

Linear viskoelastisches Materialverhalten teilkristalliner Zwischenschichten

Miriam Schuster¹, Jens Schneider¹

¹ Technische Universität Darmstadt, Institut für Statik und Konstruktion, Franziska-Braun-Straße 3, 64287 Darmstadt, Deutschland; schuster@ismd.tu-darmstadt.de, schneider@ismd.tu-darmstadt.de

Abstract

Ethylenvinylacetat (EVA)- und Ionoplastfolien finden immer mehr Anwendung in Verbundgläsern. Im Gegensatz zur Polyvinylbutyral-Folie, besitzen EVA und Ionoplaste jedoch teilkristalline Bereiche, welche beim Erreichen der Schmelztemperatur schmelzen. Wird die Schmelze abgekühlt, so werden die Kristallite wieder gebildet. Der Schmelz- und der Kristallisationsprozess unterscheiden sich erheblich voneinander. Der vorliegende Artikel untersucht die teilkristalline Struktur am Beispiel einer Ionoplastfolie mithilfe von Differenzkalorimetrie-Messungen bei verschiedenen Heiz- und Kühlraten. Mithilfe von Dynamisch-Mechanisch-Thermischen Analysen wird gezeigt, dass das viskoelastische Materialverhalten durch den Kristallisationsgrad beeinflusst wird.

Linear viscoelastic material behaviour of semicrystalline interlayers. Ethylene vinyl acetate (EVA) and ionoplastic interlayers are increasingly used in laminated glass. Unlike polyvinyl butyral based interlayers, however, EVA and ionoplastic interlayers have partially crystalline regions that melt when the melt temperature is reached. When the melt is cooled, the crystallites are formed again. The melting and crystallization processes differ considerably from each other. This article investigates the semi-crystalline structure of an ionoplastic interlayer using differential calorimetry measurements at different heating and cooling rates. Using dynamic mechanical thermal analysis, it is shown that the viscoelastic material behavior is influenced by the degree of crystallization.

Schlagwörter: *Kristallinität, Viskoelastizität, Verbundglaszwischenschicht*

Keywords: *crystallinity, viscoelasticity, laminated glass interlayers*

Glasbau 2022. Herausgegeben von Bernhard Weller, Silke Tasche.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

1 Einleitung und Motivation

Aufgrund des anhaltenden Trends zu transparenten Strukturen und der Erfüllung sicherheitsrelevanter Anforderungen an das Bruch- und Nachbruchverhalten steigt der Einsatz von Verbundglas im Bauwesen. Für unterschiedliche Anwendungen stehen verschiedene Zwischenschichtmaterialien zur Verfügung. Die gebräuchlichsten Zwischenschichten sind auf Polyvinylbutyralbasis (PVB). Strukturelles PVB zeigt im Vergleich zu Standard-PVB verbesserte mechanische Eigenschaften und akustisches PVB kann besonders gut Umgebungsgeräusche absorbieren. In den letzten Jahren wurden jedoch vermehrt auch andere Zwischenschichtmaterialien verwendet. Dazu gehören zum Beispiel Ethylen Vinylacetat-basierte Zwischenschichten (EVA), die häufig als Verkapselungsmaterial für PV-Module verwendet werden. Eine weitere Zwischenschicht ist SentryGlas (SG), das für eine hohe strukturelle Leistung entwickelt wurde.

Alle genannten Zwischenschichttypen weisen ein zeit- und temperaturabhängiges mechanisches Verhalten auf. Wird eine konstante Dehnung oder Verzerrung aufgebracht, so kann man eine mit der Zeit abnehmende Spannung beobachten (Relaxation). Da im intakten Glas von kleinen Verzerrungen in der Zwischenschicht ausgegangen werden kann, können linear viskoelastische Modelle genutzt werden um dieses Phänomen abzubilden. Ein weit verbreitetes Modell ist das verallgemeinerte Maxwell-Modell, welches mathematisch durch eine Prony-Reihe beschrieben wird. Eine ausführliche Beschreibung zu diesem Modell kann z.B. [1] entnommen werden. Die Relaxationsprozesse sind thermisch aktivierbar, sodass ein Zusammenhang zwischen den beiden Einflussgrößen besteht. Bei thermorheologisch einfachen Materialien wird dieser Zusammenhang durch das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip (ZTV) beschrieben. Dieses besagt, dass eine Temperaturerhöhung die Relaxationskurve zu kürzeren Zeiten hin verschiebt, ohne dass sich dabei die Form der Kurve verändert (Bei niedrigeren Temperaturen wird die Kurve analog zu höheren Zeiten verschoben). Alle Relaxationszeiten der Prony-Reihe weisen somit die gleiche Temperaturabhängigkeit auf. Bekannte ZTV-Modelle sind das nach William, Landel und Ferry [2], das nach Arrhenius [3] und Polynomfunktionen [4].

PVB verhält sich im üblichen Anwendungsbereich thermorheologisch einfach, so dass das temperaturabhängige linear viskoelastische Materialverhalten mit einer Prony-Reihe und einem ZTV vollständig beschrieben ist. EVA und SG (Bild 1) besitzen im

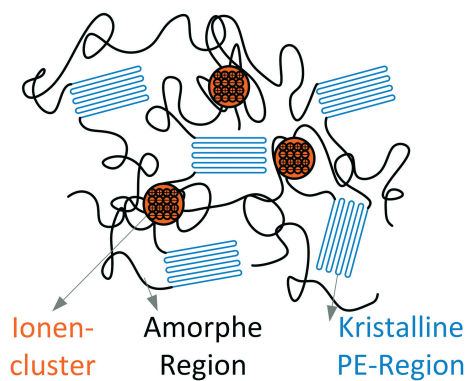


Bild 1 Schematische Darstellung der molekularen Struktur von SG. Ionencluster bilden thermoreversible Vernetzungen; zwischen den Ionenclustern und amorphen Bereichen bilden sich Polyethylen (PE)-Kristallite (© M. Schuster, ISM+D, basierend auf [7] und [8])

Gegensatz zu PVB teilkristalline Bereiche, was zu einem thermorheologisch komplexeren Materialverhalten führt, [5] [6]. Bei Erreichen der Schmelztemperatur schmelzen die kristallinen Bereiche. Wird die Schmelze abgekühlt, so werden die Kristallite wieder gebildet. Der Schmelz- und der Kristallisationsprozess unterscheiden sich erheblich voneinander.

Die teilkristalline Struktur wird nachfolgend am Beispiel von SG mithilfe von Differenzkalorimetrie-Messungen bei verschiedenen Heiz- und Kühlraten und unterschiedlichen physikalischen Altern untersucht. Mittels Dynamisch-Mechanisch-Thermischen-Analysen wird gezeigt, dass das viskoelastische Materialverhalten durch den Kristallisationsgrad beeinflusst wird. Informationen zur chemischen Zusammensetzung von Ionoplasten, wie SG, können z. B. [9] entnommen werden.

2 Theoretische Grundlagen zu teilkristallinen Strukturen

Die Ermittlung des Kristallisationsgrades χ (gleichbedeutend mit Kristallinität) von teilkristallinen Kunststoffen basiert meist auf dem Zweiphasenmodell, in dem es „perfekte“ Kristallite und ausgeprägte amorphe Bereiche gibt. Abweichungen aufgrund von Defekten, Übergangsbereichen zwischen amorph und kristallin (starre amorphe Phase) werden vernachlässigt.

Im Rahmen dieses Artikels wird der Kristallisationsgrad χ aus dem Verhältnis der Schmelzenthalpien aus DSC-Messungen (siehe Formel 1 [10]) berechnet. ΔH_m ist die gemessene Schmelzenthalpie der Probe und $\Delta H_{m,100\%}$ die Schmelzenthalpie der reinen Kristallite (hier PE-Kristallite $\Delta H_{m,100\%PE} = 293$ J/mol [10]).

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,100\%}} \quad (1)$$

Die Schmelzenthalpie ΔH_m errechnet sich mit Formel (2) [11] [12], wobei C der Temperaturrate in [K/s], T_0 [K] der Temperatur bei Schmelzanfang, T_{ende} [K] der Temperatur am Ende des Schmelzprozesses und Φ dem zur Probenmasse normalisierten spezifischen Wärmestrom [W/g] entspricht. Graphisch gesehen, entspricht das Integral aus Formel (2) der Peakfläche zwischen dem Thermogramm und der Basislinie.

$$\Delta H_m = \frac{1}{C} \int_{T_0}^{T_{\text{ende}}} \Phi \cdot dT \quad (2)$$

Wird ein Kristallit erwärmt, so schmilzt dieser bei Erreichen seiner Schmelztemperatur. Das Schmelzen bezeichnet dabei das Überwinden der starken zwischenmolekularen Kräfte, sodass aus der geordneten eine amorphe Struktur entsteht. Es handelt sich dabei um einen thermodynamisch kontrollierten Prozess. Da die Kristallite unterschiedliche Größen aufweisen erstreckt sich der Schmelzvorgang bei teilkristallinen Kunststoffen üblicherweise über einen Temperaturbereich.

Wird die Schmelze abgekühlt, kommt es zunächst zur Kristallkeimbildung (Nukleation) und anschließend zum Kristallwachstum. Bei der Nukleation ballen sich einzelne Ketten und Kettensegmente zusammen und bilden Embryonen. Bei Temperaturen oberhalb von T_m sind diese instabil und zerfallen. Unterhalb von T_m können sich jedoch Embryonen bilden, die die kritische Größe überschreiten. Das Kristallwachstum beschreibt die Faltung der Molekülketten (Bild 2a) zu Lamellen (Bild 2b) oder Sphäro-

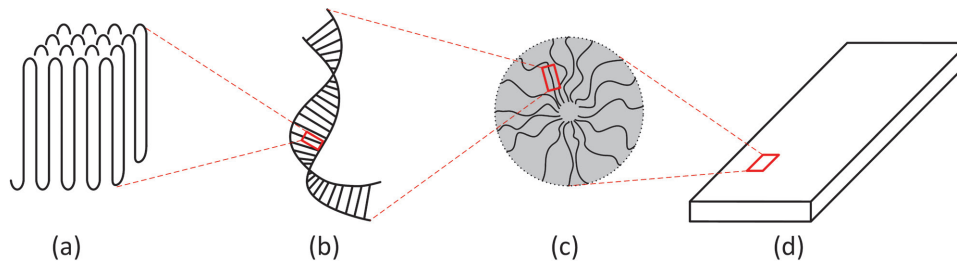


Bild 2 Wachstum: a) Faltenmizelle; b) Lamelle; c) Sphärolit und d) Bauteil (© M. Schuster, ISM+D)

lithen (Bild 2c). Dazu müssen die Molekülketten durch die Schmelze transportiert werden. Dies geschieht nur bei Temperaturen über T_g (Beweglichkeit der Moleküle) und unterhalb von T_m (gefalteter Bereich entfaltet sich wieder oberhalb von T_m).

Beide Vorgänge sind kinetischer Natur und nehmen daher Zeit in Anspruch. Dadurch ist die Kristallisationstemperatur T_c stets unterhalb der Schmelztemperatur T_m und man spricht von Unterkühlung.

Bei sehr schneller Abkühlung kann der Kristallisationsprozess vollständig unterdrückt werden. Allerdings kann es dann zur Nachkristallisation (auch als Sekundärkristallisation oder Kaltkristallisation bezeichnet) kommen. Der teilkristalline Zustand ist ein Nicht-Gleichgewichtszustand. Je schneller die Abkühlung, desto stärker die Unterkühlung und desto weiter entfernt sich der Zustand vom Gleichgewichtszustand, wodurch die treibende Kraft für die Nachkristallisation wächst. Langsame Reorganisationseffekte erhöhen den Kristallisationsgrad weiter. Zum Beispiel werden zwischen den Sphärolithen noch Lamellen gebildet.

Beim Tempern (lange Zeit bei isothermer Temperatur) unterhalb der Schmelztemperatur überwinden die metastabilen Kristallite durch die Energiezufuhr die Energiebarriere und gehen in einen stabileren Zustand. Kleine Kristallite schmelzen und große wachsen. Dieser Vorgang wird als Kristallisationsperfektion bezeichnet. Hier ändert sich der Kristallisationsgrad nicht zwingend, aber die Schmelztemperatur verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Weitere Informationen können z.B. [13] und [14] entnommen werden.

3 Experimentelle Methoden

Alle Versuche wurden an einer Ionoplast-Folie der Firma Kuraray durchgeführt. Es handelt sich dabei um *SG6000*, welches auch als *SentryGlas® XTRA™* bekannt ist. Die Proben wurden dem Laminationsprozess unterzogen und anschließend luftdicht und vor UV geschützt verpackt vom Hersteller übergeben. Nach Öffnen der Verpackung wurden die Proben in luftdichten und mit Trocknungspersperlen befüllten Gläsern gelagert.

3.1 Differenzkalorimetrie

Mit der Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) können sowohl thermische Umwandlungen (thermodynamische Prozesse) als auch thermische Relaxation oder andere kinetische Effekte untersucht werden. Dazu gehört z.B. die

Bestimmung von Reaktionsenthalpien (Schmelzenthalpie, Kristallisationsenthalpie, Vernetzungsenthalpie) oder von charakteristischen Temperaturen (Schmelz- und Kristallisationstemperatur, Glasübergangstemperatur).

Bei DSC-Messungen wird die Probe zusammen mit einer Referenz einem kontrollierten Temperatur-Zeit-Programm unterzogen. Aufgrund der ungleichen Wärmekapazitäten der beiden Materialien entsteht eine Temperaturdifferenz (Bild 3a), aus der sich die Differenz zwischen dem Wärmestrom $\Phi = dQ/dt$ des Tiegels mit Probe und des Referenztiegels bezogen auf die Probenmasse [W/g] in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. Zeit ergibt. Für isobare Bedingungen entspricht dies der Enthalpierate dh/dt . Glasübergänge werden durch Stufen im Thermogramm erkannt. Das Aufschmelzen von Kristalliten zeigt sich durch einen endothermen Peak und der Kristallisationsprozess durch einen exothermen Peak. Weitere Informationen zur DSC sind z. B. [15], [16], [17] und [18] zu entnehmen.

Insgesamt werden in diesem Artikel die Ergebnisse aus zwei DSC-Versuchen vorgestellt. Die Versuche wurden an einer *DWDK Netzsch Type 214 Polyma* durchgeführt. Der erste Aufheizvorgang im ersten Versuch diente der Ermittlung der initialen Kristallinität und der Eliminierung der thermischen Vorgeschichte. Die weiteren Heiz-Kühl-Zyklen wurden zur Ermittlung der charakteristischen Temperaturen genutzt. Der letzte Heizvorgang des ersten DSC-Versuches und die zweite DSC-Messung dienten der Untersuchung des Einflusses des physikalischen Alters.

Die Probenmasse im ersten Versuch betrug 4,1 mg. Nach dem Probeneinbau, wurde die Temperatur mit -20 K/min auf -60°C gesenkt. Der erste Heiz- und Kühlzyklus erfolgte dann mit ± 20 K/min in einem Temperaturbereich von $[-60:140]^\circ\text{C}$. Im Anschluss wurde der gleiche Temperaturbereich in jeweils zwei Zyklen mit 20 K/min, 10 K/min und 3 K/min untersucht. Der letzte Kühllauf endete bei einer Temperatur von 23°C , bei der die Probe für insgesamt 24 h verweilte, bevor sie ein letztes Mal bis zu einer Temperatur von 50°C erhitzt wurde. In der zweiten DSC-Messung erfolgte der erste Heizvorgang in einem Temperaturbereich von $[-60:100]^\circ\text{C}$ mit einer Temperaturrate von 3 K/min. Die Probenmasse betrug 6,1 mg.

Um den Kristallisationsgrad in DSC-Messungen ermitteln zu können, wird eine Basislinie ermittelt. Entsprechend den Empfehlungen in [19], [20] und [21] wurden diese in diesem Artikel durch eine Extrapolation der DSC-Kurve im Bereich der Schmelze erstellt (gestrichelte Linie in Bild 4).

3.2 Dynamisch-Mechanisch-Thermische-Analysen

Dynamisch-Mechanisch-Thermische-Analysen (DMTA) können vielseitig eingesetzt werden. Mithilfe von Temperatur-Sweeps (TS) können beispielsweise die charakteristischen Temperaturen (z. B. T_g) ermittelt werden. Temperatur-Frequenz-Sweeps (TFS) ermöglichen die Ermittlung der Prony-Parameter und des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzipes zur Beschreibung des thermo-linear-viskoelastischen Materialverhaltens. Da diese Messmethode zumindest für die Charakterisierung von PVB-Folien sehr bekannt ist, wird hier für nähere Informationen auf Literatur verwiesen, [1], [3] und [22].

In diesem Artikel werden die Ergebnisse aus vier Temperatur-Sweeps und drei Temperatur-Frequenz-Sweeps mit unterschiedlichen Temperaturhistorien gezeigt. Die Versuche erfolgten an einem *MCR 302 Rheometer von Anton Paar*. Die Temperierung

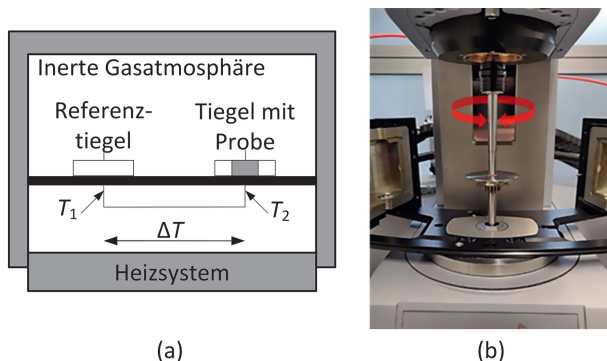


Bild 3 a) DSC-Funktionsprinzip (© M. Schuster, ISM+D); b) Rheometer: Patte-Platte-Konfiguration (© M. Schuster, ISM+D)

erfolgte über den Konvektionsofen in Kombination mit Stickstoff. Es wurde bei fast allen Versuchen ein Platte-Platte-Messsystem mit 8 mm Durchmesser verwendet (Bild 3b). Lediglich bei einem Temperatur-Sweep musste auf den Torsionsstreifen zurückgegriffen werden (Abmessungen ca. 50 mm × 10 mm).

Damit während der Messung kein Schlupf auftritt, wurde die Probe nach dem Einbau bei Raumtemperatur auf 50 °C aufgeheizt, kurz (~ ca. 2 min) mit einer Druckkraft von $F = 20$ N belastet und sofort im Anschluss wieder entlastet ($F = 0-0,1$ N). Um die dadurch entstehenden Spannungen zu relaxieren und eine definierte thermische Vorgeschichte zu gewährleisten wurden die Proben im Anschluss kontrolliert auf $T = 100-120$ °C erhitzt und für eine Haltezeit von 10 min dort belassen. Diese Temperatur liegt über dem Schmelzpunkt der Kristallite sodass die thermische Vorgeschichte eliminiert wird.

Die Temperatur-Sweeps erfolgten an unterschiedlich alten (definierte Lagerungsdauer bei Raumtemperatur RT) Proben. Beim ersten TS wurde die Probe nach dem Einbau, Festpressen und Erhitzen auf 120 °C kontrolliert mit 3 K/min auf -40 °C abgekühlt und wieder auf 120 °C geheizt (Alter = 0). Beim zweiten TS alterte die Probe ca. 24 h bei RT bevor sie wieder mit 3 K/min auf 100 °C erhitzt wurde. Im dritten TS betrug die Ruhezeit bei RT 4 Tage. Der letzte TS wurde an der Probe im Initialzustand durchgeführt. Da beim Einbau in das Platte-Platte-System ein Erwärmen der Probe notwendig ist um Schlupf zu vermeiden, was den Kristallisationsgrad beeinflussen kann, musste für diesen Versuch auf den Torsionsstreifen zurückgegriffen werden. Die Probe wurde bei -40 °C eingebaut und dann wieder mit 3 K/min auf 100 °C erwärmt. Die Frequenz betrug bei allen Temperatur-Sweeps 1 Hz und die Verzerrungsamplitude 0,025 % in den Platte-Platte-Versuchen und 0,1 % beim Torsionsstreifen.

Die Temperatur-Frequenz-Sweeps fanden in einem Temperaturbereich von ca. [-40: 100] °C statt, wobei die Temperatur in jedem Schritt um jeweils $\Delta T = 5$ °C erhöht oder gesenkt wurde. Linearisiert man den stufenförmigen Temperaturverlauf, so ergibt sich eine Temperaturrate von ca. 0,3 K/min. Auf jeder Temperaturstufe wurde ein Frequenzbereich von [0,1: 10] Hz untersucht. Die Verzerrungsamplitude betrug bei niedrigen Temperaturen ([-40: 65] °C) 0,025 % und bei den höheren Temperaturen 0,04 %. Mit Amplitudensweeps wurde geprüft, dass diese Verzerrungsamplituden im linear viskoelastischen Bereich liegen.

Der erste TFS erfolgte zwischen [-40: 100] °C von kalt nach warm. Dazu wurde die Probe nach dem Probeneinbau, Festpressen und dem anschließenden Erwärmen kon-

trolliert mit 10 K/min auf die Starttemperatur (-40°C) heruntergekühlt. Der zweite TFS erfolgt analog zum Ersten. Der einzige Unterschied ist, dass die Probe nach Einbau, Festpressen und anschließendem Erwärmen mit 5 K/min auf RT abgekühlt wurde und dort 5 Tage ruhte, bevor die Starttemperatur von -40°C kontrolliert mit 10 K/min angefahren wurde. Die Ruhezeit von 5 Tagen bei RT ermöglichte die Ausbildung primärer und sekundärer Kristallite. Der dritte TFS erfolgte direkt im Anschluss an den Zweiten von warm nach kalt. Aufgrund des begrenzten Stickstoffs, wurde lediglich ein Temperaturbereich von $[100:20]^{\circ}\text{C}$ untersucht.

4 Ergebnisse

4.1 Initialer Kristallisationsgrad

Um ein Gefühl für das Maß an Kristallinität der Proben zu bekommen, wurde der initiale Kristallisationsgrad mittels DSC-Messung ermittelt. Als initial wird hier der (unbekannte) Probenzustand nach Anlieferung beschrieben, weshalb der erste Heizlauf der DSC verwendet wurde. Der Kristallisationsgrad wurde mit Formel (1) berechnet. Es ergibt sich eine Schmelzenthalpie von $\Delta H_m = 27,9 \text{ J/g}$ und ein Kristallisationsgrad von $\chi = 9,5\%$.

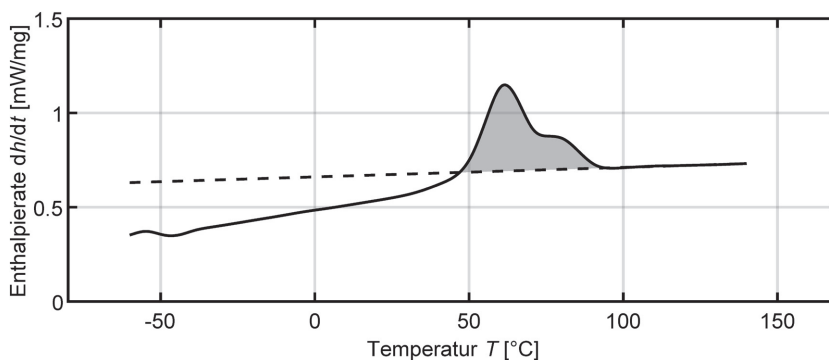


Bild 4 Initialer Kristallisationsgrad aus dem ersten Heizen mit 20 K/min; Exotherm nach unten
(© M. Schuster, ISM+D)

4.2 Einfluss aus unterschiedlichen Heiz- und Kühlraten

Bild 5 zeigt die Ergebnisse aus der ersten DSC-Messung. Es ist ersichtlich, dass sich der erste und letzte Aufheizprozess (schwarze Kurven) deutlich von den restlichen unterscheiden. Dies liegt daran, dass der erste Aufheizvorgang von der thermischen Vorgeschichte abhängig ist. Auch vor dem letzten Aufheizvorgang wurde die Probe physikalisch gealtert. Eine detailliertere Auswertung dieser Kurven erfolgt im Abschnitt 4.4. Bei allen anderen Heizläufen wurde die thermische Vorgeschichte und somit das physikalische Alter durch Überschreiten der Schmelztemperatur genullt. Dadurch können die Schmelz- und Kristallisationsvorgänge reproduzierbar untersucht werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Schmelztemperatur in der Heizkurve

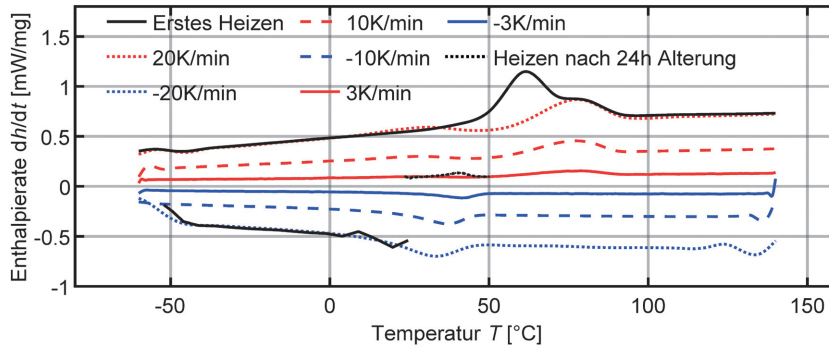


Bild 5 Messergebnisse aus der ersten DSC-Messung; exotherme Richtung nach unten (© M. Schuster, ISM+D)

bei einer bestimmten Heizrate ist stets höher als die Kristallisationstemperatur in der Abkühlkurve mit der gleichen Abkühlrate. Darüber hinaus ist ersichtlich, dass die Kristallisationspeaktemperaturen ($T_c \sim 34^\circ\text{C}$ bei -20 K/min , $T_c \sim 37^\circ\text{C}$ bei -10 K/min und $T_c \sim 42^\circ\text{C}$ bei -3 K/min) deutlich stärker von der Abkühlrate abhängen als die Schmelztemperaturen ($T_m \sim 75\text{--}77^\circ\text{C}$ für alle drei Heizraten).

Nachdem der Einfluss der Heiz- und Kühlrate auf die Lage des Schmelz- und Kristallisationspeaks gezeigt wurde, wird nachfolgend die Auswirkung auf die Steifigkeit untersucht. Dazu werden zunächst die Ergebnisse aus einem Temperatur-Sweep mit 3 K/min betrachtet und mit denen aus der DSC-Messung verglichen.

In den DMTA-Temperatur-Sweeps entstehen sowohl im Speichermodul G' (Bild 6), als auch im Verlustmodul G'' (nicht dargestellt) und Verlustfaktor $\tan \delta$ (Bild 7a) Hysteresen.

Tabelle 1 Schmelz- und Kristallisationstemperaturen aus der DSC-Messung

Temperaturrate [K/min]	20	10	3
Schmelzpeaktemperatur T_m [°C]	77,2	77,0	74,8
Kristallisationspeaktemperatur T_c [°C]	33,5	37,1	41,5

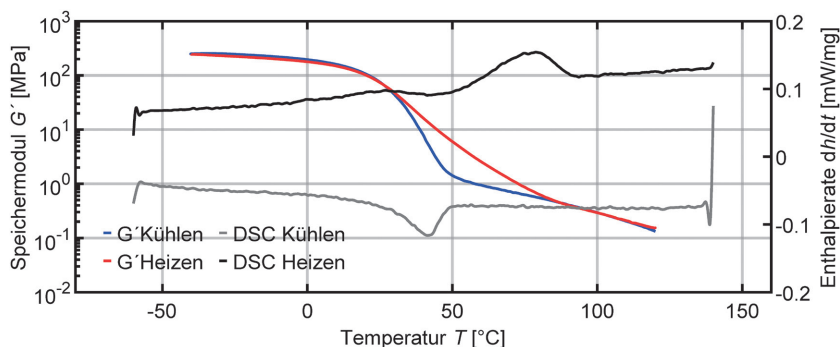


Bild 6 Vergleich DSC und DMTA-TS-Speichermodul bei 3 K/min (© M. Schuster, ISM+D)

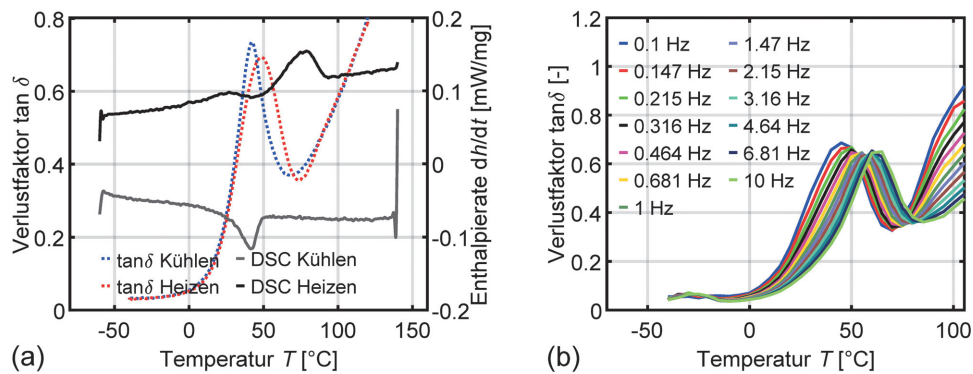


Bild 7 a) Vergleich DSC und DMTA-TS-Verlustfaktor bei 3 K/min; b) Verlustfaktorverläufe über die Temperatur bei unterschiedlichen Frequenzen aus dem TFS von kalt nach warm (© M. Schuster, ISM+D)

Die Kühlkurve liefert niedrigere Speicher- und Verlustmodulwerte als die Heizkurve. Die Peaks der Verlustfaktoren sind versetzt, wobei die Peaktemperatur der Heizkurve höher ist als die der Kühlkurve.

Bild 6 vergleicht die DSC-Thermogramme bei ± 3 K/min mit dem Speichermodul aus dem DMTA-Temperatur-Sweep. Das Ende der DMTA-TS-Speichermodul Hysterese stimmt mit dem Ende des Schmelzpeaks in der DSC überein. Zudem passt der abrupte Zuwachs im Speichermodul der Kühlkurve zu dem Beginn des Kristallisationspeaks. Der Beginn der Hysterese trifft das Ende des Kristallisationspeaks. Bei Temperaturen vor dem Beginn der Hysterese ist der Kristallisationsgrad konstant, was zum identischen Materialverhalten führt. Bei Temperaturen oberhalb des Endes der Hysterese, ist der Kristallisationsgrad in beiden Kurven null, was wieder in gleichem Materialverhalten resultiert.

Bild 7a vergleicht den Verlustfaktor mit den DSC-Thermogrammen bei ± 3 K/min. Hier wird ersichtlich, dass die Glasübergangstemperaturen in den DSC-Messungen durch Kristallisationseffekte überlagert und daher nur schwierig bestimmbar sind. Stattdessen werden die Glasübergangstemperaturen mit dem Peak im $\tan \delta$ ermittelt. Um sicherzustellen, dass es sich bei dem Peak tatsächlich um den Glasübergang und nicht um ein Schmelzen handelt, wurden die Daten aus dem ersten Temperatur-Frequenz-Sweep so umsortiert, dass für die unterschiedlichen Frequenzen Temperatur-Sweep-Kurven entstehen (Bild 7b). Da der Peak in Abhängigkeit der Frequenz bei unterschiedlichen Temperaturen liegt, ist bestätigt, dass dieser durch einen Relaxationsvorgang erzeugt wird [23].

4.3 Einfluss des physikalischen Alters

Es wurde bereits anfangs erwähnt, dass sich die erste DSC-Heizkurve auf Grund von Effekten aus physikalischer Alterung von den nachfolgenden Heizkurven unterscheidet. Um dies weiter bei 3 K/min zu untersuchen, wurde die zweite DSC-Messung herangezogen, bei der der erste Heizvorgang mit 3 K/min erfolgte. Bild 8a zeigt DSC-Heizkurven mit unterschiedlich alten Proben. Die rote Linie stellt das Ergebnis des

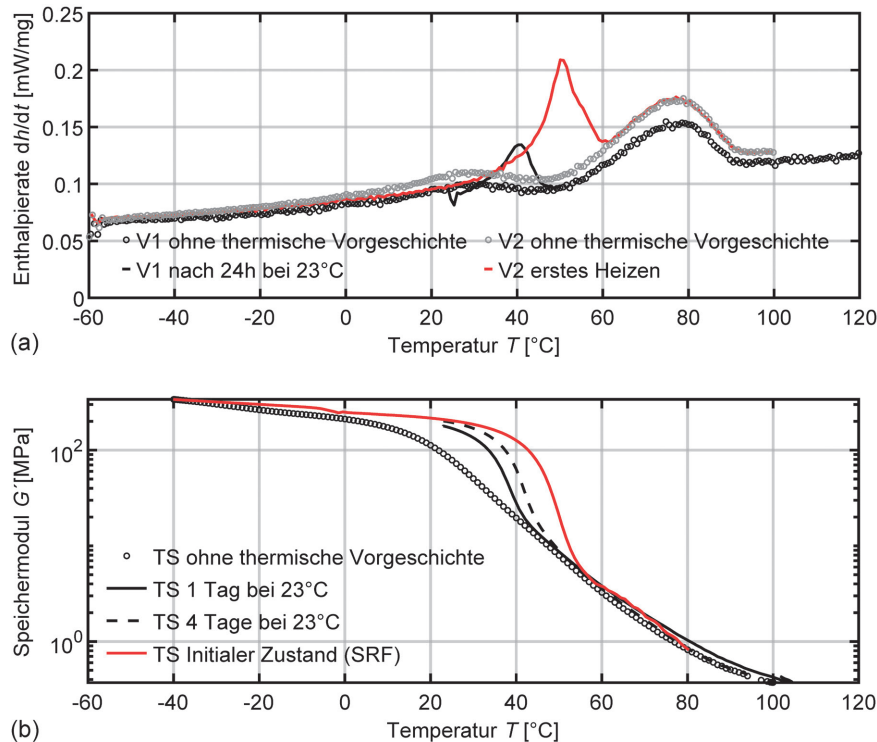


Bild 8 Einfluss des physikalischen Alters; a) DSC-Aufheizkurven; b) DMTA-TS (Heizen)
 (© M. Schuster, ISM+D)

ersten Aufheizvorganges (Probenzustand wie bei Anlieferung) mit 3 K/min dar. Neben dem Hauptschmelzpeak bei $T_m \sim 77^\circ\text{C}$, ist ein zweiter großer endothermer Peak bei ca. 50°C erkennbar. Dieser Peak stellt das Schmelzen der sekundären Kristallite dar [23]. In den nachfolgenden Heizkurven ist die thermische Vorgeschichte eliminiert und der zweite Peak nicht mehr in den DSC-Kurven vorhanden. Die schwarz durchgezogene Kurve zeigt die Heizkurve einer Probe, die nach Eliminierung der thermischen Vorgeschichte für 24 h bei $T = 23^\circ\text{C}$ gelagert wurde. Es ist wieder ein zweiter Peak zu erkennen. Dieser ist jedoch kleiner und befindet sich bei einer niedrigeren Temperatur (ca. 40°C) als bei der roten Kurve.

Bild 8b zeigt die Speichermodul-Temperaturkurven von unterschiedlich alten Proben. Es wird ersichtlich, dass die sekundären Peaks der DSC-Kurven mit den starken Steifigkeitsabfällen in den Speichermodulkurven zusammenfallen. Zusätzlich erkennt man, dass sich mit zunehmendem physikalischen Alter der anfänglich hohe Speichermodul über einen weiteren Temperaturbereich erstreckt und der anschließende Steifigkeitsabfall steiler wird. Ab einer Temperatur von ca. 55°C sind alle sekundären Kristallite wieder aufgeschmolzen und die einzelnen Temperatur-Sweeps treffen sich wieder.

4.4 Einfluss auf das linear viskoelastische Materialverhalten

Bislang wurde gezeigt, dass unterschiedliche Temperaturraten zu unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen führen. Der relative Kristallisationsgrad ist also von der Temperaturrate abhängig. Zudem wurde gezeigt, dass im Laufe der Zeit sekundäre Kristallisationseffekte auftreten, die ebenfalls den relativen Kristallisationsgrad beeinflussen. Schließlich wurde gezeigt, dass der Kristallisationsgrad einen direkten Einfluss auf das Steifigkeitsverhalten der Probe hat. Nachfolgend sollen diese Erkenntnisse genutzt werden, um Temperatur-Frequenz-Sweeps mit drei unterschiedlichen Temperaturhistorien miteinander zu vergleichen.

In allen drei Fällen war die Erstellung einer Masterkurve durch rein horizontales Verschieben möglich. Die Referenztemperatur wurde zu $T_{\text{ref}} = 95^\circ\text{C}$ gewählt. Diese Temperatur liegt über der Schmelztemperatur der Kristallite, sodass sich die Proben bei dieser Temperatur im amorphen Zustand befinden.

Bild 9 vergleicht die Masterkurven des komplexen Moduls $|G^*|$ aus dem Heizmodus (erster TFS, von kalt nach warm nach Eliminierung der thermischen Vorgeschichte) und Kühlmodus (dritter TFS, von warm nach kalt). Im Bereich zwischen 10^3 – 10^8 Hz (entspricht den Abkühlkurven im Temperaturbereich $[35:50]^\circ\text{C}$) liegt die Masterkurve aus den Kühlkurven leicht über der aus den Heizkurven. Bild 10 vergleicht die Masterkurven des komplexen Moduls $|G^*|$ aus beiden Aufheizvorgängen mit unterschiedlich alten Proben (erster und zweiter TFS). Die Masterkurven sind deckungsgleich. Insgesamt sind die drei Masterkurven bei $T_{\text{ref}} = 95^\circ\text{C}$ sehr ähnlich, sodass angenommen wird, dass, unabhängig von der Temperaturhistorie, ein und dieselbe Masterkurve entsteht, wenn die Referenztemperatur oberhalb des Schmelzbereiches liegt.

Betrachtet man jedoch die Verschiebungsfaktoren, so sind in Abhängigkeit des Temperaturprogrammes erhebliche Unterschiede ersichtlich. Dies ist dadurch zu erklären, dass die unterschiedlichen Temperaturprogramme, bei gleichen Temperaturstufen zu unterschiedlichen Kristallinitäten führen. Für die Heizdaten nach Eliminierung der Temperaturhistorie beträgt der Verschiebungsfaktor z. B. für $T = 20^\circ\text{C}$ $\log a = 9,63$ und nach 5 Tagen Lagerung $\log a = 13,38$. Es wird daher angenommen, dass der Horizontal-

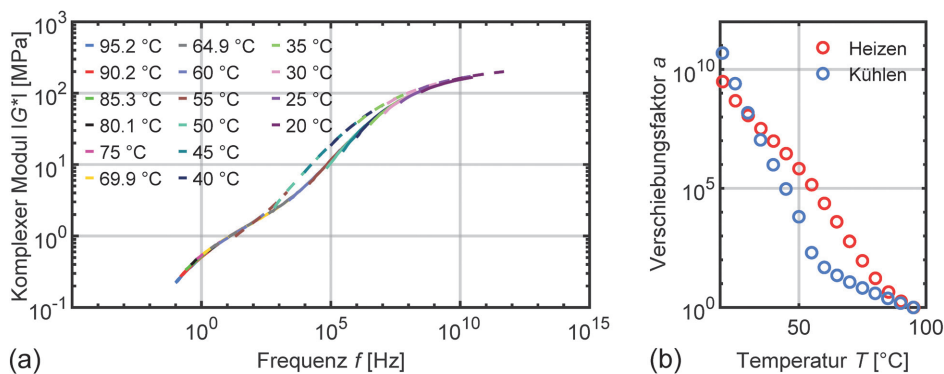


Bild 9 a) Vergleich der Masterkurven aus dem ersten (von kalt nach warm) und dritten TFS (von warm nach kalt) bei $T_{\text{ref}} = 95^\circ\text{C}$; durchgezogene Linie: Heizen, gestrichelte Linie: Kühlen; b) Verschiebungsfaktoren (© M. Schuster, ISM+D)

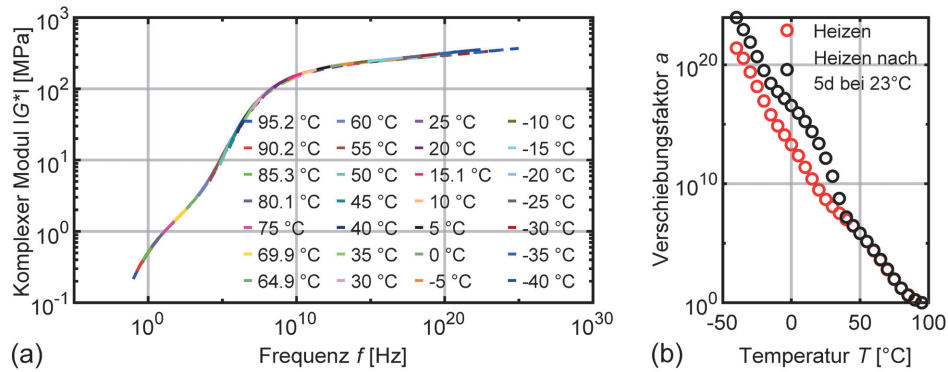


Bild 10 a) Vergleich der Masterkurven aus dem ersten (von kalt nach warm) und zweiten TFS (von kalt nach warm nach 5 d bei $T = 23^\circ\text{C}$) bei $T_{\text{ref}} = 95^\circ\text{C}$; durchgezogene Linie: Heizen, gestrichelte Linie: Heizen nach 5 d bei $T = 23^\circ\text{C}$; b) Verschiebungsfaktoren (© M. Schuster, ISM+D)

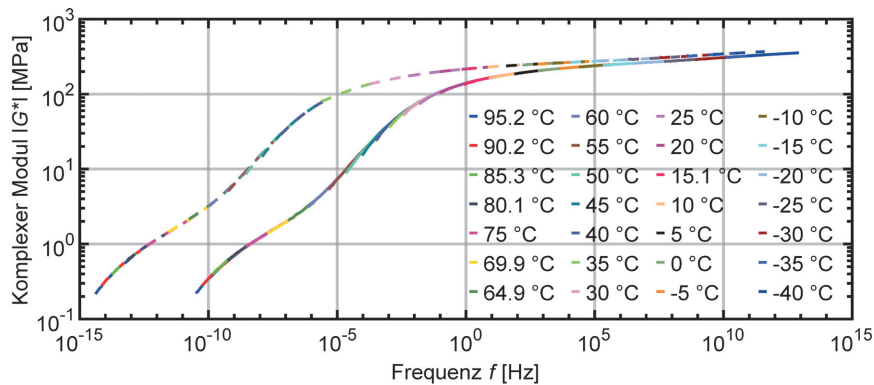


Bild 11 Vergleich der Masterkurven aus dem ersten (von kalt nach warm) und zweiten TFS (von kalt nach warm nach 5 d bei $T = 23^\circ\text{C}$) bei $T_{\text{ref}} = 20^\circ\text{C}$ (© M. Schuster, ISM+D)

verschiebungsfaktor nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom vorherrschenden Kristallisationsgrad (bzw. der Temperaturhistorie) abhängig ist.

Dies hat zur Folge, dass sich die Masterkurven bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur voneinander unterscheiden. Wäre z. B. $T_{\text{ref}} = 20^\circ\text{C}$ als Referenztemperatur gewählt worden, würden auch unterschiedliche (horizontal verschobene) Masterkurven entstehen, siehe Bild 11 am Beispiel der Heizkurven nach Eliminierung der thermischen Vorgeschichte und nach einer 5-tägigen Lagerung bei $T = 23^\circ\text{C}$.

5 Schlussfolgerung und Ausblick

Im vorliegenden Artikel wurde experimentell bestätigt, dass SG teilkristalline Bereiche enthält. Der initiale Kristallisationsgrad wurde in der DSC zu 9,5% bestimmt. Die Schmelz- und Kristallisationsvorgänge wurden anschließend mittels DSC und DMTA-

TS genauer untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass unterschiedliche Temperaturraten zu unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen führen. Zudem wurde gezeigt, dass im Laufe der Zeit sekundäre Kristallisationseffekte auftreten. Der bei einer bestimmten Temperatur vorhandene Kristallisationsgrad ist also sowohl von der Temperaturrate als auch vom physikalischen Alter der Probe abhängig.

Nachdem die Schmelz- und Kristallisationsprozesse experimentell untersucht wurden, wurden DMTA-TFS mit drei verschiedenen Temperaturprogrammen durchgeführt: von warm nach kalt nach Eliminierung der thermischen Vorgeschichte, von kalt nach warm nach 5 Tagen Alterung bei $T = 23^\circ\text{C}$ und von warm nach kalt. Die Erstellung von Masterkurven bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes durch rein horizontale Verschiebung der einzelnen isothermen Kurven führte zu kongruenten Masterkurven, aber unterschiedlichen Verschiebungsfaktoren bei gleichen Temperaturen. Dies bedeutet, dass die Masterkurve und somit das linear viskoelastische Materialverhalten bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von der Temperaturhistorie bzw. dem vorherrschenden Kristallisationsgrad abhängen.

Soll die Charakterisierung von teilkristallinen Zwischenschichten analog zum PVB mittels DMTA-TFS erfolgen, so ist das Versuchsprogramm sorgsam festzulegen. Das ZTV, sowie aus der Masterkurve und dem ZTV abgeleitete Schubmodulwerte sind immer an eine Temperaturhistorie bzw. einen Kristallisationsgrad gebunden. Auf der sicheren Seite liegend (für lastinduzierte Belastungen) könnte die Kristallisation während der DMTA unterbunden werden, indem man die Messung schnellst möglich von warm nach kalt fährt. Dies würde jedoch eine erhebliche Unterschätzung der Steifigkeit führen. Überlegungen zu realistischen Kristallisationsgraden bzw. Temperaturhistorien im Laminat sind demnach erforderlich, um möglichst realitätsnahe Bemessungswerte aus DMTA-Messungen abzuleiten.

6 Literatur

- [1] Kraus, M. A.; Schuster, M.; Kuntsche J.; Schneider, J. (2017) Parameter identification methods for visco-and hyperelastic material models 2(2) in: *Glass Structures & Engineering*, p. 147–167.
- [2] Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D. (1955) The temperature dependence of relaxation in: *Journal of the American Chemical society* 77(14), pp. 3701–3707.
- [3] Schwarzl, F. R. (2013) *Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- [4] DIBt (2016) *Allgemeine bauaufsichtliche Zulassung Z-70.3-236 Verbund-Sicherheitsglas mit der PVB-Folie Trosifol ES mit Schubverbund*.
- [5] Schuster, M.; Kraus, M. A.; Schneider, J.; Siebert, G. (2018) Investigations on the thermorheologically complex material behaviour of the laminated safety glass interlayer ethylene-vinyl-acetate in: *Glass Structures Engineering* 3(2), pp. 373–388.
- [6] Kraus, M. A.; Schuster, M.; Botz, M.; Schneider J.; Siebert, G. (2018) Thermorheologische Untersuchungen der Verbundglaszwischenschichten PVB und EVA in: Weller, B.; Tasche, S. [Hrsg.] *Glasbau 2018*, pp. 159–172, Ernst & Sohn, Berlin.
- [7] Trösch, E. (2015) *Tragverhalten von überlappend laminierten Verbundglasträgern für grosse Spannweiten*, ETH Zürich.

- [8] Zadrapa, P. (2011) *The Morphology and Properties of Selected Filler/Poly (Ethylene-Co-Methacrylic Acid) Copolymer Systems*, Tomas Bata University, Czech Republic.
- [9] Domininghaus, H.; Elsner, P.; Hirth, T.; Eyerer, P. (2013) *Kunststoffe Eigenschaften und Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- [10] Schubnell, M. (2001) *Bestimmung der Kristallinität bei Polymeren aus DSC-Messungen*, User Com (Mettler Toledo) 1, pp. 12–13.
- [11] Málek, J. (1992) The kinetic analysis of non-isothermal data, *Thermochimica acta* 200, pp. 257–269.
- [12] Málek, J. (2000) Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials, *Thermochimica Acta* 355(1–2), pp. 239–253.
- [13] Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H. (2014) *Makromolekulare Chemie*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- [14] Elias, H.-G. (2009) *Makromoleküle: Physikalische Struktur und Eigenschaften*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- [15] EN ISO 11357-1 (2016) *Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 1: Allgemeine Grundlagen ISO 11357-1*, Deutsches Institut für Normung.
- [16] EN ISO 11357-2 (2014) *Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 2: Bestimmung der Glasübergangstemperatur und der Glasübergangsstufenhöhe*, Deutsches Institut für Normung.
- [17] prEN ISO 11357-3 (2017) *Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 3: Bestimmung der Schmelz- und Kristallisationstemperatur und der Schmelz- und Kristallisationsenthalpie*, Deutsches Institut für Normung.
- [18] EN ISO 11357-5 (2014) *Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 5: Bestimmung von charakteristischen Reaktionstemperaturen und -zeiten, Reaktionsenthalpie und Umsatz*, Deutsches Institut für Normung.
- [19] Schick, C. (2009) *Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers*, Analytical and bioanalytical chemistry 395(6), pp. 1589–1611.
- [20] Mathot, V. B. F.; Pijpers, M. F. J. (1983) Heat capacity, enthalpy and crystallinity for a linear polyethylene obtained by DSC in: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 28(2), pp. 349–358.
- [21] Reading, M.; Price, D. M.; Orliac, H. (2001) *Measurement of crystallinity in polymers using modulated temperature differential scanning calorimetry*, Materials Characterization by Dynamic and Modulated Thermal Analytical Techniques.
- [22] ISO 6721-1 (2019) *Kunststoffe – Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften – Teil 1: Allgemeine Grundlagen*, Deutsches Institut für Normung.
- [23] Wakabayashi, K.; Register, R. A. (2006) *Morphological origin of the multistep relaxation behavior in semicrystalline ethylene/methacrylic acid ionomers*, Macromolecules, 39(3), pp. 1079–1086.
- [24] Kaiser, W. (2011) *Kunststoffchemie für Ingenieure: von der Synthese bis zur Anwendung*, Carl Hanser Verlag, München.