(T) = \exp\left(\frac{-kn_v}{\alpha^{n_o}(m+1)} R(T)^{(m+1)}\right) \quad 5-9$$

und

$$\ln(-\ln(1 - X(T))) = \ln\left(\frac{kn_v}{m+1}\right) - n_o \ln \alpha + (m+1) \ln R(T) \quad 5-10$$

Hierbei ist

$$\frac{d(\ln(1 - X(T)))}{dT} = \frac{-kn_v}{\alpha^{n_o}} R(T)^m \frac{dR(T)}{dT} \quad 5-11$$

wobei  $dR(T)/dT = G(T)$  (siehe Randbedingungen 2, Seite 42)

Dementsprechend ist

$$\ln\left(\frac{d(\ln(1 - X(T)))}{dT}\right) = \ln(-kn_v) - n_o \ln(\alpha) + m \ln(R(T)) + \ln(G(T)) \quad 5-12$$

Durch die Kombination der Gleichungen 5-10 und 5-12 lässt sich die lineare Wachstumsgeschwindigkeit wie folgt berechnen:

$$\ln(G(T)) = \ln\left(\frac{d(\ln(1-X(T)))}{dT}\right) - \frac{m}{m+1} \ln(-\ln(1-X(T))) - \left[ \ln(-kn_v) - \frac{m}{m+1} \ln\left(\frac{kn_v}{m+1}\right) - \frac{n_o}{m+1} \ln(\alpha) \right] \quad 5-13$$

Da  $m$ ,  $k$ ,  $n_o$ ,  $n_v$  und  $\alpha$  konstant sind, kann die Gleichung 5-13 wie folgt dargestellt werden:

$$\ln(G(T)) = \ln\left(\frac{d(\ln(1-X(T)))}{dT}\right) - \frac{m}{m+1} \ln(-\ln(1-X(T))) - \phi \quad 5-14$$

Hierbei ist  $\phi$  eine Konstante.

An dieser Stelle wurde angenommen, dass eine nicht-isotherme Kristallisation mit einer konstanten Abkühlgeschwindigkeit durch eine endliche Anzahl an isothermen Segmenten gut dargestellt werden kann. Durch die Kombination der Gleichung 2-16 (anstatt einer konstanten Kristallisationstemperatur  $T_c$  wurde eine DSC-Temperatur  $T$  eingesetzt) mit der Gleichung 5-14 erhält man folgende Gleichung:

$$\ln\left(\frac{d(\ln(1-X(T)))}{dT}\right) - \frac{m}{m+1} \ln(-\ln(1-X(T))) + \frac{U}{R(T-T_\infty)} = [\ln(G_0) + \phi] - \frac{K_g}{T(T_m^0 - T)} \quad 5-15$$

Weiter wurde angenommen, dass das Kristallwachstum nicht einfach als zwei- bzw. dreidimensionales Wachstum betrachtet werden kann, sondern von den tatsächlichen Kristallisationsbedingungen abhängig ist. Dementsprechend wurde der Parameter  $m$  nicht als Konstante betrachtet. Stattdessen wurde er mithilfe des Avrami-Modells experimentell ermittelt (siehe Abbildung 5-5 auf S. 50).

Manche Autoren verwenden das Avrami-Modell (siehe Gleichung 2-12) mit einigen Modifizierungen, um den Einfluss von unterschiedlichen Zusatzstoffen auf die nicht-isotherme Kristallisation zu bestimmen [Ceb88, Pap05, Yip05]. Es ist jedoch darauf zu achten, dass bei dem nicht-isothermen Ablauf die Parameter  $Z$  und  $n$  nicht die gleiche physikalische Bedeutung wie bei der isothermen Kristallisation haben [Lor99]. Darüber hinaus können sie als zwei Anpassungsparameter bei der Analyse der nicht-isothermen Kristallisation verwendet werden [Pap05, Lor99]. Dementsprechend wurde im Rahmen dieser Arbeit das Avrami-Modell in folgender Form als Anpassungsfunktion genutzt:

$$\log[-\ln(1-X(t))] = \log Z^* + n^* \log(t) \quad 5-16$$

Hierbei wurde der relative Kristallinitätsgrad  $X(t)$  für jede Zeit  $t$  der DSC-Messung nach Gleichung 7-7 berechnet (siehe Seite 120).

Im Falle einer zufriedenstellenden linearen Abhängigkeit kann aus Gleichung 5-16 der Parameter  $n^*$  als Steigung ermittelt und in Gleichung 5-15 als Anpassungsparameter eingesetzt werden. Diese Vorgehensweise wurde im Falle des

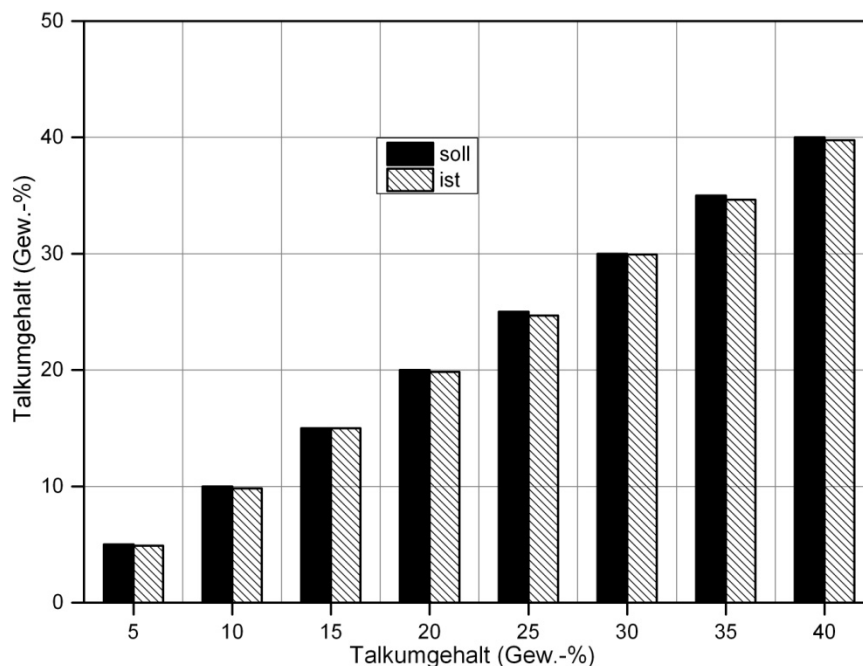
PP / Talkum, HDPE / Talkum sowie PA6 / Bentonit überprüft (siehe folgende Abschnitte).

## 5.2 POLYPROPYLEN / TALKUM

Talkum (Magnesiumsilicat) wird heute häufig als Füllstoff in der Polymerindustrie verwendet, um mechanische Eigenschaften, wie beispielsweise die Steifigkeit, zu verbessern oder den Materialpreis zu reduzieren. Ein großer Anteil des Talkumverbrauchs entfällt auf PP. Grund dafür ist das breite Eigenschaftsspektrum des Materials, das durch den Einsatz des Talkums in PP ermöglicht wird [Zwe09]. Talkum wirkt dabei als ein besonders starkes Nukleierungsmittel für das PP [Den03, Fer02, Fui91, Puk04]. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit das Talkum als Additiv in PP für die Modellüberprüfung verwendet.

### 5.2.1 HOHE TALKUMANTEILE BEI EINER KONSTANTEN ABKÜHLRATE

Die keimbildende Wirkung eines Nukleierungsmittels während der nicht-isothermen Kristallisation eines Polymers ist von seinem Anteil in der Polymer-Matrix abhängig. Um die erreichten Talkumanteile zu überprüfen, wurde eine Veraschung durchgeführt, deren Resultate in Abbildung 5-2 zu sehen sind.



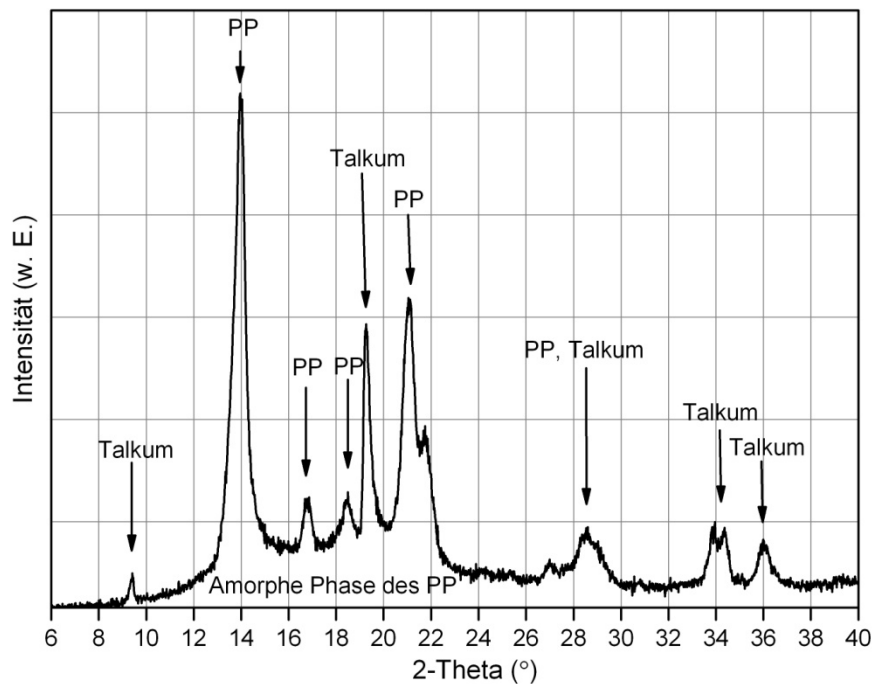
**Abbildung 5-2:** Resultate der Veraschung für PP gefüllt mit Fintalc M05 SLC

Die Ergebnisse zeigen, dass der Unterschied zwischen den gewünschten und den erreichten Talkumanteilen in allen Fällen kleiner als 0,35 % war und daher vernachlässigt werden konnte.

#### 5.2.1.1 Einfluss von hohen Talkumanteilen auf die Kristallisation und die Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von dem talkumgefüllten PP wurde mit WAXS überprüft. Daraus geht hervor, dass unter dem Einfluss von Talkum nur die  $\alpha$ -Kristallform des PP erzeugt wurde. Dies stimmt mit den Resultaten von Denac et al. überein [Den03]. Es konnte ebenfalls festgestellt werden, dass Talkum keinen Einfluss

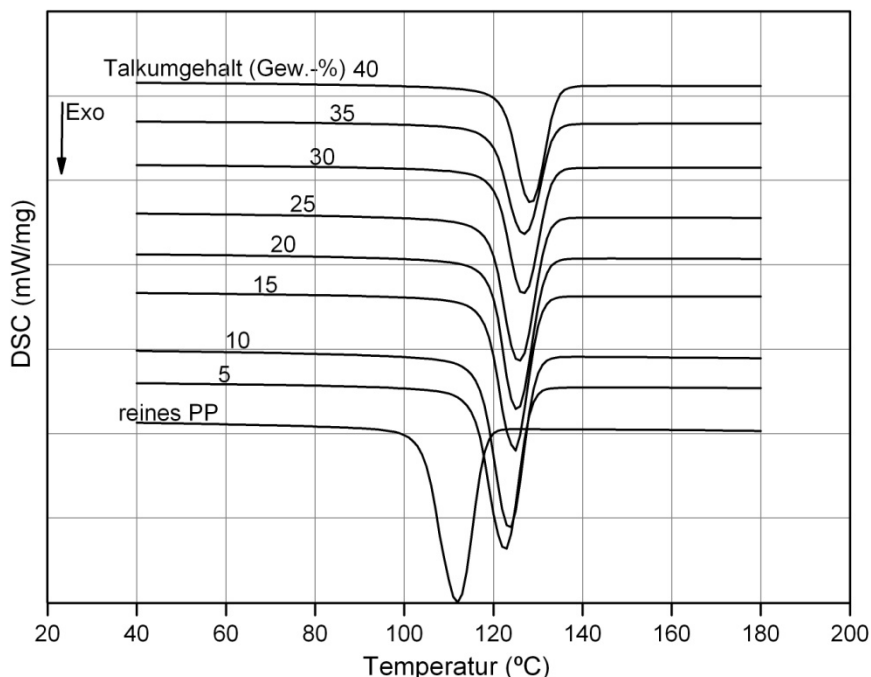
auf die Dimensionen der Einheitszelle von PP hat. In Abbildung 5-3 ist als Beispiel das Diffraktogramm für das mit 15 Gew.-% Fintalc M05SLC gefüllte PP dargestellt.



**Abbildung 5-3:** Röntgenweitwinkeldiffraktogramm für PP gefüllt mit 10 Gew.-% Fintalc M05 SLC

Wie in Abbildung 5-3 zu sehen ist, zeigt das PP vier Peaks (bei  $2\theta$  von  $14^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $18,5^\circ$  und  $21,5^\circ$ ), die für die  $\alpha$ -Kristallform des isotaktischen PP charakteristisch sind [Den03]. Eine Übereinstimmung des PP- und Talkum-Peaks bei  $2\theta$  von  $28,6^\circ$  kann ebenfalls festgestellt werden.

In Abbildung 5-4 sind die DSC-Exothermen von reinem sowie von talkumgefülltem PP zu sehen. Die Kurven sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit relativ zu einander vertikal verschoben. Die Ergebnisse zeigen, dass die DSC-Exotherme mit steigendem Talkumanteil in Richtung höherer Temperaturen verschoben wurden. Daraus kann ein stark keimbildender Effekt des Talkums in PP festgestellt werden. Durch diesen Effekt entstehen die PP-Keime an der Oberfläche der Talkumpartikel. Infolgedessen wird die Oberflächenenergie ( $\sigma$ ) in Gleichung 2-6 (siehe auf S. 13) reduziert, was zu einer Abnahme der Energiebarriere zur Keimbildung ( $\Delta G_n^*$ ) nach Gleichung 2-7 (siehe auf S. 14) führt [Men83, Nag00, Pap05]. Die Abnahme der Energiebarriere erleichtert die Keimbildung, sodass die Kristallisation auch bei höheren, thermodynamisch ungünstigeren Temperaturen ermöglicht wird [Muc00, Puk97]. Eine höhere Kristallisationstemperatur ( $T_c$ ) entspricht einer niedrigeren Unterkühlung  $T_m^0 - T_c$  und daher einer niedrigeren Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle [Wag01] (siehe Abschnitt 2.3.2). Die Abnahme der Energiebarriere zur Keimbildung führt zudem (nach Gleichung 2-9) zu einer Erhöhung der Keimbildungsgeschwindigkeit. Eine zunehmende Keimbildungsgeschwindigkeit hat zahlreiche, gleichzeitig entstehende Keime zur Folge [Ceb88, Fil93].



**Abbildung 5-4:** DSC-Exothermen von reinem sowie von mit Fintalc M05 SLC gefülltem PP. Die Kurven sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit relativ zu einander vertikal verschoben. Talkum ist in diesem Temperaturbereich an der Kristallisation nicht beteiligt und lässt dementsprechend keine Energie frei. Daher werden die Peak-Flächen durch die Talkumzugabe kleiner

Eine Erhöhung der Anzahl von Kristallisationskeimen, eine gleichzeitige Keimbildung und eine niedrigere Wachstumsgeschwindigkeit führen zu einer vollständigeren Kristallisation [Ceb88], wobei dickere und regelmäßige Kristalle zu erwarten sind [Bas81, Puk97, Puk04]. Die vermutete Veränderung der Kristalldicke wurde durch WAXS- und SAXS-Messungen nachgewiesen. Aus den Röntgenweitwinkelspektrogrammen (siehe Abbildung 5-3) wurde zunächst der Kristallinitätsgrad  $X_{WAXS}$  wie folgt berechnet [Wan08]:

$$X_{WAXS} = \frac{P_c}{P_c + P_a} \quad 5-17$$

In Gleichung 5-17 entsprechen  $P_c$  und  $P_a$  der Fläche der kristallinen bzw. amorphen Phase des PP. Darüber hinaus ist es mittels der SAXS-Messungen möglich, die Langperiode der PP-Matrix (die Entfernung der Lamellenmitten voneinander) zu ermitteln. Die Kristalldicke  $l_{c\text{ SAXS}}$  wurde dann aus der Langperiode ( $D$ ) und dem Kristallinitätsgrad ( $X_{WAXS}$ ) mithilfe der Gleichung 4-3 (siehe auf S. 39) ermittelt. In Tabelle 5-1 sind die Langperiode und der Kristallinitätsgrad sowie die daraus berechnete Kristalldicke des reinen und mit 10 Gew.-% Talkum gefüllten PP dargestellt. Wie auf der Basis der DSC-Resultate sowie der theoretischen Aspekte festgestellt, führt die Zugabe von 10 Gew.-% Talkums zu einer Erhöhung der Kristalldicke von 6,0 nm (reines PP) auf 7,2 nm (PP mit 10 Gew.-% Fintalc M05 SLC). Die Zunahme der Kristalldicke sollte weiterhin



einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Materials haben. Das wird in Abschnitt 5.2.3.3 gezeigt.

**Tabelle 5-1:** Langperiode - die Entfernung der Kristallmittelpunkte voneinander ( $D$ ), Kristallinitätsgrad ( $X_{WAXS}$ ) und Kristalldicke ( $l_{c\text{ SAXS}}$ ) von reinem und von mit 10 Gew.-% Talkum gefülltem PP

Talkumgehalt (Gew.-%)	$D$ (nm)	$X_{WAXS}$	$l_{c\text{ SAXS}}$ (nm)
0	12,3	0,49	6,0
10	13,3	0,54	7,2

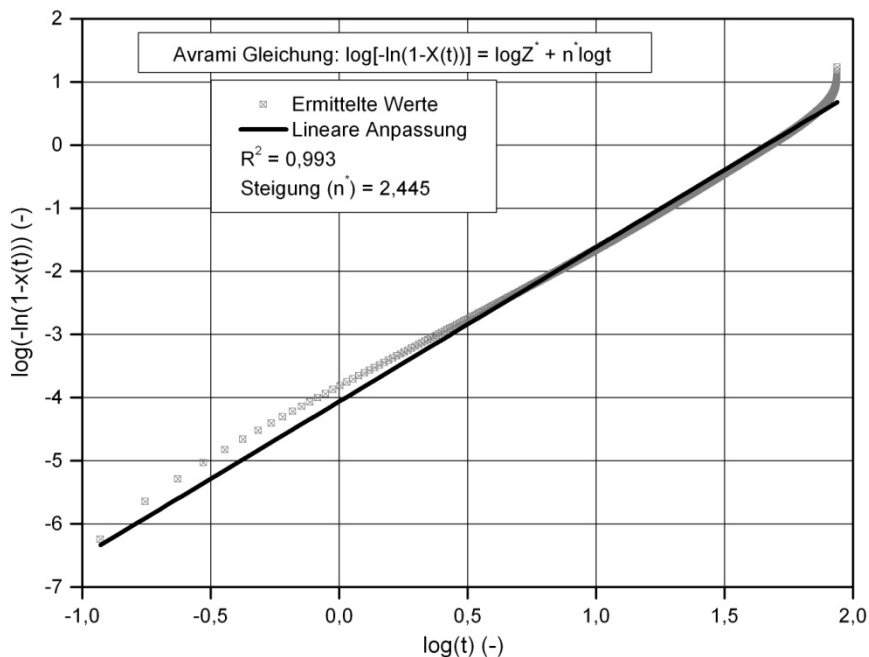
### 5.2.1.2 Einfluss von hohen Talkumanteilen auf den Keimbildungsexponenten

Im vorherigen Abschnitt wurde eine keimbildende Wirkung des Talkums in PP nachgewiesen. Es ist daher zu erwarten, dass die Talkumzugabe eine Abnahme des Keimbildungsexponenten in PP bewirkt. In diesem Abschnitt wird das in Abschnitt 5.1 dargestellte Model verwendet, um den Keimbildungsexponenten des talkumgefüllten PP bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min zu ermitteln.

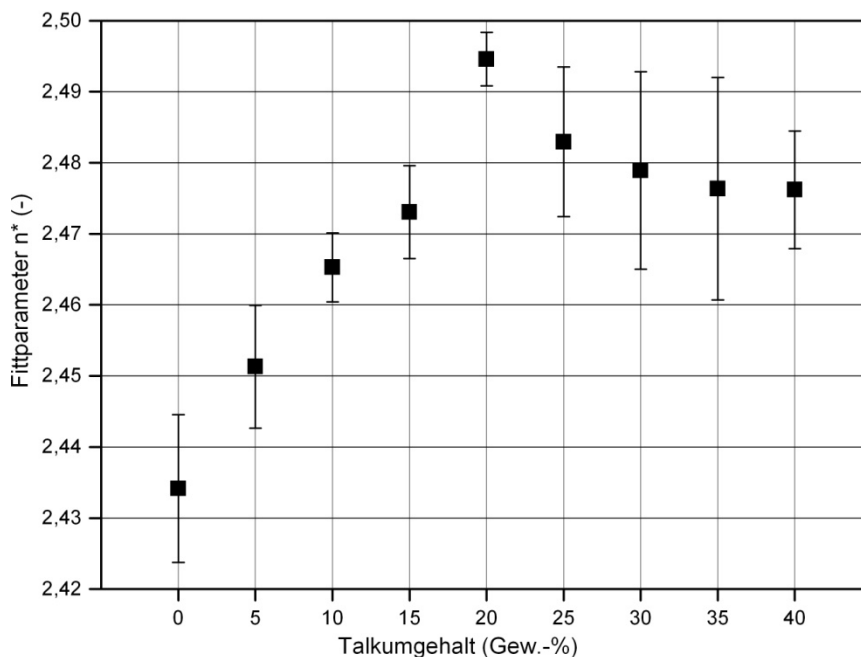
Der relative Konvertierungsgrad ist ein Maß für die Konvertierung der amorphen in die kristalline Phase. Er nimmt daher Werte zwischen 0 für das Polymer im Schmelzzustand und 1 am Ende des Kristallisationsprozesses an. Zuerst wird der relative Konvertierungsgrad in Abhängigkeit von der Zeit  $X(t)$  für jede Infinitesimalzeit  $dt$  mittels der Gleichung 7-7 (siehe auf S. 120) ermittelt. Die erhaltenen  $X(t)$  und  $t$  wurden in der Gleichung 5-16 eingesetzt. Das Resultat der linearen Anpassung ist am Beispiel von mit 5 Gew.-% Fintalc M05 SLC gefülltem PP in Abbildung 5-5 dargestellt. Wie zu sehen ist, ergab sich aus der Anpassung eine gute lineare Korrelation. Darüber hinaus war das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  für jeden Talkumanteil nicht kleiner als 0,99.

Aus den erhaltenen linearen Korrelationen der Gleichung 5-16 wurde der Avrami-Exponent  $n^*$  als entsprechende Steigung ermittelt und in Abhängigkeit vom Talkumgehalt in Abbildung 5-6 dargestellt. Aus den Ergebnissen kann ein steigender Trend des Avrami-Exponenten bis zu 20 Gew.-% Talkum festgestellt werden. Mucha et al. haben einen ähnlichen Trend für die isotherme Kristallisation von rußgefülltem PP festgestellt [Muc00]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde bei reinem PP jedoch ein etwas höherer Wert des Avrami-Exponenten festgestellt (2,43 im Vergleich zu 2,16 von Mucha et al. [Muc00]). Im Gegensatz zu Mucha et al sowie zur in dieser Arbeit dargestellten Ergebnissen hat Papageorgiou et al. herausgefunden, dass der Avrami-Exponent im gefüllten etwas niedriger als im reinen PP ist, wobei als Füllstoff ein modifiziertes Siliciumdioxid verwendet wurde [Pap05]. An dieser Stelle ist zu beachten, dass dem Avrami-Exponenten für die nicht-isotherme Kristallisation nicht einfach eine physikalische Bedeutung zugewiesen werden kann. Hier wären zusätzliche Untersu-

chungen notwendig, die den Umfang dieser Dissertation bei weitem übersteigen würden.



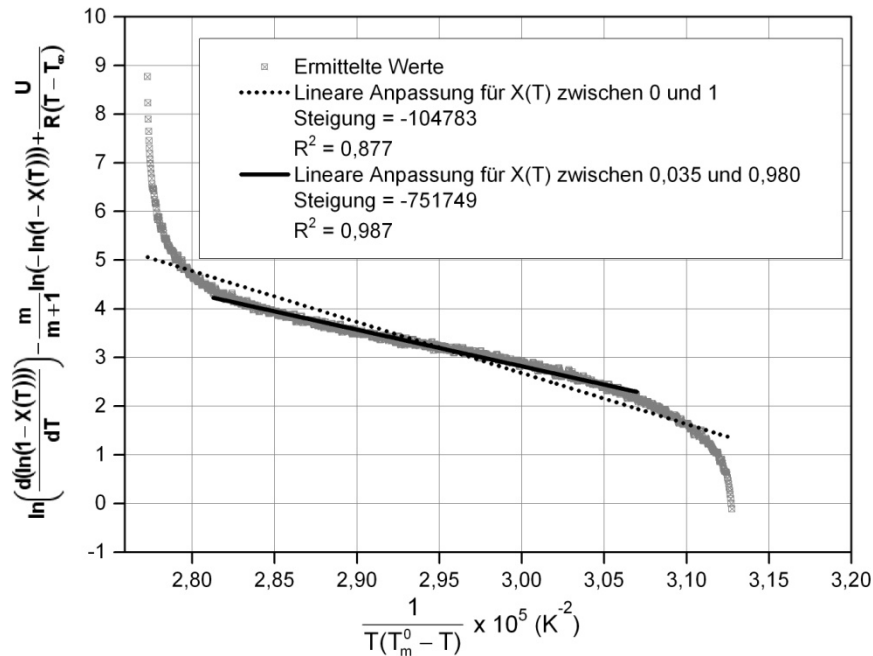
**Abbildung 5-5:** Anpassung der experimentell ermittelten Daten mit der Gleichung 5-16 für das PP mit 5 Gew.-% Fintalc M05 SLC



**Abbildung 5-6:** Änderung des Avrami-Exponenten  $n^*$  mit dem Talkumgehalt (Fintalc M05 SLC). Die Verbindungslinie wurde zur besseren Übersichtlichkeit dargestellt.

Der erhaltene Parameter  $n^*$  wurde daher im Rahmen dieser Arbeit nur als Anpassungsparameter in der Gleichung 5-15 verwendet. Der beste lineare Fit der Gleichung 5-15 wurde für  $m = n^* - 2$  erhalten. Für die anderen Größen in Gleichung 5-15 im Falle des PP wurden in diesem Beitrag folgende Werte verwen-

det:  $T_g = 253 \text{ K}$ ;  $T_\infty = T_g - 30 \text{ K}$ ;  $T_m^0 = 481 \text{ K}$ ;  $U = 6280 \text{ J/mol}$  [Mon83, Fen98];  $X(T)$  und  $T$  wurden aus den DSC-Daten erhalten. Das Ergebnis der linearen Anpassung der Gleichung 5-15 ist für PP mit 5 Gew.-% Fintalc M05 SLC in Abbildung 5-7 gezeigt.

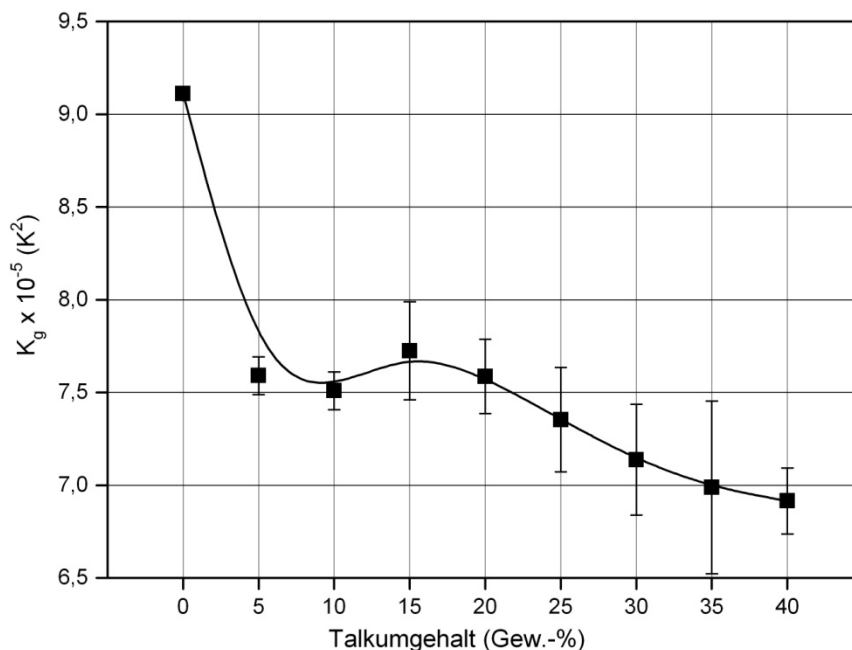


**Abbildung 5-7:** Lineare Anpassung der Gleichung 5-15 an experimentell ermittelte Daten für PP mit 5 Gew.-% Fintalc M05 SLC

Wie zu sehen ist, ergab sich aus dem Fit der experimentellen Daten in Gleichung 5-15 eine zufriedenstellende lineare Korrelation, außer am Beginn und am Ende der Kristallisation. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  war nicht kleiner als 0,87 für alle Talkumanteile, dennoch wurde für die Berechnung des Keimbildungsexponenten der geradlinige Ausschnitt in Abbildung 5-7 verwendet, der einen relativen Konvertierungsgrad im Bereich von 0,035 % bis zu 0,980 % entspricht. Daraus wurde der Keimbildungsexponent  $K_g$  als Steigung ermittelt und in Abhängigkeit vom Talkumanteil in Abbildung 5-8 dargestellt. Für reines PP wurde ein  $K_g$  von  $9,11 \times 10^5 \text{ K}^2$  erhalten. Im Vergleich dazu haben Monasse und Haudin einen ähnlichen Wert von  $8,66 \times 10^5 \text{ K}^2$  für reines PP erhalten. Darüber hinaus wurde aus den mikroskopischen Untersuchungen der isothermen Kristallisation von reinem PP unter Verwendung des Lauritzen-Hoffmann-Modells (siehe Gleichung 2-16) ein Keimbildungsexponent von  $7,28 \times 10^5 \text{ K}^2$  [Mon82] bzw. von  $5,2 \times 10^5 \text{ K}^2$  [Fen98] erhalten.

Der im Rahmen dieser Arbeit erhaltene  $K_g$  wurde weiter verwendet, um die Oberflächenenergie des kritischen Keims  $\sigma_e$  nach Gleichung 2-8 (siehe auf S. 14) zu berechnen. Für reines PP lag diese Größe bei  $0,152 \text{ J/m}^2$ . Darüber hinaus haben Godovsky und Slonimsky mittels dilatometrischer Untersuchungen eine Oberflächenenergie von  $0,157 \text{ J/m}^2$  ermittelt [God74]. Der im Rahmen dieser Arbeiten berechnete Keimbildungsexponent sowie die daraus ermittelte

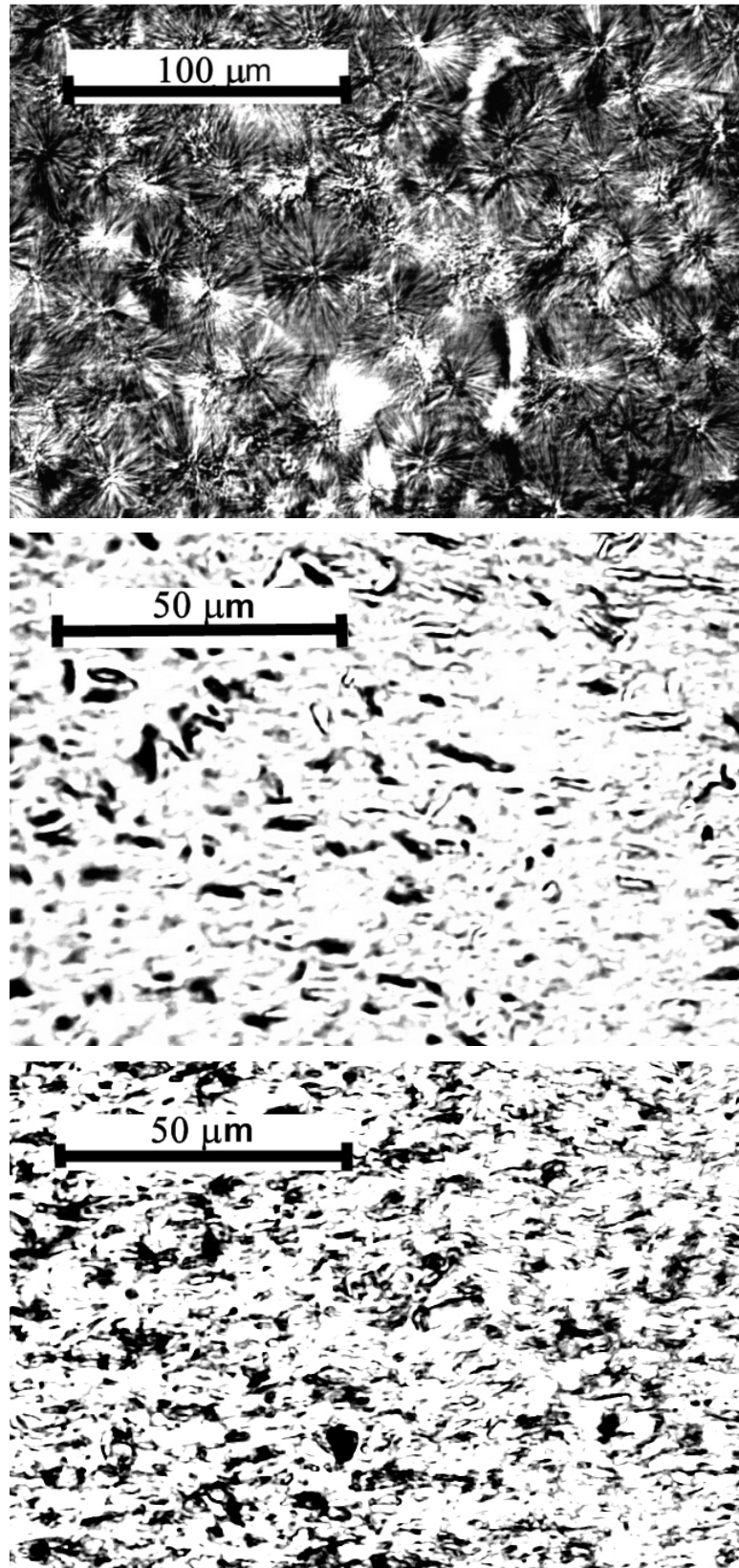
Oberflächenenergie stimmen daher für reines PP mit den Literaturwerten gut überein.



**Abbildung 5-8:** Keimbildungsexponent in Abhängigkeit vom Anteil an Fintalc M05 SLC. Die Verbindungslinie wurde zur besseren Übersichtlichkeit dargestellt.

Wie die Resultate in Abbildung 5-8 weiterhin zeigen, führte die Talkumzugabe zu einer Reduzierung des Keimbildungsexponenten ( $K_g$ ). Die Abnahme des  $K_g$  fand aufgrund der keimbildenden Wirkung des Talkums statt. Nach einer rapiden Abnahme des Keimbildungsexponenten zwischen 0 und 5 Gew.-% Talkum ergab sich fast ein Plateau zwischen 5 und 20 Gew.-% Talkum. Ein ähnliches Verhalten wurde von Papageorgiou et al. festgestellt, wobei der Keimbildungsexponent bis zu einem Anteil von 7 Gew.-% Siliciumdioxid fast linear sinkt und anschließend ein Plateau zeigt [Pap05]. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde eine weitere Abnahme des Keimbildungsexponenten für Talkumgehalte höher als 20 Gew.-% festgestellt.

Die Abnahme des Keimbildungsexponenten bei höheren Talkumanteilen könnte auf eine Deagglomeration der zahlreichen Talkumteilchen hinweisen, da die Effizienz eines Nukleierungsmittels mit der Abnahme der Partikelgröße steigt [Fer02]. Um dies zu bestätigen, wurden lichtmikroskopische Aufnahmen von reinem PP sowie von PP mit 5 bzw. 40 Gew.-% Talkum durchgeführt und in Abbildung 5-9 dargestellt. Wie die Bilder zeigen, sind im Falle des reinen PP Sphärolite mit einem Durchmesser von 30 bis 40  $\mu\text{m}$  zu sehen. Durch die Talkumzugabe wurde die sphärolitische Struktur zerstört. Zudem belegen die lichtmikroskopischen Aufnahmen eindeutig, dass die Talkumpartikel in 5 Gew.-%-igem Material größer als diese in mit dem 40 Gew.-% Talkum versetzten PP sind.

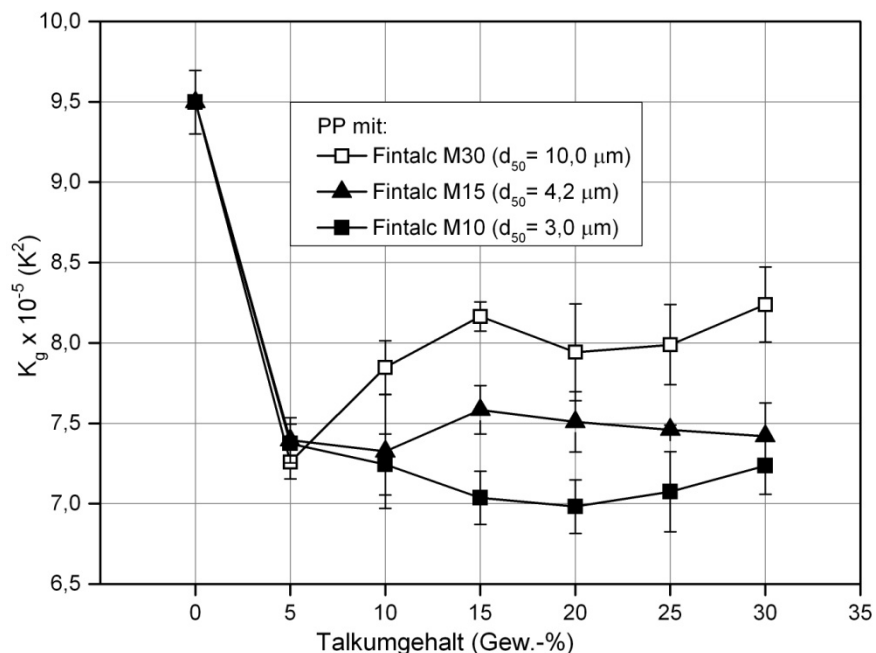


**Abbildung 5-9:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von reinem PP (oben) und von PP mit 5 Gew.-% (Mitte) bzw. 40 Gew.-% (unten) Fintalc M05 SLC (schwarz - Talkumpartikel; weis – PP-Matrix)

Die Deagglomeration in mit dem 40 Gew.-% Talkum versetzten PP erfolgte höchstwahrscheinlich während des Compoundierens aufgrund der induzierten Scherung zwischen den zahlreichen Talkumteilchen. Die kleineren Partikel weisen eine höhere spezifische Oberfläche und dadurch einen stärkeren Einfluss auf die Keimbildung auf, was zur Abnahme des Keimbildungsexponenten führte. Hier wären zusätzliche Untersuchungen interessant (z. B. mit konstantem Talkumgehalt und unterschiedlichen Scherungen), die jedoch den Umfang dieser Dissertation bei Weitem übersteigen würden.

### 5.2.1.3 Einfluss der Talkumkorngröße auf den Keimbildungsexponenten

Die im Rahmen dieser Dissertation vorgeschlagene Modellerweiterung wurde auf ihre Eignung im Falle der Talkumtypen unterschiedlicher Partikelgröße überprüft. Diese Resultate sind in Abbildung 5-10 zu sehen.



**Abbildung 5-10:** Keimbildungsexponent von mit unterschiedlichen Talkumtypen gefülltem PP in Abhängigkeit vom Talkumanteil<sup>7</sup>. Die Verbindungslinie wurde zur besseren Übersichtlichkeit dargestellt.

Die in Abbildung 5-10 dargestellten Resultate konnten eindeutig belegen, dass die Reduzierung des Keimbildungsexponenten für Talkums mit kleineren Teilchen ausgeprägter ist. Dementsprechend nimmt der Keimbildungsexponent in der Reihenfolge  $K_g$  (M30) >  $K_g$  (M15) >  $K_g$  (M10) ab. Bei 5 Gew.-% Talkum ist jedoch keine Abhängigkeit des Keimbildungsexponenten von der Teilchengröße

<sup>7</sup> Bezüglich des Keimbildungsexponenten des reinen PP ist hierbei ein etwas höherer Wert als in Abbildung 5-8 zu sehen. Der Grund kann in zwei unterschiedlichen Chargen des PP liegen, die bei diesen Untersuchungen verwendet wurden.

zu sehen. Es wird vermutet, dass für niedrigere Talkumgehalte die Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min zu niedrig war. Aufgrund dessen hat neben der talkuminduzierten, athermischen (thermodynamisch favorisiert) auch die thermische Keimbildung in hohem Maß stattgefunden. Infolgedessen war kein deutlicher Einfluss der Talkumpartikelgröße auf den Keimbildungsexponenten zu sehen. Andererseits wurde bei der Modellerstellung eine athermische Keimbildung angenommen. Eine thermische Keimbildung würde demzufolge zu einer Abweichung führen. Um diese Annahme zu bestätigen, wurden weitere Untersuchungen mit einem geringeren Talkumanteil von bis zu 1,5 Gew.-% unter Einsatz einer höheren DSC-Abkühlgeschwindigkeit durchgeführt. Diese Resultate sind in Abschnitt 5.2.2 und 5.2.3 dargestellt. Wie in Abbildung 5-8 und Abbildung 5-10 zu sehen ist, zeigen die  $K_g$ -Kurven unterschiedliche Trends in ihrem Verlauf. Während  $K_g$  bei höheren Anteilen an M05 SLC abnimmt, wurde bei dem Talkum M30 ein leichter Anstieg von  $K_g$  festgestellt. Der Aufbereitungsprozess scheint hier einen Einfluss auf die Dispergierung verschiedener Talkum-Typen zu haben.

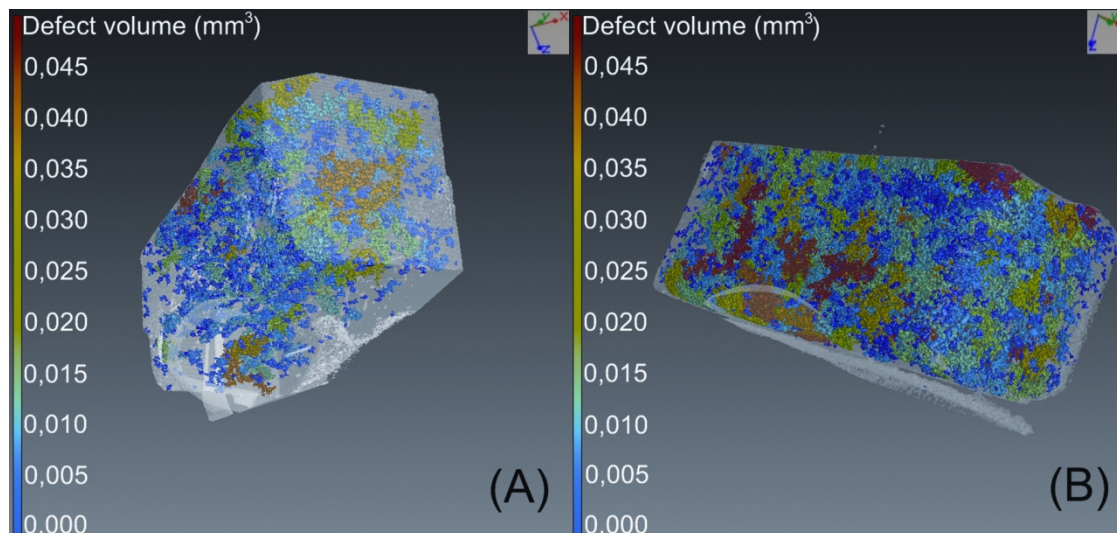
Es ist bekannt, dass das Auftreten und das Ausmaß der Agglomeration unter anderem von der Partikelgröße [Puk99, Fek99] sowie der Partikelgrößenverteilung [Fek99] abhängig sind. Die Ansichten über diese Effekte sind jedoch widersprüchlich. Gemäß Rumpf hängt die Festigkeit der Füllstoffagglomerate hauptsächlich von der Teilchengröße des Füllstoffs ab und wird mit abnehmender Teilchengröße erhöht [Rum62]. Im Gegensatz dazu hat Cheng ein anderes Verhältnis vorgeschlagen, was auf einer starken Abhängigkeit zwischen der Aggregatfestigkeit und der Schüttdichte des Füllstoffs basiert [Che68]. Gemäß Cheng sollte die Festigkeit der Agglomerate mit zunehmender Schüttdichte des Füllstoffs höher werden. Auf der anderen Seite ist bekannt, dass mit zunehmender Teilchengröße die Schüttdichte des Füllstoffs steigt [Puk98]. Daraus geht hervor, dass eine Teilchengrößenerhöhung zu einer zunehmenden Festigkeit der Aggregate führt. Das ist jedoch widersprüchlich zur Stellungnahme von Rumpf [Rum62].

Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass die Partikelgrößenverteilung der verwendeten Talkumtypen verändert wird. Die für die Ermittlung von  $K_g$  verwendeten Talkumtypen (siehe Abbildung 5-10) wurden sieben Monate vor dem Compoundieren gelagert. Während dieser Zeit war eine Sedimentation von Talkum gemäß Teilchengröße möglich. Infolgedessen bewegen sich die schwereren Teilchen nach unten, während die leichteren Teilchen auf der Oberfläche verbleiben. Solch ein Verhalten könnte zu einer unterschiedlichen Partikelgrößenverteilung innerhalb desselben Talkums führen, was ebenfalls einen Einfluss auf den berechneten Keimbildungsexponenten hätte.

Auf jeden Fall muss für eine zufriedenstellende Dispergierung der Füllstoffpartikel in der Polymermatrix die im Extruder eingebrachte Scherung größer als die Aggregatstärke sein. Ist das nicht der Fall, bleiben die Aggregate im Verbund. Die Aggregate sind im Vergleich zu den dispergierten Teilchen größer und haben daher einen schwächeren Einfluss auf die Kristallisation des Polymers. Dies führt zu einem höheren Keimbildungsexponenten der Polymermatrix.



Im Gegensatz zu anderen Talkumtypen tritt eine starke Zunahme von  $K_g$  zwischen 5 und 10 Gew.-% bei Talkum M30 ein. Dementsprechend war eine ausgeprägte Agglomeration bei 10 Gew.-% des Talkum M30 zu erwarten. Um dies zu verifizieren, wurde der Aggregatzustand von Proben mit 5 und 10 Gew.-% M30 Talkum mithilfe der Computertomographie analysiert. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 5-11 dargestellt.



**Abbildung 5-11:** CT-Bilder von PP mit 5 Gew.-% (A) und 10 Gew.-% (B) Fintalc M30. Die Partikelfarbe in einem Bereich von rot bis blau entspricht der Partikelgröße. Somit sind die größten Partikel (Agglomerate) rot und die kleinsten blau dargestellt.

Aus dem Vergleich der Proben mit 5 Gew.-% und 10 Gew.-% Talkum M30 ist deutlich zu erkennen, dass bei der Probe mit 10 Gew.-% zahlreiche Talkumagglomerate vorhanden sind. Dies hat eine höhere Energiebarriere zur Keimbildung bzw. einen höheren Wert des Keimbildungsexponenten zur Folge. Diese Resultate bestätigen, dass die Dispergiertgüte der verwendeten Füllstoffe einen starken Einfluss auf die Kristallisation der Polymermatrix hat und daher. Dieses komplexe Phänomen überschreitet jedoch die Ziele dieser Dissertation und wurde daher nicht weiter behandelt.

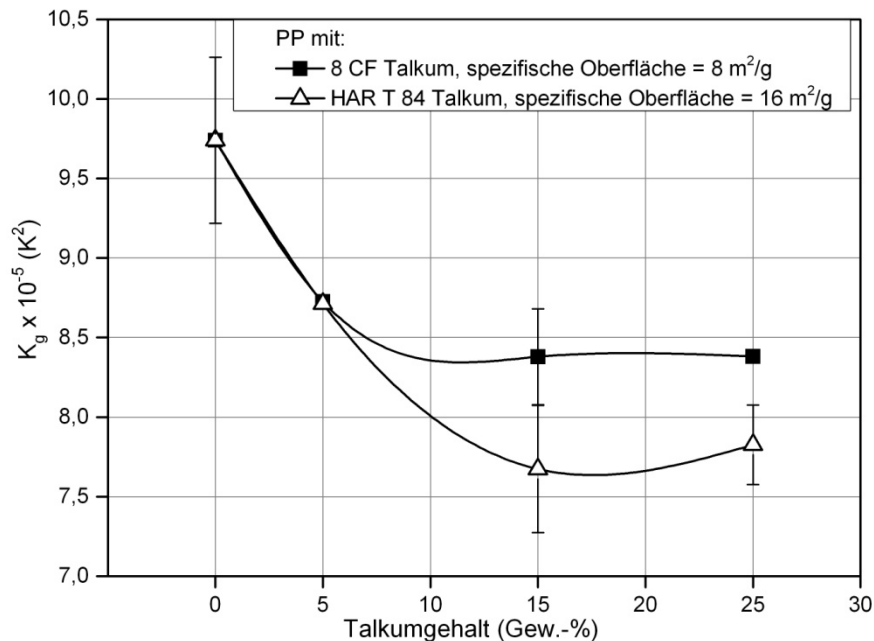
Die bisher dargestellten Resultate zeigen, dass die vorgeschlagene Methode zur Analyse der keimbildenden Effekte von Talkumtypen unterschiedlicher Partikelgröße verwendbar ist. Als nächstes wurde daher die Keimbildungsfähigkeit von zwei Talkumtypen mit der gleichen Partikelgröße und unterschiedlichen spezifischen Oberflächen analysiert. Die entsprechenden Resultate sind im nächsten Abschnitt dargestellt.

#### 5.2.1.4 Einfluss der spezifischen Oberfläche auf den Keimbildungsexponenten

Für diese Untersuchungen wurden zwei Talkumtypen der Fa. Luzenac verwendet. Der Talkumtyp HAR T84 wurde unter Verwendung eines innovativen Mahlprozesses (sog. Delaminierung) verarbeitet. Deshalb besitzt er im Vergleich zum herkömmlich mikronisierten Talkum 8 CF ein höheres Aspektverhältnis un-



ter derselben Partikelgröße  $d_{50}$ . Aus dem höheren Aspektverhältnis des Talkums HAR T84 folgt seine größere spezifische Oberfläche. Somit steht den PP-Keimen eine größere Oberfläche zur Verfügung, was zu einer ausgeprägten Keimbildung und dementsprechend zu einem stärker reduzierten Keimbildungsexponenten führen sollte. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-12 dargestellt.



**Abbildung 5-12:** Keimbildungsexponent von zwei Talkumtypen des gleichen  $d_{50}$  und unterschiedlicher spezifischer Oberfläche in Abhängigkeit vom Talkumgehalt (die Fehlerbalken bei 5 und 25 Gew.-% Talkum sind kaum sichtbar)

Wie die Ergebnisse in Abbildung 5-12 zeigen, haben die Talkumtypen HAR T84 und 8 CF die gleiche Tendenz (Reduktion des Keimbildungsexponenten) bei der Nukleierung von PP. Dabei wurden niedrigere Werte des Keimbildungsexponenten für Talkum HAR T84 festgestellt. Diese Resultate belegen eindeutig, dass Talkum HAR T84 infolge seiner höheren spezifischen Oberfläche effizienter bei der Nukleierung von PP ist als 8 CF.

### 5.2.1.5 Fazit

In diesem Abschnitt wurde die nicht-isotherme Kristallisation von mit verschiedenen Talkumtypen gefüllten PP untersucht. Dafür wurde die im Rahmen dieser Arbeiten vorgeschlagene Erweiterung des Monasse-Haudin-Modells verwendet [Mon86]. Hinsichtlich reinem PP stimmen die erhaltenen mit den Literaturwerten des Keimbildungsexponenten überein. Zudem wurde gezeigt, dass die vorgeschlagene Modellerweiterung für gefüllte Polymere applizierbar ist. Es erweist sich dementsprechend gegenüber dem grundlegenden Modell als überlegen. Mit der vorgeschlagenen Modellerweiterung wurde unter anderen die Keimbildungsfähigkeit von drei Talkumtypen unterschiedlicher Partikelgröße  $d_{50}$  untersucht. Dabei wurde eine gute Übereinstimmung mit dem vorhergesehenen

Trend erreicht. Im Zuge dessen nimmt der Keimbildungsexponent mit steigender Partikelgröße zu. Dieser Trend konnte jedoch nur bei Talkumanteilen ab 10 Gew.-% festgestellt werden. Der Grund dafür könnte die niedrige DSC-Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min sein. Aufgrund der langsamen Abkühlgeschwindigkeit verbringt die Probe ausreichend Zeit bei der jeweiligen Temperatur. Aus diesem Grund könnten zahlreiche Keime als Folge der thermischen Bewegung der Makromolekülsegmente in der Schmelze bei der sog. thermischen Keimbildung<sup>8</sup> entstehen. Steht dazu eine niedrige Anzahl an heterogenen Partikeln zur Verfügung (z. B. bei niedrigem Talkumanteil), ist eine thermische Keimbildung in hohen Maßen wahrscheinlich. Im Vergleich zu athermischen besitzen die thermischen Keime eine höhere Oberflächenenergie und daher einen größeren  $K_g$ -Wert, der vom beigemischten Talkumtyp unabhängig ist. Die thermische Keimbildung würde zudem zur Abweichung des Modells führen, das unter Annahme der athermischen Keimbildung erstellt wurde.

Additive (z. B. Nukleierungsmittel, Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel) oder unterschiedliche Farbstoffe werden bis zum einem Anteil von wenigen Gew.-% in der Polymermatrix zugegeben. Daher ist ihr Einfluss auf die Kristallisation der Polymermatrix bei einem niedrigen Anteil von hoher praktischer Bedeutung. Um dies mit dem im Rahmen dieser Arbeit vorgeschlagenen Modell untersuchen zu können, sind vermutlich höhere DSC-Abkühlgeschwindigkeiten notwendig. In dem folgenden Abschnitt wurden daher Versuche bei verschiedenen DSC-Abkühlgeschwindigkeiten und einem konstanten, niedrigen Talkumgehalt durchgeführt.

## 5.2.2 VERSCHIEDENE ABKÜHLRATEN BEI EINEM KONSTANTEN TALKUMANTEIL

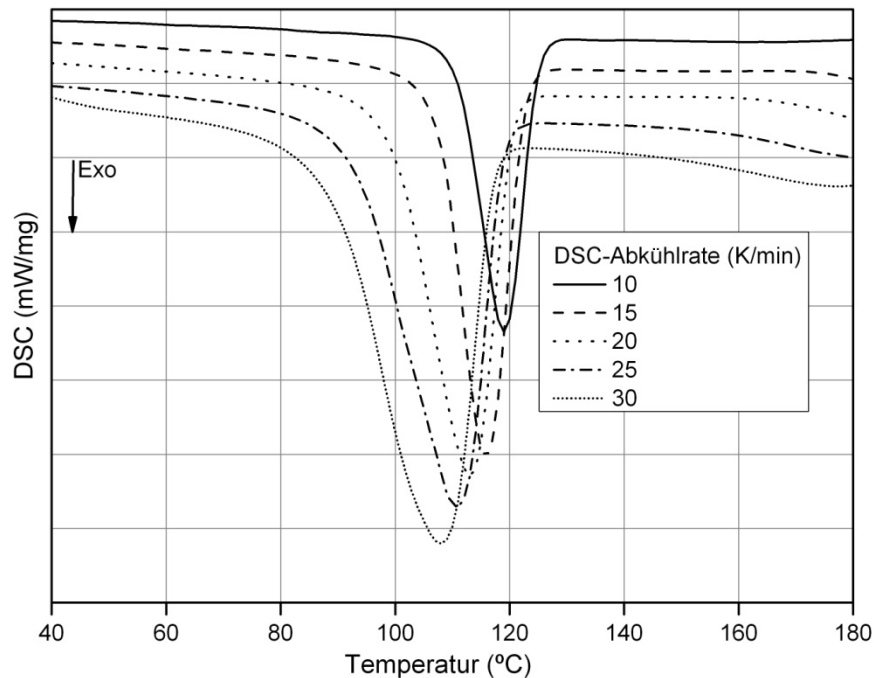
In diesem Abschnitt werden die Untersuchungen am PP mit 0,5 Gew.-% Fintalc M10 und M30 unter Verwendung von DSC-Abkühlgeschwindigkeiten von 10, 15, 20, 25 und 30 K/min durchgeführt. Zunächst wurde der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Kristallisation von PP ermittelt.

### 5.2.2.1 Einfluss der Abkühlrate auf die Kristallisation

In Abbildung 5-13 sind die erhaltenen DSC-Exothermen am Beispiel von PP mit 0,5 Gew.-% Fintalc M10 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Erhöhung der Abkühlrate zu einer Verbreiterung und Verschiebung der DSC-Exothermen in Richtung niedrigerer Temperaturen führt. Da der gemessene Wärmestrom bzw. das DSC-Signal der Abkühlrate direkt proportional ist (siehe Gleichung 7-3 auf S.116), führen höhere Abkühlraten zu einem größeren DSC-Signal [Ehr03].

---

<sup>8</sup> Im Gegensatz dazu steht eine athermische Keimbildung, bei der die Polymerkeime an der Oberfläche der heterogenen Partikel entstehen. Eine athermische ist im Vergleich zu einer thermischen Keimbildung thermodynamisch favorisiert.



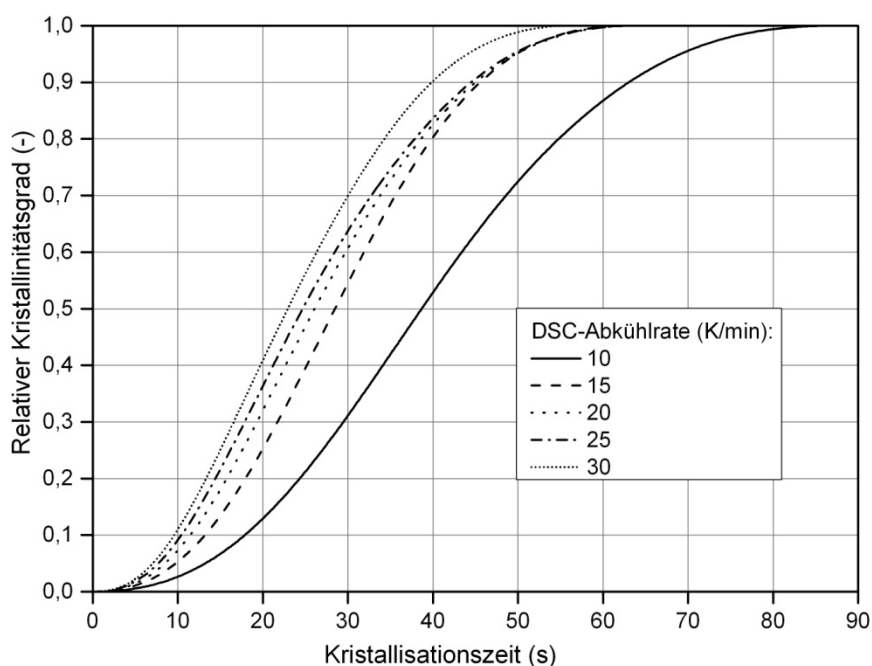
**Abbildung 5-13:** DSC-Exotherme der Kristallisation von PP mit 0,5 Gew.-% Fintalc M10

Die Verschiebung der DSC-Kurven erfolgt durch den Einfluss der Abkühlrate auf die Keimbildung. Solch ein Verhalten wurde bereits bei isotaktischem PP [Fen98, Gra05, Yip05] syndiotaktischem PP [Sup00] sowie vielen anderen Polymeren, wie z. B. Polyethylenterephthalat [Lee01] oder Polypropylenterephthalat [Ach04], nachgewiesen.

Bei einer nicht-isothermen Kristallisation mit einer konstanten Abkühlrate wird die Proben­temperatur kontinuierlich reduziert. Dabei fängt die Kristallisation bei der jeweiligen Temperatur erst nach einer bestimmten zeitlichen Verzögerung an. Diese Zeit wird Inkubationszeit genannt [Lon95]. Die Inkubationszeit bei einer Temperatur ist die Zeit, die für die Entstehung des kritischen Keims (siehe Abschnitt 2.3.1 auf S. 12) bei dieser Temperatur benötigt wird [Lon95]. Je dicker der kritische Keim ist, desto schwieriger wird er erreicht bzw. desto länger ist die Inkubationszeit. Die Dicke des kritischen Keims ist laut Gleichung 2-13 (siehe auf S. 21) umgekehrt proportional zur Unterkühlung<sup>9</sup>. Bei hohen Temperaturen (niedrige Unterkühlungen) ergeben sich dickere kritische Keime und daher hohe Inkubationszeiten, die aber mit abnehmender Temperatur während des Abkühlprozesses reduziert werden. Der Abkühlprozess ist durch die Abkühlrate definiert. Je niedriger die Abkühlrate ist, desto höher sind die Verweilzeiten bei der jeweiligen Temperatur bzw. in dem jeweiligen Temperaturintervall. Die

<sup>9</sup> Die Unterkühlung ist bei der nicht-isothermen Kristallisation als Differenz zwischen der Gleichgewichtstemperatur  $T_m^0$  und der jeweiligen Abkühltemperatur definiert. Dies entspricht der treibenden Kraft zur Kristallisation (siehe Abschnitt 2.3.1).

Keimbildung kann erst dann erfolgen, wenn die Verweilzeit der Inkubationszeit entspricht. Bei einer niedrigen Abkühlrate ist diese Bedingung auch bei hohen Temperaturen erfüllt. Wird die Abkühlrate jedoch erhöht, reichen die Verweilzeiten bei einer niedrigen Unterkühlung (hohe Temperaturen) nicht mehr aus, um einen stabilen Keim entstehen zu lassen. Bei diesen Bedingungen sind größere Treibkräfte für die Keimbildung und eine dementsprechend höhere Unterkühlung (bzw. niedrige Temperaturen) notwendig. Aus diesem Grund wird die Keimbildung und daher der gesamte Kristallisationsprozess zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben, was in Abbildung 5-13 zu sehen ist. Eine Reduzierung der Kristallisationstemperaturen bedeutet zudem laut Gleichung 2-7 (siehe auf S. 14) eine Senkung der Energiebarrieren zur Keimbildung, was in einer Zunahme der Keimbildungsgeschwindigkeit entsprechend Gleichung 2-9 (siehe auf S. 16) resultiert [Coc02]. Eine höhere Keimbildungsgeschwindigkeit hat den Anstieg der gesamten Kristallisationsgeschwindigkeit zur Folge [Sup02], weswegen der Prozess schneller abgeschlossen wird [Sup00]. Dies lässt sich mit dem Verlauf des relativen Kristallinitätsgrades (bestimmt nach Gleichung 7-7 auf Seite 120) in Abhängigkeit der Kristallisationszeit (0 am Anfang der Kristallisation) nachvollziehen. In Abbildung 5-14 ist der Verlauf des relativen Kristallinitätsgrades mit der Kristallisationszeit für verschiedene Abkühlraten am Beispiel von PP mit 0,5 Gew.-% Talkum M10 zu sehen.

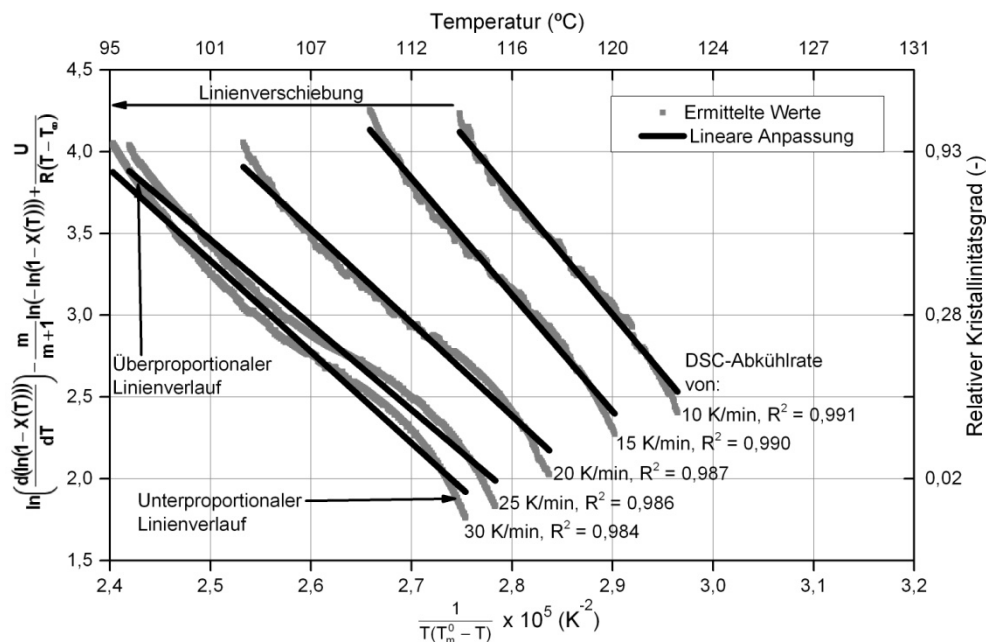


**Abbildung 5-14:** Verlauf des relativen Kristallinitätsgrades (bestimmt nach Gleichung 7-7 auf Seite 120) mit der Kristallisationszeit für verschiedene Abkühlraten im Falle des PP mit 0,5 Gew.-% Fintalc M10

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, je höher die Abkühlrate ist, desto weniger Zeit wird für das Abschließen des Kristallisationsprozesses benötigt.

### 5.2.2.2 Einfluss der Abkühlrate auf den Keimbildungsexponenten

Als Nächstes wurde der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf den Keimbildungsexponenten untersucht. Hier wurde die lineare Anpassung der DSC-Daten (Abkühlgeschwindigkeiten von 10 bis 30 K/min) an Gleichung 5-15 im Falle von 0,5 Gew.-% Fintalc M10 und M30 durchgeführt. In Abbildung 5-15 sind die Ergebnisse am Beispiel von PP mit 0,5 Gew.-% Fintalc M10 dargestellt.



**Abbildung 5-15:** Lineare Anpassung der DSC-Daten an Gleichung 5-15 für PP mit 0,5 Gew.-% Fintalc M10 (Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min bis 30 K/min)

Wie in Abbildung 5-15 zu erkennen ist, wird der Kristallisationsbereich mit zunehmender DSC-Abkühlgeschwindigkeit in Richtung niedriger Temperaturen verschoben. Dieser Einfluss ist, wie bereits erwähnt, die Folge der reduzierten Verweilzeiten mit zunehmender Abkühlrate. Weiterhin ist auffällig, dass die Abweichung der Gleichung 5-15 von einer linearen Abhängigkeit mit steigender Abkühlrate zunimmt (siehe  $R^2$  in Abbildung 5-15). Die Gleichung 5-15 basiert auf isokinetischen Modellen (LH- und Ozawa-Modell), die unter Annahme einer Proportionalität zwischen Keimbildungsgeschwindigkeit und Kristallwachstumsgeschwindigkeit entwickelt wurden (siehe Abschnitt 2.4 auf S. 19). Während einer nicht-isothermen Kristallisation ist jedoch zu erwarten, dass die Keimbildungsgeschwindigkeit zusätzlich von der Temperaturänderungsrate abhängt. Als Folge dessen ist die Proportionalität zwischen Keimbildungsgeschwindigkeit und Kristallwachstumsgeschwindigkeit gestört, was letztendlich zur Abweichung der Gleichung 5-15 von einer linearen Abhängigkeit führt. Dieser Effekt ist als Relaxationseffekt<sup>10</sup> bekannt [Saj02, Saj03]. Der Relaxationseffekt führt zur Ver-

<sup>10</sup> ENG: relaxational effect

zögerung der Kristallisation unter den Veränderungen der äußeren Temperatur [Saj03].

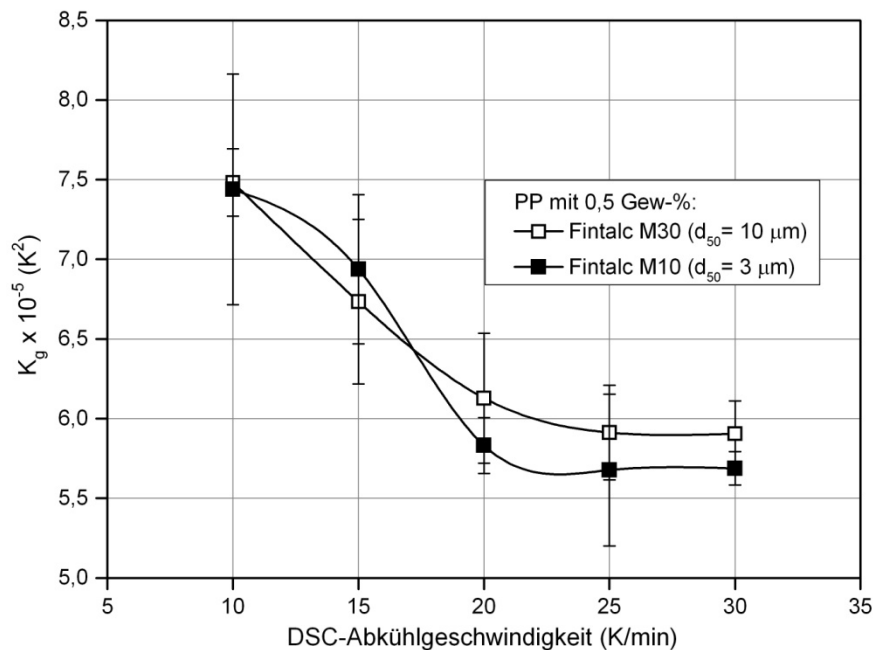
Wird ein Polymer kontinuierlich abgekühlt, ist seine Keimbildungsgeschwindigkeit mit Gleichung 2-9 (siehe auf S. 16) definiert und ändert sich mit sinkender Temperatur, wie in Abbildung 2-10 (siehe auf S. 16) dargestellt. Eine durch Gleichung 2-9 definierte Keimbildungsgeschwindigkeit wird bei der jeweiligen Temperatur jedoch nicht sofort erreicht. Es wird einige Zeit benötigt, um die Keimbildungsgeschwindigkeit zwischen früherer und aktueller Temperatur „umszuschalten“. Bei einem schnellen Abkühlen wird jedoch diese Zeit nicht erreicht, weshalb die Keimbildungsgeschwindigkeit von der durch Gleichung 2-9 definierten abweicht. Ob die Keimbildungsgeschwindigkeit bei einer Temperatur durch den Relaxationseffekt erhöht oder reduziert wird, hängt von der Position dieser Temperatur im Vergleich zur Temperatur der maximalen Keimbildungsgeschwindigkeit<sup>11</sup> ab [Saj03]. Bis zur Temperatur, bei welcher die Keimbildungsgeschwindigkeit in Abbildung 2-10 beim Maximum liegt, nimmt die Keimbildungsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur zu. Aus diesem Grund bremst der Relaxationseffekt in diesem Prozessteil die Keimbildungsgeschwindigkeit. Eine Senkung der Keimbildungsgeschwindigkeit bedeutet eine Abnahme des relativen Kristallinitätsgrades  $X(T)$  bei der jeweiligen Temperatur, woraus ein unterproportionaler Linienverlauf in Abbildung 5-15 entsteht. Ab dem Peak in Abbildung 2-10 sinkt die Keimbildungsgeschwindigkeit mit abnehmender Kristallisationstemperatur. Daher führt der Relaxationseffekt in diesem Temperaturbereich zu einer Beschleunigung der Keimbildungsgeschwindigkeit. In Folge dessen nimmt der  $X(T)$  zu. Ein zunehmender  $X(T)$  hat einen überproportionalen Linienverlauf in Abbildung 5-15 zur Folge.

Der besprochene Relaxationseffekt wurde während der Entwicklung der Gleichung 5-15 nicht in Betracht gezogen. Dies führt zu Abweichung von der idealen Linearität bei den in Abbildung 5-15 dargestellten Resultaten. Trotz dieser Abweichungen konnte jedoch für jede Abkühlgeschwindigkeit ein Bestimmtheitsmaß  $R^2$  höher als 0,980 ermittelt werden. Daneben wurde berichtet, dass der Relaxationseffekt nur die thermische Keimbildung beeinflusst [Saj03]. Der Anteil an thermisch induzierter Keimbildung sinkt jedoch mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit. Es ist daher ein Zustand zu erwarten, wonach jede weitere Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit keine weitere Zunahme des Relaxationseffektes verursacht. Der Keimbildungsexponent für PP mit 0,5 Gew.-% Talkum wurde daher für jede DSC-Abkühlgeschwindigkeit mit der Gleichung 5-15 berechnet und in Abbildung 5-16 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Keimbildungsexponent bis zu einer Abkühlgeschwindigkeit von ungefähr 20 K/min sinkt und daraufhin auf einem konstanten Wert verharrt. Dieser Befund wurde im Falle beider Talkumtypen bestätigt. Aus dem Vergleich der beiden in Abbildung 5-16 dargestellten Kurven kann man sagen, dass der Unter-

---

<sup>11</sup> Dies entspricht dem Peak in Abbildung 2-10.

schied zwischen den Keimbildungsexponenten des Talkums M10 und Talkums M30 bei niedrigen Talkumanteilen erst für höhere Abkühlgeschwindigkeiten festzustellen ist. Dies ist mit den in Abbildung 5-25 (siehe auf S. 74) dargestellten Ergebnissen bestätigt. Im Falle niedriger Abkühlgeschwindigkeiten erfolgte parallel mit der talkuminduzierten (athermischen) auch die thermische Keimbildung. Dementsprechend konnte kein klarer Unterschied zwischen den Keimbildungseffekten von Talkumtypen unterschiedlicher Partikelgröße festgestellt werden. Die in Abbildung 5-16 dargestellten Ergebnisse bestätigen daher die in Abschnitt 5.2.1.3 vertretene Annahme.



**Abbildung 5-16:** Änderung des Keimbildungsexponenten mit der DSC-Abkühlgeschwindigkeit bei PP mit 0,5 Gew.-% Fintalc M10 und Fintalc M30

Der Keimbildungsexponent ist eine strukturabhängige Größe. Er ist daher von der Primär- und Sekundärstruktur der Polymere und von der Struktur und Menge der im System vorhandenen heterogenen Stoffe abhängig. Falls die nicht-isotherme Kristallisation eines Polymers vollkommen in einem Regime erfolgt, sollte der Keimbildungsexponent unabhängig von der verwendeten Abkühlrate konstant sein. Der oben besprochene Relaxationseffekt sollte zu einer Erhöhung der Funktionssteigung im Bereich hoher bzw. niedriger Temperaturen und daher zu einer Zunahme des Keimbildungsexponenten führen. Abbildung 5-16 zeigt jedoch eine Tendenz, dass bei höheren Abkühlgeschwindigkeiten verminderte Keimbildungsexponenten die Folge sind. Die Abnahme des Keimbildungsexponenten mit steigender Abkühlrate kann durch den Einfluss des sog. Athermaleffektes begründet werden. Dieser Effekt findet während der nicht-isothermen Kristallisation eines Polymers zusätzlich zum Relaxationseffekt statt [Saj02, Saj03] und wurde bei isokinetischen Modellen ebenfalls nicht in Betracht gezogen. Die Wirkung des Athermaleffektes bei der nicht-isothermen Kristallisation kann wie folgt dargestellt werden: Bei einer Temperatur während einer nicht-isothermen Kristallisation entstehen Keime unterschiedlicher Dicke. Von

allen diesen Keimen wachsen nur die sog. überkritischen, die eine gleiche oder größere Dicke als die kritische Keimdicke bei dieser Temperatur haben. Die unterkritischen Keime lösen sich dagegen in der Schmelze wieder auf. Darüber hinaus sinkt die kritische Keimdicke mit abnehmender Temperatur nach Gleichung 2-13. Erfolgt die Temperaturabnahme bei einer nicht-isothermen Kristallisation schnell genug, haben die unterkritischen Keime nicht genügend Zeit, sich in der Schmelze aufzulösen. Stattdessen bleiben sie in der Schmelze und erreichen die kritische Dicke bei niedrigeren Temperaturen. Der Athermaleffekt hat dementsprechend eine Stabilisierung der unterkritischen Keime zur Folge und führt daher im Gegensatz zum Relaxationseffekt zur Abnahme des Keimbildungsexponenten. Aus den in Abbildung 5-16 dargestellten Resultaten geht hervor, dass der Athermal- im Vergleich zum Relaxationseffekt die nicht-isotherme Kristallisation von im Rahmen dieser Arbeit untersuchten PP stärker beeinflusst. Die in PP-Ketten vorhandenen Methylgruppen führen zu einer sterischen Störung. Aufgrund dessen ist eine thermodynamisch bevorzugte Zickzack-Konformation nicht ermöglicht. Daher nehmen die PP-Moleküle im kristallinen Zustand eine Helix-Konformation an, bei der die Enthalpiedifferenz  $\Delta h^\theta$  zwischen Schmelze und kristallinem Zustand niedriger ist. Die niedrige Enthalpiedifferenz bewirkt (laut Gleichung 2-7 und 2-8 auf S. 14) eine höhere Energiebarriere zur Keimbildung  $\Delta G_n^*$ . Dies hat zahlreiche unterkritische Keime zur Folge, die durch den Athermaleffekt stabilisiert werden.

Sajkiewicz hat dagegen im Falle der nicht-isothermen Kristallisation von reinem PP festgestellt, dass bei höheren Temperaturen der Relaxationseffekt stärker als der Athermaleffekt ist [Saj03]. Der Grund für diesen Widerspruch könnte die unterschiedliche Molmasse des PP sein. Die  $\bar{M}_w$  des in dieser Arbeit untersuchten PP beträgt 365 kg/mol. Dagegen wurde Sajkiewicz ein PP der Molmasse  $\bar{M}_w$  von 476 kg/mol untersucht [Saj03]. Eine etwas höhere Molmasse führt zu einer erschwerten Bewegung der Makromoleküle. Dementsprechend brauchen kristallisierende Makromoleküle mehr Zeit, um die für die Kristallisation benötigte Position einzunehmen. Das könnte zu einem stärkeren Relaxationseffekt führen. Es ist daher zu vermuten, dass ein ausgeprägter Athermaleffekt die Abnahme des Keimbildungsexponenten mit steigender Abkühlgeschwindigkeit verursacht hat. Dieser Effekt wirkt durch die Stabilisierung der unterkritischen Keime. In Folge dessen können die unterkritischen Keime wachsen, die sich normalerweise in der Polymerschmelze auflösen würden. Daraus geht hervor, dass der Athermaleffekt eine Verbreiterung der Verteilungskurven von kritischen Keimen zur Folge hat. Um ergänzende Rückschlüsse über die Wirkung des Athermaleffektes auf die nicht-isotherme Kristallisation eines teilkristallinen Polymers ziehen zu können, wird im nächsten Abschnitt eine Vorgehensweise vorgeschlagen, die die Ermittlung der kritischen Keimdicke sowie der entsprechenden Verteilung ermöglicht.



### 5.2.2.3 Einfluss der Abkühlrate auf die Verteilung der kritischen Keimdicke

Wie in Abschnitt 2.3.2 dargestellt, ist die Dicke der Polymerkristalle (Lamellendicke) eine Funktion der Kristallisationstemperatur. Je höher die Kristallisationstemperatur ist, desto dicker sind die entstehenden Kristalle. Wird dieselbe Probe anschließend aufgeheizt, schmelzen die Kristalle in entgegengesetzter Richtung. Dementsprechend werden zuerst die dünnsten, zuletzt entstandenen Kristalle aufgeschmolzen. Daraus geht hervor, dass die Lamellendicke eines Polymers eine Funktion der Schmelztemperatur ist. Für diese Korrelation wurde von Thomson folgende Gleichung vorgeschlagen [Hof76]:

$$l_c = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta h^\theta (T_m^0 - T_m)} \quad 5-18$$

In Gleichung 5-18 entspricht  $l_c$  der Dicke der Kristalle, die bei der Temperatur  $T_m$  schmelzen,  $\Delta h^\theta$  ist die Enthalpieänderung pro Volumeneinheit des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht,  $T_m^0$  ist die Gleichgewichtstemperatur und  $\sigma_e$  ist die Oberflächenenergie des kritischen Keimes, wie in Abbildung 2-8 erläutert.

Basierend auf Thomson's Gleichung, haben Alberola et al. die Verteilungsfunktion der Kristalldicke vorgeschlagen, die aus der DSC-Aufheizung erhalten werden kann. [Alb90]. Es wurde angenommen, dass die Fraktion der Kristallphase  $dM$ , die bei der Temperaturänderung  $dT$  schmilzt, proportional ist zur dafür benötigten Energie, die dem DSC-Signal  $dH/dT$  entspricht. Daher gilt:

$$\frac{dM}{dT} = \frac{\frac{dH}{dT}}{\Delta h_m^\theta} \quad 5-19$$

, wobei  $\Delta h_m^\theta$  die Änderung der Enthalpie pro Masseneinheit des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Nach Differenzierung der Gleichung 5-18 nach der Temperatur und durch die anschließenden Kombination mit der Gleichung 5-19 haben Alberola et al. die folgende Verteilungsfunktion der Kristalldicke vorgeschlagen [Alb90]:

$$\frac{1}{M} \frac{dM}{dl_c} = \frac{\frac{dH}{dT} (T_m^0 - T_m)}{2\sigma_e T_m^0} \quad 5-20$$

Hierbei ist  $M$  die Masse der Kristallphase. Im Falle eines reinen HDPE hat Alberola Verteilungen erhalten, die mit den aus der Röntgenbeugung erhaltenen Daten gut übereinstimmen [Alb90]. Es ist jedoch darauf zu achten, dass die Gleichung 5-20 unter Annahme eines konstanten  $\sigma_e$  verwendet wurde. Sie liefert daher nur für reine Polymere zuverlässige Ergebnisse. Wird  $\sigma_e$  eines Polymers durch die Zugabe eines Additivs oder Füllstoffs verändert, beeinflusst dies die aus Gleichung 5-20 ermittelte Verteilung stark.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde eine ähnliche mathematische Prozedur wie von Alberola et al. verwendet, um die Verteilung der kritischen Keimdicke aus nicht-isothermen DSC-Daten zu berechnen. Als Anfangspunkt wurde die Abhängigkeit der Dicke des kritischen Keims  $l_c^*$  von der Kristallisationstemperatur  $T_c$  nach Lauritzen und Hoffmann angenommen (siehe Gleichung 2-13 auf Seite 21), wobei anstatt einer konstanten Kristallisationstemperatur  $T_c$  die DSC-temperatur  $T$  eingesetzt wurde. Nach Differenzierung der Gleichung 2-13 nach  $T$  ergibt sich:

$$dl_c^* = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta h^\theta (T_m^0 - T)^2} dT \quad 5-21$$

Darüber hinaus kann die Änderung des relativen Kristallinitätsgrades bei der Abkühlung (siehe Gleichung 7-5 auf Seite 119) zwischen  $T$  und  $T - dT$  wie folgt definiert werden:

$$dX = \frac{1}{\Delta h_c} \frac{dH}{dT} dT \quad 5-22$$

Hierbei entspricht  $dH/dT$  (in J/gK) der zwischen  $T$  und  $T - dT$  freigesetzten Energie und daher dem DSC-Signal. Darüber hinaus ist  $\Delta h_c$  (in J/g) die gesamte Energie, die während des Kristallisationsprozesses freigesetzt wird, die der DSC-Fläche bei Abkühlung entspricht. Die Verteilung der kritischen Keimdicken kann analog wie in [Alb90] wie folgt definiert werden:

$$\text{Verteilung} = \frac{1}{X_{\text{ende}}} \frac{dX}{dl_c^*} = \frac{dX}{dl_c^*} \quad 5-23$$

, wobei  $X_{\text{ende}} = 1$  (siehe Anhang auf S. 119). Aus der Kombination der Gleichungen 5-21 und 5-22 und 5-23 erhält man die Verteilung der kritischen Keimdicken wie folgt:

$$\frac{dX}{dl_c^*} = \frac{(T_m^0 - T)^2}{\Delta h_c} \frac{dH}{dT} \frac{\Delta h^\theta}{2\sigma_e T_m^0} \quad 5-24$$

$\sigma_e$  in Gleichung 5-24 erhält man aus Gleichung 2-8, wobei der Keimbildungsexponent in Gleichung 2-8 mit dem vorgeschlagenen Modell (siehe Gleichung 5-15 auf S. 44) berechnet wurde.

Wie in Abbildung 5-16 zu sehen ist, neigt der Keimbildungsexponent mit Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit zu einem konstanten Wert. Dieser Trend wurde bei 0,5 Gew.-% Talkum M10 und M30 festgestellt. Das deutet darauf hin, dass die in Abschnitt 5.2.2.2 erläuterten nicht-isothermen Effekte (Relaxations- und Athermaleffekt) sich ab einer bestimmten Abkühlrate (ca. 20 K/min) nicht mehr verändern. Talkum M10 besitzt aufgrund kleinerer Teilchen einen stärkeren Einfluss auf die Keimbildung des PP. Dementsprechend wurde in Abbildung 5-10 bei PP ab ca. 5 Gew.-% Talkum M10 im Vergleich zum PP mit Talkum M30 ein niedriger Keimbildungsexponent unter Verwendung einer DSC-Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min erhalten. Bei einem niedrigen Talkuman-

teil von 5 Gew.-% reichte die Abkühlrate von 10 K/min jedoch nicht aus, um einen Einfluss der Talkumpartikelgröße ableiten zu können. Im Gegensatz dazu konnte unter Verwendung einer Abkühlrate von 30 K/min ein Unterschied im Keimbildungsexponenten zwischen Talkum M10 und M30 festgestellt werden. Dabei betrug der Talkumanteil in beiden Fällen 0,5 Gew.-%. Aus diesen Gründen wurde der unter Verwendung einer Abkühlrate von 30 K/min erhaltene Keimbildungsexponent  $K_g$  in Gleichung 2-8 eingesetzt, um daraus das  $\sigma_e$  zu erhalten, das anschließend in Gleichung 5-24 verwendet wurde.

An der Stelle soll zudem beachtet werden, in welchem Regime (siehe Abbildung 2-14 auf S. 22) die Kristallisation stattfindet. Erfolgt die Kristallisation in Regime I oder III, beträgt der Parameter  $\zeta$  in Gleichung 2-8 vier. Im Gegensatz dazu beträgt dieser Parameter zwei in Regime II. Um herauszufinden, in welchem Regime die Kristallisation stattfindet, wird daher der Lauritzen-Hoffmann-Test verwendet. Entsprechend diesem Test kann der Parameter  $Z$  wie folgt definiert werden [Lau73]:

$$Z = 10^3 \left( \frac{l_c}{2a_0} \right) \exp \left( - \frac{\varphi}{T_c (T_m^0 - T_c)} \right) \quad 5-25$$

In Gleichung 5-25 ist  $l_c$  die Kristalldicke,  $a_0$  ist die Breite eines kristallinen Monoblocks, die in Abbildung 2-14 auf Seite 22 dargestellt ist. Entsprechend diesem Test kristallisiert die Probe in Regime I bzw. III, wenn die Substitution  $\varphi = K_g$  in Gleichung 5-25 einen  $Z$  gleich oder kleiner als 0,01 ergibt. Im Gegensatz dazu soll eine Substitution  $\varphi = 2K_g$  im Falle von Regime II in einem  $Z$ -Wert höher als 1,0 resultieren. Normalerweise wird die Gleichung 5-25 nach  $l_c$  aufgelöst und wie folgt verwendet [Wu04]:

Für die Kristallisation in Regime I oder III:

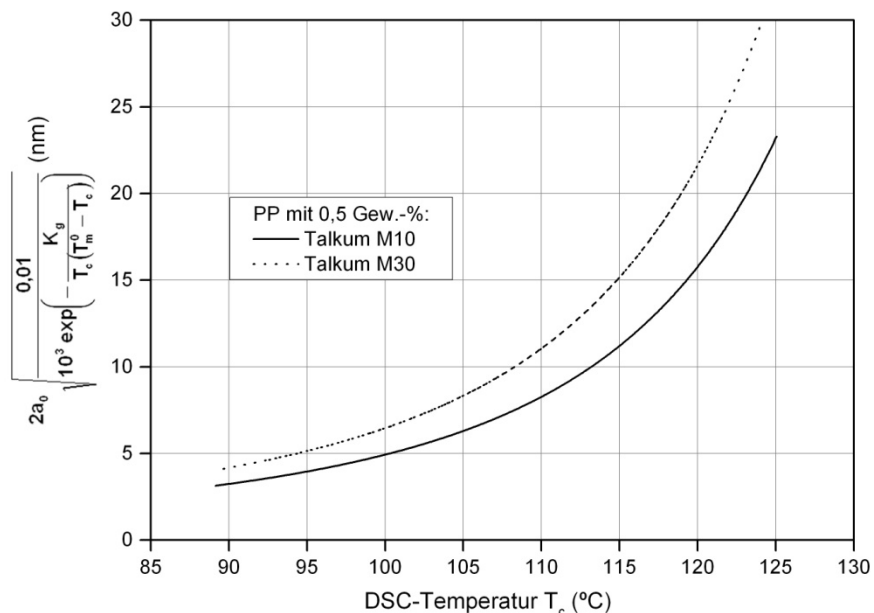
$$l_c \leq 2a_0 \sqrt{\frac{0,01}{10^3 \exp \left( - \frac{K_g}{T_c (T_m^0 - T_c)} \right)}} \quad 5-26$$

Für die Kristallisation in Regime II:

$$l_c \geq 2a_0 \sqrt{\frac{1}{10^3 \exp \left( - \frac{2K_g}{T_c (T_m^0 - T_c)} \right)}} \quad 5-27$$

Für die Überprüfung von Regime der Kristallisation beim PP mit 0,5 Gew.-% des jeweiligen Talkums wurde die Temperatur  $T_c$  aus DSC-Messung (Abkühlrate von 10 K/min bis 30 K/min) in Gleichung 5-26 bzw. 5-27 eingesetzt. Darüber hinaus wurde ein Keimbildungsexponent von  $5,7 \times 10^5 \text{ K}^2$  im Falle der Proben mit Talkum M10 bzw. von  $5,9 \times 10^5 \text{ K}^2$  für die Proben mit Talkum M30 verwendet. Diese Werte wurden mit einer Abkühlrate von 30 K/min erzielt und aus oben genannten Gründen für die anderen Abkühlraten als Konstante genommen. Darüber hinaus wurde eine Gleichgewichtstemperatur  $T_m^0$  von 481 K so-

wie eine Breite eines kristallinen Monoblocks  $a_0$  von 0,67 nm angenommen. Somit wurden unter Annahme des Regimes II eine Kristalldicke größer als  $2,3 \times 10^4$  nm erhalten, was vollkommen unrealistisch ist. Die Resultate der Regimeüberprüfung im Falle der Regime I bzw. III sind in Abbildung 5-17 aufgezeigt.

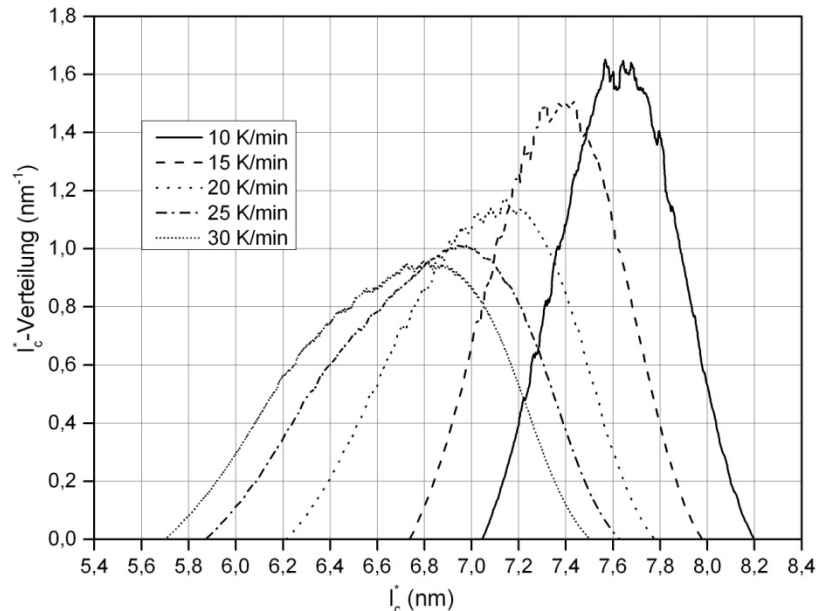


**Abbildung 5-17:** Regimeüberprüfung nach Gleichung 5-26 für die Kristallisation von PP mit 0,5 Gew.-% Talkum M10 und Talkum M30

Wie die Resultate zeigen, wurden unter Annahme des Regimes I bzw. III die Kristalldicken im Bereich von ca. 3,5 nm bis zu ca. 29,5 nm berechnet. Andererseits beträgt die Kristalldicke des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten PP 6,0 nm, im Falle des reinen Polymers bzw. 7,2 nm nach der Zugabe von 10 Gew.-% Talkum (siehe Tabelle 5-1). Dementsprechend ist Ausdruck 5-26 für die meisten Kristallisationstemperaturen  $T_c$  erfüllt. Zudem berichteten Clark et al., dass der Übergang zwischen Regime II und III im Falle eines PP bei 137 °C erfolgte [Cla84]. Die Kristallisation der PP-Proben mit 0,5 Gew.-% Talkum erfolgte im Temperaturbereich von ca. 125 bis 90 °C, wie in Abbildung 5-17 zu sehen ist. Aus den obigen Gründen ist zu vermuten, dass das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte PP dem Kristallisationsregime III folgte.

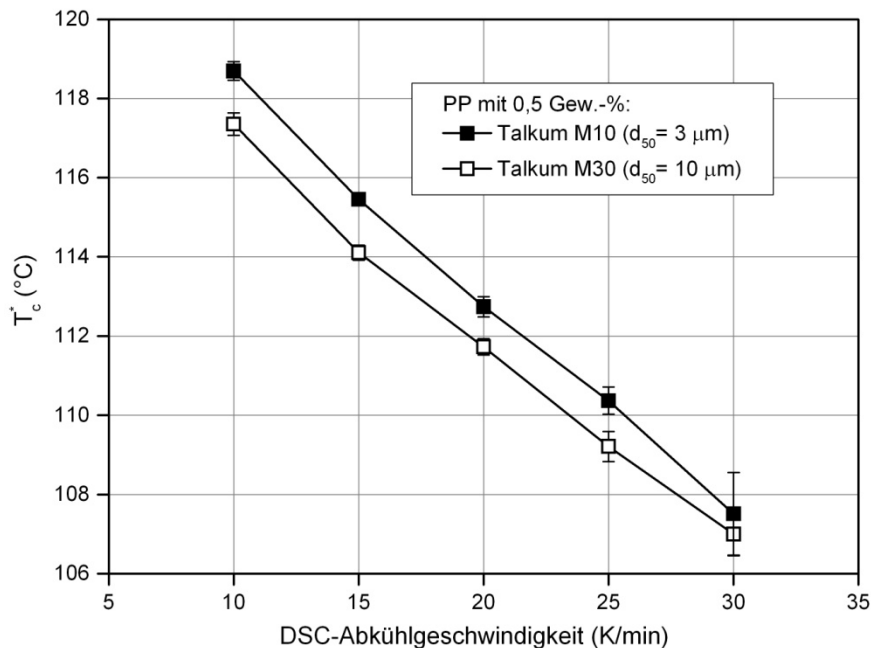
Aufgrund der Regime III-Kinetik wurde der Parameter  $\zeta$  in Gleichung 2-8 als vier angenommen. Die kritische Keimdicke sowie deren Verteilung wurde somit für Abkühlgeschwindigkeiten von 10 bis 30 K/min mittels Gleichung 2-13 bzw. 5-24 berechnet. Die Ergebnisse sind am Beispiel von PP mit 0,5 Gew.-% Fintalc M10 in Abbildung 5-18 dargestellt. Wie zu sehen ist, führt eine Erhöhung der Abkühlrate zu einer Verschiebung der Verteilungskurve in Richtung niedrigerer Temperaturen bzw. dünnerer kritischer Keime. Zusätzlich zur Kurvenverschiebung ist eine Kurvenverbreiterung mit einer Zunahme der Abkühlrate festzustellen. Eine Verbreiterung der Verteilungskurven deutet auf die Entstehung der unterkritischen Keime hin, die sich normalerweise in Polymerschmelzen auflösen

würden. Dieser Befund bestätigt den stabilisierenden Athermaleffekt während der nicht-isothermen Kristallisation. Es ist jedoch offensichtlich, dass dieser Effekt ab einer Abkühlrate von ca. 20 K/min nur geringfügig zunimmt. Aus diesem Grund ist der Keimbildungsexponent in Abbildung 5-16 ab 20 K/min konstant.

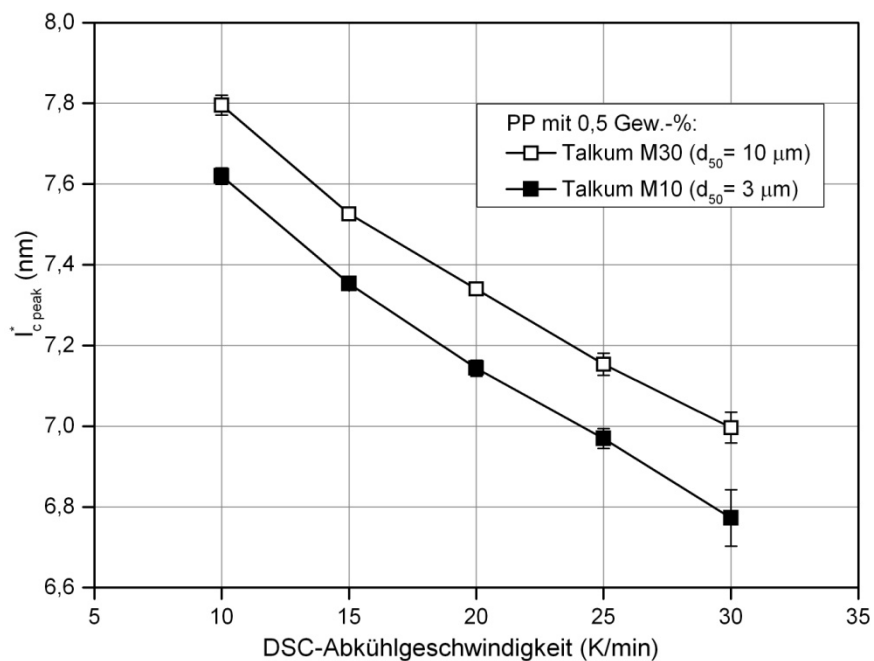


**Abbildung 5-18:** Verteilung der kritischen Keimdicke  $I_c^*$  von PP mit 0,5 Gew.-% Talkum M10 für DSC-Abkühlraten von 10 K/min bis 30 K/min

In Abbildung 5-18 sind weiterhin die Peaks festzustellen, die den häufigsten kritischen Keimen entsprechen. Die häufigsten kritischen Keime sind diejenigen, die während einer nicht-isothermen Kristallisation am schnellsten wachsen. Die häufigsten kritischen Keime entsprechen daher dem Großteil der in einer Probe nukleierten Keime, die den am schnellsten wachsenden Kristallen (ermittelt mit SAXS) entsprechen. Im weiteren Text werden der Übersicht halber die häufigsten kritischen Keime vereinfacht als kritische Keime bezeichnet. Die Dicke der kritischen Keime  $I_{c^*}^{peak}$  bzw. die entsprechenden Temperaturen  $T_{c^*}$  wurden somit als Maximum der Peaks in Abbildung 5-18 ermittelt und in Abbildung 5-19 bzw. Abbildung 5-20 als Funktion der Abkühlgeschwindigkeit dargestellt. Mit einer zunehmenden Abkühlrate wird die Verweilzeit, die die Probe bei der jeweiligen Temperatur verbringt, reduziert. Die reduzierte Verweilzeit reicht nicht mehr aus, um die Inkubationszeit bei hohen Temperaturen zu erreichen. Dementsprechend wird die Keimbildung zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben, sodass  $T_{c^*}$  sinkt (siehe Abbildung 5-19). Die abnehmende  $T_{c^*}$  entspricht nach Gleichung 2-13 der abnehmenden  $I_{c^*}^{peak}$ , was mit den in Abbildung 5-20 dargestellten Ergebnissen bestätigt wird. Die kleineren Partikel des Talkums M10 führen im Vergleich zu Talkum M30 zu einem stärkeren Keimbildungseffekt. Als Folge dessen ergeben sich bei Talkum M10 dünnere kritische Keime (siehe Abbildung 5-20), die leichter erreicht werden.



**Abbildung 5-19:** Kristallisationstemperatur  $T_c^*$ , die den kritischen Keimen entspricht als Funktion der Abkühlgeschwindigkeit



**Abbildung 5-20:** Die kritische Keimdicke  $l_{c,peak}^*$  als Funktion der DSC Abkühlgeschwindigkeit für PP mit 0,5 Gew.-% Talkum M10 und Talkum M30

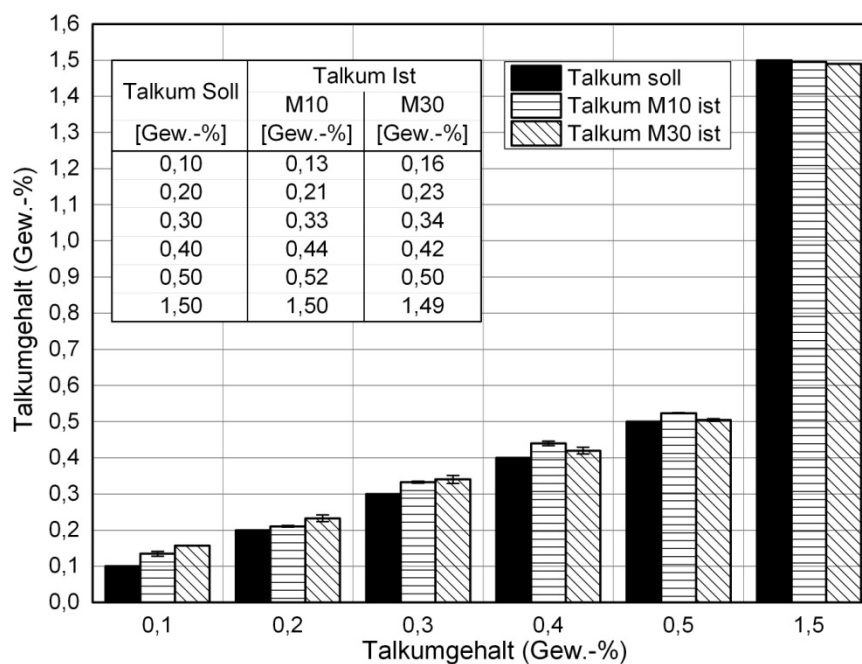
#### 5.2.2.4 Fazit

In Abschnitt 5.2.2 wurde unter anderem gezeigt, dass der ermittelte Keimbildungsexponent bis zu einer Abkühlgeschwindigkeit von ungefähr 20 K/min sinkt und daraufhin zu einem konstanten Wert neigt. Dieser Befund wurde bei beiden Talkumtypen bestätigt. Dementsprechend kann man sagen, dass die nicht-isothermen Effekte (Relaxations- und Athermaleffekt) sich ab einer bestimmten

Abkühlrate (ca. 20 K/min) nicht mehr verändern. Bei den hohen Abkühlraten ist zudem die athermische (talkuminduzierte) Keimbildung im Vergleich zur homogenen ausgeprägt. Infolgedessen konnte ein Unterschied zwischen den Keimbildungsexponenten des Talkums M10 und M30 bei einem Anteil von 0,5 Gew.-% Talkum erst bei höheren Abkühlgeschwindigkeiten festgestellt werden. Dementsprechend wurde im nächsten Abschnitt eine DSC-Abkühlgeschwindigkeit von 30 K/min verwendet, um den Einfluss des Talkums bei niedrigen Anteilen auf die Kristallisation von PP zu ermitteln.

### 5.2.3 NIEDRIGE TALKUMANTEILE BEI EINER KONSTANTEN ABKÜHLRATE

Zunächst wurde überprüft, ob die geplanten Talkumanteile erreicht wurden. In Abbildung 5-21 sind die Ergebnisse der Veraschung dargestellt.

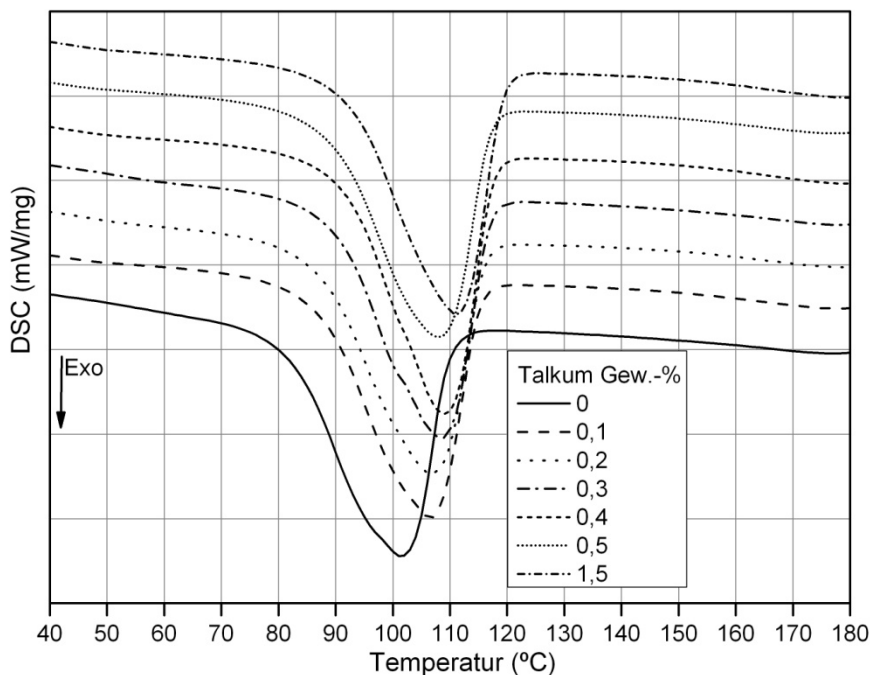


**Abbildung 5-21:** Vergleich der Soll- und Ist-Talkumgehalte in Polypropylen (die Fehlerbalken sind kaum sichtbar)

Es wurden geringfügig erhöhte Ist-Gehalte für geringe Talkumanteile (zwischen 0,1 Gew.-% und 0,5 Gew.-%) festgestellt. Die Unterschiede zwischen „soll“- und „ist“-Talkumgehalten sind die Folge der Abweichungen der Dosierung bei der Compoundaufbereitung (die Dosierung von Talkum bei niedrigen Anteilen war etwas ungenau). Für die Darstellung aller Ergebnisdiagramme werden jeweils die experimentell ermittelten Füllstoffgehalte verwendet. In den jeweiligen Ausführungen zu den Diagrammen wird der Übersichtlichkeit halber auf die Soll-Gehalte verwiesen.

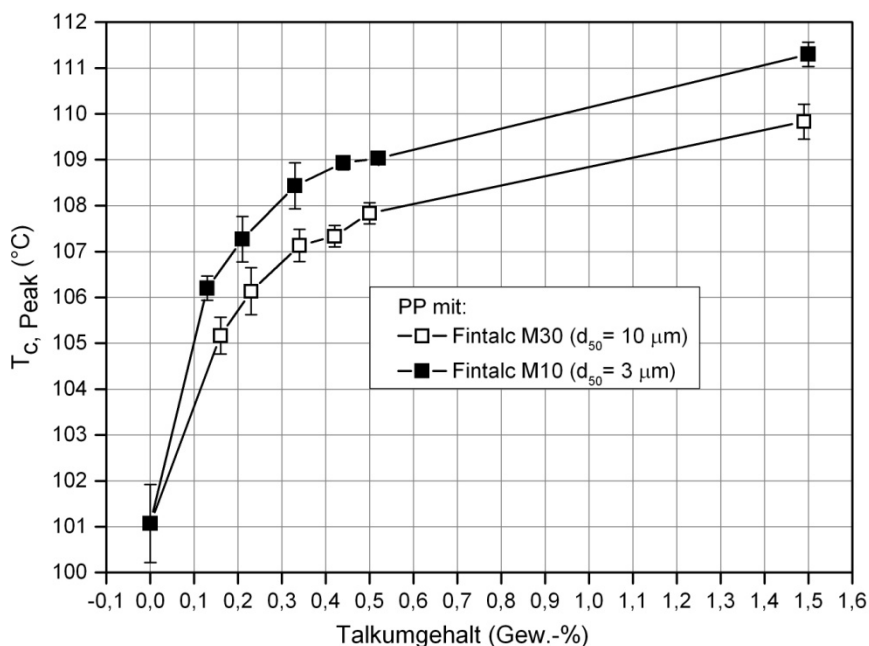
#### 5.2.3.1 Einfluss von niedrigen Talkumanteilen auf die Kristallisation

In Abbildung 5-22 sind als Beispiel die DSC-Exothermen von reinem sowie von mit verschiedenen Anteilen an Talkum M10 gefülltem PP dargestellt.



**Abbildung 5-22:** DSC-Exotherme von reinem sowie von mit verschiedenen Anteilen an Talkum M10 gefüllten PP (Abkühlrate 30 K/min)

Die Resultate zeigen, dass die entsprechende Verschiebung der Kristallisationsexothermen auch bei niedrigen Talkumanteilen stattgefunden hat. Die Verschiebung der Exothermen in Richtung höherer Kristallisationstemperaturen ist, wie bereits in Abschnitt 5.2.1.1 auf S. 46 erläutert, die Folge des keimbildenden Effekts des Talkums. Aus Abbildung 5-22 wurden die entsprechenden Kristallisationspeaktemperaturen  $T_{c,peak}$  als Maximum der Peaks gewertet und in Abbildung 5-23 dargestellt.

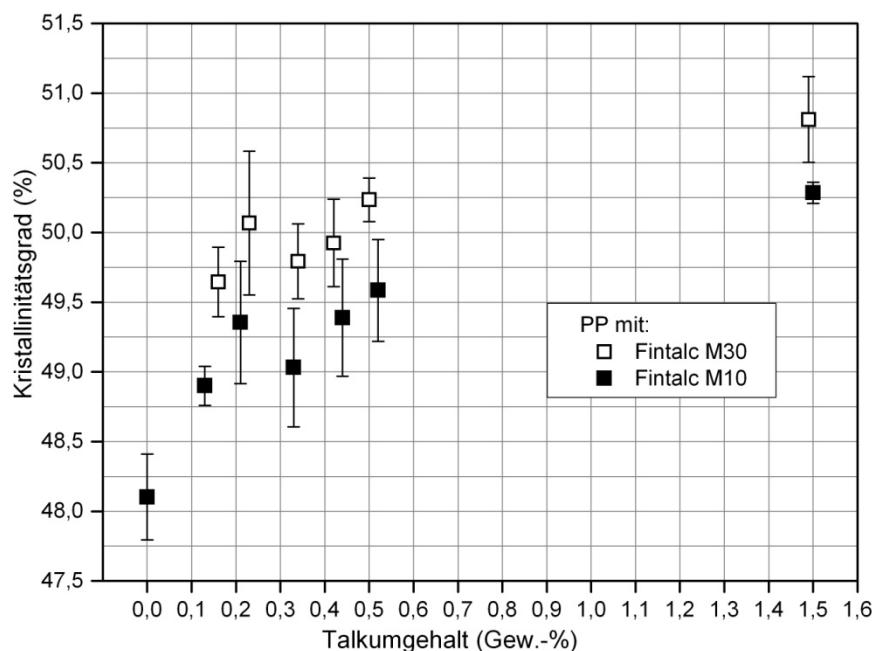


**Abbildung 5-23:** Veränderung der Kristallisationspeaktemperatur  $T_{c,peak}$  (aus Abbildung 5-22) von Polypropylen mit zunehmendem Talkumgehalt



Talkum M10 hat im Vergleich zum Talkum M30 kleinere Partikel, was zu einer höheren spezifischen Oberfläche des Talkums M10 führt. Aus diesem Grund ist Talkum M10 effektiver bei der Nukleierung von PP und führt daher zu einer größeren Verschiebung der Kristallisationspeaktemperatur. In Abschnitt 5.2.1.1 wurde bereits nachgewiesen, dass eine durch das Talkum verursachte Erhöhung der Kristallisationspeaktemperatur der Vergrößerung der Kristalldicke entspricht. Aus diesem Grund ist bei dem Talkum M10 im Vergleich zu Talkum M30 eine stärkere Zunahme der Kristalldicke zu erwarten.

In Bezug auf den Kristallinitätsgrad nach Gl. 7-8 (siehe auf S. 120) konnte bei der zweiten DSC-Aufheizung kein Unterschied zwischen den Proben festgestellt werden. Bei der ersten Aufheizung (die die thermische Vorgeschichte einer Probe widerspiegelt) wurde jedoch mit zunehmendem Talkumgehalt ein leicht steigender Kristallinitätsgrad im Bereich von 48 % bis zu ca. 50 % festgestellt (siehe Abbildung 5-24).

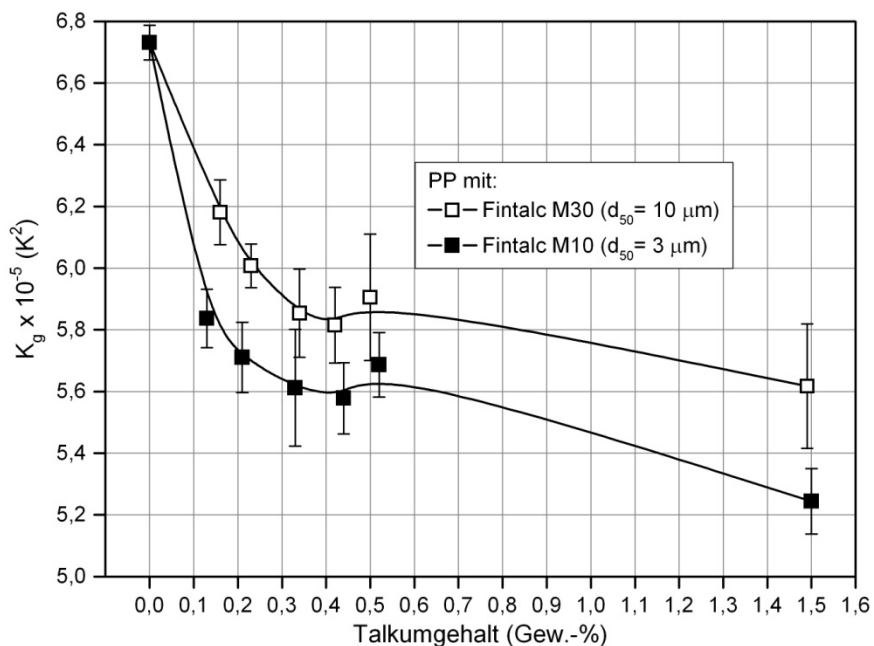


**Abbildung 5-24:** Kristallinitätsgrad aus der ersten DSC-Aufheizung

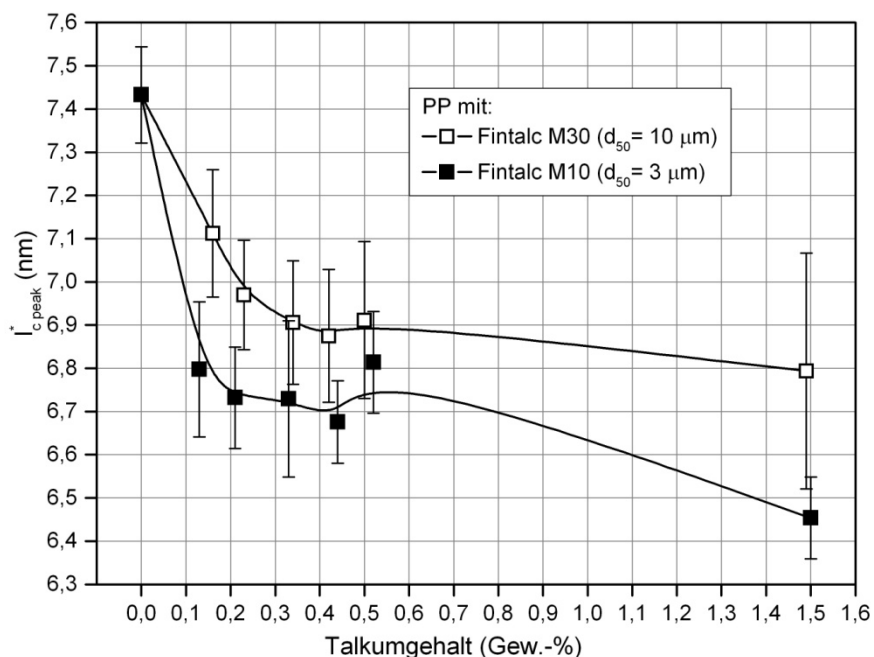
### 5.2.3.2 Einfluss von niedrigen Talkumanteilen auf den Keimbildungsexponenten und die kritische Keimdicke

Aus den DSC-Daten und mittels Gl. 5-15 wurden des Weiteren die  $K_g$ -Werte ermittelt und in Abbildung 5-25 dargestellt. Bei reinem PP wurde ein  $K_g$  von  $6,7 \times 10^5 \text{ K}^2$  erhalten. Dieser Wert stimmt mit dem  $K_g$  von  $5,20 \times 10^5 \text{ K}^2$  bzw. von  $7,28 \times 10^5 \text{ K}^2$ , die aus den mikroskopischen Untersuchungen der isothermen Kristallisation des reinen PP unter Verwendung des Lauritzen-Hoffmann Modells (siehe Gleichung 2-16 auf S. 23) erhalten wurde [Fen98, Mon82], nahezu überein. Die folgende Absenkung von  $K_g$  unter Talkumzugabe ist auf die Nukleierungswirkung des Talkums zurückzuführen. Die Abkühlgeschwindigkeit von 30 K/min war geeignet, um den Unterschied im Keimbildungseffekt zwischen zwei Talkumtypen bei niedrigen Anteilen zu ermitteln. Talkum M10 besitzt im

Vergleich zu Talkum M30 aufgrund kleinerer Teilchen eine größere spezifische Oberfläche. Das führt, wie bereits erwähnt, zu stärker ausgeprägten Keimbildungseffekten und dementsprechend niedrigeren  $K_g$ -Werten. Auf Basis von Regime III (Parameter  $\zeta$  in Gl. 2-8 ist gleich 4) wurde die kritische Keimdicke aus der entsprechenden Verteilung (siehe Gl. 5-18 und 5-24 auf S. 65 - 66) ermittelt und in Abhängigkeit vom Talkumanteil in Abbildung 5-26 dargestellt.

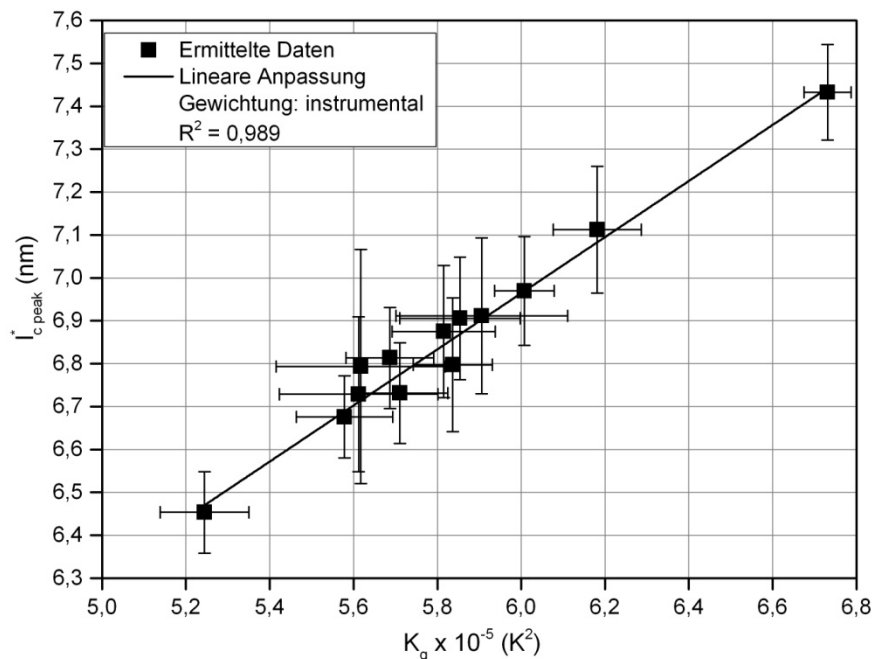


**Abbildung 5-25:** Einfluss niedriger Talkumgehalte auf den Keimbildungsexponenten  $K_g$  von Polypropylen bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 30 K/min. Die Verbindungslien dienen der Anschaulichkeit



**Abbildung 5-26:** Kritische Keimdicke in Abhängigkeit vom Talkumgehalt. Die Verbindungslien dienen der Anschaulichkeit.

Die Resultate zeigen, dass die kritische Keimdicke als Folge der keimbildenden Effekte des Talkums mit steigendem Talkumanteil sinkt, wodurch die Keimbildung beschleunigt wird. Wie erwartet, ist diese Reduzierung im Falle des Talkums M10 (höhere spezifische Oberfläche) stärker ausgeprägt. Laut Gleichung 2-8 ist der Keimbildungsexponent direkt proportional zur Oberflächenenergie des kritischen Keims ( $\sigma_e$ ). Andererseits ist die Oberflächenenergie des kritischen Keims proportional zu seiner Dicke  $l_{c,peak}^*$  (siehe Gleichung 2-13 auf S. 21). Daraus ist eine Proportionalität zwischen dem Keimbildungsexponenten und der kritischen Keimdicke zu erwarten. Die Änderung der kritischen Keimdicke mit dem Keimbildungsexponenten ist in Abbildung 5-27 dargestellt.



**Abbildung 5-27:** Korrelation des Keimbildungsexponenten  $K_g$  mit der kritischen Keimdicke  $l_{c,peak}^*$

Wie in Abbildung 5-27 zu sehen ist, konnte eine gute lineare Korrelation (Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 0,985) zwischen dem ermittelten Keimbildungsexponenten und der kritischen Keimdicke erzielt werden.

### 5.2.3.3 Korrelation des ermittelten Keimbildungsexponenten mit mechanischen Eigenschaften

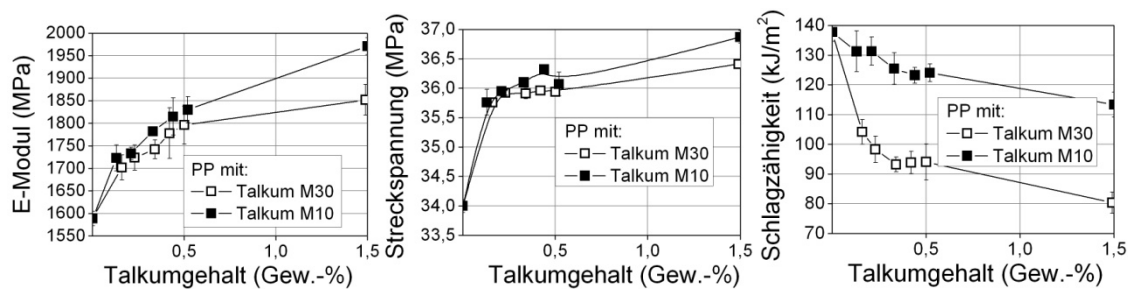
In vorherigen Abschnitten wurde gezeigt, dass Talkum einen signifikanten Einfluss auf die Keimbildung während der Kristallisation von PP hat. Als Folge dessen findet eine Abnahme an Keimbildungsexponenten statt. Der keimbildende Effekt des Talkums führt zur Veränderung der supramolekularen Struktur von PP, die einen starken Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat. Daraus geht hervor, dass der berechnete Keimbildungsexponent mit den mechanischen Eigenschaften korrelieren sollte.

Die Aufklärung der Beziehungen zwischen der Struktur und der mechanischen Eigenschaften von teilkristallinen Kunststoffen konnten bisher nur zum Teil er-

zielt werden. Der Grund dafür liegt an den äußerst komplizierten Zusammenhängen und Wechselbeziehungen zwischen den molekularen und supramolekularen Strukturen, der Auf- und Verarbeitung (z. B. Temperatur, Scherkraft, Verweilzeit), den Belastungsbedingungen (z. B. Probendicke, Temperatur) und den mechanischen Eigenschaften von teilkristallinen Polymeren [Mic92]. Als Folge dessen treten verschiedenste Deformationsprozesse ein, die anschließend zu einer Schädigung der teilkristallinen Polymere - von Sprödbbruch bis zu hochduktilen Versagen - führen [Kar09]. Eine Aussage über auftretende Deformationsmechanismen würde eine detaillierte Betrachtung dieser Phänomene verlangen. Solch eine Betrachtung würde jedoch den Umfang dieser Dissertation weit überschreiten.

Ziel dieses Abschnitts ist es daher, die Korrelationen zwischen dem berechneten Keimbildungsexponenten und den einzelnen mechanischen Eigenschaften zu überprüfen. Darüber hinaus wurde eine einfache lineare Korrelation bevorzugt. Als Maß für die Abweichung der Messwerte von einer idealen Geraden diente das korrigierte Pearson'sche Bestimmtheitsmaß  $R^2$ . Die linearen Anpassungen wurden über die Software OriginPro 8.5.1G vorgenommen.

Der Keimbildungsexponent wurde mit folgenden mechanischen Eigenschaften korreliert: E-Modul, Streckspannung und -dehnung, Bruchspannung und zugehörige Dehnung sowie Charpy-Schlagzähigkeit. Eine zufriedenstellende lineare Korrelation mit den berechneten Keimbildungsexponenten konnte jedoch nur bei E-Modul, Streckspannung und Charpy-Schlagzähigkeit ermittelt werden. In Abbildung 5-28 sind E-Modul, Streckspannung sowie Charpy-Schlagzähigkeit der PP/Talkum-Proben als Funktion des Talkumgehalts dargestellt.



**Abbildung 5-28:** E-Modul, Streckspannung und Charpy-Schlagzähigkeit als Funktion des Talkumgehalts

Die Ergebnisse zeigen einen deutlichen Einfluss beider Talkumtypen auf die dargestellten mechanischen Eigenschaften. Da ein Füllstoff mit Teilchen im Mikrometerbereich erst ab ca. 2-3 Gew.-% die Polymermatrix verstärken kann, ist hierbei solch ein Verstärkungseffekt (mikromechanischer Effekt) auszuschließen. Darüber hinaus wurden alle Proben unter Verwendung konstanter Auf- und Verarbeitungsparameter hergestellt. Zudem wurden alle Charakterisierungen gemäß entsprechender Normen durchgeführt. Daraus geht hervor, dass die besprochenen Einflüsse die Folgen des Nukleierungseffektes des Talkums sind. Dies wird im folgenden Abschnitt erläutert.

### E-Modul

Während der Prüfung des E-Moduls werden die Probekörper sehr geringen Dehnungen (bis 0,25 %) unterzogen. Bei dieser Dehnung sind insbesondere elastische Verformungen des Kunststoffes von Bedeutung. Für diese Verformungsprozesse sind vor allem Bewegungen der amorphen Phase verantwortlich [Kar09], die aus verschiedenen Molekülen, wie z. B. Schlaufen, Cilia-, oder Verbindungsmolekülen besteht [Spi03] (siehe Abbildung 2-6 auf Seite 9). Dennoch wird angenommen, dass die Konzentration und die elastischen Eigenschaften von Verbindungsmolekülen entscheidend für die Spannungsübertragung zwischen den Kristallen und somit für die elastischen Eigenschaften des Materials sind [Jan01, Spi03].

Es wird angenommen, dass nur die amorphe Phase eines Polymers im Deformationsprozess unterhalb der Dehnung von 0,25 % beteiligt ist. Diese amorphe Phase kann zudem in zwei Regionen aufgeteilt werden: Region der Verbindungsmoleküle und Region der übrigen Moleküle. Durch die Verwendung des einfachen mechanischen Modells von Takayanagi [Tak66], der eine Reihenschaltung von zwei Elementen beschreibt, kann der E-Modul eines teilkristallinen Polymers in folgender Form geschrieben werden:

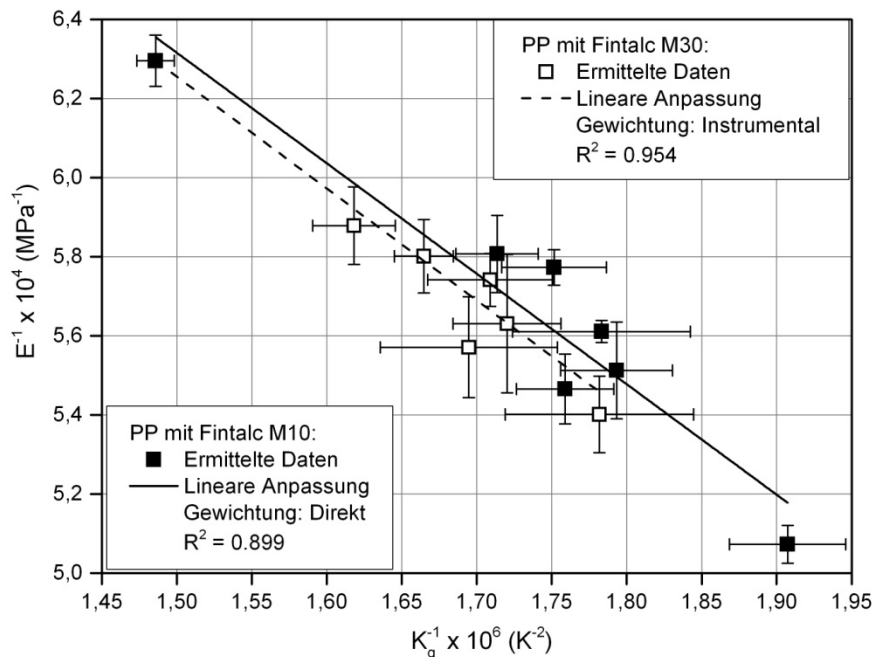
$$\frac{1}{E} = \frac{1-\beta}{E_a} + \frac{\beta}{E_\beta} \quad 5-28$$

In Gleichung 5-28 sind  $E$ ,  $E_a$  und  $E_\beta$  die E-Moduli der Probe, der amorphen Phase und der Verbindungsmoleküle.  $\beta$  entspricht hier dem Volumenanteil der Verbindungsmoleküle. Die Anzahl an Verbindungsmolekülen und damit ihr Volumenanteil steigen mit der Erhöhung der Anzahl an Keimen [Bro83]. Wie in Abschnitt 5.2.1.2 auf Seite 49 bzw. in Abschnitt 5.2.3.2 auf Seite 73 gezeigt wurde, führt die Talkumzugabe zu einer Reduzierung des Keimbildungsexponenten ( $K_g$ ). Die Abnahme des  $K_g$  fand aufgrund der keimbildenden Wirkung des Talkums statt. Daraus geht hervor, dass die Zugabe des Talkums zu einer Erhöhung der Anzahl der Verbindungsmoleküle führt, was in einen Anstieg des E-Moduls resultiert. Für Talkum M10 konnte eine stärkere Reduzierung des Keimbildungsexponenten festgestellt werden (siehe Abbildung 5-25 auf S. 74), was ausgeprägteren Keimbildungseffekten des Talkums M10 entspricht. Dies führt zu einer höheren Anzahl an Verbindungsmolekülen und anschließend zu einem erhöhten E-Modul des PP mit Talkum M10 im Vergleich zu PP mit Talkum M30 (siehe Abbildung 5-28, a).

Man setzt voraus, dass es eine mathematische Verbindung zwischen  $K_g$  und  $\beta$  gibt. Diese Verbindung sei für die erste Zeit eine einfache Funktion vom Typ  $\beta = \psi K_g^{-1}$ , wobei  $\psi$  (in  $K^2$ ) eine Konstante ist. Dementsprechend kann falls  $E_\beta \gg E_a$  ist, die Gleichung 5-28 in folgender Form geschrieben werden:

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{E_a} - \frac{\psi}{E_a} \frac{1}{K_g} \quad 5-29$$

Die Korrelationen des  $E^{-1}$  mit dem  $K_g^{-1}$  ist in Abbildung 5-29 dargestellt.



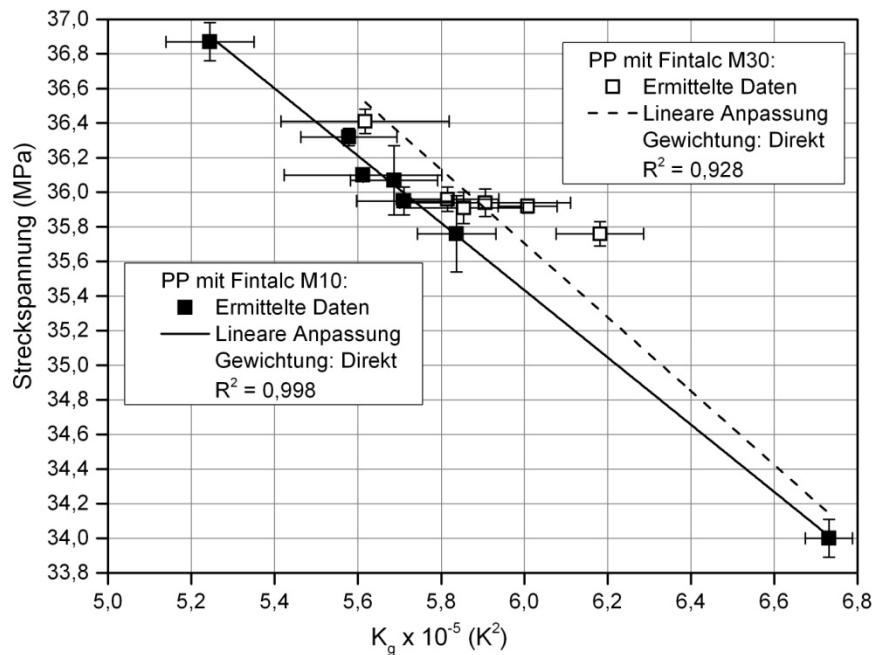
**Abbildung 5-29:** Korrelation des  $E^{-1}$  mit dem  $K_g^{-1}$

Wie zu sehen ist, passen sich die experimentell erhaltenen Werte für den E-Modul und  $K_g$  gut an Gleichung 5-29 an. Darüber hinaus wurde eine bessere Korrelation bei den Proben mit Talkum M30 ( $R^2 = 0,954$ ) erhalten. Durch die negative Steigung der Funktion ergibt sich ein Anstieg des E-Moduls bei Senkung des Keimbildungsexponenten. Diese Tendenz stimmt mit dem angenommenen Trend gut überein. Die Funktionen der Anpassung ähneln sich stark. Dies lässt vermuten, dass sich, unabhängig von der mittleren Teilchengröße des Talkums, eine einheitliche Funktion für die Abhängigkeit des E-Moduls vom Keimbildungsexponenten ausdrücken lässt. Die Achsenabschnitte der beiden in Abbildung 5-29 dargestellten linearen Korrelationen entspricht dem Wert des E-Moduls für  $K_g^{-1} = 0$ , d.h. für  $K_g$  gegen unendlich. Ein „unendlicher“ Keimbildungsexponent entspricht der „unendlichen“ Energiebarriere zur Keimbildung. Unter diesen Umständen wäre die Probe 100 % amorph und hätte einen E-Modul, der dem E-Modul der amorphen Phase  $E_a$  von PP entspricht. Aus den in Abbildung 5-29 gezeigten linearen Korrelationen wurden die entsprechenden Achsenabschnitte ermittelt. Bei den beiden Funktionen wurde der gleiche Achsenabschnitt von  $0,0015 \text{ MPa}^{-1}$  ermittelt, der einem E-Modul der amorphen Phase des PP von  $952,4 \text{ MPa}$  entspricht.

### Streckspannung

Es wurde bisher berichtet, dass die Kristalldicke einen sehr hohen Einfluss auf die Streckspannung von teilkristallinen Kunststoffen hat [You88, Cri89]. Die Zugabe des keimbildungswirkenden Talkums führt zu einer Erhöhung der Kristalldicke (siehe Tabelle 5-1 auf S. 49) und dementsprechend zur Steigerung der Streckspannung. Dieser Effekt ist beim PP mit Talkum M10 ausgeprägter, das im Vergleich zu Talkum M30 eine stärkere Keimbildungswirkung aufweist. Die

Korrelation der experimentell ermittelten Streckspannung mit dem berechneten Keimbildungsexponenten ist in Abbildung 5-30 dargestellt.



**Abbildung 5-30:** Korrelation der experimentell ermittelten Streckspannung mit dem berechneten Keimbildungsexponenten

Wie zu sehen ist, lässt sich eine sehr gute lineare Korrelation zwischen der Streckspannung und den Keimbildungsexponenten für PP mit Talkum M10 ( $R^2 = 0,998$ ) sowie für PP mit Talkum M30 ( $R^2 = 0,928$ ) erkennen. Durch die negative Steigung der Geraden ist bei einer Verringerung von  $K_g$  auf eine Steigerung der Streckspannung zu schließen. Hier lässt sich auch eine ähnliche lineare Anpassungsfunktion für die Talkumtypen M10 und M30 feststellen. Die Steigungen unterscheiden sich bei Werten von  $-1,9 \times 10^{-5} \text{ MPa/K}^2$  für Talkum M10 und  $-2,1 \times 10^{-5} \text{ MPa/K}^2$  für Talkum M30 nur geringfügig. Gleiches gilt für die Ordinatenabschnitte mit 47,1 MPa für Talkum M10 und 48,5 MPa für Talkum M30. Abermals deutet dies auf einen einheitlichen Zusammenhang von  $K_g$ -Werten und Streckspannung hin.

Den ermittelten Achsenabschnitten kann zudem eine physikalische Bedeutung zugeordnet werden. Der Ordinatenabschnitt einer linearen Korrelation bezeichnet den Funktionswert an der Stelle, wo die Abszisse gleich 0 ist. In diesem Fall entspricht daher 47,1 MPa bzw. 48,5 MPa der Streckspannung, bei der der Keimbildungsexponent gleich Null ist. Ein Keimbildungsexponent von Null bedeutet eine 0-Energiebarriere zur Keimbildung. Da zur Keimbildung keine Energiebarriere existiert, ist zu erwarten, dass in diesem Fall das Material zu 100 Prozent kristallin ist. Andererseits ist bereits bekannt, dass die Beweglichkeit der Makromoleküle in der Kristallphase minimal ist. Daher könnte der ermittelte Achsenabschnitt einer Streckspannung entsprechen, bei der keine Makromolekülbewegungen vorhanden sind. Für die Berechnung der theoretischen

Streckspannungen bei 0 K ( $\tau_0$ ), bei der keine Makromolekülbewegungen möglich sind, hat Kelly folgende Gleichung vorgeschlagen [Kel66]:

$$\tau_0 = \frac{Gb}{2\pi h} \quad 5-30$$

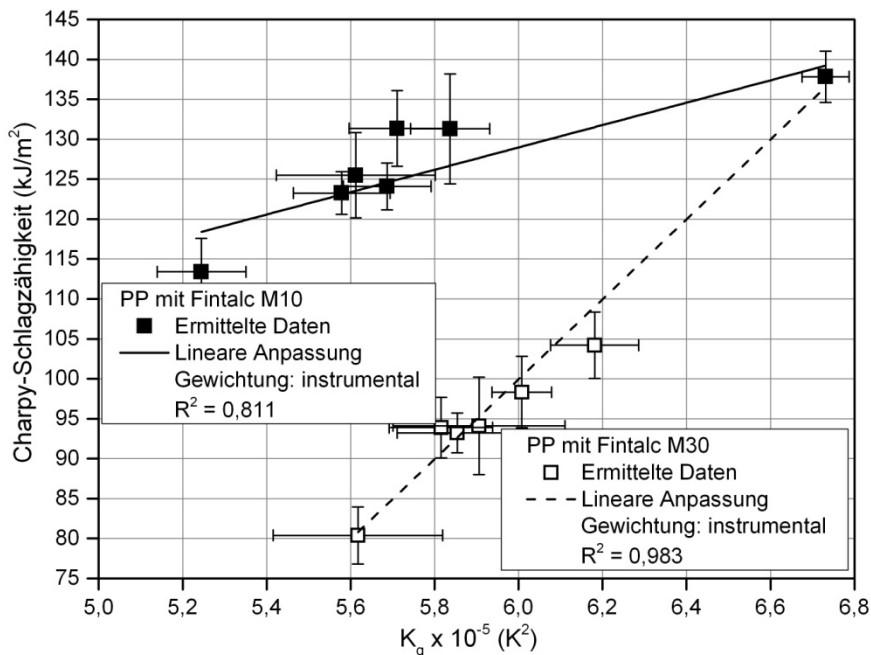
Hierbei ist  $G$  der Schermodul des PP-Kristalls,  $b$  der Burgers-Vektor der Dislokation innerhalb des PP-Kristalls und  $h$  der Abstand der  $b$ -Ebene der Kristalleinheitszelle. In Abschnitt 5.2.1.1 (siehe auf S. 46) konnte festgestellt werden, dass sich die PP-Einheitszellen mit der Zunahme des Talkumanteils nicht verändert haben. Dementsprechend wurde der mittels WAXS gemessene  $b$ -Abstand der PP-Einheitszelle von 2,11 nm in Gleichung 5-30 eingesetzt. Für den Schermodul  $G$  wurden in der Literatur Werte zwischen 0,84 und 1 GPa verwendet [Cah78, Cav82, Had69], weswegen in dieser Arbeit ein arithmetisches Mittel von 0,92 GPa verwendet wurde. Es wurde festgestellt, dass der Burgers-Vektor gleich dem Ebenenabstand  $c$  der Einheitszelle ist [Qui89], der mit WAXS gemessen wurde und 0,65 nm beträgt. Mit diesem Parameter und mittels Gleichung 5-30 ergibt sich eine theoretische Streckspannung  $\tau_0$  von 45,2 MPa bei 0 K. Demnach ist eine gute Übereinstimmung mit dem Durchschnitt der Achsenabschnitte aus den Korrelationen in Abbildung 5-30 (47,8 MPa) erkennbar.

#### Charpy-Schlagzähigkeit

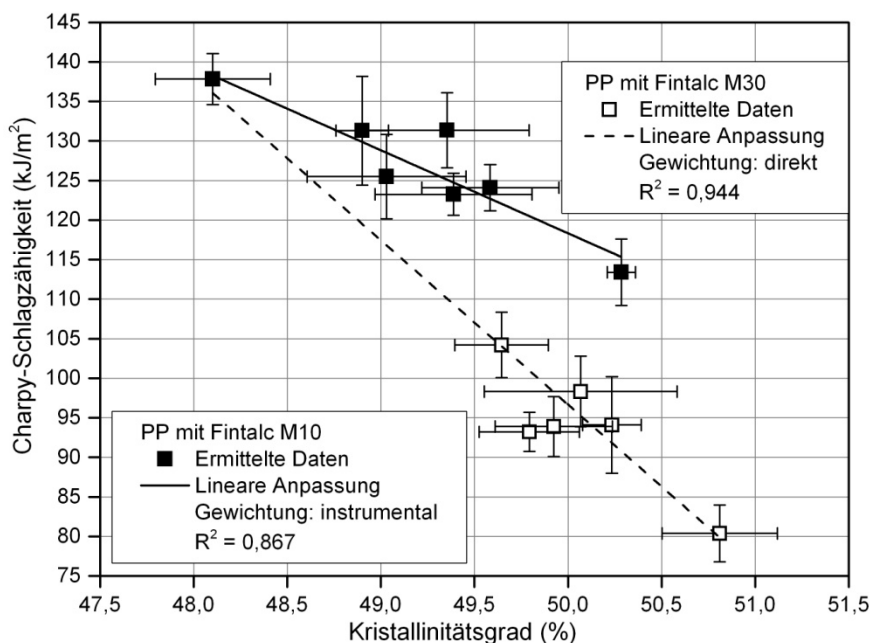
Bei schlagartiger Belastung sind für den Spannungsabbau schnelle Konformationsänderungen notwendig. Makromolekülbewegungen in kristallinen Bereichen dienen dem Spannungsabbau aber kaum. Dieser findet bevorzugt in der amorphen Region statt. Von daher wirken sich ein größerer Anteil an kristalliner Phase sowie dickerer Kristalle auf die Schlageigenschaften des Kunststoffes negativ aus. Die Schlagzähigkeit sinkt daher mit steigendem Talkumanteil als Folge der keimbildenden Wirkung des Talkums. Die Proben mit Talkum M30 im Vergleich zu den Proben mit Talkum M10 weisen einen etwas höheren Kristallinitätsgrad auf (siehe Abbildung 5-24). Dies führt zu einer geringeren Schlagzähigkeit der Proben mit Talkum M30.

Die Abhängigkeit der Charpy-Schlagzähigkeit von dem berechneten Keimbildungsexponenten ist in Abbildung 5-31 dargestellt. Bei PP mit Talkum M10 wurde ein niedriges Bestimmtheitsmaß von 0,811 erhalten, während dieses bei PP mit Talkum M30 0,983 betrug. Im Gegensatz zu den in Abbildung 5-29 und Abbildung 5-30 dargestellten Korrelationen wurden im Falle der Schlagzähigkeit unterschiedliche lineare Anpassungen in Bezug auf den verwendeten Talkumtyp erhalten. Somit ergab sich für M10 eine Steigung von etwa  $1,4 \times 10^{-4} \text{ kJ/m}^2\text{K}^2$ , während für M30 eine knapp viermal so große Steigung von  $5,0 \times 10^{-4} \text{ kJ/m}^2\text{K}^2$  ermittelt wurde. Der Grund dafür könnte der zusätzliche Einfluss des Kristallinitätsgrades sein. Aus diesem Grund wurde die Korrelation zwischen der Schlagzähigkeit und dem Kristallinitätsgrad ermittelt und in Abbildung 5-32 dargestellt.





**Abbildung 5-31:** Lineare Korrelation der Charpy-Schlagzähigkeit mit dem Keimbildungsexponenten



**Abbildung 5-32:** Korrelation zwischen Charpy-Schlagzähigkeit  $a_{cU}$  und Kristallinitätsgrad  $X_{DSC}$  von Polypropylen

Wie bereits für die Abhängigkeiten von  $K_g$  ermittelt, ergab sich auch hier ein geringeres Bestimmtheitsmaß für Talkum M10 ( $R^2 = 0,867$ ). Für Talkum M30 kam wiederum eine deutlich bessere Korrelation zustande ( $R^2 = 0,944$ ). Dies lässt auf eine Abnahme der Schlagzähigkeit mit zunehmender Kristallinität schließen.

#### 5.2.3.4 Fazit

In Abschnitt 5.2 wurde die im Rahmen dieser Arbeiten vorgeschlagene Erweiterung des Monasse-Haudin-Modells im Falle des mit verschiedenen Talkumtypen gefüllten PP verwendet. Obwohl der Athermal- und Relaxationseffekte mit dem erweiterten Modell nicht betrachtet wurden, konnten zufriedenstellende Resultate ermittelt werden. Hinsichtlich reinen PP stimmen somit die erhaltenen Werte und die Literaturwerte des Keimbildungsexponenten gut überein. Zudem wurde gezeigt, dass die vorgeschlagene Modellerweiterung für talkumgefülltes PP verwendbar ist. Im Zuge dessen wurde gezeigt, dass die Abnahme des  $K_g$  aufgrund der keimbildenden Wirkung des Talkums stattgefunden hat. Dieser Befund wurde durch die SAXS-, DSC- sowie mikroskopischen Untersuchungen gestützt. Zudem wurde gezeigt, dass der berechnete Keimbildungsexponent mit sinkender Partikelgröße bzw. mit steigender spezifischer Oberfläche des Talkums abnimmt. Das Modell beweist sich im Falle niedriger Füllstoffanteilen und unter Verwendung höher Abkühlgeschwindigkeiten ebenfalls als anwendbar. Gemäß den in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnissen wurde zudem eine gute Korrelation zwischen den berechneten Keimbildungsexponenten und den mechanischen Eigenschaften (E-Modul, Streckspannung und Schlagzähigkeit) der Proben festgestellt.

In den folgenden Abschnitten wurde die vorgeschlagene Modellerweiterung bei der nicht-isothermen Kristallisation eines talkumgefüllten HDPE und eines bentonitgefüllten PA6 verwendet.

### 5.3 POLYETHYLEN HOHER DICHTE / TALKUM

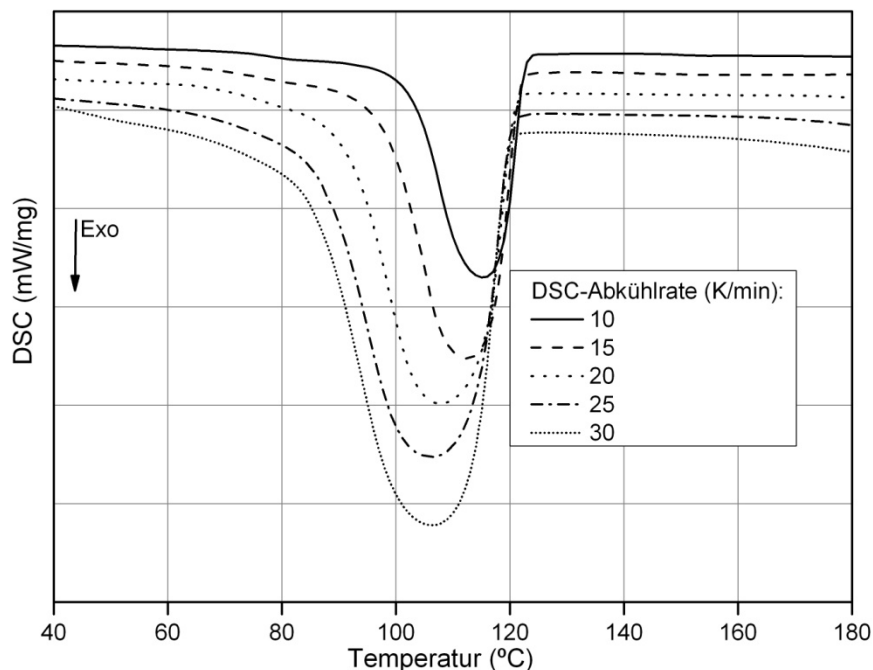
Gegenüber PP hat HDPE anstelle einer Methylgruppe ein Wasserstoffatom. Aufgrund dessen findet keine sterische Störung zwischen den HDPE-Ketten statt, was eine einfache Zickzack-Konformation der HDPE-Makromoleküle in kristallinem Zustand ermöglicht. Bei der Zickzack-Konformation ist die Enthalpiedifferenz  $\Delta h^\theta$  zwischen Schmelze und kristallinem Zustand größer als bei einer Helix-Konformation, die beim PP der Fall ist (Zickzack- und Helix-Konformation sind in Abbildung 2-4 auf S. 7 dargestellt). Die größere  $\Delta h^\theta$  führt (laut Gleichung 2-7 und 2-8 auf S. 14) zu einer niedrigeren Energiebarriere zur Keimbildung  $\Delta G_n^*$ . Dies hat im Vergleich zum PP eine erleichterte Keimbildung bzw. eine schnellere Kristallisation des HDPE zur Folge [Kei84, Kha90]. Aus diesem Grund ist der Einfluss von Nukleierungsmitteln im HDPE geringer als im PP. In dem folgenden Abschnitt wurden die bereits entwickelten Modelle verwendet, um die Kristallisation des HDPE/Talkum-Systems zu analysieren. Im Gegensatz zu PP besitzt Talkum hier nur eine moderate Nukleierungseffektivität [Vas05].

#### 5.3.1 VERSCHIEDENE ABKÜHLRATEN BEI EINEM KONSTANTEN TALKUMANTEIL

Um den Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Kristallisation, den Keimbildungsexponenten sowie die Verteilung der kritischen Keimdicken des HDPE zu ermitteln, wurden die Untersuchungen des HDPE mit 2,0 Gew.-% Fintalc M03 unter Abkühlgeschwindigkeiten von 10, 15, 20, 25 und 30 K/min durchgeführt.

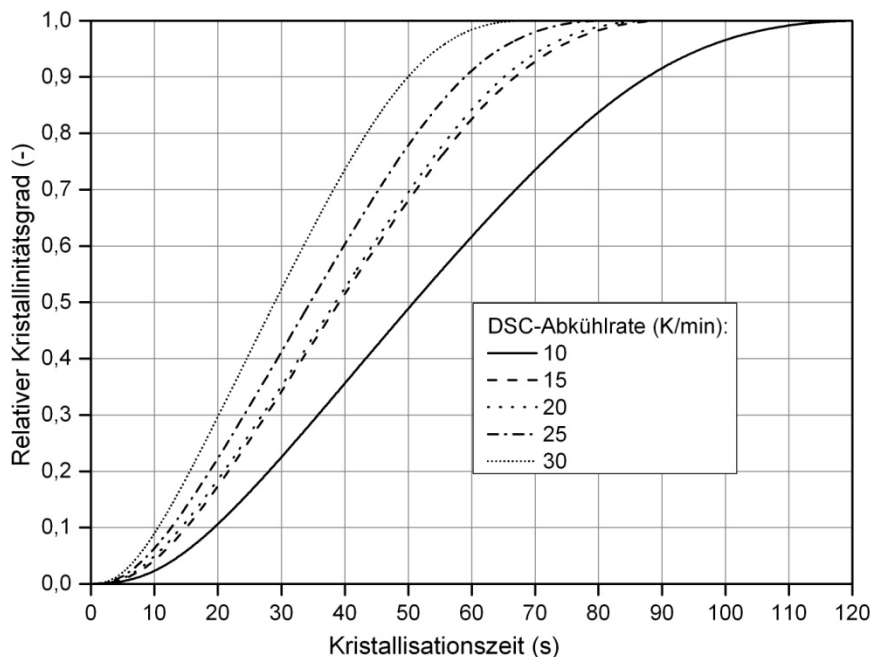
##### 5.3.1.1 Einfluss der Abkühlrate auf die Kristallisation

In Abbildung 5-33 sind die resultierenden DSC-Exothermen dargestellt.



**Abbildung 5-33:** DSC-Exo. bei der Kristallisation des HDPE mit 2 Gew.-% Fintalc M03

Wie beim PP führt eine Erhöhung der DSC-Ankühlgeschwindigkeit zur Reduzierung der Verweilzeit, die die Probe bei der jeweiligen Temperatur verbringt. Als Folge dessen findet eine Verschiebung der DSC-Exothermen in Richtung niedriger Temperaturen statt, was in einer Zunahme der Kristallisationsgeschwindigkeit resultieren sollte. Um dies zu bestätigen, wurde der relative Kristallinitätsgrad nach Gleichung 7-7 (siehe S. 120) berechnet und für verschiedene Abkühlgeschwindigkeiten als Funktion der Kristallisationszeit in Abbildung 5-34 dargestellt.



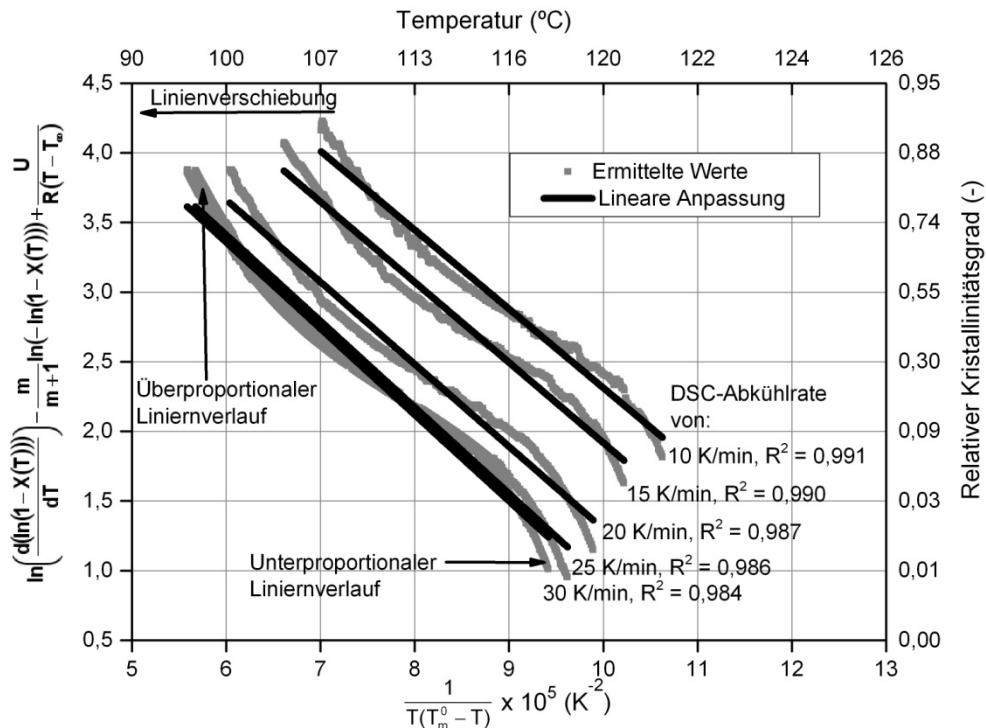
**Abbildung 5-34:** Verlauf des relativen Kristallinitätsgrades mit der Kristallisationszeit für verschiedene Abkühlraten beim HDPE mit 2 Gew.-% Fintalc M03

Die Resultate bestätigen, dass die Erhöhung der Abkühlrate zu einem schnelleren Abschluss der Kristallisation des HDPE führt.

### 5.3.1.2 Einfluss der Abkühlrate auf den Keimbildungsexponenten

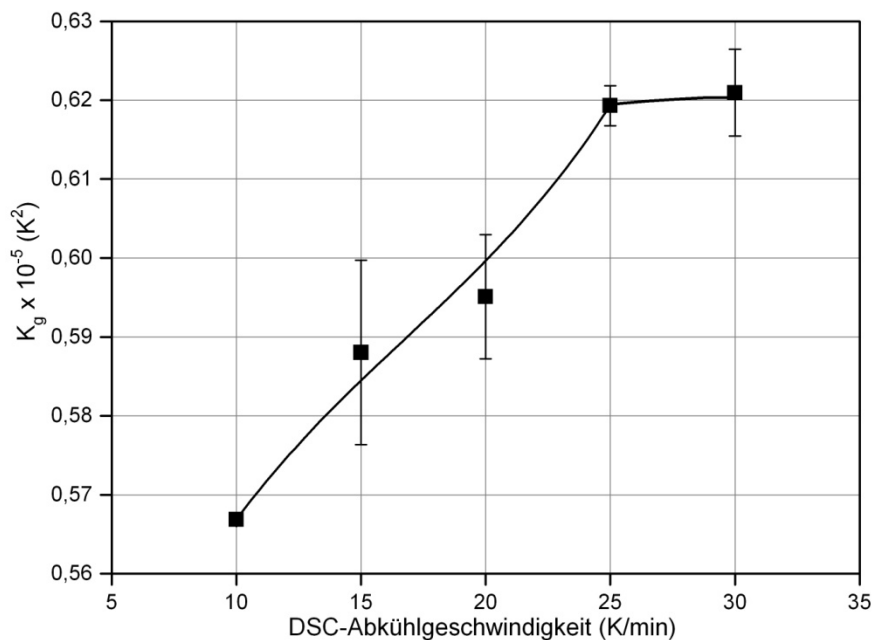
Die lineare Anpassung der DSC-Daten (Abkühlgeschwindigkeit von 10 bis 30 K/min) an die Gleichung 5-15 für HDPE mit 2 Gew.-% Fintalc M03 ist in Abbildung 5-35 dargestellt. Für die Berechnung wurden folgende Parameter verwendet:  $T_{\infty} = 233$  K,  $T_m^0 = 418$  K und  $U_a = 6280$  J/mol [Xu05].

Analog zu PP werden die Linien in Abbildung 5-35 als Folge der reduzierten Verweilzeiten mit zunehmender Abkühlrate in Richtung niedriger Temperaturen verschoben. Weiterhin ist in Abbildung 5-35 eine Abweichung der ermittelten Werte von einer linearen Abhängigkeit zu sehen. Diese Abweichung findet als Folge des Relaxationseffekts statt. Der Relaxationseffekt führt zu einer Erhöhung der linearen Steigung im Bereich hoher und niedriger Temperaturen und daher zu einer Zunahme des Keimbildungsexponenten. Trotz dieser Abweichung von der idealen Linearität konnte für jede Abkühlgeschwindigkeit ein Bestimmtheitsmaß höher als 0,977 ermittelt werden.



**Abbildung 5-35:** Lineare Anpassung der DSC-Daten an die Gleichung 5-15 für das HDPE mit 2 Gew.-% Fintalc M03.

Der Keimbildungsexponent wurde daher als entsprechende Steigung ermittelt und in Abhängigkeit der Abkühlgeschwindigkeit in Abbildung 5-36 dargestellt.



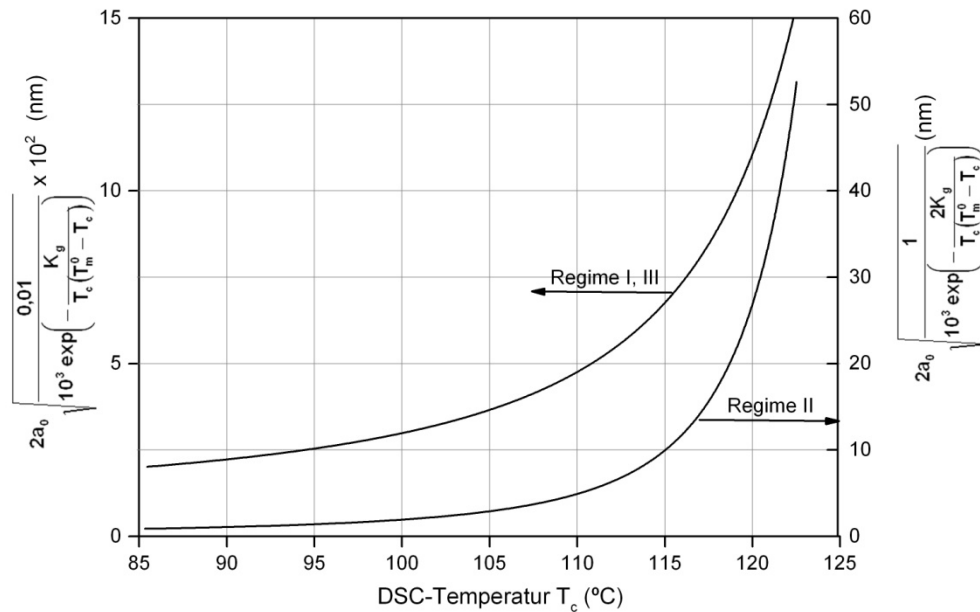
**Abbildung 5-36:** Änderung des Keimbildungsexponenten mit der DSC-Abkühlrate bei HDPE mit 2 Gew.-% Fintalc M03

Im Gegensatz zu PP (siehe Abbildung 5-16 auf S. 63) führt beim HDPE eine Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit zu einem Anstieg des Keimbildungsexponenten. Es ist zu vermuten, dass dieser Anstieg die Folge des Relaxationseffek-

tes ist. Wie bereits erwähnt, besitzt HDPE im Vergleich zu PP aufgrund seiner Struktur eine niedrigere Energiebarriere zur Keimbildung. Solch eine niedrige Energiebarriere kann bei der jeweiligen Temperatur  $T_c$  problemlos überwunden werden. Aufgrund dessen entstehen bei der jeweiligen Temperatur während einer nicht-isothermen Kristallisation des HDPE nur (oder meistens) die stabilen (überkritischen) Keime. Da der Athermaleffekt auf unterkritische Keime wirkt (siehe Abschnitt 5.2.2.2 auf S. 61), führt deren Ausfall zum Ausbleiben des Athermaleffektes. Es bleibt daher nur der Relaxationseffekt, der eine Zunahme des Keimbildungsexponenten fördert, was in Abbildung 5-36 zu sehen ist. Ist ein reduzierter bzw. ausbleibender Athermaleffekt vorhanden, sollte sich weiterhin die Verteilung der kritischen Keime mit der Abkühlgeschwindigkeit kaum ändern (siehe Abschnitt 5.2.2.3). Um die Aussage zu bestätigen, wurde als Nächstes die Verteilungsfunktion der kritischen Keime für verschiedene Abkühlgeschwindigkeiten berechnet.

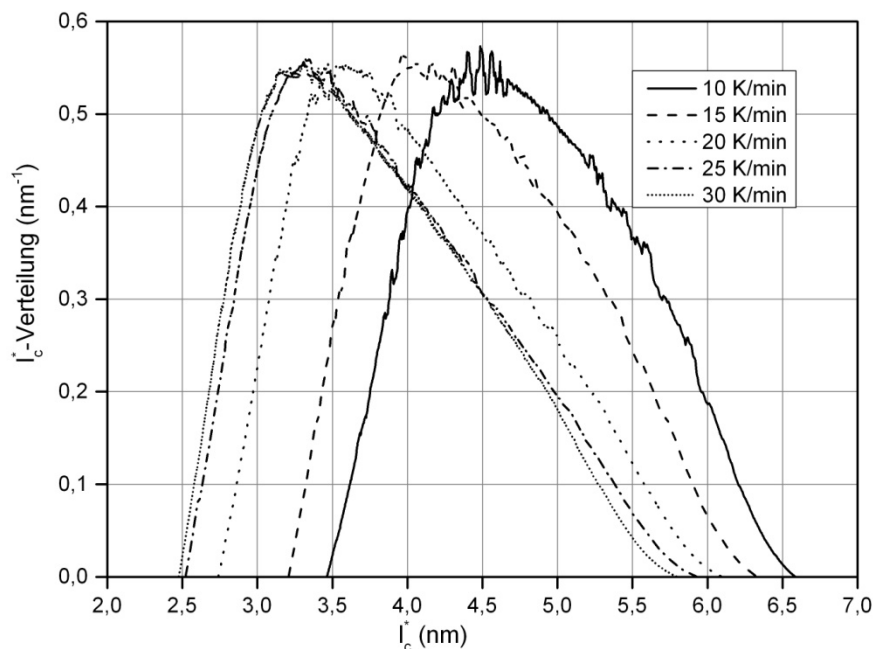
### 5.3.1.3 Einfluss der Abkühlrate auf die Verteilung der kritischen Keimdicke

Für die Berechnung der Verteilung der kritischen Keimdicke musste zuerst ermittelt werden, in welchem Regime die Kristallisation von HDPE erfolgt. Aus den in Abbildung 5-33 dargestellten Ergebnissen geht hervor, dass die Kristallisation aller Proben im Temperaturbereich von 124 bis 80 °C stattgefunden hat. In der Literatur wird berichtet, dass der Übergang zwischen Regime I und II beim HDPE meist zwischen 127 und 125 °C stattfindet [Bar82, Lam94]. Zudem beginnt Regime III erst bei 80 °C [Bar82]. Daraus geht hervor, dass im Temperaturbereich zwischen 124 und 80 °C die Kristallisation dem Kristallisationsregime II entsprechen sollte. Um diese Aussage zu bekräftigen, wurde der Lauritzen-Hoffmann-Test nach Gleichung 5-26 bzw. 5-27 durchgeführt, wobei ein Keimbildungsexponent von  $0,62 \times 10^5 \text{ K}^2$  verwendet wurde. Dieser Wert wurde bei einer Abkühlrate von 30 K/min ermittelt und entspricht einem Plateau-Wert. Bei einer weiteren Erhöhung der Abkühlrate sind keine weiteren Änderungen in  $K_g$  zu erwarten. Aus diesem Grund wurde für alle Berechnungen  $K_g$  mit  $0,62 \times 10^5 \text{ K}^2$  als konstant angenommen. Zudem wurde eine Gleichgewichtstemperatur  $T_m^0$  von 418 K sowie eine Breite eines kristallinen Monoblocks  $a_0$  von 0,742 nm angenommen. Die Resultate der Regimeüberprüfung sind in Abbildung 5-37 dargestellt. Wie die Ergebnisse zeigen, hätten für eine Kristallisation des HDPE in Regime I oder III alle Kristalle dünner als ca. 0,15 nm sein müssen, was unrealistisch ist. Darüber hinaus wurden unter Annahme von Regime II Kristalldicken im Bereich von 1,5 bis 50 nm erhalten. Diesbezüglich wurde unter Einsatz von SAXS beim HDPE mit 2 Gew.-% Talkum eine Kristalldicke von 9,0 nm ermittelt (siehe Tabelle 5-2 auf S. 91). Im Gegensatz zu PP fand die Kristallisation des HDPE daher in Regime II statt.



**Abbildung 5-37:** Regimeüberprüfung für die Kristallisation des HDPE mit 2 Gew.-% Talkum M03

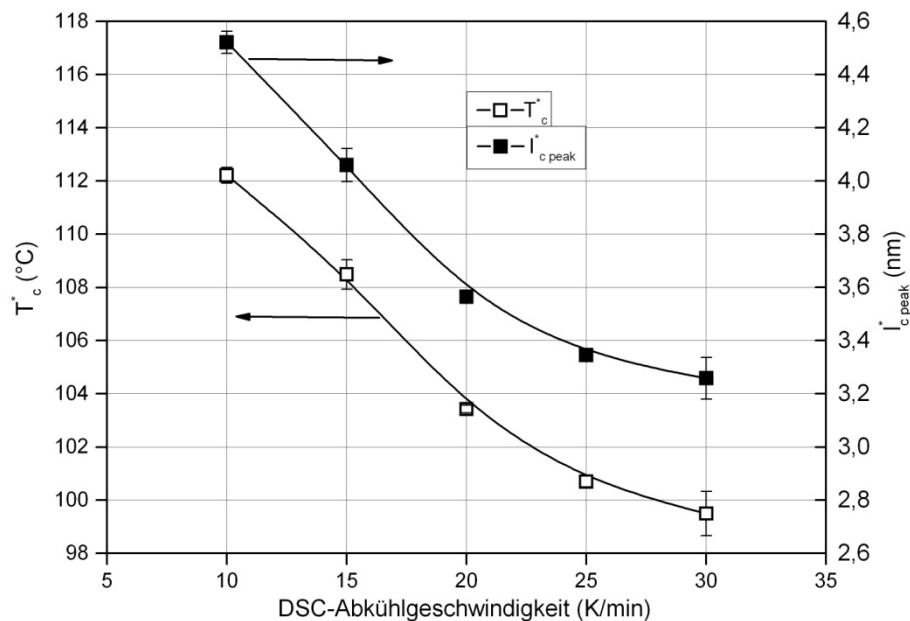
Aufgrund des Regimes II wurde der Parameter  $\zeta$  in Gleichung 2-8 als zwei angenommen. Die kritische Keimdicke sowie deren Verteilung wurde für Abkühlgeschwindigkeiten von 10 bis 30 K/min mittels Gleichung 2-13 bzw. 5-24 berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-38 dargestellt.



**Abbildung 5-38:** Verteilung der kritischen Keimdicke bei HDPE mit 2 Gew.-% Talkum M03 für DSC-Abkühlraten von 10 bis 30 K/min

Wie die Resultate zeigen, führt eine Erhöhung der DSC-Abkühlrate zu einer Verschiebung der Verteilungskurve in Richtung niedriger Temperaturen infolge abnehmender Verweilzeiten. Dieser Effekt nimmt jedoch ab einer Abkühlrate

von ca. 20 K/min nicht mehr zu. Bei einem Vergleich der Verteilungskurven für PP (siehe Abbildung 5-18 auf S. 69) und HDPE (siehe Abbildung 5-38) sind eindeutige Unterschiede festzustellen. Im Gegensatz zu PP fand bei dem HDPE keine Veränderung der Größenverteilung statt. Dies bestätigt ein Ausbleiben des Athermaleffekts beim HDPE. Die kritischen Keimdicken der gegebenen Probe ( $l_{c\ peak}^*$ ) zusammen mit den entsprechenden Temperaturen ( $T_c^*$ ) wurden als Peaks in Abbildung 5-38 ermittelt und in Abbildung 5-39 als Funktion der Abkühlgeschwindigkeit dargestellt.



**Abbildung 5-39:** Die Kristallisationstemperatur  $T_c^*$ , die den kritischen Keimen entspricht sowie die die kritische Keimdicke  $l_{c\ peak}^*$  als Funktion der Abkühlgeschwindigkeit

Mit zunehmender Abkühlrate werden die Verweilzeiten, die die Probe bei jeweiliger Temperatur verbringt, reduziert. Die reduzierten Verweilzeiten reichen nicht mehr aus, um die Inkubationszeiten bei den entsprechenden Temperaturen erreichen zu können. Die Keimbildung wird daher zu niedrigeren Temperaturen verschoben, sodass  $T_c^*$  in Abbildung 5-39 sinkt. Die Abnahme von  $T_c^*$  entspricht laut Gleichung 2-13 (siehe auf S. 21) einer Abnahme der kritischen Keimdicke, was mit in Abbildung 5-39 dargestellten Resultaten bestätigt ist.

### 5.3.1.4 Fazit

In Abschnitt 5.3.1 konnte gezeigt werden, dass beim HDPE ein Athermaleffekt ausbleibt. Der Ausfall des Athermaleffekts sowie die gleichzeitige Wirkung des Relaxationseffekts führten zur Erhöhung des Keimbildungsexponenten mit zunehmender Abkühlrate. Es wurde jedoch festgestellt, dass sich der Keimbildungsexponent ab einer Abkühlrate von ca. 25 K/min nicht mehr ändert (siehe Abbildung 5-36).

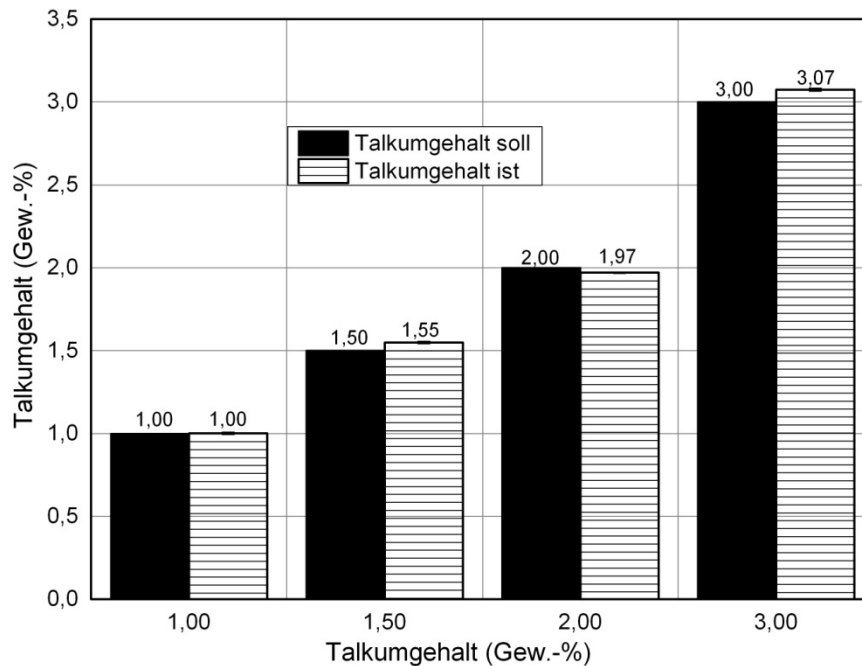
Im nächsten Abschnitt wurde der Einfluss von verschiedenen Talkumanteilen auf die Kristallisation und die darausfolgende Morphologie des HDPE untersucht. Aus den in Abschnitt 5.2.2.3 dargestellten Gründen wurden die folgenden



Untersuchungen ebenfalls mit einer maximal verfügbaren DSC Abkühlgeschwindigkeit von 30 K/min durchgeführt.

### 5.3.2 NIEDRIGE TALKUMANTEILE BEI EINER KONSTANTEN ABKÜHLRATE

Um die erreichten Talkumanteile im HDPE zu überprüfen, wurden die Compounds verascht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-40 dargestellt.

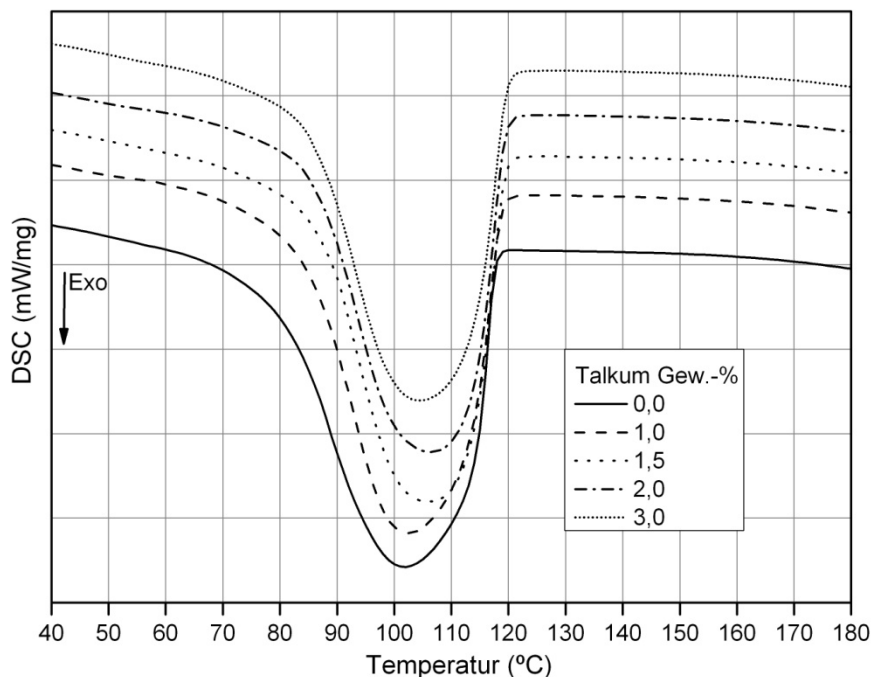


**Abbildung 5-40:** Vergleich der Soll- und Ist-Talkumgehalte in Polyethylen-Folien (die Fehlerbalken sind kaum sichtbar)

Wie zu sehen ist, wurden die Soll-Anteile von 1,0, 1,5, 2,0 und 3,0 Gew.-% mit geringen Abweichungen erreicht. Für die Darstellung aller Ergebnisdiagramme werden jeweils die experimentell ermittelten Füllstoffgehalte verwendet. In den jeweiligen Ausführungen zu den Diagrammen wird der Übersichtlichkeit halber auf die Soll-Gehalte verwiesen.

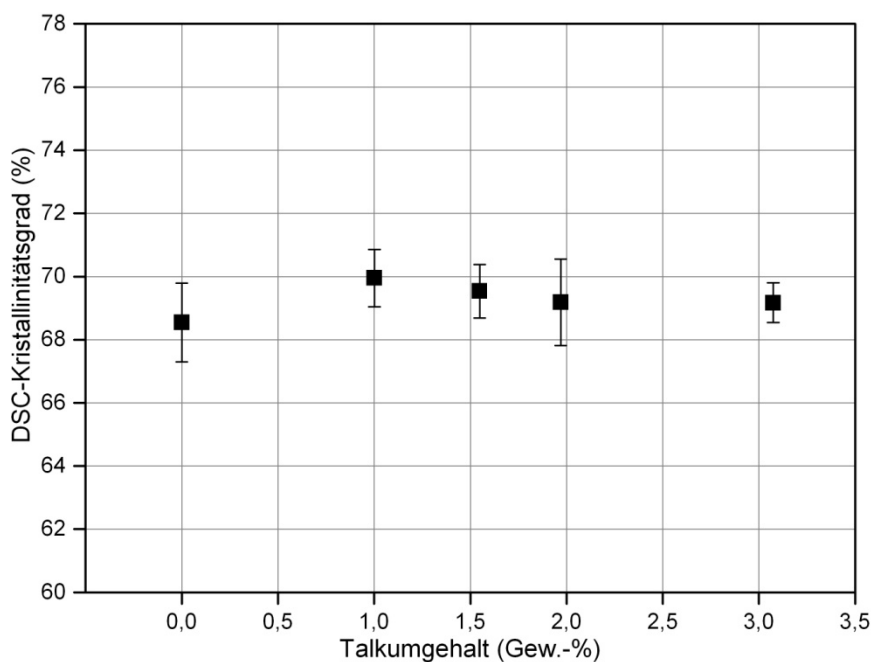
#### 5.3.2.1 Einfluss von Talkum auf die Kristallisation und Kristallstruktur

In Abbildung 5-41 sind die DSC-Exothermen von reinem HDPE sowie von mit verschiedenen Anteilen an Talkum M03 gefüllten HDPE dargestellt. Anhand der DSC-Exothermen lässt sich nur eine geringfügige Veränderung der Kristallisationspeaktemperatur im Bereich von ca. 102 °C (reines HDPE) bis zu ca. 104 °C (HDPE mit 3 Gew.-% Talkum M03) feststellen. Dies bestätigt, dass Talkum eine minimale Wirkung auf die Keimbildung und dementsprechend auf die Morphologie des HDPE aufweist.



**Abbildung 5-41:** DSC-Exotherme von reinem HDPE sowie von HDPE mit verschiedenen Anteilen an Talkum M03 (Abkühlgeschwindigkeit 30 K/min)

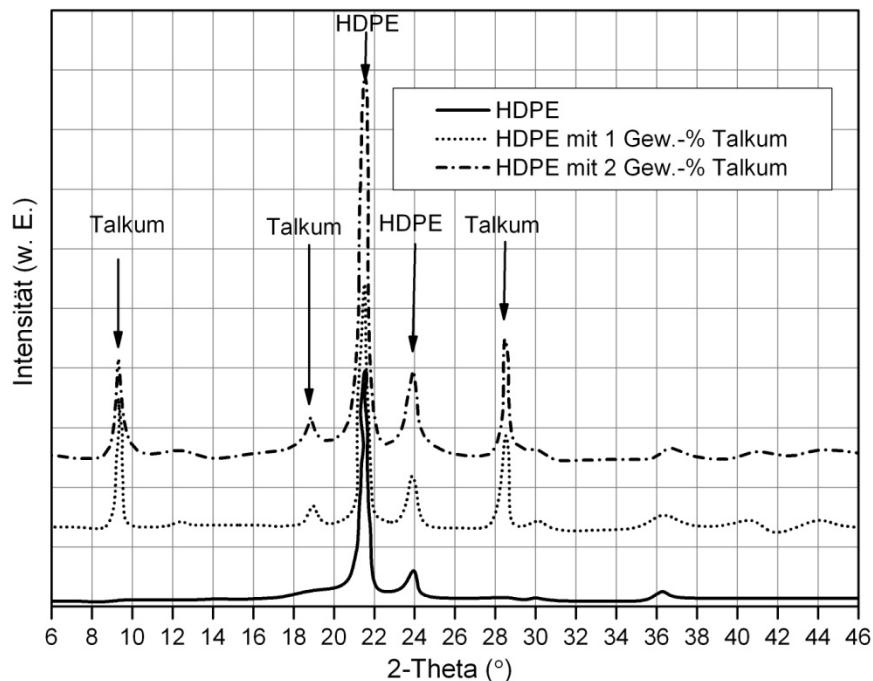
Aus den DSC-Messungen wurde der Kristallinitätsgrad der Proben nach Gleichung 7-8 (siehe auf S. 120) berechnet und in Abbildung 5-42 dargestellt.



**Abbildung 5-42:** Kristallinitätsgrad  $X_{DSC}$  von HDPE (berechnet aus der zweiten DSC-Aufheizung) über den Talkumanteil

Die Resultate zeigen, dass der Kristallinitätsgrad  $X_{DSC}$  mit der Talkumzugabe konstant bleibt.

Über die WAXS wurde eine Analyse der Phasenzusammensetzung durchgeführt. Die ermittelten Röntgendiffraktogramme für reines HDPE bzw. für HDPE mit 1 und 2 Gew.-% Talkum sind in Abbildung 5-43 veranschaulicht.



**Abbildung 5-43:** Röntgendiffraktogramme für reines bzw. mit Talkum versetztes HDPE

Für reines HDPE zeigen sich bei  $2\theta$  von ca.  $21,5^\circ$  bzw.  $24^\circ$  zwei charakteristische HDPE-Peaks, die einer orthorhombischen Einheitszelle des HDPE entsprechen. Durch Talkumzugabe bleibt die orthorhombische Einheitszelle erhalten, die Abmessungen verändern sich nur geringfügig. Im Anschluss an die WAXS-Analyse wurde die SAXS-Analyse durchgeführt. Daraus wurden die Kristalldicken  $l_{c\text{SAXS}}$  sowie die Dicke der amorphen Region  $l_a$  (Differenz zwischen Langperiode und Kristalldicke berechnet) ermittelt und in Tabelle 5-2 dargestellt.

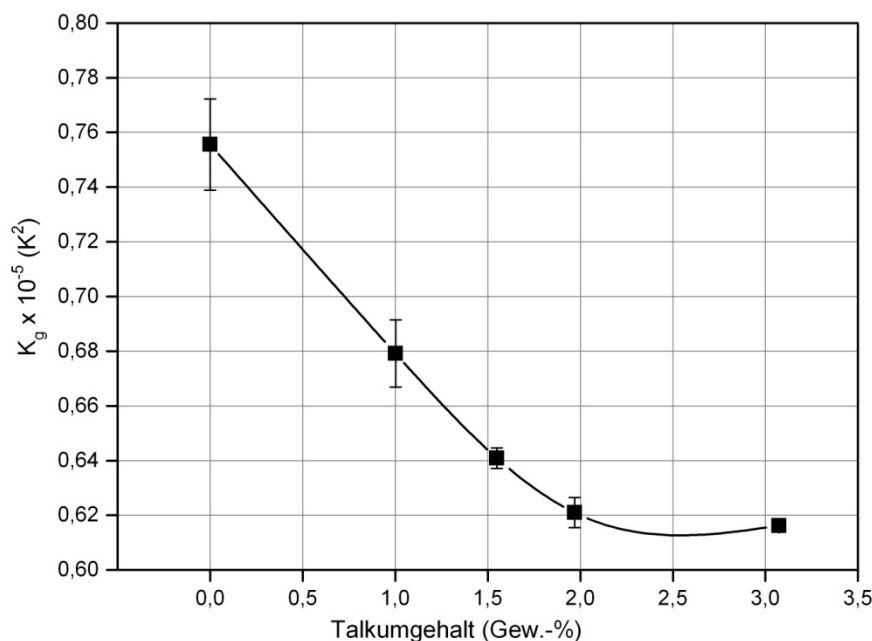
**Tabelle 5-2:** Kristalldicke  $l_{c\text{SAXS}}$  sowie Dicke der amorphen Region  $l_a$  von reinem und von mit 1 bzw. 2 Gew.-% Talkum gefülltem HDPE.

Gew.-% Talkum	$l_{c\text{SAXS}} \pm 0,5$ (nm)	$l_a \pm 0,5$ (nm)
0	8,3	6,5
1	8,8	5,9
2	9,0	5,7

Die Zugabe von dem keimbildungswirkenden Talkum führt zu einer Vergrößerung der Kristalldicke unter gleichzeitiger Verminderung der Dicke der amorphen Schicht.

### 5.3.2.2 Einfluss von Talkum auf den Keimbildungsexponenten und die kritische Keimdicke

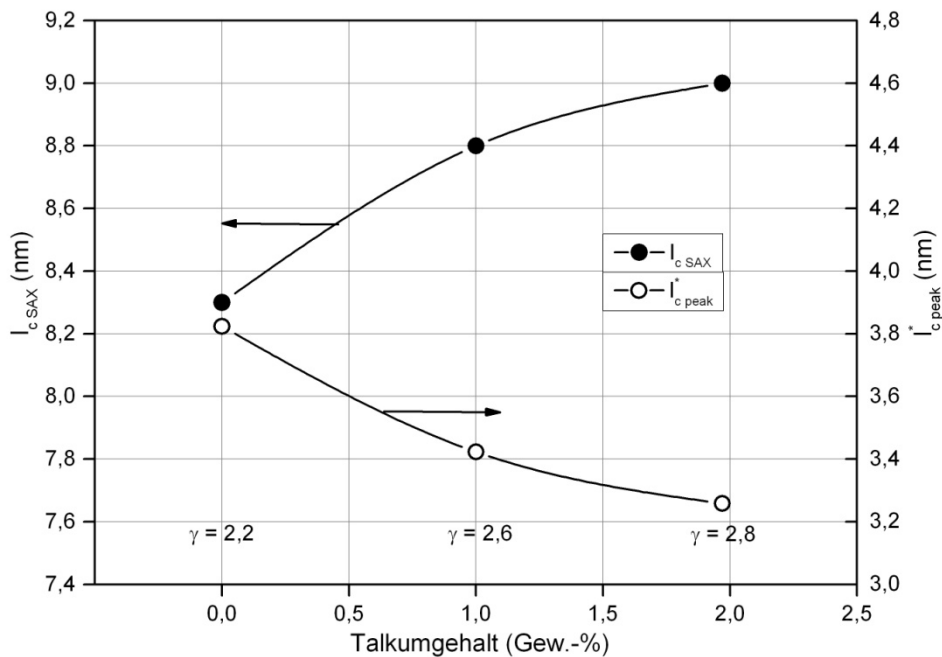
Die dargestellte Zunahme der Kristalldicke des HDPE findet als Folge der keimbildenden Wirkung von Talkum statt. Dies sollte einer abnehmenden Energiebarriere der Keimbildung und dementsprechend einem reduzierten Keimbildungsexponenten entsprechen. Aus den DSC-Untersuchungen und mittels Gleichung 5-15 wurde der Keimbildungsexponent berechnet und als Funktion des Talkumanteils in Abbildung 5-44 dargestellt. Für die Berechnung wurden folgende Parameter verwendet:  $T_{\infty} = 233$  K,  $T_m^0 = 418$  K und  $U_a = 6280$  J/mol [Xu05], wobei die Abkühlgeschwindigkeit 30 K/min betrug.



**Abbildung 5-44:** Einfluss des Talkumanteils auf den Keimbildungsexponenten  $K_g$  des HDPE

Wie in Abbildung 5-44 zu sehen ist, wurde bei reinem HDPE ein Keimbildungsexponent von  $0,76 \times 10^5 \text{ K}^2$  erhalten. Im Vergleich dazu wurde bei der isothermen Kristallisation eines reinen HDPE von einem Keimbildungsexponenten von  $0,96 \times 10^5 \text{ K}^2$  berichtet [Hof97]. Der Unterschied zwischen diesen zwei Werten könnte die Folge unterschiedlicher molekularer Strukturen der untersuchten Polymere sein. Nach der Talkumzugabe ist eine Abnahme von  $K_g$  in Abbildung 5-44 festzustellen. Daraus lässt sich eine keimbildende Wirkung des Talkums während der Kristallisation von HDPE bestätigen. Der reduzierte Keimbildungsexponent sollte dünnere kritische Keime zur Folge haben, die auch bei höheren Temperaturen entstehen können. Infolgedessen findet die Kristallisation bei höheren Temperaturen statt, was mit den in Abbildung 5-41 dargestellten Resultaten bestätigt wurde. Die höhere Kristallisationstemperatur führte zu dickeren HDPE-Kristallen, was mit den SAXS-Messungen nachgewiesen werden konnte (siehe Tabelle 5-2). Aus den obigen Überlegungen geht weiterhin hervor, dass die Dicke des kritischen Keims  $l_c^*_{peak}$  in Verbindung mit der per SAXS ermittel-

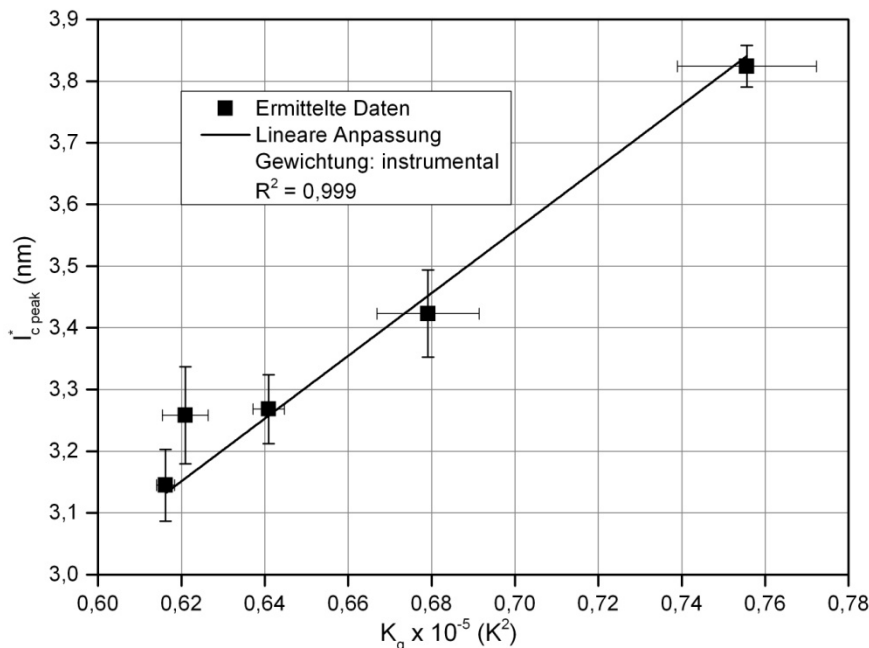
ten Kristalldicke  $l_{c\text{ SAXS}}$  stehen muss. Im Zuge dessen wurde laut Hoffmann und Weaks das Verhältniss  $\gamma = l_c / l_c^*$  vorgeschlagen [Bas81]. Es wurde berichtet, dass  $\gamma$  für die meisten Polymere zwischen 2 und 5 liegt. Darüber hinaus befindet sich  $\gamma$  für das PE oft zwischen 2 und 2,5 [Bas81]. Auf Basis von Regime II (Parameter  $\zeta$  in Gleichung 2-8 ist gleich 2) wurde die kritische Keimdicke  $l_{c\text{ peak}}^*$  aus der entsprechenden Verteilung (siehe Gleichung 5-24 auf S. 66) ermittelt und zusammen mit der per SAXS ermittelten Kristalldicke  $l_{c\text{ SAXS}}$  in Abhängigkeit vom Talkumanteil in Abbildung 5-45 dargestellt.



**Abbildung 5-45:** Kritische Keimdicke  $l_{c\text{ peak}}^*$ , die per SAXS ermittelte Kristalldicke  $l_{c\text{ SAXS}}$  sowie deren Verhältnis  $\gamma$  des HDPE in Abhängigkeit vom Talkumgehalt

In Rahmen dieser Arbeiten wurden  $\gamma$ -Werte von 2,2 bis 2,8 ermittelt, die dementsprechend mit den Literaturwerten gut übereinstimmen.

Zusätzlich wurde die Korrelation zwischen dem Keimbildungsexponenten und der kritischen Keimdicke überprüft und in Abbildung 5-46 dargestellt. Mit den in Abbildung 5-46 dargestellten Ergebnissen ist die laut Gleichungen 2-8 und 2-13 existierende lineare Korrelation zwischen der kritischen Keimdicke und dem Keimbildungsexponenten bei HDPE bestätigt.



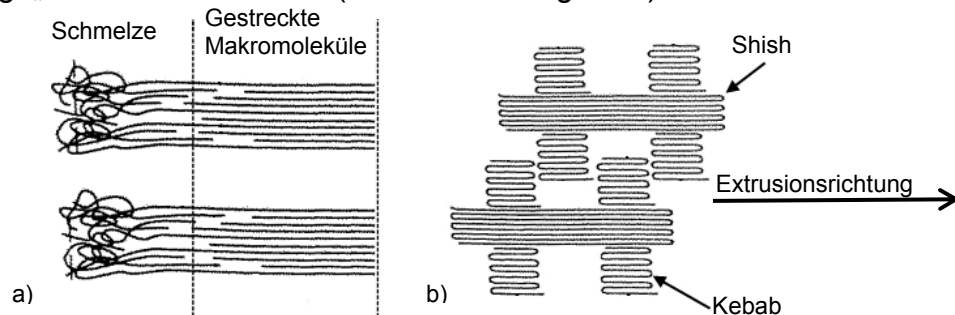
**Abbildung 5-46:** Korrelation der kritischen Keimdicke  $l_{c \text{ peak}}^*$  und des Keimbildungsexponenten  $K_g$  im Falle des HDPE mit Talkum

### 5.3.2.3 Korrelation des ermittelten Keimbildungsexponenten mit mechanischen Eigenschaften

Die aus der Zug- sowie Schlagprüfung ermittelten charakteristischen Kennwerte weisen bei den HDPE-Proben keine Korrelationen zu  $K_g$  auf. Daher sind in diesem Abschnitt keine Korrelations-Diagramme ausgeführt. Es wird davon ausgegangen, dass die Herstellungsbedingungen während der Folienextrusion eine ausgeprägte Orientierung der Makromoleküle verursacht haben. Die prozessinduzierte Orientierung der HDPE-Moleküle erleichtert die Kristallisation und wirkt dabei als ein zusätzlicher Verstärkungseffekt, wodurch die mechanischen Eigenschaften stark beeinflusst werden. Dementgegen steht eine deutlich schwächere keimbildende Wirkung des Talkums, das eine Reduzierung des Keimbildungsexponenten verursacht hat. Demzufolge konnte keine Korrelation zwischen den Keimbildungsexponenten und den mechanischen Eigenschaften ermittelt werden.

Wie in Abschnitt 2.3.1.2 erwähnt, kann eine in der Schmelze induzierte Scherung während der Verarbeitung des Polymers die Keimbildung beeinflussen. Bei der Extrusion beispielweise findet zwischen Düse und Werkzeug oft eine Reduzierung des Querschnitts statt. Die Fließgeschwindigkeit der Schmelze, die sich im engeren Bereich befindet, ist deutlich höher als die Geschwindigkeit der Schmelze im breiteren Bereich. Der vordere Teil eines langen Makromoleküls, der sich im engeren Bereich befindet, wird somit im Vergleich zu seinem hinteren Teil stärker beschleunigt, sodass das Makromolekül gestreckt wird. Zudem findet eine Orientierung der Makromoleküle ebenfalls im Werkzeug als Folge des Gradienten der Fließgeschwindigkeit statt [Web97, Whi02].

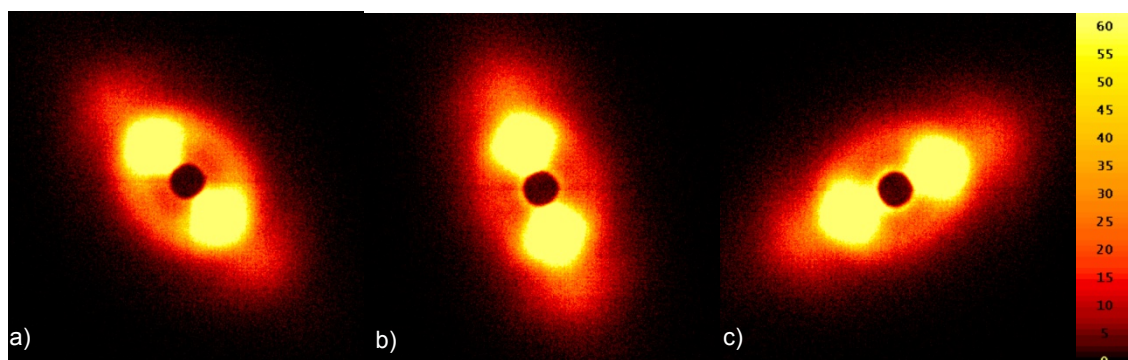
Die Streckung und Ausrichtung der Molekülketten hat eine Abnahme der Entropie zur Folge, was nach Gleichung 2-3 (siehe auf S. 12) zur Erhöhung der Gleichgewichtstemperatur  $T_m^0$  führt [Mut04]. Demzufolge wird die Energiebarriere der Keimbildung  $\Delta G_n^*$  nach Gleichung 2-7 reduziert. Wenn sich genügend Makromoleküle strecken und parallel lagern, wird die Energiebarriere leicht überwunden und eine strömungsinduzierte Keimbildung findet statt. Dabei stellen strömungsinduzierte Keime (sog. „Shish“) die Basis für das spätere Wachstum der sog. „Kebab“-Kristalle dar (siehe Abbildung 5-47).



**Abbildung 5-47:** Schematische Darstellung der Molekülausrichtung während der Extrusion (a) sowie der entstehenden Shish-Kebab-Struktur (b) (aus [Ehr99] mit modifizierter Beschriftung)

Die Orientierung und Ausdehnung der Makromoleküle ist bei der Herstellung dünner Proben, wie z. B. Folien, besonders stark ausgeprägt [Mic92]. Neben dem Einfluss auf die Kristallisation weist die Orientierung der Moleküle einen Verstärkungseffekt auf. Dabei steigen der E-Modul und die Streckspannung bei Belastung parallel zur Orientierungsrichtung [Son91]. Dagegen nehmen die Bruchdehnung und die Schlagzähigkeit ab [Mic92].

Die Orientierung der HDPE-Kristalle wurde mittels SAXS überprüft. In der folgenden Abbildung sind die SAXS-Flachkammeraufnahmen der HDPE-Proben dargestellt. Dabei steht die Farbskala für die jeweilige Intensität der diffus gestreuten Röntgenstrahlen.



**Abbildung 5-48:** Flachkammeraufnahmen zur Bestimmung der Textur der Proben: a) reines HDPE; b) HDPE mit 1 Gew.-% Talkum; c) HDPE mit 2 Gew.-% Talkum

Bei allen HDPE-Proben war eine sog. „axialsymmetrische Textur“ in den Flachkammeraufnahmen zu erkennen. Dieser Effekt deutet auf eine Kristallorientierung hin, kann jedoch für eine quantitative Auswertung der Orientierung nicht

verwendet werden. Die Orientierung der HDPE-Moleküle während der Folienextrusion wirkt vermutlich auf das mechanische Verhalten des Materials viel stärker ein als keimbildungswirkendes Talkum. Anhand dessen sind die Korrelationen zwischen den mechanischen Eigenschaften und den Keimbildungsexponenten ausgefallen.

#### 5.3.2.4 Fazit

In Abschnitt 5.3 wurde die im Rahmen dieser Arbeit vorgeschlagene Erweiterung des Monasse-Haudin-Modells bei der nicht-isothermen Kristallisation eines talkumgefüllten HDPE verwendet. Im Zuge dessen wurden zufriedenstellende lineare Korrelationen des Modells (Gleichung 5-15) mit den DSC-Daten erhalten. Die geringfügige Abweichung der erhaltenen Korrelationen von der idealen Linearität weist auf die Relaxationseffekte hin, die während einer nicht-isothermen Kristallisation des HDPE stattfinden.

Aus den Korrelationen wurde zudem der Keimbildungsexponent des HDPE mit 2 Gew.-% Talkum für unterschiedliche DSC-Abkühlgeschwindigkeiten als entsprechende Steigung ermittelt. Im Gegensatz zu PP führt eine zunehmende DSC-Abkühlgeschwindigkeit bei dem HDPE zu einem Anstieg des Keimbildungsexponenten. Dieser Trend ist bis zu einer Abkühlgeschwindigkeit von 25 K/min feststellbar. Mit einer weiteren Erhöhung der Abkühlrate bleibt  $K_g$  konstant. Das unterschiedliche Verhalten des PP und HDPE erfolgt möglicherweise aufgrund der strukturellen Unterschiede dieser Polymere. Wegen seiner günstigen Struktur weist HDPE im Vergleich zu PP eine ausgeprägte Neigung zur Kristallisation auf. Infolgedessen entstehen bei der nicht-isothermen Kristallisation des HDPE nur (oder meist) stabile Keime, was im Ausbleiben des Athermaleffektes resultiert. Dementsprechend wirkt bei der nicht-isothermen Kristallisation des HDPE nur der Relaxationseffekt, der einen zunehmenden Keimbildungsexponenten mit steigender Abkühlgeschwindigkeit zur Folge hat. Um das Ausbleiben des Athermaleffektes zu bestätigen, wurde die Verteilung der kritischen Keimdicken mit unterschiedlichen DSC-Abkühlraten analysiert. Im Gegensatz zu PP fand bei dem HDPE keine Veränderung der Kurvenverteilung statt, was auf das Ausbleiben des Athermaleffektes zurückzuführen ist.

Zudem wurde die Kristallisation und Morphologie des talkumgefüllten HDPE analysiert, wobei der Talkumgehalt variiert wurde. Mit Hilfe der DSC-, SAXS- und WAXS-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Talkum eine schwache keimbildende Wirkung im Falle des HDPE aufweist. Dementsprechend wurde die Gleichung 5-15 verwendet, um den Einfluss des Talkums auf den Keimbildungsexponenten des HDPE zu ermitteln. Hinsichtlich reinem HDPE wurde eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem Literaturwert des Keimbildungsexponenten erhalten. Dabei führt die Talkumzugabe infolge der keimbildenden Wirkung zu einer Reduzierung des Keimbildungsexponenten des HDPE.

Die erhaltenen  $K_g$ -Werte wurden anschließend verwendet, um die Verteilung der kritischen Keimdicken zu erhalten. Aus der entsprechenden Verteilung wur-



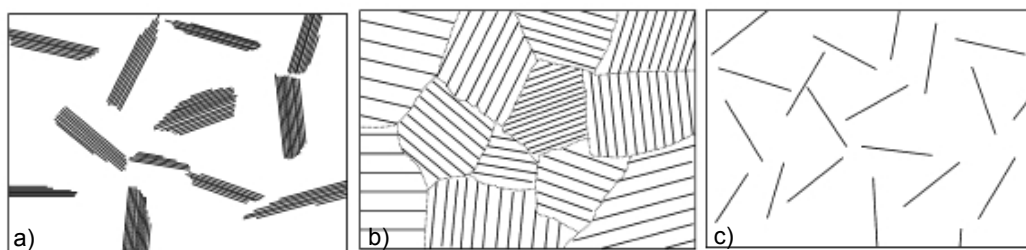
de die kritische Keimdicke  $l_{c\ peak}^*$  als Peak-Wert ermittelt und mit der aus SAXS ermittelten Kristalldicke  $l_{c\ saxs}$  verglichen. Im Zuge dessen wurde bei reinem HDPE sowie bei HDPE mit 1 bzw. 2 Gew.-% Talkum ein  $l_{c\ saxs} / l_{c\ peak}^*$ -Verhältnis von 2,2, 2,6 bzw. 2,8 ermittelt. Diese Werte stimmen mit den Literaturwerten gut überein.

Bei den HDPE-Proben konnten jedoch keine Korrelationen zwischen den  $K_g$ -Werten und mechanischen Eigenschaften ermittelt werden. Der Grund könnte die ausgeprägte Orientierung der HDPE-Makromolekülen sein, die mithilfe von SAXS-Untersuchungen bestätigt wurde.

## 5.4 POLYAMID 6 / BENTONIT

Das Polyamid 6 (PA6) enthält in seinen Ketten fünf miteinander verbundene Methylengruppen, die durch eine Peptidgruppe (NH-CO) getrennt sind. Dank der Peptidgruppe stehen die Makromolekülketten eines PA6 durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander in starken Wechselwirkungen. Eine Wasserstoffbrückenbindung ist eine Sekundärbindung und ihre Stärke liegt in der Regel deutlich unter der einer kovalenten oder ionischen Bindung. Trotz dessen führen die Wasserstoffbrückenbindungen des PA6 zu einem - im Verhältnis zu PP und HDPE - viel höheren Schmelzpunkt sowie zu besseren mechanischen Eigenschaften. Darüber hinaus kristallisiert das PA6 mit einer Geschwindigkeit, die geringfügig höher als die von PP und deutlich niedriger als die von HDPE ist [Kha90].

Schichtsilikate wie z. B. Bentonit, Montmorillonit oder Kaolinit besitzen ca. 10  $\mu\text{m}$  große Stapel, die aus Primärplättchen bestehen. Dabei sind die einzelnen Primärplättchen ca. 1 nm dick, weswegen diese Schichtsilikate auch unter dem Namen „Nanoclays“ bekannt sind. Die anderen zwei Dimensionen der Primärplättchen eines Schichtsilikats sind viel größer als seine Dicke. Demzufolge besitzen die Schichtsilikate ein hohes Aspektverhältnis und dadurch einen hohen Verstärkungseffekt auf die Polymermatrix. Aus diesem Grund werden Schichtsilikate den Polymeren hinzugegeben, um ihre mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Die dabei entstehenden Verbundwerkstoffe werden Nanocomposite genannt [Xan05]. Um eine maximal mögliche Verstärkungswirkung zu erzeugen, ist die Organisation und Dispergiertgüte der Schichten eines Schichtsilikates in der Polymermatrix von großer Bedeutung. Diesbezüglich können Nanocomposite in die folgenden drei Gruppen unterteilt werden, wie in Abbildung 5-49 dargestellt ist [Jui03].



**Abbildung 5-49:** Konventionell dispergierte (a), interkalierte (b) sowie exfoliierte (c) Schichtsilikate (aus [Luo03] mit freundlicher Genehmigung des Verlags)

In konventionell dispergierten Compositen befinden sich die Schichtsilikate in der Aggregatform (siehe Abbildung 5-49, a). Dementsprechend findet das Eindringen der Polymerketten zwischen den einzelnen Ebenen des Schichtsilikates nicht statt. In interkalierten Nanocompositen sind ein oder mehrere Makromoleküle zwischen den Schichten eines Schichtsilikataggregats eingelagert (interkaliert), wobei die Aggregatstruktur nicht wesentlich geändert wird (siehe Abbildung 5-49, b). In exfoliierten Nanocompositen sind die einzelnen ca. 1 nm dicken Ebenen (Primärpartikel) eines Schichtsilikates getrennt und in der Poly-

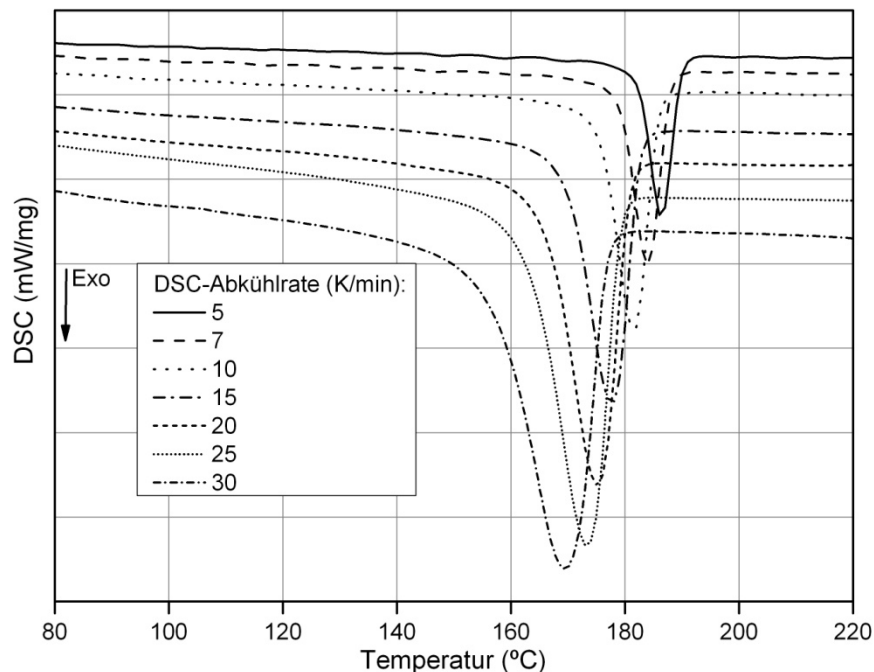
matrix dispergiert (siehe Abbildung 5-49, c). Darüber hinaus ist in der Praxis oft eine Mischung zwischen den oben erläuterten Strukturen festzustellen. Die mechanischen Eigenschaften (z. B. E-Modul, Zugfestigkeit) steigen in der Reihenfolge konventionell dispergiertes < interkaliertes < exfoliertes Nanocomposit an [Luo03].

#### 5.4.1 VERSCHIEDENE ABKÜHLRATEN BEI EINEM KONSTANTEN BENTONITANTEIL

Um den Einfluss von Abkühlgeschwindigkeit auf die Kristallisation, den Keimbildungsexponenten sowie die Verteilung der kritischen Keimdicken des PA6 zu ermitteln, wurden die Versuche des PA6 mit 2,0 Gew.-% Bentonit unter DSC-Abkühlgeschwindigkeiten von 5, 7, 10, 15, 20, 25 und 30 K/min durchgeführt.

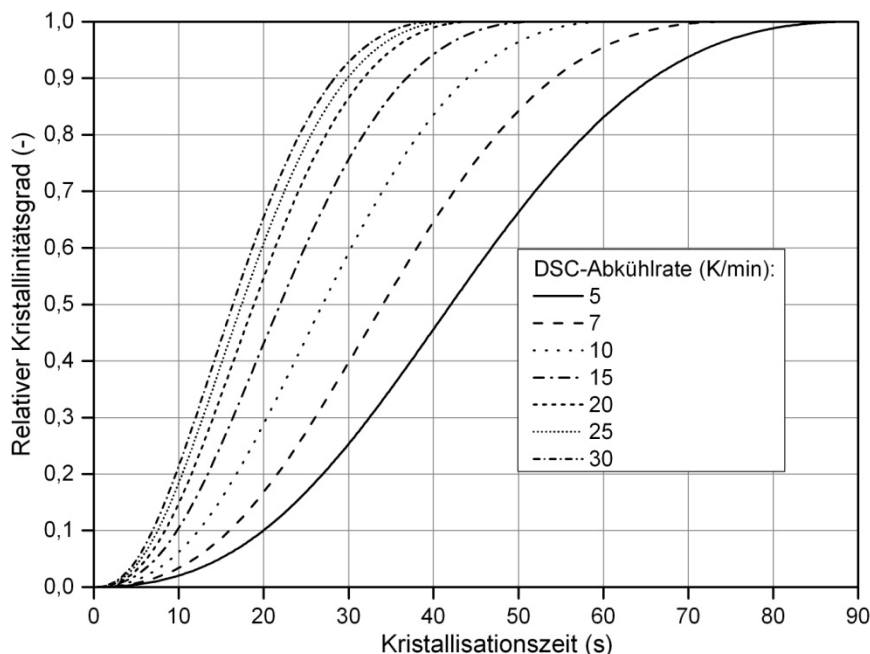
##### 5.4.1.1 Einfluss der Abkühlrate auf die Kristallisation

In Abbildung 5-50 sind die resultierenden, bei verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten erhaltenen, DSC-Exothermen dargestellt.



**Abbildung 5-50:** DSC-Exotherme bei der Kristallisation des PA6 mit 2 Gew.-% Bentonit

Analog zum PP sowie HDPE führt eine Erhöhung der DSC-Abkühlgeschwindigkeit zur Reduzierung der Zeit, die die Probe bei jeweiliger Temperatur verbringt. Infolgedessen findet eine Verschiebung der DSC-Exothermen in Richtung niedriger Temperaturen statt, was in einer Zunahme der Kristallisationsgeschwindigkeit resultieren sollte. Um dies zu bestätigen, wurde der relative Kristallinitätsgrad nach Gleichung 7-7 (siehe auf S. 120) berechnet und für verschiedene Abkühlgeschwindigkeiten als Funktion der Kristallisationszeit in Abbildung 5-51 dargestellt.



**Abbildung 5-51:** Verlauf des relativen Kristallinitätsgrades mit der Zeit für verschiedene Abkühlraten im Falle des PA6 mit 2 Gew.-% Bentonit

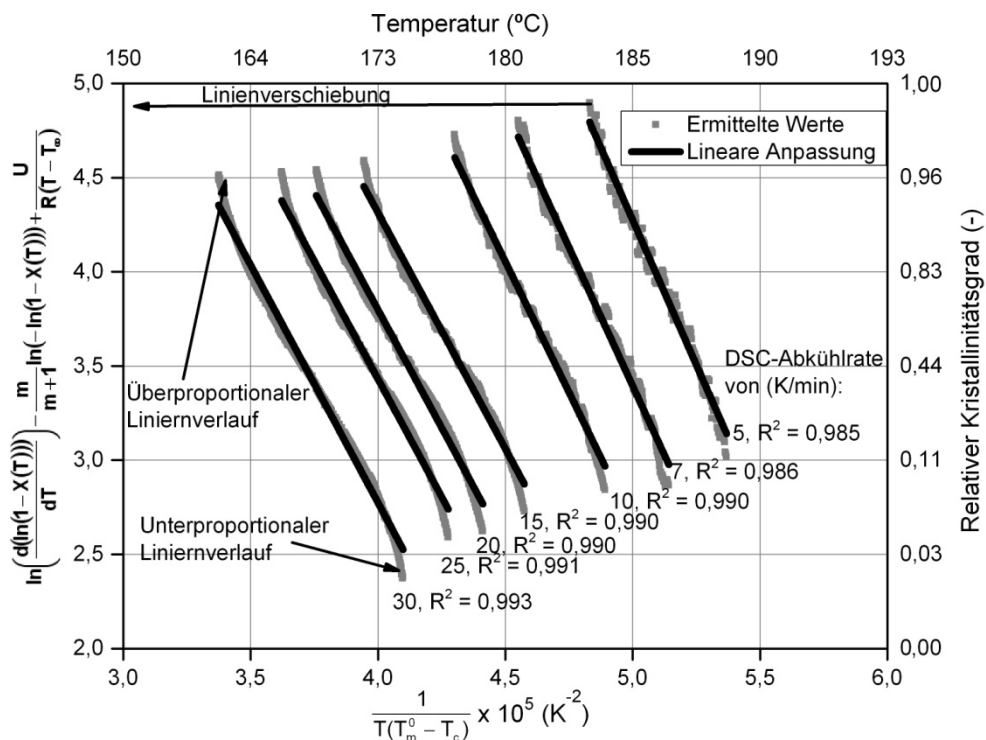
Wie die Resultate zeigen, ist die Kristallisationsprozess des PA6 umso schneller, je höher die Abkühlgeschwindigkeit ist.

#### 5.4.1.2 Einfluss der Abkühlrate auf den Keimbildungsexponenten

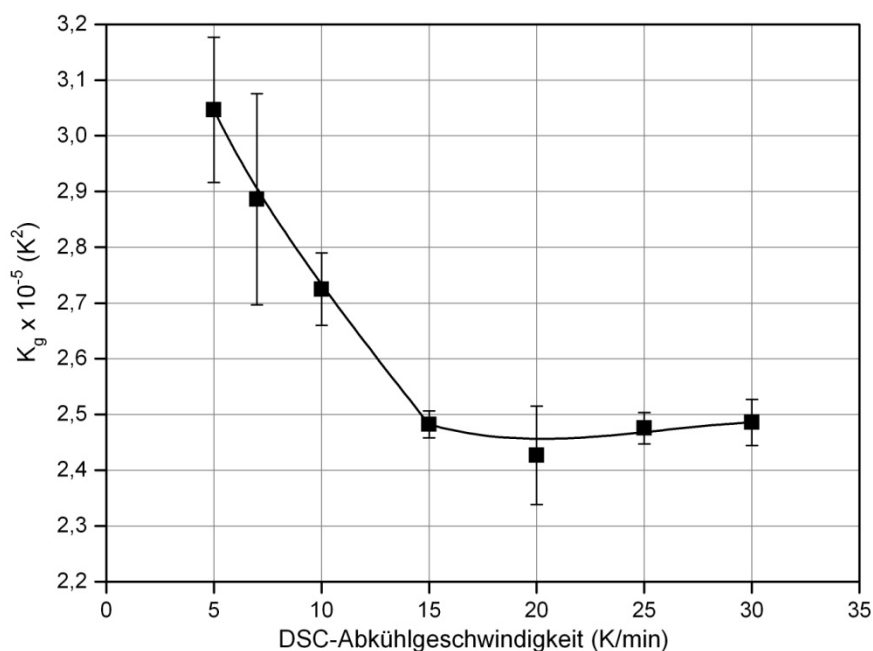
Die lineare Anpassung der DSC-Daten an die Gleichung 5-15 für verschiedene Abkühlgeschwindigkeiten beim PA6 mit 2 Gew.-% Bentonit ist in Abbildung 5-52 dargestellt. Für die Berechnung wurden folgende Parameter verwendet:  $T_{\infty} = 293$  K,  $T_m^0 = 502$  K und  $U_a = 6222$  J/mol [Hua08]. Wie bereits im Falle des PP bzw. HDPE gesehen, werden die Linien als Folge der reduzierten Verweilzeiten mit zunehmender Abkühlrate in Richtung niedriger Temperaturen verschoben.

Zudem ist in Abbildung 5-52 eine Abweichung der dargestellten Linien von einer idealen linearen Abhängigkeit zu sehen. Dies ist die Folge des Relaxationseffekts, der jedoch bei PA6, im Vergleich zu PP und HDPE, weniger ausgeprägt zu sein scheint. Trotz der Abweichung konnte für jede Abkühlgeschwindigkeit ein Bestimmtheitsmaß höher als 0,985 ermittelt werden.

Der Keimbildungsexponent des PA6 mit 2 Gew.-% Bentonit wurde daher als Liniensteigung ermittelt und in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit in Abbildung 5-53 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Keimbildungsexponent des PA6 bis zu einer Abkühlgeschwindigkeit von ungefähr 15 K/min sinkt und daraufhin zu einem konstanten Wert neigt. Ein ähnlicher Trend wurde auch beim PP bestätigt (siehe Abbildung 5-16 auf S. 63)



**Abbildung 5-52:** Lineare Anpassung der DSC-Daten mit der Gleichung 5-15 für das PA6 mit 2 Gew.-% Bentonit und verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten



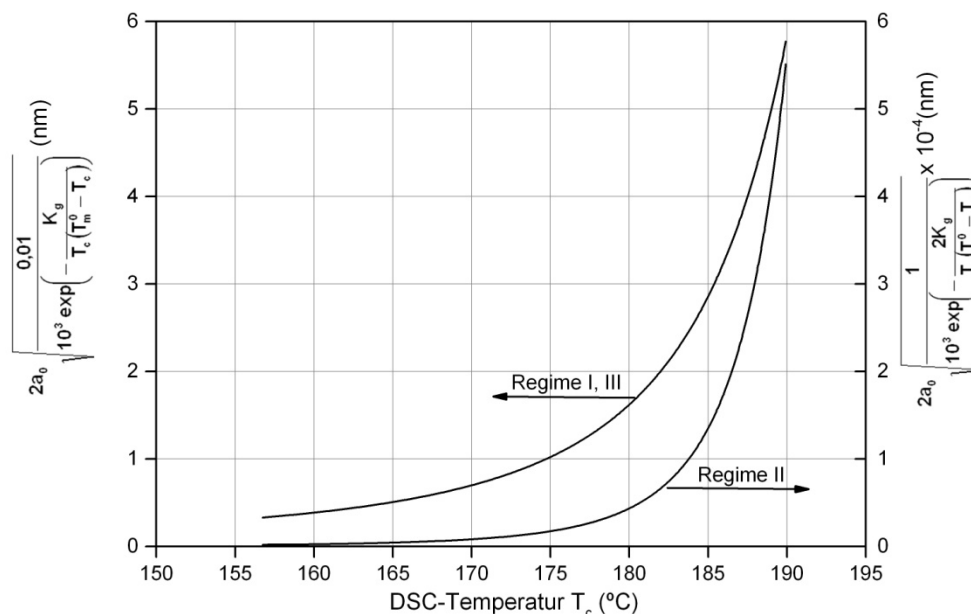
**Abbildung 5-53:** Änderung des Keimbildungsexponenten mit der DSC-Abkühlrate für das PA6 mit 2 Gew.-% Bentonit

Die Abnahme des Keimbildungsexponenten von PA6 mit steigender Abkühlrate, wie beim PP, erfolgt aufgrund des Athermaleffekts. Dieser Effekt stabilisiert die unterkritischen Keime und führt daher im Gegensatz zum Relaxationseffekt zur Abnahme der Energiebarriere zur Keimbildung bzw. zur Abnahme des Keimbildungsexponenten. Daraus geht hervor, dass bei der nicht-isothermen Kristalli-

sation von im Rahmen dieser Dissertation untersuchten PA6 der Athermaleffekt über den Relaxationseffekt dominiert. Aufgrund des ausgeprägten Athermaleffekts ist eine Verbreiterung der Verteilungskurven von kritischen Keimen zu erwarten.

#### 5.4.1.3 Einfluss der Abkühlrate auf die Verteilung der kritischen Keimdicken

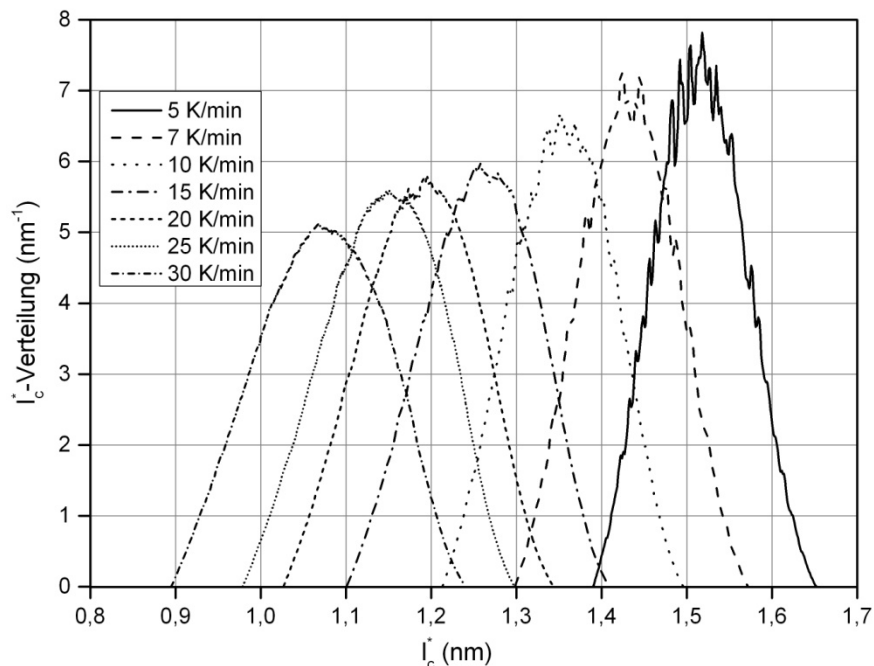
Für die Ermittlung des Kristallisationsregimes wurde der Lauritzen-Hoffmann-Test nach Gleichung 5-26 bzw. 5-27 für PA6 mit 2 Gew.-% Bentonit und unterschiedlicher Abkühlrate durchgeführt. In diesem Test wurde ein Keimbildungsexponent von  $2,48 \times 10^5 \text{ K}^2$  verwendet. Dieser Wert wurde mit einer Abkühlrate von 15 K/min erzielt und für alle anderen Abkühlraten als Konstante genommen. Darüber hinaus wurde eine Gleichgewichtstemperatur  $T_m^0$  von 502 K sowie eine Breite eines kristallinen Monoblocks  $a_0$  von 0,956 nm [Wu04] angenommen. Die Resultate der Regimeüberprüfung sind in Abbildung 5-54 dargestellt.



**Abbildung 5-54:** Regimeüberprüfung für die Kristallisation des PA6 mit 2 Gew.-% Bentonit

Würde die Kristallisation des PA6 in Regime II erfolgen, hätten alle Kristalle dicker als  $10^4$  nm sein müssen. Im Gegensatz dazu ergaben sich aus der Annahme von Regime I oder III Kristalldicken von 0,3 nm bis 5,8 nm. Darüber hinaus wurde unter Einsatz von SAXS-Messungen bei PA6 mit 2 Gew.-% Bentonit eine Kristalldicke von 2,2 nm bestimmt (siehe Tabelle 5-3 in Abschnitt 5.4.2.1 auf S. 108). Daraus geht hervor, dass PA6 mit 2 Gew.-% Bentonit in Regime I oder III kristallisiert. Aufgrund dessen entspricht der Parameter  $\zeta$  in Gleichung 2-8 vier.

Die kritische Keimdicke sowie deren Verteilung wurde für die Abkühlgeschwindigkeiten von 5 bis 30 K/min mittels Gleichung 2-13 bzw. 5-24 berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-55 zu sehen.

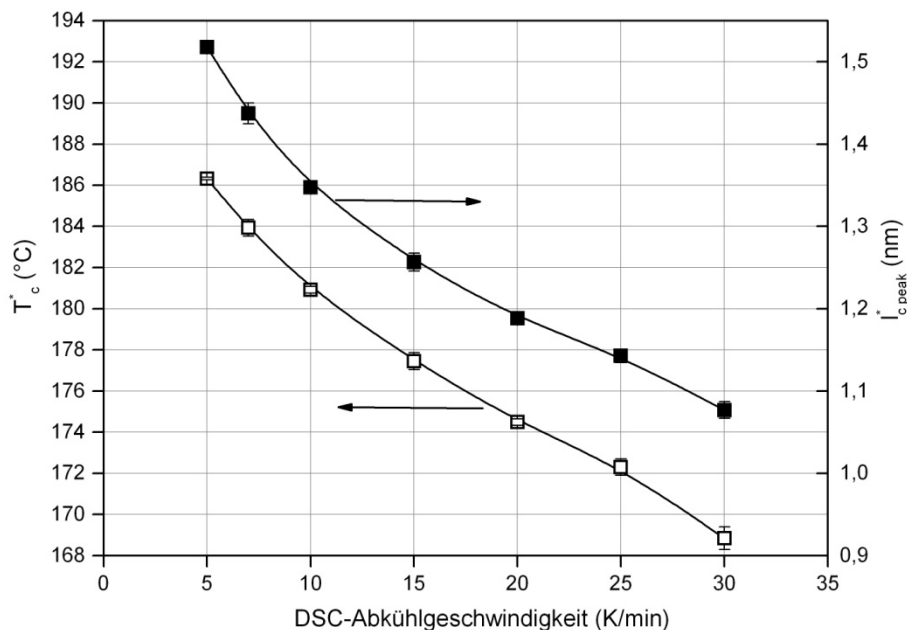


**Abbildung 5-55:** Verteilung der kritischen Keimdicke von PA6 mit 2 Gew.-% Bentonit und DSC-Abkühlraten von 5 bis 30 K/min.

Wie in Abbildung 5-55 zu sehen ist, führt die Erhöhung der Abkühlrate zu einer Verschiebung der Verteilungskurve in Richtung niedrigerer Temperaturen. Diese Verschiebung erfolgt (ähnlich wie bei PP und HDPE) infolge einer abnehmenden Verweilzeit, die aus der zunehmenden Abkühlrate resultiert.

Zusätzlich zur Kurvenverschiebung ist eine Änderung der Größenverteilung mit einer Zunahme der Abkühlrate in Abbildung 5-55 festzustellen. Dieser Befund bestätigt (ähnlich der Kristallisation von PP) den Athermaleffekt, der während einer nicht-isothermen Kristallisation des PA6 stattfindet.

Aus Abbildung 5-55 wurden zudem die kritischen Keimdicke  $I_{c\ peak}^*$  zusammen mit den entsprechenden Temperaturen  $T_c^*$  als Peakswerte ermittelt und in Abbildung 5-56 als Funktion der Abkühlgeschwindigkeit dargestellt. Als Folge der reduzierten Verweilzeiten bei zunehmender Abkühlrate wird die Keimbildung hin zu niedrigeren Temperaturen verschoben, sodass  $T_c^*$  sinkt. Wie in Abbildung 5-56 zu sehen ist, entspricht die abnehmende  $T_c^*$  den dünneren kritischen Keimen.



**Abbildung 5-56:** Die Kristallisationstemperatur  $T_c^*$ , die der kritischen Keime  $l_{c,peak}^*$  entspricht, als Funktion der Abkühlgeschwindigkeit für PA6 mit 2 Gew.-% Bentonit

#### 5.4.1.4 Fazit

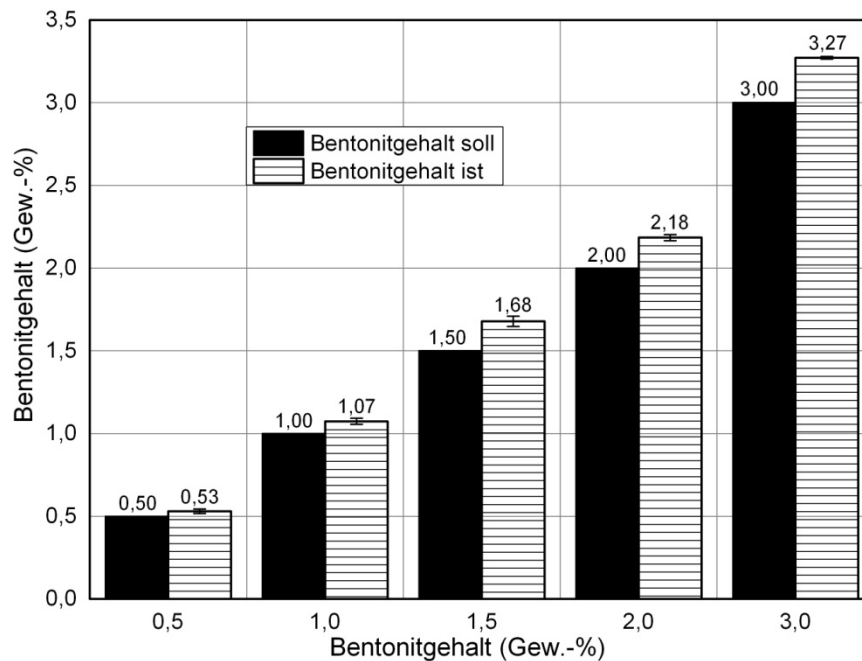
In Abschnitt 5.4.1 konnte gezeigt werden, dass bei der nicht-isothermen Kristallisation des PA6 ein ausgeprägter Athermaleffekt stattgefunden hat. Mit zunehmender Abkühlrate führte dies zu einem abnehmenden Keimbildungsexponenten. Es wurde jedoch festgestellt, dass sich der Keimbildungsexponent nach einer Abkühlrate von ca. 15 K/min nicht mehr ändert (siehe Abbildung 5-53). Dies deutet auf einen gleichbleibenden Athermaleffekt ab einer Abkühlrate von 15 K/min hin.

In nächsten Abschnitt wurde der Einfluss von Bentonit bei verschiedenen Anteilen auf die Kristallisation und darausfolgende Morphologie des PA6 untersucht. Diese Untersuchungen wurden mit einer konstanten DSC-Abkühlgeschwindigkeit von 15 K/min durchgeführt.

#### 5.4.2 NIEDRIGE BENTONITANTEILE BEI EINER KONSTANTEN ABKÜHLRATE

Zunächst wurden die erreichten Bentonitanteile überprüft. Die Ergebnisse der Veraschung für die verschiedenen PA6-Compounds sind in Abbildung 5-57 dargestellt. Für alle Compounds ergeben sich höhere Bentonitanteile als vorgesehen. Für die Berechnung der Gewichtsanteile wird der LOI (eng. Loss Of Ignition) des Bentonits von etwa 43 % berücksichtigt. Für die Darstellung aller Ergebnisdiagramme werden jeweils die experimentell ermittelten Bentonitanteile verwendet. In den jeweiligen Ausführungen zu den Diagrammen wird der Übersicht halber auf die „Soll“-Gehalte verwiesen.



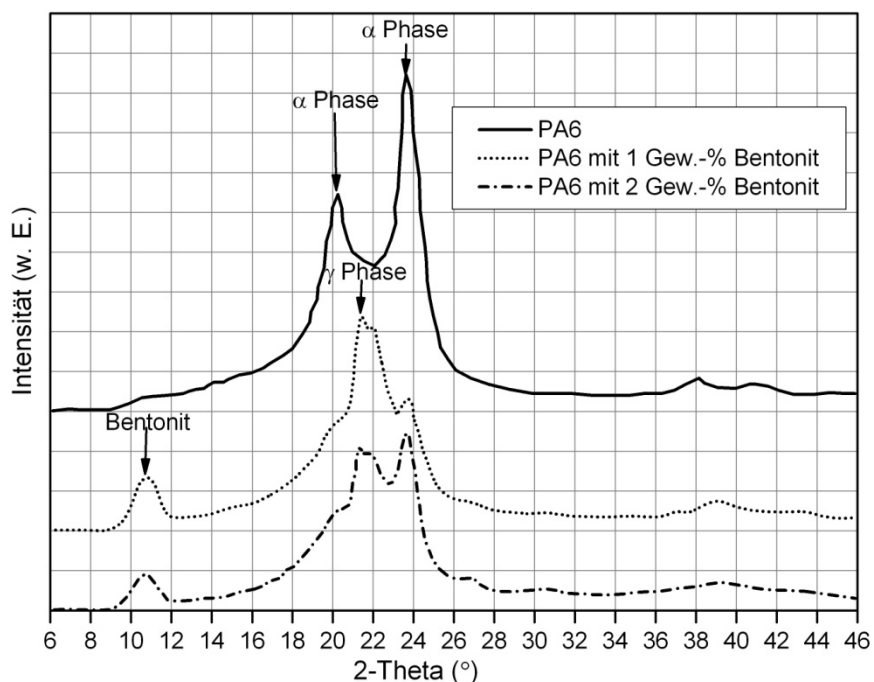


**Abbildung 5-57:** Vergleich der Soll- und Ist-Gehalte von Bentonit in Polyamid-Compounds

#### 5.4.2.1 Einfluss von Bentonit auf die Kristallisation und die Kristallstruktur

Die Kristallstruktur und Polymorphie von PA6 wurde bereits ausgiebig untersucht. Bei Raumtemperatur können  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Einheitszellen mit einer Vielzahl an Übergangsphasen vorliegen [Liu01]. Darüber hinaus werden charakteristische Peaks bei  $2\theta$  von  $20,5^\circ$  und  $23,6^\circ$  für die  $\alpha$ -Phase angegeben [Wu04, Guo09]. Für die  $\gamma$ -Phase wird ein Peak bei  $2\theta$  von  $21,8^\circ$  beobachtet [Liu01].

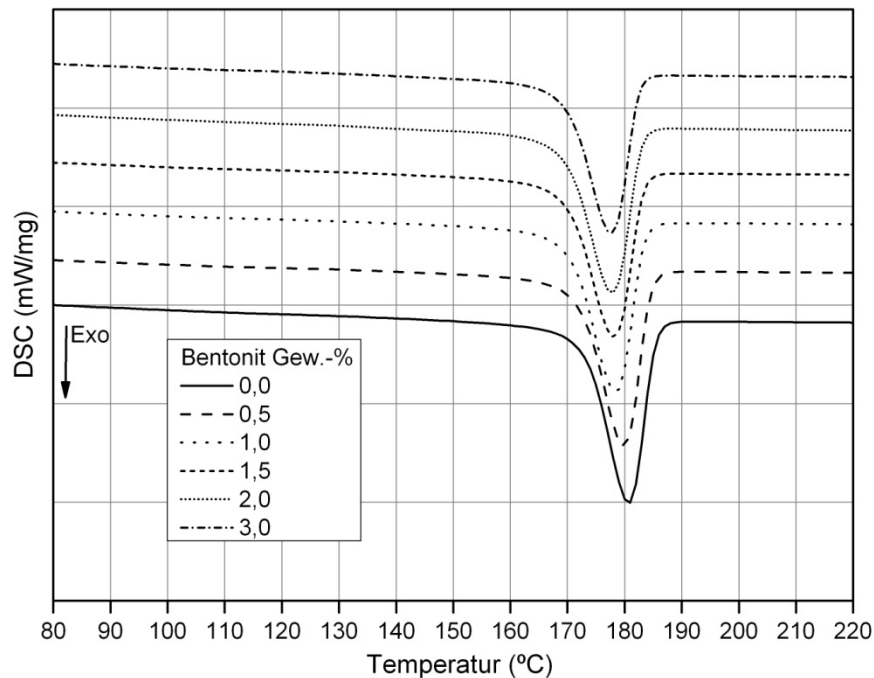
Die ermittelten Röntgendiffraktogramme für reines PA6 bzw. für PA6 mit 1 Gew.-% und 2 Gew.-% Bentonit sind in Abbildung 5-58 veranschaulicht. Im Rahmen dieser Arbeiten zeigte sich für das reine PA6 bei  $2\theta$  von ca.  $23,6^\circ$  der größte Peak. Daneben lässt sich bei  $2\theta$  von ca.  $20,3^\circ$  ein zweiter Peak deutlich erkennen. Demnach ist davon auszugehen, dass das reine PA6 in der monoklinen  $\alpha$ -Phase vorliegt. Durch Zugabe von Bentonit lässt sich ein weiterer Peak bei ca.  $21,3^\circ$  erkennen. Dies könnte der  $\gamma$ -Phase von PA6 entsprechen. Die Kristallisation eines bentonitversetzten PA6 in  $\gamma$ -Phase wurde bereits von Maiti und Okamoto nachgewiesen [Mai03]. Eine eindeutige Bestimmung der Kristallphase für die PA6-Proben mittels WAXS war in Rahmen dieser Arbeiten jedoch nicht möglich. Der Grund dafür könnte in einer komplexen Phasenstruktur des PA6 sowie einer hohen Unsicherheit bei der Feststellung des Anteils amorpher Phase liegen.



**Abbildung 5-58:** Röntgendiffraktogramme für reines bzw. mit Bentonit versetztes PA6

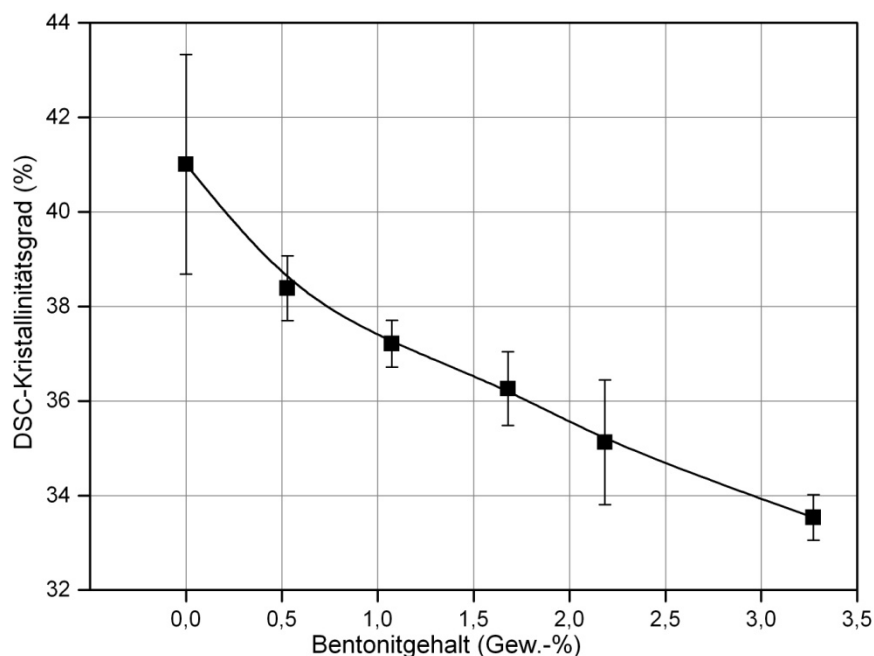
Schichtsilikate wie z. B. Halloysit oder Montmorillonit können die Kristallisation des PA6 auf zwei Arten beeinflussen. Bei einem niedrigen Anteil von ca. 2 Gew.-% wirken die Schichtsilikate als Nukleierungsmittel und erhöhen dementsprechend die Kristallisationsgeschwindigkeit. Bei einem höheren Anteil können die Schichtsilikate die Beweglichkeit der Makromoleküle reduzieren, was einen negativen Einfluss auf die Kristallisation hat [For03, Tjo04, Wu04, Guo09]. Die Auswirkung des Bentonits auf die Kristallisation von PA6 wurde mittels DSC untersucht. In Abbildung 5-59 sind die ermittelten Exothermen bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 15 K/min dargestellt. Wie die Ergebnisse zeigen, ergab sich durch Zugabe von Bentonit eine geringfügige Verschiebung des Temperaturbereiches der Kristallisation in Richtung niedriger Temperaturen. Dementsprechend kann eine negative Auswirkung des Bentonits auf die Kristallisation des PA6 festgestellt und wie folgt veranschaulicht werden. Die PA6-Makromoleküle lagern sich zwischen den Bentonitschichten ein<sup>12</sup>, was die Beweglichkeit der PA6-Ketten reduziert. Dies führt zu einer Zunahme an Energiebarriere zur Keimbildung  $\Delta G_n^*$ . Um die Energiebarriere zur Keimbildung überwinden zu können, muss die Keimbildung bei niedrigen Temperaturen erfolgen. Dementsprechend wurde der Kristallisationsbereich in Richtung niedrigerer Temperaturen verschoben, wie in Abbildung 5-59 zu sehen ist. Auf der anderen Seite wirken die abnehmenden Temperaturen negativ auf die Beweglichkeit der Makromoleküle und behindern dadurch das folgende Kristallwachstum.

<sup>12</sup> Dies wurde mit SAXS-Messungen nachgewiesen (vgl. Abschnitt 5.4.2.3 auf S. 110).



**Abbildung 5-59:** DSC-Exotherme des reinen PA6 sowie des PA6 mit verschiedenen Bentonitanteilen bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 15 K/min

Ein unterdrücktes Kristallwachstum sollte einen abnehmenden Anteil der Kristallphase sowie dünnere Kristalle zur Folge haben. Aus den DSC-Messungen wurde der Kristallinitätsgrad der Proben nach Gleichung 7-8 (siehe auf S. 120) berechnet und in Abhängigkeit vom Bentonitanteil in Abbildung 5-60 dargestellt.



**Abbildung 5-60:** Kristallinitätsgrads  $X_{DSC}$  von PA6 in Abhängigkeit von Bentonitgehalt.

Die Resultate bestätigen, dass die Zugabe von Bentonit zu einem verminderten Anteil an kristalliner Phase des PA6 führt. Zudem wurden die Kristalldicke  $l_{c\text{ SAXS}}$

und die Dicke der amorphen Region  $l_a$  aus den SAXS-Messungen ermittelt und in Tabelle 5-3 dargestellt.

**Tabelle 5-3:** Kristalldicke  $l_{c\text{ SAXS}}$  sowie Dicke der amorphen Region  $l_a$  von reinem und von mit 1 bzw. 2 Gew.-% Bentonit gefülltem PA6. Die Messgenauigkeit betrug 0,3 nm

Gew.-% Bentonit	$l_{c\text{ SAXS}} \pm 0,3$ (nm)	$l_a \pm 0,3$ (nm)
0	3,5	6,5
1	2,5	6,7
2	2,2	7,8

Mit zunehmendem Bentonitanteil ist zusätzlich zur Reduzierung des Kristallinitätsgrades auch eine Verminderung der Kristalldicke  $l_{c\text{ SAXS}}$  festzustellen. Gleichzeitig nimmt die Dicke der amorphen Region zu.

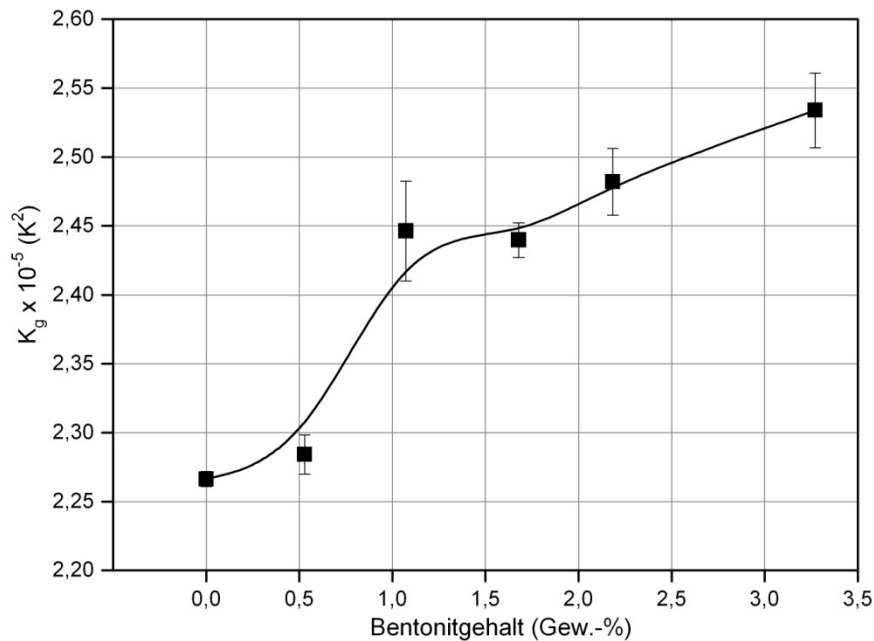
Eine abnehmende Kristallisationstemperatur, ein verminderter Anteil an kristalliner Phase sowie dünnere Kristalle weisen auf eine negative Auswirkung des Bentonites auf die Kristallisation des PA6 hin. Dementsprechend ist ein Anstieg des Keimbildungsexponenten  $K_g$  des PA6 mit der Bentonitzugabe zu erwarten.

#### 5.4.2.2 Einfluss von Bentonit auf den Keimbildungsexponenten und die kritische Keimdicke

Aus den DSC-Untersuchungen und mittels Gleichung 5-15 wurden die  $K_g$ -Werte bei einer Abkühlgeschwindigkeiten von 15 K/min berechnet. Für die Berechnung wurden folgende Parameter verwendet:  $T_\infty = 293$  K,  $T_m^0 = 502$  K und  $U_a = 6222$  J/mol [Hua08]. Die ermittelten  $K_g$ -Werte sind als Funktion des Bentonitgehaltes in Abbildung 5-61 dargestellt. Wie zu sehen ist, wurde bei reinem PA6 ein Keimbildungsexponent von  $2,27 \times 10^5$  K<sup>2</sup> ermittelt. Im Vergleich dazu wurden Guo et al. bei der nicht-isothermen Kristallisation von reinem PA6 und mit Hilfe des Vyazovkin Modells ein ähnlicher  $K_g$ -Wert von  $2,33 \times 10^5$  K<sup>2</sup> erhalten [Guo09]. Darüber hinaus wurden bei der isothermen Messungen und in Kristallisationsregime II<sup>13</sup> ein Keimbildungsexponent im Bereich von  $0,737 \times 10^5$  bis  $1,53 \times 10^5$  K<sup>2</sup> berichtet [Bur57, Hua09, Wu04].

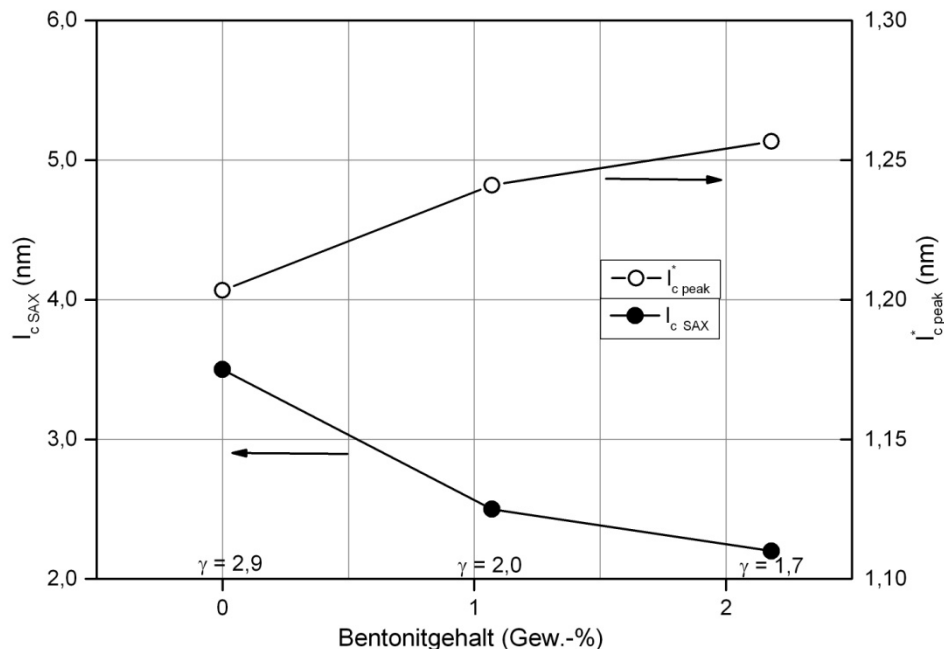
In Abbildung 5-61 ist zudem eine Vergrößerung des Keimbildungsexponenten  $K_g$  von PA6 unter Bentonitzugabe deutlich zu erkennen. Die Erhöhung des Keimbildungsexponenten deutet auf die Inhibierung der PA6-Keimbildung hin, die in Gegenwart des Bentonits stattgefunden hat und mit DSC- und SAXS-Untersuchungen in Abschnitt 5.4.2.1 bestätigt wurde.

<sup>13</sup>  $K_g$  in Kristallisationsregime II ist zweimal niedriger als  $K_g$  in Kristallisationsregime I bzw. III



**Abbildung 5-61:** Einfluss von Bentonite auf den Keimbildungsexponenten  $K_g$  von PA6

Die erhaltene  $K_g$ -Werte wurden zudem eingesetzt, um die kritische Keimdicke aus der entsprechenden Verteilung (siehe Gleichung 5-24 auf S. 66) zu ermitteln. Die so berechneten kritischen Keimdicken  $l_{c,peak}^*$  sind zusammen mit der durch SAXS-Messungen ermittelten Kristalldicke  $l_{c,SAXS}$  in Abhängigkeit vom Bentonitanteil in Abbildung 5-62 dargestellt.

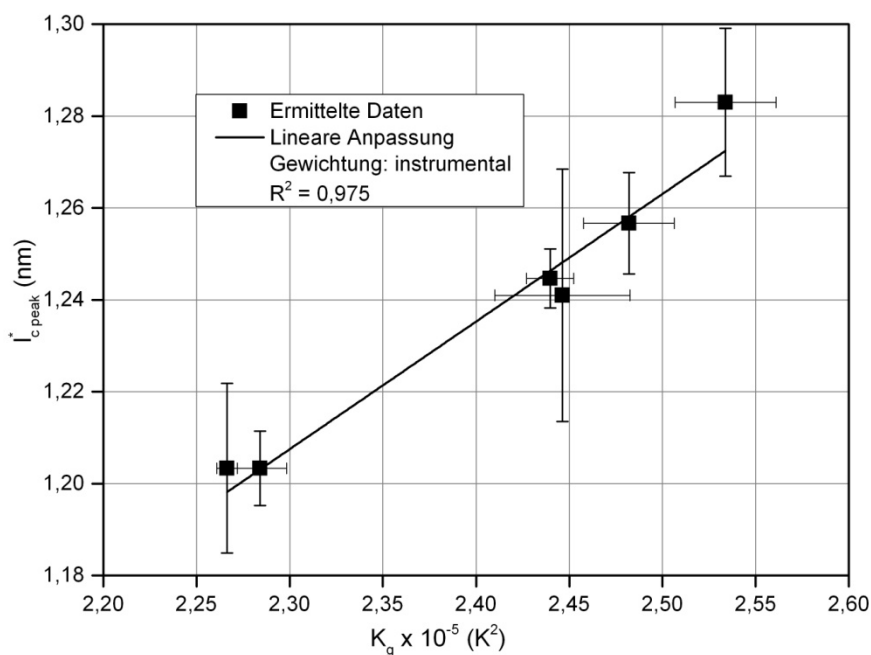


**Abbildung 5-62:** Kritische Keimdicke  $l_{c,peak}^*$ , die per SAXS ermittelte Kristalldicke  $l_{c,SAXS}$  sowie deren Verhältnis  $\gamma$  des PA6 in Abhängigkeit vom Bentonitgehalt

Ein Anstieg des Keimbildungsexponenten bzw. der Oberflächenenergie der kritischen Keime entspricht laut Gleichung 2-13 (siehe auf S. 21) einer zunehmenden kritischen Keimdicke  $l_{c,peak}^*$ . Daraus folgt eine abnehmende Kristalldi-

cke  $l_{c\text{ SAXS}}$ , was in Abbildung 5-62 zu sehen ist. Bei reinem PA6 sowie bei PA6 mit 1 Gew.-% Bentonit wurde ein Verhältnis  $\gamma = l_{c\text{ SAXS}} / l_{c\text{ peak}}^*$  von 2,9 bzw. 2,0 festgestellt. Diese Werte liegen im Bereich der theoretischen Werte von 2 bis 5 [Bas81]. Bei PA6 mit 2 Gew.-% wurde jedoch eine kleine Abweichung von den theoretischen Werten festgestellt.

Zusätzlich wurde die lineare Korrelation zwischen dem Keimbildungsexponenten und der kritischen Keimdicke überprüft und in Abbildung 5-63 dargestellt.



**Abbildung 5-63:** Korrelation der kritischen Keimdicke  $l_{c\text{ peak}}^*$  und des Keimbildungsexponenten  $K_g$  bei PA6 mit Bentonit

Mit den in Abbildung 5-63 dargestellten Ergebnissen ist die laut Gleichungen 2-8 und 2-13 existierende lineare Korrelation zwischen der kritischen Keimdicke und dem Keimbildungsexponenten im Falle des PA6 bestätigt.

#### 5.4.2.3 Korrelation des ermittelten Keimbildungsexponenten mit mechanischen Eigenschaften

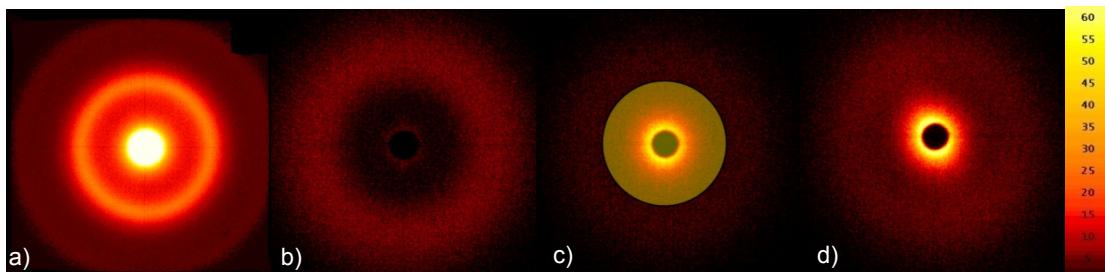
Im Rahmen dieser Dissertation konnten keine kausalen Abhängigkeiten zwischen den Keimbildungsexponenten und den mechanischen Eigenschaften im Falle des PA6/Bentonit gefunden werden. Daher sind in diesem Abschnitt keine Korrelations-Diagramme ausgeführt. Die Ursache könnte in einem ausgeprägten Verstärkungseffekt des Nanofüllstoffs liegen, der den Einfluss des Bentonits auf die Keimbildung überdeckt.

Die mechanischen Eigenschaften gefüllter Kunststoffe sind von zahlreichen Faktoren abhängig. Das sind an erster Stelle die mechanischen Eigenschaften der Ausgangskomponenten (d. h. von Polymermatrix und Füllstoff), der Füllstoffanteil, die Gestalt und die eventuelle Orientierung der Füllstoffteilchen sowie ihre Haftung an der Polymermatrix. Zudem spielen die Größe und räumliche Verteilung der Füllstoffpartikel eine wesentliche Rolle [Atk85, Sch87, She82].

Daher ist eine starke positive Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften von gefüllten Kunststoffen bei kleinen, gut dispergierten Füllstoffpartikeln mit einem hohen Aspektverhältnis zu erwarten [Mic92].

Die einzelnen Plättchen eines exfolierten Schichtsilikats sind ca. 1 nm dick, wobei die anderen zwei Dimensionen viel größer als seine Dicke sind. Daher weisen die einzelnen Plättchen des Nanofüllstoffs ein hohes Aspektverhältnis und aus diesem Grund eine sehr starke Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften des Verbundes auf. Dementsprechend werden Nanofüllstoffe im Vergleich zu konventionellen Füllstoffen in einem viel niedrigeren Anteil (bereits ab wenigen Gew.-%) verwendet [Utr04, Zwe09].

Der Verteilungsgrad der Bentonite in der PA6-Matrix sowie die Orientierung der PA6-Kristalle wurden mit Hilfe der SAXS-Untersuchungen überprüft. In Abbildung 5-64 sind die Flachkammeraufnahmen des reinen Bentonits sowie der PA6-Proben dargestellt, wobei die Farbskala für die jeweilige Intensität der diffus gestreuten Röntgenstrahlen steht.



**Abbildung 5-64:** Flachkammeraufnahme von reinem Bentonit (a), reinen PA6 (b) sowie von PA6 mit 1 (c) bzw. 2 Gew.-% (d) Bentonit

Bei der Flachkammeraufnahme des reinen Bentonits ist der „Füllstoffperioden-Peak“ deutlich zu erkennen. Dieser lag bei etwa 3,3 nm und entspricht dem Schichtabstand des Bentonits (siehe Abbildung 5-64, a). Im Vergleich dazu betrug die Füllstoffperiode des Bentonits ca. 3,7 nm in der Probe mit 1 Gew.-% bzw. ca. 3,6 nm in der Probe mit 2 Gew.-% Bentonit (siehe Abbildung 5-64, c und d). Diese Aufweitung der Silikatschichten des Bentonits in der PA6-Matrix findet infolge einer Einlagerung der PA-6-Makromoleküle zwischen den einzelnen Schichten statt. Eine symmetrische Textur der Flachkammeraufnahmen in Abbildung 5-64, b, c und d belegt zudem, dass es während des Pressvorgangs zu keiner Orientierung der PA6-Kristalle kam.

Anhand dieser Resultate lässt sich auf eine Exfolierung der Bentonite für die 1 Gew.-%-Probe schließen. Im Falle des PA6 mit 2 Gew.-% Bentonit ergab sich zumindest eine anteilige Interkalierung der Bentonite. Dementsprechend darf man sagen, dass die Bentonit-Stapel in der PA6-Matrix aufgelöst sind. Die dabei entstehenden einzelnen Bentonitpartikel besitzen ein Aspektverhältnis von ca. 200 bis 300 und dadurch eine erhebliche Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften des PA6 - auch bei Anteilen von 1 bzw. 2 Gew.-%. Demnach ist zu vermuten, dass der Einfluss der Morphologie von PA6 auf dessen mechanische Eigenschaften durch die ausgeprägte Verstärkungswirkung der Bentonite überlagert wurde. Aus diesem Grund konnten keinen plausiblen Korrelationen zwi-

schen den Keimbildungsexponenten und den mechanischen Eigenschaften der PA6-Proben festgestellt werden.

#### 5.4.2.4 Fazit

In Abschnitt 5.4 wurde die im Rahmen dieser Arbeiten vorgeschlagene Erweiterung des Monasse-Haudin-Modells im Falle der nicht-isothermen Kristallisation eines bentonitgefüllten PA6 verwendet. Im Zuge dessen wurde eine zufriedenstellende lineare Anpassung der ermittelten Daten an das Modells (Gleichung 5-15) erhalten. Die Abweichung von der idealen Linearität fand infolge des Relaxationseffektes statt.

Aus den Korrelationen wurde zudem der Keimbildungsexponent des PA6 mit 2 Gew.-% Bentonit für unterschiedliche DSC-Abkühlgeschwindigkeiten als entsprechende Steigung ermittelt. Eine zunehmende DSC-Abkühlgeschwindigkeit führt zu einem abnehmenden Keimbildungsexponenten des PA6. Dieser Trend wurde bis zu einer Abkühlgeschwindigkeit von 15 K/min festgestellt. Mit einer weiteren Erhöhung der Abkühlrate bleibt  $K_g$  jedoch konstant. Diesbezüglich verhält sich PA6 ähnlich dem PP. Ein abnehmender Keimbildungsexponent des PA6 könnte auf einen ausgeprägten Athermaleffekt hindeuten. Um einen Athermaleffekt zu bestätigen, wurde die Verteilung der kritischen Keimdicken von PA6 unter Verwendung unterschiedlicher DSC-Abkühlraten analysiert. Ähnlich wie im Falle des PP und im Gegensatz zu HDPE wurde die Verteilung der kritischen Keimdicken bei PA6 mit einer steigenden DSC-Abkühlrate verbreitet. Dies beweist den Athermaleffekt, der während einer nicht-isothermen Kristallisation des PA6 stattfindet.

Zudem wurde der Einfluss von Bentonit auf die Kristallisation und Morphologie des PA6 untersucht. Mit Hilfe der DSC-, SAXS- und WAXS-Messungen konnte gezeigt werden, dass Bentonit eine inhibierende Wirkung auf die Kristallisation des PA6 hat. Diese Wirkung wurde zusätzlich mit Hilfe der Gleichung 5-15 überprüft. Hinsichtlich reinen PA6 stimmen die erhaltenen Werte und die Literaturwerte des Keimbildungsexponenten gut überein. Darüber hinaus führt die Zugabe des inhibieren wirkenden Bentonits zu einem zunehmenden Keimbildungsexponenten des PA6.

Die erhaltenen  $K_g$ -Werte wurden anschließend verwendet, um die Verteilung der kritischen Keimdicken zu berechnen. Aus der entsprechenden Verteilung wurde die kritische Keimdicke  $l_{c\ peak}^*$  als Peak-Wert ermittelt und mit der aus SAXS ermittelten Kristalldicke  $l_c$  verglichen. Im Zuge dessen wurde bei reinem PA6 sowie bei PA6 mit 1 Gew.-% Bentonit ein  $l_c / l_{c\ peak}^*$ -Verhältnis von 2,9 bzw. 2,0 ermittelt. Diese Werte stimmen mit den Literaturwerten gut überein. Bei PA6 mit 2 Gew.-% Bentonit wurde jedoch eine kleine Abweichung von den theoretischen Werten im Zuge des  $l_c / l_{c\ peak}^*$ -Verhältnisses festgestellt.



## 6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Der Keimbildungsexponent  $K_g$  ist mit der Energiebarriere zur Keimbildung eng verbunden und beschreibt somit den Ablauf des Kristallisationsprozesses bzw. die Morphologie eines teilkristallinen Kunststoffes. Da die Morphologie einen starken Einfluss auf die mechanischen, thermischen und optischen Eigenschaften hat, stellen die Kenntnisse über den Keimbildungsexponenten eine wertvolle Unterstützung bei der Vorhersage der Gebrauchseigenschaften eines Kunststoffes dar.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine alternative Methode zu entwickeln, die die Bestimmung von Keimbildungsexponenten  $K_g$  eines gefüllten oder additivmodifizierten teilkristallinen Kunststoffes bei der nicht-isothermen Kristallisation ermöglicht. Ein wesentlicher Schwerpunkt der Arbeit lag darin, den Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Ergebnisse, die mit der vorgeschlagenen Methode erzielt wurden, zu erforschen. Schließlich sollten die Korrelationen zwischen dem ermittelten Keimbildungsexponenten und den mechanischen Eigenschaften der Materialien überprüft werden. Für diese Untersuchungen wurden drei verschiedene Polymersysteme verwendet: PP/Talkum, HDPE/Talkum sowie PA6/Bentonit. Hierbei weist der Füllstoff eine stark positive, eine schwach positive bzw. eine inhibierende Wirkung auf die Kristallisation der entsprechenden Polymermatrix auf, was anhand der kalorimetrischen (DSC) und röntgenographischen (WAXS, SAXS) Charakterisierungen überprüft und bestätigt wurde.

Um die vorgegebenen Ziele zu erreichen, wurde zunächst das Monasse-Haudin-Modell durch eine geeignete Modifizierung an gefüllte oder additivmodifizierte Kunststoffe angepasst. Die eingeführte Erweiterung ermöglicht somit den Keimbildungsexponenten eines gefüllten oder additivmodifizierten Kunststoffes aus nicht-isothermen DSC-Untersuchungen zu ermitteln.

Hinsichtlich reiner Polymere wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den erhaltenen Werten und den Literaturwerten des Keimbildungsexponenten festgestellt. Zudem wurde gezeigt, dass die vorgeschlagene Modellerweiterung für die gefüllten Polymere verwendbar ist. Es wurde gezeigt, dass die Zugabe von keimbildungswirkendem Talkum in PP sowie HDPE zu einer Abnahme des Keimbildungsexponenten bzw. der Energiebarriere zur Keimbildung führt. Dies erleichtert die Keimbildung, sodass die Kristallisation bei höheren Temperaturen anfängt. Je kleiner die Talkumpartikel waren, desto stärker war die Reduzierung des Keimbildungsexponenten, da die kleineren Partikel eine höhere spezifische Oberfläche und dadurch einen stärkeren Einfluss auf die Keimbildung der Kunststoffmatrix haben. Dieser Trend konnte jedoch im Falle niedriger Talkumgehalte nur unter Verwendung einer hohen DSC-Abkühlrate festgestellt werden. Der Grund könnte an einer ausgeprägten homogenen Keimbildung liegen, die bei niedrigen Talkumanteilen und einer langsamen Abkühlung zu vermuten ist. Im Gegensatz zu den besprochenen Systemen weist Bentonit eine inhibierende Wirkung auf die Keimbildung des PA6 auf. Infolgedessen führt seine Zugabe zu

einem zunehmenden Keimbildungsexponenten, was anschließend in dünneren PA6-Kristallen und einem reduzierten Kristallinitätsgrad resultierte.

Es wurde zudem gezeigt, dass die DSC-Abkühlgeschwindigkeit einen Einfluss auf den ermittelten Keimbildungsexponenten hat. Dies findet infolge der nicht-isothermen Effekte (Relaxations- und Athermaleffekt) statt, die bei der Modellentwicklung nicht in Betracht gezogen wurden. Verglichen mit dem isothermen Kristallisationsprozess, führt der Relaxationseffekt bei einer nicht-isothermen Kristallisation zu einer Abweichung der Kristallisationsgeschwindigkeit für jeden Temperaturvergleichspunkt. Ein ausgeprägter Relaxationseffekt hatte eine Erhöhung des Keimbildungsexponenten im Falle des schneller kristallisierenden HDPE zur Folge. Im Gegensatz dazu führt der Athermaleffekt zur Stabilisierung der unterkritischen Keime bei den langsamer kristallisierenden PP und PA6. Dies führte zu einer Reduzierung des Keimbildungsexponenten mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit. Es wurde jedoch gezeigt, dass die besprochenen Effekte ab einer bestimmten Abkühlgeschwindigkeit (20 K/min beim PP und HDPE bzw. 15 K/min beim PA6) nicht mehr zunehmen, was in einem konstanten  $K_g$ -Wert resultierte. Um die erwähnten, nicht-isothermen Effekte in das Modell in Betracht zu ziehen sind folglich weitere Untersuchungen nötig.

Zudem wurde eine Vorgehensweise vorgeschlagen, die die Ermittlung der kritischen Keimdicke sowie der entsprechenden Verteilung ermöglicht. Um die Verteilungsfunktion der kritischen Keime zu erhalten, wurde der vorher berechnete Keimbildungsexponent verwendet. Die aus der Verteilung berechnete kritische Keimdicke  $\bar{l}_{c \text{ peak}}$  wurde mit der aus SAXS ermittelten Kristalldicken  $l_{c \text{ SAXS}}$  verglichen. Die  $l_{c \text{ SAXS}} / \bar{l}_{c \text{ peak}}$ -Verhältnisse liegen im Bereich von 2 bis 5 und stimmen somit mit den Literaturwerten gut überein.

Anschließend wurde gezeigt, dass der berechnete Keimbildungsexponent mit den experimentell ermittelten E-Modul, Streckspannung und Charpy-Schlagzähigkeit beim talkumgefüllten PP gut korreliert. Für die Erstellung der Korrelationen wurden PP-Proben mit einem niedrigen Talkumgehalt von bis zu 1,5 Gew.-% verwendet. Dementsprechend ist ein mikromechanischer Verstärkungseffekt des Talkums auszuschließen. Solche Korrelationen wurden jedoch im Falle der HDPE- und PA6-Proben nicht gefunden. Der Grund könnte eine ausgeprägte Orientierung der HDPE-Makromoleküle bzw. ein starker mikromechanischer Effekt des exfolierten Bentonits sein, die anhand der SAXS-Untersuchungen bestätigt wurden.

Unter Anwendung des vorgeschlagenen Modells kann somit der Keimbildungsexponent  $K_g$  von mit verschiedenen Zusatzstoffen versetzten Polymeren bei der nicht-isothermen Kristallisation berechnet werden. Im Vergleich zum Stand der Technik [Lim93, Vya04, Vya06] ist die Ermittlung des Keimbildungsexponenten mit der dargestellten Modellerweiterung mit nur einer DSC-Messung möglich und daher mit einem geringeren Aufwand verbunden.

Der berechnete Keimbildungsexponent kann weiterhin verwendet werden, um die Dicke des kritischen Keims zu erhalten. Es muss nur eine geeignete Methode gefunden werden, um aus der Dicke des kritischen Keims die tatsächliche

Kristalldicke zu berechnen, die einen starken Einfluss auf das mechanische Verhalten der teilkristallinen Polymere hat.

Die vorliegende Arbeit liefert daher einen Beitrag zur Erstellung des Zusammenhangs zwischen der Kristallisation, der Morphologie sowie dem mechanischen Verhalten von teilkristallinen Polymeren.

## 7 ANHANG: GRUNDLAGEN DER DYNAMISCHEN DIFFERENZKALORIMETRIE

### 7.1 EINLEITUNG

Bei chemischen oder physikalischen Umwandlungen eines Stoffes wird Energie aufgenommen (endothermer Prozess, wie z. B. Schmelzen) oder abgegeben (exothermer Prozess, wie z. B. Kristallisation). Dabei ändert sich die innere Energie des Stoffes, die bei konstantem Druck als Enthalpie  $H$  bezeichnet wird [Fri06]. Für eine infinitesimale Zustandsänderung eines Stoffes der Masse  $m$  gilt [Fri06]:

$$dH = mc_p dT \quad 7-1$$

Hierbei ist  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität (in  $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) und  $dT$  ist die infinitesimale Temperaturänderung. Die  $c_p$  gibt an, wie viel Energie aufgewendet werden muss, um 1 g eines Stoffes um 1 K bei konstantem Druck zu erwärmen. Bei einer konstanten Temperaturänderungsrate  $\alpha$  (in  $\text{K/min}$ ) lässt sich die Gleichung 7-1 wie folgt umformulieren [Fri06, Ehr03]:

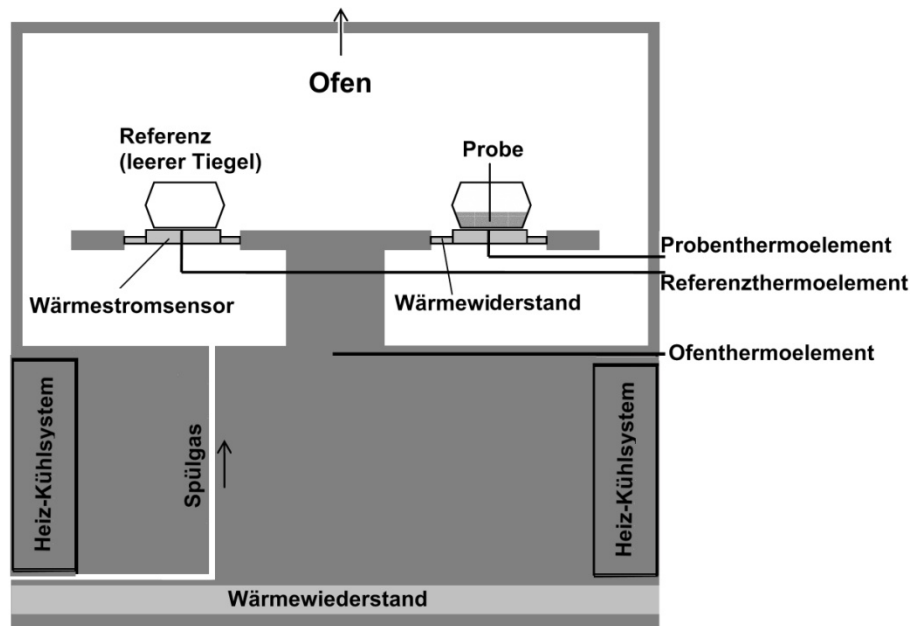
$$c_p = \frac{1}{m} \frac{dH}{dT} = \frac{1}{m} \frac{60}{\alpha} \frac{dH}{dt} \quad 7-2$$

wobei  $dH/dt$  als Wärmestrom, d.h. die Wärmemenge pro Zeiteinheit (in  $\text{J/s}$ ) bezeichnet wird. Dementsprechend ist [Ehr03]:

$$\frac{\text{Wärmestrom}}{m} = \frac{\alpha}{60} c_p \quad 7-3$$

### 7.2 AUFBAU UND MESSPRINZIP

Unter dem Begriff Kalorimetrie fasst man alle experimentellen Methoden zusammen, die die Messung eines Wärmeaustausches gestatten, der mit einer beliebigen Zustandsänderung eines thermodynamischen Systems verbunden ist [Hie07]. Bei einem Dynamischen Differenz-Kalorimeter (engl.: Differential-Scanning-Calorimeter, Abk. DSC) handelt es sich um ein nach dem Zwillingsprinzip arbeitendes Kalorimeter. Das heißt, es besteht aus zwei gleichartigen Messsystemen, die sich in einem Ofen befinden. Das eine Messsystem enthält die Probe, das andere eine inaktive Vergleichsprobe (Referenz) bzw. ist leer. Die Ofentemperatur (und somit die der Messsysteme) wird über eine elektronische Regelung einem Temperatur-Zeit-Programm unterworfen. Es gibt mehrere Varianten des DSC-Verfahrens [Hie07]. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde ein Wärmestrom-DSC verwendet. Der Aufbau eines Wärmestrom-DSC ist in Abbildung 7-1 schematisch dargestellt.



**Abbildung 7-1:** Schematischer Aufbau eines Wärmestrom-DSC (Abb. nach [Hie07] mit freundlicher Genehmigung von S. Hiebler)

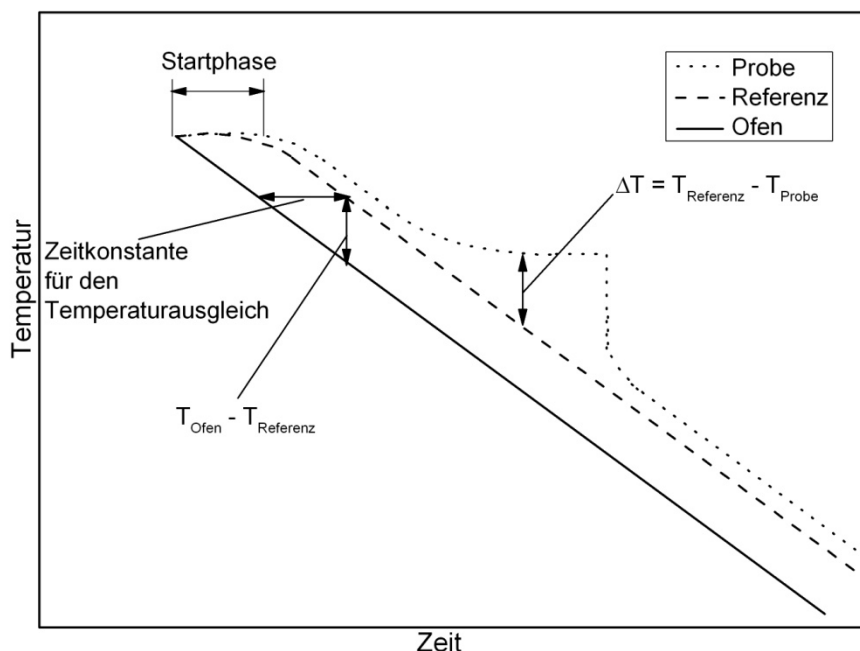
Bei einem Wärmestrom-DSC (siehe Abbildung 7-1) besteht die Messzelle aus einem Ofen. Im Inneren des Ofens befindet sich eine Wärmeleitstrecke, auf der symmetrisch zwei Behälter mit der Probe bzw. Referenz (leerer Tiegel) angebracht sind. Unterhalb der Behälter befinden sich die Kontakte jeweils eines Thermoelements, mit dessen Hilfe sich die Temperatur der Probe und Referenz bestimmen lässt. Probe und Referenz werden somit zusammen nach einem vorgegebenen Temperaturprogramm aufgeheizt bzw. abgekühlt. In Abbildung 7-2 ist der Temperaturverlauf von Ofen, Referenz und Probe bei einem DSC-Abkühlschritt schematisch dargestellt. Am Anfang der Abkühlung befinden sich Ofen, Probe und Referenz auf gleicher Temperatur. Nach der Startphase wird die Temperatur des Ofens mit einer konstanten Abkühlrate  $dT/dt$  reduziert. Aufgrund der endlichen Wärmeleitfähigkeit der Wärmeleitstrecke (siehe Abbildung 7-1), auf der sich Probe und Referenz befinden, hinkt die Temperatur von Proben- und Referenzthermoelement der Ofentemperatur hinterher (siehe Abbildung 7-2). Die Zeit, um welche die Referenztemperatur der Ofentemperatur hinterher hinkt, wird als Zeitkonstante für den Temperatúrausgleich bezeichnet. Diese ist gerätespezifisch und ist von der Beschaffenheit der Wärmeleitstrecke abhängig. Zwischen Ofen und Referenz sowie zwischen Ofen und Probe entstehen die Wärmeströme, die der Temperaturdifferenzen entsprechen. Solange in der Probe keine Umwandlungsprozesse ablaufen, sind die Wärmeströme vom Ofen in die Probe und in die Referenz konstant. Dementsprechend bleibt die aufgezeichnete Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz konstant. Wenn eine Umwandlung, wie z. B. Kristallisation auftritt, bleibt die Temperatur der Probe konstant, bis die gesamte Probe kristallisiert. Erst, wenn die gesamte Probe fest ist, nähert sich die Proben-temperatur wieder der Referenztemperatur an. Beim DSC wird diese Temperaturdifferenz ( $\Delta T_{P-R}$ ) zwischen der

Probe und der Referenz gemessen. Diese ist proportional zum Wärmestrom in die Probe [Hie07]:

$$\text{Wärmestrom}_{\text{Probe}} = K \cdot \Delta T_{\text{P-R}}(t)$$

7-4

wobei die Konstante  $K$  den Kalibrierungsfaktor darstellt.

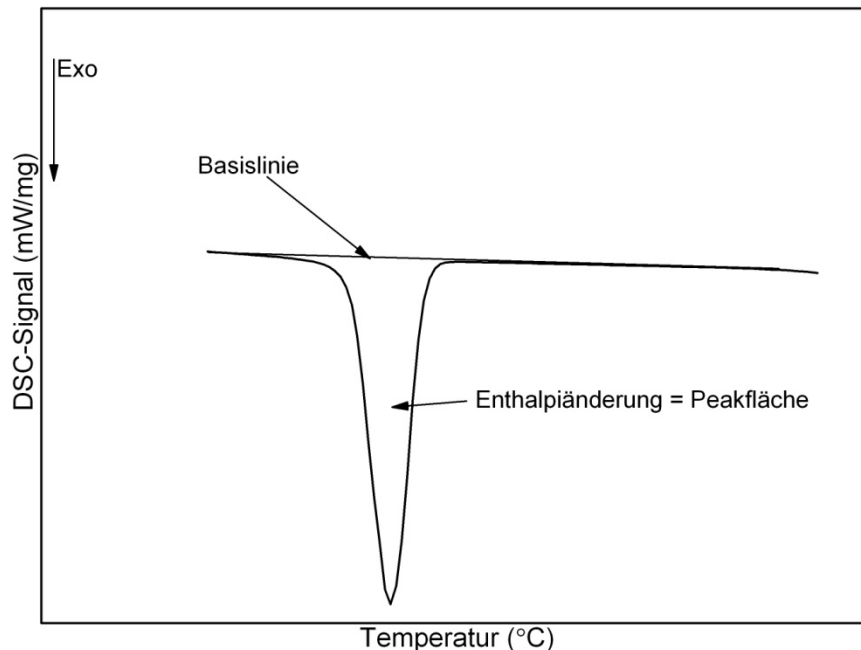


**Abbildung 7-2:** Temperaturverlauf von Ofen, Referenz und Probe bei einem DSC-Abkühlschritt. (schematische Darstellung)

Aus der Temperaturdifferenz werden somit die Wärmeströme in die Probe abgeleitet (DSC-Signal in mW/mg) und üblicherweise gegen die Probentemperatur oder die Zeit aufgetragen, wie in Abbildung 7-3 schematisch dargestellt. Die Enthalpieänderung einer Probe während eines Umwandlungsprozesses (in J/g) wird aus der Fläche zwischen der Messkurve und der Basislinie berechnet. Unter der Basislinie versteht man die Verbindungslinie (meist eine Gerade) zwischen dem DSC-Signal vor und nach dem Umwandlungsprozess.

Gemessene Temperaturen und Enthalpieänderungen müssen jedoch „wahren“ Werten zugetragen werden, d. h. das Gerät muss kalibriert werden. Da die Temperatur in einem DSC nicht direkt in der Probe gemessen wird, ergibt sich eine Differenz zwischen gemessener und tatsächlicher Probentemperatur. Ziel der Temperaturkalibrierung ist es, die vom Gerät angezeigte Temperatur so zu korrigieren, dass sie der Oberflächentemperatur der Probe entspricht. Die zur Temperaturkalibrierung verwendeten Materialien richten sich nach dem für die Probe erforderlichen Messbereich. Für die Polymere eignen sich beispielsweise Indium, Blei oder Zink. Neben der Temperaturkalibrierung muss auch die Wärmestrom- sowie Wärmekalibrierung durchgeführt werden. Bei der Wärmestromkalibrierung handelt es sich um die Bestimmung des Kalibrierungsfaktors  $K$  aus der Gleichung 7-4. Für die Wärmestromkalibrierung werden die Materialien bekannter spezifischer Kapazität (z. B. Saphir oder Kupfer) verwendet. Bei der

Wärmekalibrierung wird der gemessenen Peakfläche direkt eine Wärme zugeordnet. Die Wärmekalibrierung erfolgt mittels Substanzen bekannter Umwandlungswärme, wie Z. B. Indium, Zinn oder Zink.



**Abbildung 7-3:** Schematischer Verlauf einer Messkurve eines DSC während eines Kristallisationsübergangs

### 7.3 AUSWERTUNG

Die für diese Arbeit relevanten Größen, die mit einem DSC ermittelt wurden, sind in Abbildung 7-4 schematisch dargestellt. Dabei ist  $T_{c\ Onset}$  und  $T_{c\ Ende}$  die Onset- und Endtemperatur der Kristallisation. Diese wurden als Schnittpunkte des extrapolierten linearen Teils der abfallenden bzw. ansteigenden Peakflanke mit der Basislinie ermittelt. Aus den in Abbildung 7-4 dargestellten Daten, lässt sich der relative Kristallinitätsgrad  $X(T)$  bei einer Temperatur  $T$  wie folgt berechnet:

$$X(T) = \frac{\int_{T_{c\ Onset}}^T \frac{dH}{dT} dT}{\int_{T_{c\ Onset}}^{T_{c\ Ende}} \frac{dH}{dT} dT} = \frac{\text{Fläche 2}}{\text{Fläche 1} + \text{Fläche 2}} \quad 7-5$$

Dementsprechend ist am Anfang des Prozesses  $X(T = T_{c\ Onset}) = 0$  und am Ende  $X(T = T_{c\ Ende}) = 1$ .

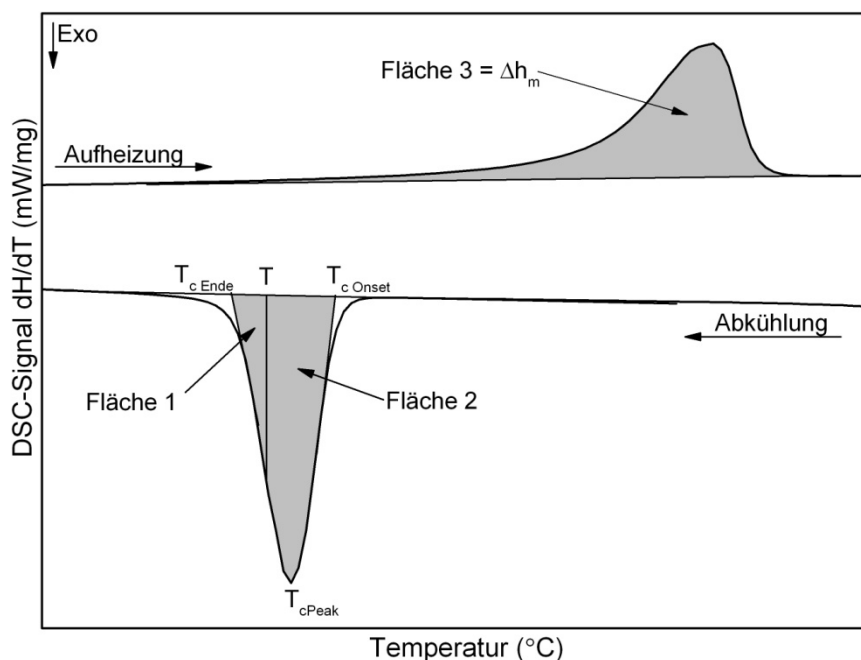
Unter der Annahme, dass die Probe die gleiche thermische Vorgeschichte wie der DSC-Ofen erfährt, kann die Temperaturskala in Abbildung 7-4 in die Zeitskala unter Verwendung der folgenden Gleichung transformiert werden [Ach04]:

$$t = \frac{T_{c\ Onset} - T}{\alpha} \quad 7-6$$

wobei  $\alpha$  die Abkühlgeschwindigkeit ist. Dementsprechend kann der relative Kristallinitätsgrad  $X(t)$  in Abhängigkeit von der Zeit wie folgt dargestellt werden:

$$X(t) = X(T) = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_0^{t_{end}} \frac{dH}{dt} dt} \quad 7-7$$

Die Integralgrenzen  $t$  und  $t_{end}$  beschreiben die verlaufende bzw. gesamte Kristallisationszeit.



**Abbildung 7-4:** Die für diese Arbeit relevante Größen, die mit einem DSC ermittelt wurden

Aus der DSC-Aufheizung wurde der absolute Kristallinitätsgrad ( $X_{DSC}$ ) über das Verhältnis der gemessenen Schmelzenthalpie der Probe (siehe Fläche 3 in Abbildung 7-4) und der Enthalpie pro Masseneinheit des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht ( $\Delta h_m^\theta$ ) wie folgt ermittelt:

$$X_{DSC} = \frac{\Delta h_m}{(\text{Polymergehalt}) \Delta h_m^\theta} \cdot 100 \% \quad 7-8$$

Die Enthalpie  $\Delta h_m^\theta$  entspricht der Enthalpie für 100 % kristallines Material und ist für die meistens Polymere in der Literatur zu finden. In diesen Arbeiten wurden für  $\Delta h_m^\theta$  je nach Polymer folgende Werte angenommen [Ehr03]: 207 J/g für PP, 293 J/g für PE und 230 J/g für PA.



## 8 LITERATURVERZEICHNIS

- [Ach04] Achilas, D. S.; Papageorgiou, G. Z.; Karayanndis, G. P. *J Polym Sci B* 2004, 42, 3775.
- [Ala03] Alamo, R. G.; Blanco, J. A.; Agarwal, P. K.; Randall, J. C. *Macromolecules* 2003, 36, 1559.
- [Alb90] Alberola, N.; Cavaille, J. Y.; Perez, J. *J Polym Sci B* 1990, 28, 569.
- [Arm02] Armistead, J. P.; Hoffman, J. D. *Macromolecules* 2002, 35, 3895.
- [Atk85] Atkins, A. G.; Mai, Y. W. *Elastic and Plastic Fracture-Metals, Polymers, Ceramics, Composites, Biological Materials*; Ellis Horwood Ltd. Publ.: Chichester 1985.
- [Bal08] Balzano, L. Flow induced crystallization of polyolefines, Dissertation, TU Eindhoven, 2008.
- [Bar82] Barham, P. J.; Jarvis, D. A.; Keller, A. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics* 1982, 20, 1733.
- [Bar85] Barham, P. J.; Chivers, R. A.; Keller, A.; Salazar, J. M.; Organ, S. J. *J Mater Sci* 1985, 20, 1625.
- [Bas81] Basset, D. C. *Principles of Polymer Morphology*; Cambridge University Press: 1981.
- [Bec94] Becker, G. W. *Hochleistungs-Kunststoffe*; Carl Hanser Verlag: München, 1994.
- [Ber10] Bernland, K. M. *Nucleating und Clarifying Polymers*, Dissertation, ETH Zurich, 2010.
- [Bha06] Bhattacharyya, A. R.; Potschke, P. *Macromol Symp* 2006, 233, 161.
- [Bin73] Binsbergen, F.L. *J. Polym. Sci* 1973, 11, 117.
- [Blo05] Blomenhofer, M.; Ganzleben, S.; Hanft, D.; Kristansen, H.; W. S., Stoll, P. S. K.; Mder D.; Hoffman, K. *Macomolecues*, 2005, 38, 3688.
- [Blo05] Blomerhofer, M.; Ganzleben, S.; Hanft, D.; Kristansen, H. W. S.; Stoll, P. S. K.; Mder, D.; Hoffmann, K. *Macromolecules* 2005, 38, 3688.
- [Blu11] Bluhm, R. *Polyamide (PA), Kunststoffe* 2011, 10, 46.
- [Bot02] Botkin, J. H.; Dunski, N.; Maeder, D. *Improving Molding Productivity and Enhancing Mechanical Properties of Polypropylene with Nucleating Agents*, Ciba Speciality Chemicals Inc., Basel, 2002.
- [Bro83] Brown, N. J. *mater. Sci.* 1983, 18, 1405.
- [Bro89] Brostow, W; Corneliusen, R. D. *Failure of Plastic*; Carl Hanser Verlag: München, 1989.
- [Bur57] Burnett, B.; McDevit, W. F. *J. Appl. Phys.* 1957, 28, 1001.
- [Cah78] Cahn, O. K.; Chen, F. C.; Choy, C. L.; Ward, I. M. *Journal of Physics D* 1978, 5, 617.
- [Cav82] Cavanaugh, D. B.; Wang, C. H. *J. Appl. Phys.* 1982, 53, 2793.
- [Ceb88] Cebe, P. *Polymer Composites* 1988, 9, 271.
- [Che05] Cheng, S. Z. D; Lotz, B. *Polymer* 2005, 46, 8662.
- [Che68] Cheng, D. C. H. *Chemical Engineering Science* 1968, 23, 1405.
- [Che91] Cheng, S. Z. D; Janimak, J. J; Zhang, A; Hsien, E. T. *Polymer* 1991, 32, 648.
- [Cla84] Clark, E. J.; Hoffmann, J. D. *Macromolecules* 1984, 17, 878.
- [Coc03] Coccorullo, I.; Pantani, R.; Titomanlio, G. *Polymer* 2003, 44, 307.
- [Cow76] Cowie, J. M. G. *Chemie und Physik der Polymere*; Verlag Chemie: Weinheim, 1976.
- [Cri89] Crist, B.; Fisher, C. J.; Howard, P. R. *Macromolecules* 1989, 22, 1709.
- [Dai03] Dai, P. S.; Cebe, P.; Capel, M.; Alamo, R. G.; Mandelken, L. *Macromolecules* 2003, 36, 4042.

- [Den03] Denac, M.; Musil, V.; Šmit, I.; Ranogajec, F. *Polymer Degradation and Stability* 2003, 82, 263.
- [Djo00] Djordjevic, S; Drazic, V. *Fizicka Hemija; Tehnolosko-Metalurski Fakultet Univerziteta u Beogradu: Beograd*, 2000.
- [Djon04] Djonlagic, J. *Hemija Makromolekula; Tehnolosko-Metalurski Fakultet Univerziteta u Beogradu: Beograd*, 2004.
- [Dom05] Domininghaus, H. *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften 6. neu bearbeitete und erweiterte Auflage*, Springer-Verlag: Berlin, 2005.
- [Eer95] Van Der Eerden, J. P. *Science and technology of crystal growth*; Springer-Verlag: Berlin, 1995.
- [Ehr03] Ehrenstein G. W. *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen, 2. Auflage*, Carl Hanser Verlag: München, 2003.
- [Ehr99] Ehrenstein, G. W. *Polymer-Werkstoffe: Struktur-Eigenschaften-Anwendung. 2. völlig überarbeitete Auflage*; Carl Hanser Verlag: München, 1999.
- [Eli72] Elias, H. G. *Makromoleküle: Struktur-Eigenschaften-Synthesen-Stoffe*; Hüthig und Wepf Verlag Basel: Heidelberg, 1972.
- [Eva45] Evans, U. R. *Transactions of the Faraday Soc* 1945, 41, 365.
- [Eye08] Eyerer, P.; Hirth, T.; Elsner, P. *Polymer Engineering*; Springer-Verlag: Berlin, 2008.
- [Fek99] Fekete, E.; Molnar, Sz.; Kim, G. M.; Michler, G. H.; Pukánszky, B. *Journal of Macromolecular Science: Part B: Polymer Physics* 1999, B38, 85.
- [Fen98] Feng, Y.; Jin, X.; Hay, N. *J Appl Polym Sci* 1998, 69, 2089.
- [Fer02] Ferrage, E.; Martin, F.; Boudet, A.; Petit, S.; Fourty, G.; Jouffret, F.; Micoud, P.; De Parseval, P.; Salvi, S.; Bourgerette, C.; Ferret, J.; Saint-Gerard, Y.; Buratto, S.; Fortune, J. P. *J Mater Sci* 2002, 37, 1561.
- [Fil93] Fillon, B.; Lotz, B.; Thierry, A.; Wittmann, J. C. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 1993, 31, 1395.
- [Fis57] Fisher, E. W. *Z Naturforsch* 1957, 24, 301.
- [Flo55] Flory, P. J. *Trans Faraday Soc* 1955, 51, 848.
- [For03] Fornes, T. D.; Paul, D. R. *Polymer* 2003, 44, 3945.
- [Fri64] Friedman, H. J. *Polym. Sci. C* 1964, 6, 183.
- [Fri06] Frick, A.; Stern, C. *DSC-Prüfung in der Anwendung*; Carl Hanser Verlag: Münschen, 2006.
- [Fui91] Fujiyama, M.; Wakino, T. *J Appl Polym Sci* 1991, 42, 2749.
- [Gei63] Geil, P. H. *Polymer Single Crystals*; Interscience Publ.: New York, 1963.
- [Gen71] de Gennes, P. G. *J Chem Phys* 1971, 55, 572.
- [Gen79] de Genes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: New York, 1979.
- [Gia12] Global Industry Analysis, Inc. *Plastics: A Global Industry Outlook*, report, 2012.
- [God74] Godovsky, Y. K; Slonimsky, G. I. *J. Polym. Sci., Polym. Phys* 1974, 12, 1053.
- [Got07] Gottstein, G. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde, 3. Auflage*, Springer-Verlag: Berlin, 2007.
- [Gra05] Gradys, A.; Sajkiewicz, P.; Minakov, A. A.; Adamovsky, S.; Schick, C.; Hashimoto, T.; Saijo, K. *Materials Science and Engineering* 2005, A 413-414, 442.
- [Guo09] Guo, B.; Zou, Q.; Lei, Y.; Du, M.; Liu, M.; Jia, D. *Thermochimica Acta* 2009, 484, 48.
- [Had69] Hadley, D. W.; Pinnock, P. R.; Ward, I. M. *Journal of Materials Science*, 1969, 4, 152.

- [Haa84] Haasen, P. *Physikalische Metallkunde*; Springer-Verlag: New York Tokyo, 1984.
- [Her10] Herrmann, M. *Kunststoff, Werkstoff des 21. Jahrhunderts*, 10. Schwarzheider Kunststoffkolloquium, September 2010, Schwarzheide.
- [Hie84] Hiemenz, P. C. *Polymer Chemistry: The Basic Concepts*; Marcel Dekker: New York, 1984.
- [Hie07] Hiebler, S. *Dissertation, Fakultät für Physik der Technischen Universität München*, 2007.
- [Hof61] Hoffman, J. D.; Lauritzen, J. L. *J Res Natl Bur Stand* 1961, 65A, 297.
- [Hof76] Hoffmann, J. D.; Davis, G. T.; Lauritzen, J. L. *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 3, Plenum Press: New York, 1976.
- [Hof97] Hoffman, J. D.; Miller, R. D. *Polymer* 1997, 38, 3151.
- [Hop11] Hopmann, C.; Arpig, T.; Baranowski, T. *Kunststoffe* 2011, 7, 44.
- [Hos03] Hosier, I. L.; Alamo, R. G.; Estes, P.; Isasi, J. R.; Mandelken, L. *Macromolecules* 2003, 36, 5623.
- [Hos04] Hosier, I. L.; Alamo, R. G.; Lin, J. S. *Polymer* 2004, 45, 3441.
- [Hua08] J. W. Huang.; Chang, C. C.; Kang, C. C.; Yeh, M. Y. *Thermochimica Acta* 2008, 468, 66.
- [Hua09] Huang, J. W. *Polym Eng Sci* 2009, 49, 1855.
- [Ils05] Ilschner, B.; Singer, R. F. *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik 4. Neu bearbeitete und erweiterte Auflage*; Springer-Verlag: Berlin, 2005.
- [Ish96] Ishikawa, M.; Ushui, K.; Kondo, Y. *Polymer* 1996, 37, 5373.
- [Jak14] [http://bio.physik.uni-wuerzburg.de/fileadmin/vorlesungen/thermo/Thermodynamik\\_01\\_.pdf](http://bio.physik.uni-wuerzburg.de/fileadmin/vorlesungen/thermo/Thermodynamik_01_.pdf) (abgerufen am 29.7.2014)
- [Jan91] Janimak, J. J.; Cheng, S. Z. D.; Giusti, P. A.; Hsieh, E. T. *Macromolecules* 1991, 24, 2253.
- [Jan92] Janimak, J. J.; Cheng, S. Z. D.; Zhang, A. *Polymer* 1992, 33, 728.
- [Jan99] Jancar, J. *Adv Polymer Sci* 1999, 139, 1.
- [Jan01] Janimak, J. J.; Stevens, G. C. J. *Mater. Sci* 2001, 36, 1879.
- [Jeo08] Jeon, K.; Chiari, Y. *Macromolecules* 2008, 41, 95.
- [Jia07] Jiang, X. L.; Luo, S. J.; Sun, K.; Chen, X. D. *eXPRESS Polymer Letters Vol* 2007, 1 (4), 245.
- [Kar03] Karian, H. G. *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites 2<sup>nd</sup> Edition*; Marcel Dekker Inc: Basel, 2003.
- [Kar09] Karger-Kocsis, J. *Nano-and Micro-mechanics of Polymer Blends and Composites*; Carl Hanser Verlag: München, 2009.
- [Kau86] Kaush, H. H. *Failure of Plastic*, Carl Hanser Verlag: New York, 1986.
- [Kei84] Keith, H. D.; Loomis, T. C.; *Journal of Polymer Science, Polymer Physics* 1984, 22, 295.
- [Kel66] Kelly, A. *Strong Solids*; Clarendon Press: Oxford 1966.
- [Kha90] Khanna, Y. P. *Polymer Engineering and Science*, 1990, 30, 24.
- [Kis88] Kishore, K.; Vasanthakumari, R. *Colloid and Polymer Science* 1988, 266, 999.
- [Kle11] Klein, G. *Kunststoffe* 2011, 6, 12.
- [Koh09] Kohlhepp, K. G. *Wie sich der Welt-Kunststoffmarkt verändert*, *Kunststoffe* 2009, 1, 21.

- [Kot02] Kotek, J.; Raab, M. Baldrian, J.; Grellmann, W. *J Appl Polym Sci* 2002, 85, 1174.
- [Kot04] Kotek, J.; Kelnar, I.; Baldrian, J.; Raab, M. *European Polymer Journal* 2004, 40, 679.
- [Kov77] Kovacs, A. J.; Straupe, C.; Gontheir, A. *J Polym Sci, Polym Symp Ed* 1977, 59, 31.
- [Kur84] Kurz, W.; Fisher, D. J. *Fundamentals of Solidification*; Trans Tech Publications: Aedermannsdorf, 1984.
- [Lab01] Labour, T.; Gauthier, C.; Séguéla, R.; Vigier, G.; Bomal, Y.; Orange, G. *Polymer* 2001, 42, 7127.
- [Lam94] Lambert, W. S.; Phillips, P. J. *Macromolecules* 1994, 27, 3557.
- [Lau73] Lauritzen, J. I. *J Appl Phys* 1973, 44, 4352.
- [Lec03] Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H. *Makromolekulare Chemie 3. überarbeitete und erweiterte Auflage*; Birkhäuser Verlag: Basel, 2003.
- [Lee01] Lee, J. W.; Lee, S. W.; Lee, B.; Ree, M. *Macromol Chem Phys* 2001, 202, 3072.
- [Len65] Lenz, R. W. *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, Interscience Publ.: New York, 1967.
- [Lim93] Lim, G. B. A.; McGuire, K. S.; Lloyd, D. R. *Polymer Engineering and Science* 1993, 33 (9), 537.
- [Liu01] Liu, X.; Wu, Q. *Polymer* 2001, 43, 1933.
- [Lon95] Long, Y.; Shanks, A. R.; Strachurski, H. Z. *Prog Polym Sci* 1995, 20, 651.
- [Lor99] Di Lorenzo, M. L.; Silvestre, C. *Prog. Polym. Sci* 1999, 24, 917.
- [Lot96] Lotz, B.; Wittmann, J. C.; Lovinger, A. J. *Polymer* 1996, 37, 4979.
- [Luo03] Luo, J. J.; Daniel, I. M. *Composites Science and Technology* 2003, 63, 1607.
- [Mai03] Maiti, P.; Okamoto, M. *Macromolecular Materials and Engineering* 2003, 288, 440.
- [Mar02] Marco, C; Gómez M. A; Ellis, G; Arribas, J. M. *J Appl Polym Sci* 2002, 86, 531.
- [Mcp09] McPherson, A. *Introduction to Macromolecular Crystallography 2<sup>nd</sup> Edition*; John Wiley & Sons Inc: New Jersey, 2009.
- [Mai05] Maier, G. *Dissertation, Material Center Leoben Forschung GmbH, Leoben* 2005.
- [Mei04] Meier, H.; Schäfer, M. *Die Welt der Polyamide, Fachtagung Polyamide, 23. Juni 2004, Würzburg*.
- [Men83] Menczel, J.; Varga, J. *Journal of Thermal Analysis*, 1983, 28, 161.
- [Mic92] Michler G. H. *Kunststoff-Mikromechanik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*, Carl Hanser Verlag: Wien, 1992.
- [Mon01] Moneke, M. *Die Kristallisation von verstärkten Thermoplasten während der schnellen Abkühlung und unter Druck, Dissertation, TU Darmstadt, 2001*.
- [Mon82] Monasse, B. *Dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1982*-
- [Mon86] Monasse, B.; Haudin, J. M. *Colloid and Polymer Science* 1986, 264, 117.
- [Muc00] Mucha, M.; Marszalek, J.; Fidrych, A. *Polymer* 2000, 41, 4137.
- [Mül01] Müller, M. *Kunststoffe aus Makromolekülen*; Bayer AG: Leverkusen, 2001.
- [Mut04] Muthukumar, M. *Advances in Chemical Physics* 2004, 128, 1.
- [Naf08] Naffakh, M.; Martin, Z.; Marco, C.; Gomez, M.; Jimenez, I. *Thermochimica Acta* 2008, 472, 11.
- [Nag00] Nagarajan, K.; Levon, K.; Myerson, A. S. *Journal of Thermal Analysis and Clorimetry* 2000, 59, 497.
- [Nai01] Naiki, M.; Fukui, Y.; Matsumura, T. *J Appl Polym Sci* 2001, 79, 1693.

- [Nat60] Natta, G.; Corradini, P. *Rubber Chem Tech* 1960, 33, 703.
- [Oku07] Okui, N.; Umemoto, S.; Kawano, R.; Mamun, A. *Leet Notes Phys* 2007, 714, 391.
- [Oza71] Ozawa, T. *Polymer* 1971, 12, 150.
- [Pap05] Papageorgiou, G. Z.; Achilias, D. S.; Bikiaris, D. N.; Karayannidis, G. P. *Thermo-chimica Acta* 2005, 427, 117.
- [Pap07] Papageorgiou, G. Z.; Achilias, D. S.; Bikiaris, D. N. *Maceomol. Chem. Phys.* 2007, 208, 1250.
- [Pas05] Pasquini, N. *Polypropylene Handbook*, 2<sup>nd</sup> Edition; Carl Hanser Verlag: München, 2005.
- [Puk04] Pukánszky, B.; Móczó, J. *Macrom Symp* 2004, 214, 115.
- [Puk97] Pukánszky, B.; Mudra, I.; Staniek, P. *Journal of Vinyl and Additive Technology* 1997, 3, 53.
- [Puk98] Pukánszky, B.; Fekete, E. *Polym Compos* 1998, 6, 13.
- [Puk99] Pukánszky, B.; Fekete, E. *Advances in Polymer Science* 1999, 139, 109.
- [Qui89] Quirk, R. P.; Isamarraie, M. A. In *Polymer Handbook*, Ed: Brandrup, J.; Immergut, E. H. Wiley Interscience: Chichester 1989, Part V.
- [Raa04] Raab, M.; Ščudla, J.; Kolařík, J. *European Polymer Journal* 2004, 40, 1317.
- [Ros05] Rosa, C. D.; Auriemma, F.; Resconi, L. *Macromolecules* 2005, 38, 10080.
- [Rum42] Rumpf, H. In *Agglomeration*, Knepper, W. A., Ed.; Wiley, New York, 1962, p.379.
- [Ryb82] Rybníkář, F. *J Appl Polym Sci* 1982, 27, 1479.
- [Saj02] Sajkiewicz, P. *J Polym Sci B* 2002, 40, 1835.
- [Saj03] Sajkiewicz, P. *J Polym Sci B* 2003, 41, 68.
- [San73] Sandhez, I. C.; Eby, R. K. *Macromolecules* 1973, 6, 631.
- [Sch11] Schultz, J. M. *Polymer Crystallisation: The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers*; Oxford University Press: New York, 2011.
- [Sch81] Schatt, W. *Einführung in die Werkstoffwissenschaft*; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1981.
- [Sch87] Schlumppf, H. P. *Kunststoffe* 1987, 77, 1092.
- [Sch90] Schwarzl, F. R. *Polymermechanik*; Springer-Verlag: Berlin, 1990.
- [Sch92] Schwarz, O. *Kunststoffkunde*; Vogel Verlag: Würzburg, 1992.
- [She82] Sheldon, R. P. *Composite Polymeric Materials*; Appl. Sci. Publ.: New York 1982.
- [Son91] *Reibung und Verschleiß eigenverstärker Polymerwerkstoffe*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, 1991.
- [Spe01] Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science* 3<sup>rd</sup> Edition; John Wiley & Sons Inc: New York, 2001.
- [Spi09] Spieß, L.; Schwarzer, R.; Behnhen, H.; Teichert, G.; *Moderne Röntgenbeugung – Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker* 2. Auflage; Vieweg Taubner Verlag: Wiesbaden, 2009.
- [Spi03] Spitalsky, Z.; Bleha, T. *Polymer* 2003, 44, 1603.
- [Str02] Strobl, G. *Physik kondensierter Materie*; Springer-Verlag: Berlin, 2002.
- [Str97] Strobel, G. *The Physics of Polymers*; Springer-Verlag: Berlin, 1997.
- [Sup00] Supaphol, P. *J Appl Polym Sci* 2000, 78, 338.
- [Sup02] Supaphol, P.; Sapruiell, J. E. *J Appl Polym Sci* 2003, 86, 1009.

- [Tak66] Takayanagi, M.; Imada, I.; Kajiyama, K. *J Polym Sci C* 1966, 15, 263.
- [Tan05] Tanniru, M.; Misra, R. D. K. *Mater Sci Eng A* 2005, 405, 178.
- [Tie97] Tieke, B. *Makromolekulare Chemie: eine Einführung*; VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, 1997.
- [Til57] Till, P. H. *J Polym Sci* 1957, 24, 301.
- [Tjo04] Tjong, S. C. ; Bao, S. P. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics* 2004, 42, 2878.
- [Tur49] Turnbull, D.; Fisher, J. C. *J Chem Phys* 1949, 17, 71.
- [Ume03] Umemoto, S.; Hayashi, R.; Kawano, R.; Kikutani, T.; Okui, N. *Journal of Macromolecular Science* 2003, B42, 421.
- [Utr04] Utracki, L. A. *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*; Rapra Technology Limited: Shawbury, Shrewsbury: Shropshire 2004.
- [Var02] Varga, J. *J Macromol Sci Phys* 2002, B41, 1121.
- [Vas05] Vasile C.; Pascu M. *Practical Guide to Polyethylene*; Rapra Technology Limited: Shawbury, 2005.
- [Vya04] Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N. *Macromol, Rapid. Commun.* 2004, 25, 733.
- [Vya06] Vyazovkin, S.; Dranca, I. *Macromol. Chem. Phys.* 2006, 207, 20.
- [Wag01] Wagner, J.; Phillips, P. J. *Polymer* 2001, 42, 8999.
- [Wan08] Wang, J.; Dou, Q. *Polym Int* 2008, 57, 233.
- [Web97] Weber, A.; Ehrenstein, G. W. *Gummi, Fasern, Kunststoffe (GAK)* 1997, 50, 892.
- [Whi02] White, J. L.; Potente, H. *Screw Extrusion, Technology and Science*; Carl Hanser Verlag: München, 2002.
- [Wil61] Wilfong, R. E. *J Polym Sci* 1961, 54, 385.
- [Wu04] Wu, T. M.; Lien, Y. H.; Hsu, S. F. *J Appl Polym Sci* 2004, 94, 2196.
- [Wun76] Wunderlich, B. *Macromolecular Physics*; Academic Press: New York, 1976; Vol. 2.
- [Wun80] Wunderlich, B. *Macromolecular Physics. Crystal melting, vol. 3*; Academic Press: New York, 1980.
- [Xan05] Xanthos, M. *Functional Fillers for Plastics*; Willey-VCH: Weinheim, 2005.
- [Xu05] Xu, J. T.; Zhao, Y. Q.; Wang, Q.; Fan, Z. Q. *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 620.
- [Yip05] Yiping, H.; Guangmei, C.; Zhen, Y.; Hongwu, L.; Yong, W. *European Polymer Journal* 2005, 41, 2753.
- [You88] Young, R. J. *Mater. Forum* 1988, 11, 210.
- [Zwe09] Zweifel, H.; Maier, R. D.; Schiller, M. *Plastics Additives Handbook 6<sup>th</sup> Edition*; Carl Hanser Verlag: München, 2009.

## 9 BEITRÄGE IN FACHZEITSCHRIFTEN

# The Influence of Talc as a Nucleation Agent on the Nonisothermal Crystallization and Morphology of Isotactic Polypropylene: The Application of the Lauritzen–Hoffmann, Avrami, and Ozawa Theories

Nikola Kocic, Karsten Kretschmer, Martin Bastian, Peter Heidemeyer

SKZ—Das Kunststoff-Zentrum, Würzburg, Deutschland

Received 12 October 2011; accepted 24 January 2012

DOI 10.1002/app.36880

Published online 27 April 2012 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

**ABSTRACT:** A new method is proposed, which can be used to analyze the influence of different additives and fillers on the nonisothermal crystallization of polymers. The composites of talc in isotactic polypropylene (i-PP) were prepared using a corotating twin-screw extruder. The compounds were subsequently dried and injection molded. PP morphology and talc dispersion were visualized using optical microscopy and computed tomography. Wide-angle X-ray scattering and small-angle X-ray scattering measurements provided an insight into the crystal structure of PP. The data obtained from nonisothermal DSC measurements were fitted to the Avrami model for the nonisothermal case. The calculated Avrami's exponent ( $n$ ), which takes into account the influence of talc on the nucleation and growth of the PP crystals, was used in the

combination of Lauritzen–Hoffman and Ozawa models to calculate the nucleation parameter ( $K_g$ ). A good agreement was found between the model predictions and literature values. The examination shows that the developed model extension gives an expected trend in the case of i-PP filled with talcs from the same origin but with different particle sizes. Furthermore, it is shown that delaminated talc with a higher specific surface is more efficient in nucleation of i-PP. Thus, the introduced model extension could be a useful tool for comparing of nucleation ability of different additives in the crystallization of polymers. © 2012 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 126: 1207–1217, 2012

**Key words:** crystallization; morphology; modeling; composites; thermoplastics

### INTRODUCTION

Thermoplastic materials are increasingly used in industrial production. This counts especially for semi-crystalline polymers, such as polyethylene, polypropylene (PP), or polyamide. The tertiary structure (supermolecular structure) of isotactic PP is relatively complicated. PP crystallizes in different crystal forms.<sup>1</sup> The degree of crystallinity as well as crystal form, structure, and orientation of the crystal unit (lamellae and spherulite) varies widely due to changes in the PP structure<sup>1–5</sup> or the processing parameters.<sup>1,6,7</sup> The introduction of a second component into PP further modifies the thermodynamics and kinetics of the crystallization process, which, as a consequence, further changes the morphology, quantity, and orientation of the PP crystal phase.<sup>5,8–13</sup> These changes in morphology can drastically alter physical properties, such as transparency, impact strength, Young's modulus, yield stress, or elongation at brake.<sup>3,5,14–19</sup> Consequently, nucleation agents are

used to achieve some desirable properties or to decrease the cycle times during injection molding.

Pure talc (hydrated magnesium silicate) is often used as filler in the plastic industry. A large amount of the talc used is mixed with PP. This is due to the different properties of the compound, which depend on the structure of PP, the properties, dimensions, and concentration of talc.<sup>20</sup> It is a known fact that talc has a strong nucleating effect on PP. Fujiyama and Wakino,<sup>21</sup> for example, observed a slight increase in crystallinity for composites with 0.5 wt % of talc compared to pure PP. Ferrage et al.<sup>12</sup> examined several types of talc (talcs from China, Spain, Italy, Gabon, and Brazil) as nucleation agents. From wide-angle X-ray scattering (WAXS) experiments, they concluded (similar to Denac et al.<sup>22</sup>) that talc is a strong  $\alpha$ -nucleation agent in the case of PP and showed that the crystallization of PP on talc particles has an epitaxial relationship characterized by a strong orientation of PP chains. To characterize the nucleation effect of talc, they used an onset of crystallization temperature ( $T_{c,onset}$ ), determined from nonisothermal DSC measurements and intensity ratio between (040) and (110) reflections of  $\alpha$ -form of isotactic polypropylene (i-PP), measured with WAXS. They found a good correlation between  $T_{c,onset}$

Correspondence to: N. Kocic (n.kocic@skz.de).



and both  $I(110)/I(040)$  and particle size  $d_{50}$  and concluded that the presence of talc particles in the concentration of 0.5 wt % causes the crystallization to be complete after only 50 min, compared to 2 h for pure PP. They believed that talc particle size is the principal factor affecting the crystallization of PP, where the talc samples with the finest particles sizes are more efficient as nucleation agent in the case of PP. Pukánszky und Móczó<sup>13</sup> showed that talc is a stronger nucleation agent than calcium carbonate in respect to PP. The change in the vol % of talc from 0 to 30% produces the increase of the crystallization peak temperature from 117 to  $\sim 135^\circ\text{C}$  and the change in the heat of fusion (i.e., degree of crystallinity) from 103 to 114 J/g.

Isothermal crystallization of polymers has been widely examined.<sup>23</sup> The Avrami macrokinetic model has been used to analyze the overall kinetics of crystallization<sup>4,24,25</sup>:

$$X(t) = 1 - \exp[-Kt^n] \quad (1)$$

where  $X(t)$  is the relative degree of crystallinity as a function of time, defined as

$$X(t) = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_0^{t_{\text{end}}} \frac{dH}{dt} dt} \quad (2)$$

In eq. (2),  $dH$  denotes the measured enthalpy of crystallization during an infinitesimal time interval  $dt$ . The limits  $t$  and  $t_{\text{end}}$  are used to denote the elapsed time during the crystallization and at the end of the process, respectively. Avrami's exponent ( $n$ ) and Avrami's rate constant ( $K$ ) are constants specific to a given crystalline morphology and type of nucleation for particular crystallization conditions.<sup>26</sup> The double logarithmic form of eq. (1) is used to fit the experimental data:

$$\log[-\ln(1 - X(t))] = \log K + n \cdot \log t \quad (3)$$

If the model adequately represents the process, the plot of the left-hand side of the eq. (3) versus  $\log t$  should be a straight line, with the Avrami's exponent  $n$  as the slope and  $\log K$  as the intercept. The Avrami model is made under the assumption of unimpeded spherical crystal growth and complete crystallization.<sup>24,27</sup> Because of this, it represents the initial portions of polymer crystallization correctly, but for the later stages of crystallization, it deviates from the experimental data.<sup>4</sup> Some authors used the Avrami approach for the case of nonisothermal crystallization.<sup>24,28,29</sup> However, it should be pointed out that when it comes to nonisothermal crystallization, the Avrami parameters  $K$  and  $n$  do not have the

same physical meaning, as when speaking about isothermal crystallization.<sup>30</sup>

The Avrami equation provides useful data on the overall kinetics of crystallization, but gives little insight into the molecular organization of the crystalline regions, the structure of the spherulite, etc.<sup>4</sup>

Isothermal polymer crystallization can also be analyzed using the spherulitic growth rate  $[G(T)]$  in the context of the Lauritzen–Hoffman theory,<sup>31</sup> which is made under the assumption of regular, adjacent reentry folding, and a kinetically controlled nucleation process.<sup>4,23</sup> Concerning this approach, the growth rate  $G$  is given as a function of the crystallization temperature  $T$  by the following biexponential equation:

$$G(T) = G_0 \exp\left[\frac{-U}{R(T - T_\infty)}\right] \exp\left[\frac{-K_g}{T\Delta T}\right] \quad (4)$$

where  $G_0$  is the pre-exponential factor, which accounts for the factors that affect the transport of macromolecular chains toward the growing site,  $U$  is the activation energy for the transport of polymer segments to the site of crystallization,  $T_\infty$  is the theoretical temperature at which all motion associated with viscous flow or reptation ceases and is defined as  $T_\infty = T_g - 30$ ,  $T_g$  is the glass transition temperature,  $K_g$  is the nucleation parameter, which denotes the energy required for the formation of a nucleus of a critical size (in  $K^2$ ),  $\Delta T$  denotes the supercooling (equal to  $T_m^0 - T$ ), whereby  $T_m^0$  is the equilibrium melting temperature and  $R$  is the universal gas constant. The values of  $G_0$ ,  $U$ , and  $K_g$  are not temperature dependent. The first exponential term in eq. (4) contains the contribution of the diffusion process, while the second exponential term represents the contribution of the nucleation process to the spherulitic growth rate. The nucleation parameter ( $K_g$ ) can be calculated from

$$K_g = \frac{\zeta \sigma \sigma_e b_0 T_m^0}{k_b \Delta H_f} \quad (5)$$

where  $\zeta$  is the parameter of the mode of nucleation (four in case of heterogeneous nucleation,<sup>27</sup> that is, regime 3<sup>4</sup>),  $\sigma$  and  $\sigma_e$  are the side surface (lateral) and fold surface-free energies, which measure the work required to create a new surface,  $b_0$  is the single layer thickness,  $\Delta H_f$  is the enthalpy of the melting of an ideal crystal, and  $k_b$  is the Boltzmann constant. When it comes to isothermal crystallization, the nucleation parameter  $K_g$  can be calculated from eq. (4) using the logarithmic transformation:

$$\ln(G(T)) + \frac{U}{R(T - T_\infty)} = \ln(G_0) - \frac{K_g}{T\Delta T} \quad (6)$$



If the left side of the eq. (6) is plotted against  $1/(T\Delta T)$ , a straight line with the slope  $K_g$  should be obtained, when the model adequately represents the process.

As opposed to isothermal crystallization, only a few models have been developed to explain nonisothermal crystallization.<sup>30</sup> The reason behind this is the cooling rate, which could further complicate the situation. However, isothermal measurements are often restricted to a narrow crystallization temperature range, because the response time of the measuring system must be small compared to the overall crystallization time.<sup>32</sup> The actual processing is also often nonisothermal in nature.<sup>28,25</sup> Hence, examinations under nonisothermal conditions are a useful complement in order to understand the crystallization of polymers during the process. The Model developed by Ozawa<sup>33</sup> is used for the nonisothermal crystallization under a constant cooling rate. In the development of this model, it is assumed that crystals originate from the nuclei and expand as spheres. According to Ozawa, the nonisothermal crystallization process can be divided into an infinite number of small isothermal crystallization steps, with the radial growth rate being constant at any given step. In this manner, the untransformed fraction of polymer at temperature  $T$  can be calculated as follows:

$$1 - X(T) = \exp \left[ \frac{-g \int_{T_m^0}^T N(\theta) [R(T) - R(\theta)]^m G(\theta) d\theta}{\alpha^n} \right] \quad (7)$$

where  $X(T)$  denotes the relative degree of crystallinity as a function of temperature,  $N(\theta)$  is the number of nuclei per unit volume activated between  $T_m^0$  and  $\theta$ ,  $G(\theta)$  is the radial growth rate at a given temperature  $\theta$ ,  $\alpha$  is the cooling rate ( $\alpha = dT/dt$ ),  $g$  represents the factors that depend on the dimension of the growth, and  $n$  is Ozawa's exponent, which is related to, but different from the Avrami exponent<sup>34</sup> and is equal to  $m + 1$  for the instantaneous, that is,  $m + 2$  for the sporadic nucleation, respectively. Factors  $g$  and  $m$  are given in Table I.

Functions  $X(T)$  and  $R(Q)$  are given by

$$X(T) = \frac{\int_0^T \frac{dH}{dT} dT}{\int_0^{T_{end}} \frac{dH}{dT} dT} \quad (8)$$

and

$$R(T) = \int_{T_m^0}^T G(\theta) d\theta; \quad (9)$$

**TABLE I**  
Factors  $g$  and  $m$  Concerning the Dimension of Crystall Growth, Used in Ozawa's Equation

Dimension of growth	$m$	$g$
One-dimensional growth	0	Area of the nuclei
Two-dimensional growth	1	$2\pi$
Three-dimensional growth	2	$3\pi$

Monasse and Haudin<sup>32</sup> proposed an extension of Ozawa's theory to predict the nucleation parameter ( $K_g$ ) under nonisothermal conditions. Through appropriate combination and mathematical transformations of eqs. (4) and (7), they obtained the following equation:

$$\frac{2}{3} \ln[-\ln(1 - X(T))] - \ln \left( -\frac{d(\ln(1 - X(T)))}{dT} \right) - \frac{U}{R(T - T_\infty)} = C + \frac{K_g}{T(T_m^0 - T)} \quad (10)$$

where  $C$  is a constant. As regards pure PP, they plotted experimental values on the left-hand side of the eq. (10) against  $1/(T_m^0 - T)$  and obtained  $K_g$  as the slope.

In this article, we used the nonisothermal DSC measurements and a newly proposed extension of the Monasse-Haudin approach to calculate and discuss the influence of talc as a nucleation agent in the crystallization of i-PP. To quantify the effect of different talc concentrations on the nucleation of i-PP, we calculated the nucleation parameter ( $K_g$ ) for every talc concentration. The influence of talc particle size as well as talc specific surface on  $K_g$  was also examined using the proposed model extension.

## EXPERIMENTAL

### Materials

PP HD120MO, which is 95% isotactic, with an  $M_w = 365$  kg/mol,  $M_w/M_n = 5.4$ ,<sup>35</sup> and a melt flow index (MFI) of 8 g/10 min at 230°C/2.16 kg was kindly supplied by Borealis. This grade of PP is not nucleated, does not contain antistatic agents, and contains an antioxidant package based on phosphites/phenolics and a stearate-based acid scavenger. Fintalc M05SLC was kindly supplied by Mondo Minerals and was used as filler for the basic study. To discuss the influence of talc particle size on  $K_g$ , we used Fintalc M10 E, Fintalc M15 E, and Fintalc M30 SL, also supplied by Mondo Minerals. Two other talc types (Jetfine 8CF and Luzenac HAR T84) from Luzenac were used for investigating the influence of the specific surface of talc particles with the same origin and particle size on the crystallization of i-PP. The main properties of the talc types

**TABLE II**  
The Main Properties of the Talc Used (Manufacturer Data)

Talc type	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Top cut ( $\mu\text{m}$ )	Specific surface BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Fintalc M05SLC	2.3	10 <sup>a</sup>	9.5
Fintalc M10E	2.8	13 <sup>a</sup>	8
Fintalc M15E	4.2	14 <sup>a</sup>	6.5
Fintalc M30SL	10	27 <sup>a</sup>	3.5
Jetfine 8CF	2	5.7 <sup>b</sup>	8
Luzenac HAR T84	2	11.3 <sup>b</sup>	16

<sup>a</sup>  $d_{98}$ .

<sup>b</sup>  $d_{95}$ .

used are summarized in Table II. Neither of the talc types is surface-coated. All materials were used as received.

### Composite preparation

All composites were prepared by melt mixing on a Leistritz (model ZSE 18 Hpe) corotating twin-screw extruder ( $L = 810$  mm,  $D = 18$  mm) with a temperature profile of 225, 225, 225, 215, 215, 210, 210, and 205°C (die), screw speed of 240  $\text{min}^{-1}$ , and throughput of 6 kg/h (torque was between 80 and 90%). Along the screws, there were appropriate screw elements in order to introduce polymer melting and particle fine dispersion in the polymer melt. The process parameters were adjusted to obtain the smallest possible degradation of PP and held constant afterward. As a rough sign of the amount of degradation, the MFI was used. The difference in MFI between compounded and as-received pellets without filler for the acceptable temperature profile in extruder was 1 g/10 min (at 230°C/2.16 kg). To check if the proposed talc concentrations were reached, an annealing of compounded granulate was carried out at 600°C for 3.5 h, and the results are shown in Figure 1.

As shown, the difference between the desired and obtained talc concentrations during compounding was in all cases less than 0.35% and can therefore be neglected.

After compounding, the pellets were air dried at 80°C for 45 min in a drying chamber and injection molded using the Battenfeld Unilog 4000 machine, with barrel temperatures of 200, 205, 210, and 215°C (die), a mold temperature of 25°C, an injection rate of 50  $\text{cm}^3/\text{s}$ , and a holding pressure of 800 bar. To isolate the influence of talc, all the process parameters were held constant.

### Characterization

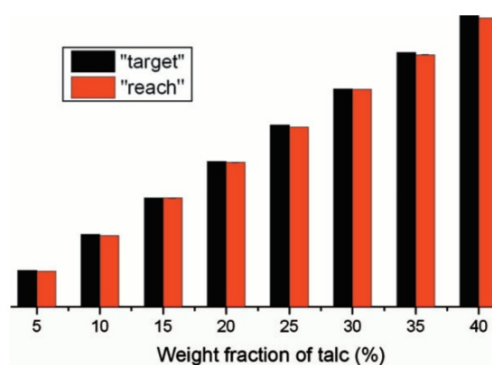
An analysis of the crystallization of the PP composites was performed in a Netzsch 200F3 Maia differ-

ential scanning calorimeter. Indium, zinc, lead, bismuth, and tin standards were used for temperature calibration. Samples of  $18.4 \pm 0.5$  mg were always cut from the same (middle) position of the injection-molded tensile test specimen. Samples are first heated to 205°C with the rate of 10 K/min, held for 5 min at this temperature to erase the former thermal history, and subsequently cooled with the same speed to room temperature. The data obtained from the DSC cooling cycle were used for the investigation of composite crystallization. Three measurements were performed for every talc concentration, and all the subsequent calculated values are the averages obtained from the three measurements.

To see the influence of specific surface (BET) of the talc with the same chemical structure and  $d_{50}$ , two types of Luzenac talcs were compounded with i-PP. The thermal properties of the obtained granulates were investigated using the same DSC program, as in the case of Mondo talc.

Changes in the PP morphology and quality of talc dispersion were visualized using optical light microscopy. Slices of 15–18  $\mu\text{m}$  were prepared using microtome and observed using Axioskop 2 MAT Zeiss equipped with AxioCam MRC with magnification of 500 $\times$  in all cases.

The agglomeration of talc particles in the composite with 5 and 10 wt % of M30 talc was visualized with computed X-ray tomography (CT). For this purpose, exaCT s50HR computer tomograph was used. The samples with dimensions 10  $\times$  4  $\times$  5 mm were cut from the same tensile bars used for DSC measurements and scanned at 40 kV and 300 mA with an integration time of 0.6 s and a resolution of 16.35  $\mu\text{m}$ . The data were analyzed using the software VG Studio MAX 2.0 and the software tool "defect analysis" with the option "inclusions" and the method "enhanced."



**Figure 1** A comparison of the desired and obtained talc concentration after annealing at 600°C for 3.5 h as regards PP filled with Fintalc M05 SLC. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]



For the characterization of the crystal structure of PP and the determination of overall degree of crystallinity, we used WAXS analysis. These measurements were carried out on the sliced parts from the middle of the injection-molded samples, using a Siemens D 5005 with Cu K $\alpha$  radiation of 1.54 Å wavelength at 40 kV and 40 mA. 2 $\theta$  scan was carried out at a scan speed of 0.6°/min in the 2 $\theta$  range from 6 to 40°. The samples for WAXS measurements were cut in the same manner as the parts for DSC, and the X-ray beam was set to have a shape and dimensions similar to a cross section of injection-molded parts. In this manner, obtained crystal structure should reflect the average throughout the cross section of the injection-molded parts.

The crystalline long period was measured using a Bruker Nano Star small-angle X-ray scattering (SAXS) with a 2D detector and Cu K $\alpha$  radiation (45 kV/650  $\mu$ A). The sample-detector distance was 106.5 cm, and the measurements were conducted in the transmission mode. The samples for SAXS measurements were prepared in the same manner as the parts for WAXS. From the SAXS measurements, long period ( $D$ ) was calculated and related to the lamellar thickness ( $l_c$ ) using previously determined crystallinity ( $X_c$ ) and eq. (11).<sup>36</sup>

$$l_c = D - X_c \tag{11}$$

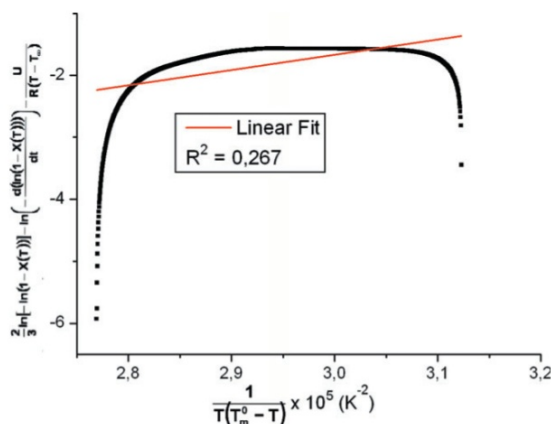
**RESULTS AND DISCUSSION**

**Mathematical development**

Using eq. (10), we attempted to find the influence of talc with different concentrations on the nucleation of i-PP. The result of fitting is presented in Figure 2 for the composite with 5 wt % of Fintalc M05 SLC. Unfortunately, fitting the experimental data into this model did not give the satisfactory linear correlation necessary to find a nucleation parameter  $K_{g'}$ , as can be seen from Figure 2. The reason could be the inadequate values of the  $m$  and  $n$  parameter in Ozawa's model as regards PP/talc composite. During the development of eq. (10), it was assumed that nucleation is instantaneous (thus, parameter  $n$  is equal to  $m + 1$ ) and that crystals grow in three dimensions (so the parameter  $m$  is equal to 2).

It is obvious that  $m$  and  $n$  cannot be taken as constants, because they change, due to the influence of talc on nucleation and growth of PP crystals and also do not have to be integer numbers. We thus tried to adapt the eq. (10) to our conditions.

We start from Ozawa model [eq. (7)], which for the case of athermal and instantaneous nucleation [ $N(\theta) = \text{const}$ ] can be written as



**Figure 2** The fitting of the experimental data with eq. (10) for PP filled with 5 wt % of Fintalc M05 SLC. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

$$1 - X(T) = \exp \left[ \frac{-gN}{\alpha^n} \int_{T_m^0}^T [R(T) - R(\theta)]^m G(\theta) d\theta \right] \tag{12}$$

where

$$R(T) = \int_{T_m^0}^T G(\theta) d\theta \tag{13}$$

Thus,

$$1 - X(T) = \exp \left[ \frac{-gN}{\alpha^n(m+1)} R(T)^{(m+1)} \right] \tag{14}$$

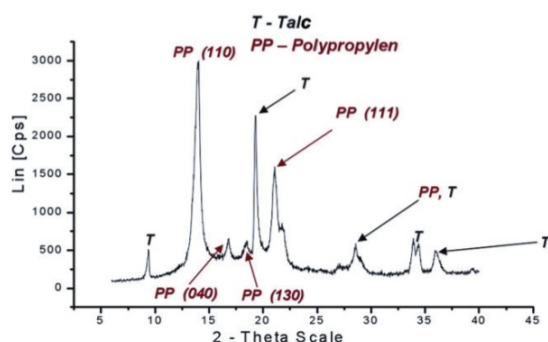
and

$$\ln(-\ln(1 - X(T))) = \ln \left( \frac{gN}{m+1} \right) - n \ln \alpha + (m+1) \ln R(T) \tag{15}$$

whereas

$$\begin{aligned} \frac{d(\ln(1 - X(T)))}{dT} &= \frac{-gN}{\alpha^n} R(T)^m G(T) \Rightarrow \\ \Rightarrow \ln \left( \frac{d(\ln(1 - X(T)))}{dT} \right) &= \ln(-gN) - n \ln(\alpha) \\ &+ m \ln(R(T)) + \ln(G(T)) \end{aligned} \tag{16}$$

We now introduce eq. (15) in eq. (16) to obtain logarithm of the spherulite growth rate  $\ln[G(T)]$  as follows:



**Figure 3** Wide-angle X-ray diffractogram for the PP composite containing 15 wt % of Fintalc M05 SLC. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]

$$\ln(G(T)) = \ln\left(\frac{d(\ln(1 - X(T)))}{dT}\right) - \frac{m}{m+1} \ln(-\ln(1 - X(T))) - \left[ \ln(-gN) - \frac{m}{m+1} \ln\left(\frac{gN}{m+1}\right) - \frac{n}{m+1} \ln(\alpha) \right] \quad (17)$$

Because  $m$ ,  $g$ ,  $n$ , and  $\alpha$  are constants for a given talc concentration, eq. (17) can be written in the form:

$$\ln(G(T)) = \ln\left(\frac{d(\ln(1 - X(T)))}{dT}\right) - \frac{m}{m+1} \ln(-\ln(1 - X(T))) - \phi \quad (18)$$

where  $\phi$  is constant.

We now assume that nonisothermal nucleation with a constant cooling rate could be well approximated with a finite number of isothermal segments. Thus, combining the Lauritzen–Hoffman model for the isothermal case [eqs. (6) and (18)] leads to

$$\ln\left(\frac{d(\ln(1 - X(T)))}{dT}\right) - \frac{m}{m+1} \ln(-\ln(1 - X(T))) + \frac{U}{R(T - T_\infty)} = [\ln(G_0) + \phi] - \frac{K_g}{T(T_m^0 - T)} \quad (19)$$

We further assume that crystal growth deviates from the pure three-dimensional growth. Concerning this assumption factor,  $m$  cannot be taken as a constant, but must be calculated experimentally. The best linear fit of eq. (19) was obtained calculating factor  $m$  as  $n - 2$  for every talc concentration, where the parameter  $n$  was obtained from experimental data using eq. (3) for the nonisothermal case. In this study, the  $T_g$  value of PP used was 253 K,  $T_\infty = T_g - 30$ ,  $T_m^0 = 481$  K,  $U = 6280$  J/mol, and  $X(T)$  were

obtained from DSC nonisothermal experiments, using eq. (8).

### Experimental results

Figure 3 shows an example of WAXS diffractogram of PP containing 15 wt % of talc.

For all talc concentrations, only  $\alpha$ -form of i-PP was detected, with characteristic peaks at  $2\theta = 14^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $18.5^\circ$ , and  $21.5^\circ$ , as presented in Figure 3. As it can be seen from Figure 3, there is an overlay of PP and talc peaks at about  $2\theta = 28.6^\circ$ .

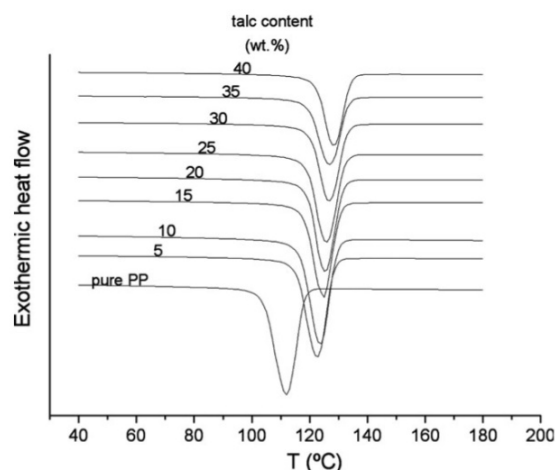
An example of the DSC curves for the pure PP and PP filled with different amount of Fintalc M05 SLC is plotted in Figure 4.

As one can see, the onset of crystallization as well as the crystallization peak temperature is shifted to higher temperatures with increasing talc concentration. It follows that talc has a strong nucleation effect, which should be reflected on the structure and size of crystalline units. Contrary to this, only a slight increase is observed in the overall degree of crystallinity, up to a maximum of 5%.

The influence of talc particles on the nucleation of i-PP can be described by the following equation<sup>2</sup>:

$$\Delta G = \Delta G_c \cdot V + A \cdot \sigma_e = (\Delta H - T_c \cdot \Delta S) \cdot V + A \cdot \sigma_e \quad (20)$$

where  $\Delta G_c$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ , and  $V$  are the crystallization free enthalpy, change in enthalpy, entropy, and nuclei volume, respectively. As a consequence from the nucleation activity of the filler, the number of crystallization nuclei that is produced during simultaneous nucleation is increased,<sup>37,28</sup> and the nucleus



**Figure 4** An example of nonisothermal DSC exotherms in pure PP and PP filled with different amounts of Fintalc M05 SLC.



**TABLE III**  
Long Period ( $D$ ), Overall Degree of Crystallinity ( $X_c$ ), and Lamellae Thickness ( $l_c$ ) in Pure PP and in the Composite Containing 10 wt % of Fintalc M05 SLC

Wt % of Talc (%)	$D$ (Å)	$X_c$ (-)	$l_c$ (Å)
0	123	0.49	60.3
10	133	0.54	71.8

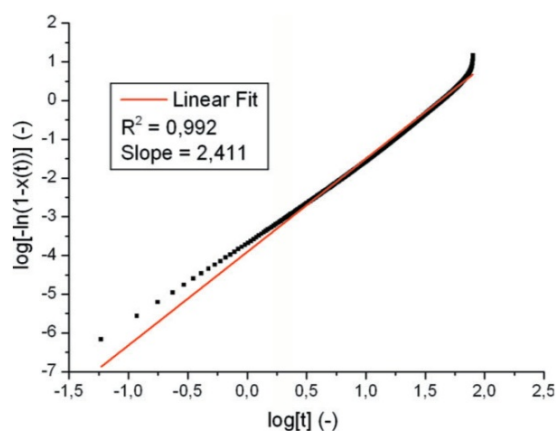
formation free enthalpy ( $\Delta G$ ) is decreased because of a decrease in fold surface free energy,  $\sigma_e$ .<sup>24,38</sup> As a consequence, the crystallization process starts at a higher temperature ( $T_c$ ).<sup>27,37,39</sup> The linear growth rate of polymer crystals is a strong function of the degree of undercooling.<sup>a</sup> For smaller undercooling (higher  $T_c$ ), linear growth is much slower.<sup>28</sup> An increased number of crystallization nuclei, simultaneous nucleation and a lower linear growth rate should give a larger number of thicker and more regular crystals. To prove this, SAXS measurements of pure i-PP were made, as well as PP filled with 10 wt % of Fintalc M05 SLC. Using eq. (11), lamellar thickness is calculated from the long period and presented in Table III. The overall degree of crystallinity ( $X_c$ ) was obtained from WAXS results using the formula  $X_c = P_C / (P_C + P_A + P_T)$ , where  $P_C$  and  $P_A$  are the areas of crystalline and amorphous profile, and  $P_T$  is the area of talc peaks.

As expected on the basis of DSC results and theoretical considerations, an introduction of 10 wt % of Fintalc M05 SLC leads to an increase of lamellar thickness from 60.3 Å (in neat PP) to 71.8 Å (in PP filled with 10 wt % of Fintalc M05 SLC). The change in lamellar thickness should have influence on the mechanical properties of materials. This will be discussed in another work.

From the DSC experiments, the time and temperature-dependent relative degrees of crystallinity [ $X(t)$  and  $X(T)$ ] were obtained, for every infinitesimal interval, using eqs. (2) and (8), respectively. The baseline used for the integration of DSC heat flow was a straight line crossing the end points. For the approximation of the surface between the DSC heat flow and the constructed baseline, we used a trapezoidal rule. Obtained  $X(t)$  and  $t$  are used to fit to Avrami's equation [eq. (3)]. Figure 5 shows the fit for PP with 5 wt % of Fintalc M05 SLC with the parameter  $n$  as the slope.

It can be observed from Figure 5 that experimental data fit well with Avrami's equation. For every talc concentration, correlation coefficient  $R^2$  was not lower than 0.99. Papageorgiou et al.,<sup>24</sup> found that in the case of PP filled with surface-treated  $\text{SiO}_2$  in dif-

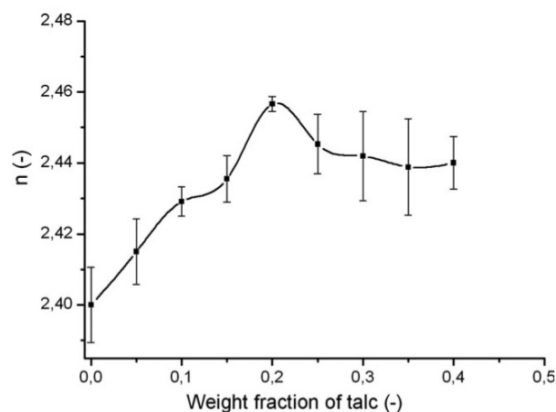
<sup>a</sup>Undercooling is the difference between melting temperature and the onset of crystallization temperature  $T_c$ .<sup>30</sup>



**Figure 5** The Avrami plot for PP filled with 5 wt % of Fintalc M05 SLC. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]

ferent concentrations, Avrami's exponent  $n$  calculated from nonisothermal DSC measurements was lower than the one for the pure PP at the same cooling rate. In contrast, our investigation demonstrates that in the case of PP filled with talc,  $n$  shows the trend of increasing with talc concentration, as presented in Figure 6.

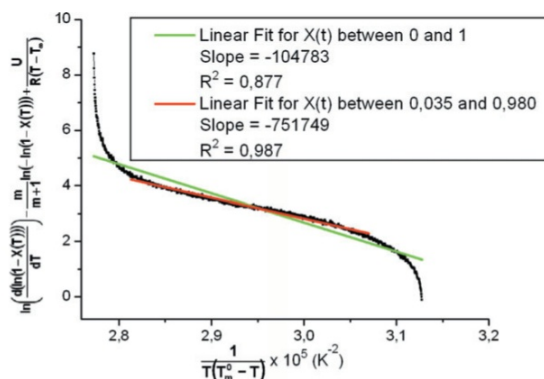
This trend agrees with the findings of Mucha et al.,<sup>27</sup> while the absolute value of  $n$  in the case of pure PP was slightly larger than that obtained by Mucha (2.43 in comparison with 2.16, respectively). Although physical meanings of Avrami's parameters cannot be related to the nonisothermal case in a simple way, the obtained trend of  $n$  clearly shows that the nucleation character and dimension of crystal growth change depends on talc concentration. In the future, more attention should be given to defining



**Figure 6** Avrami's exponent  $n$  from nonisothermal DSC as a function of Fintalc M05 SLC concentration.

1214

KOCIC ET AL.



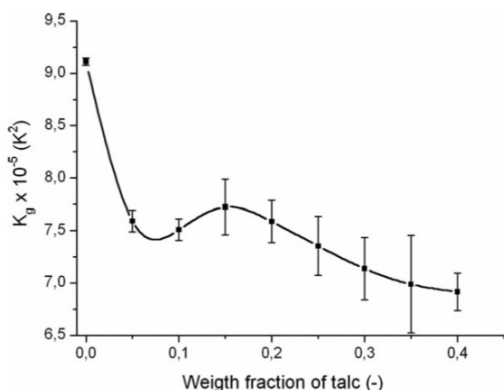
**Figure 7** The fitting of the experimental data with eq. (19) for PP filled with 5 wt % of Fintalc M05 SLC. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]

the physical meaning of Avrami's parameter in this case.

The obtained Avrami's parameters  $n$  were used to fit eq. (19) with experimental results, and the result of fitting is presented in Figure 7 for PP filled with 5 wt % of Fintalc M05 SLC.

As can be seen, eq. (19) gives satisfactory agreement with experiments, except at the beginning and at the end of the process. The correlation coefficient  $R^2$  was not less than 0.87 in all cases. However, for our further calculations, we used the straight part in Figure 7, which corresponds to the relative degree of conversion between 0.035 and 0.98.  $K_g$  values were determined from the slopes and presented in Figure 8.

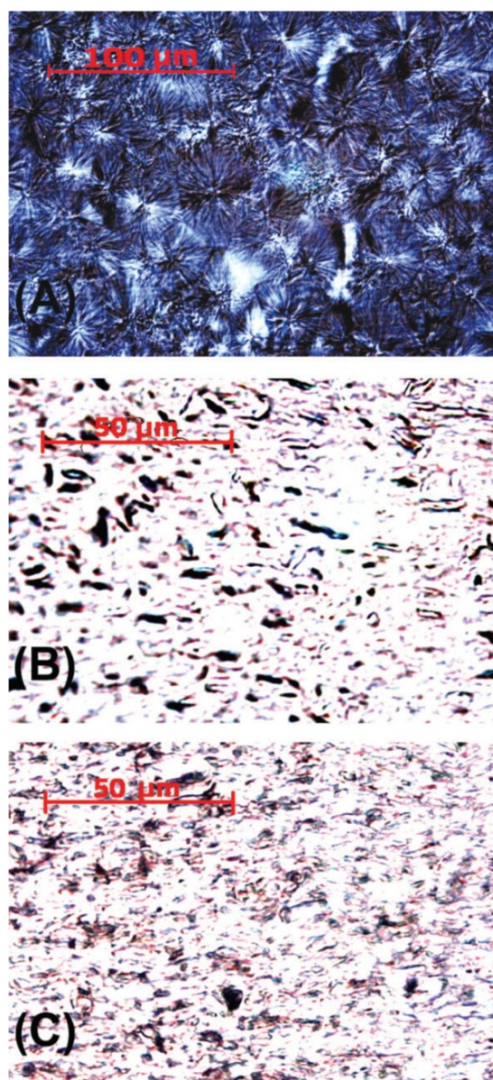
As can be seen from Figure 8, there is a clear tendency for  $K_g$  to decrease as the amount of talc is increased, as a consequence of nucleation activity of talc. After the sharp decrease of  $K_g$  between 0 and 5% of talc, there is a plateau up to  $\sim 20\%$  of talc. Similar behavior obtained in Papageorgiou et al.,<sup>24</sup>



**Figure 8** The obtained  $K_g$  values in respect to concentration of Fintalc M05 SLC.

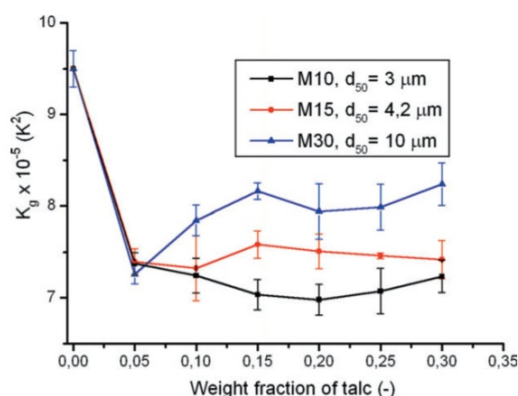
*Journal of Applied Polymer Science* DOI 10.1002/app

where the  $K_g$  decrease is almost linear with  $\text{SiO}_2$  till 7.7 wt % and then shows a plateau up to 10 wt %. In our case, for the concentrations higher than 20 wt % of talc,  $K_g$  further decreases. We assume that when speaking about higher talc concentrations, deagglomeration of talc particles occurs, due to increased shear stress between the numerous particles. To prove this, light microscopy pictures for the pure talc and composites of 5 and 40 wt % were made and presented in Figure 9.



**Figure 9** Light microscopy of (A) pure PP, (B) PP with 5, and (C) 40 wt % of Fintalc M05 SLC. The spherulite size in pure PP was between 30 and 40  $\mu\text{m}$ . No spherulitic structure can be seen upon the addition of the talc. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]





**Figure 10** Comparison of nucleation ability of three talc grades with a different  $d_{50}$ .<sup>b</sup> [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]

The comparison between Figure 9(B,C) clearly shows that talc particles were much smaller in the composite with 40 wt % than in the composite with 5 wt % of talc, probably due to the deagglomeration, which happened in the presence of talc in high concentration. This deagglomeration could explain further decrease of  $K_g$  for the concentrations higher than 20 wt %, because finer particles are known to be more efficient as nucleation agent.<sup>12</sup>

Using obtained  $K_g$  and eq. (5), we calculated the fold surface-free energies ( $\sigma_e$ ), and for pure PP, we obtained the value of  $0.152 \text{ J/m}^2$ . This value was slightly lower than the value obtained by Godovsky and Slonimsky<sup>10</sup> ( $0.157 \text{ J/m}^2$ ), using dilatometric measurement. The parameters used in eq. (5) were as follows:  $\zeta = 4$ ;  $\sigma = 8.70 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ ;  $b_0 = 0.656 \text{ nm}$ ;  $\Delta H_f = 134.0 \text{ J/cm}^3$ ;  $T_m^0 = 481 \text{ K}$ .

Furthermore, we investigated whether it is possible with the new model to see the difference in nucleation ability between three talc grades with different particle sizes. The results are presented in Figure 10.

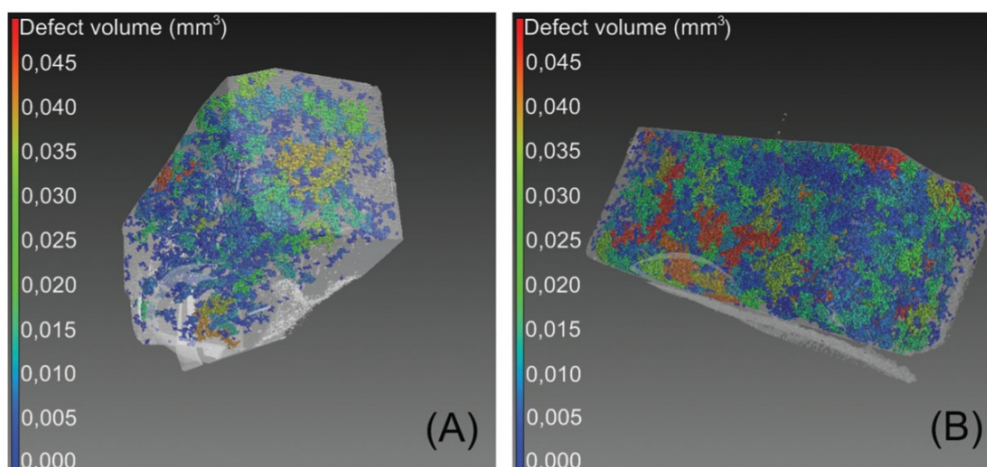
As expected, the reduction of the energy required for the formation of a nucleus of a critical size is more pronounced for the talc with smaller particles (lower  $d_{50}$ ), so that the nucleation exponent decreases in the order  $K_g \text{ (M30)} > K_g \text{ (M15)} > K_g \text{ (M10)}$ . For 5 wt % of talc, there is no observed dependence of  $K_g$  on  $d_{50}$ . It is possible that for low-talc concentrations, the cooling rate of  $10 \text{ K/min}$  was too low, so that the homogeneous nucleation takes place at a higher degree; thus, no clear influence of talc particle size is seen. To confirm this assumption, further DSC studies of composites with a lower amount of talc (between 0 and 5 wt %) under a cooling rate higher than  $10 \text{ K/min}$  are needed.

<sup>b</sup>The  $K_g$  value for pure PP in Figure 10 was slightly higher than in Figure 8. The reason could lie in two different batches of PP, which we used for our research.

It is interesting to notice the different trends of  $K_g$  in respect to talc concentration between different talc grades presented in Figures 8 and 10. As  $K_g$  for example decreases for higher concentrations of M05 SLC talc, a slight increase of  $K_g$  was observed in the case of M10 and M30 grades, for the concentrations higher than 20 wt %. It seems that the process does not have the same influence on the dispersion of different talcs. The reason for this could be the different tendencies toward the agglomeration of the talc grades used. It is known that the occurrence and extent of aggregation depend among other factors on the particle size<sup>40,41</sup> and particle size distribution,<sup>41</sup> but the views concerning these effects are contradictory. According to Rumpf,<sup>42</sup> the tensile strength of aggregates depends mainly on the particle size of the filler, and it is increased with decreasing particle diameter. Cheng<sup>43</sup> proposed a different relationship, suggesting a strong dependence between the strength of aggregates and the bulk density of the filler. According to Cheng,<sup>43</sup> the tensile strength of the aggregates should become higher with increasing filler bulk density. On the other hand, it is known that with increasing particle size, the bulk density of the filler increases significantly, indicating strongly increasing tensile strength of the aggregates.<sup>13</sup> In the case when the shear stresses developed in extruder are lower than the aggregate strength, the aggregates remain in the composite, which have an influence on the crystallization behavior of the polymer matrix. It is also not excluded that particle size distribution of the used talc samples changed. Namely, the talc samples used to obtain Figure 10 were stored 7 months before compounding. During this time, segregation of talc is possible according to particle size or particle density. As a consequence, the heavier particles move downward, while the lighter particles remain on the surface. This behavior leads to different particle size distribution within the same talc sample, which could also have an influence on calculated  $K_g$  values.

Contrary to other talc grades, a strong increase of  $K_g$  occurs between 5 and 10 wt % of M30 talc. Thus, pronounced agglomeration could be expected in the case of 10 wt % of this talc grade. To prove this, samples with 5 and 10 wt % of M30 talc were cut from the same tensile specimens used to obtain Figure 10, and the agglomeration of talc particles was analyzed using CT. The results are presented in Figure 11. As it can be clearly seen from Figure 11, the agglomeration of filler particles as regards 10 wt % occurred to a greater extent compared to the sample with 5 wt % of M30 talc. This was reflected by a higher value of  $K_g$  of 10 wt % composite. Although the change in filler particle size due to the agglomeration or deagglomeration, which occurs during the process, has an influence on the behavior of  $K_g$ , this complex phenomenon exceeds

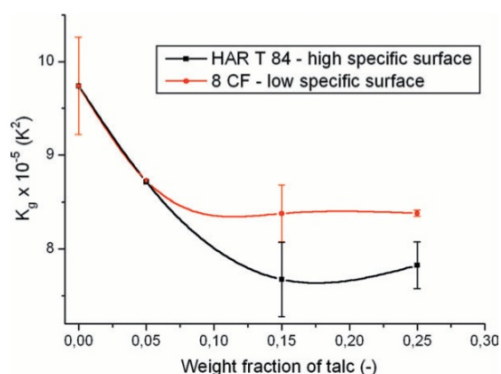




**Figure 11** CT images of PP with 5 (A) and 10 (B) wt % of Fintalc M30. The color of the particles is determined by particle size (red for the coarse and blue for the fine particles). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]

the purpose of this article and should be studied in more detail in the future.

We further wanted to examine the difference in nucleation ability of two Luzenac talcs with the same  $d_{50}$ , but different specific surface. To find this, we used developed model extension [eq. (19)] and calculated  $K_g$  for this two talc grades. HAR T84 talc is produced using an innovative delaminating process. Thus, it possesses a higher aspect ratio and specific surface than conventionally micronized grades, under the same  $d_{50}$ . Because of the larger specific surface, the nucleation of the polymer molecules on the HAR T84 should be enhanced, which means that energy required for the formation of a nucleus of a critical size ( $K_g$ ) should decrease. The results obtained are presented in Figure 12.



**Figure 12** A comparison of the nucleation ability of two Luzenac talcs with the same  $d_{50}$  but different-specific surface. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]

Indeed, it can be seen that  $K_g$  from conventionally produced talc Luzenac 8 CF and delaminated HAR T84 shows the same trend, but, at the same time, HAR T 84 possess lower  $K_g$  values, which means that this grade shows a higher nucleation ability as regards i-PP.

## CONCLUSION

The nonisothermal crystallization of i-PP, nucleated with different talcs, was examined using a novel-proposed extension of the Monasse–Haudin<sup>32</sup> model. The proposed extension seems to be applicable for filled or additive modified semicrystalline polymers and nonisothermal crystallization.

Several conclusions may be proposed:

- A good agreement between the proposed model extension and the literature values was found as regards pure i-PP.
- As expected, a reduction of the nucleation parameter ( $K_g$ ) with increased talc concentration was found, as a consequence of the talc activity toward nucleation of PP.
- Using the proposed model extension, the comparison between the nucleation activities of three talc types with different particle sizes was made. A good agreement with the predicted trend was obtained. The calculated  $K_g$  values decrease with the size of talc particles.
- It was also shown that delaminated talc with a higher specific surface and the same  $d_{50}$  provides stronger effect on nucleation of PP compared to the conventionally micronized grade.



- The proposed method proves to be superior to previous approaches regarding filled i-PP under nonisothermal conditions.

Using the proposed model, one can quantify and compare the nucleation effect of different additives in the nonisothermal crystallization of semicrystalline polymers. Starting from the obtained  $K_g$  and eq. (5), one can further calculate the fold surface-free energy ( $\sigma_e$ ), which is related to the thickness of the secondary nucleus.<sup>23</sup> It remains only to find an adequate model to calculate the thickening of the secondary nucleus in the later stages of crystallization, in order to calculate the final lamellar thickness,<sup>23</sup> which has a great influence on the mechanical behavior of semicrystalline polymers. Therefore, this could be one new way to isolate and study the influence of morphology on the mechanical properties of semicrystalline plastics as well as to establish the mathematical correlations between thermoanalytical methods (DSC measurements), morphology, and the mechanical behavior of polymer materials. This will be addressed in our future manuscript.

The authors thank J. Rudloff for generating the software used for calculation, E. Kraus for performing the CT analysis and S. Götzendörfer for performing WAXS measurements. Helpful discussions with P. Löbmann and G. Sextl are gratefully acknowledged.

## References

- Pasquini, N. *Polypropylene Handbook*, 2nd ed; Carl Hanser Verlag: München, 2005.
- Ehrenstein, G. W. *Polymeric Materials*; Carl Hanser Verlag: München, 2001.
- Fujiyama, M.; Kitajima, Y.; Inata, H. *J Appl Polym Sci* 2002, 84, 2142.
- Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*, 3rd ed; Wiley: New York, 2001.
- Jancar, J. *Adv Polym Sci* 1999, 139, 1.
- Gradys, A.; Sejkiewicz, P.; Minakov, A. A.; Adamovsky, S.; Schick, C.; Hashimoto, T.; Saijo, K. *Mater Sci Eng* 2005, 413, 442.
- Coccorullo, I.; Pantani, R.; Titomanlio, G. *Polymer* 2004, 44, 307.
- Karian, H. G. *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, 2nd ed; Marcel Dekker: Basel, 2003.
- Rybníkář, F. *J Appl Polym Sci* 1982, 27, 1479.
- Godovsky, Y. K.; Slonimsky, G. I. *J Polym Sci Polym Phys* 1974, 12, 1053.
- Naiki, M.; Fukui, Y.; Matsumura, T. *J Appl Polym Sci* 2001, 79, 1693.
- Ferrage, E.; Martin, F.; Boudet, A.; Petit, S.; Fourty, G.; Joffret, F.; Micoud, P.; De Parseval, P.; Salvi, S.; Bourgerette, C.; Ferret, J.; Saint-Gerard, Y.; Buratto, S.; Fortune, J. P. *J Mater Sci* 2002, 37, 1561.
- Pukánszky, B.; Móczó, J. *Macromol Symp* 2004, 214, 115.
- Karger-Kocsis, J. *Nano-and Micro-mechanics of Polymer Blends and Composites*; Carl Hanser Verlag: München, 2009.
- Labour, T.; Gauthier, C.; Séguéla, R.; Vigier, G.; Bomal, Y.; Orange, G. *Polymer* 2001, 42, 7127.
- Botkin, J. H.; Dunski, N.; Maeder, D. *Ciba Speciality Chemicals Inc.*, Basel, 2002.
- Kotek, J.; Raab, M.; Baldrian, J.; Grellmann, W. *J Appl Polym Sci* 2002, 85, 1174.
- Kotek, J.; Kelnar, I.; Baldrian, J.; Raab, M. *Eur Polym J* 2004, 40, 679.
- Raab, M.; Študla, J.; Kolarik, J. *Eur Polym J* 2004, 40, 1317.
- Zweifel, H. *Plastics Additives Handbook*, 5th ed; Carl Hanser Verlag: München, 2001.
- Fujiyama, M.; Wakino, T. *J Appl Polym Sci* 1991, 42, 2749.
- Denac, M.; Musil, V.; Šmit, I.; Ranogajec, F. *Polym Degrad Stab* 2003, 82, 263.
- Basset, D. C. *Principles of Polymer Morphology*; University Press: Cambridge, 1981.
- Papageorgiou, G. Z.; Achilias, D. S.; Bikiaris, D. N.; Karayannidis, G. P. *Thermochim Acta* 2005, 427, 117.
- Feng, Y.; Jin, X.; Hay, N. *J Appl Polym Sci* 1998, 69, 2089.
- Wunderlich, B. *Macromolecular Physics*, Vol. 2; Academic Press: New York, 1976.
- Mucha, M.; Marszalek, J.; Fidrych, A. *Polymer* 2000, 41, 4137.
- Cebe, P. *Polym Compos* 1988, 9, 271.
- Yiping, H.; Guangmei, C.; Zhen, Y.; Hongwu, L.; Yong, W. *Eur Polym J* 2005, 41, 2753.
- Di Lorenzo, M. L.; Silvestre, C. *Prog Polym Sci* 1999, 24, 917.
- Hoffman, J. D.; Davis, G. D.; Lauritzen, J. I. In *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol.3; Hannay, N. B., Ed.; Plenum: New York, 1976, Chapter 7.
- Monasse, B.; Haudin, J. M. *Colloid Polym Sci* 1986, 264, 117.
- Ozawa, T. *Polymer* 1971, 12, 150.
- Long, Y.; Shankes, R. A.; Stachurski, Z. H. *Prog Polym Sci* 1995, 20, 651.
- Housmans, J. W.; Gahleitner, M.; Peters, G. W. M.; Meijer, H. E. H. *Polymer* 2009, 50, 2304.
- Tanniru, M.; Misra, R. D. K. *Mater Sci Eng A* 2005, 405, 178.
- Fillon, B.; Lotz, B.; Thierry, A.; Wittmann, J. C. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 1993, 1395.
- Nagarajan, K.; Levon, K.; Myerson, A. S. *J Therm Anal Calorim* 2000, 59, 497.
- Pukánszky, B.; Mudra, I.; Staniek, P. *J Vinyl Addit Technol* 1997, 3, 53.
- Pukánszky, B.; Fekete, E. *Adv Polym Sci* 1999, 139, 109.
- Fekete, E.; Molnar, Sz.; Kim, G. M.; Michler, G. H.; Pukánszky, B. *J Macromol Sci Part B: Polym Phys* 1999, B38, 85.
- Rumpf, H. In *Agglomeration*; Knepper, W. A., Ed.; Wiley: New York, 1962; p 379.
- Cheng, D. C. H. *Chem Eng Sci* 1968, 23, 1405.

## Nucleation Parameter and Size Distribution of Critical Nuclei for Nonisothermal Polymer Crystallization: The Influence of the Cooling Rate and Filler

Nikola Kocic, Sara Lederhofer, Karsten Kretschmer, Martin Bastian, Peter Heidemeyer

SKZ – German Plastics Center, Wuerzburg, Germany

Correspondence to: N. Kocic (E-mail: n.kocic@skz.de)

**ABSTRACT:** The nucleation parameter  $K_g$  of filled PP, HDPE, and PA6 is determined through nonisothermal DSC measurements. A novel method is proposed for the determination of the size distribution of critical nuclei, where the most commonly found fraction  $l_{\text{peak}}^*$  was obtained as a peak value. The models are tested at different cooling rates and different filler loadings.  $K_g$  varies up to a certain cooling rate and afterwards remains constant. The introduction of talc in PP and HDPE facilitates nucleation and thus reduces  $K_g$ . An opposite trend occurs upon the addition of bentonite in PA6. The changes of  $K_g$  and  $l_{\text{peak}}^*$  are reflected on sample morphology, as confirmed with SAXS. The ratio between the final crystal thickness and  $l_{\text{peak}}^*$  amounts to approx. 2 and thus agrees well with the one listed in literature. The simple linear correlations of the obtained  $K_g$  are established with Young's modulus and yield stress.

© 2014 Wiley Periodicals, Inc. J. Appl. Polym. Sci. 2014, 131, 41433.

**KEYWORDS:** composites; crystallization; morphology; theory and modeling; thermoplastics

Received 27 May 2014; accepted 21 August 2014

DOI: 10.1002/app.41433

### INTRODUCTION

The nuclei formation during the polymer crystallization is governed by the lowering of the Gibbs free energy associated with the formation of the more stable crystalline phase, but destabilized by the increase in free energy associated with the creation of a new solid surface.<sup>1,2</sup> As a result, Gibbs free energy shows a maximum  $\Delta G_n^*$ , which can be regarded as being the activation energy barrier, which needs to be overcome to form a stable nucleus, which will grow further.<sup>3</sup> Assuming that nucleation occurs on a pre-existing substrate (secondary nucleation) and a critical nucleus of rectangular shape with the thickness  $l^*$  much smaller compared to the other two dimensions. Thus, the activation energy barrier  $\Delta G_n^*$  and the critical nuclei thickness  $l_c^*$  at a given temperature  $T$  can be written down in the following form:<sup>4,5</sup>

$$\Delta G_n^* \sim \frac{K_g}{\Delta T} \quad (1)$$

$$l_c^* = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta H_f^0 (T_m^0 - T)} \quad (2)$$

where  $K_g$  is the nucleation parameter, which can be regarded as being the energy required for the formation of a secondary nucleus of a critical size,  $\sigma_e$  is the fold surface free energy, which measures the work required to create the face surface of the crystal nuclei,  $\Delta H_f^0$  is the change in enthalpy per unit volume,

that is, the heat of fusion per unit volume of an ideal crystal and  $T_m^0 - T$  is the supercooling ( $\Delta T$ ), whereby  $T_m^0$  denotes the equilibrium melting temperature. To enter the thermodynamically stable state, the nuclei have to overcome critical thickness  $l_c^*$  defined with eq. (2):<sup>6</sup>

$$l_i = l_c^* + \delta l \quad (3)$$

where  $\delta l$  is the thickness increment, which enables the critical nucleus to enter the thermodynamically stable state at the fastest rate:<sup>4</sup>

$$\delta l = \frac{k_b T_{\text{peak}}}{2b_0 \sigma} \left( \frac{4\sigma + a_0 \Delta H_f^0}{2\sigma + a_0 \Delta H_f^0} \right) \quad (4)$$

where  $\sigma$  is the side surface free energy,  $a_0$  and  $b_0$  are the width and thickness of the chain stem,  $k_b$  being the Boltzmann constant. The subcritical nuclei with a thickness  $< l_c^*$  dissolve back into the liquid phase. Thus, the thickness of the fastest growing, thermodynamically stable nuclei ( $l_i$ ) can be regarded as being the initial crystal thickness. Further crystal thickening above  $l_i$  can occur, depending upon the structure and segmental mobility of the macromolecules<sup>6</sup> to give the final crystal thickness ( $l_c$ ):<sup>7</sup>

$$l_c = \gamma_{\text{HW}} (l_c^* + \delta l) \quad (5)$$

$\gamma_{\text{HW}}$  being the Hoffman-Weeks thickening coefficient.

© 2014 Wiley Periodicals, Inc.



The nucleation parameter  $K_g$  in eq. (1) is assumed to be temperature-independent. It is defined as follows:<sup>8</sup>

$$K_g = \frac{\xi b_0 \sigma \sigma_e T_m^0}{k_b \Delta H_f^0} \quad (6)$$

In eq. (6) the parameter  $\xi$  is a regime-dependent constant. By knowing  $K_g$ , one can easily calculate the fold surface free energy  $\sigma_e$ , which in turn can be used to determine the thickness of the critical nucleus  $l_c^*$ , which is related to the final crystal thickness. Hence,  $K_g$  could be a link to connect the crystallization process and morphology of semicrystalline polymers.

The Hoffman growth-rate equation in double logarithmic transformation is generally used to obtain the nucleation parameter  $K_g$  analysing the isothermal crystallization of polymer materials at a temperature  $T_c$ :<sup>9,10</sup>

$$\ln(G(T)) + \frac{U}{R(T-T_\infty)} = \ln(G_0) - \frac{K_g}{T\Delta T} \quad (7)$$

In eq. (7),  $G(T)$  denotes the crystal growth rate,  $G_0$  denotes the pre-exponential factor, which accounts for the factors that affect the transport of macromolecular chains toward the growing site,  $U$  is the activation energy for the transport of polymer segments to the site of crystallization,  $T_\infty$  is the theoretical temperature at which all motion associated with viscous flow or reptation ceases and is defined as  $T_\infty = T_g - 30$ ,  $T_g$  is the glass transition temperature and  $R$  is the universal gas constant. The values of  $G_0$  and  $U$  are temperature-independent. If the left side of eq. (7) is plotted against  $1/(T\Delta T)$ , a straight line with the  $K_g$  as a slope should be obtained, when the model adequately represents the process. The critical break points that appear in such a plot, identified by the change in the slope of the line by factor 2, have been attributed to regime transitions. If the rate of nucleus formation is much lower than the nucleus spreading rate, regime I occurs and parameter  $\xi$  in eq. (6) is equal to 4. Regime II occurs when the two rates are comparable ( $\xi = 2$ ) and regime III when the rate of nucleation is greater than the rate of spreading ( $\xi = 4$ ).<sup>11</sup> Hence,  $K_g$  in regime I is equal to  $K_g$  in regime III, while  $K_g$  in regime II is half of that in regime I and III. Regarding isothermal crystallization, the crystal growth rate  $G$  in  $\mu\text{m/s}$  necessary to fit eq. (7) is usually determined experimentally using hot-stage microscopy.<sup>12</sup> However, eq. (7) cannot be used in combination with thermal analysis like DSC, which measures the overall crystallization rate instead of the crystal growth rate. Another practical limitation of eq. (7) is that it is applicable only in case of isothermal crystallization. The isothermal measurements are, however, often restricted to a narrow crystallization temperature range, since the response time of the measuring system must be small, compared to the overall crystallization time. The actual processing is also often nonisothermal in nature. Hence, examinations under nonisothermal conditions are a useful complement to understand the crystallization of polymers during the process. So far there have been few attempts to adapt eq. (7) to nonisothermal DSC measurements, which is a conveniently accessible, simple and fast experimental technique.<sup>13–17</sup> However, the proposed models are either applicable only with more than one DSC-measurement performed under different cooling rates,<sup>14,15</sup> or in

a narrow temperature region.<sup>15</sup> Additionally, the Monasse-Haudin model<sup>17</sup> which is applied to find the  $K_g$  of pure PP, does not give satisfactory results concerning filled semicrystalline polymers, such as talc-filled PP, as shown in Kocic et al.<sup>18</sup> The reason could be the strong nucleating effect of talc, which changes the way of nucleation and growth of PP crystals.

In our last publication, we tried to adapt the Monasse-Haudin model<sup>17</sup> to the filled polymers. The following equation was obtained:<sup>18</sup>

$$\ln\left(\frac{d(\ln(1-X(T)))}{dT}\right) - \frac{m}{m+1} \ln(-\ln(1-X(T)T)) + \frac{U}{R(T-T_\infty)} = (\ln(G_0) + \phi) - \frac{K_g}{T(T_m^0 - T)} \quad (8)$$

In eq. (8),  $\phi$  is a constant and  $X(T)$  is the relative degree of crystallinity as a function of temperature. It is defined as the degree of transformation from the melt amorphous to the solid, partly crystalline state and thus takes the values between 0 and 1.  $X(T)$  can be calculated from the nonisothermal DSC measurements as the ratio between the measured enthalpy of crystallization released from the beginning of crystallization up to temperature  $T$  and the total enthalpy released during the whole crystallization process:

$$X(T) = \frac{\int_{T_{\text{onset}}}^T \frac{dH}{dT} dT}{\int_{T_{\text{onset}}}^{T_{\text{end}}} \frac{dH}{dT} dT} \quad (9)$$

where  $dH$  denotes the measured enthalpy of crystallization during an infinitesimal temperature interval  $dT$ . The limits  $T_{\text{onset}}$  and  $T_{\text{end}}$  are used to denote the onset and end crystallization temperatures, respectively.

The best linear correlation of eq. (8), which is necessary to calculate the  $K_g$  as a slope was obtained by defining the fit parameter  $m$  as  $n - 2$ , whereby  $n$  was determined as a slope by fitting  $X(t)$  and  $t$  obtained from nonisothermal DSC measurements into the double logarithmic form of the Avrami equation,<sup>19</sup> which was used here only as a fit function:

$$\log(-\ln(1-X(t))) = \log(K) + n \log(t) \quad (10)$$

Using the proposed mathematical procedure and nonisothermal DSC measurements under a cooling rate of 10 K/min, the nucleation parameter  $K_g$  of talc-filled PP was obtained. It was observed that the calculated  $K_g$  decreases with the decreased talc particle sizes  $d_{50}$  as a consequence of the increased nucleation ability of the talc having smaller particles. For the composite with 5 wt % of talc; however, no dependence of  $K_g$  on  $d_{50}$  was observed. It was assumed that for such a low talc concentration, the cooling rate of 10 K/min is too low, so that the homogeneous nucleation prevails compared to talc-induced heterogeneous nucleation. Thus, to confirm this assumption, further DSC studies of composites with a lower amount of talc (between 0 and 5 wt %) under a cooling rate  $> 10$  K/min are needed.

This work constitutes a continuation of our previous study. In the first section, the novel approach is presented that allows one



**Table I.** The Main Properties of the Talc Used (Manufacturer Data)

Talc type	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{98}$ ( $\mu\text{m}$ )	Specific surface BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Fintalc M03	1.0	6.0	13.0
Fintalc M10	2.8	13.0	8.0
Fintalc M30	10.0	27.0	3.5

to determine the size distribution of the critical nuclei ( $l_c^*$ ) during the nonisothermal DSC-scan. The influence of the cooling rate and filler content on the nucleation parameter ( $K_g$ ) and size distribution of the critical nuclei is investigated in the second and third section, respectively. In the last section, the correlations of the obtained  $K_g$  with mechanical properties (Young's modulus and yield stress) are established and discussed.

## EXPERIMENTAL

### Materials

Polypropylene (PP) HD120MO, which is 95% isotactic, with a weight-average molecular weight  $M_w = 365$  kg/mol, polydispersity  $M_w/M_n = 5.4$  and melt flow index (MFI) = 8 g/10 min at 230°C/2.16 kg was kindly supplied from Borealis. This grade of PP is not nucleated, does not contain antistatic agents, contains an antioxidant package based on phosphites/phenolics and a stearate-based acid scavenger. The pure HDPE B6246LS used in this study was provided by from Sabic. It has a  $M_w$  of 115 kg/mol,  $M_w/M_n$  of 7.6 and MFI of 0.5 g/10 min at 190°C/2.16 kg. For our study pure polyamide 6 (PA6), type Ultramid B36 01 was provided by BASE, with a  $M_w$  of 26 kg/mol,  $M_w/M_n$  of 3.8 and relative viscosity of 3.6 (1% in 96% sulphuric acid).

Three talc grades of the same origin and with different particle sizes were supplied by Mondo Minerals. Fintalc M10 and M30 were used as ingredients in PP, while Fintalc M03 was used in HDPE. The main properties of the talc types used in this study are summarized in Table I.

Organically modified, nanodispersible layered silicate under the trade name Nanofil SE 3010 (LOI 43%, moisture content < 3%), was provided by Byk Additives and used as an ingredient in PA6. It was produced by treating a natural bentonite with a dimethyl, di(hydrogenated tallow)alkyl ammonium salt. The layer spacing (d-spacing) of Nanofil SE 3010 determined in this work with small angle X-ray scattering (SAXS) amounts to 33 Å.

### Sample Preparation

The PP compounds with 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, and 1.5 wt % of talc M10 and M30 were prepared by melt mixing on a Leistritz (model ZSE27Maxx) corotating twin-screw extruder ( $L = 1188$  mm and  $D = 27$  mm), with a temperature profile from 225 down to 205°C (die), a screw speed of 280  $\text{min}^{-1}$  and a throughput of 40 kg/h. After compounding, the pellets were air dried at 80°C for 1 h in a drying chamber and injection molded using the Battenfeld HM 150/350 machine, with barrel temperatures of 200, 210, 220, and 220°C (die), a mold temperature of 25°C, an injection rate of 70  $\text{cm}^3/\text{s}$ , and a holding pressure of 800 bar.

The films, 2.8 mm thick and 300 mm wide, made of pure HDPE as well as of HDPE with 1.0, 1.5, 2.0, and 3.0 wt % of Fintalc M03, were prepared in a direct film extrusion process, using the same twin screw extruder as for the PP compounds. In this process, the forming tool is connected directly to the extruder. Accordingly, this method combines mixing and shaping, enabling the production of semi-finished products such as films, plates, tubes, or profiles in a single process step. The temperature profile of the extruder ranged from 175 to 205°C (die). The throughput and screw speed were 15 kg/h and 600  $\text{min}^{-1}$ , respectively.

PA6/nanoclay compounds were prepared using the same twin screw extruder as for the PP/talc and HDPE/talc compounds, with barrel temperatures between 145 and 250°C, a throughput of 30 kg/h and a screw speed of 600  $\text{min}^{-1}$ . After compounding, the pellets were air dried at 80°C for 6 h and compression molded at 250°C under the pressure of 80 bar and a cooling rate of 15 K/min using a P300P press from Dr. Collin.

To check if the proposed filler concentrations were reached, an annealing of the compounded granulate was performed according to DIN EN ISO 3451-1 at 600°C for 3 h. The results of the annealing are listed in Table II. For the graphical presentation of the results in this work, the "reached" filler contents are applied. In the corresponding explanations, however, for the sake of clarity, the "desired" filler contents were used.

### Sample Characterization

Non-isothermal DSC measurements were performed in accordance to DIN EN ISO 11357 using a nitrogen atmosphere in a Netzsch 204 F1 Phoenix differential scanning calorimeter. Indium, zinc, lead, bismuth, and tin standards were used for temperature calibration. Depending on the material of interest, the measurements were performed following different programs. As regards PP/talc, the samples of  $18.4 \pm 0.5$  mg were first heated from room temperature to 205°C with the rate of 10 K/min, held for 5 min at this temperature to erase the former thermal history, and subsequently cooled at a defined rate in the range between 10 and 30 K/min to room temperature.

**Table II.** A Comparison of the Desired and Obtained Talc Concentration After Annealing at 600°C for 3.5 h

Filler content "desired" (wt %)	Filler content "reached" (wt %)			
	Fintalc M10 in PP	Fintalc M30 in PP	Fintalc M03 in HDPE	Bentonite in PA6
0.10	0.13	0.16	-	
0.20	0.21	0.23	-	
0.30	0.33	0.34	-	
0.40	0.44	0.42	-	
0.50	0.52	0.50	-	0.53
1.00	-	-	1.00	1.07
1.50	1.50	1.49	1.55	1.68
2.00	-	-	1.97	2.18
3.00	-	-	3.07	3.27



Regarding HDPE/talc, the samples of  $10 \pm 0.1$  mg were heated from room temperature to  $220^\circ\text{C}$  at a rate of 10 K/min. Subsequently, the samples were held at  $205^\circ\text{C}$  for 5 min and afterwards cooled at a defined rate to room temperature. Nonisothermal DSC-measurements of PA6/nanoclay were performed by heating the samples of  $10 \pm 0.1$  mg to  $280^\circ\text{C}$  with a rate of 10 K/min and holding this temperature for 5 min. The samples were subsequently cooled at a defined rate to room temperature. For the modeling, the data obtained from the first DSC cooling cycle was used. Three DSC measurements were performed for each sample and all the subsequent calculated values are averages obtained from the three measurements.

For the characterization of the crystal structure, wide-angle X-ray scattering (WAXS) was performed. The data were recorded using a D8 Discover diffractometer from Bruker. The CuK $\alpha$  radiation source was operated at 40 kV and a current of 120 mA. A  $2\theta$  scan was performed at a scan speed of  $0.3^\circ/\text{min}$  in the  $2\theta$  range from  $5$  to  $50^\circ$ .

The crystalline long period ( $D$ ), crystal thickness ( $l_c$ ), crystallinity ( $X_{\text{SAXS}}$ ), crystal orientation factor ( $\omega$ ) as well as the inter-layer distance of the bentonite clay particles ( $d$ ) were determined using a NanoStar small-angle X-ray scattering (SAXS) with a 2-D detector and CuK $\alpha$  radiation (45 kV/650  $\mu\text{A}$ ). The sample-detector distance was 106.5 cm and the measurements were conducted in the transmission mode in the  $2\theta$  range from  $0.01$  to  $5^\circ$ .

Young's modulus and yield stress were measured on a Zwick Z010 universal tensile test machine at  $22.5^\circ\text{C}$  and 53% relative humidity according to ISO 527-1, -2, and -3. The cross-head speed was 1 mm/min regarding Young's modulus and 50 mm/min regarding yield stress. At least five samples were tested for each material composition and the average value is reported.

## RESULTS AND DISCUSSION

### The Relative Size Distribution of the Critical Nuclei: Model Development

In this research, three different materials are used: PP filled with talc, high-density polyethylene (HDPE) filled with talc and PA6 filled with bentonite. In these three materials, the filler has a strong positive, a weak (positive) and a negative influence on the nucleation of a given polymer, respectively. To avoid mechanical reinforcement, the filler amount was kept low. All crystallographic, thermodynamic and nucleation constants used for the calculations in this work are listed in Table AI of the Appendix.

The change of the critical nuclei thickness ( $l_c^*$ ) upon the infinitesimal change of temperature ( $dT$ ) during DSC cooling can be obtained using a similar procedure to the one suggested by Alberola et al.<sup>20</sup> In contrast to Alberola, who used the Gibbs-Thomson equation as a starting point to find the final crystal thickness from the DSC heating step, we start from the Hoffmann equation for secondary nucleation [see eq. (2)]. Accordingly, the change of the critical nuclei thickness ( $l_c^*$ ) with the infinitesimal temperature change ( $dT$ ) during a cooling step can be defined as follows:

$$\frac{dl_c^*}{dT} = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta H_f^0 (T_m^0 - T)^2} \quad (11)$$

and the change of the relative degree of crystallinity defined by eq. (9) as:

$$\frac{dX}{dT} = \frac{\frac{dH}{dT}}{\Delta H_f} \quad (12)$$

whereby  $dH/dT$  (in J/gK) denotes the energy released between  $T$  and  $T - dT$  and corresponds to the DSC signal at this point and  $\Delta H_f$  is the total amount of energy released during the whole DSC cooling. Now, the distribution of the critical nuclei thickness can be defined as follows:

$$\text{distribution} = \frac{1}{X_{\text{end}}} \frac{dX}{dT} = \frac{dX}{dT} \quad (13)$$

where  $X_{\text{end}}$  in eq. (13) denotes the relative degree of crystallinity at the end of the crystallization process and thus takes the value of 1.

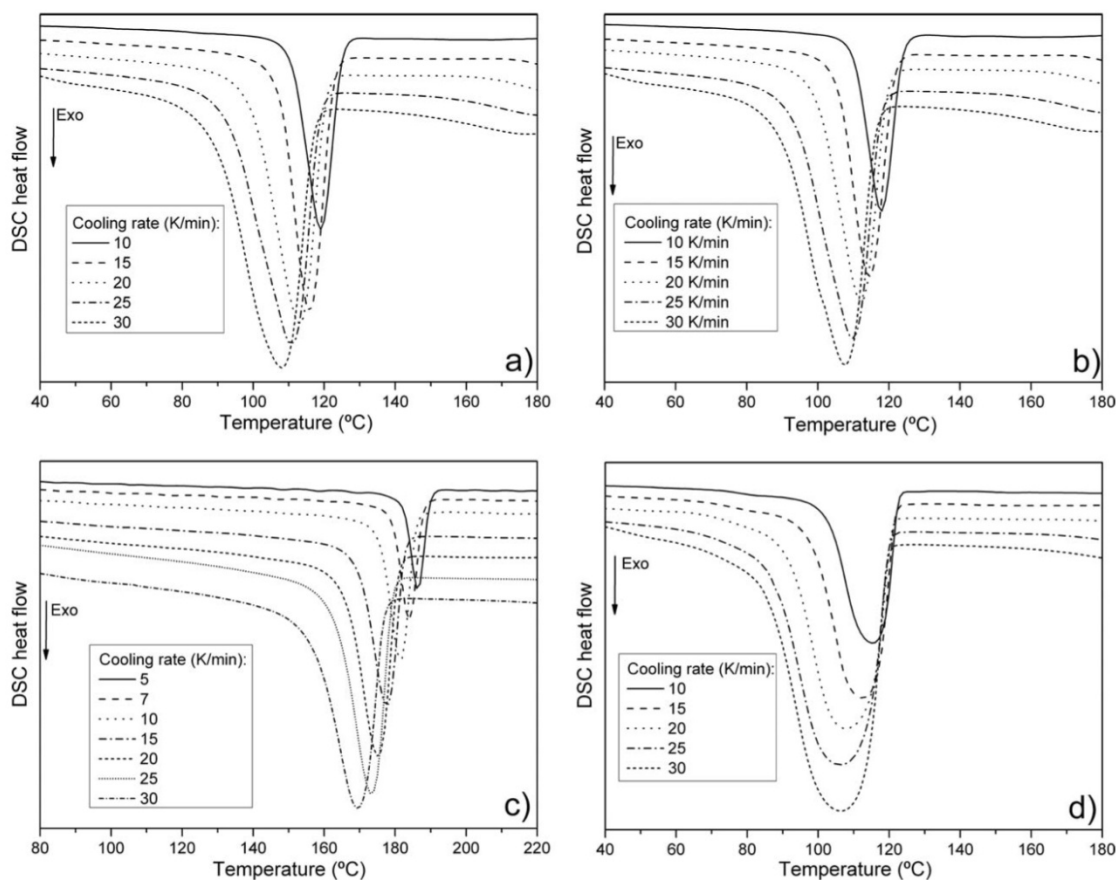
Through the combination of eqs. (11), (12), and (13), the distribution of the initial crystal thickness during the DSC cooling step can be calculated as follows:

$$\text{distribution} = \frac{(T_m^0 - T)^2 \frac{dH}{dT} \Delta H_f^0}{2\Delta H_f \sigma_e T_m^0} \quad (14)$$

In eq. (14) the fold surface free energy  $\sigma_e$  can be obtained from eq. (6), whereby the nucleation parameter  $K_g$  can be calculated using the method proposed in our previous publication [see eq. (8)].

### The Influence of the Cooling Rate at a Constant Filler Amount

In this section, the filler content was kept constant and amounted to 0.5 wt % of Fintalc M10 and M30 in PP, 2 wt % of Fintalc M03 in HDPE and 2 wt % of bentonite in PA6. The examples of the DSC exotherms obtained by varying the cooling rate are plotted in Figure 1. As can be seen, the exothermic peak becomes wider and shifts toward lower temperatures with an increased cooling rate. This phenomenon is already known for many polymers and is true for all of the samples studied in this work. The shift of the crystallization curves is a consequence of the inequality between the incubation period, defined as the time required before the critical nucleus dimension is established<sup>21</sup> and the residence time that the sample spends at each temperature during a nonisothermal scan. The incubation time is a direct function of critical nuclei thickness: the thicker the critical nucleus, the more time is needed for its formation, that is, the incubation period is longer. The thickness of the critical nucleus is, according to eq. (2), a function of temperature: higher temperatures in DSC scans correspond to thicker critical nuclei and thus to a longer incubation time. However, by increasing the cooling rate, the residence time is reduced and is much lower in the high temperature region compared with the incubation time. Accordingly, the critical nuclei cannot be established. Nevertheless, the polymer itself responds by shifting the crystallization process toward lower temperatures, that is, toward the thinner critical nuclei and thus lowering the incubation time.



**Figure 1.** Nonisothermal DSC exotherms at various cooling rates for: (a) PP with 0.5 wt % of Fintalc M10; (b) PP with 0.5 wt % of Fintalc M30; (c) PA6 with 2 wt % of bentonite; (d) HDPE with 2 wt % of Fintalc M03.

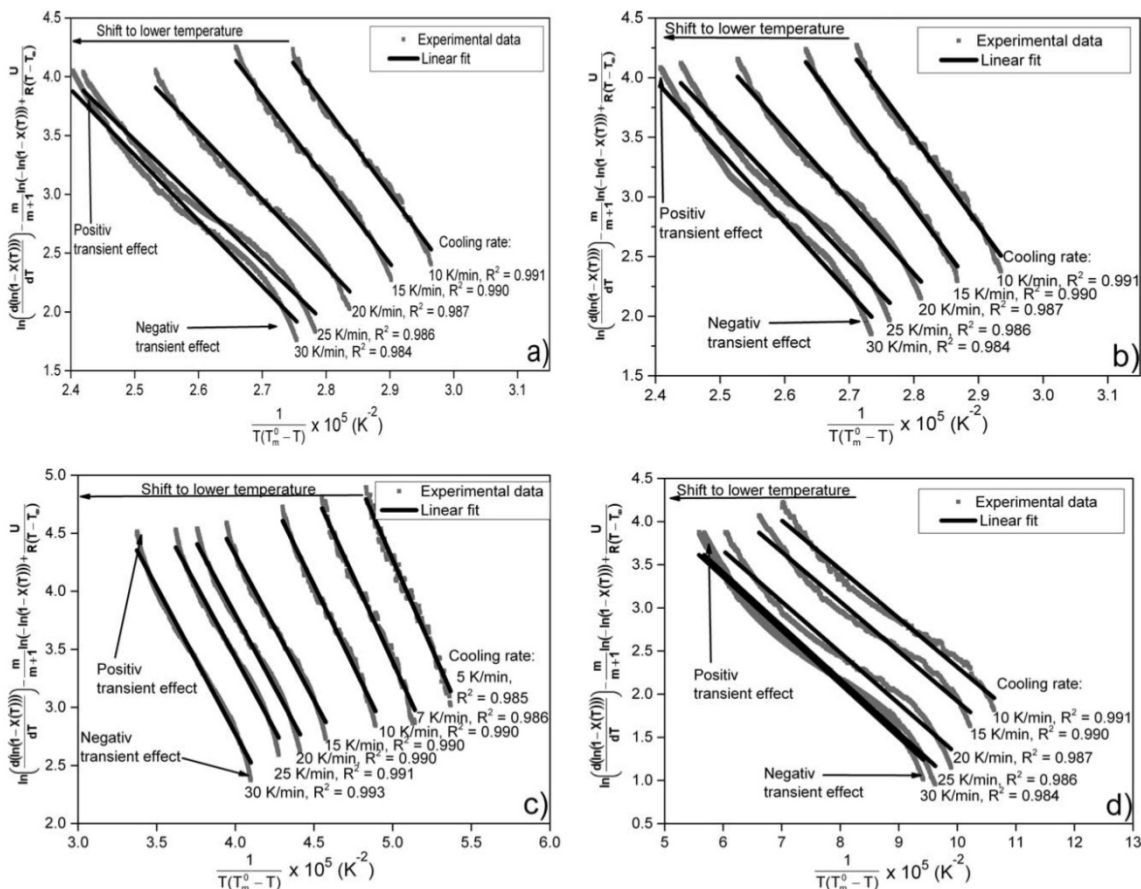
As shown in our previous publication,<sup>18</sup> eq. (8) gives a satisfactory agreement with experiments in the range of relative crystallinity  $[X(T)]$  between  $\sim 0.035$  and 0.98. Therefore, the relative crystallinity  $[X(T)]$  in the range between  $\sim 0.035$  and 0.98 was calculated from the exotherms presented in Figure 1 according to eq. (9) and afterwards used to fit eq. (8). The results of linear fitting for three materials at different cooling rates are presented in Figure 2. As can be seen, eq. (8) gives a satisfactory agreement with the experiments. The correlation coefficient  $R^2$  was not  $< 0.984$  in all cases. As a consequence of the reduced residence time with an increased cooling rate, the lines are shifted in the direction of the lower temperatures. Furthermore, regarding PP and HDPE samples, a deviation from the ideal linearity increases ( $R^2$  decreases) with an increased cooling rate. However, for PA6 sample no deterioration of the ideal correlation with an increased cooling rate is observed. The deviation from the ideal linearity obtained in Figure 2 can be a consequence of the non-isothermal effects described well by Sajakiewicz.<sup>22</sup>

For a polymer crystallizing at a constant temperature (isothermal crystallization), its overall crystallization rate is a function of temperature. Nevertheless, when it comes to nonisothermal

crystallization it is believed that there are two nonisothermal effects: transient and athermal effects. The consequence of both effects is a dependence of the crystallization rate on the rate of temperature change.

According to eq. (8), the nonisothermal DSC scan is approximated with a finite number of isothermal segments. Accordingly, the crystallization rate depends only on the instantaneous temperature in every single segment of the DSC scan and is independent of the rate of temperature change. Thus, at each DSC temperature, the steady-state value of the crystallization rate is assumed to be reached immediately. Nevertheless, when a polymer is transferred to a new condition by lowering the temperature during the cooling, the achievement of a steady-state rate defined by the current temperature does not occur instantaneously, but rather some time is needed to “switch” the crystallization rate between the previous and the current conditions. As a consequence, the current crystallization rate deviates from that defined by the current temperature.<sup>23</sup> This is the so-called transient or relaxational effect.<sup>24</sup> The transient effect causes the lag of crystallization behind the changes of external conditions. In the upper branch of the nonisothermal DSC plot presented in Figure 1, up to the crystallization peak temperature, the





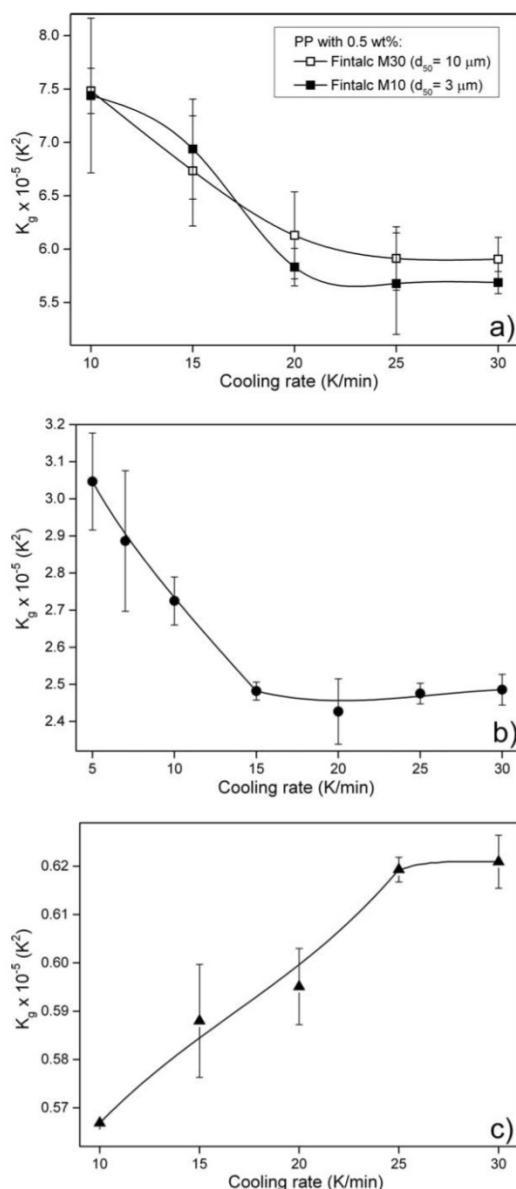
**Figure 2.** The fitting of the experimental data  $[X(T)$  and  $T]$  with eq. (8) at different cooling rates for: (a) PP with 0.5 wt % of Fintalc M10; (b) PP with 0.5 wt % of Fintalc M30; (c) PA6 with 2 wt % of bentonite; (d) HDPE with 2 wt % of Fintalc M03.

temperature decrease leads to the increase of the crystallization rate. Therefore, in the upper part of the DSC plot, the negative transient effect slows down the crystallization rate. As a result, there is a decrease of relative crystallinity  $[X(T)]$  compared with the steady-state value defined at this temperature, which leads to the deviation of the ordinate value from ideal linearity in the lower part of the lines presented in Figure 2. However, the positive transient effect increases the crystallization rate in the lower part of the DSC plot shown in Figure 1, thus leading to the ordinate deviation in the upper part of the lines presented in Figure 2. As can be seen, the positive and negative transient effects cause the increase of the slopes of the linear correlations in Figure 2 and thus should lead to an increase of the nucleation parameter  $K_g$ . The deviation from the ideal linearity and thus the transient effect seems to be most pronounced with the HDPE sample shown in Figure 2(d). As opposed to this, the PA6 sample shows almost no deviation from the ideal linearity, as can be seen in Figure 2(c).

The second nonisothermal, so-called athermal effect, is proportional to the cooling rate.<sup>23</sup> To become stable, the nuclei have to achieve the critical thickness, which according to eq. (2)

decreases when lowering the temperature. If the cooling rate is relatively high, the thin subcritical nuclei that were unstable under the initial condition will not dissolve, but will stay in the system and achieve the critical value at some lower temperature.<sup>23</sup> Accordingly, the athermal effect is believed to accelerate the crystallization rate in the whole temperature range by stabilizing the subcritical nuclei, which would otherwise be dissolved. Since their thickness is lower than the critical value, the stabilization of the subcritical nuclei should be reflected through the  $K_g$  reduction. The  $K_g$  values for the PP, HDPE, and PA6 samples were determined as the corresponding slopes in Figure 2 and in a function of the cooling rate presented in Figure 3.

As can be seen in Figure 3(a), the difference in the obtained  $K_g$  values of PP filled with 0.5 wt % of Fintalc M10 and M30 is visible only for the cooling rates  $> \sim 20$  K/min. We believe that up to  $\sim 20$  K/min, the thermal (homogeneous) nucleation occurred simultaneously to the heterogeneous, talc-induced nucleation. Accordingly, no clear difference between the nucleation effects of the two talc types with different particle sizes can be observed. For the higher cooling rates, however, the residual time that the sample spends at each temperature is too short



**Figure 3.** The obtained  $K_g$  values with respect to the cooling rate for: (a) PP with 0.5 wt % of Fintalc M10 and M30; (b) PA6 with 2 wt % of ben-tonite; (c) HDPE with 2 wt % of Fintalc M03.

for the formation of homogeneous nuclei. Thus, most nuclei that are formed at higher cooling rates are these, which can be formed faster, that is, heterogeneous nuclei. Accordingly, the corresponding  $K_g$  value depends on the talc type used to induce the heterogeneous nucleation. Fintalc M10 has smaller particles compared to Fintalc M30 and thus a higher specific surface, which means more area for the formation of the heterogeneous PP nuclei. This leads to a lower surface free energy ( $\sigma_c$ ) and accordingly to eq. (6) a lower  $K_g$  of PP with Fintalc M10 for the cooling rates  $> 20$  K/min [see Figure 3(a)].

Furthermore, as can be clearly seen in Figure 3, opposite trends of  $K_g$  dependence are obtained. Considering the PP and PA6 samples [Figure 3(a,b)],  $K_g$  decreases up to a certain cooling rate (20 K/min for the PP samples i.e., 15 K/min for the PA6 sample) and afterwards shows a plateau up to 30 K/min. The decrease of  $K_g$  is a consequence of the pronounced athermal effect, which can stabilize the nuclei of PP and PA6. As opposed to PP and PA6, the  $K_g$  of the HDPE sample increases with the cooling rate up to 25 K/min [see Figure 3(c)] and afterwards remains unchanged. Compared with PP and PA6, HDPE possess a shorter repeating unit and no substituents in its chain structure. This leads to a low energy barrier of nucleation, which can be easily overcome. Therefore, only (or mostly) stable, that is, supercritical nuclei are formed during the nonisothermal crystallization of HDPE. Since the athermal effect acts on subcritical nuclei, the absence of subcritical nuclei of HDPE leads to the absence of an athermal effect. Thus, there remains only the transient effect, which promotes an increase in the nucleation parameter  $K_g$  of HDPE, as shown in Figure 3(c).

Furthermore, the size distribution of the critical nuclei during the nonisothermal cooling under different rates was determined using the proposed eq. (14). The fold surface free energy ( $\sigma_c$ ) necessary for eq. (14) was obtained from the previously determined  $K_g$  and eq. (6). For this calculation, the  $K_g$  plateau value determined by the cooling rate of 30 K/min for PP- and HDPE-, that is, 15 K/min for the PA6-sample was applied. Additionally, to apply eq. (6), the parameter  $\zeta$  and therefore the crystallization regime had to be determined. For this, the Lauritzen Z-test was used:<sup>25</sup>

$$Z = 10^3 \left( \frac{l_c}{2a_0} \right) \exp \left( - \frac{\varphi}{T_c \Delta T} \right) \quad (15)$$

where  $l_c$  is the crystal thickness and  $a_0$  is the width of the chain stem (see Appendix). According to this test, regime I occurs if the substitution of  $\varphi = K_g$  into the test results in  $Z \leq 0.01$ . If with  $\varphi = 2 K_g$  the test results in  $Z \geq 1.0$ , regime II is followed. Usually it is more convenient, given a known value of  $K_g$  and the inequalities for  $Z$ , to obtain the values of  $l_c$  and to estimate if such a value is realistic.<sup>26</sup> The results of the Z test are presented in Table III.

Assuming crystallization occurred in regime I, the crystals of the HDPE sample would have a thickness in the range between 0.2 and 1.5 Å, which is clearly unrealistic. Assuming that the crystallization occurs in regime II, the crystal thickness of the HDPE sample is in the range between 15 and 500 Å, which could be reasonable for HDPE. Regarding the PP and PA6 samples, an unrealistically high crystal thickness was obtained by assuming crystallization regime II. Therefore, it was assumed that the crystallization of the PP and PA6 sample belong to regime I or III. Accordingly, parameter  $\zeta$  was assumed to be 4 for the PP and PA6, that is, 2 for the HDPE sample.

The relative size distribution of the critical nuclei was determined and presented in Figure 4. As can be seen, an increase of the cooling rate leads to a shift of the distribution curve in the direction of lower temperatures. This behavior is, as already discussed, the consequence of the reduced residence time with an increased cooling rate and is common for all three materials.



**Table III.** The Results of the Z Test

Substitution	$l_c$ (Å)		
	PP + 0.5 wt % talc M10/M30	HDPE + 2 wt % talc M03	PA6 + 2 wt % bentonite
Regime I, III $Z = 0.01$ ; $\varphi = K_g$	35-295	0.2-1.5	3-58
Regime II $Z = 1.0$ ; $\varphi = 2 K_g$	$(2-127) \times 10^4$	15-500	$(0.02-5.5) \times 10^5$

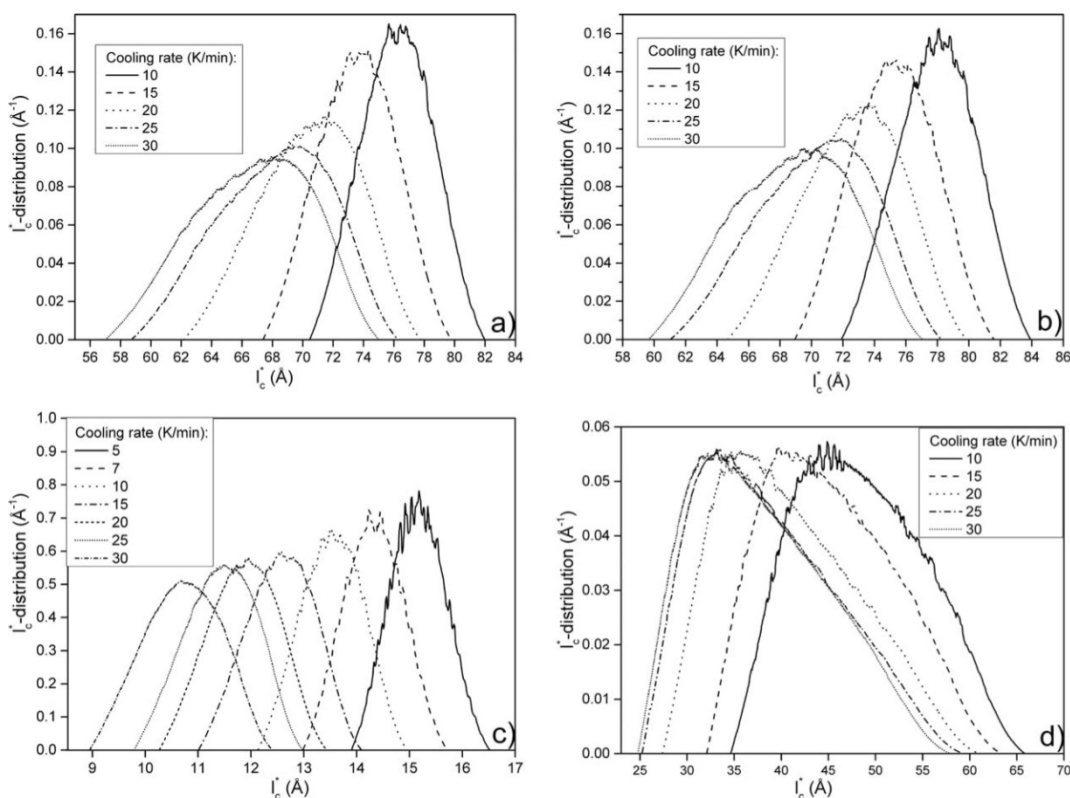
However, there is a large difference between the shape of the distribution curves of the PP and PA6 samples on the one hand [see Figure 4(a-c)] and the HDPE sample on the other [see Figure 4(d)]. The distribution curves, that is, the related peaks of the PP and PA6 samples become broader and smaller as they are shifted toward the lower temperatures. This shape change of the distribution curves is believed to be a consequence of the athermal effect, which stabilizes the subcritical nuclei. As opposed to PP and PA6, the distribution curves of the HDPE sample are simply transferred toward the lower temperatures, while more or less no change of the peak height is detected [see Figure 4(d)].

Furthermore, the peaks can be identified in Figure 4, which represents the thickness of the critical nuclei, most commonly found in distribution, which can be expected to be those with the fastest formation rate.

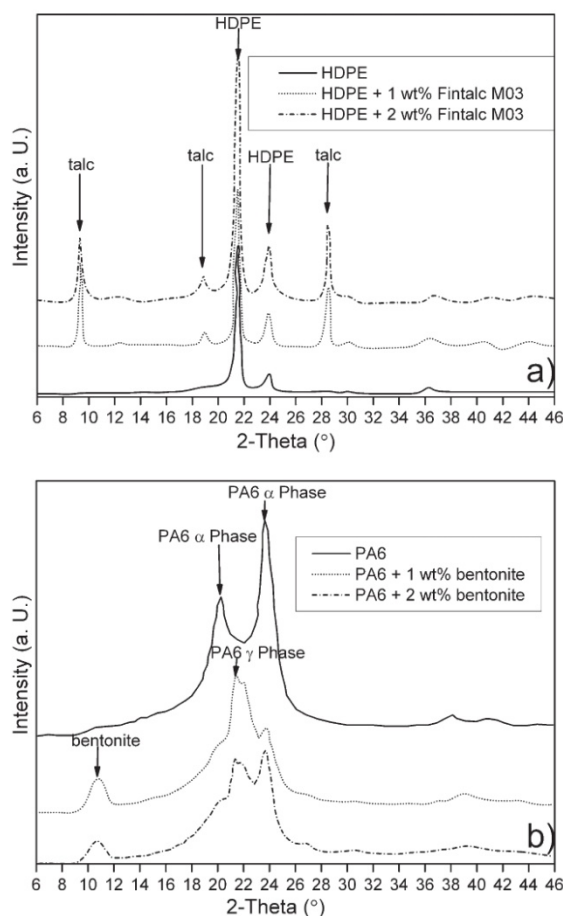
**The Influence of the Filler Content at a Constant Cooling Rate**

As shown, the cooling rate has an influence on the determined  $K_g$  due to the athermal and transient effects. However, after a certain cooling rate is achieved (~20 and 15 K/min for the PP and PA6, i.e. ~25 K/min for the HDPE samples) it seems that a further cooling rate increase leads to no further change of the nonisothermal effects. Consequently,  $K_g$  remains constant, as was shown in Figure 3. Additionally, the difference in the nucleation ability of two talc grades with different particle sizes seems to be visible only for the higher cooling rates. Therefore, the following part of this work was performed at a cooling rate of 30 K/min for the PP and HDPE, that is at 15 K/min for the PA6 samples.

In our previous contribution, the crystal structure of the same PP type filled with the talc of the same origin as used in this



**Figure 4.** The relative size distribution of the critical nuclei during non-isothermal cooling at different rates for (a) PP with 0.5 wt % of Fintalc M10; (b) PP with 0.5 wt % of Fintalc M30; (c) PA6 with 2 wt % of bentonite; (d) HDPE with 2 wt % of Fintalc M03.



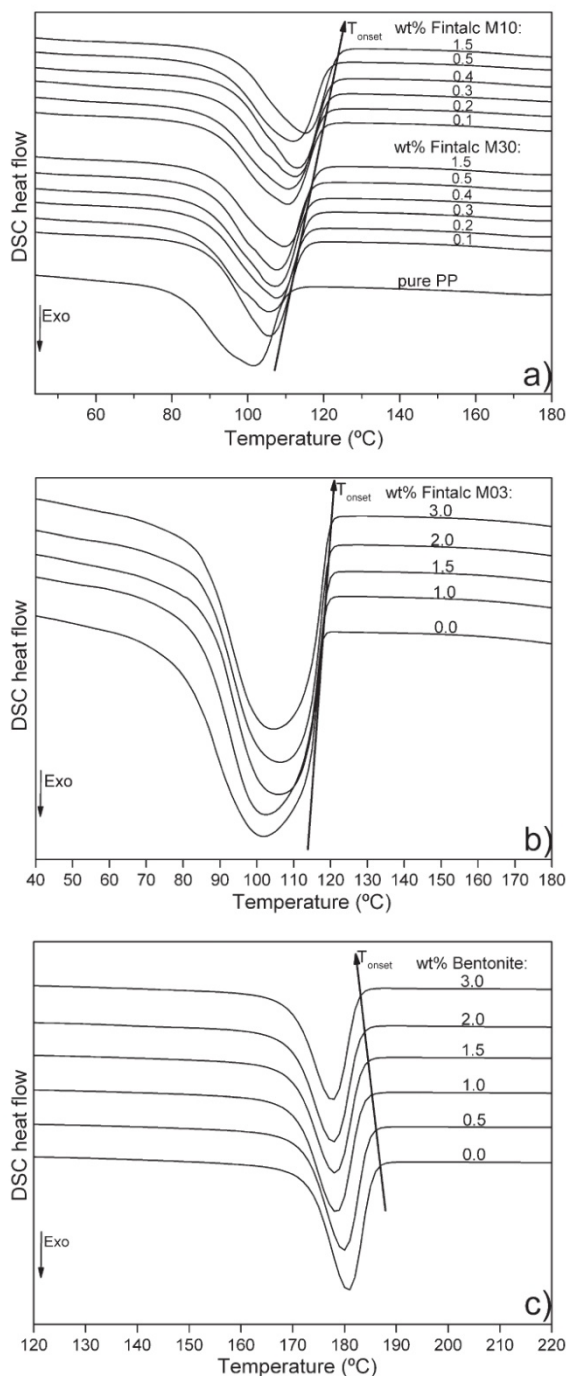
**Figure 5.** WAXS diffractograms of: (a) pure HDPE and HDPE with 1 and 2 wt % of Fintalc M03; (b) pure PA6 and PA6 with 1 and 2 wt % of bentonite.

work was determined with WAXS.<sup>18</sup> It was found that talc has no influence on the crystal structure of PP. Independently of the talc concentrations, only the  $\alpha$ -form of i-PP was detected, with the characteristic peaks at  $2\theta = 14, 17, 18.5, 21.5^\circ$ . WAXS diffractograms of pure HDPE and of HDPE containing 1, and 2 wt % of Fintalc M03 as well as of pure PA6 and PA6 with 1 and 2 wt % of bentonite are presented in Figure 5. WAXS diffractograms of pure HDPE [see Figure 5(a)] show two maxima at  $2\theta = 21.5^\circ$  and  $24.0^\circ$ . These peaks come from 110 and 220 plane reflection of the orthorhombic unit cell of HDPE.<sup>27</sup> Upon the addition of 1 and 2 wt % of Fintalc M03, there is no change of the peak positions. This indicates that the pure HDPE and HDPE with 1 and 2 wt % of Fintalc M03 have the same crystalline structure. As can be seen in Figure 5(b), pure PA6 exhibits two intense reflections at  $2\theta = 20.3^\circ$  and  $23.6^\circ$ , which are characteristic of the monoclinic  $\alpha$  crystalline form of PA6.<sup>26,28</sup> As indicated in the figure, the addition of bentonite leads to a disappearance of the PA6 peak at  $2\theta = 20.3^\circ$  and to a huge decrease of the peak at  $2\theta = 23.6^\circ$  as well as to a new peak at

$2\theta = 21.3^\circ$ , which corresponds to the PA6 crystals in the  $\gamma$  phase.<sup>29</sup> This implies that upon the addition of bentonite PA6 crystallizes predominantly in  $\gamma$ -crystalline form. It has already been reported in literature that some layered nanoclays, for example, montmorillonite, can hinder the crystallization of PA6 by intercalating the PA6 molecular chains between the layers of nanoclay.<sup>30</sup> This reduces the mobility of the PA6 molecules and thus disables their orderly arrangement, which is necessary for crystallization in the thermodynamically more stable  $\alpha$ -phase.

The DSC exotherms of the PP, HDPE, and PA6 samples with a varying content of the respective fillers are plotted in Figure 6. In Figure 6, the onset of crystallization ( $T_{\text{onset}}$ ) is indicated.  $T_{\text{onset}}$  is the temperature in the non-isothermal DSC scan, at which the crystallization process starts. A shift of the crystallization onset temperature indicates a modification of the nucleation process.<sup>31</sup> As one can see in Figure 6(a), with increased talc content, there is a drastic increase of the crystallization onset temperature of PP from  $\sim 110^\circ\text{C}$  for pure PP to  $\sim 118^\circ\text{C}$  for PP with 1.5 wt % Fintalc M30 and  $119.5^\circ\text{C}$  for PP with 1.5 wt % Fintalc M10, respectively. As regards HDPE, only a slight increase of  $T_{\text{onset}}$  from  $\sim 118^\circ\text{C}$  for pure HDPE up to  $\sim 120^\circ\text{C}$  for HDPE with 3.0 wt % of Fintalc M03 occurs [see Figure 6(b)]. The shift of the  $T_{\text{onset}}$  of PP and HDPE with an increased talc concentration occurs due to the nucleation ability of talc particles. The crystallographic structure of talc resembles that of the PP and HDPE. Therefore, the polymer crystals can be nucleated on the talc surface. As a consequence, the number of crystallization nuclei that is produced during simultaneous nucleation is increased. Such induced heterogeneous nuclei possess a lower fold surface free energy  $\sigma_e$  compared to that of the homogeneous nuclei, which are formed in the pure polymer melt. According to eqs. (2) and (6), the reduced fold surface free energy of the polymer nuclei leads to a decrease of the critical nuclei thickness  $l_c^*$  that is of the nucleation parameter  $K_g$ . This corresponds to a decrease in the activation energy barrier for nucleation [see  $\Delta G_n^*$  in eq. (1)]. The decreased activation energy barrier can be easily overcome at a lower supercooling  $T_m^0 - T$ , that is, at a higher crystallization temperature. Thus, the crystallization of PP and HDPE starts at a higher  $T_{\text{onset}}$  upon the introduction of talc. Furthermore, Fintalc M10 compared with Fintalc M30 possesses smaller particles, that is, a larger specific surface. This enables more area for the nucleation of PP crystals and is therefore responsible for the higher nucleation efficiency of Fintalc M10. This is reflected through the higher  $T_{\text{onset}}$  of the PP containing Fintalc M10. As opposed to PP and HDPE samples, the addition of bentonite reduces the  $T_{\text{onset}}$  of pure PA6 from  $\sim 185^\circ\text{C}$  (pure PA6) up to  $\sim 182^\circ\text{C}$  (PA6 with 3.0 wt % of bentonite), as shown in Figure 6(c). The bentonite particles present a physical obstacle for the movement of the PA6 chain segments in the molten state. As a consequence, the nucleation parameter  $K_g$  is expected to increase, leading to an increase in the activation energy barrier  $\Delta G_n^*$ . To achieve a higher energy barrier, a larger driving force for nucleation is needed, which corresponds to a higher supercooling, that is, lower  $T_{\text{onset}}$ . Accordingly,  $T_{\text{onset}}$  of PA6 decreases upon the addition of bentonite, as can be seen in Figure 5(c).





**Figure 6.** The influence of the filler content on the DSC exotherms of: (a) PP filled with Fintalc M10 and M30; (b) HDPE filled with Fintalc M03; (c) PA6 filled with Bentonite.

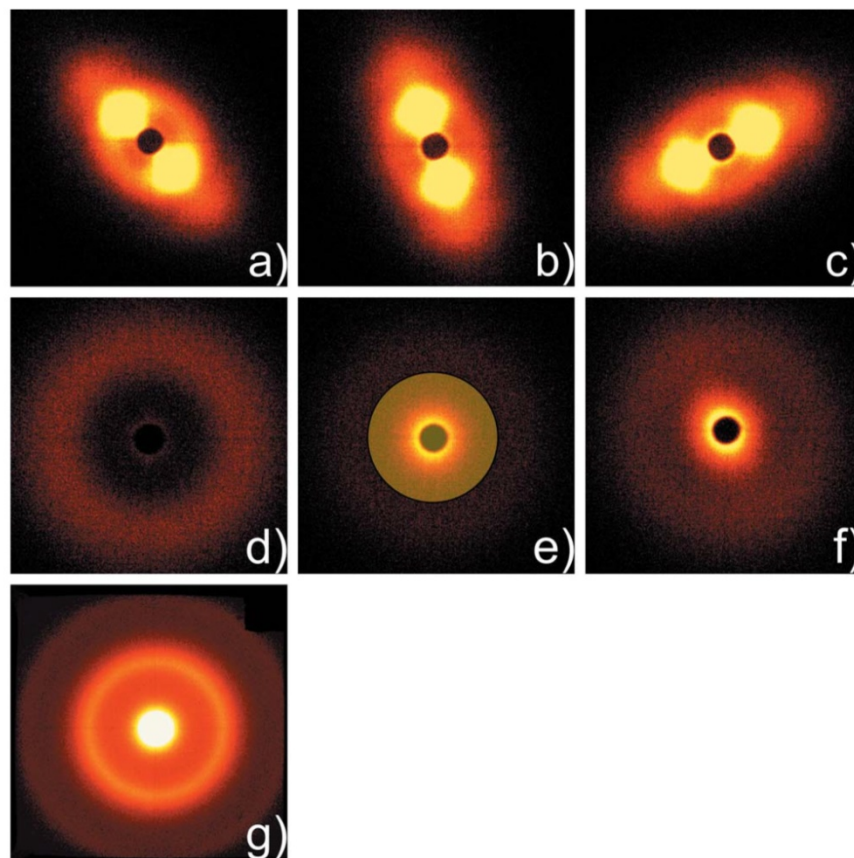
The observed change of the  $T_{\text{onset}}$  as a consequence of the nucleation or inhibition effect of the filler affects the further growth rate of the polymer crystals. For the higher crystalliza-

tion temperature, the linear growth rate of the polymer crystals is lower and vice versa.<sup>32</sup> This should furthermore affect the final polymer morphology. In our previous work using the PP of the same type as well as the talc of the same origin, we showed that the increase in  $T_{\text{onset}}$  of PP from 118°C up to 128°C as a consequence of the nucleation activity of talc leads to an increase of crystal thickness and the degree of crystallinity of PP from 60 to 72 Å, that is, from 49 to 54%, respectively.<sup>18</sup> The characteristic SAXS patterns of the HDPE and PA6 samples as well as of pure bentonite are presented in Figure 7.

As can be seen in Figure 7(a–c), the SAXS patterns of pure HDPE and its composites show a high anisotropy. This anisotropy can be attributed to an extensive orientation of the HDPE molecules, which occurs in the flow direction during the film extrusion. In contrast, the SAXS patterns of PA6 presented in Figure 7(d–f) are essentially isotropic and are not indicative of any preferable orientation in the compression molded samples. From the Fourier transformation of the corresponding scattering functions, long period ( $D$ ), crystal thickness ( $l_{\text{SAXS}}$ ), and crystallinity ( $X_{\text{SAXS}}$ ) as well as the interlayer distance of the bentonite clay particles or d-spacing ( $d$ ) are obtained. Additionally, the degree of crystal orientation ( $\omega$ ) was calculated from the azimuthal scan of the SAXS patterns as the ratio between the base line intensity and the peak intensity. The SAXS results of the HDPE and PA6 samples are summarized in Table IV. As already expected on the basis of the DSC results and theoretical considerations, Fintalc M03 facilitates the nucleation of HDPE by lowering the surface free energy of HDPE critical nuclei. This enables the nucleation and subsequent growth of the HDPE crystals at a higher temperature, resulting in an increase of crystallinity from 56 up to 61% and of the crystal thickness from 83 up to 90 Å upon the addition of 2 wt % of Fintalc M03, respectively. By contrast, the addition of bentonite in PA6 inhibits the nucleation of PA6 and therefore leads to a decrease in crystallinity and crystal thickness from 35 to 22%, that is, from 35 to 22 Å, as shown in Table IV.

As shown, the obtained DSC and SAXS results confirm the nucleation activity of talc in the crystallization of PP and HDPE, that is, the inhibiting effect of bentonite in the crystallization of PA6. Accordingly, the mentioned effects should also be reflected through the change of the  $K_g$  value. The  $K_g$  of the PP, HDPE, and PA6 samples were determined using eq. (8) and as a function of the filler content presented in Figure 8. As shown in Figure 8(a), for pure PP the nucleation parameter  $K_g$  of  $6.7 \times 10^5 \text{ K}^2$  was obtained. This value agrees well with that of  $7.28 \times 10^5 \text{ K}^2$ , obtained from the microscopic investigations of the isothermally crystallized PP.<sup>33</sup> The following decrease of  $K_g$  as the amount of talc is increased is a consequence of the nucleation activity of the talc. Fintalc M10 has smaller particles compared with Fintalc M30 and accordingly a larger specific surface area. This leads to more pronounced nucleation effects and therefore lower  $K_g$  values of PP filled with Fintalc M10, as indicated in Figure 8(a).

As shown in Figure 8(b), a  $K_g$  of  $0.76 \times 10^5 \text{ K}^2$  was obtained for pure HDPE. This value is slightly lower than  $0.96 \times 10^5 \text{ K}^2$ , deduced from direct measurement of the spherulite growth rate by optical microscopy.<sup>34</sup> Furthermore, it can be seen that the  $K_g$



**Figure 7.** SAXS patterns of: (a) pure HDPE (b) HDPE with 1 wt % of Fintalc M03; (c) HDPE with 2 wt % of Fintalc M03; (d) pure PA6; (e) PA6 with 1 wt % of bentonite; (f) PA6 with 2 wt % of bentonite; (g) pure bentonite. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]

value of pure HDPE is noticeably lower compared to that of pure PP ( $6.7 \times 10^5 \text{ K}^2$ ). Compared with PP, HDPE has small hydrogen atoms instead of methyl groups in its structure, enabling a zig-zag conformation of the HDPE chains. This enables the HDPE chains to be packed dense in the more stable orthorhombic unit cells, compared with the monoclinic unit cells of PP.<sup>4</sup> As a consequence, HDPE possesses a higher heat of fusion of an ideal crystal  $\Delta H_f^0$  and therefore according to eq. (6) a lower  $K_g$ . Similarly to PP, talc has a nucleation effect for HDPE. Consequently, there is a clear tendency for the  $K_g$  of HDPE to decrease as the amount of talc is increased, as shown in Figure 8(c). Regarding pure PA6, a  $K_g$  value of  $2.27 \times 10^5 \text{ K}^2$  was obtained [see Figure 8(c)]. This value agrees well with the  $2.33 \times 10^5 \text{ K}^2$  obtained from nonisothermal crystallization of pure PA6 using the Vyazovkin model.<sup>28</sup> As a consequence of the inhibiting effect of bentonite on the nucleation of PA6, there is an increase of the  $K_g$  of PA6 upon the addition of bentonite, as shown in Figure 8(c).

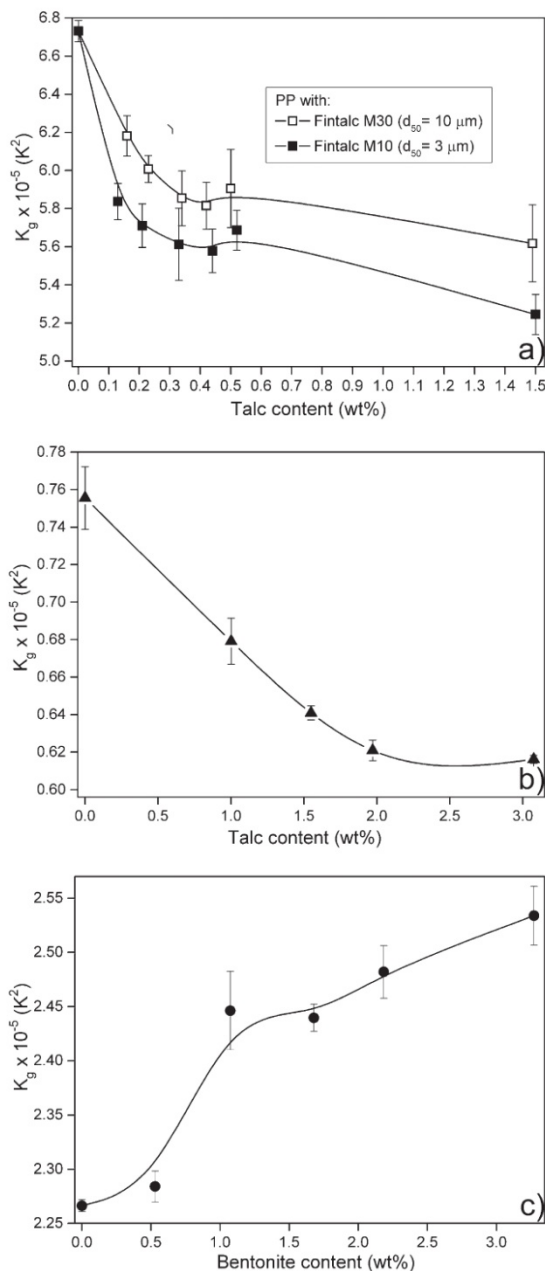
In addition, by using the  $K_g$  values shown in Figure 8 and by applying the method presented in the previous section, the size distribution curves of critical nuclei were obtained. From the

distribution curves, the most commonly found nuclei  $I_{\text{peak}}^*$  and related temperature  $T_{\text{peak}}$  were determined as peak values and used together with the crystal thickness measured with SAXS ( $l_c$ ) to calculate the Hoffman-Weeks thickening coefficient

**Table IV.** The Long Period ( $D$ ), Crystal Thickness ( $l_c$ ), Crystallinity ( $X_{\text{SAXS}}$ ), Orientation Degree ( $\omega$ ) as well as the Interlayer Distance of the Bentonite Clay Particles or d-Spacing ( $d$ ) of the Samples Obtained from SAXS Measurements

Sample	$D$ (Å)	$l_c$ (Å)	$X_{\text{SAXS}}$ (%)	$\omega$ (-)	$d$ (Å)
HDPE	148	83	56	0.72	-
HDPE + 1 wt % talc	147	88	60	0.77	-
HDPE + 2 wt % talc	147	90	61	0.77	-
PA6	100	35	35	0.00	-
PA6 + 1 wt % bentonite	92	25	27	0.03	37
PA6 + 2 wt % bentonite	100	22	22	0.09	36
Bentonite	-	-	-	-	33





**Figure 8.** The influence of the filler content on the nucleation parameter  $K_g$  of: (a) PP filled with Fintalc M10 and M30; (b) HDPE filled with Fintalc M03; (c) PA6 filled with Bentonite.

( $\gamma_{HW}$ ) according to eqs (4) and (5). The results are shown in Table V.

A comparison of the final crystal thickness obtained under isothermal conditions with the initial crystal thickness calculated from kinetic theory gives values of  $\gamma_{HW}$  generally between 2 and 5, more precisely for polyethylene under normal conditions

between  $\sim 2$  and  $2.5$ .<sup>4</sup> Therefore,  $\gamma_{HW}$  values obtained in this work agree well with those listed in literature, with the exception of PA6 with 1 and 2 wt % of bentonite, where somewhat lower values were obtained.

**The Correlation of  $K_g$  with Young’s Modulus and Yield Stress**

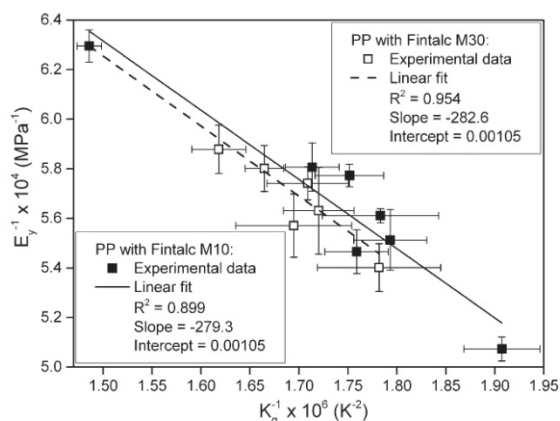
According to the standard ISO 527, Young’s modulus ( $E_y$ ) is determined as a slope of the stress-strain curve, up to 0.25% of deformation. It is believed that such a low tensile deformation is primarily affected by the structure of amorphous regions between the crystals,<sup>35</sup> where several types of molecules can be distinguished. These are loops, which start and end in the same crystal, tails with one free end, floating molecules, which are unattached to any crystal as well as tie molecules, which join up two crystals.<sup>36</sup> Still, it is believed that the concentration and elastic properties of tie molecules are crucial for the stress transfer between the crystals and thus for the elastic properties of the material.<sup>36,37</sup> Thus, we assumed that only the amorphous phase, which consists of tie, loops, tails, and floating molecules, participates in the low strain deformation, such as that used for the determination of Young’s modulus. Second, we divided the amorphous phase into two regions: the tie molecule region and the region with all the other molecule types. By using the simple mechanical model suggested by Takayanagi,<sup>38</sup> which implies the serial connection of two regions, the Young’s modulus ( $E_y$ ) of the material can be written in the following form:

$$\frac{1}{E_y} = \frac{1-\beta}{E_a} + \frac{\beta}{E_t} \tag{16}$$

where  $\beta$  is the volume fraction of the tie molecules,  $1 - \beta$  thus being the volume fraction of all the other molecules of the amorphous phase and  $E_t$  and  $E_a$  are the elastic modulus of the tie molecules and amorphous phase, respectively. The number of tie molecules and therefore its volume fraction  $\beta$  is expected to be greater with the increasing of the number of nuclei.<sup>39</sup> As shown, talc acts as a nucleation agent by decreasing the surface free energy (i.e., nucleation parameter  $K_g$ ) of PP, which has as consequence the increased number of PP nuclei. Thus, the lower the  $K_g$ , the higher the nuclei concentration and consequently the higher the volume fraction of the tie molecules ( $\beta$ ), which finally leads to an increase in  $E_y$ . Let us now assume that there is some mathematical linkage, which connects  $K_g$  and  $\beta$ . Let it be for the first approximation a simple function of the  $\beta = \gamma/K_g$

**Table V.** The Thickness of the most Commonly Found Nuclei ( $l_{peak}^*$ ), Thickness Increment ( $\delta l$ ), Crystal Thickness ( $l_c$ ) and Hoffman-Weeks Thickening Coefficient ( $\gamma_{HW}$ ) for Pure HDPE and HDPE with 1 and 2 wt % of Fintalc M03 as well as for Pure PA6 and PA6 with 1 and 2 wt % of Bentonite

Sample	$l_{peak}^*$ (Å)	$\delta l$ (Å)	$l_c$ (Å)	$\gamma_{HW}$ (-)
HDPE	38.2	4.9	83	1.9
HDPE + 1 wt % talc	34.2	4.9	88	2.3
HDPE + 2 wt % talc	32.6	4.9	90	2.4
PA6	12.0	1.5	35	2.6
PA6 + 1 wt % bentonite	12.4	1.4	25	1.8
PA6 + 2 wt % bentonite	12.6	1.4	22	1.6



**Figure 9.** The correlation of the experimentally determined reciprocal of Young's modulus ( $E_y^{-1}$ ) with the reciprocal of the nucleation parameter ( $K_g^{-1}$ ) for PP filled with Fintalc M10 and M30.

type, where  $\gamma$  may be considered as a constant. Therefore, by assuming that  $E_t \gg E_{av}$ , eq. (16) can be written in the form:

$$\frac{1}{E_y} = \frac{1}{E_a} - \frac{\gamma}{E_a} \frac{1}{K_g} \quad (17)$$

The correlation of the experimentally determined  $E_y^{-1}$  with  $K_g^{-1}$  for PP filled with Fintalc M10 and M30 is presented in Figure 9. As can be seen, the experimentally obtained values of  $E_y^{-1}$  and  $K_g^{-1}$  fit well with eq. (17). A somewhat better correlation was, however, obtained for PP filled with Fintalc M30 (correlation coefficient  $R^2 = 0.954$ ) compared with PP filled with Fintalc M10 ( $R^2 = 0.899$ ). The negative slopes of the linear correlations obtained indicate an increase in  $E_y$  with a decrease in  $K_g$ . This trend agreed well with the trend assumed. The intercepts of the linear correlations presented in Figure 9 correspond to the value of  $E_y$ , where  $K_g^{-1} = 0$ , that is, where  $K_g$  tends to infinity. The infinity value of  $K_g$  means, in other words, the infinity of the activation energy barrier of crystallization. Under this circumstance the sample would be 100% amorphous and thus would have a Young's modulus ( $E_y$ ) equal to that of the amorphous phase ( $E_a$ ). Therefore,  $E_a$  can be determined from the intercept of the linear correlations shown in Figure 9. For both samples, the same intercept value is obtained and amounts to  $0.00105 \text{ MPa}^{-1}$ . The reciprocal of the obtained intercept corresponds according to eq. (17) to the Young's modulus of the amorphous phase of PP and amounts to  $952.4 \text{ MPa}$ .

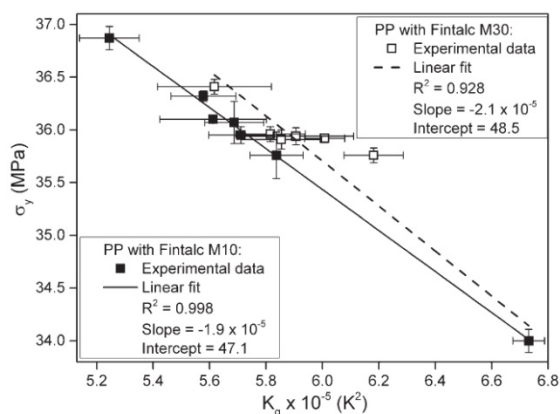
Contrary to Young's modulus, the yield stress of the semicrystalline polymers above their glass transition temperature is determined by the yield stress required for crystal deformation and not by the amorphous phase.<sup>35</sup> The thinner and more imperfect the crystals, the lower the stress required for their deformation. Thus, there is a strong dependence between the crystal thickness of the semicrystalline polymers and the yield stress. O'kane and co-workers have shown that the crystal thickness of PP films determined via SAXS ( $l_c$ ) correlate linearly with the yield stress of the samples ( $\sigma_y$ ).<sup>40</sup> Since  $l_c$  depends on the nucleation parameter ( $K_g$ ) through eqs. (2), (3), (5), and (6), it can be expected that there is some direct dependence between

$\sigma_y$  and  $K_g$ . This dependence is shown in Figure 10 for PP with Fintalc M10 and M30. As can be seen, the experimental data fall on a straight line with the intercepts of 47.1 and 48.5 MPa, respectively. Accordingly, the samples exhibit a finite yield stress at zero  $K_g$ . The zero  $K_g$  value corresponds to zero activation energy to crystallization. In such a case, the sample would be 100% crystalline, having all macromolecules fully stretched and ideally attached in the crystal. Such ideal crystals would have a maximal thickness, which corresponds to the length of the macromolecular chains. According to the dislocation theory, the deformation of polymer crystals at yield point is considered in terms of the dislocation motion within the crystals.<sup>41</sup> Accordingly, the dislocations will form most easily within the thinnest crystals, a result, which has been confirmed by the microscopy study.<sup>42</sup> Thus, the polymer with zero  $K_g$  and therefore with the perfect crystals of a maximal thickness would have an ideal yield stress.

Following Kelly, the theoretical yield stress ( $\sigma_{\max}$ ) when there is no thermal activation of dislocations is given by<sup>43</sup>:

$$\sigma_{\max} = \frac{Gr}{2\pi h} \quad (18)$$

where  $G$  is the shear modulus of polymer crystals, which have been reported to be in the range  $0.84\text{--}1.00 \text{ GPa}$  for PP,<sup>40</sup>  $r$  is the Burger's vector of the dislocation formed by deformation within the crystalline regions, which is assumed to be equivalent to the  $c$  axis of the PP monoclinic unit cell<sup>44</sup> and  $h$  is the separation of the planes in the crystal unit, where the dislocation occurs. Assuming that the dislocations occur in the 010 plane of PP,  $h$  is equivalent to the  $b$  axis of the PP monoclinic unit cell.<sup>40</sup> In our previous contribution, it was shown that talc has no influence on the unit cells of the PP crystals. Irrespective of the talc amount, only the monoclinic unit cells with the  $c$  and  $b$  dimensions of  $6.50$  and  $21.07 \text{ \AA}$  have been found.<sup>18</sup> Using these values together with the  $G$  of  $0.92 \text{ GPa}$ , which was calculated as the arithmetic mean of the values reported in literature, the theoretical yield stress  $\sigma_{\max}$  of  $45.2 \text{ MPa}$  is obtained. This value is comparable with the values of  $47.1$  and  $48.5 \text{ MPa}$ , obtained as the corresponding intercepts at zero  $K_g$  in Figure 10.



**Figure 10.** The dependence of yield stress ( $\sigma_y$ ) upon the nucleation parameter ( $K_g$ ) of PP with Fintalc M10 and M30.



In contrast to PP, the obtained  $K_g$  values of the HDPE and PA6 materials show no plausible correlation with the modulus and yield stress (data not shown). Regarding HDPE, the possible reason for the absence of correlations could be the orientation of the HDPE molecules [see Figure 7(a–c) and Table IV], which can lead to an increase of Young's modulus and yield stress of  $\sim 20$ - and  $5$ -fold, respectively.<sup>2</sup> We believe that this effect had a much greater influence on the elastic modulus and yield stress of HDPE samples, compared with morphology changes, which occur as a consequence of the nucleation effect of talc. When speaking about the PA6 samples, the strong reinforcing effects of a nano-filler such as bentonite could be responsible for the absence of a correlation between mechanical properties and  $K_g$ . In contrast to talc, where the particles are in the order of microns, the single layers of bentonite are  $\sim 1$  nm thick, with the other two dimensions much more pronounced than the thickness. Accordingly, bentonite possesses a high aspect ratio. Therefore, if properly separated and dispersed, nano fillers such as bentonite with only 1 wt % of loading lead to a nearly 8-fold increase in Young's modulus.<sup>45</sup> In this work, the increase of the d-spacing of bentonite added in PA6 compared with that of pure bentonite was confirmed with SAXS (see Table IV). This is a consequence of the intercalation of the PA6 molecules into the galleries between the bentonite layers. Thus, some micromechanical (reinforcement) effects of bentonite in the PA6 matrix are highly probable. This micromechanical effect could be dominant over the morphological effect, thus leading to an absence of the expected correlations with  $K_g$ .

### SUMMARY AND CONCLUSIONS

This approach provides an opportunity to apply a single DSC scan to determine the nucleation parameter ( $K_g$ ) as well as the size distribution of the critical nuclei, from which the most commonly found fraction ( $I_{\text{peak}}^*$ ) can be obtained as the peak value. The parameters obtained in this way from the calorimetric experiments are related to the Young's modulus and yield stress of the samples. Several conclusions may be proposed:

- Due to the nonisothermal effects, the DSC cooling rate up to a certain value has an influence on the determined  $K_g$ . Afterwards,  $K_g$  reaches a plateau and shows no further changes with the cooling rate.
- There is a good agreement between the  $K_g$  values obtained in this research and those found in literature as regards pure PP, HDPE, and PA6.
- Talc has a positive nucleation effect on the crystallization of PP and HDPE. This leads to decreased  $K_g$  and  $I_{\text{peak}}^*$  with an increased talc content. An opposite trend was found upon the addition of bentonite in PA6, where bentonite had an inhibitory effect on the crystallization of PA6.
- As confirmed, the obtained parameters are related to the sample morphology and thus to the mechanical behavior of semicrystalline polymers. Accordingly, it was shown that the obtained  $K_g$  correlates well with the Young modulus and yield stress as regards PP samples. For this, simply linear models were proposed. Therefore, the proposed methods could be one new way to establish the mathematical correlations

between thermoanalytical methods (DSC measurements), morphology, and the mechanical behavior of polymer materials.

### ACKNOWLEDGMENTS

Helpful discussions with P. Löbmann and G. SEXTL are gratefully acknowledged. The authors thank T. Delic for performing the language correction.

### APPENDIX

**Table AI.** The Crystallographic, Thermodynamic, and Nucleation Constants Used in This Study

Quantity	PP <sup>10,46</sup>	HDPE <sup>47</sup>	PA6 <sup>48</sup>
Crystallographic			
$\sigma_0$ , Width of the chain stem (nm)	0.670	0.742	0.956
$b_0$ , Thickness of the chain stem (nm)	0.656	0.490	0.801
Thermodynamic			
$\Delta H_f^0$ , heat of fusion of an ideal crystal	134 <sup>a</sup>	280 <sup>a</sup>	232 <sup>a</sup>
	206 <sup>b</sup>	293 <sup>b</sup>	230 <sup>b</sup>
$T_m^0$ , equilibrium melting temperature (K)	481	418	502
$T_\infty$ , temperature at which there is no chain motion (K)	223	233	293
Nucleation constants			
$\sigma \times 10^{-3}$ , side surface free energy (J/m <sup>2</sup> )	8.79	11.80	33.00
$U$ , activation energy for the transport of polymer segments (J/mol)	6280	6280	6222

<sup>a</sup>  $\times 10^6$  J/m<sup>3</sup>.

<sup>b</sup> J/g.

### REFERENCES

1. Muthukumar, M. *Adv. Chem. Phys.* **2004**, *128*, 1.
2. Ehrenstein, G. W. *Polymeric Materials*; Carl Hanser Verlag: München, **2001**.
3. Kurz, W.; Fisher, D. J. *Fundamentals of Solidification*; Trans Tech Publications: Aedermannsdorf, **1984**.
4. Basset, D. C. *Principles of Polymer Morphology*; University Press: Cambridge, **1981**.
5. Martins, A. J.; Pinto, J. J. C. C. *Polymer* **2002**, *43*, 3999.
6. Marand, H.; Xu, J.; Srinivas, S. *Macromolecules* **1998**, *31*.
7. Hoffmann, J. D.; Weeks, J. J. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1962**, *A66*:13.
8. Papageorgiou, G. Z.; Achilias, D. S.; Bikiaris, D. N.; Karayannidis, G. P. *Thermochim. Acta* **2005**, *427*, 117.

9. Hoffmann, J. D.; Davis, G. T.; Lauritzen, J. L. *Treatise on Solid State Chemistry*; Plenum Press: New York, **1976**; Vol. 3.
10. Feng, Y.; Jin, X.; Hay, N. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 2089.
11. Phillips, J. P. *Rep. Prog. Phys.* **1990**, *53*, 549.
12. Hoffman, J. D.; Ross, G. S.; Frolen, L.; Lauritzen, J. I. *Res. Natl. Bur. Stand.* **1975**, *79A*, 671.
13. Kishore, K.; Vasanthakumari, R. *Colloid Polym. Sci.* **1998**, *266*, 999.
14. Lim, G. B. A.; McGuire, K. S.; Lloyd, D. R. *Polym. Eng. Sci.* **1993**, *33*, 537.
15. Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N. *Macromol. Rapid. Commun.* **2004**, *25*, 733.
16. Vyazovkin, S.; Dranca, I. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 20.
17. Monasse, B.; Haudin, J. M. *Colloid. Polym. Sci.* **1986**, *264*, 117.
18. Kocic, N.; Kretschmer, K.; Bastian, M.; Heidemeyer, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*, 1207.
19. Yiping, P.; Guangmei, C.; Zhen, Y.; Hongwu, L.; Yong, W. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 2753.
20. Alberola, N.; Cavaille, J. Y.; Perez, J. *J. Polym. Sci.* **1990**, *28*, 569.
21. Long, Y.; Shanks, R. A.; Stachurski, Z. H. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 651.
22. Sajkiewicz, P. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2002**, *40*, 1835.
23. Sajkiewicz, P. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 68.
24. Ziabicki, A.; Sajkiewicz, P. *Colloid. Polym. Sci.* **1998**, *276*, 680.
25. Lauritzen, J. I. *J. Appl. Phys.* **1973**, *44*, 4353.
26. Wu, T. M.; Lien, Y. H.; Hsu, S. F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *94*, 2196.
27. Gupta, A. K.; Rana, S. K.; Deopura, P. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *44*, 719.
28. Guo, B.; Zou, Q.; Lei, Y.; Du, M.; Liu, M.; Jia, D. *Thermochim. Acta* **2009**, *484*, 48.
29. Campou, I.; Gomez, M. A.; Macro, C. *Polymer* **1998**, *39*, 6279.
30. Tjong, S. C.; Bao, S. P. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2004**, *42*, 2878.
31. Ou, C. F. *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 467.
32. Cebe, P. *Polym. Compos.* **1988**, *9*, 271.
33. Monasse, B. *Doct. Ing. Thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris, 1982.*
34. Hoffman, J. D.; Miller, R. D. *Polymer* **1997**, *38*, 3151.
35. Karger, J. K. *Nano- and Micro-mechanics of Polymer Blends and Composites*; Carl Hanser Verlag: München, **2009**.
36. Spitalsky, Z.; Bleha, T. *Polymer* **2003**, *44*, 1603.
37. Janimak, J. J.; Stevens, G. C. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 1879.
38. Takayanagi, M.; Imada, K.; Kajiyama, T. *J. Polym. Sci. C* **1966**, *15*, 263.
39. Brown, N. *J. Mater. Sci.* **1983**, *18*, 1405.
40. O'kane, W. J.; Young, R. J.; Ryan, A. J. *J. Macromol. Sci. B* **1995**, *34*, 427.
41. Young, R. J. *Philos. Mag.* **1974**, *30*, 85.
42. Olley, R. H.; Basset, D. C. *J. Macromol. Sci. Phys.* **1994**, *B33*, 211.
43. Kelly, A. *A Strong Solids*; Clarendon Press: Oxford, **1966**.
44. Quirk, R. P.; Asamarraie, M. A. *Polymer Handbook*; Wiley Interscience: New York, **1989**.
45. Utracki, L. A. *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*; Rapra Technology Limited: Shropshire, **2004**.
46. Menczel, J.; Varga, J. *J. Therm. Anal.* **1983**, *28*, 161.
47. Xu, J. T.; Zhao, Y. Q.; Wang, Q.; Fan, Z. Q. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 620.
48. Huang, J. W.; Chang, C. C.; Kang, C. C.; Yeh, M. Y. *Thermochim. Acta* **2008**, *468*, 66.