



Dissertation

# **Spritzgießcompoundieren von Polymer-Nanocomposites auf Basis von Schichtsilikaten**

verfasst von

Dipl.-Ing. Markus G. Battisti

eingereicht am

Lehrstuhl für Spritzgießen von Kunststoffen



---

SPRITZGIEßEN VON  
KUNSTSTOFFEN

Montanuniversität Leoben

Leoben, Jänner 2015

## **Eidesstattliche Erklärung**

Eidesstattliche Erklärung:

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Leoben, am 29.01.2015

(Dipl.-Ing. Markus Battisti)

Diese wissenschaftliche Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 2011 bis Dezember 2014 am Lehrstuhl für Spritzgießen von Kunststoffen, Department Kunststofftechnik, Montanuniversität Leoben.

## Danksagung

Obwohl eine Dissertation an sich das Werk einer einzelnen Person ist, möchte ich mich nun doch bei jenen Menschen bedanken, die mich bei der Erarbeitung dieser wissenschaftlichen Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gebührt meinem Doktorvater Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Walter Friesenbichler, der mir die Anfertigung dieser Dissertation am Lehrstuhl für Spritzgießen von Kunststoffen ermöglichte. Die kritische Auseinandersetzung mit Ergebnissen sowie seine wissenschaftlichen Hinweise und visionären Ansichten haben viele für zuvor undenkbar gehaltene Ziele Wirklichkeit werden lassen.

Weiters danke ich Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christian Bonten, welcher sich besonders kurz vor Fertigstellung der Dissertation viel Zeit genommen hat und dessen Anregungen wesentlich zur Verbesserung dieser Arbeit beigetragen haben.

Des Weiteren gilt mein Dank den an dieser Forschungsarbeit beteiligten Diplomanden, Bacheloranden und studentischen Mitarbeitern. Neben Andreas Neunhäuserer, Sebastian Stieger und Joachim Winkler-Ebner möchte ich mich besonders bei Sundaresan Arunachalam bedanken, welcher mich vor allem bei der experimentellen Arbeit tatkräftig unterstützt hat.

Meinen wissenschaftlichen Kollegen des Lehrstuhls für Spritzgießen von Kunststoffen und des Lehrstuhls für Kunststoffverarbeitung danke ich für die zielführenden Diskussionen sowie das gute Klima und den freundlichen Umgang bei der täglichen Arbeit. Neben unserem Techniker Eduard Leitner, möchte ich besonders Michael Fasching und Leonhard Perko hervorheben. Die vielen konstruktiven Gespräche hatten so manche wichtige thematische Wende in meiner Dissertation zur Folge.

Zu guter Letzt möchte ich noch meinen Freunden und meiner Familie danken, welche in den vergangenen Jahren stets einen wichtigen Rückhalt für mich darstellten. Mein besonderer Dank gilt aber den beiden Menschen, ohne die ein Studium oder das Verfassen der Doktorarbeit unmöglich gewesen wäre, nämlich meiner Mutter Helga und meinem Vater Johann Battisti. In so manch schwieriger Zeit hatten sie stets ein offenes Ohr für mich und ihr Ehrgeiz, ihr Optimismus, sowie ihre Menschlichkeit werden immer vorbildhaft für mich sein.

## Kurzfassung

Compoundieren und Spritzgießen, Prozesse welche zum einen in der Aufbereitung beim Rohstoffhersteller und zum anderen in der Verarbeitung beim Produzenten örtlich und zeitlich getrennt stattfindet, werden mit Hilfe des Spritzgießcompoundierprozesses intelligent miteinander vereint. Dieser Prozess, welcher zu Beginn ausschließlich auf die Einarbeitung von Langfasern ausgerichtet war, wurde durch eine spezielle Adaptierung für die Verarbeitung von Polymer-Nanocomposites (PNCs) weiterentwickelt.

Diese Arbeit beschäftigt sich zum einen mit der Verarbeitung von schichtartigen Zusatzstoffen (Schichtsilikaten) mit Hilfe des Spritzgießcompoundierprozesses und zum anderen mit der zusätzlichen Aktivierung von Polypropylen-PNCs mit Hilfe von Dehnströmungen. Dabei wird die Materialentwicklung nanoverstärkter thermoplastischer Kunststoffe einerseits mit der konventionellen 2-stufigen Verarbeitung sowie andererseits mit der Verarbeitung am Spritzgießcompounder (1-stufig) vergleichend gegenübergestellt. Neben der Optimierung des Compoundierprozesses wird auch verstärkt auf die Herstellung der Prüfkörper eingegangen. Alleine durch die geeignete Wahl der Spritzgießparameter konnten Änderungen in den mechanischen Eigenschaften von bis zu 8 % nachgewiesen werden.

Die zusätzliche Aktivierung von PNCs mittels Dehnströmungen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften nahm einen weiteren wichtigen Teil dieser Arbeit ein. Ziel dabei war, den zeitintensiven Masterbatch Prozess (MB-Prozess) durch einen energie- und kostensparenderen 3-in-1 Prozess (simultane Dosierung aller drei Bestandteile des Polypropylen-PNCs) zu ersetzen. Durch gezielte Variation von konischen und hyperbolischen Düsen in einem vollfaktoriellen Versuchsplan konnten die mechanischen Zielgrößen im 3-in-1 Prozess gegenüber dem konventionellen MB-Prozess um bis zu 10 % gesteigert werden. Bei der Verwendung einer verfahrenstechnisch optimierten hyperbolischen Düse ist dabei lediglich einen Druckmehrbedarf von ca. 75 bar, gegenüber der Standarddüse, nötig. Neben den experimentellen Untersuchungen wurde auch ein Berechnungsprogramm zur Vorhersage von Temperatur- und Druckerhöhung eingesetzt, welches ein gutes Hilfsmittel für die geometrische Auslegung der Dehndüsen darstellte.

Zusammengefasst zeigt diese Arbeit, dass die gezielte Einbringung von Dehnströmungen im 3-in-1 Prozess für die Verarbeitung von PNCs enormes Potential besitzt, welches bei einer Kopplung mit dem Spritzgießcompounder zusätzlich Energie- und Kosteneinsparungen ermöglicht. Die Argumente und technischen Grundlagen für die industrielle Einführung von dehnströmungserzeugenden Düsen in Kombination mit einem Spritzgießcompounder sind mit dieser Arbeit gelegt.

## Abstract

Compounding and injection molding are processes which normally take place locally and temporally separated at the raw material supplier and the product manufacturer. These processes are combined by the use of an injection-molding compounding system. This production line, which has been designed for the processing of long fibers in the first place, was specially adapted for the manufacturing of polymer nanocomposites (PNCs).

This work focuses on the one hand on the processing of layered silicates using the injection molding compounder and on the other hand on the activation of polypropylene PNCs using elongational flows. The material development of nano-reinforced thermoplastics is compared between the conventional 2-step process and the injection molding compounding process (1-step). In addition to the optimization of the compounding process (process, screw configuration and formulation) special focus was set on the manufacturing of the test specimens. Choosing the proper molding parameters leads to changes in the mechanical properties of up to 8 %.

The additional activation of PNCs by elongational flows for the improvement of the mechanical properties was another important part of this work. The aim was to replace the time consuming masterbatch (MB) process through the energy-saving and cost-effective 3-in-1 process (simultaneous dosing of all three components of the polypropylene PNCs). By means of systematical variations of conical and hyperbolic nozzles in a full factorial experimental design, it was possible to improve the mechanical properties of the 3-in-1 process to a level which is 10 % higher than reachable with the conventional MB-process. By using an optimized hyperbolic nozzle only an additional pressure of around 75 bar compared to the standard injection molding nozzle is required. In addition to the practical investigations a calculation program for the prediction of temperature and pressure increase was used which provided good guidance for the design of the elongation flow generating nozzles.

In summary this work shows that the use of elongational flows in the 3-in-1 process has great potential for the production of PNCs which also when coupled with an injection molding compounder can lead to remarkable energy- and cost-savings. The scientific and technical basis for the industrial implementation of elongational flow generating nozzles in combination with the injection molding compounder is set.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>- 1 -</b>
<b>2</b>	<b>STAND DER TECHNIK</b>	<b>- 3 -</b>
2.1	NANOTECHNOLOGIE	- 3 -
2.2	POLYMER-NANOCOMPOSITES (PNCs)	- 4 -
2.2.1	Zusatzstoffe	- 6 -
2.2.2	Haftvermittler (Compatibilizer)	- 14 -
2.3	SPRITZGIEßCOMPOUNDIEREN	- 17 -
2.3.1	Einsatzgebiete	- 18 -
2.3.2	Anlagenkonzepte	- 22 -
2.4	TECHNOLOGIEN ZU VERBESSERTER INTERKALIERUNG UND EXFOLIERUNG VON PNCs	- 26 -
2.4.1	Ultraschall-Aktivierung	- 27 -
2.4.2	Dehnströmungen und deren Auswirkung auf PNCs	- 28 -
<b>3</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b>	<b>- 34 -</b>
3.1	HERSTELLUNG VON PNCs	- 34 -
3.1.1	In-Situ-Polymerisation	- 34 -
3.1.2	Lösungsmittelinterkalation	- 35 -
3.1.3	Reaktive Extrusion	- 35 -
3.1.4	Schmelzeinterkalation	- 36 -
3.2	CHARAKTERISIERUNG VON SCHICHTSILIKAT-NANOCOMPOSITES	- 38 -
3.2.1	Mechanische Charakterisierungsmethoden	- 38 -
3.2.2	Thermische Charakterisierungsmethoden	- 42 -
3.2.3	Optische Charakterisierungsmethoden	- 42 -
3.2.4	Rheologische Charakterisierungsmethoden	- 45 -
3.3	AUSLEGUNG VON DEHNSTRÖMUNGSVORRICHTUNGEN	- 46 -
3.4	STATISTISCHE GRUNDLAGEN – DESIGN OF EXPERIMENTS (DoE)	- 49 -
3.4.1	Statistische Versuchsplanung	- 50 -
3.4.2	Varianzanalyse (ANOVA)	- 52 -
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLES</b>	<b>- 55 -</b>
4.1	VERWENDETE MATERIALIEN	- 55 -
4.1.1	Verwendete Polymere	- 55 -
4.1.2	Verwendete Compatibilizer	- 57 -
4.1.3	Verwendete Zusatzstoffe	- 60 -
4.1.4	Compound- und Bauteilherstellung	- 63 -
4.2	VERWENDETE GERÄTE UND SOFTWARE	- 66 -
4.2.1	Spritzgießcompounder	- 66 -
4.2.2	Probekörperwerkzeug	- 70 -
4.2.3	Vakuumpresse zur Plattenherstellung	- 71 -
4.2.4	Prüfmaschinen zur Stoffdatenbestimmung	- 71 -
4.2.5	Prüfmaschinen zur mechanischen Prüfung	- 72 -
4.2.6	Prüfmaschinen zur thermischen Analyse	- 73 -
4.2.7	Prüfmaschinen zur optischen Analyse	- 73 -
4.2.8	Verwendete Software	- 74 -
4.3	VERSUCHSPLANUNG UND -DURCHFÜHRUNG	- 75 -
4.3.1	Optimierung des Spritzgießprozesses für PNCs	- 75 -
4.3.2	Optimierung des Compoundierprozesses für PNCs	- 83 -
4.3.3	Ermittlung des Kriechverhaltens von PNCs	- 91 -

4.3.4	Verbesserung von Interkalierung und Exfolierung mittels Dehnströmungen ....	- 93 -
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE UND INTERPRETATION .....</b>	<b>- 104 -</b>
5.1	BESONDERHEITEN IN DER ZUGPRÜFUNG VON PP-EXTRUSIONSTYPEN .....	- 104 -
5.2	ERGEBNISSE DER OPTIMIERUNG DES SPRITZGIEßPROZESSES.....	- 109 -
5.2.1	Prozessfähigkeitsanalyse.....	- 109 -
5.2.2	E-Modul und Streckspannung als Funktion der Spritzgießparameter .....	- 113 -
5.3	ERGEBNISSE DER OPTIMIERUNG DES COMPOUNDIERPROZESSES .....	- 117 -
5.3.1	Prozessoptimierung im Compoundierprozess.....	- 117 -
5.3.2	Computerunterstützte Schneckenoptimierung .....	- 121 -
5.3.3	Compoundoptimierung.....	- 127 -
5.4	BETRACHTUNG DES KRIECHVERHALTENS VON PNCs .....	- 137 -
5.5	ERGEBNISSE DER EINBRINGUNG VON DEHNSTRÖMUNGEN.....	- 142 -
5.5.1	Ergebnisse der Vorversuche zu dehnströmungserzeugenden Düsen .....	- 143 -
5.5.2	Systematische Untersuchung der dehnströmungserzeugenden Düsen .....	- 150 -
<b>6</b>	<b>AUSBLICK .....</b>	<b>- 160 -</b>
6.1	ÜBERLEGUNGEN ZUR KONSTRUKTION EINES FLEXIBLEN MEHRFACHDÜSENKONZEPTS .....	- 160 -
6.2	LANGZEITEIGENSCHAFTEN AN BAUTEILEN .....	- 162 -
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>- 163 -</b>
<b>8</b>	<b>PUBLIKATIONEN .....</b>	<b>- 165 -</b>
8.1	FACHZEITSCHRIFTEN .....	- 165 -
8.2	BUCHKAPITEL.....	- 165 -
8.3	TAGUNGSBEITRÄGE .....	- 165 -
8.3.1	Proceedings.....	- 165 -
8.3.2	Vorträge .....	- 166 -
<b>9</b>	<b>LITERATURANGABEN .....</b>	<b>- 167 -</b>
<b>10</b>	<b>VERWENDETE ABKÜRZUNGEN .....</b>	<b>- 181 -</b>

# 1 Einleitung

Kunststoffe zählen zu einer relativ jungen Gruppe von Werkstoffen, welche seit Mitte der 20er-Jahre des vorigen Jahrhunderts Fokus der einschlägigen Materialforschung sind. Kennzeichnend ist, dass sie organische Werkstoffe sind und zu einem überwiegenden Teil aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Das verhilft ihnen zu ihrem niedrigen spezifischen Gewicht verglichen mit anderen Werkstoffen. Trotz der einfachen Zusammensetzung aus meist nur zwei Grundelementen können durch unterschiedlichste Synthese- und Polymerisationsprozesse eine Vielzahl von unterschiedlichen Polymeren mit beinahe beliebig einstellbaren Eigenschaften hergestellt werden. Diese Polymere benötigen natürlich die „richtige“ Verarbeitungstechnik, welche in Form eines Sonderverfahrens in dieser Arbeit behandelt wird.

Beim Spritzgießen handelt es sich um ein zyklisches Urformverfahren, mit welchem sich Formteile in großer Stückzahl wirtschaftlich sinnvoll herstellen lassen. Durch ausgezeichnete Reproduzierbarkeit, hohe Automatisierbarkeit und der Möglichkeit der Herstellung von Mikrospritzteilen mit Gewichten von wenigen Gramm, sowie von Wassertanks mit mehreren hundert Kilogramm ist das Spritzgießen der weitverbreitetste Verarbeitungsprozess von thermoplastischen Kunststoffen.

Das Compoundieren kann als ein Veredelungsprozess von Polymeren am passendsten umschrieben werden. Durch Beimischung von Additiven (Zusatzstoffe, Compatibilizer, ...) können Eigenschaftsprofile gezielt beeinflusst und somit das Polymer zu einem Werkstoff „veredelt“ werden. Die Compoundierung erfolgt meist mit gleichlaufenden Doppelschneckenextrudern, wobei die Zuführung der Additive volumetrisch oder gravimetrisch erfolgen kann. Da mit dem Compoundierprozess nur ein Zwischenprodukt (Granulat) erzeugt werden kann, ist diesem Prozess stets ein weiterer Verarbeitungsprozess (Extrudieren, Blasformen oder eben Spritzgießen) nachgeschaltet.

Das Spritzgießcompoundieren kombiniert diese zwei beschriebenen wichtigen Verarbeitungsprozesse der Kunststoffverarbeitung und schafft somit großes Entwicklungspotential für die Zukunft. Compoundieren und Spritzgießen, die normalerweise zum einen in der Aufbereitung beim Rohstoffhersteller und zum anderen in der Verarbeitung beim Bauteilhersteller örtlich und zeitlich getrennt stattfinden, werden im Spritzgießcompoundierprozess intelligent vereint. Der Werkstoff wird nicht nach dem Compoundieren granuliert und mit der Schnecke einer Spritzgießmaschine von neuem plastifiziert, sondern mit Hilfe eines so genannten Schmelzespeichers direkt weiterverarbeitet. Dieser stellt die Verbindung zwischen dem diskontinuierlichen Spritzgießprozess und dem kontinuierlichen Extruderbetrieb und ermöglicht damit die Verarbeitung „in einer Wärme“.

Alle bisher vorgestellten Spritzgießcompoundiersysteme sind auf die Einarbeitung von Fasern (Langglasfasern, Naturfasern) hin ausgerichtet, was auch den entscheidenden Unterschied zu dem in dieser Arbeit konzipierten Spritzgießcompounder ausmacht, welcher für die Verarbeitung von Polymer-Nanocomposites ausgelegt wurde.

Polymer-Nanocomposites (PNCs) stellen eine der zurzeit in der Kunststofftechnik und den Werkstoffwissenschaften am intensivsten erforschten Werkstoffklasse dar. Bei Kunststoffen setzen sie sich einerseits aus dem organischen Grundpolymer und andererseits aus den anorganischen Nanofüllstoff (es liegt zumindest eine Dimension der Längenabmessung im Nanometerbereich vor) zusammen. Die einzelnen Teilchen des Nanofüllstoffs werden durch die Polymerisation und/oder die nachfolgende Verarbeitung so dispergiert, dass sie im Werkstoff einen Abstand von wenigen Nanometern zueinander aufweisen und eine spezifische Wirkung auf Grund dieses Größenverhältnisses zeigen. Der massive Unterschied von PNCs zu herkömmlichen Polymer-Composites liegt im benötigten geringen Volumenanteil (< 10 Gew.-%) an Zusatzstoff, welcher für teilweise außergewöhnliche Eigenschaftsverbesserungen benötigt wird.

Die folgende Arbeit beschäftigt sich daher mit der Verarbeitung von schichtartigen Zusatzstoffen (Schichtsilikaten) mit Hilfe des Spritzgießcompoundierprozesses, der Materialentwicklung nanoverstärkter thermoplastischer Kunststoffe, sowie den Unterschieden bei der konventionellen Verarbeitung (2-stufig) und der Verarbeitung im Spritzgießcompounder (1-stufig). Weiters wird gezeigt, wie durch zusätzliche Aktivierung mit Hilfe von Dehnströmungen PNCs auf ein erstaunliches mechanisches Eigenschaftsniveau gehoben werden können.

Es muss besonders darauf hingewiesen werden, dass im Gegensatz zu vielen anderen Arbeiten im Bereich von nanoverstärkten Kunststoffen der Herstellung und Verarbeitung der PNCs und des Weiteren der Herstellung der Probekörper viel Aufmerksamkeit gewidmet wurde. In vielen Arbeiten wird primär über die chemische Modifizierung von Zusatzstoffen und Compatibilizern berichtet, aber die Thematik der Verarbeitung nur in wenigen Nebensätzen abgearbeitet, was der hier vorliegenden Arbeit in einigen Bereichen ein Alleinstellungsmerkmal verschafft.

## 2 Stand der Technik

### 2.1 Nanotechnologie

Da im Laufe dieser Arbeit das Wort Nano- bzw. Nanotechnologie häufig verwendet wird, sollten zu Beginn diese beiden Begriffe definiert werden.

„Nanos“ ist das griechische Wort für Zwerg und abgeleitet davon entspricht ein Nanometer dem milliardstel ( $10^{-9}$ ) Teil eines Meters bzw. der Länge von 3-5 nebeneinander liegenden Atomen.

Der Begriff Nanotechnologie entstammt eigentlich einem Vortrag „There is plenty of room at the bottom“ („Es gib noch viel Platz da unten“) des Physik-Nobelpreisträgers Richard Feynman am 29. Dezember 1959 in der Amerikanischen Physikalischen Gesellschaft am California Institute for Technology [45]. In diesem Vortrag referierte er über theoretische Überlegungen zur Zukunft von Miniaturisierungstechniken wie die Erzeugung von Materialien aus einzelnen Atomen oder Molekülen. Er erklärte, dass es keine physikalischen Gesetze gäbe, die die Manipulation von Atomen und Molekülen verbieten würden. Rund 40 Jahre später wurde es mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops [64] und verwandter Rastersondentechniken Anfang der achtziger Jahre möglich, einzelne Atome sichtbar zu machen, und einige Jahre später gelang es tatsächlich, einzelne Atome zu bewegen. Damit wurde der Begriff „Nanotechnologie“ als Schlagwort in den allgemeinen Sprachgebrauch aufgenommen [10, 78].

Obwohl noch immer diskutiert wird, was zur Nanotechnologie zu zählen ist und was nicht, hat sich eine weitgehend akzeptierte Definition durch die Größenordnung der auftretenden Strukturelemente ergeben [78].

Definition Nanotechnologie      „Unter der Nanotechnologie ist die Wissenschaft und Technologie bezüglich Strukturgrößen unter 100 nm zu verstehen, die durch physikalische und chemische Prozesse kontrolliert hergestellt und manipuliert werden können“.

Durch den richtigen Einsatz der Nanotechnologie, können auch neuartige Materialien mit „maßgeschneiderten“ mechanischen, optischen, elektrischen, magnetischen und/oder chemischen Eigenschaften hergestellt werden, wobei zwei unterschiedliche Ansätze angewendet werden können (siehe Abbildung 1) [10].

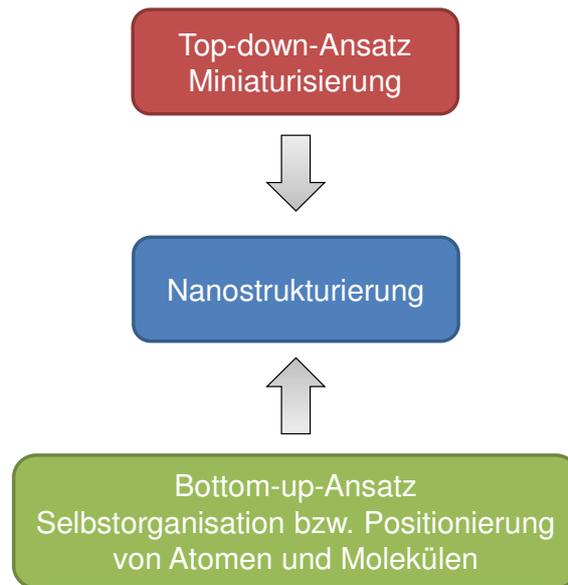


Abbildung 1: Ansätze für die Nanotechnologie

Der Top-down-Ansatz [51] verfolgt die Methodik, bestehende Mikrosysteme weiter zu verkleinern, was durch den Einsatz neuer physikalischer Gerätetechnik und neuer Verfahren ermöglicht wird. Der Bottom-up-Ansatz [68] fördert den selbstorganisierten Aufbau von neuen Materialien durch die Nutzung von Bauplänen der belebten und unbelebten Natur bzw. durch präzise Positionierung von Atomen und Molekülen. Hier werden hauptsächlich das Prinzip der Selbstorganisation, die Ausnutzung von organisch/anorganischen Grenzflächen und die selektive chemische oder physikalische Kopplung von Molekülsystemen an entsprechend vorbereitete Oberflächen genutzt [78].

Interessant ist nun mit Hilfe der Nanotechnologie beide Ansätze zu verbinden und zu kombinieren, um völlig neuartige Werkstoffe entwickeln zu können. Das Entwicklungspotential ist enorm und trotz eines steigenden wissenschaftlichen und industriellen Interesses stehen die Nanowissenschaften erst am Anfang eines langen und erfolgreichen Weges.

## 2.2 Polymer-Nanocomposites (PNCs)

Polymer-Nanocomposites (PNCs) stellen jene Klasse von Werkstoffen dar, welche in den letzten Jahren den wahrscheinlich größten Entwicklungssprung vollführt haben. Ein Grund dafür ist sicherlich die Nanotechnologie und die auch dadurch ermöglichte intensive interdisziplinäre Zusammenarbeit von Polymerchemikern, Polymerphysikern, Materialwissenschaftlern sowie Prozesstechnikern. PNCs setzen sich einerseits aus dem organischen Grundpolymer und andererseits aus den anorganischen Nanofüllstoffteilchen (es liegt zumindest eine Dimension der Längenabmessung im Nanometerbereich vor [133]) zusammen. Die Nanofüllstoff-

teilchen werden durch die Polymerisation und/oder die nachfolgende Verarbeitung so dispergiert, dass sie im Werkstoff einen Abstand von wenigen Nanometern zueinander aufweisen [78].

Der massive Unterschied von PNCs zu herkömmlichen Polymer-Composites liegt im benötigten niedrigen Volumenanteil an Füllstoff, welcher für teilweise außergewöhnliche Eigenschaftsverbesserungen benötigt wird. Diese Besonderheit kann mit zwei Aspekten erklärt werden:

- Zum einen sind die Größenordnung der Nanofüllstoffe und der Makromoleküle (Gyrationsradius) in der Polymermatrix vergleichbar. Dadurch werden im Gegensatz zu Polymer-Composites mit konventionellen Füllstoffen (im Mikrometerbereich, Volumenanteil 20-60 %) bereits bei relativ geringem Nanofüllstoffanteil (<10 %) die Abstände zwischen den Teilchen bis in den Nanometerbereich reduziert, so dass die Morphologieausbildung der Polymermatrix erheblich beeinflusst werden kann [78].
- Zum anderen haben Nanofüllstoffe eine große spezifische Oberfläche, wodurch eine gute Anbindung zur Polymermatrix (Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung) erfolgt und der Anteil der modifizierten Polymergrenzschicht am Gesamtvolumen wesentlich erhöht wird [78].

Vor allem der Effekt der enorm großen spezifischen Oberfläche führt dazu, dass bei Polymer-Nanocomposites (PNCs) immer wieder das Wort Grenzflächenpolymer [72] bzw. Polymergrenzschichtmaterial [78] verwendet wird. Die Erklärung dafür ist, dass bei Nanocomposites die einzelnen Partikel eine enorm große spezifische Oberfläche besitzen und dadurch der Anteil der modifizierten Polymergrenzschicht am Gesamtvolumen wesentlich erhöht wird (siehe Abbildung 2).

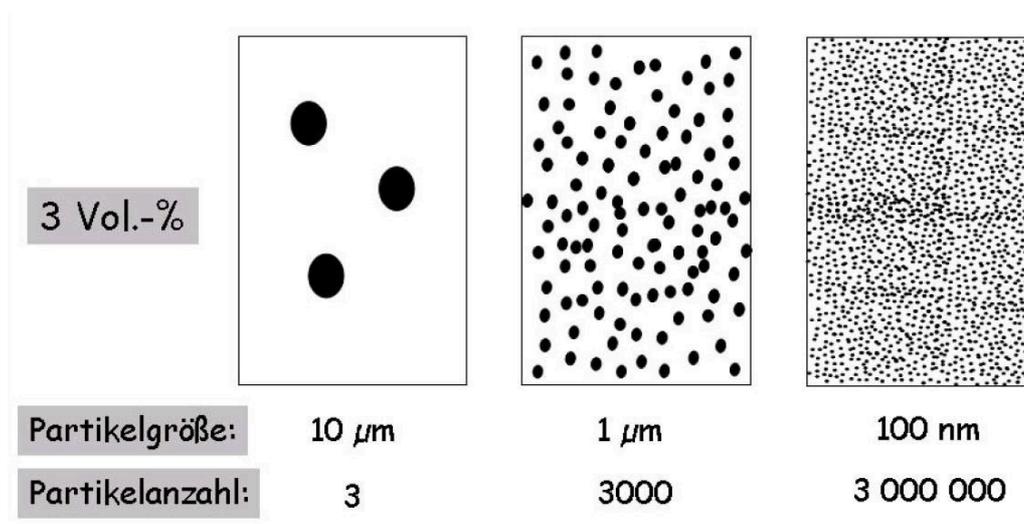


Abbildung 2: Änderung der Mikrostruktur in Abhängigkeit der Partikelgröße [78]

### 2.2.1 Zusatzstoffe

In der Kunststoffindustrie spielen Zusatzstoffe eine immer wichtiger werdende Rolle und werden schon seit Längerem zur Verbesserung von mechanischen, elektrischen, magnetischen und thermischen Eigenschaften eingesetzt (siehe Abbildung 3). Das Verstärken und Füllen von Polymeren erfolgt durch Zugabe einer zweiten Komponente zum Grundwerkstoff, der Matrix. Eine Verstärkung liegt vor, wenn die betrachteten mechanischen Festigkeits- und Steifigkeitsgrößen des Verbundwerkstoffs höher sind als die entsprechenden Werte des unverstärkten Polymers, wobei andere Eigenschaften dabei allerdings auch erniedrigt werden können. Diese „Aktiven Zusatzstoffe“ verbessern Festigkeit und Steifigkeit, sie werden daher auch als „verstärkende Füllstoffe“ bezeichnet. Führt ein Zusatzstoff zu einer angestrebten Verbilligung des Werkstoffs, handelt es sich um „Inaktive Zusatzstoffe“, welche auch „Extender“ genannt werden. Mit ihnen werden jedoch auch oft gleichzeitig mechanische sowie Verarbeitungseigenschaften verändert [41].

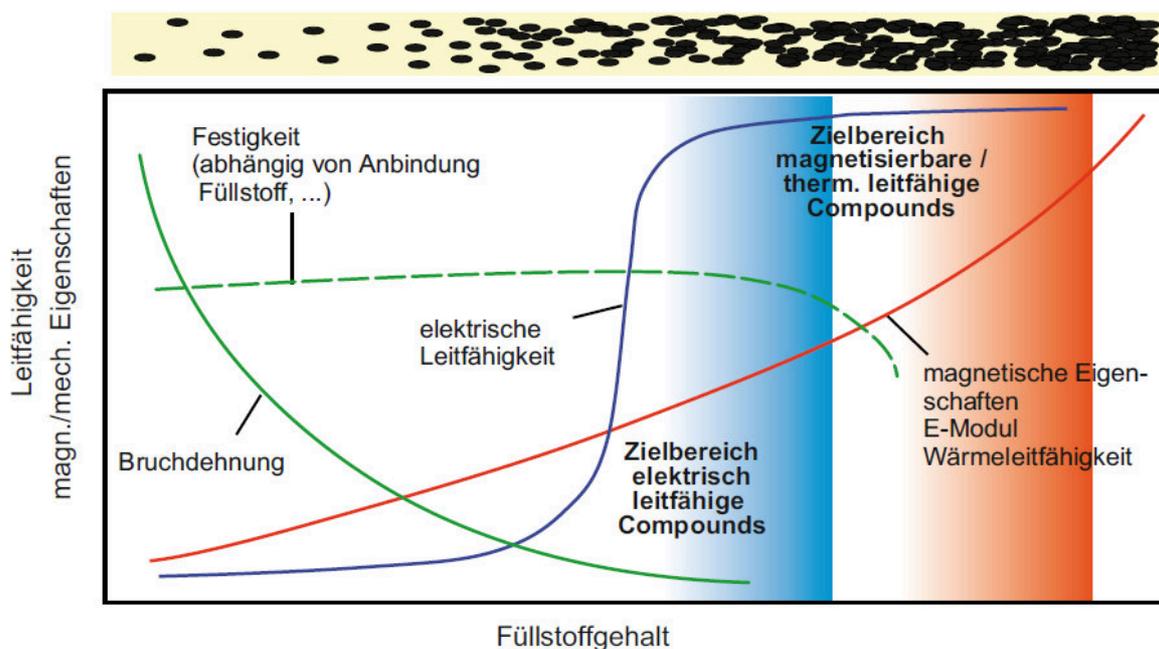


Abbildung 3: Prinzipielle Abhängigkeit von E-Modul, Bruchspannung und -dehnung, magnetischer, elektrischer und thermischer Eigenschaften vom Füllstoffgehalt bei Kunststoffen [41]

Eine weitere Unterteilung kann über die geometrische Form bzw. die Dimension erfolgen, worauf jedoch genauer im Abschnitt zu Nanofüllstoffen eingegangen wird.

Eine eindeutige Unterscheidung der Verstärkungs- oder Füllstoffe ist nicht immer möglich, da ein- und dieselbe zugefügte Komponente einige Kennwerte erhöhen, andere aber erniedrigen kann. Ein typisches Beispiel sind Glaskugeln, die in gewissen Polymeren (z.B.: Polybutylenterephthalat) Zug- und Biegefestigkeit,

Bruchdehnung und Kriechneigung erniedrigen, im Gegensatz dazu aber Druckfestigkeit und sämtliche Elastizitätsmoduln erhöhen [41].

### Inaktive Zusatzstoffe

Inaktive Zusatzstoffe erhöhen das Volumen des Produktes und reduzieren dabei gleichzeitig den Preis. Die Wechselwirkung zwischen Polymer und Additiv ist eher gering und die Erhöhung von bestimmten Materialkennwerten fällt moderat aus. Heutzutage werden meist organische Füllstoffe wie Talkum, Ruß, Glasfasern, Kohlefasern oder Kaolin verwendet, um bestimmte Eigenschaften, wie z. B. Wärmeformbeständigkeit, Steifigkeit, Zugfestigkeit, Schlagzähigkeit oder elektrische Kennwerte, zu verbessern. Die Interaktion dieser Zusatzstoffe mit der Polymermatrix ist jedoch sehr gering, was zur Folge hat, dass ein Anteil von 20-60 % des jeweiligen Füllstoffs von Nöten ist. Daraus resultiert auch eine starke Beeinflussung anderer Eigenschaften wie z.B. der Dichte [49].

Tabelle 1: Zusatzstoffe und deren Eigenschaften [70, 78]

Füllstoff	Partikelform	L/D-Verhältnis	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Oberflächenspannung (nN/m)	Oberflächenbeschichtung
Kalziumcarbonat	Würfel	~1	2,7	200	Silane, Titanate
Glaskugeln	Kugel	1	2,5	1200	Silane, Titanate, Aluminate
Schichtsilikate					
Talkum	Plättchen	5-100	2,8	120	keine
Glimmer	Plättchen	1-100	2,9	2400	Silane, Titanate
Kaolin	Plättchen	5-100	2,6	500	Silane, Titanate
Hectorit	Plättchen/ Stäbchen	1-800	2,3	-	Hydrophobe Quellungsmittel
Montmorillonit	Plättchen	5-1000	2,8	-	Hydrophobe Quellungsmittel

### Aktive Zusatzstoffe

Aktive Zusatzstoffe zeichnen sich durch eine bessere Bindung zum Matrixpolymer aus, was eine beträchtliche Verbesserung der mechanischen und physikalischen Eigenschaften zur Folge hat. Wichtig für die verstärkende Wirkung eines Füllstoffs ist neben der chemischen und thermodynamischen Verträglichkeit der Komponenten

eine große für die Bindung zur Verfügung stehende Oberfläche. Das Verhältnis von Länge zur Dicke des Füllstoffpartikels (Aspekt-Verhältnis bzw. Aspect Ratio L/D) ist ein Indikator für die zur Wechselwirkung zur Verfügung stehenden Fläche des Füllstoffs. Bei inaktiven Additiven ist dieser kleiner als zehn. Aktive Füllstoffe können ein Aspekt-Verhältnis von weit über 100 aufweisen (siehe Tabelle 1), was einer sehr großen Oberfläche für die Verbindung von Verstärkungstoff und Polymer entspricht [49].

Die Grundvoraussetzung für eine Verstärkungswirkung von Zusatzstoffen ist eine höhere Festigkeit, ein höherer Elastizitätsmodul (E-Modul), eine Bruchdehnung, welche ungefähr der Streckdehnung der Matrix entspricht und natürlich eine günstige geometrische Orientierung bzw. Verteilung der zugefügten Komponente im Matrix-Werkstoff. Ist der E-Modul dagegen niedriger, kann allenfalls eine Verringerung der Eigenspannung, aber keine Verstärkung erreicht werden. Die Versteifungswirkung hängt davon ab, wie gut Kräfte über das Verstärkungsmaterial übertragen werden können [41].

Eine einheitliche Aussage über die Verstärkungs- und die Versteifungswirkung ist nicht möglich. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die E-Moduln normalerweise bei sehr geringen Beanspruchungen ( $\epsilon \sim 0,1\%$ ) weit unter den praktischen Einsatzbelastungen eines fertigen Bauteils bestimmt werden. So werden die das Gesamtverformungsverhalten stark bestimmenden Grenzflächen zwischen beiden Komponenten nicht wie bei der Festigkeitsprüfung bis zu ihrer Versagensgrenze beansprucht, auch wenn bei einer genügenden Haftung zwischen Matrix und Verstärkungsmittel eine höhere Belastung möglich ist [41].

### **Nanofüllstoffe bzw. Nanopartikel als aktive Zusatzstoffe**

Wie schon im Kapitel 2.2 erklärt, haben Nanofüllstoffe den großen Unterschied zu „normalen“ Füllstoffen in der Größenordnung und der enorm großen spezifischen Oberfläche, welche zu den außergewöhnlichen Einflüssen der Nanofüllstoffe in Polymeren führen. Die Nanofüllstoffteilchen werden durch die Polymerisation und/oder die nachfolgende Verarbeitung so dispergiert, dass sie im Werkstoff einen Abstand von wenigen Nanometern zueinander aufweisen [78, 113].

Kim [78] hat in seiner Habilitationsschrift sehr gut und übersichtlich die Grundeffekte von Nanofüllstoffteilchen und den Einfluss der Nanofüllstoffteilchengometrie zusammengefasst, welche hier wiedergeben werden.

### **Grundeffekte von Nanofüllstoffteilchen**

- Oberflächeneffekt: Nanopartikel haben eine große spezifische Oberfläche, d.h. sehr viele Atome befinden sich an der Oberfläche der Teilchen [76]. Nanopartikel eignen sich deshalb hervorragend als Adsorptionsmittel, Wärmeaustauschmaterial oder für Sensoren. Atome an der Oberfläche befinden sich in einem erhöhten energetischen Zustand, da sie gegenüber Atomen aus dem Inneren des Materials eine geringere Zahl nächster Nachbarn haben, mit denen sie in Wechselwirkung stehen. Daraus resultiert eine Steigerung der chemischen Reaktivität bzw. der katalytischen Aktivität, wodurch letztendlich eine gute Anbindung an das Matrixmaterial erfolgt (Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung).
- Quanteneffekt: In Nanopartikeln sind relativ wenige Atome konzentriert, woraus die signifikant geringere Elektronenzahl gegenüber den herkömmlichen Zusatzstoffen resultiert. Die dadurch bedingte Vergrößerung des Abstandes zwischen den einzelnen Energieniveaus muss wieder überbrückt werden (diskrete Niveaus) und es kann daher nicht mehr von einem quasi kontinuierlichen Zustand im Festkörper gesprochen werden. Auf diesem Quanteneffekt beruhen viele, vom normalen Material abweichende Eigenschaften insbesondere im Bereich der Optoelektronik und des magnetischen Verhaltens [87].

### **Einfluss Nanofüllstoffteilchengemetrie**

- Oberflächen-Volumen-Verhältnis: Kleine Partikel ergeben große Oberflächen relativ zum Volumen. Dadurch bilden die kleinen Partikel eine sehr große spezifische Oberfläche (Oberfläche-Volumen-Verhältnis) zu der umgebenden Matrix. Dieses drastisch erhöhte Oberflächen-Volumen-Verhältnis hat zur Folge, dass die Morphologie sowie die Mobilität des Matrixpolymers signifikant verändert werden (Lotusblatteffekt). Nanopartikuläre Füllstoffe können weiters als heterogene Kristallisationskeime wirken, wobei unter Umständen die Ausbildung von Kristallmodifikationen eines polymorphen Polymers initiiert wird.
- Interpartikulärer Abstand: Bei Zähigkeitsmodifizierten heterogenen Polymer-systemen ist der interpartikuläre Abstand zwischen den in der Matrix eingearbeiteten Füllstoffteilchen für die Zähigkeitsmechanismen von entscheidender Bedeutung [151]. Der interpartikuläre Abstand (äquivalent zur Breite der Matrixstege zwischen den Füllstoffteilchen) hängt von der Konzentration und der Größe der eingearbeiteten Füllstoffteilchen ab. Je kleiner die Zusatzstoffe sind, desto geringer ist auch der interpartikuläre Abstand zwischen den

einzelnen Partikeln, da mit geringerer Partikelgröße eine höhere Anzahl notwendig ist, um dieselbe Konzentration zu erreichen.

Abbildung 4 zeigt, wie sich der mittlere interpartikuläre Abstand (ID) zwischen kugelförmigen Partikeln in Abhängigkeit von der Partikelgröße im Vergleich zum Volumenanteil verändert. Oberhalb eines Volumenanteildurchschnittes von ca. 0,05 liegen sämtliche Nanopartikel (1-100 nm) weniger als 150 nm auseinander. In solchen schmalen Matrixstegen können unter äußerer Belastung leicht Fließprozesse infolge des Überganges von einem ebenen Dehnungszustand zu einem ebenen Spannungszustand induziert werden.

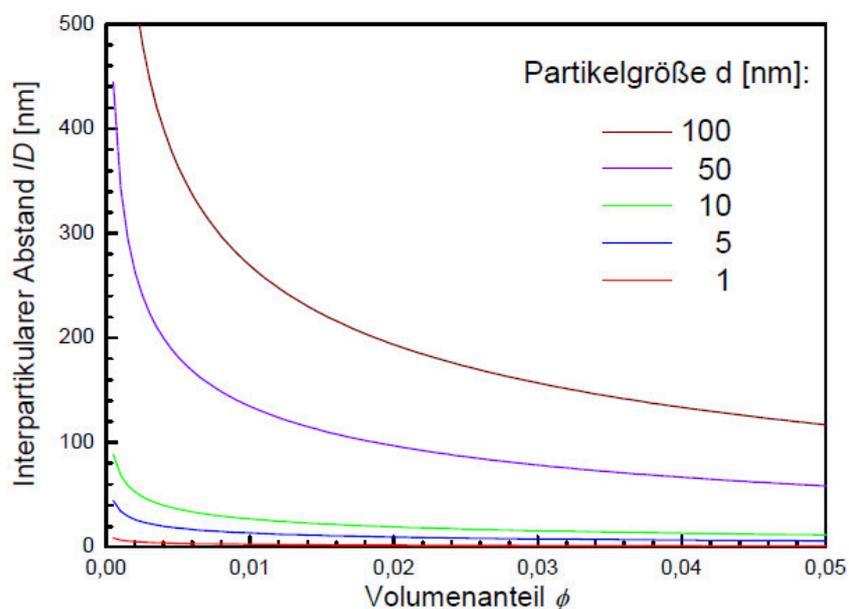


Abbildung 4: Interpartikularer Abstand in Abhängigkeit von der Partikelgröße [78]

- Aspekt-Verhältnis: Einen großen Einfluss auf die Eigenschaften gefüllter PNCs hat die geometrische Konfiguration der Füll- bzw. Zusatzstoffe, der so genannte Formfaktor (Aspekt-Verhältnis, Längen-Dicken-Verhältnis L/D), mit welchem die Teilchenform beschrieben wird (siehe Tabelle 1). Größere Aspekt-Verhältnisse wie z.B. bei Fasern oder länglichen Plättchen, führen zu einer wesentlichen Verbesserung der Zug- und Reißfestigkeit sowie der Steifigkeit. Der Grund ist die steigende spezifische Oberfläche, welche bei plättchenförmigen Partikeln im Vergleich zu nadelförmigen Partikeln noch schneller zunimmt. Durch ein großes Aspekt-Verhältnis können Belastungen auf die Teilchen besser übertragen werden und die durch die mechanisch angelegte Spannung verursachte Energie abgeführt werden. Damit versteifen plättchen- bzw. nadelförmige Füllstoffteilchen die Polymermatrix deutlich besser als kugelförmige Füllstoffe.

- Durch Nanopartikel induzierte Einflusszone: Die Adhäsion der Makromoleküle zu den Füllstoffteilchen kann unter Umständen eine immobilisierte Polymergrenzschicht bilden, welche in diesem Abschnitt als „Einflusszone“ (gestörte Schicht des Polymers rund um die Füllstoffteilchen) bezeichnet wird. Im Allgemeinen ergibt sich für die Dicke der Grenzschicht je nach Messverfahren (z.B. DSC, NMR und Neutronenstreuung) eine Größenordnung von einigen Nanometern bis 20 nm [55, 104, 176]. Mit abnehmender Teilchengröße nimmt der Einfluss des Grenzschichteffekts auf das gesamte Volumen deutlich zu, besonders bei Teilchengrößen unter 100 nm. Diese Einflusszone hat eine entscheidende Wirkung auf mechanische und thermische Eigenschaften von PNCs.

### Schichtsilikate

Nachdem nun die Grundeffekte von Nanofüllstoffteilchen wie auch die Einflüsse der Nanofüllstoffteilchengometrie erläutert wurden, soll im nächsten Schritt nochmals auf die geometrische Einteilung der Nanofüllstoffe eingegangen werden. Diese Arbeit beschäftigt sich schwerpunktmäßig mit Schichtsilikaten, weshalb im Folgenden näher auf diese Gruppe eingegangen wird.

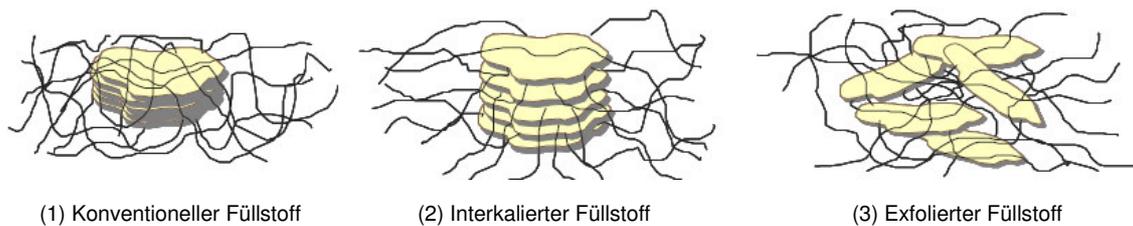
Wie bei den „normalen“ Füllstoffen können im Wesentlichen auch bei Nanofüllstoffpartikeln drei unterschiedliche Formen unterschieden werden:

- Sphärische Füllstoffe wie Fullerene, welche ein Längen-Dicken-Verhältnis von 1 aufweisen
- Füllstoffe mit Röhrenstruktur wie Carbon Nanotubes mit einem Längen-Dicken-Verhältnis von über 10000 und
- Füllstoffe mit Plättchenstruktur wie Schichtsilikate mit einem Längen-Dicken-Verhältnis von ungefähr 500.

Die ersten Arbeiten zu Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites auf Basis von Polyamid wurden von Gruppen des Toyota Research Center Mitte der 80er Jahre publiziert [73, 118], welche sich mit der Herstellung von PNCs im In-Situ Verfahren auseinandersetzten. Der Grund, weshalb es damals zu keiner kommerziellen Nutzung dieses Werkstoffs kam, lag hauptsächlich an der eingeschränkten Verfügbarkeit, den hohen Kosten und der schwierigen Handhabung der Nanofüllstoffe. Innerhalb der letzten Jahrzehnte hat sich diese Sachlage jedoch deutlich geändert.

Schichtsilikate haben gegenüber anderen Nanofüllstoffen den großen Vorteil, dass sie erst durch die Compoundierung bzw. Verarbeitung in nanometergroße Partikel übergeführt werden. Je nach Matrixpolymer, Schichtsilikat und eingebrachter Energie können sich drei unterschiedliche Strukturen bei der Verarbeitung einstellen (siehe

Abbildung 5). Erstens der klassische Compositetyp, bei dem wie bei einem klassischen Füllstoff nur Silikat-Agglomerate in der Polymermatrix beobachtet werden (1), zweitens der interkalierte Nanocomposite, bei dem eine Aufweitung der einzelnen Silikatschichten beobachtet wird, die Agglomerate aber noch nicht vollständig verschwunden sind (2) und drittens der exfolierte Nanocomposite, bei dem die einzelnen Silikatschichten statistisch über die gesamte Polymermatrix verteilt sind (3). In der Realität treten natürlich alle drei Strukturen im fertigen PNC in Mischform auf [72, 90].



*Abbildung 5: Schematische Darstellung sich unterschiedlich einstellender Strukturen von Schichtsilikaten in PNCs [72]; Erklärung der Nummerierung im Text*

Schichtsilikate sind grundsätzlich hydrophil, wodurch sie Wassermoleküle einlagern und somit für viele Polymere wie beispielsweise das unpolare Polypropylen (PP) unverträglich sind. Dies hat zur Folge, dass die einzelnen Schichten unmodifizierter, natürlich vorkommender Schichtsilikate durch herkömmliche Verarbeitungsmethoden oft nicht getrennt werden können. Schichtsilikate werden daher organophilisiert, d.h. sie werden durch Kationenaustausch in den Zwischenschichten in unpolaren Substanzen quellfähig und gleichzeitig wasserunlöslich (siehe Abbildung 6). Die erste Patentschrift, die von der Verwendung von organophil modifizierten Schichtsilikaten berichtet, wurde 1950 unter dem Namen „Elastomer reinforced with a modified clay“ [25] eingereicht. Hier wird bereits beschrieben, wie der Ionenaustausch zwischen Na-Bentonit und organischen Verbindungen wie Alkylammoniumchloriden funktioniert und wie der organophil modifizierte Bentonit zur Verstärkung von Elastomeren oder Latizes eingesetzt werden kann.

Die Grundidee der Modifizierung von Schichtsilikaten liegt darin, mittels Kationenaustauschreaktionen (Kapazität resultiert aus der Anzahl der austauschbaren Zwischenschichtkationen), einwertige Metallionen der Zwischenschichten durch andere Kationen wie z.B. Ammonium-, Phosphonium oder Sulfonium zu ersetzen [78].

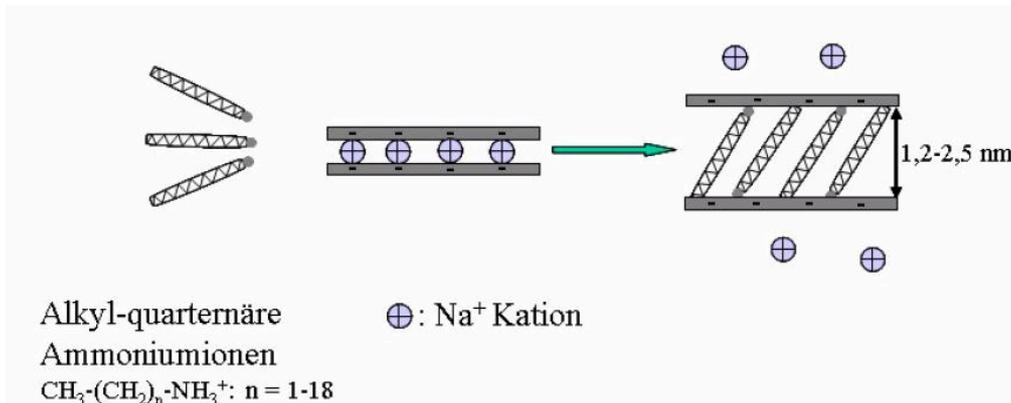


Abbildung 6: Kationenaustauschreaktion bei der Organophilisierung von Schichtsilikaten [78]

Die größte Bedeutung haben dabei die kationischen Tenside auf Basis von quaternären Ammoniumsalzen, welche lange unpolare Alkylreste tragen. Ziel dabei ist, eine Verträglichkeit des hydrophilen Schichtsilikates mit den hydrophoben Eigenschaften des Matrixpolymers zu bekommen. Zusätzlich ist auch eine Einbringung von reaktiven Gruppen in das Silikat möglich, die während der Polymerisation bzw. der Verarbeitung zu einer chemischen Bindung zwischen Füllstoff und Polymermatrix fähig sind. Zusätzlich kommt es, je nach Größe des Tensids, zu einer Aufweitung der Silikatzwischenräume [72].

Es konnte ebenfalls beobachtet werden, dass sich der kationische Teil der Tenside an die negativ geladenen Silikatschichten anlagert, während die Alkylgruppen von der Silikatoberfläche weg zeigen. Generell gilt, dass die Polymerketten erst dann in die Silikatzwischenräume eindringen können, wenn der Schichtabstand größer als der Gyrationradius des Polymers ist [83]. Des Weiteren wurde gezeigt, dass bei isotaktischem Polypropylen erst ab einer Tensidlänge von 12 Kohlenstoffatomen eine Aufweitung der Silikatschichten und damit eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erfolgt [128].

### (2:1)-Dreischichtsilikate

Die größte Gruppe in Hinblick auf ihre Verwendung in Kunststoffen stellen Schichtsilikate auf Smektit-Basis (Bentonit, Montmorillonit, Hectorit) dar, wobei Montmorillonit das in der Natur am häufigsten vorkommende Dreischichtsilikat ist. Es gibt eine Unterscheidung zwischen trioktaedrischen Mineralien wie Talk und Hectorit, bei denen alle Oktaederlücken durch zweiwertige Kationen besetzt sind und dioktaedrische Mineralien wie z.B. Montmorillonit, bei denen nur  $\frac{2}{3}$  der Oktaederlücken von dreiwertigen Kationen besetzt sind [15, 72].

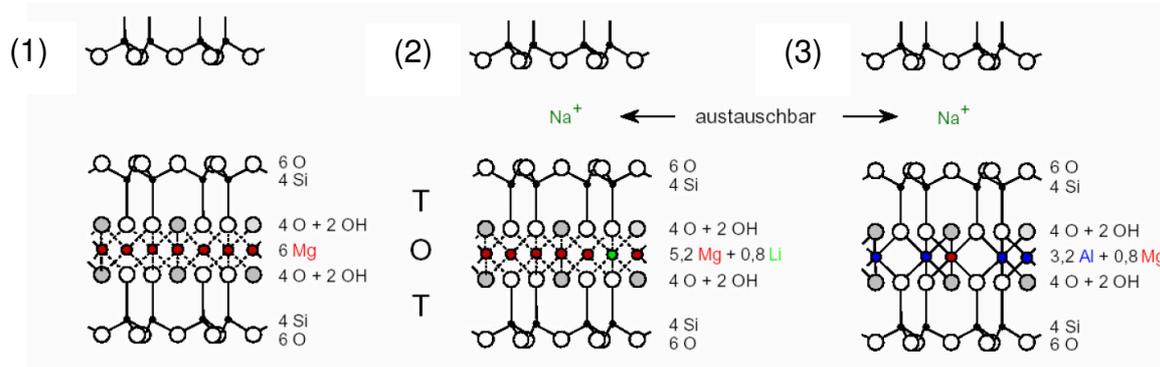


Abbildung 7: Aufbau von (2:1)-Dreischichtsilikaten – (1) Talk, (2) Hectorit und (3) Montmorillonit mit  $T = \text{Tetraederschicht}$  und  $O = \text{Oktaederschicht}$  [72]

Bei Montmorillonit sind die einzelnen Schichten über gemeinsame Sauerstoffionen miteinander verbunden. Da in der tetraedrischen Schicht  $\text{Si}^{4+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  und in der oktaedrischen Schicht  $\text{Al}^{3+}$  teilweise isomorph durch  $\text{Mg}^{2+}$  ersetzt sind, erhalten die individuellen Dreierschichten anionische Ladungen, welche durch Einlagerung von Kationen (wie z.B.  $\text{Ca}^+$  und  $\text{Na}^+$ ) zwischen den Dreierschichten kompensiert werden. Die Stapelung der Schichten kommt durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zustande, wobei der Zwischenspalt als Interschichtdicke oder Galerie bezeichnet wird [78]. Besonders chemisch modifizierte Montmorillonit-PNCs zeigen sehr vielversprechende Eigenschaften, wie bereit z.B. in [1, 4, 85, 103, 137, 142] dargestellt wurde.

Neben natürlich vorkommenden Schichtsilikaten gibt es auch synthetisch hergestellte (2:1)-Dreischichtsilikate. Der Vorteil dieser künstlich hergestellten Schichtsilikate ist die geringere Verschmutzung und somit geregelte, gleichbleibende Qualität der Nanofüllstoffe über einen sehr langen Zeitraum. Ein weiterer Vorteil von Schichtsilikaten mit hoher Reinheit ist die genau definierte Ionenaustauschkapazität. Die Herstellung kann aus Talk und  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  durch zweistündiges Erhitzen bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgen [65]. Der so hergestellte, künstliche Fluorhectorit wird z.B. unter dem Namen Somasif ME 100 (ME) von CO-OP Chemical in Japan vertrieben. Die Silikatpartikel haben eine blattartige Struktur mit einer Länge von bis zu  $5\text{ }\mu\text{m}$  und eine Dicke von einigen  $100\text{ nm}$  [72, 160].

### 2.2.2 Haftvermittler (Compatibilizer)

Bei der Verarbeitung von Kunststoffen werden unterschiedlichste Additiven eingesetzt, um die Verarbeitung und die Qualität der Kunststoffteile zu verbessern. Verstärkte Kunststoffe haben viele Einsatzgebiete erobert, welche früher alleine den metallischen Werkstoffen vorbehalten waren. Um jedoch eine gleichmäßige Verteilung und einen mechanischen Verbund zwischen Füllstoffen und Matrixpolymer

herzustellen, müssen sogenannte Haftvermittler (auch Compatibilizer genannt) verwendet werden. Das Ergebnis sind deutliche Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften des Verbunds aus thermoplastischen Polymer und dem Zusatz- bzw. Verstärkungstoff [23].

Für die Herstellung interkalierter bzw. exfolierter PNCs ist es ebenfalls notwendig, die Verträglichkeit des Polymers und der Zusatzstoffe aneinander anzupassen. In der Regel werden Compatibilizer zugesetzt, welche die Aufgabe haben, einerseits die Oberflächenspannungen herabzusetzen und andererseits die Polaritätsunterschiede auszugleichen. Der Sinn dabei ist, eine gute Benetzbarkeit der anorganischen Partikel zu gewährleisten was besonders bei unpolaren Matrices eine entscheidende Rolle spielt.

Ohne Phasenvermittler führt selbst eine große Schichtaufweitung durch kationische Tenside nicht zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Besonders gut für die Herstellung von Compatibilizern eignen sich polare Moleküle wie z. B. Maleinsäureanhydrid (siehe Abbildung 8), welche durch unterschiedliche Methoden auf das Matrixpolymer aufgepfropft werden können. Daneben gibt es auch Ansätze, bei denen statt gepfropften Polymeren Blockcopolymeren als Compatibilizer zum Einsatz kommen. Hierbei können Kern-Schale-Morphologien auftreten, bei denen der Füllstoff völlig von der polaren Phase des Haftvermittlers eingeschlossen wird und somit keine Wechselwirkungen mit der Matrix mehr eingehen kann [72].

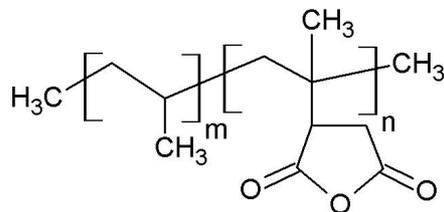


Abbildung 8: Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polypropylen

Wie bereits kurz zuvor erwähnt, gibt es mehrere Verfahren, um die Pfropfung von PP mit Maleinsäureanhydrid (MSA) zu bewerkstelligen. In der Regel wird ein unpolares Basispolymer z.B. Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) mit unterschiedlichen Pfropf-Monomeren chemisch funktionalisiert (englisch: Grafting). Durch das Einbringen solcher funktioneller oder reaktiver Gruppen werden Polymere hergestellt, die durch diese aktiven Zentren in der Lage sind, mit den Zusatzstoffen verstärkt in Wechselwirkung zu treten oder sogar zu reagieren [23].

Die Herstellung derartiger Pfropf-Copolymere erfolgt üblicherweise in einem reaktiven Extrusionsprozess, bei dem das Polymer im Extruder aufgeschmolzen und unter Verwendung eines Katalysators mit den Pfropf-Monomeren umgesetzt wird. Die Firma BYK Kometra (Wesel, D) hat ein patentiertes Verfahren entwickelt, bei

dem die Pfpfreaktion nicht wie üblich in der Schmelze, sondern in der Festphase stattfindet (siehe Abbildung 9) [23].

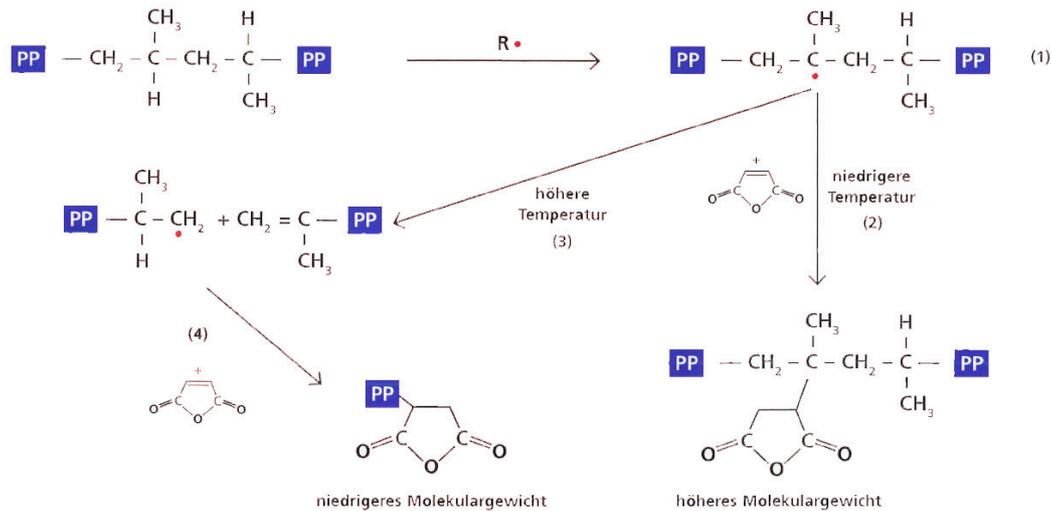


Abbildung 9: Unterschiedliche Möglichkeiten des Pfpfens von Polypropylen [23]

Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die chemische Umsetzung bei niedrigeren Temperaturen unter schonenderen Bedingungen stattfindet und damit die thermische Schädigung des Grundpolymers im Pfpf-Prozess geringer ist. Im Unterschied zur Schmelzepfpfung, bei der Schritt (3) der einzige Reaktionsweg ist, kann in der Festphasenpfpfung die Reaktion nach Belieben gesteuert werden und dadurch eine vorgegebene Molmasse erreicht werden. Somit wird es möglich mit Hilfe der Festphasen-Technologie Compatibilizer mit hohen MSA-Gehalten ( $> 1\%$ ) bei gleichzeitig niedrigen MFR-Werten und dementsprechend geringer Schädigung herzustellen [23].

Der Einfluss von Compatibilizern auf die Interkalierung und die Exfolierung von PNCs wurde bereits weitreichend untersucht. Es konnte mittels Röntgendiffraktion (englisch: X-ray diffraction, XRD) nachgewiesen werden (siehe Abbildung 10), dass die Exfolierung durch Zugabe eines Compatibilizers deutlich verbessert wird. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass durch den Zusatz des Compatibilizers der Schichtabstand vergrößert und somit die Interkalierung gesteigert wird. Versuche, bei denen der Nanofüllstoff und der Compatibilizer an einer Stelle weiter stromabwärts wie das Polypropylen zugesetzt wurden, zeigten im Vergleich zum gleichzeitigen Zusetzen der Materialien negative Auswirkungen auf den Schichtabstand [159]. Dieser Effekt lässt darauf schließen, dass sich allgemein eine längere Verweilzeit positiv auf Interkalierung und Exfolierung auswirkt. Ferner zeigten Untersuchungen dieser Serie, dass ein geringer Schmelzeindex (MFR) und damit gekoppelt höhere Molmasse, die Interkalierung durch stärkere Scherwirkung verbessert [137].

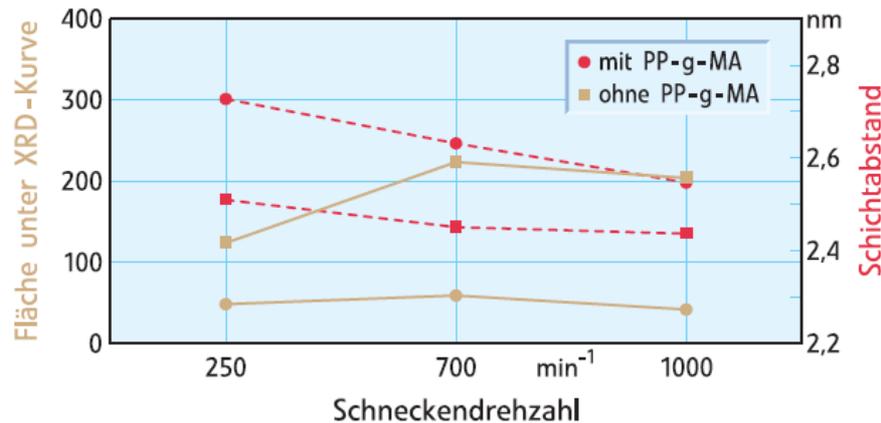


Abbildung 10: Einfluss des Compatibilizers auf Interkalierung (großer Schichtabstand) und Exfolierung (Fläche unter der XRD-Kurve) bei unterschiedlichen Schneckendrehzahlen [137]

Der Einfluss der Menge des Compatibilizers auf den Exfolierungsgrad wurde ebenfalls in mehreren Arbeiten untersucht. Es wurde festgestellt, dass aufgrund eines größeren Schichtabstandes (Interkalierung) nicht automatisch auf verbesserte mechanische Eigenschaften geschlossen werden darf. Mit einer größeren Menge an zugesetztem Compatibilizer, welcher einen größeren Schichtabstand bewirkt, nimmt nämlich die durchschnittliche Molmasse ab. Es gibt somit einen Punkt, der das optimale Verhältnis des zugesetzten Compatibilizers zum mechanischen Verbesserungspotential bildet [27]. Hier überwiegen die positiven Eigenschaften, welche durch den größeren Schichtabstand bewirkt werden, die Abnahme der mechanischen Eigenschaften aufgrund der abnehmenden mittleren Molmasse. Weiters wurde festgestellt, dass umso weniger Compatibilizer benötigt wird, je kleiner der MFR Wert ist. Dies lässt sich dadurch erklären, dass es aufgrund einer höheren Molmasse zu größeren Scherkräften beim Compoundierprozess kommt, die den Bedarf an Compatibilizer reduzieren [87].

### 2.3 Spritzgießcompoundieren

Durch den Einsatz des Spritzgießcompounders werden Verarbeitungsschritte zusammengefasst, die normalerweise in der Aufbereitung beim Rohstoffhersteller und in der Verarbeitung beim Produzenten getrennt voneinander stattfinden. Der Werkstoff wird nicht nach dem Compoundieren granuliert und mit der Schnecke einer Spritzgießmaschine von neuem plastifiziert, sondern mit Hilfe eines so genannten Schmelzespeichers direkt weiterverarbeitet. Dieser stellt eine Verbindung zwischen dem diskontinuierlichen Spritzgießprozess und dem kontinuierlichen Extruderbetrieb her.

### 2.3.1 Einsatzgebiete

Bei einem auf der K1998 erstmals präsentierten Spritzgießcompounder (SGC) setzt die KraussMaffei Kunststofftechnik GmbH (München, D) einen Doppelspritzzylinder als Bindeglied zwischen dem kontinuierlichen Compoundieren und dem diskontinuierlichen Spritzgießen ein [163, 166].

Der zusätzliche Aufwand des Compoundierens beim Spritzgießer ist erheblich und muss durch Kosteneinsparung bei Rohmaterialien und einer erhöhten Flexibilität sowie durch Vorteile der Verarbeitung „in einer Wärme“ aufgewogen werden. Wie bereits erwähnt, ist neben der Schmelzeleitung der sogenannte Schmelzespeicher eines der Schlüsselemente eines SGCs. Dieser dient als Pufferelement zwischen dem kontinuierlich arbeitenden Extruder und dem diskontinuierlich arbeitenden Einspritzzylinder. Lade- und Entleerungsvorgang lösen einander zyklisch ab und der nachfolgende Einspritzvorgang findet unabhängig vom gleichzeitig stattfindenden Extrusion- bzw. Speicherladeprozess statt [69, 104].

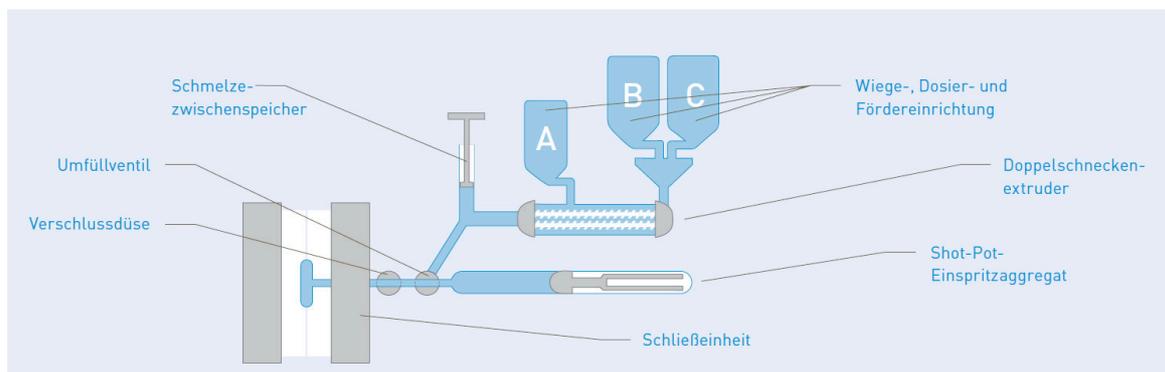


Abbildung 11: Grundlegende Funktionselemente des Spritzgießcompounders nach [136]

Was die Verarbeitung von polymeren Compositen am Spritzgießcompounder betrifft, sind alle bisher vorgestellten Spritzgießcompoundiersysteme auf die Einarbeitung von Fasern (Langglasfasern, Naturfasern) hin ausgerichtet. Durch die Verarbeitung „in einer Wärme“ entfällt der Granulier-Schritt und die Fasern werden dadurch weniger gekürzt. Die für die Steifigkeit wichtige Länge bleibt im stärkeren Ausmaß erhalten und erhöht somit auch die Festigkeit des neuen Bauteils. Darüber hinaus wird versucht, mit niedrigen Temperaturen und geringen Verweilzeiten zu arbeiten, um speziell Naturfasern thermisch nicht zu schädigen.

Als Matrix kommen für die Herstellung naturfaserverstärkter Verbundwerkstoffe auf thermoplastischer Basis überwiegend Polyolefine und PVC infrage. Beide haben einen niedrigen Schmelzpunkt, was die Gefahr einer thermischen Schädigung der temperaturempfindlichen Naturfasern minimiert. Die aktuell wichtigsten Naturfasern für technische Anwendungen sind Hanf, Jute, Kenaf, Sisal und Kokos sowie

verschiedene Holzfasern. Für die Verarbeitung auf einem Extruder können die Fasern als Mehl, Späne, Einzelfasern, Endlosfasern oder Gewölle vorliegen. Die Werkstoffeigenschaften werden durch die Zugabe von Additiven eingestellt, etwa um die Bindung der polaren Naturfasern zu den unpolaren Polyolefinen zu verbessern. Werden die einzelnen Rohstoffe einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder zugeführt, kann die Herstellung naturfaserverstärkter Kunststoffe und deren direkte Verarbeitung ebenfalls in einem Durchgang erfolgen. Je nach Konstellation des Spritzgießcompounders können Profile und Platten mit Schmelzepumpe und angeschlossenen Extrusionswerkzeug hergestellt werden oder in Kombination mit einem Schmelze-Zwischenspeicher, einem speziellen Einspritzaggregat sowie einer Schließeinheit zu Formteilen verarbeitet werden. Die Kombination der Aufbereitung mit der Formgebung in einem Maschinenkonzept reduziert nicht nur die thermische Beanspruchung des zu verarbeitenden Materials. Sie erhöht zudem die Energieeffizienz des Gesamtprozesses. Demnach spart der 1-stufige Prozess mit dem Spritzgießcompounder im Vergleich zum konventionellen 2-stufigen Prozess rund 40 % Energie ein. Dazu wird das energieintensive Plastifizieren mit einer Spritzgieß-Schubschnecke durch einen energieeffizienten, kontinuierlich gleichlaufenden Doppelschneckenextruder ersetzt [16, 17, 161].

Die Entwicklung des Direktcompoundierens auf Spritzgießmaschinen beruhte zunächst auf wirtschaftlichen Überlegungen. Ziel war, das aufwändige glasmattenverstärkte Thermoplast-Verfahren (GMT-Verfahren) zu ergänzen, wenn nicht gar zu ersetzen. Das im Jahr 1998 erstmals vorgestellte Verfahren erlangte eine größere Bedeutung als ursprünglich angenommen, da es den Verarbeitern die Möglichkeit eröffnete, mit den Kunden eigene Rezepturen zu entwickeln. Zugleich kann die Produktion mit einem Spritzgießcompounder flexibler auf Materialschwankungen reagieren [16].

Die Spritzgießcompoundier-Technologie erweist sich des Weiteren prädestiniert für die Ausformung großflächiger, dünnwandiger Bauteile aus Langfasercomposites, weil die während des Ausformvorgangs realisierten Deformationsgeschwindigkeiten klein bleiben. Die Faserschädigung und die aus Faserorientierungsvorgängen resultierenden Produktanisotropien bleiben auf ein geringes Maß begrenzt. Eine Verbesserung der Faser/Matrixhaftung lässt sich durch eine Direktpropfung der PP-Matrix mit MSA erreichen [133].

Das Problem der Faserzerstörung beim Aufschmelzen ist ebenfalls gemindert, da beim Spritzgießcompounder die Fasern stromabwärts in die Schmelze gelangen. Das Matrixmaterial ist bereits aufgeschmolzen, wenn die Fasern eingebracht werden, so dass sie nur noch geringer Scherbelastung ausgesetzt sind und in ihrer Länge in stärkerem Ausmaß erhalten bleiben. Schädigungen der Faserstruktur in Composites lassen Rückschlüsse auf den jeweiligen Verarbeitungsprozess zu. Zu unterscheiden

sind Faserbruch, Grenzflächenablösung (debonding) und Faser-pull-out. Um die Festigkeit einer Faser voll auszunutzen, muss deren Länge über der so genannten kritischen Faserlänge  $l_c$  liegen (1,3 bis 3,1 mm). Bei der Spritzgießmaschine ist die Anfangsfaserlänge dabei durch die Größe der Granulatkörner beschränkt. Die Hersteller von Langglasfasergranulaten bieten ummantelte und pultrudierte Systeme an. Beim Spritzgießcompounder wird dagegen das reine Matrixmaterial ohne Fasern aufgeschmolzen. Die Fasern werden der Schmelze erst später in Form von Endlosfasern zugegeben und dementsprechend weniger stark mechanisch belastet, weshalb gerade hier der Hauptvorteil des Spritzgießcompounders liegt (siehe Abbildung 12) [16, 18].

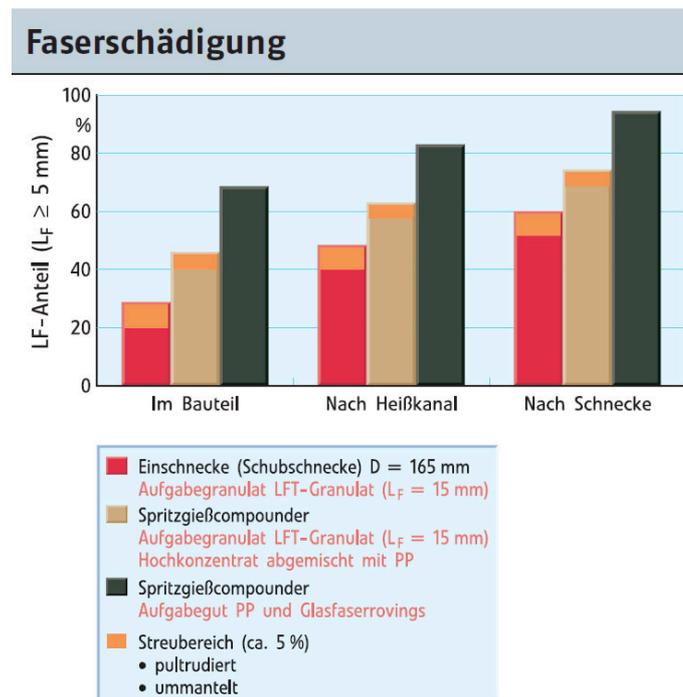


Abbildung 12: Faserlänge in Abhängigkeit von der Verarbeitung – LF ... Langfaser, LFT ... Langfaserthermoplast [18]

Weitere Potenziale für diese Technologie liegen beim Füllen von Polymeren mit hohen Füllstoffanteilen, beim Blenden von Kunststoffen bis hin zur reaktiven Extrusion mit anschließender Formgebung. Ein entscheidendes Plus ist vor allem die deutlich geringere Temperaturbelastung der zu verarbeitenden Materialien. Denkbar ist, dass sich thermisch empfindliche Materialien oder Materialkomponenten nur auf diese Art verarbeiten lassen [16, 49, 163].

Zusätzlich kann durch den kontinuierlichen Plastifizierprozess die Durchsatzleistung deutlich erhöht werden, wodurch der Spritzgießcompounder einen entscheidenden Vorteil gegenüber einer traditionellen Spritzgießmaschine hat. Der Verarbeiter kann mit dem Spritzgießcompounder seine Materialmischungen selbst compoundieren, also Fasern, Füllstoffe oder Masterbatches direkt während der Verarbeitung in den

Prozess einführen. Der Spritzgießcompounder wird z.B. zur Beimischung von Füllstoffen eingesetzt, die aufgrund ihrer abrasiven Eigenschaften im Standard-Spritzgießprozess nicht ohne Weiteres zu verarbeiten sind. Ein Beispiel ist Eisenoxid, welches erst am Ende des Aufschmelzprozesses in die Kunststoffschmelze eingebracht wird [143].

Ein anderes Beispiel für die Einarbeitung hoher Füllstoffanteile in eine thermoplastische Matrix mit dem Spritzgießcompounder liefert die Automobilindustrie: Hier erhöhen geräuschkämmende Bauteile den Fahrkomfort. Großflächige Isolationselemente werden zwischen Motorraum und Fahrgastzelle montiert. Zusatzstoffe wie Bariumsulfat steigern die lärmdämpfende Wirkung des Materials. Ein drittes Beispiel für die Einarbeitung von Zusatzstoffen sind Bipolarplatten für Brennstoffzellen. Als Material wird beispielsweise Polyphenylensulfid (PPS) oder Flüssigkristallpolymer mit einem Graphitanteil von bis zu 80 % eingesetzt. Die schonende Aufbereitung des Materials führt zu einer günstigen Verteilung der Partikelgrößen. Damit verbessert sich sowohl die elektrische als auch die thermische Leitfähigkeit der Platte [143].

Das Rezepturenentwicklungskonzept auf Basis des Spritzgießcompounders von KraussMaffei, wie es beispielsweise bei der Neuen Materialien Bayreuth GmbH (Bayreuth, D) angeboten wird, verwendet die Integration eines Doppelschneckencompounders als Plastifiziereinheit einer Spritzgießmaschine. Wegen des Verweilzeitenspektrums der Materialien auf der Doppelschnecke und der zum sinnvollen Betrieb des Compounders erforderlichen Materialmengen ist der Prozess insbesondere zur Materialentwicklung direkt am Bauteil geeignet. Der HTS-Ansatz (HTS: High Throughput Screening) der polyMaterials AG (Kaufbeuren, D), der zusammen mit Engel Austria (Schwertberg, A) und Bayer Technology Services (Leverkusen, D) umgesetzt wird, geht von konventionellen, marktgängigen Apparaten aus. Verwendet werden Normprüfkörper-Werkzeuge der Firma Axxicon (Stuttgart, D). Es ist aber auch möglich, direkt Produktionswerkzeuge einzusetzen, um eine Materialentwicklung oder Materialanpassung am echten Bauteil vorzunehmen [146].

In der Produktion von Frontends für Automobile ist die Technologie des Spritzgießcompoundierens ebenfalls bereits in der Serienproduktion im Einsatz. Nichtsdestotrotz liegen noch viele potenzielle Anwendungsbereiche brach, denkt man an die Möglichkeiten und Vorteile des Spritzgießens „in einer Wärme“. Es sind ja nicht nur Langglasfasern, die beim wiederholten Aufschmelzen ihre Steifigkeit bringende Länge verlieren. Es wird einfacher, Fertigartikel aus Compounds zu spritzen, die zur Entmischung neigen. Zusammenfassend formuliert zeigt sich, nach Meinung von Wobbe [163], ein Abklingen des Trends zu neuen Spritzgießmaschinen-Konzepten, mit Ausnahme des Spritzgießcompounders.

Die innovative Spritzgießcompounder-Technologie verspricht ferner ein interessantes Anwendungspotenzial auf dem Gebiet der Generierung und Formgebung polymer-

gebundener zeolithischer und Silikagele enthaltender Formmassen für technische Formteile, wie sie von der pharmazeutischen und medizinischen Industrie gesucht werden. Auf Grund der Feuchtesensitivität derartiger Medien ist eine Einstufentechnologie zu bevorzugen [49].

### 2.3.2 Anlagenkonzepte

Im Jahr 2008 waren bereits an die 50 Spritzgießcompounder erfolgreich im Einsatz und die Tendenz ist langsam aber stetig steigend. Der zu Beginn für die Entwicklung entscheidende Faktor der geringeren Faserschädigung bzw. der enormen Vorteile der Langglasfaserverstärkung gegenüber dem GMT-Verfahren ist nicht mehr ausschließlich für den Verarbeitungsprozess ausschlaggebend [80].

#### **KraussMaffei Kunststofftechnik GmbH**

KraussMaffei war das erste Unternehmen, welches 1998 auf der K1998 ein Konzept für einen Spritzgießcompounder vorlegte. Grund dafür war sicherlich das enorme Know-how der Firma, welches die wichtigsten Maschinentechnologien Spritzgießtechnik, Reaktionstechnik und Extrusionstechnik beinhaltet. Nichtsdestotrotz dauerte es aber bis ins Jahr 2003, bis das Konzept des Spritzgießcompounders (SGCs) in der jetzigen Grundform patentieren wurde [166].

Der IMC-Spritzgießcompounder (IMC-SGC) ist eine Innovation, welche die Vorteile der kontinuierlichen Extrusion mit den Vorteilen des diskontinuierlichen Spritzgießens optimal verbindet. Er steht durch seinen 1-stufigen Arbeitsprozess für hohe Wirtschaftlichkeit und reduziert dabei gleichzeitig Materialkosten. Abbildung 11 zeigt die grundlegenden Funktionselemente des IMC-SGC. Was im Gegensatz zum System von Engel für PNCs [48] auffällt ist, dass es sich beim Einspritzaggregat „lediglich“ um einen Kolben und nicht um eine funktionsfähige Einschnecke einer Spritzgießmaschine handelt. Des Weiteren sind die gravimetrischen Dosier- und Fördereinrichtungen sowie der gleichsinnig drehende Doppelschneckenextruder oberhalb der Spritzgießmaschine in einer so genannten Huckepack-Stellung angeordnet [136].

Abbildung 13 zeigt einen Zyklus des IMC-Spritzgießcompounders. Das plastifizierte und homogenisierte Material gelangt aus dem Extruder über eine beheizte Schmelzeleitung in den Einspritzzylinder. Während der Einspritz- und Nachdruckphase fördert der kontinuierlich arbeitende Extruder das Material in den Schmelzespeicher. Dazu werden über ein Ventil der Hochdruck- und Niederdruckbereich getrennt, was einen Unterschied zum Herstellungsprozess mit einem Engel-Spritzgießcompounder darstellt. Ist die Nachdruckzeit abgelaufen, öffnet sich dieses Umfüllventil, und das Material aus dem Schmelzespeicher wird gemeinsam mit dem Material aus dem Extruder in den Einspritzzylinder gefördert. Da der Schmelzespeicher in jedem Zyklus vollständig entleert wird, nimmt er nur die Materialmenge

auf, die in den Einspritz- und Nachdruckzeit produziert wird. Die Durchsatzregelung erfolgt automatisch, so dass der Einspritzkolben vollständig aufdosiert ist, wenn ein neuer Zyklus starten kann [136].

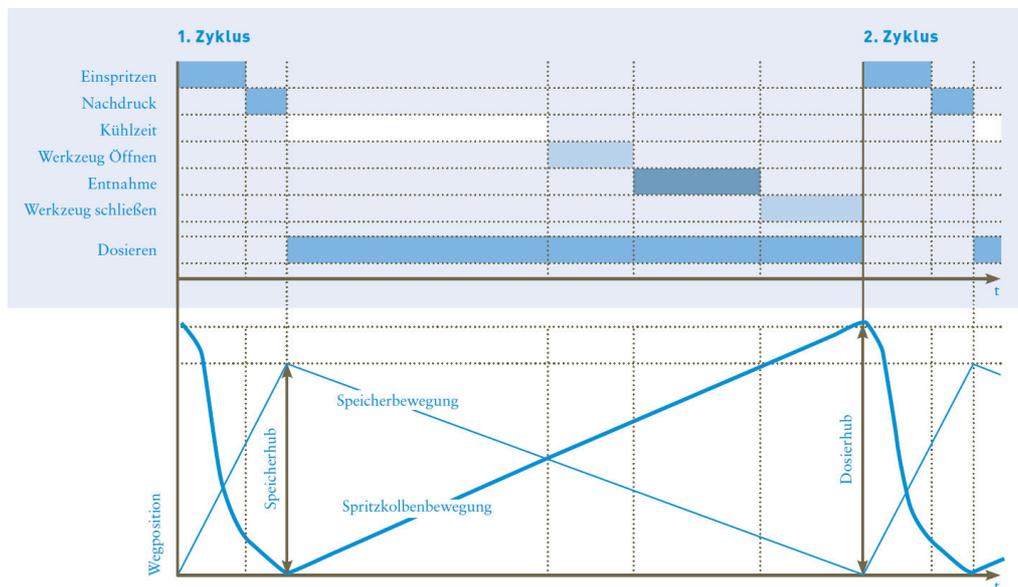


Abbildung 13: Zyklus eines IMC-Spritzgießcompounders [136]

Durch dieses Anlagenkonzept und den zuvor gezeigten Produktionsablauf ist der IMC-SGC für eine umfangreiche Anzahl von Kunststoffprodukten einsetzbar. Neben den beinahe unbegrenzten Möglichkeiten im Bereich der Füllstoff-Einarbeitung mit Füllstoffanteilen an die 90 % ist natürlich die Verarbeitung von Endlosfasern ohne Nacharbeit ein großes Einsatzgebiet. Es geht hier besonders um die Steigerung der mechanischen Eigenschaften durch längere Fasern und bessere Homogenität, absolute Flexibilität in der Materialauswahl, verbesserte Materialqualität durch die Verarbeitung „in einer Wärme“, hervorragende Plastifizierleistungen, breite Schussgewichtsbereiche und Materialkosteneinsparungen zwischen 0,30 €/kg und 1,00 €/kg [136].

### Husky Injection Molding Systems Ltd.

Die Firma Husky Injection Molding Systems präsentierte auf der K2001 erstmals einen Prototypen ihres In-line Compounders (ILC). Dabei wurde eine Husky 330 t Spritzpress-Maschine mit einem Coperion Werner & Pfeleiderer Extruder zusammengeführt, wobei der Extruder oberhalb des Spritzaggregates angeordnet ist. Der Aufbau ähnelt somit jenem von KraussMaffei und ist ebenfalls für die Einarbeitung von Endlosglasfasern ausgelegt [171]. Husky stellte allerdings bald danach, auf Grund von zu geringer Nachfrage, die Forschung am ILC wieder zurück [138], bis auf der K2007 neuerlich ein ILC für die Produktion von Türmodulen vorgestellt wurde.

Im Gegensatz zu den anderen vorgestellten Systemen verwendet die Firma eine neue zweistufige Schmelzespeicher-Technologie, welche bereits seit 30 Jahren für die Herstellung von PET und Verpackungssystemen bei der Firma Husky verwendet wurde. Diese Technologie macht somit die Verwendung eines Rückschlag- bzw. Absperrventils überflüssig. Ein weiteres Alleinstellungsmerkmal ist der diskontinuierlich arbeitende Extruder. Die Idee dahinter ist, die unterschiedlichen Systemkomponenten zu reduzieren und den Schmelzefluss zu vereinfachen, um geringere Faserschädigung und Verweilzeiten zu erreichen. Weiters entwickelte Husky mit dem zur Verfügung stehenden Know-how im Bereich Formenbau und Heißkanaldüsen spezielle Werkzeuge und Langglasfaser-Heißkanalsysteme für den ILC, um den Anteil an langen Fasern im Bauteil zu erhöhen [80, 124].

### PlastiComp Inc.

Einen nochmals anderen Ansatz verfolgt die Firma PlastiComp (Winona, US) mit ihrem patentierten Pushtrusion-Prozess [59, 60]. Es gibt hier zwei unterschiedliche Ausführungen, zum einen das „Pushtrusion direct in-line long fiber thermoplastic“ (D-LFT) Verfahren, in dem eine Spritzgießmaschine verwendet wird und zum anderen das neuere „Pushtrusion direct glass mat thermoplastic“ (D-GMT) Verfahren, in dem eine Presse zum Einsatz kommt.

Bei Pushtrusion D-LFT Verfahren (siehe Abbildung 14) ist es möglich, das Extrusions- und Schneidewerk direkt mit einer bestehenden Spritzgießmaschine zu verknüpfen, wobei es zusätzlich noch als alleinstehende „Compoundieranlage“ verwendet werden kann. Das Polymer wird in einem Extruder aufgeschmolzen und danach automatisch in eine Kapillare mit einer 90° Biegung weitergeleitet. Dort wird die Endlosglasfaser in die Schmelze eingeführt und im optimalen Fall vollkommen von ihr umschlossen. Nachfolgend wird der Schmelzestrang mit der eingeschlossenen Faser vom beheizten Schneidewerk in Längen zwischen 6 mm und 50 mm geschnitten [167, 168].

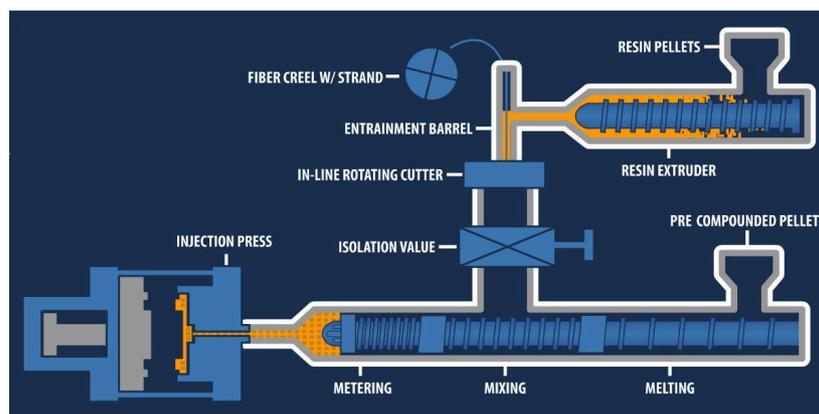


Abbildung 14: Ablaufplan des Pushtrusion D-LFT Verfahrens [172]

Im Unterschied zu den anderen SGC Systemen gibt es beim D-LFT Verfahren keinen Schmelzespeicher. Diese Aufgabe übernimmt ein Ventil, welches den Materialfluss während der Einspritzphase stoppt und in der Zwischenzeit das compoundingierte Material „speichert“. Der große Vorteil dieses Systems liegt darin, dass mit dem D-LFT die Faserlänge gezielt variiert werden kann, wohingegen bei allen anderen Systemen die Glasfaser durch den Doppelschneckenextruder unterschiedlich lang gebrochen wird und damit eine breitere Faserlängenverteilung entsteht [167, 168].

Beim Pushtrusion D-GMT Verfahren (siehe Abbildung 15) war der Grundgedanke das standardmäßige GMT Verfahren, in welchem die glasfaserverstärkten Zuschnitte eingelegt und dann aufgeheizt werden müssen, zu ersetzen [3]. Wie beim D-LFT Verfahren wird das Polymer in einem Extruder aufgeschmolzen und danach automatisch in eine Kapillare mit einer 90° Biegung weitergeleitet. Dort wird die Endlosglasfaser in die Schmelze eingeführt und in Folge des hohen Drucks vollkommen von ihr umschlossen. Die Fasermenge ist durch die Anzahl der Faserstränge, die Kapillargeometrie und die Faserlänge durch die Rotationsgeschwindigkeit des beheizten Schneidwerks sowie die Abzugsgeschwindigkeit der Fasern bestimmt. Das geschnittene Granulat mit den Faserbündeln wird danach in einem Mischer homogenisiert und weiter in einen Schmelzespeicher transferiert. Nachdem genügend Material aufdosiert ist, wird das Material ausgespritzt, abgeschnitten und noch im warmen Zustand zu einer Presse weitergeleitet, wo es dann ohne einen weiteren Aufheizvorgang in den gewünschten Bauteil umgeformt wird [171].

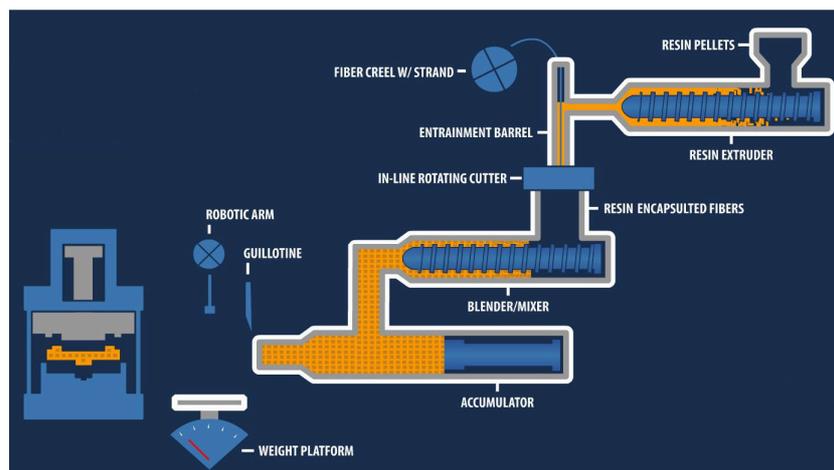


Abbildung 15: Ablaufplan des Pushtrusion D-GMT Verfahrens [172]

### Engel Austria GmbH

Engel Austria (Schwertberg, A) war der letzte große Maschinenhersteller, welcher einen Spritzgießcompounder (SGC) in sein Portfolio aufgenommen hat. Nach vormaliger Kooperation mit der Firma PlastiComp (Pushtrusion Konzept, siehe oben)

wurde eine Partnerschaft mit der Firma Leistritz (Nürnberg, D) eingegangen. Es wird dabei wie beim Verfahren von KraussMaffei eine Spritzgießmaschine mit einem dichtkämmernden gleichlaufenden Doppelschneckenextruder verbunden und somit eine innovative Möglichkeit zur Verbesserung mechanischer Eigenschaften von Spritzgießbauteilen geschaffen [80].

Der Produktionsablauf von KraussMaffei und Engel ist relativ ähnlich. Der große Unterschied zum präsentierten System von KraussMaffei liegt darin, dass die Spritzgießmaschine und der Compounder getrennt voneinander betrieben werden können. Ein weiterer Vorteil ist die niedrigere Bauhöhe und die einfache entkoppelte Anordnung, welche sich durch die Platzierung des Compounders neben der Spritzgießmaschine ergibt (siehe Abbildung 16). Damit ergeben sich einfachere Automatisierungsmöglichkeiten und durch den Nebeneinander-Aufbau werden Schwingungseinflüsse auf die Dosierung eliminiert [173].

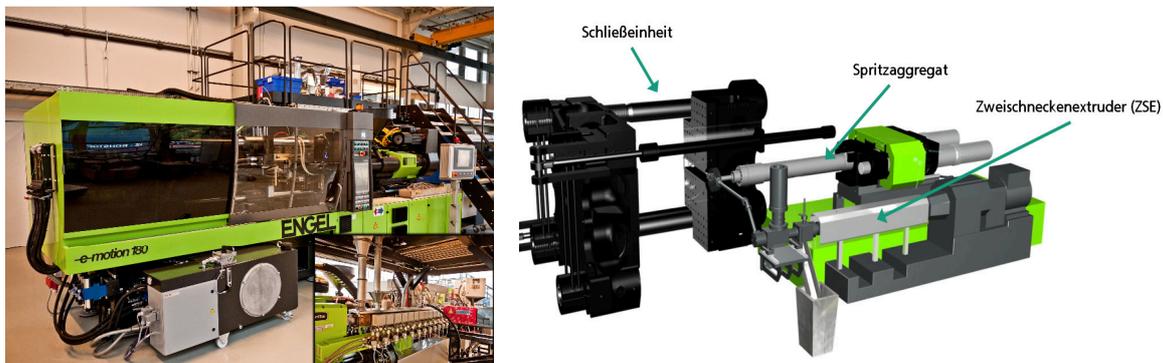


Abbildung 16: Links: Spritzgießcompounder des Lehrstuhls für Spritzgießen von Kunststoffen an der Montanuniversität Leoben; rechts: Skizze eines Engel-Spritzgießcompounders [130]

### 2.4 Technologien zu verbesserter Interkalierung und Exfolierung von PNCs

Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, wird an PNCs schon seit Mitte des 20. Jahrhunderts intensiv geforscht und die Ergebnisse sind über weite Strecken und unterschiedlichste Anwendungsbereiche recht vielversprechend. Nichtsdestotrotz haben sich PNCs trotz wissenschaftlich guter Resultate erst in wenigen industriellen Anwendungen durchgesetzt. Zum einen hat dies mit dem nicht zu unterschätzenden hohen technologischen und finanziellen Risiko sowie der schwierigen Prozessführung, aber zum anderen natürlich auch mit den noch immer zu geringen Verbesserungen hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften von PNCs zu tun. Das führte dazu, dass sich viele Forschergruppen mit der weiterführenden Verbesserung der Interkalierung und Exfolierung und der damit einhergehenden Steigerung der Materialeigenschaften beschäftigen.

### 2.4.1 Ultraschall-Aktivierung

Die Interkalierung und Exfolierung von Schichtsilikaten in Polymerschmelzen mit Hilfe von Ultraschall-Aktivierung zu verbessern ist ein Ansatz, welcher bereits von einigen Forschergruppen auf unterschiedlichsten Teilen dieser Welt anzuwenden versucht wurde. Grundsätzlich wird dabei immer in den Verarbeitungsprozess eingegriffen, womit die Aktivierung mittels Ultraschall grundsätzlich den Herstellungsvarianten von PNCs zugeordnet werden kann.

Erste Erfolge hinsichtlich der Verbesserung von Materialeigenschaften bei PNCs konnten mittels Lösungsmittelinterkalation erzielt werden. Hierbei wird das Polymer, welches sich bereits in Lösung befindet, mit dem Zusatzstoff vermischt. Neben dem mechanischen Rühren wird das Gemisch noch zusätzlich mit Hilfe einer Ultraschall-Sonotrode „aktiviert“, was zu einer besseren Dispergierung sowie Interkalierung und Exfolierung von schichtartigen Nanofüllstoffen führt [66, 112, 144, 157].

Eine andere Methode ist die Verwendung der Ultraschall-Aktivierung bei der In-situ Polymerisation. Bei diesem Verfahren wird das Monomer und das zu exfolierende Schichtsilikat (in diesem Fall Montmorillonit) gleichzeitig dem Reaktor zugegeben und für 15 Minuten der „Ultraschall-Aktivierung“ unterzogen. Danach wird der Vernetzer beigemischt um die Polymerisation zu starten, wobei die Ultraschall-Aktivierung ständig aktiv bleibt (Gesamtreaktion 60 Minuten), um eine optimale Exfolierung der Schichtsilikatplättchen zu gewährleisten. Es konnte mit dieser Methode eine deutliche Verbesserung der Exfolierung von Montmorillonit sowie eine Dispergierung von  $\text{CaCO}_3$  im untersuchten Polymer erreicht werden [8, 9].

Andere Forscher versuchten PNCs im „In-situ melt processing/compounding“ herzustellen. Dabei wird ein bereits vorcompoundiertes Polypropylen/Montmorillonit Gemisch neuerlich auf 180-200 °C erwärmt und anschließend mit Ultraschall behandelt. Anschließend wird das Material im üblichen Schmelzeinterkalationsverfahren verarbeitet. Die Idee dabei ist, eine optimale Exfolierung des vorcompoundierten Polypropylen/Montmorillonit Gemisches ohne Verwendung eines Compatibilizers zu erreichen, was nach Angaben dieser Forschergruppe auch erfolgreich umgesetzt werden konnte [91].

Eine weitere wirtschaftlich interessanteste Anwendung der Ultraschall-Aktivierung ist jene, bei der die Aktivierung direkt bei der Schmelzeinterkalation verwendet wird. Abbildung 17 zeigt eine schematische Darstellung eines in China entwickelten Ultraschall-Extrusions-Systems, welches zu Beginn als Anhaltspunkt für die Entwicklung einer Ultraschall-Aktivierung in der Spritzgießcompoundier-Anlage angedacht war, jedoch auf Grund der hohen Viskosität der eingesetzten PP-Typen nicht weiterverfolgt werden konnte. Bei dieser Konfiguration (siehe Abbildung 17) wird die Schmelze durch ein Extrusionswerkzeug um 90° umgelenkt und dadurch in Fließ-

richtung mit Ultraschall beaufschlagt. Die eingestellte maximale Stärke des Ultraschall-Generators betrug 300 W bei einer Frequenz von 20 kHz. Lam [86], Li [93, 94], Li [95] und Zhao [175], welche an der Entwicklung dieser Anlage beteiligt waren behaupten, dass diese Anordnung den Vorteil einer längeren Einwirkzeit des Ultraschallimpulses auf die Polymerschmelze hat und somit die Verteilung der Schichtsilikate im Kunststoff verbessert.

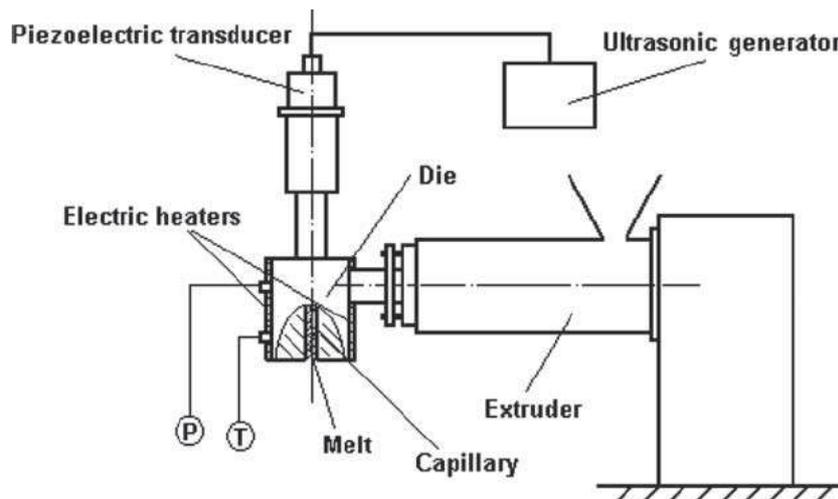


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Ultraschall-Extrusions-Systems [175]

In den gerade zitierten Arbeiten [86, 93, 94, 95, 175] wurde zusätzlich bewiesen, dass Beschallung mit Ultraschall eine Verbesserung von industrierelevanten Eigenschaften bringt. Die Abstände zwischen den einzelnen Schichtsilikatplättchen wurden geringfügig erhöht. Viel entscheidender ist jedoch die Dispergierung der Schichtsilikate im Polymer, welche durch die Behandlung deutlich verbessert wird. Es kommt damit zu weniger Agglomeraten als bei nicht mit Ultraschall behandelten PNCs. Die mechanischen Eigenschaften steigern sich bei den mit Ultraschall behandelten PNCs enorm. Ein Nachteil der Ultraschallbehandlung, der nicht verschwiegen werden sollte, ist die geringere thermische Stabilität der ultraschallbeschallten PNCs. Die Autoren nehmen an, dass durch den Ultraschall PP-Ketten gespalten werden und diese damit noch anfälliger für thermo-oxidativen Abbau sind.

### 2.4.2 Dehnströmungen und deren Auswirkung auf PNCs

Das Thema der Einbringung von Dehnströmungen zur besseren Materialdispergierung bzw. Interkalierung und Exfolierung von Schichtsilikaten in Polymerschmelzen ist eine vielversprechende Überlegung, welche ebenfalls schon von unterschiedlichsten Forschergruppen angestellt wurde.

Dehnströmungen treten generell dann auf, sobald es während des Fließens zu einer Querschnittsveränderung kommt. Im Vergleich zu einer einfachen Scherströmung, bei der der Geschwindigkeitsgradient senkrecht zu den parallel verlaufenden

Stromlinien liegt, ändert sich bei einer uniaxialen Dehnströmung der Betrag der Geschwindigkeitsvektoren in Richtung der hierbei konvergierenden Stromlinien (siehe Abbildung 18).

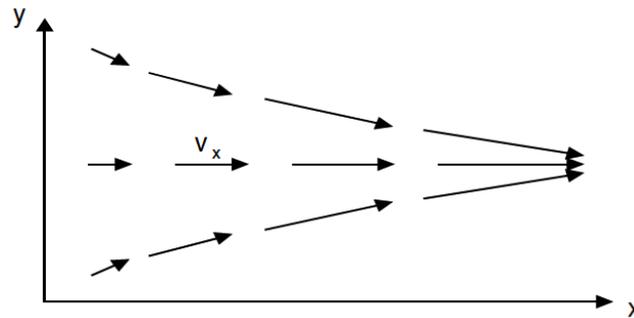


Abbildung 18: Verlauf der Geschwindigkeitsvektoren bei einer idealisierten uniaxialen Dehnung [61]

Es gibt nun unterschiedliche Möglichkeiten, diese Dehnströmungen zur verbesserten Interkalierung und Exfolierung von schichtartigen Zusatzstoffen im Spritzgieß-compoundierprozess auszunutzen. Die im Folgenden präsentierten Inhalte entstammen teilweise dem von der FFG geförderten Projekt „DehnSim – Polymer-Compounds mit erhöhter Homogenität und Performance durch gezielten Einsatz von Dehnströmungen“ und sind hier in leicht abgeänderter Form wiedergegeben [81].

Eine Möglichkeit ist die Einbringung von Dehn- und Mischelementen in den Compoundierprozess. Im Compoundierprozess werden üblicherweise gleichsinnig drehende Doppelschneckenextruder eingesetzt, deren Schnecken aus verschiedenen, austauschbaren Elementen bestehen (Förder-, Knet- und Mischelemente). Hochviskose Komponenten in Polymerblends werden beim Compoundieren oftmals nur aufgeschlossen, wenn auch Dehnströmungen wirken. Dehnströmungen in Umfangsrichtung sind bei Exzentrerscheiben oder eingängigen Knetscheiben mit integriertem Dehnkanal gegeben (siehe Abbildung 19). Diese sind exzentrisch zur Schneckenwelle angeordnete runde Zylinderscheiben, in deren sich verjüngendem Spalt die Schmelze durch die Rotationsbewegung gedehnt wird. Die Dehnströmung ist jedoch in axialer Richtung nicht geführt, sodass Teile der Schmelze sich der Dehnströmung entziehen und stromaufwärts und stromabwärts ausweichen können. Bei eingängigen Knetscheiben mit Dehnkanal wird die Exzentrerscheibe beidseitig von einer eingängigen Profilscheibe begrenzt. Das im Dehnkanal eingeschlossene Polymer kann nicht mehr entweichen, es unterliegt der Dehnströmung [82].

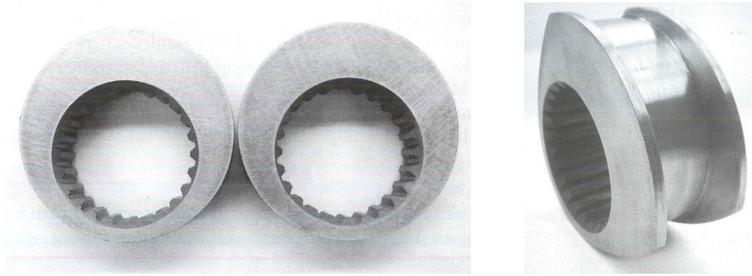


Abbildung 19: Links: Exzentrerscheiben; recht: Eingängiges Dehnkanal-Element [82]

Dehnkräfte spielen eine entscheidende Rolle beim Aufschließen von Füllstoffpartikeln in einer Polymermatrix. Als Maß für das Aufbrechen der Agglomerate wird die kritische Kapillarzahl  $Ca_c$  aus der Schub- oder Normalspannung  $\tau$  im Material, der Grenzflächenspannung  $\sigma$  und dem durchschnittlichen Tropfenradius  $R$  gebildet:

$$Ca_c = \frac{\tau}{\frac{\sigma}{R}} \quad (1)$$

mit

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2)$$

oder

$$\tau = \eta_E \cdot \dot{\epsilon} \quad (3)$$

Der Schwellenwert für das Aufschließen von Füllstoffpartikeln ist generell bei Scherbeanspruchung höher als bei Dehnbeanspruchung. Unter Scherung tritt außerdem bei hohen Viskositätsverhältnissen ( $\lambda$ ) zwischen Füllstoff und Matrix ein Grenzwert (ungefähr bei  $\lambda = 3,5$ ) auf, oberhalb dessen nur mehr eine Deformation, jedoch kein Aufschließen mehr möglich ist. Abbildung 20 zeigt aufgenommene Messwerte von Taylor [148, 149] und Rumscheidt [134], welche den Kurvenverlauf skizzieren und die kritische Kapillarzahl ( $Ca_c$ ) als Funktion der Viskositätsverhältnisses ( $\lambda$ ) darstellen [54, 127].

Auf Basis der oben angeführten Erkenntnisse wurden in den letzten Jahren neuartige Mischelemente entwickelt, die sehr stark auf eine Dehnverformung des extrudierten Materials aufbauen. Ein prominentes Beispiel hierfür ist der Spiral Fluted Extensional Mixer (SFEM), der von Randcastle Extrusion Systems (New Jersey, USA) erstmals vorgestellt wurde [101]. Ein ähnliches System, das ursprünglich zur Extrusion von thermisch sensitiven Materialien entwickelt wurde, ist der Axial Fluted Extensional Mixer (AFEM), ein ebenfalls von Randcastle Extrusion Systems patentiertes System [100]. Derartige Mischelemente ermöglichen außerdem, nach Aussage der Forschergruppe, die Verwendung eines Einschnellenextruders für diverse Compoundieraufgaben [99].

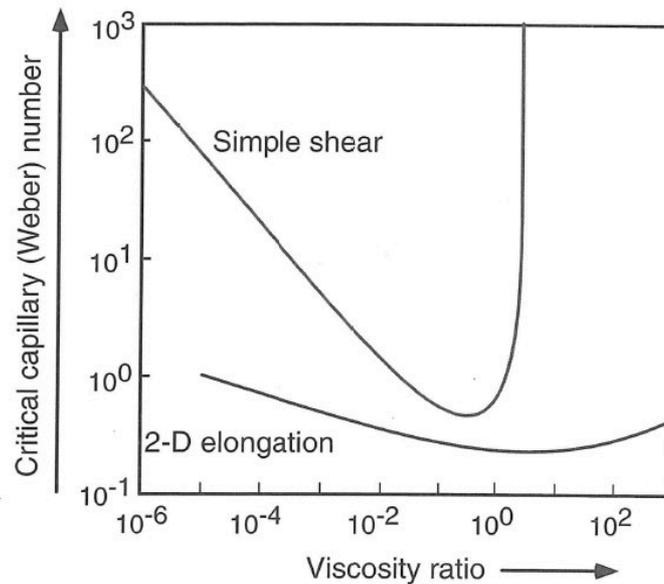


Abbildung 20: Kritische Kapillarzahl  $Ca_c$  als Funktion des Viskositätsverhältnisses  $\lambda$  zwischen Zusatzstoff und Matrix [127]

Ein weiterer Ansatz von Mischern im Kombination mit einem Einschnecken- oder einem Zweischnellenextruder ist der Extensional Flow Mixer (EFM) (siehe Abbildung 21). Dieser Dehnungsmischer ist auch schon kommerziell verfügbar, findet aber trotz seiner guten Ergebnisse noch keine breite Anwendung [116, 154, 155].

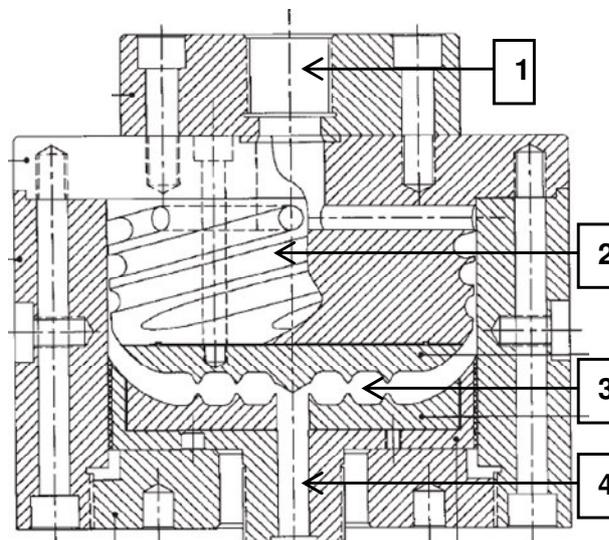


Abbildung 21: Schnittansicht des EFM mit (1) Adapterplatte zum Extruder (Einlauf in den Mischer), (2) Wendelverteiler zur Verteilung der Schmelze über den Querschnitt, (3) Mischerplatte mit Stegen zu Erzeugung der Dehnströmung, (4) Auslauf [154]

Weiters können Dehnströmungen nicht nur innerhalb des Compounders, sondern auch außerhalb in speziellen Dehndüsen oder eigenen Apparaturen bzw. Mischvorrichtungen angewendet werden.

Eine Prototypenentwicklung wurde neulich von Covas [30] vorgestellt, wobei ein beheizter Zylinder mit Metallscheiben mit unterschiedlichen Öffnungsdurchmessern bestückt wird. Anschließend drückt ein Kolben die mit Graphen oder Carbon-Nanotubes verstärkte Kunststoffschmelze mit einer konstanten Geschwindigkeit durch den Zylinder. Die Anordnung der Metallscheiben mit kleinen und großen Öffnungen erfolgt dabei alternierend, damit die Schmelze nach einer Dehnbelastung wieder relaxieren kann und dann neuerlich gedehnt wird.

Die beste Mischeffizienz beim Einsatz einer konischen Düse wurde mit dem halben Öffnungswinkel von  $60^\circ$  und unter Einsatz einer hyperbolischen Düsengeometrie erzielt. Hyperbolische Geometrien eignen sich besonders gut, um Mischungen mit geringem Viskositätsunterschied homogen zu dispergieren [109]. Dehnspannungs- und Dehngeschwindigkeitsspitzen in konischen Düsen eignen sich besonders gut um Mischungen mit hohem Viskositätsunterschied zu homogenisieren. Abbildung 22 zeigt den Dehngeschwindigkeitsverlauf über die Düsenlänge für die untersuchten Düsen. Die hyperbolische Düse zeigt einen sanfteren aber etwas breiteren Anstieg, wohingegen die konischen Düsen eine sehr scharfe Einwirkung der Dehndeformation verursachen [108].

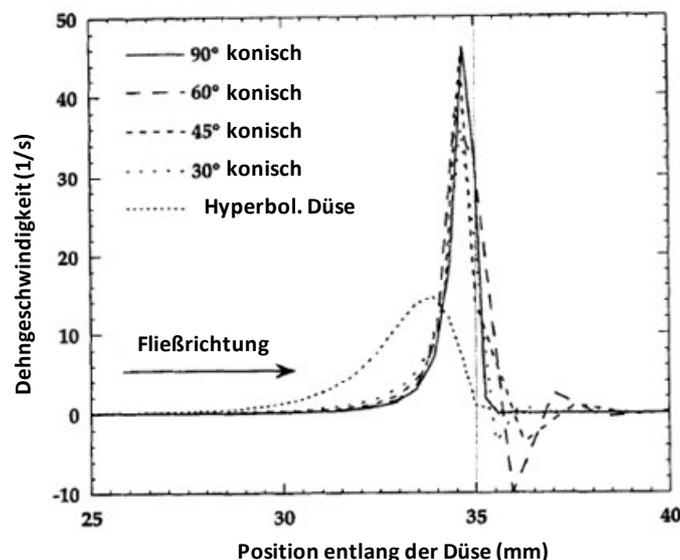


Abbildung 22: Verlauf der Dehngeschwindigkeit entlang der Mittellinie der Düse über die Düsenlänge für konische Düsen ( $30^\circ$ - $90^\circ$ ) und eine hyperbolische Düse für Polyethylen [108]

Einen etwas anderen Ansatz verfolgt der Elongational Flow Reactor and Mixer (RMX) (siehe Abbildung 23). Er besteht aus zwei einander gegenüber angeordneten Kolben-Zylinder-Einheiten, die über eine zylindrische Kapillare miteinander verbunden sind und über einen Zulauf und einen Ablauf zum Befüllen und Leeren des Mixers verfügen. Das Mischen geschieht durch Hin- und Herschieben der

Schmelze, wodurch jeweils eine überlagerter Scher- und Dehnströmung von der Kapillare erzeugt wird [14, 150].

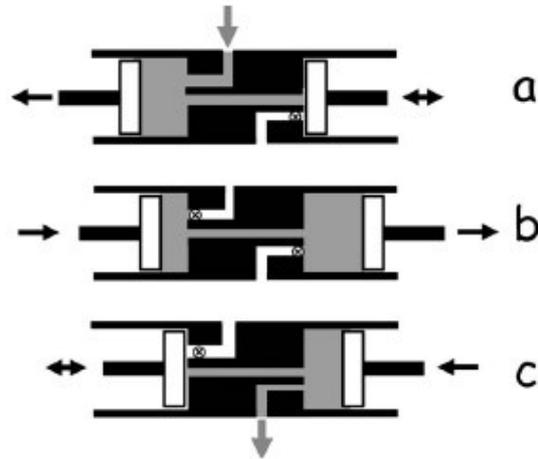


Abbildung 23: Schematische Darstellung des RMX in den unterschiedlichen Prozessstellungen (a) Befüllen der linken Kammer, (b) Mischen und (c) Entleeren der rechten Kammer [14]

Wie nun gut aus den oben angeführten Ausführungen hervorgeht, wurden schon einige Anstrengungen unternommen, um die Interkalierung und Exfolierung von schichtartigen Zusatzstoffen bzw. deren Dispergierung in einer Polymermatrix zu verbessern. Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, wird sich diese Arbeit besonders mit dem zweiten Ansatz, der Ausnutzung von Dehnströmungen in konischen und hyperbolischen Düsen auseinandersetzen, und hier einige neue Erkenntnisse auch im Zusammenhang mit dem 1-stufigen und 2-stufigen Spritzgieß-compoundieren zeigen.

Zusammenfassend können somit die angestrebten Ziele dieser Forschungsarbeit wie folgt aufgegliedert werden:

- Erschließung bzw. Weiterentwicklung des Konzepts des Spritzgieß-compoundierens in Bezug auf PNCs
- Optimierung des Spritzgieß- bzw. Spritzgießcompoundierprozesses für schichtsilikatgefüllte PNCs
- Weiterführende Verbesserungen hinsichtlich mechanischer Eigenschaften von PNCs unter Ausnützung von Dehnströmungen

Diese Arbeit soll beweisen, dass die Kombination von zwei der bedeutendsten Verarbeitungsprozesse der kunststoffverarbeitenden Industrie massives Entwicklungspotential für Forschung sowie Industrie beinhaltet sowie, dass Energieeffizienz, Zeitersparnis und Verbesserung von industrierelevanten Eigenschaften nicht grundsätzlich gegenläufige Ziele darstellen.

## 3 Theoretische Grundlagen

### 3.1 Herstellung von PNCs

Um dem ständig steigenden Anforderungsprofil von Kunststoffbauteilen nachzukommen, ist es erforderlich, die Eigenschaften von Kunststoffen permanent weiterzuentwickeln. Da jedoch kaum noch neue Polymerer erforscht werden, wird die gezielte Änderung der Eigenschaften durch Hinzufügen von Zusatzstoffen immer wichtiger [82]. Neben der Zugabe von „normalen“ Zusatzstoffen, die dazu dienen entweder die Polymereigenschaften zu verbessern oder den Compoundpreis zu erniedrigen, werden vermehrt Nanofüllstoffe eingesetzt, welche den herkömmlichen Zusatzstoffen in vielen Bereichen überlegen sind (siehe Kapitel 2.2).

Wie bereits mehrfach in dieser Arbeit beschrieben, gibt es einige grundlegende Verarbeitungsverfahren um PNCs herzustellen. Näher erläutert wird jedoch nur die für diese Arbeit relevante Schmelzeinterkalation, welche neben der reaktiven Extrusion bzw. auch teilweise der In-situ-Polymerisation zu einer der industriell einsetzbaren Methoden zählt.

#### 3.1.1 In-Situ-Polymerisation

Die Verwendung der In-Situ-Polymerisation ist ein konventioneller Prozess zur Synthese von PNCs, welcher zum Beispiel von Okada bei Toyota zur Herstellung von PNCs auf Basis von Polyamid 6 verwendet wurde [119]. Dabei werden zunächst die organisch modifizierten Schichtsilikate in einem Monomer gequollen, welches in Abhängigkeit von der Polarität der Monomere, der chemischen Behandlung, der organisch modifizierten Zusatzstoffe und der Quellungstemperatur unterschiedlich lange dauert. Danach wird der Polymerisationsprozess gestartet, wobei die sich im zu polymerisierenden Monomer befindlichen Schichtsilikate aufgrund der höheren Oberflächenenergie zu den polaren Molekülen gezogen werden. Da das Schichtsilikat komplett vom Monomer umschlossen ist, wird bei dieser Vorgehensweise eine hervorragende Interkalierung und Exfolierung erreicht. Weil die Polymerisation jedoch gleichzeitig außerhalb und innerhalb der Schichten der Silikate mit unterschiedlicher Geschwindigkeit abläuft, ist eine kontrollierte Polymerisation sehr schwer zu bewerkstelligen [110].

Zusätzlich ist anzumerken, dass diese Reaktion die gesamte Polarität der interkalierten Moleküle erniedrigt. Dies wiederum führt zu einer thermodynamischen Sättigung, so dass die polaren Moleküle verstärkt in die Zwischenschichten der Schichtsilikate diffundieren. Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist, dass es sich für schlecht bzw. nicht lösliche Polymere eignet, jedoch die Exfolierung der Schicht-

silikate abhängig von ihrem Quellungsgrad und der Diffusionsrate der Monomere in den Zwischenschichten ist. Ebenfalls ist zu beachten, dass sich auf Grund der unvollständigen Polymerisation Oligomere bilden können. Duromere basierend auf Epoxydharzen und ungesättigten Polyestern, Polyurethanen sowie Polyethylen-terephthalat können mittels In-Situ-Polymerisation hergestellt werden [78].

#### 3.1.2 Lösungsmittelinterkalation

Bei der Lösungsmittelinterkalation werden organisch modifizierte Schichtsilikate zunächst in einer Lösung dispergiert und gequollen, und danach mit einem im selben Lösungsmittel gelösten Polymer vermischt. Die treibende Kraft der Polymer-Interkalation beim Lösungsmischen ist der Energiegewinn durch Desorption von Lösungsmolekülen [72].

Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit, interkalierte Nanocomposite auf der Basis von Polymeren herzustellen, die eine niedrige oder keine Polarität besitzen. Ein wesentlicher Nachteil des Lösungsverfahrens, welcher seine industrielle Anwendbarkeit stark einschränkt, ist jedoch der hohe Lösungsmittelverbrauch in Kombination mit Problemen bei der Einhaltung des Umweltschutzes. Des Weiteren neigen interkalierte und exfoliierte Zusatzstoffe von PNCs, welche mit diesem Verfahren hergestellt werden, zu Reagglomeration, was natürlich höchst kontraproduktiv ist. Dieses Verfahren eignet sich besonders gut für wasserlösliche Polymere wie Polyvinylalkohole, Polyethylenoxid sowie Polyvinylpyrrolidon. PNCs auf der Basis von Polyethylen, Polyimid und nematischen flüssigkristallinen Polymeren werden ebenfalls auf diese Weise hergestellt [78].

#### 3.1.3 Reaktive Extrusion

Im Jahr 1938 wurde erstmals die Durchführung einer chemischen Reaktion in einem Extruder beschrieben. Bei der IG Farbenindustrie (Frankfurt, D) wurde in einem Einschneckenextruder bei einer Verweilzeit von 1,5 bis 2 Stunden Butadien zu Buna 85 auspolymerisiert [62].

Reaktive Extrusion ist ein Verfahren zur Herstellung oder Modifikation von Polymeren, im Doppelschneckenextruder (DSE). Beispiele für die Modifikation von Polymeren sind Pfropfreaktionen, wie etwa die radikalische Pfropfung von Maleinsäureanhydrid (MSA) auf Polypropylen im Schmelzefropfverfahren. Eine Voraussetzung für die reaktive Extrusion im DSE ist eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit, welche es ermöglicht, einen ausreichenden Umsatz innerhalb der in einem Extruder maximal verfügbaren Verweilzeit von einigen Minuten zu erreichen. Die Realisierung höherer Verweilzeiten ist prinzipiell möglich, führt jedoch aufgrund der geringen Anlagenauslastung zu enorm hohen Kosten. Weiterhin darf

die Polymerisationsreaktion nicht zu exotherm sein, da die entstehende Reaktionswärme in einem Extruder nur langsam abgeführt werden kann [169].

Die Verarbeitung im Extruder lässt sich in unterschiedliche Prozessschritte einteilen. Zuerst werden die Komponenten volumetrisch oder gravimetrisch dosiert. Im zweiten Schritt wird das Polymer plastifiziert und im dritten Schritt folgt die Mischung über Knet- und Mischelemente. Falls während der Verarbeitung eine Reaktion stattfinden soll, wird diese im vierten Schritt durch Temperaturführung oder zugegebene Initiatoren gestartet. Im Anschluss müssen flüchtige Reaktionsnebenprodukte durch Entgasung im fünften Schritt entfernt werden und die Schmelze kann als homogenes Produkt über eine Düse ausgetragen werden [44, 174].

Vorteile der reaktiven Extrusion sind die kontinuierliche Fahrweise, gute Möglichkeiten der Dispergierung der Zusatzstoffe, lösungsmittelfreie bzw. -arme Verarbeitung und eine energetisch günstige Prozessführung was auch die wirtschaftliche Herstellung von kleineren Chargen ermöglicht. Nachteilig sind die kurzen Verweilzeiten, welche eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit fordern, Wärmeleitprobleme bei stark exothermen Reaktionen, ungewollte Abbauprodukte und geringe Durchsätze je nach verwendetem Extruder [44].

#### **3.1.4 Schmelzeinterkalation**

Die Schmelzeinterkalation gehört zu den am wirtschaftlichsten arbeitenden Verfahren für die Herstellung von PNCs im hohen Durchsatzbereich. Giannelis [53] hat sich, in Kooperation mit anderen Wissenschaftlern [106, 156], von Beginn an mit der Herstellung von PNCs im Schmelzeinterkalationsverfahren beschäftigt.

Bei diesem Verfahren werden die Zusatzstoffe bzw. Schichtsilikate direkt in die Schmelze einer polymeren Matrix eingemischt. Bei den dabei verwendeten Extrudern wird zwischen Einschnecken- und Doppelschneckenextrudern unterschieden. Der Einschneckenextruder spielt bei der Herstellung von Schichtsilikatnanocompositen nur eine untergeordnete Rolle, da mit nur einer Schnecke keine ausreichende Scherwirkung für die Dispergierung der Silikatpartikel erzielt werden kann [26, 31]. Der Doppelschneckenextruder ist für diese Aufgaben viel besser geeignet und durch den gezielten Einsatz von speziellen Knet-, Dispergier-, Förder- und Rückförderelementen kann die Schneckengeometrie speziell auf die zu verarbeitenden Nanocomposite abgestimmt werden [125]. Dabei ist darauf zu achten, dass die durch Knetelemente eingebrachte Energie einen Maximalwert nicht überschreitet, da es sonst auch zu einem Kollaps der Strukturen oder zur Zerstörung der Schichtsilikate wie auch zum thermo-oxidativen Abbau der Polymermatrix kommen kann.

Um eine optimale Compoundierung des geschmolzenen thermoplastischen Polymers mit den eingemischten organisch modifizierten Schichtsilikaten zu erzielen, ist zu-

sätzlich eine ausreichend hohe Wechselwirkung zwischen den Silikaten und der polymeren Matrix notwendig. Dies kann unter anderem, vor allem bei unpolaren Polymeren, oft nur durch den zusätzlichen Einsatz von Compatibilizern ausreichend gesichert werden (siehe Kapitel 2.2.2). Durch die zusätzliche Einwirkung von Scherkräften im Compounder und genügend Verweilzeit wird dann die Einlagerung (Interkalierung) von Makromolekülen zwischen den Schichten erreicht, wodurch sich auch der Schichtabstand erhöht. Teilweise gelingt es darüber hinaus, die individuellen Schichten der Schichtsilikate voneinander abzulösen (Exfolierung), so dass eine extrem feine Dispergierung der Silikate in der Polymermatrix erreicht wird [72, 78].

Die Schmelzeinterkalation kann auf verschiedene Arten durchgeführt werden, wobei die Herstellung von PNCs mit dem vorgeschalteten Masterbatch-Prozess grundsätzlich deutlich bessere Ergebnisse liefert. Hierbei wird in einem 2-stufigen Prozess zuerst ein Masterbatch (MB), bestehend aus Zusatzstoff und Compatibilizer hergestellt, und dann im zweiten Prozessschritt mit dem Basis-Polymer auf die gewünschte Endkonzentration „verdünnt“ [84, 87]. Die MB-Herstellung muss dabei nicht zwangsläufig mit einem Doppelschneckenextruder erfolgen. Experimente zeigten, dass ein Ko-Kneter aufgrund seines spezifischen Mischprinzips hier Vorteile gegenüber einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder besitzt. Eine weitere Alternative stellt auch ein 1-stufiger Prozess unter Nutzung eines Seitenstromextruders für die Compoundierung der Masterbatchschmelze dar [158].

Vorteile der Schmelzeinterkalation gegenüber den anderen Methoden sind zum einen die umweltschonende Verarbeitung, da kein Lösungsmittel benötigt wird, und natürlich die wirtschaftliche Verarbeitung im konventionellen Extrusions- bzw. Schmelzeverfahren. Nachteilig ist natürlich das langsame Eindringen des Polymers in die Zwischenschichten von schichtartig aufgebauten Nanofüllstoffen und die damit einhergehende oft schlechtere Interkalierung und Exfolierung [78].

In dieser Arbeit wurde zu Beginn mit dem 2-stufigen MB-Prozess gearbeitet und dann auf den 1-stufigen 3-in-1 Prozess, in dem alle drei Komponenten des Compounds gleichzeitig zudosiert werden, umgestellt. Hintergrund für diesen Vorgangsweg war, zuerst optimale Ergebnisse im 2-stufigen Prozess zu erlangen, welche danach im schnelleren und energieeffizienteren 1-stufigen Spritzgießcompoundierprozess, mit zusätzlichen Aktivierungsmethoden (Dehnelementen), reproduziert oder sogar weiter verbessert werden sollten. Die exakte Vorgehensweise wird nochmals im Kapitel 4.1.4 erläutert.

## 3.2 Charakterisierung von Schichtsilikat-Nanocomposites

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Prüfung von PNCs und im Speziellen mit der Charakterisierung von Schichtsilikat-Nanocomposites. Um die Eigenschaften und die Qualität von Schichtsilikat-Nanocomposites zu bewerten, ist es nötig, Information über das Ausmaß der Interkalierung und Exfolierung, sowie über die Schichtabstände der organisch modifizierten Silikate zu erhalten.

Im Laufe der Entwicklung der PNCs in der Kunststofftechnik etablierten sich einige mechanische, optische, thermische und rheologische Prüfverfahren als Standards für die Charakterisierung dieser Werkstoffklasse. Mechanische Charakterisierungsmethoden wie Zugversuche bzw. Schlagzähigkeitsversuche (Charpy) nach den entsprechenden Normen stellen geeignete Methoden dar, um neue bzw. modifizierte Kunststoffe grundlegend zu charakterisieren. Im optischen Bereich kommen vor allem Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgenkleinwinkel/Röntgenweitwinkelstreuung (SAXS/WAXS) sowie Fourier-Transformations Nahinfrarotspektroskopie (FT-NIR) zum Einsatz. Die thermische Analyse von PNCs erfolgt standardmäßig mittels Differenzleistungskalorimetrie (DSC) sowie Thermogravimetrischer Analyse (TGA) und unterscheidet sich damit nicht besonders von der Prüfung nicht gefüllter Systeme. Die vierte große Gruppe der Charakterisierungsmethoden sind die rheologischen Prüfverfahren. In dieser Arbeit wurde Kapillar- und Rotationsrheometrie verwendet, welche hauptsächlich zur Charakterisierung der Grundmaterialien herangezogen wurde. Diese Liste könnte natürlich beliebig weitergeführt werden und zeigt daher ausschließlich die kleine Auswahl der in dieser Arbeit verwendeten Prüfverfahren.

Grellmann [56] hat in seinem Buch unterschiedlichste Charakterisierungsmethoden aufgearbeitet, welche hier in stark gekürzter und leicht abgeänderter Form wiedergegeben werden.

### 3.2.1 Mechanische Charakterisierungsmethoden

Dieser Abschnitt beschreibt den in dieser Forschungsarbeit wichtigsten Teil der Charakterisierung von PNCs: mechanische Prüfverfahren und im Speziellen die Zugprüfung. Alle in dieser Arbeit durchgeführten Optimierungen wurden auf Grundlage der Ergebnisse aus den Spannung-Dehnungs-Diagrammen der Zugversuche (E-Modul, Streckspannung, Bruchdehnung) durchgeführt, weshalb darauf nun genauer eingegangen wird.

## Zugversuche

Der Zugversuch hat sich als geeignete Methode zur grundlegenden Charakterisierung von Kunststoffen etabliert. Obwohl beim Zugversuch eine reine Zugbeanspruchung aufgebracht wird, welche in der Praxis eher die Ausnahme darstellt, nimmt dieser Versuch in der Kunststoffprüfung eine Vorrangstellung ein. Vorgabe der Industrie sind einfach zu messende, aussagekräftige Werkstoffkenngrößen zur Beurteilung der Eigenschaften von Werkstoffen, was mit Hilfe der Zugprüfung möglich wird [56].

Für die Durchführung des Zugversuchs an Kunststoffen wird die Norm DIN EN ISO 527 [33] bevorzugt verwendet. Eine wesentliche experimentelle Grundvoraussetzung zur Durchführung dieses Versuchs ist die Nutzung geeigneter Prüfkörper (siehe Abbildung 24). Die Prüfkörper des Typs 1A und 1B sind Basisprüfkörper entsprechend DIN EN ISO 3167 [35], die für eine Vielzahl von Untersuchungsmethoden der Kunststoffprüfung eingesetzt werden. Der Prüfkörper 1A wird in der Regel im Spritzgießprozess hergestellt (ISO 527-2) und wird auch als Vielzweckprüfkörper bezeichnet. Auf Grund der parallelen Länge in der Mitte des Prüfkörpers kann er auch für andere Prüfverfahren wie Biegeversuch, Druckversuch und Schlagversuch verwendet werden [56].

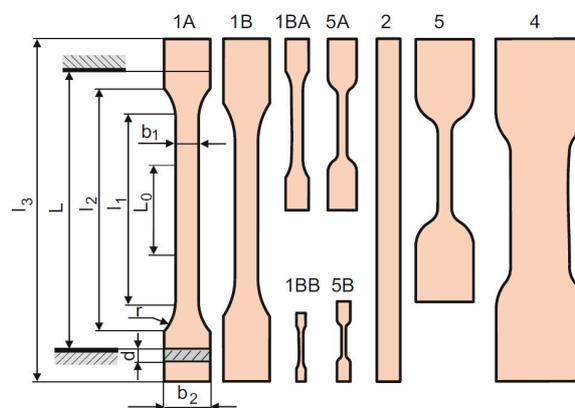


Abbildung 24: Prüfkörper für den Zugversuch an Kunststoffen nach DIN EN ISO 527 [56]

Bei der Charakterisierung der Zugeigenschaften von Kunststoffen kann zwischen „zwei Versuchen“ mit unterschiedlichen Prüfgeschwindigkeiten unterschieden werden. Dem Zugversuch zur Ermittlung der elastischen Konstanten, speziell des E-Moduls, und dem Zugversuch zur Erfassung der Festigkeits- und Deformationseigenschaften. Zur Bestimmung des E-Moduls ist eine Prüfgeschwindigkeit  $v_T = 1 \text{ mm/min}$  vorgeschrieben, die im Messintervall  $L_0 = 50 \text{ mm}$  annähernd einer Dehnungsänderung von  $1 \% \text{ min}^{-1}$  entspricht. In der Prüfpraxis ist es dann üblich, nachdem zunächst der E-Modul mit  $v_T = 1 \text{ mm/min}$  an einem Prüfkörper bestimmt wurde, anschließend die Geschwindigkeit zu erhöhen und danach die Zugeigen-

schaften bei  $v_T = 50 \text{ mm/min}$  zu ermitteln. Diese Vorgehensweise entsprach relativ lange nicht der Norm, bis diese im Jahre 2012 geändert wurde [56].

Auf Grund des geringen elastischen Deformationsbereichs von Kunststoffen wird der E-Modul als Sekantenmodul ermittelt. Dieser enthält neben dem elastischen auch den linear-viskoelastischen Deformationsbereich des Spannungs-Dehnungs-Diagramms. Die Auswertung wird dabei auf einen relativ kleinen Deformationsbereich von 0,05 % bis 0,25 % der normativen Dehnung begrenzt. Der E-Modul wird entsprechend dem Hook'schen Gesetz aus der Kraftänderung  $\Delta F = F_2 - F_1$  und der Änderung der Dehnung  $\Delta \varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0,2 \% = 0,002$  berechnet (siehe Gleichung ( 4 )) [56].

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} = \frac{F_2 - F_1}{0,002 \cdot A_0} \quad (4)$$

Typische Spannungs-Dehnungs-Diagramme verschiedener Kunststoffe sind in Abbildung 25 angeführt. Die Kenngrößen, welche den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen entnommen werden können, entsprechen dabei charakteristischen Punkten der Diagramme [56].

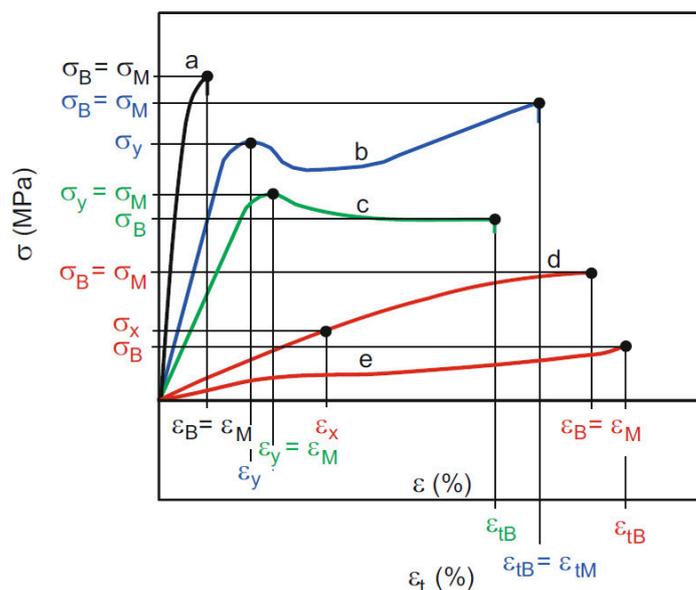


Abbildung 25: Spannungs-Dehnungs-Diagramme und Kenngrößen von verschiedenen Kunststoffen: spröde Werkstoffe (a), zähe Werkstoffe mit Streckpunkt (b und c), zähe Werkstoffe ohne Streckpunkt (d) und elastomere Werkstoffe (e) [56]

Die Bruchspannung  $\sigma_B$  und die Bruchdehnung  $\varepsilon_B$  liefern selten sinnvoll physikalisch und anwendungstechnisch verwertbare Kennwerte, wobei besonders die Bruchdehnung hohe statistische Streuungen aufweist. Dies ist auch ein Grund, weshalb diese beiden Kennwerte in dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden [56].

Weitere wichtige in dieser Arbeit verwendete Kenngrößen, welche ebenfalls entsprechend DIN EN ISO 527 aus dem Spannung-Dehnungs-Diagramm abgelesen werden können, sind [56]:

Streckspannung  $\sigma_y$ : Der erste Spannungswert, bei dem ein Zuwachs der Dehnung ohne Steigerung der Spannung auftritt. Ermittelt wird dieser Kennwert zumeist über den Anstieg  $d\sigma/d\varepsilon$  der Spannungs-Dehnungs-Kurve. Dieser Wert kann identisch mit der Zugfestigkeit  $\sigma_M$  sein.

$$\sigma_y = \frac{F_y}{A_0} \quad (5)$$

Zugfestigkeit  $\sigma_M$ : Die maximale Zugspannung, die während des Versuches registriert wird. Dieser Kennwert kann in Abhängigkeit vom Werkstoffverhalten mit der Streckspannung  $\sigma_y$  oder der Bruchspannung  $\sigma_B$  identisch sein.

$$\sigma_M = \frac{F_{\max}}{A_0} \quad (6)$$

#### **Kriechversuche**

Der Kriechversuch wird zur Charakterisierung des viskoelastischen Verhaltens bei großen Beanspruchungszeiten herangezogen (DIN EN ISO 899 [34]). Auf Grund der langen Prüfzeiten gibt es hier hohe Anforderungen an die Konstanz der Prüfbedingungen, insbesondere an Temperatur und Luftfeuchtigkeit [56].

Kunststoffe verformen sich unter sprungförmig aufgebrachtener statischer Beanspruchung entsprechend ihrer jeweiligen Steifigkeit zunächst linear-elastisch. Bei konstanter Beanspruchungshöhe wird mit zunehmender Belastungsdauer der linear-elastische Verformungsanteil vom zeitabhängigen Verformungsanteil, der viskoelastischen Verformung (Kriechverformung) überlagert. Beim Retardations- oder Kriechversuch wird die zeitliche Änderung der Verformung  $\varepsilon(t)$  als Ergebnis einer sprunghaften Änderung einer konstanten Spannung  $\sigma_0$  zur Bestimmung der Nachgiebigkeit  $C(t)$  verwendet [56].

$$C(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \quad (7)$$

Zur Beschreibung des zeitabhängigen Werkstoffverhaltens von Kunststoffen wird der Kriechmodul  $E_c(t)$  herangezogen. Dieser ergibt sich als Quotient der angelegten Spannung im Ausgangszustand  $\sigma_0$  und der zeitabhängigen Verformung  $\varepsilon(t)$  [56].

$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)} \quad (8)$$

#### 3.2.2 Thermische Charakterisierungsmethoden

##### Differenzleistungskalorimetrie (DSC)

Ein wichtiges thermisches Analyseverfahren ist die Differenzleistungskalorimetrie (DSC englisch: Differential Scanning Calorimetry). Mit diesem Verfahren lassen sich Umwandlungstemperaturen, Kristallinitätsgrad sowie Wärmekapazitäten von Polymeren bestimmen. DSC-Geräte werden nach zwei grundsätzlichen Messprinzipien gebaut, dem Wärmestromprinzip und dem Leistungskompensationsprinzip. In DIN EN ISO 11357 [37] werden beide Verfahren unter dem Begriff „Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC)“ zusammengefasst [56].

In der vorliegenden Arbeit wurde das Wärmestromverfahren angewendet wobei noch zu erwähnen ist, dass die DSC Messung nicht als Charakterisierungsmethode sondern lediglich zur Bestimmung der Wärmekapazität  $c_p$ , der Schmelztemperatur  $T_M$  und des Kristallinitätsgrades verwendet wurde.

##### Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Thermogravimetrische Analyse dient zur Messung von Masseänderungen einer Probe in Abhängigkeit von Zeit und/oder Temperatur. Masseänderungen sind die Folge von Verdampfung und Zersetzung oder chemischen Reaktionen und magnetischen oder elektrischen Umwandlungen. Messbare Masseänderungen treten ebenfalls bei Aufnahme von Gasen (Sauerstoff, Luftfeuchtigkeit, usw.) auf. Für Kunststoffe ist das Verfahren in der DIN EN ISO 11358 [38] genormt. Eine Kopplung mit FT-IR oder Massenspektorkopen (MS) ermöglicht zusätzlich die Detektion der Stoffe, die einem bestimmten Masseverlust zuordenbar sind [56].

In Abhängigkeit des untersuchten Materials werden unterschiedliche Spülgase eingesetzt und die Masseänderung in Abhängigkeit von der Temperatur und/oder der Zeit aufgetragen. Häufig wird zur Interpretation und differenzierten Betrachtung von Effekten auch das differentielle Messsignal  $dm/dt$ , das als DTG-Kurve bezeichnet wird, herangezogen, welches zusätzliche Informationen zur Abbaukinetik liefert. Unter inerten Bedingungen, d.h. in Stickstoffatmosphäre, zersetzen sich die meisten Kunststoffe im Temperaturbereich zwischen 400 °C und 600 °C [56].

#### 3.2.3 Optische Charakterisierungsmethoden

##### Röntgenbeugung (XRD)

Die physikalischen Beugungsverfahren Lichtstreuung, Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) sind wichtige Verfahren zur Charakterisierung von Kunststoffen. Sie liefern Aussagen über die Konformation der

polymeren Einzelketten, deren Orientierung und über Nah- und Fernordnungen der Polymerketten im Kunststoffestkörper. Außerdem geben sie Auskunft über Füllstoffdispersion und Schichtabstände von in Polymer eingearbeiteten Schichtsilikaten [47]. Bei Schichtsilikaten lassen sich durch die Verschiebung oder die Abnahme der Intensität der diskreten Primärreflexionen Aussagen über den Schichtabstand und die Verteilung der Partikel in einer Probe treffen [57]. Somit stellt diese Charakterisierungsmethode ein geeignetes Mittel zur Bestimmung des Exfolierungsgrads von Schichtsilikaten in einer Kunststoffmatrix dar. Eine vollständige Exfolierung führt zu einem kompletten Verschwinden der charakteristischen Peaks des Schichtsilikatspektrums im SAXS-Spektrum des Compounds [153].

Röntgenstrahlung tritt als kurzwellige elektromagnetische Strahlung beim Durchgang von Materie hauptsächlich mit Elektronen in Wechselwirkung. Dabei sind grundsätzlich zwei Effekte zu beachten; zum einen Absorption und zum anderen Streuung. Absorption führt zur vollständigen Aufnahme der Strahlung, wogegen bei der Streuung die eingehende Strahlung Elektronen zum Schwingen anregt. Diese Elektronen emittieren nun ihrerseits Röntgenstrahlung, die sich in der Form von Kugelwellen ausbreitet. Die Intensitätsmaxima der Streustrahlung können nach Bragg als Reflexionen des Primärstrahls an den Netzebenen des Kristalls gedeutet werden. Reflexe können nur bei Streuwinkeln auftreten, für welche die Bragg'sche Reflexionsbedingung (siehe Gleichung ( 9 )) erfüllt ist. Hierbei ist  $n$  die Ordnung des Reflexes,  $\lambda_L$  die Wellenlänge der Primärstrahlung,  $d$  der Normalabstand zwischen den Netzebenen und  $\Theta$  der halbe Streuwinkel [102].

$$n \cdot \lambda_L = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (9)$$

Da in dieser Arbeit ausschließlich mit SAXS gearbeitet wurde, wird im Folgenden diese besondere Form der Röntgenstrukturanalyse beschrieben, bei der die Streuung von monochromatischer Röntgenstrahlung an einer Probe bei sehr kleinen Streuwinkeln (typisch  $0,1-5^\circ$ ) zur Analyse im Nanometer-Bereich verwendet wird [47].

Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) tritt immer dann auf, wenn in einem Objekt Bereiche in einer Größenordnung zwischen 1 nm und 1  $\mu\text{m}$  vorliegen, die sich in ihrer mittleren Elektronendichte unterscheiden. Im Falle einer vollständigen statistischen Verteilung der Phasen innerhalb des durchstrahlten Volumens, d.h. ohne Vorzugsorientierung im Material, wird ein isotropes, um den Primärstrahl rotationssymmetrisches Streubild erhalten. Anisotrope Kleinwinkelstreuung wird bei dichtgepackten Systemen dann auftreten, wenn die Inhomogenitäten nicht isometrisch und deutlich geordnet sind und eine Vorzugsrichtung aufweisen. Das Vorhandensein von periodischen Überstrukturen kann im Kleinwinkelsignal zum Auftreten von sogenannten Langperiodenreflexen führen. Diese erscheinen bei isotropen Systemen als Debye-Scherrer Ringe (siehe Abbildung 26) [102].

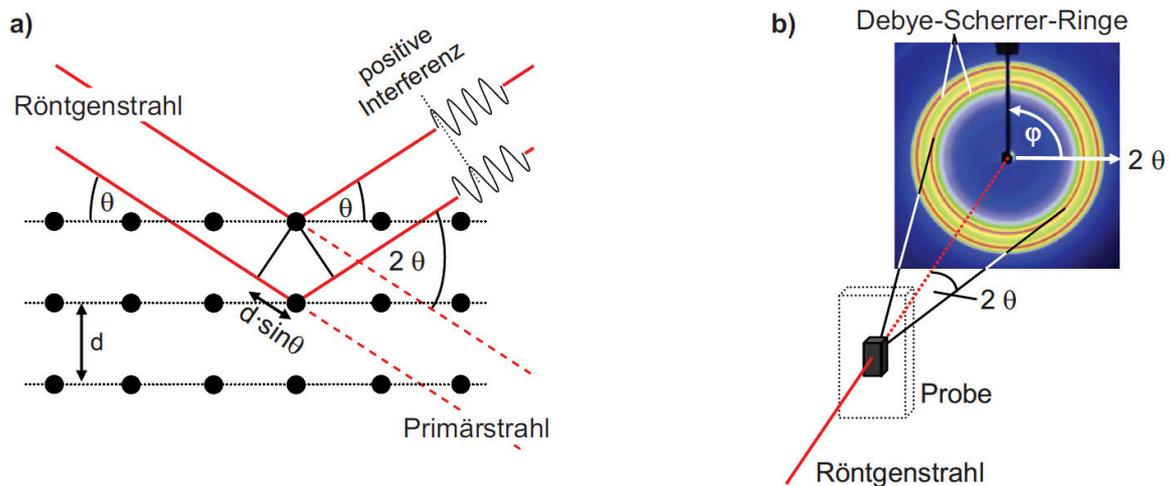


Abbildung 26: Bragg'sche Beugung und Entstehung von Debye-Scherrer-Ringen [52]

Vorteile der SAXS-Messungen sind, dass Proben größtenteils nur wenig vorbereitet werden müssen und somit an „realen“ Prüfkörpern gemessen werden kann. Des Weiteren wird immer eine über die Dicke der Probe und Fläche des Röntgenstrahls gemittelte Strukturinformation geliefert, welche damit bereits statistische Relevanz besitzt.

### Transmission-Elektronen-Mikroskopie (TEM)

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden, wie bei der Elektronenmikroskopie (EM) allgemein, Elektronen als Strahlung eingesetzt. Der Unterschied zur ebenfalls bekannten Rasterelektronenmikroskopie (REM) besteht darin, dass bei der TEM in Durchstrahlung gearbeitet wird und die Elektronen von hoher bzw. sehr hoher Energie im Bereich von einigen keV bis MeV sind. Das auf dem Leuchtschirm erzeugte Transmissionsbild besteht aus Graustufen, welches die Verteilung der Elektronendichte in der durchstrahlten Probe zeigt. Wegen der starken Wechselwirkung der Elektronen mit der Materie lassen sich nur geringe Probendicken durchstrahlen. Bei polymeren Werkstoffen beträgt die empfohlene Probendicke etwa 100 nm oder dünner. Die Probenpräparation zur Herstellung der erforderlichen Ultra-Mikrotom-Schnitte ist aufwändig, erfordert viel Erfahrung und ist dementsprechend teuer [47].

Obwohl dieses elektronenmikroskopische optische Untersuchungsverfahren relativ beliebt und häufig eingesetzt wird, wurde es in dieser Arbeit aus mehreren Gründen nicht verwendet. Zum einen ist, wie bereits zuvor erwähnt, die Probenpräparation enorm aufwändig und teuer, weshalb es sich für große Versuchsserien als ungeeignet erweist. Des Weiteren untersucht die Probe ein sehr kleines Proben-

volumen, wodurch nur schwer Rückschlüsse auf die Struktur der Gesamtprobe gezogen werden können.

#### 3.2.4 Rheologische Charakterisierungsmethoden

Viskosität bzw. dynamische Viskosität bezeichnet den Widerstand gegen eine fortschreitende Lageveränderung beim Anlegen einer Schubspannung und wurde als Begriff 1678 von Sir Isaac Newton eingeführt [5].

Bei rheologischen Charakterisierungsmethoden ermöglichen es unterschiedlichste Versuchsanordnungen, einen experimentellen Zusammenhang zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit, welcher das Fließverhalten einer Kunststoffschmelze beschreibt, herzustellen.

#### Rotationsrheometrie

Grundsätzlich sind Rotationsrheometer dadurch gekennzeichnet, dass sie über zwei rotationssymmetrische Bauteile verfügen, die sich auf einer gemeinsamen Achse befinden und zwischen denen sich die zu charakterisierende Flüssigkeit befindet. Aus der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  des rotierenden Teils ergibt sich die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$ , aus dem Drehmoment  $M_d$  die Schubspannung  $\tau$ . Das Messprinzip der Rotationsrheometer ist in DIN EN ISO 3219 [36] standardisiert [56].

Der signifikanteste Unterschied zwischen Rotationsrheometern und im Folgenden beschriebenen Kapillarrheometern ist, dass in Kapillarsystemen Druckströmungen und in Rotationssystemen Schleppestömungen erzeugt werden. Der bedeutende Vorteil der Rotationsrheometer besteht nun in den vielfältigeren Messmöglichkeiten, wo neben der Viskosität mit Hilfe einer oszillierenden Messung auch viskoelastische Eigenschaften von Flüssigkeiten untersucht werden können [120].

#### Kapillarrheometrie

Kapillarrheometer sind dadurch gekennzeichnet, dass das zu untersuchende Fluid eine Kapillare durchströmen muss. Dabei kann die Kapillare einen Kreis-, Kreisring- oder einen rechteckigen Querschnitt (Schlitz) aufweisen. Bei niedrigviskosen Fluiden arbeiten sie nach dem Schwerkraftprinzip wogegen bei hochviskosen Fluiden entsprechende Fließdrücke aufgebracht werden müssen. Aus diesem Grund werden sogenannte Hochdruckkapillarrheometer in der Kunststoffindustrie verwendet (ISO 11443 [67]).

Bei diesem Messverfahren wird die zu charakterisierende Flüssigkeit nach entsprechender Temperierung aus einem Vorratsbehälter mit Hilfe von Druck durch eine entsprechende Kapillare gedrückt, bis der anliegende Druck am Kapillarende auf den

Umgebungsdruck abfällt. Die charakteristischen Messgrößen des Hochdruckkapillarrheometers sind das Druckgefälle über die Länge der Kapillare, der Volumendurchsatz pro Zeiteinheit und die Temperatur. Mit Hochdruckkapillarrheometern können Messungen im Schergeschwindigkeitsbereich von  $10^0$  bis  $10^5 \text{ s}^{-1}$  realisiert und damit annähernd praxisrelevante Schergeschwindigkeitsbereiche der Kunststoffverarbeitung abgedeckt werden [56].

#### **Dehnrheometrie**

Das Verhalten viskoelastischer Fluide unterscheidet sich bei Dehnbeanspruchung deutlich von dem bei Scherbeanspruchung. Dies hat zur Folge, dass neben der Charakterisierung des Verhaltens bei Scherbeanspruchung auch eine Beschreibung der Materialeigenschaften bei Dehnbeanspruchung zu erfolgen hat. Im Gegensatz zur Scherströmung, bei der der Geschwindigkeitsgradient senkrecht zur Strömungsrichtung verläuft, liegt bei der Dehnströmung der Geschwindigkeitsgradient in Strömungsrichtung [56].

Zur Bestimmung dehnviskosimetrischer Parameter von Polymerlösungen existieren mehrere Methoden, deren Grundprinzip in der Messung von Zugspannung und Dehngeschwindigkeit besteht. Dehnrheometer für hochviskose Schmelzen arbeiten mit zeitlich konstanter Zugspannung bzw. Dehngeschwindigkeit, um eine isotherme homogene Dehnung zu gewährleisten. Die bekanntesten Vertreter sind die Dehnrheometer nach Meißner [107] und Münstedt [114].

Einen weiteren Meilenstein der Dehnrheologie stellt das 2004 veröffentlichte Sentmanat Extensional Rheometer (SER) [140] dar, welches durch ein Anbringen an ein konventionelles Rotationsrheometer Dehnviskositäten bei Dehnraten bis zu  $20 \text{ s}^{-1}$  messen kann.

### **3.3 Auslegung von Dehnströmungsvorrichtungen**

Zu Beginn dieses Kapitels soll zuerst der Begriff Dehnviskosität und Dehnung erklärt werden. Bei der Dehnviskosität  $\eta_E$  werden anstelle der Parameter Scherung  $\gamma$  bzw. Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$ , die Parameter Dehnung  $\varepsilon$  bzw. Dehngeschwindigkeit  $\dot{\varepsilon}$  verwendet.

$$\sigma = \eta_E \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} = \eta_E \cdot \dot{\varepsilon} \quad (10)$$

Im Fall dieser Arbeit wurde für die Dehnviskosität die nach Hencky definierte uniaxiale Dehnung verwendet. Die gesamte auf einen Körper, ein Fluid oder ein Gas wirkende Dehnung  $\varepsilon$  ergibt sich aus der Längenänderung  $\Delta L = L - L_0$  und der

Ausgangslänge des unbeanspruchten Körpers  $L_0$  als dimensionslose Größe (siehe Abbildung 27).

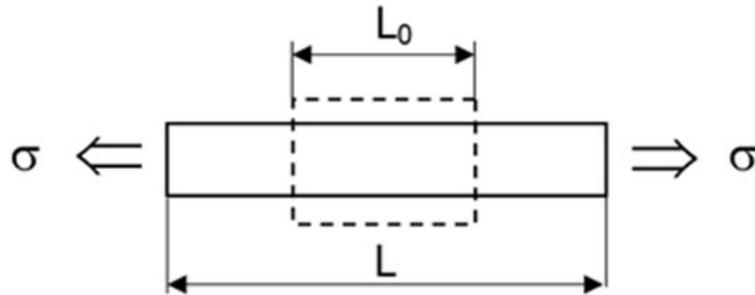


Abbildung 27: Deformation eines Zylinders unter einer uniaxialen Dehnbeanspruchung

Die Dehngeschwindigkeit nach Hencky ergibt sich, indem die zeitliche Änderung der Länge auf den aktuellen Wert bezogen wird [139].

$$\dot{\epsilon}_H = \frac{1}{L} \cdot \frac{dL}{dt} \quad (11)$$

Die Hencky-Dehnung folgt somit:

$$\epsilon_H = \int_0^t \dot{\epsilon}_H(t) \cdot dt = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \ln \frac{L}{L_0} \quad (12)$$

In dieser Arbeit wird aufgrund der Verwendung von rotationssymmetrischen Düsen jedoch nicht mit Längenänderungen, sondern mit Radienänderungen der sich verengende Düsen gearbeitet. Unter Berücksichtigung des konstanten Volumensstroms kann somit Gleichung (12) in Gleichung (13) umgeformt werden:

$$\epsilon_H = \ln \left( \frac{r_0^2}{r^2} \right) \quad (13)$$

Somit kann festgehalten werden, dass die Dehnung proportional zum Verhältnis Eintrittsdurchmesser zu Austrittsdurchmesser ist ( $D_0 : D_1$ , siehe Abbildung 28).

Weiters ist zu beachten, dass auf Grund der viskoelastischen Eigenschaften die Zeitabhängigkeit der Dehnung stärker ausgeprägt ist als jene der Scherung und folglich die Dehnverformung selten oder gar keinen stationären Zustand erreicht [117, 145].

Dehnströmungen treten genau dann auf, wenn es während des Fließens zu einer Querschnittsveränderung kommt. Im Vergleich zu einer einfachen Scherströmung, bei der der Geschwindigkeitsgradient senkrecht zu den parallel verlaufenden Stromlinien liegt, ändert sich bei einer uniaxialen Dehnströmung der Betrag der

Geschwindigkeitsvektoren in Richtung der hierbei konvergierenden Stromlinien (siehe Abbildung 18).

In Abbildung 28 sind die idealisierten Strömungsverhältnisse in einer konischen Düse dargestellt. Der blau eingefärbte Bereich kennzeichnet den Bereich, in welchem vorrangig Scherfließen stattfindet und der gelbe sich verengende Bereich zeigt den Bereich überlagerter Scher- und Dehnströmungen. Wichtig ist auch, dass die Scherströmung besonders in der Wandnähe dominant ist und in Richtung Mittelachse die Dehnströmung intensiver wird. Bei Öffnungswinkeln  $\leq 15^\circ$  liegt nur mehr eine vernachlässigbare Dehnströmung vor.

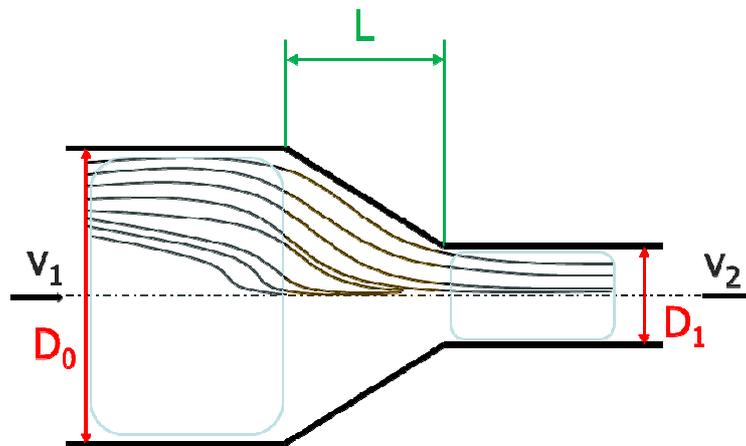


Abbildung 28: Darstellung idealisierter Strömungsverhältnisse in einer Düse. Blauer Bereich = Scherströmung und gelber Bereich = Überlagerung von Scher- und Dehnströmung [115]

Die ersten Modelle, welche sich mit der Berechnung der Dehnviskosität aus der Einlaufströmung eines Kapillarrheometers (überlagerte Scher – und Dehnströmung) beschäftigten, stammen von Cogswell [29] und Binding [11]. Sie werden für die Bestimmung der Dehnviskosität aus Einlaufdruckverlusten am Hochdruckkapillarrheometer (HKR) verwendet. In weiterer Folge wurde gezeigt, dass die mit der Methode nach Cogswell ermittelten Ergebnisse bei größeren Dehnraten ( $\dot{\epsilon} > 1$ ) gut mit anderen Methoden der Dehnviskositätsmessung [89] übereinstimmen. Liang [96] und Ness [97] betrachteten in ihrer Arbeit konische Düsen und ihre Düsenwinkelabhängigkeit des Einlaufdrucks. Bei dem getesteten Polystyrol nahm der Druckabfall zunächst mit steigendem Düsenwinkel bis zu einem lokalen Minimum beim halben Düsenwinkel von  $40^\circ$  ab. Bei weiter steigendem Düsenwinkel zeigte sich ein leichter Anstieg und wiederum ein Abfall des Druckanstieges bis zu einem absoluten Minimum beim halben Düsenwinkel von  $90^\circ$  [122].

All diese erwähnten Arbeiten beschäftigen sich mit konischen Düsen, welche auf Grund ihrer geometrischen Form zu hohen Dehngeschwindigkeitsspitzen und hohen Druckverlusten in praktischen Anwendungen führen. Weiters können in konischen

Düsen ab gewissen kritischen Öffnungswinkeln Randwirbel und Totstellen auftreten, in denen das Material geschädigt werden kann (siehe Abbildung 29).

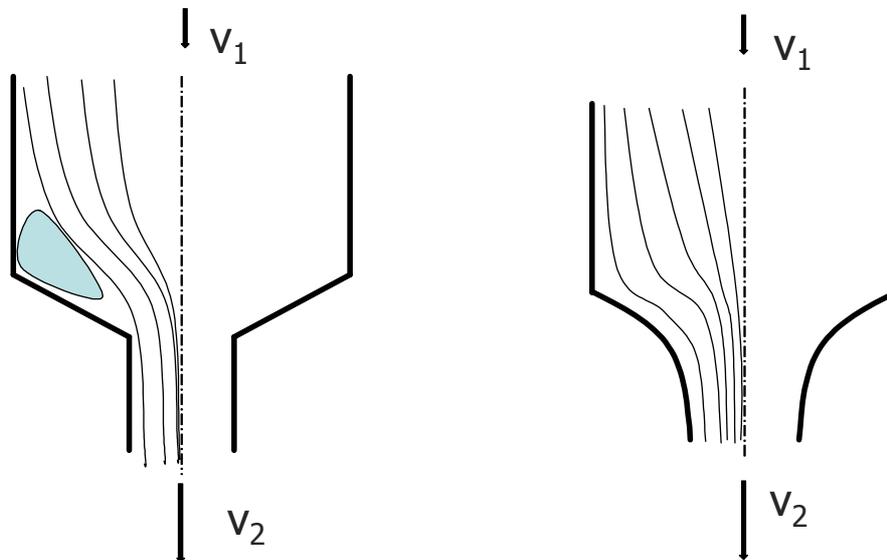


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Strömungsverhältnisse innerhalb einer konischen Düse mit möglichen Totstellen (blau) und einer hyperbolischen Düse ohne erwartete Totstellen [115]

Um all diese negativen Eigenschaften zu vermeiden und zusätzlich noch mit geringeren Drücken arbeiten zu können, gibt es die Möglichkeit, mit hyperbolischen Düsenformen zu arbeiten [28]. Über die Berechnungsformel nach Stading [145] (siehe Gleichung ( 14 )) kann die Geometrie einer hyperbolischen Düse mit über der Länge konstanter Dehngeschwindigkeit errechnet werden.  $L$  entspricht dabei der Länge der Düse,  $R_0$  dem Eintrittsradius,  $R_1$  dem Endradius und  $R(z)$  ist der sich in  $z$ -Richtung verändernde Radius der Düse.

$$R(z) = \frac{R_0}{\sqrt{\frac{z}{L} \cdot \left( \frac{R_0^2}{R_1^2} - 1 \right) + 1}} \quad ( 14 )$$

### 3.4 Statistische Grundlagen – Design of Experiments (DoE)

Um einen Prozess gezielt steuern zu können, ist es wichtig, die Ursache-Wirkungs-Prinzipien eines Prozesses zu erkennen und verstehen zu lernen. Um daher gezielte Aussagen über die Ursache-Wirkungs-Prinzipien treffen zu können, müssen die Input-Variablen eines Prozesses gezielt systematisch verändert und die sich daraus ergebenden Änderungen des Prozessausgangs erfasst werden.

#### 3.4.1 Statistische Versuchsplanung

Der Begründer der Versuchsplanung ist R. Fisher, welcher sich Anfang des 19. Jahrhunderts mit verschiedenen Pflanzensorten und Düngemitteln auseinandersetzte. Bodenbedingte und klimatische Unterschiede sollten das Ergebnis nicht verfälschen und die Streuung möglichst nicht erhöhen [46].

In der heutigen Zeit haben sich die Interessen nicht dramatisch verändert. Damit Unternehmen wettbewerbsfähig bleiben können, müssen die Produkte und Fertigungsprozesse ständig adaptiert und verbessert werden. Diese Verbesserungen können nicht ausschließlich durch Analyse von Daten aus der Fertigung und kritisches Nachdenken erreicht werden, sondern erfordern das Verständnis der Zusammenhänge zwischen Entwicklung, Fertigung und Qualitätsmanagement [79].

Statistische Verfahren basieren auf zwei Prinzipien:

- Erstens wird die Absicherung gegen Fehlentscheidungen angestrebt. Zwei Versuchsergebnisse werden nur dann als unterschiedlich akzeptiert, wenn der beobachtete Unterschied so groß ist, dass er nur mit ausreichend kleiner Wahrscheinlichkeit zufällig auftritt, obwohl in Wirklichkeit kein Unterschied besteht. So ermöglicht Statistik rationale Entscheidungen trotz Zufallsstreuung.
- Zweitens streut der Mittelwert von mehreren Messungen weniger als die Einzelwerte, weil zufällige Abweichungen sich teilweise kompensieren. Je größer die Anzahl der Einzelwerte ist, desto kleiner ist die Streuung ihres Mittelwertes.

Da Versuche eine Menge Geld und Zeit benötigen, soll durch die systematische Versuchsplanung die Anzahl der Einzelversuche möglichst klein sein. Das Geheimnis des Erfolgs liegt in der Ausgewogenheit des Versuchsplans im Gegensatz zu Versuchen, bei denen lediglich eine Größe nach der anderen (one-factor-at-a-time) verändert wird. In der Versuchsplanung wird jedes Ergebnis mehrfach genützt, was zu einer Reduktion der Versuche führt [79].

Wichtig ist, dass ein klares Ziel vorhanden ist. Um z. B. ein Aussage über quantitative Abhängigkeiten zu erhalten, ist die sogenannte klassische Methode der Versuchsplanung besonders gut geeignet. Ist hingegen eine möglichst geringe Abhängigkeit von Störgrößen das Hauptziel, bringt die Methode nach G. Taguchi bessere Ergebnisse [24]. Insgesamt betrachtet ist Versuchsplanung eine Sammlung von Ideen und Verfahren zur systematischen Verbesserung. Die unterschiedlichen Versuchsverfahren, welche, je nach Vorkenntnissen zu variierenden Faktoren etc. eingesetzt werden können, können grob in 3 Typen untergliedert werden [111]:

- **Best-guess-approach:** Der best-guess-approach ist eine unsystematische Herangehensweise an ein Experiment und somit ungeeignet für wissenschaftliche Arbeiten. Wird bei einem Prozess (z.B. Spritzgießprozess) beobachtet, dass beim Überschreiten eines gewissen Einspritzvolumenstroms das Bauteil überspritzt wird, wird der Einspritzvolumenstrom folglich wieder reduziert und auf den sofortigen Erfolg gehofft. Problematisch wird es jedoch dann, wenn diese erste Anpassung nicht erfolgreich war (z.B. wegen zu hohen Nachdrucks). Danach muss eine korrekte Kombination der verschiedenen Einflussfaktoren, ohne systematische Vorgehensweise, gefunden werden. Dieser Vorgang kann sehr viel Zeit beanspruchen bzw. zu einer nicht optimalen Einstellung führen.
- **One-factor-at-a-time (OFAT):** Die OFAT Vorgehensweise gehört zu den am öftesten verwendeten Versuchsplänen. Bei dieser Methode wird für mehrere verschiedene Faktoren ein Startpunkt bzw. eine sogenannte Basislinie festgelegt. Anschließend wird immer nur ein Faktor variiert, währenddessen die anderen auf der Basislinie konstant gehalten werden. Der Hauptnachteil dieser Methode besteht darin, dass keine Aussage über die Korrelation bzw. Wechselwirkungen der verschiedenen Einflussfaktoren getroffen werden kann.
- **Faktorieller Versuchsplan:** Ein faktorieller Versuchsplan wird dann verwendet, wenn wenig Vorkenntnisse auf dem zu untersuchenden Gebiet vorhanden sind und/oder Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Einflussfaktoren vermutet werden. Die Vorgehensweise für die Erstellung eines Faktorenversuchsplans wird in weitere Folge noch näher erklärt.

Ein weiteres wichtiges Thema im Bereich Versuchsplanung ist die Six-Sigma-Strategie [152]. Diese Technik ist in fünf Phasen (DMAIC), Definieren, Messen, Analysieren, Verbessern (Improve) und Regeln (Control) untergliedert. Der Schritt der Analyse wird dabei mit Versuchsplänen realisiert. Die Six-Sigma-Strategie wird in dieser Arbeit jedoch nicht weiter behandelt.

Als erstes müssen in der Versuchsplanung Faktoren identifiziert werden, welche einen Einfluss auf die Zielgröße haben. Eine Möglichkeit zur Identifikation von wichtigen Faktoren ist die Versuchsstrategie nach D. Shainin [79]. Die wichtigste Voraussetzung für den Erfolg der Strategie ist eine sehr viel kleinere Zufallsstreuung, als der Effekt des Faktors, welcher zu identifizieren ist.

Um die Messstreuung im Vergleich zu den tatsächlichen Unterschieden möglichst klein zu halten, kann eine Messmittelfähigkeitsuntersuchung durchgeführt werden. Bei Messmittelfähigkeitsuntersuchungen werden Messgeräte, Bediener usw. als Faktoren in einem geplanten Versuch gesehen, welche systematisch verändert werden.

Die Anzahl der zu testenden Faktorstufenkombinationen bei zweistufigen Faktoren kann nach Gleichung ( 15 ) abgeschätzt werden.

$$N \approx 60 \cdot \left( \frac{\sigma}{\Delta\mu} \right)^2 \quad ( 15 )$$

In dieser Gleichung entspricht  $\Delta\mu$  einem Effekt welcher technologisch relevant ist und mit hoher Wahrscheinlichkeit erkannt werden soll und  $\sigma$  der Standardabweichung. Besteht der Versuch aus  $m$  Faktorstufen, so wird jede dieser Kombinationen

$$n \approx \frac{N}{m} \quad ( 16 )$$

$n$ -mal durchgeführt ( $n$ -maliger Realisierung).

Eine Abschätzung, ob der Effekt zwischen „schlechter“ und „guter“ Einstellung signifikant ist, kann mit Hilfe des Vertrauensbereiches (Gleichung ( 17 )) für die Differenz  $D$  der Mittelwerte vorgenommen werden,

$$\bar{D} - t \cdot s_{\bar{D}} \leq \delta \leq \bar{D} + t \cdot s_{\bar{D}} \quad ( 17 )$$

wobei  $s_{\bar{D}}$  die Standardabweichung des Effekts ist [79].

Wie vorher bereits kurz beschrieben sind Versuche sehr aufwendig weshalb immer öfter auf faktorielle bzw. teilfaktorielle Versuchspläne zurückgegriffen wird. Die Anwendung von reduzierten Versuchsplänen ( $2^{4-1}$ ) ist aber nur dann zulässig, wenn sichergestellt ist, dass:

- die 3-fach Wechselwirkungen (WW) vernachlässigt werden können und
- einer der Faktoren keine 2-fach WW mit den anderen Faktoren aufweist.

Das Risiko einer Fehlinterpretation aufgrund einer Vermengung hängt davon ab, welche Art von Effekten (Effekte der Faktoren, 2-fach WW, 3-fach WW usw.) miteinander vermengt sind. Die „Auflösung“ (auch „Typ“, englisch: resolution) gibt an, welche die ungünstigste Vermengung im Versuchsplan darstellt.

#### 3.4.2 Varianzanalyse (ANOVA)

Sobald ein statistisches Verfahren verwendet wird, ist dieses an gewisse Voraussetzungen gebunden. Werden diese Voraussetzungen missachtet, so sind die Ergebnisse bzw. die Schlüsse, die aus der jeweiligen Analyse gezogen wurden, falsch. Für die primär in dieser Arbeit verwendete Varianzanalyse (ANOVA) gelten die Prinzipien der Varianzhomogenität der Stichprobenvariablen sowie das der Normalverteilung der Stichprobenvariablen. Die Varianzanalyse beantwortet die Frage, ob es einen zufälligen oder einen signifikanten Unterschied zwischen den Mittelwerten verschiedener Gruppen gibt [111].

#### Hypothesen

Eine Varianzanalyse kann zwei Hypothesen als Antwort liefern, wobei  $\mu_i$  der Erwartungswert einer Hypothese ist.

- Nullhypothese:  $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k$
- Alternativhypothese:  $H_1: \exists i, j: \mu_i \neq \mu_j$

Die Nullhypothese liefert die Aussage, dass zwischen den Erwartungswerten der verschiedenen Gruppen (diese entsprechen den Faktorausprägungen bzw. Faktorstufen) kein Unterschied besteht. Hingegen besagt die Alternativhypothese, dass zwischen mindestens zwei Erwartungswerten ein Unterschied besteht. Diese Aussagen werden mit einem Konfidenzintervall bewertet [111].

#### Bestimmtheitsmaß

Das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) dient in der Statistik dazu, um die Varianz einer abhängigen Variablen eines statistischen Modells zu formulieren. Daher kann das Bestimmtheitsmaß als Maßzahl für die Güte der Anpassung der Regression verwendet werden.

Das Bestimmtheitsmaß liegt in einem Wertebereich von:  $0 < R^2 < 1$ . Je näher  $R^2$  an der Zahl 1 liegt, umso besser passt sich das gewählte Modell an die Daten an. Somit kann  $R^2$  als Maßzahl für die Modellzuverlässigkeit gesehen werden. Das heißt, je höher  $R^2$  ist, umso wahrscheinlicher ist es, dass das ausgewählte Modell korrekt ist und die dadurch ermittelte Regressionsgleichung auch in der Realität zutrifft.

#### F-Wert

Um die Signifikanz eines untersuchten Faktors (bestimmt mit Hilfe des Statistikprogramms Minitab 17) nachweisen zu können, muss ein kritischer F-Wert, welcher den untersten Grenzwert für eine vorhandene Signifikanz festlegt, bestimmt werden. Dieser Wert kann einerseits berechnet werden (Angabe der Freiheitsgrade sowie der Irrtumswahrscheinlichkeit der F-Verteilung) oder andererseits in einer sogenannten Fisher-Tafel für entsprechende Irrtumswahrscheinlichkeiten nachgeschlagen werden.

Bei der einfachen ANOVA entspricht der Zähler-Freiheitsgrad der Anzahl der Gruppen  $k$  weniger 1 und der Nenner-Freiheitsgrad der Gesamtanzahl der Beobachtungen  $n$  weniger  $k$ . Es ergibt sich also eine  $F_{k-1, n-k}$ -Verteilung.

Etwas komplizierter wird es bei einer dreifachen ANOVA (drei Faktoren A, B, C mit  $a$ ,  $b$ ,  $c$  Faktorstufen) und einer Beobachtungsanzahl  $d$  je Faktorkombination ergibt sich der Nenner-Freiheitsgrad (NF) wie in Gleichung (18) angeführt. Der Zähler-Freiheitsgrad (ZF) eines Faktors ergibt sich jeweils aus der Anzahl der Faktorstufen

des Faktors weniger 1, während der Zähler-Freiheitsgrad einer Wechselwirkung jeweils das Produkt der Anzahl der Faktorstufen weniger 1 der beteiligten Faktoren ist. Als Beispiel ist in Gleichung (19) der Zähler-Freiheitsgrad der Dreifach-Wechselwirkung A·B·C berechnet [75].

$$NF = a \cdot b \cdot c \cdot (d - 1) \quad (18)$$

$$ZF_{A \cdot B \cdot C} = (a - 1) \cdot (b - 1) \cdot (c - 1) \quad (19)$$

Ist der zur jeweiligen F-Verteilung zugehörige ausgegebene F-Wert nun größer als der berechnete F-Wert, so kann davon ausgegangen werden, dass sich die Mittelwerte der Gruppen mit der zuvor definierten Wahrscheinlichkeit tatsächlich unterscheiden bzw. der Einfluss der Faktoren und Wechselwirkungen signifikant ist. Je höher der ausgegebene F-Wert ist, umso wahrscheinlicher ist die Signifikanz [58].

#### Signifikanz p

Der p-Wert (die Signifikanz) ist definiert als diejenige Wahrscheinlichkeit, unter  $H_0$  den beobachteten Wert der Teststatistik oder einen in Richtung der Alternative extremeren Wert zu erhalten.

Als Entscheidungsregel gilt:

$$p \leq \alpha \rightarrow H_0 \text{ ablehnen}$$

$$p > \alpha \rightarrow H_0 \text{ beibehalten}$$

Mit  $\alpha$  wird in diesem Fall das sogenannte Signifikanzniveau bezeichnet. Das Signifikanzniveau bezeichnet die Wahrscheinlichkeit, mit der im Rahmen eines Hypothesentests die Nullhypothese fälschlicherweise verworfen werden kann, obwohl sie eigentlich richtig ist (Fehler erster Art oder  $\alpha$ -Fehler). Daher ist das Signifikanzniveau auch umgangssprachlich als Irrtumswahrscheinlichkeit bekannt.

Logischerweise sollte, je schwerwiegender die Konsequenzen eines solchen Fehlers erster Art sind, gegebenenfalls ein kleineres Signifikanzniveau gewählt werden (Ablehnungsbereich wird größer).

#### Tukey-Methode

Die Tukey-Methode ist eine Methode multipler Vergleiche. Das Programm Minitab 17 gibt hierbei zu jeder Gruppe einen oder mehrere Buchstaben des Alphabets aus. Werden zu verschiedenen Gruppen gleiche Buchstaben zugeordnet, so unterscheiden sich die dazugehörigen Mittelwerte mit einer definierten Wahrscheinlichkeit nicht signifikant. Haben zwei Gruppen keinen Buchstaben gemeinsam, so liegt ein signifikanter Unterschied der Mittelwerte vor [162].

## 4 Experimentelles

### 4.1 Verwendete Materialien

Im Folgenden werden die verwendeten Polymere, Compatibilizer und Zusatzstoffe, welche die Grundlage für die compoundingierten Materialien dieser Arbeit darstellen, beschrieben. Neben den zwei unterschiedlichen Polypropylen-Typen der Firma Borealis (Wien, A) wurden noch vier Füllstoffe sowie vier Compatibilizer eingesetzt, welche die Kopplung zwischen Polymer und Zusatzstoff unterstützen.

#### 4.1.1 Verwendete Polymere

Polypropylen (PP) ist ein teilkristalliner Kunststoff und bei Betrachtung des gesamten Marktes der zweitwichtigste Kunststoff mit einem Anteil von ca. 20 %. Abbildung 30 zeigt die Strukturformel von PP. Durch unterschiedliche Polymerisationsbedingungen ist es möglich, wahlweise isotaktisches (alle Reste bzw. -CH<sub>3</sub> Gruppen zeigen in eine Richtung), syndiotaktisches (alternierend) oder ataktisches (zufällige räumliche Anordnung) Polypropylene herzustellen. Bei isotaktischem PP, wie in dieser Arbeit, mit einem sehr gleichmäßigen Aufbau, sind Kristallisationsgrade von 60 % bis 80 % möglich.

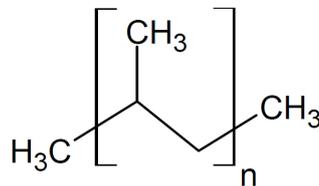


Abbildung 30: Strukturformel Polypropylen (PP)

Die Glasübergangstemperatur liegt zwischen 0 und -10 °C. Grundsätzlich ist PP geruchlos, hautverträglich und physiologisch unbedenklich. Auf Grund dieser Eigenschaften verfügt PP über ein breites Anwendungsspektrum und wird für die Produktion von gesundheitstechnischen Artikeln, Sportartikeln und Bauteilen in der Automobilindustrie eingesetzt [43].

#### Borealis PP Bormed™ DM55pharm

Bei PP Bormed™ DM55pharm handelt es sich um ein isotaktisches Polypropylen Homopolymer. Es besitzt eine gewichtsmittlere Molmasse  $M_w$  von ca. 333.000 g/mol und zeichnet sich durch gute Steifigkeit und Schlagzähigkeit aus. Es weist einen MFR-Wert von 2,8 g/10min auf (bei 2,16 kg und 230 °C) und hat damit eine niedrigere Viskosität als die Type BB412E, weshalb es vor allem in der Folienextrusion eingesetzt wird. Bormed™ DM55pharm ist thermoformbar und hat einen

Schmelzpunkt von 164 °C [13]. Die Gründe, warum dieses Material ausgewählt wurde, sind zum einen der Polymeraufbau (Homopolymer im Gegensatz zum anderen verwendeten PP) und zum anderen, dass Referenzwerte auf vergleichbaren Compoundieranlagen zur Verfügung standen.

#### **Borealis PP BB412E**

Das Material PP BB412E, ein Polypropylen Block-Copolymer, zeichnet sich durch gute mechanischen Eigenschaften wie hohe Steifigkeit und gleichzeitig hohe Schlagzähigkeit sowohl bei Raumtemperatur als auch im niederen Temperaturbereich aus, was durch Beimengung von niedrigen Prozentsätzen an Polyethylen (PE) bedingt ist. Als Copolymere kommen üblicherweise Ethen, Buten und höhere  $\alpha$ -Olefine zum Einsatz. Der Einbau von PE unterbricht die Molekülketten, wobei die Kristallinität des PP bis ca. 20 % PE-Gehalt erhalten bleibt. Wird PE wie in diesem Fall als Block eingebaut, wird die Schmelzetemperatur nur wenig herabgesetzt [135].

Das verwendete PP BB412E besitzt eine mittlere Molmasse von ca. 615.000 g/mol und einen mittleren MFR von 1,3 g/10min (bei 2,16 kg und 230 °C). Der empfohlene Verarbeitungstemperaturbereich liegt zwischen 190 °C und 230 °C. Das Material PP BB412E ist vor allem für die Rohrextrusion und das Spritzgießen von Fittings geeignet [12]. Der Hauptgrund für die Verwendung dieses PP-Typs war die industrielle Verwendung im Bereich der Extrusion und im Spritzgießen von dickwandigen Bauteilen.

Abbildung 31 zeigt die Gegenüberstellung der Viskositätskurven der beiden Polymere. Es ist gut zu erkennen, dass PP BB412E das deutlich höher viskose Materialverhalten aufweist.

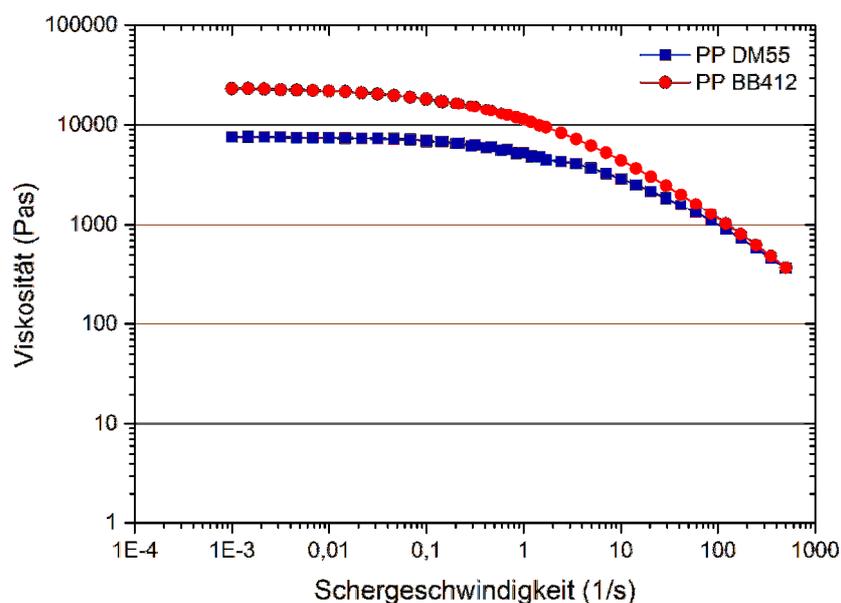


Abbildung 31: Unterschiedliches Viskositätsniveau der verwendeten Polypropylene

Die Eigenschaften der verwendeten Polymere sind nochmals in Tabelle 2 dargestellt. Die Materialkennwerte wurden größtenteils aus den Datenblättern der Hersteller entnommen. Die Nullviskosität wurde hingegen aus selbst durchgeführten Rotationsrheometer-Untersuchungen ermittelt, wobei der Wert bei einer Scherrate von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  verwendet wurde. Zusätzlich wurde noch die mittlere Molmasse  $M_w$  mit Hilfe der Mark-Houwink-Gleichung (siehe Gleichung ( 20 )) berechnet.

$$\eta = K \cdot M_w^\alpha \quad ( 20 )$$

Dabei entspricht  $\eta$  der Viskosität,  $M_w$  der gewichtsmittleren Molmasse,  $\alpha$  der Steigung der Geraden bei einer Auftragung von  $\log \eta$  über  $\log M_w$  und  $K$  einer Materialkonstante. Die Auswertung, welche mit der Rheometersoftware Physica RheoPlus durchgeführt wurde, liefert dabei keine Absolutwerte, ermöglicht jedoch den relativen Vergleich zwischen den Polymeren und den Compatibilizern untereinander. Wichtig zu erwähnen ist, dass es sich dabei um zwei PP-Extrusionstypen handelt, welche ein ganz spezielles Verhalten bei der Zugprüfung haben, was unter Kapitel 5.1 erläutert wird.

Tabelle 2: Vergleich der Materialkennwerte der verwendeten Polymere

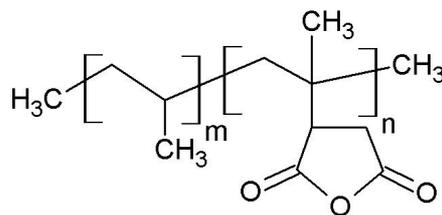
	PP DM55pharm	PP BB412E
Hersteller	Borealis	Borealis
Aufbau	Homopolymer	Copolymer mit PE
MFR (g/10 min)	2,8	1,3
Mittlere Molmasse (kg/mol)	13.700	19.600
Nullviskosität (Pa·s)	7.000	18.500
Dichte (kg/cm <sup>3</sup> )	764	764
Wärmeleitfähigkeit (W/m·K)	0,17	0,17
Spez. Wärmekapazität (J/g·K)	3,15	2,99

#### 4.1.2 Verwendete Compatibilizer

Compatibilizer sind, wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben, für eine gleichmäßige Verteilung und einen mechanischen Verbund zwischen Füllstoffen und Matrixpolymer verantwortlich. Wie in Tabelle 3 gut zu sehen ist, besitzen alle verwendeten Compatibilizer dieselbe Modifizierung und unterscheiden sich nur im Ppropfgrad. Weitere Unterscheidungsmerkmale sind die Nullviskosität sowie der Aufbau (Homo- bzw. Copolymer), welche die drei wichtigsten Parameter für die Verarbeitung und die nachfolgenden mechanischen Eigenschaften darstellen. Die Auswahl der vier in dieser Forschungsarbeit verwendeten Compatibilizer wurde auf Grundlage der Ergebnisse der Vorversuche aus Kapitel 5.3.3 getroffen.

##### **BYK Scona TPPP 2112 GA**

Der wichtigste Compatibilizer dieser Forschungsarbeit ist Scona TPPP 2112 GA. Dabei handelt es sich um ein carboxyliertes Polypropylen Homopolymer mit Maleinsäureanhydridgruppen, welches als Compatibilizer für PP-Nanocomposites und zur Haftungsmodifizierung von thermoplastischen Elastomeren eingesetzt wird. Es wird in Granulatform verarbeitet, weist einen Schmelzbereich zwischen 155 °C und 170 °C und eine Dichte von 890 kg/m<sup>3</sup> bis 920 kg/m<sup>3</sup> auf [21]. Der Maleinsäureanhydridanteil liegt zwischen 0,9 % und 1,2 %, der mittlere MFR beträgt rund 6 g/10min (bei 2,16 kg und 190 °C) [19]. In Abbildung 32 ist die Strukturformel eines mit Maleinsäureanhydrid (MSA) gepfropften Polypropylens dargestellt.



*Abbildung 32: Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polypropylen*

##### **BYK Scona TPPP 2003 GB**

Der zweite Compatibilizer der Firma BYK Additives & Instruments ist ebenfalls ein mit MSA funktionalisiertes PP. Im Gegensatz zum vorher beschriebenen Compatibilizer ist dieses PP jedoch ein sogenanntes Random-Copolymer, welches neben seiner Funktion als Dispergierhilfsmittel für PP-Füllstoffcompounds auch für die Verbesserung der Weiterreißfestigkeit von PET genutzt werden kann. Zusätzlich kann es als Verträglichkeitsvermittler in Polyamid/Polypropylen-Blends eingesetzt werden, da es zu einer guten Verteilung des PP führt und die Wasseraufnahme des Polyamids (PA) reduziert. Die Dichte ist gleich wie bei Scona TPPP 2112 GA, jedoch ist der Schmelzbereich deutlich niedriger und liegt zwischen 133 °C und 138 °C [22]. Der Maleinsäureanhydridanteil liegt zwischen 0,9 % und 1,3 % und der mittlere MFR beträgt rund 6 g/10min (bei 2,16 kg und 190 °C) [20].

##### **DuPont™ Fusabond® P613**

Der Compatibilizer Fusabond® P613 ist ebenfalls ein mit MSA funktionalisiertes PP. Es handelt sich dabei wieder um ein PP-Homopolymer, welches grundsätzlich als Verträglichkeitsvermittler für Kurzglasfasern eingesetzt wird. Die Dichte liegt bei 900 kg/m<sup>3</sup> und der Schmelzpunkt wird mit 162 °C angegeben. Der Maleinsäureanhydridanteil ist < 0,5 % und der mittlere MFR beträgt rund 120 g/10min (bei 2,16 kg und 190 °C). Somit ist der wohl größte Unterschied der viel höhere MFR-

Wert und demzufolge das niedrigere Viskositätsniveau (siehe Abbildung 33) im Vergleich zu den zuvor vorgestellten Compatibilizern [40].

### DuPont™ Fusabond® P353

Der zweite Compatibilizer der Firma DuPont Fusabond® P353 ist neuerlich ein mit MSA funktionalisiertes PP. Es handelt sich dabei ebenfalls um ein PP-Copolymer, welches im Gegensatz zum anderen Haftvermittler von DuPont als Verträglichkeitsvermittler für langglasfaserverstärkte PP-Compounds eingesetzt wird. Zusätzlich kann es auch im Pultrusionsprozess sowie für die Verarbeitung von Glasfasermatten verwendet werden. Die Dichte liegt bei  $900 \text{ kg/m}^3$  und der Schmelzpunkt, wie für Copolymere typisch, deutlich niedriger bei  $135 \text{ °C}$ . Der Maleinsäureanhydridanteil ist deutlich höher als bei allen anderen Compatibilizern und liegt zwischen  $1,0 \%$  und  $2,0 \%$ . Der mittlere MFR beträgt rund  $470 \text{ g/10min}$  (bei  $2,16 \text{ kg}$  und  $190 \text{ °C}$ ) und liegt somit um vieles höher als bei allen zuvor beschriebenen Compatibilizern [39].

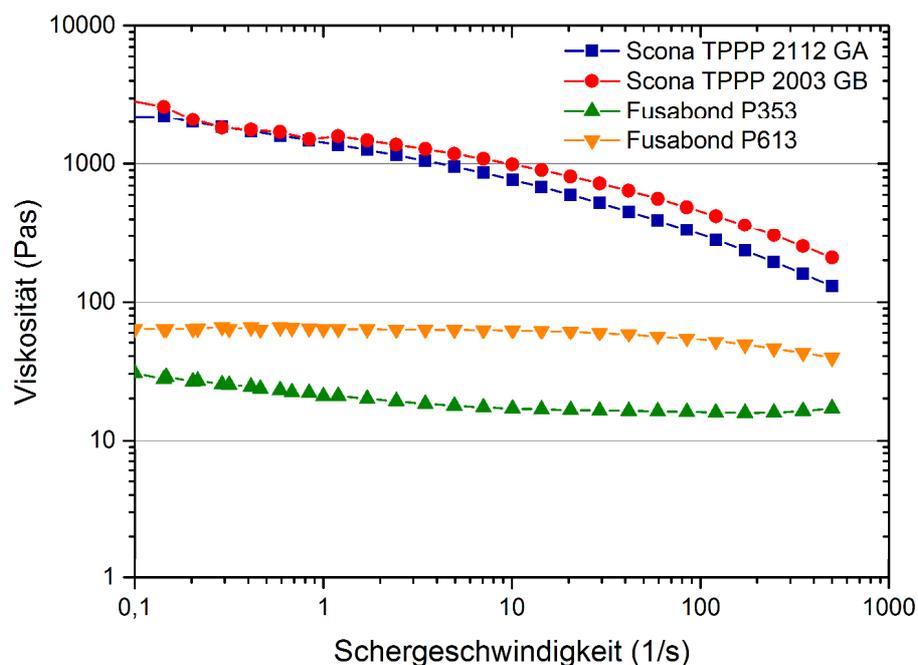


Abbildung 33: Unterschiedliches Viskositätsniveau der verwendeten Compatibilizer

Die Eigenschaften der verwendeten Compatibilizer sind nochmals übersichtlich in Tabelle 3 dargestellt. Die Nullviskosität wurde erneut aus eigenen rotationsrheometrischen Untersuchungen bei einer Scherrate von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  ermittelt und die mittlere Molmasse wurde neuerlich mittels der Rheometersoftware berechnet. Die für die Experimente relevanten Eigenschaften werden in Kapitel 4.1.2 nochmals näher beschrieben.

Tabelle 3: Vergleich der Materialkennwerte der verwendeten Compatibilizer

	TPPP 2112	TPPP 2003	P613	P353
Markenname	Scona	Scona	Fusabond	Fusabond
Aufbau	Homopolymer	Copolymer	Homopolymer	Copolymer
MFR (g/10 min)	4-8	3-8	120	470
Mittlere Molmasse (kg/mol)	10.750	10.000	3.100	2.500
Nullviskosität (Pa·s)	2.200	3.100	65	30
Maleinsäureanhydrid Anteil (Gew.-%)	0,9-1,2	0,9-1,3	< 0,5	1-2

#### 4.1.3 Verwendete Zusatzstoffe

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Zusatzstoffen handelt es sich ausschließlich um Schichtsilikate, auf welche auch schon in Kapitel 2.2.1 eingegangen wurde. Eine Einteilung der verwendeten Schichtsilikate ist in Abbildung 34 zu sehen. Dabei steht  $M_x$  bei Montmorillonit und Hectorit für Metall-Kationen, entweder Calcium (Ca) oder Natrium (Na) und  $x$  für die Anzahl der Teilchen. Besonders wichtig zu erwähnen ist, dass alle verwendeten Zusatzstoffe im mikroskaligen Maßstab angeliefert werden und erst durch geeignete Verarbeitung in den nanoskaligen Bereich übergehen [142].

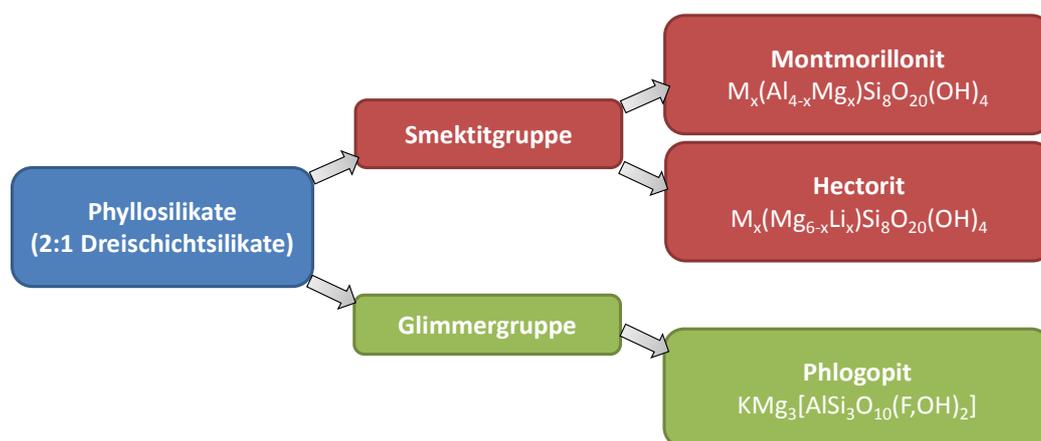


Abbildung 34: Einteilung der verwendeten Schichtsilikate

#### Rockwood Nanofil® 5

Der am häufigsten verwendete Zusatzstoff dieser Arbeit ist der Nanofüllstoff Nanofil 5, welcher von der Firma Rockwood Clay Additives GmbH (Moosburg, D) hergestellt wird. Nanofil 5 ist ein organisch modifizierter Bentonit, welcher in Pulver-

form geliefert wird und als Hauptbestandteil Montmorillonit besitzt. Die Oberflächenmodifizierung besteht aus Dimethyl, di(hydriertem Talg)-Alkyl-Ammonium-Salz (siehe Abbildung 35), welche zu einer Aufweitung der Silikatschichten beiträgt. Die Schüttdichte liegt bei 300 g/l und ist damit um vieles höher als z.B. bei Polymeren in Granulatform. Die Partikelgröße im Anlieferungszustand ist  $< 10 \mu\text{m}$ , was somit den kleinsten Partikeln in dieser Arbeit entspricht. Neben der Anwendung als Zusatz- und Hilfsstoff in der Kunststoffindustrie wird Nanofil 5 auch in der Farben-, Lack-, und Kosmetikindustrie eingesetzt [132].

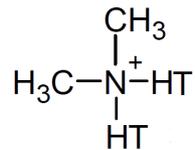


Abbildung 35: Strukturformel Dimethyl, di(hydrierter Talg)-Alkyl-Ammonium-Salz

#### **Rockwood Cloisite® Na<sup>+</sup>**

Ein anderer verwendeter Zusatzstoff ist der Nanofüllstoff Cloisite® Na<sup>+</sup>, welcher ebenfalls von der Firma Rockwood Clay Additives GmbH hergestellt wird. Cloisite Na<sup>+</sup> ist im Gegensatz zu all den anderen in dieser Arbeit eingesetzten Zusatzstoffen nicht organisch modifiziert. Der große Unterschied ist die fehlende Aufweitung der Silikatschichten durch organische Modifizierung. Somit kann lediglich durch Scher- und Dehneintrag sowie genügend lange Verweilzeit eine Interkalierung und Exfolierung im Schmelzeinterkalationsverfahren erreicht werden. Dieser natürliche Montmorillonit besitzt eine Schüttdichte von 450 g/l und eine Partikelgröße von  $< 25 \mu\text{m}$ . Anwendung findet Cloisite Na<sup>+</sup> hauptsächlich als Zusatzstoff in der Kunststoffindustrie für die Verbesserung der physikalischen Eigenschaften [131].

#### **Elementis Bentone® 38**

Bentone® 38 der Firma Elementis Specialties Inc. (East Windsor, USA) ist ein organisch modifizierter Hectorit. Nach Angabe des Datenblattes ist er ein rheologisch hoch effizientes Additiv, welches für niedrig- bis mittel-polare organische Systeme optimal geeignet ist. Über die Oberflächenbehandlung konnte trotz mehrmaligen Anfragens bei der Herstellerfirma nichts in Erfahrung gebracht werden. Mit einer Schüttdichte von 550 g/l und einer Partikelgröße  $< 75 \mu\text{m}$  liefert es die höchsten Werte unter allen untersuchten Materialien. Der Anwendungsbereich erstreckt sich beginnend bei der Kunststoffindustrie bis hin zu Farben-, Lack-, und Kosmetikindustrie. Als Schlüsseleigenschaften werden dabei erhöhte Viskosität, kontrollierbares „Sagging“ (Durchhängen des Schlauches beim Extrusionsblasformen) sowie thixotropes Materialverhalten hervorgehoben [42].

**KMI MICA HLP 100 AS**

Bei diesem verwendeten Zusatzstoff handelt es sich um einen Phlogopit aus der Klasse der trioktaedrischen Glimmer, welcher von der Kärntner Montanindustrie GmbH (Wolfsberg, A) hergestellt wird. MICA HLP 100 AS ist ein mit Aminosilan organisch modifiziertes Schichtsilikat, welches in Pulverform geliefert wird. Eines der am häufigsten verwendeten Aminosilane ist das 3-Aminopropyltrimethoxysilan (siehe Abbildung 36).

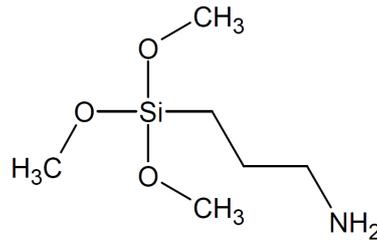


Abbildung 36: Strukturformel 3-Aminopropyltrimethoxysilan

Die Schüttdichte liegt bei 350 g/l und die Partikelgröße bei < 50 µm. Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Schichtsilikaten auf Montmorillonit-Basis mit einer Mohshärte von 1,5-2 hat Phlogopit eine geringfügig höhere Mohshärte von 2 (parallel zu den Schichtebenen) bis 4 (für alle anderen Richtungen). Neben der Anwendung als funktioneller Zusatzstoff in der Kunststoffindustrie wird MICA auch für Korrosionsschutzanstriche und Beschichtungen eingesetzt [71].

Zur besseren Übersicht sind die verwendeten Zusatzstoffe nochmals in Tabelle 4 dargestellt. Die Materialkennwerte wurden neuerlich größtenteils aus Datenblättern entnommen, mit Ausnahme der Schüttdichten, welche selbst gemessen wurden.

Tabelle 4: Vergleich der Materialkennwerte der verwendeten Zusatzstoffe

	<b>Nanofil 5</b>	<b>Cloisite Na<sup>+</sup></b>	<b>Bentone 38</b>	<b>MICA HLP 100</b>
Hersteller	Rockwood Clay Additives		Elementis	KMI
Aufbau	Montmorillonit		Hectorit	Phlogopit
Behandlung	Ammoniumsalz	-	unbekannt	Aminosilan
Schüttdichte (g/l)	300	450	550	350
Partikelgröße (µm)	< 10	< 25	< 75	< 50

### 4.1.4 Compound- und Bauteilherstellung

In diesem Unterkapitel soll auf die unterschiedlichen Möglichkeiten der Compoundherstellung mittels Schmelzeinterkalationsverfahren eingegangen werden. Grundsätzlich wird zwischen zwei unterschiedlichen Verfahren unterschieden

- Entweder wird zuerst ein Masterbatch (MB) mit einer hohen Konzentration an Compatibilizer hergestellt, in dem die Schichtsilikate in hohem Maße exfoliert vorliegen und der anschließend nach Bedarf mit Matrixpolymer verdünnt werden kann (2-stufiger MB-Prozess) [52].
- Wenn eine Dispergierung der Schichtsilikate problemlos möglich ist, lässt sich der Compound in einem Schritt aus Polymer, Compatibilizer und Schichtsilikat herstellen (1-stufiger 3-in-1 Prozess). Dabei kann ein Verarbeitungsschritt eingespart werden, was neben Zeit auch einen Kostenvorteil darstellt [72].

Zu Halbzeugen oder Bauteilen können die Materialien im

- 2-stufigen konventionellen Prozess (Compoundierung + Formgebung) oder im
- 1-stufigen Spritzgießcompoundierprozess (Compoundierung + Formgebung „in einer Wärme“)

verarbeitet werden.

#### **Masterbatch-Prozess**

Beim Masterbatch-Prozess wird zuerst ein MB aus z.B. 50 Gew.-% Zusatzstoff und 50 Gew.-% Compatibilizer hergestellt. Die beiden Komponenten werden dabei über gravimetrische Dosierwaagen zudosiert. In dieser Arbeit wurde der Compatibilizer über den Haupttrichter und der Zusatzstoff im Zylinderblock 4 über eine Seitendosierung zugefördert. Grund der späten Beimengung des Zusatzstoffes ist, dass Füllstoffe bei so hohen Gew.-% stark abrasiv wirken und somit die Schneckenelemente sowie Zylinder verschleiben würden. Anschließend wird der MB mittels Unterwassergranulierung zu einem MB-Granulat verarbeitet. Im zweiten Schritt wird der MB mit dem Grundpolymer auf die gewollte Endkonzentration verdünnt. Dabei werden beide Komponenten, also MB und das Polymer, gleichzeitig in den Haupttrichter eindosiert, im Compounder ein weiteres Mal aufgeschmolzen und anschließend mit der Unterwassergranulierung granuliert, was in Summe zwei Plastifiziervorgängen bei der Compoundierung und einem dritten Plastifiziervorgang bei der darauffolgenden Verarbeitung entspricht.

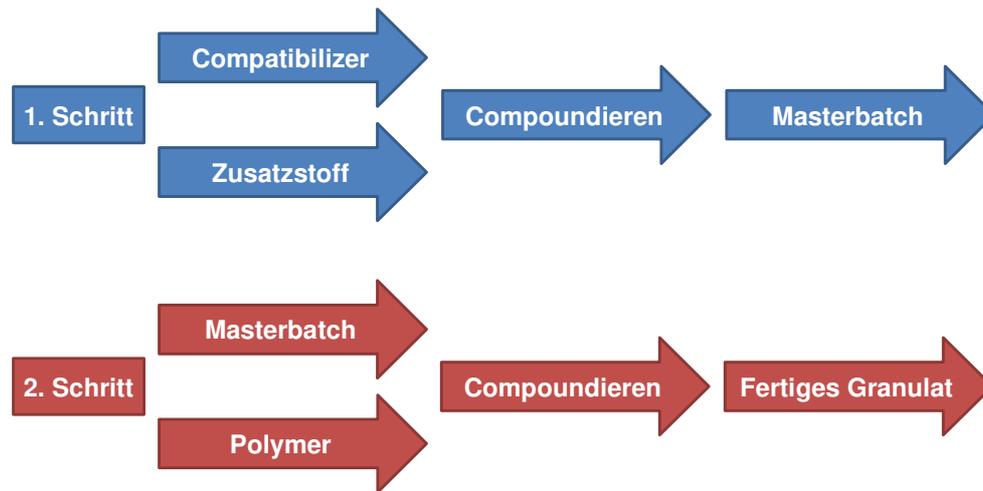


Abbildung 37: Darstellung eines zweistufigen Masterbatch Prozesses

### 3-in-1 Prozess

Beim 3-in-1 Prozess werden im Gegensatz zum MB-Prozess alle drei Komponenten des Compounds im gleichen Schritt gravimetrisch zudosiert. Das Polymer und der Compatibilizer werden über den Haupttrichter und der Zusatzstoff im Zylinderblock 4 über eine Seitendosierung hinzugegeben. Anschließend wird das nun in einem Schritt hergestellte Compound in der Unterwassergranulierung zum Granulat weiterverarbeitet. Der Nachteil dieser Methode ist, dass es viel schwerer wird, den Compatibilizer und den Zusatzstoff homogen miteinander zu vermischen, da im Gegensatz zum MB-Prozess auch das Polymer gleichzeitig in Schmelzform vorliegt. Es kann daher passieren, dass bei Schichtsilikaten die Interkalierung und Exfolierung behindert wird, wenn nicht zusätzlich mit weiteren Aktivierungsmethoden wie z.B. dehnströmungsgenerierenden Einheiten gearbeitet wird. Die Vorteile der 3-in-1 Verarbeitung sind hingegen enorme Energie- und Zeitersparnis. Für die Formteilherstellung mittels Spritzgießen bedeutet dieses Verfahren insgesamt nur mehr zwei Plastifizierungsvorgänge, einen im Compounder und einen in der Spritzgießmaschine.

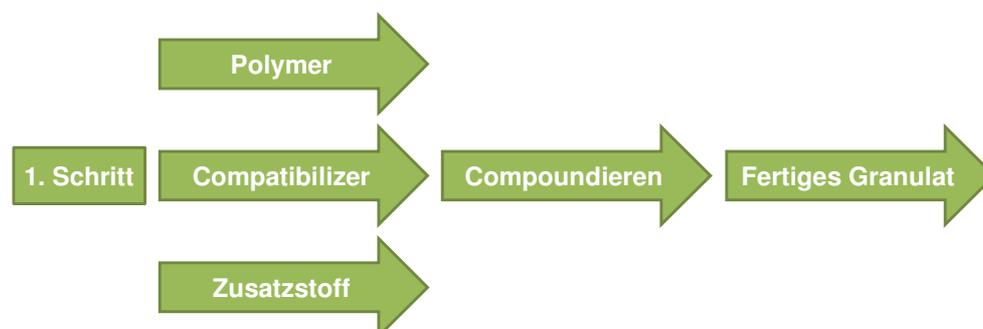


Abbildung 38: Darstellung eines einstufigen 3-in-1 Prozesses

## Konventionelle Verarbeitung vs. Spritzgießcompoundieren

Weiters kann bei der Bauteilherstellung noch zwischen einer konventionellen Verarbeitung und dem Spritzgießcompoundieren unterschieden werden. Bei der konventionellen Herstellung von Bauteilen wird das Compound (in Granulatform), welches entweder im MB oder im 3-in-1 Prozess hergestellt wurde, zur Produktionsanlage wie z.B. einer Spritzgießmaschine gebracht, neuerlich aufgeschmolzen (Wärmeleitung und Schereintrag) und dann zum Bauteil verspritzt (siehe Abbildung 39). Somit kommt es bei einer komplett konventionellen Vorgehensweise (MB-Prozess + konventionelle Verarbeitung) zu drei, aber zumindest immer zu zwei Plastifizierungsvorgängen (3-in-1 Prozess + Spritzgießcompoundieren). In anderen Worten wird das Material zwei- bis dreimal aufgeheizt und abgekühlt, bis das gewünschte Bauteil hergestellt werden kann, und somit viel Energie verbraucht.

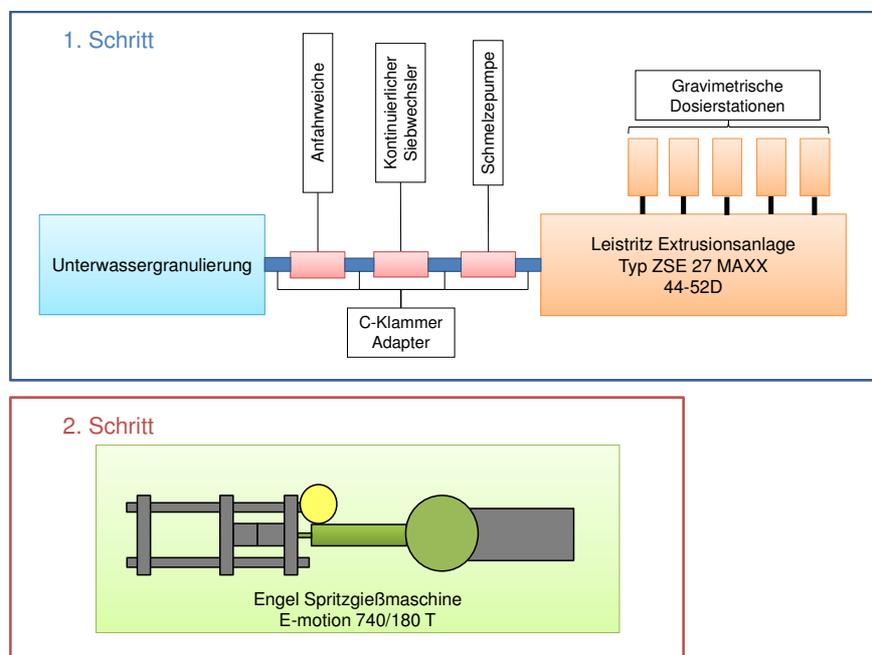


Abbildung 39: 2-stufiger konventioneller Prozess zur Herstellung von Spritzgießbauteilen

Beim Spritzgießcompoundieren hingegen wird das Material „in einer Wärme“ mit Hilfe der Schmelzeleitung und des Schmelzspeichers verarbeitet (siehe Abbildung 40). Im optimalen Fall (3-in-1 Prozess) ist es somit möglich, ein Bauteil in einem einzigen Verarbeitungsschritt herzustellen und dementsprechend Zeit, Energie und Geld zu sparen (siehe auch Kapitel 2.3).

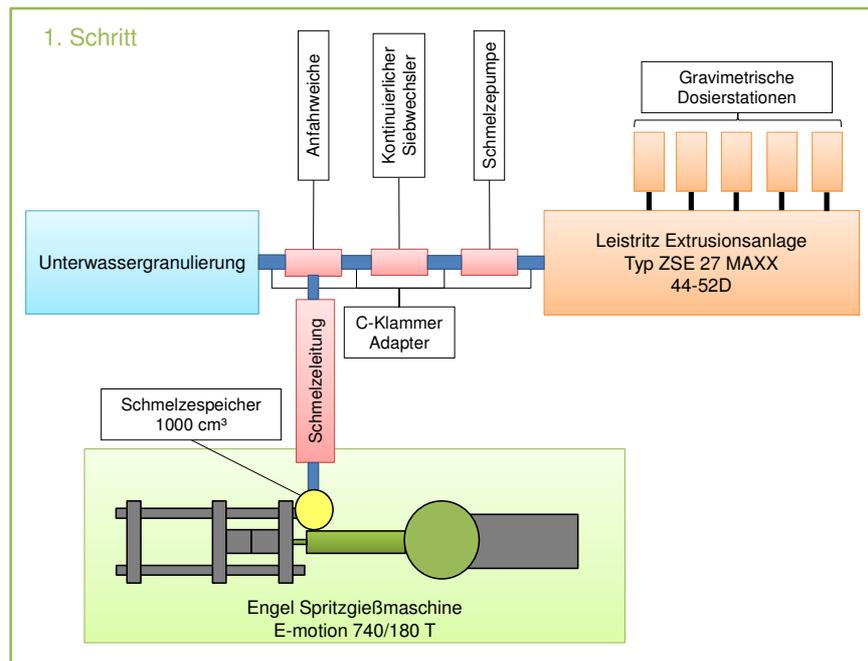


Abbildung 40: 1-stufiger Spritzgießcompoundierprozess zur Herstellung von Spritzgießbauteilen

## 4.2 Verwendete Geräte und Software

### 4.2.1 Spritzgießcompounder

Zu Beginn wird kurz auf das ursprünglich geplante Anlagenkonzept des Spritzgießcompounders (SGC) sowie deren Änderungen eingegangen und danach die einzelnen Komponenten genauer erklärt.

### Anlagenkonzeption

Der Grundstein für die Anschaffung eines SGCs am Lehrstuhl für Spritzgießen von Kunststoffen der Montanuniversität Leoben wurde bereits im Jahr 2007 gelegt [48]. Das damalige Konzept beinhaltete einen 40D Compounder (ZSE 40 MAXX) der Firma Leistritz. Nach ersten durchgeführten Berechnungen sowie der genaueren Definition der Zielvorgaben, wurde beschlossen, dass ein angegebener Durchsatzbereich von 50-150 kg/h für die am Lehrstuhl für Spritzgießen von Kunststoffen zu bewältigenden Aufgaben erheblich zu groß konzipiert wurde. Nach Gesprächen mit dem Compounder-Hersteller und der Darstellung des geplanten Arbeitsbereichs des Lehrstuhls wurde beschlossen, dass ein ZSE 27 MAXX Compounder mit einer Schneckenlänge von 44D (verlängerbar auf 52D) die bessere Wahl für die Bearbeitung der Aufgaben darstellt. Das dabei entwickelte Anlagenkonzept ist in Abbildung 39 sowie Abbildung 40 abgebildet.

Eine weitere Änderung stellte die Umstellung von einem diskontinuierlich laufenden zu einem kontinuierlich laufenden Siebwechsler (SW) dar. Grund dafür waren neben der Handhabbarkeit auch die Garantie zur Herstellung von Compounds mit hoher gleichmäßiger Qualität (z.B.: für Folienanwendungen).

Die größte Abänderung des ursprünglichen Anlagenkonzepts war die Anschaffung einer vollkommen integrierten Unterwassergranulierung (UWG). Da ein solches System weltweit einzigartig und somit nicht getestet war, wurde sehr viel Zeit in diese Adaptierung investiert. Diese Änderung benötigte eine völlige Umgestaltung des 3-Wege-Anfahrventils (AV). Einerseits musste es möglich sein, den Spritzgieß-compoundierprozess von dem Extruder-Schaltpanel aus zu steuern, und andererseits musste die UWG bei einer Granulierung als Master für den Betrieb der Anlage verantwortlich sein.

Zu diesem Zeitpunkt wurde auch beschlossen, dass ein möglichst rascher Umbau der gesamten Anlage gewährleistet sein muss. Zu diesem Zweck wurden C-Klammern-Adapter von der Firma Econ (Weißkirchen/Trau, A) konstruiert, welche ab diesem Zeitpunkt für die Verkettung der Gesamtanlage Compounder (44D oder 52D), Siebwechsler (SW), Schmelzepumpe (SP), Anfahrventil (AV) und Unterwassergranulierung (UWG) verantwortlich wurde. Diese C-Klammern erlauben es, die Einzelkomponenten rasch auszubauen und eine neue Konfiguration der Anlage zu bilden.

Nach der Änderung der Größe des dichtkämmenden gleichläufigen Doppelschneckenextruders mussten auch die Dosierstationen adaptiert werden. Um noch mehr Möglichkeiten ausschöpfen zu können, wurden nicht wie geplant drei unterschiedliche (zweimal fest und einmal flüssig) gravimetrische Dosierstationen sondern vier unterschiedliche Feststoffdosierstationen und eine Flüssigdosierstation angeschafft. Damit wurde es möglich, Polymere und Füllstoffe im Durchsatzbereich von 0,2-55 kg/h zu fördern.

Da alle gravimetrischen Dosierstationen auf Wägezellen sitzen und daher Verschiebungen bestmöglich vermieden werden sollten, wurde gemeinsam mit der Firma Engel und deren Niederlassung in Tschechien ein einzigartiges Verschiebesystem der Bühne konzipiert. Dazu wurde die Deckplatte auf Schienen von Spritzgießaggregaten gesetzt, was nun die schnelle Umpositionierung der Dosierstationen zur Anpassung an unterschiedliche Konfigurationen der Gesamtanlage ermöglicht.

Im Folgenden werden kurz die einzelnen Elemente des Spritzgießcompounds erläutert.

### **Leistritz Doppelschneckenextruder ZSE 27 MAXX 44-52D**

Der gleichlaufende, dichtkämmernde Doppelschneckenextruder ZSE 27 MAXX 44-52 D der Firma Leistritz (Nürnberg, D) dient zur Extrusion und zum Compoundieren der Materialien. Durch die gleichlaufende, dichtkämmernde Doppelschnecke wird das Aufschmelzen des Granulats, das Einmischen von Füllstoffen und der Druckaufbau zum Austrag der compoundierten Schmelze ermöglicht. Durch die dichtkämmernden Elemente der Schnecke ist diese außerdem kinematisch selbstreinigend.



*Abbildung 41: Leistritz Doppelschneckenextruder ZSE 27 MAXX*

Durch unterschiedlich lange Schäfte und ein Stecksystem kann die Zylinder- und Schneckenlänge des Extruders zwischen 44 D und 52 D variiert werden. Neben links- und rechtsdrehenden zweigängigen Förderelementen wurden zur besseren Mischwirkung auch links- und rechtsdrehende Knetelemente verwendet.

### **Engel Spritzgießmaschine e-motion 740/180T**

Mittels einer vollelektrischen Spritzgießmaschine der Firma ENGEL (Schwertberg, A) mit dem Modellnamen „e-motion 740/180T“ wurden die unterschiedlichen Versuchsreihen dieser Arbeit durchgeführt. Die Maschine verfügt über eine holmlose Schließereinheit mit Kniehebel. Diese Bauweise ermöglicht einen guten Kraftfluss und zusätzlich wird auf Grund des inneren Führungsrahmens eine hohe Werkzeugmaschinenpräzision im Dauerbetrieb gewährleistet. Die technischen Daten der Maschine können der Tabelle 5 entnommen werden.

#### 4. Experimentelles

Tabelle 5: Technische Daten der Spritzgießmaschine e-motion 740/180T

Eigenschaft	Einheit	Wert	
Schneckendurchmesser	mm	35	45
Schneckenlänge	L/D	24	20
Maximales Hubvolumen	cm <sup>3</sup>	192	318
Maximales Schließkraft	kN	1800	
Maximaler Einspritzvolumenstrom	mm/sec	450	
Maximaler Einspritzdruck	bar	2400	
Maximaler Öffnungshub	mm	600	
Maximale Materialverarbeitungstemperatur	°C	400	

Der Vorteil einer vollelektrischen Spritzgießmaschine im Vergleich zu einer hydraulischen liegt in der höheren Energieeffizienz sowie höheren Präzision. Die Energieeffizienz sorgt somit auch für einen höheren Wirkungsgrad der voll-elektrischen Spritzgießmaschine, welcher vor allem bei Teillast betriebenen Maschinen besonders großen Einfluss hat, wie von Wortberg [170] gezeigt wird.



Abbildung 42: Engel Spritzgießmaschine e-motion 740/180T

#### Zubehör

Die Schmelzpumpe vom Typ EXTRU 25,6-3 der Firma Witte Pumps & Technology GmbH (Uetersen, D) wurde als Nachfolgeeinheit des Extruders eingesetzt. Grundsätzlich kommen Schmelzpumpen in der Kunststoffverarbeitung zum Einsatz, um Druck- und Durchsatzinstabilitäten (Schmelzepulsationen) auszugleichen. Bei der

Verarbeitung von Schichtsilikaten kann die Schmelzepumpe zusätzlich noch als effektives Hilfsmittel eingesetzt werden. Die Schmelze wird durch eine atypische Fahrweise der Schmelzepumpe aufgestaut und damit die Verweilzeit und der damit einhergehende Energieeintrag erhöht, was zur Steigerung der Interkalierung und Exfolierung führt. In Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Verweilzeit durch Einsatz der Schmelzepumpe verdoppelt werden konnte, wenn ein negativer Druckgradient durch die Schmelzepumpe realisiert wurde, das heißt der Einlaufdruck höher als der Auslaufdruck war [84, 87, 88].

Der kontinuierliche Kolbensiebwechsler vom Typ ESK 40 der Firma ECON GmbH (Weißkirchen/Traun, A) diente grundsätzlich der Filterung und der Homogenisierung der Schmelze. Der Kolbensiebwechsler kann durch den Einsatz von Stützplatten mit unterschiedlichen Siebeinsätzen bestückt werden. Die Maschenweite reicht hier von 0,1 mm bis 0,8 mm und kann teilweise auch durch Hintereinanderschaltungen von Sieben noch weiter auf die Anwendung hin optimiert werden. Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurde hauptsächlich mit Sieben der Maschenweite 0,63 mm oder ausschließlich mit den Stützplatten operiert.

Zur Granulierung des compoundierten Materials wurde eine Unterwassergranulieranlage (UWG) vom Typ EUP 50 der Firma ECON GmbH (Weißkirchen/Traun, A) eingesetzt, um das compoundierte Material im konventionellen Prozess verarbeiten zu können.

#### **4.2.2 Probekörperwerkzeug**

Für die Herstellung normgerechter Prüfkörper (Vielzweckprüfkörper und Prüfplatten) wurde im Rahmen der Inbetriebnahme des SGCs ein Probekörperwerkzeug mit Schnellwechseleinsätzen bei der Firma wf plastic GmbH (Lüdenscheid, D) beschafft (siehe Abbildung 43). Dieses Werkzeug wurde zusätzlich mit kombinierten Druck-Temperatur-Sensoren der Firma Kistler Instrumente AG (Winterthur, CH) ausgestattet, um eine Überwachung und eine hohe Reproduzierbarkeit des Spritzgieß- bzw. Spritzgießcompoundierprozesses zu gewährleisten. Dies ermöglichte es, verschiedene Polymere und PNCs durch eine normgerechte Prüfung zu charakterisieren und stellte somit ein wichtiges Instrument für das Gelingen dieser Arbeit dar.



Abbildung 43: Schnellwechseleinsätze des Probekörperwerkzeugs

### 4.2.3 Vakuumpresse zur Plattenherstellung

Für die Viskositäts- sowie teilweise auch SAXS-Messung wurden Platten mit einer Dicke von 1 mm und 2 mm mit der Vakuumpresse P 200 PV der Firma Dr. Collin GmbH (Ebersberg, D) gepresst. Dazu wurde das Kunststoffgranulat in einen Metallrahmen eingefüllt, mit einer weiteren Metallplatte abgedeckt und in der Vakuumpresse zu Platten verarbeitet.

### 4.2.4 Prüfmaschinen zur Stoffdatenbestimmung

#### Differenzleistungskalorimetrie (DSC)

Zur Messung der spezifischen Wärmekapazität ( $c_p$ ) wird ein DSC-Gerät der Firma Mettler-Toledo International Inc. (Greifensee, CH) verwendet. Die Messungen erfolgten an kleinen Proben in der Größe eines Granulatkorns. Diese wurden in einem Tiegel einem definierten Temperaturprogramm beaufschlagt und die aufgenommene Wärmemenge gemessen. Als Referenz diente ein Saphir mit bekannter Wärmekapazität (siehe auch Kapitel 3.2.2). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die beiden Grundpolymere sowie ausgewählte Compounds charakterisiert. Die Messungen wurden im Temperaturbereich zwischen  $-5\text{ °C}$  und  $230\text{ °C}$  durchgeführt. Dabei wurden die Proben zwei Mal aufgeheizt und zusätzlich eine Abkühlkurve aufgenommen, aus welcher die spezifische Wärmekapazität ermittelt wurde.

#### pVT-Messgerät

Die in dieser Arbeit verwendeten pVT-Messungen wurden an einem PVT100 der Firma Thermo Fisher Scientific Inc. (Waltham, USA) durchgeführt. Bei einer pVT-Messung wird die Änderung des spezifischen Volumens ( $v$ ) bei der Veränderung

von Druck ( $p$ ) und/oder Temperatur ( $T$ ) gemessen. Somit können mit Hilfe eines  $p$  $v$  $T$ -Diagramms die thermodynamischen Zustände innerhalb eines Spritzgießwerkzeugs beschrieben werden. Bei dem PVT100 handelt es sich um ein Kolben- $p$  $v$  $T$ -Gerät. Das Probengewicht wird durch Wiegen ermittelt, wodurch das spezifische Volumen bei den jeweiligen Druck- und Temperaturverhältnissen errechnet werden kann (siehe Gleichung ( 21 )).

$$v_s(p,T) = \frac{l \cdot \pi \cdot r^2}{m} \quad (21)$$

#### **Hochdruckkapillarrheometer (HKR)**

Beim verwendeten Hochdruckkapillarrheometer handelt es sich um das Gerät „Rheograph 2002“ der Firma Göttfert (Buchen, D). Die für die Messung verwendeten Druckaufnehmer stammen von der Firma Dynisco GmbH (Heilbronn, D). Bei einem Messvorgang wird das aufgeschmolzene Polymer aus einem Vorratskanal mit konstanter Geschwindigkeit durch eine Düse (Runddüse mit 1 mm Durchmesser und 20 mm Länge, sowie eine Lochblende mit 1 mm Durchmesser und 0,2 mm Länge) gedrückt. Während des Durchdrückens wird der sich aufbauende Druck gemessen, welcher proportional zur Scherviskosität ist. Die Scherrate lässt sich dabei einfach über den Volumenstrom und den Düsendurchmesser ermitteln.

#### **4.2.5 Prüfmaschinen zur mechanischen Prüfung**

##### **Zugprüfmaschine**

Die mechanischen Kennwerte E-Modul und Streckspannung wurden mit einer Zug-/Druck-Universalprüfmaschine vom Typ Z250 der Firma Zwick GmbH & Co. KG (Ulm, D) bestimmt. Bei diesem Messaufbau wurden eine 10 kN Kraftmessdose sowie mechanische Keilspannbacken, welche eine Kraft von 10 kN aufnehmen können, verwendet. Die Prüfungen wurden gemäß der Norm DIN EN ISO 527 durchgeführt. Die Ermittlung des E-Moduls erfolgte bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min. Anschließend wurde die Prüfgeschwindigkeit auf 50 mm/min gesteigert und bis zum Versagen des Prüfkörpers konstant belassen. Daraus folgt, dass der E-Modul mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min, die Streckgrenze jedoch mit einer Geschwindigkeit von 50 mm/min ermittelt wurde, was der gängigen Praxis entspricht und mittlerweile auch normgerecht ist (siehe auch Kapitel 3.2.1).

#### 4.2.6 Prüfmaschinen zur thermischen Analyse

##### Schmelze-Temperaturmessgerät

Die Temperaturmessungen wurden mit einem Thermoelement vom Typ K, mit einem Durchmesser von 1 mm durchgeführt. Dieses Thermoelement verbindet die beiden Materialien Nickel-Chrom/Nickel und kann damit in einem Temperaturbereich von -270 °C bis über 1000 °C eingesetzt werden. Der Blockkalibrator Profi Cal 11 der Firma Gräff GmbH (Troisdorf, D) wurde eingesetzt, um die Messgenauigkeiten des verwendeten Messdrahts im auftretenden Temperaturbereich experimentell nachzuprüfen und eine Kalibriergerade zu erstellen.

#### 4.2.7 Prüfmaschinen zur optischen Analyse

##### Röntgendiffraktometer

Die SAXS-Messungen wurden mit einer SAXS-Messeinrichtung vom Typ Nanostar der Firma Bruker AXS (Karlsruhe, D) durchgeführt. Abbildung 44 zeigt eine schematische Zeichnung der verwendeten SAXS-Apparatur. Die Strahlung aus einer Kupfer-Kalium-Strahlungsquelle mit einer Wellenlänge von 0,154 nm ist mit einem optischen Vielschichtsystem vom Typ Montel der Firma Incoatec (Geesthacht, D) und einem 2-D-Bereichsdetektor vom Typ Vântec 2000 der Firma Bruker AXS (Karlsruhe, D) gekoppelt. Die SAXS-Muster wurden mit einem Zeitintervall von 2000 s pro Rasterfeld im Transmissionsmodus bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

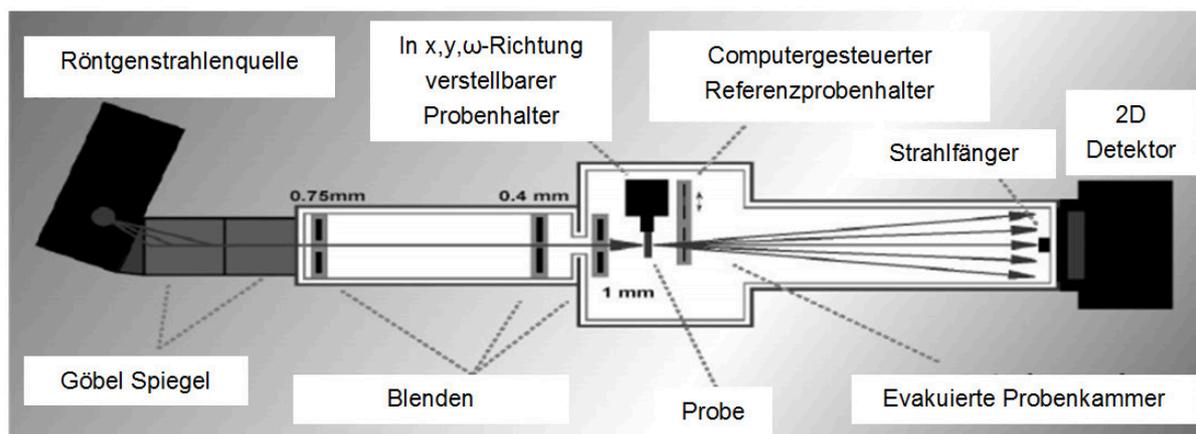


Abbildung 44: Schema der verwendeten SAXS-Apparatur [115]

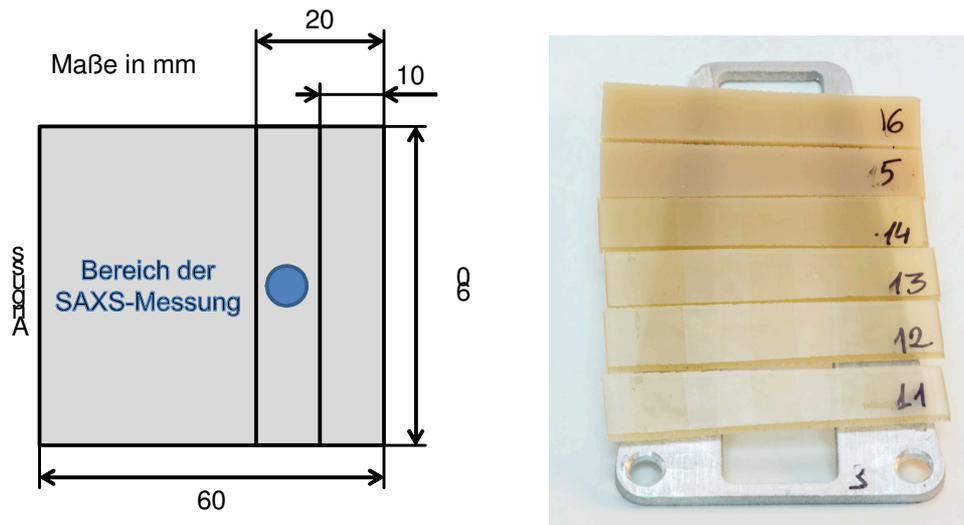


Abbildung 45: Links eine Skizze der mittels SAXS untersuchten spritzgegossenen Prüfplatte; rechts der Prüfkörperrahmen inkl. SAXS-Proben

#### 4.2.8 Verwendete Software

##### Schneckenauslegung mit Polyflow 15.0.0

Die computerunterstützte Schneckenauslegung wurde mit Hilfe des Simulationsprogramms Polyflow 15.0.0 der Firma ANSYS Inc. (Pittsburgh, US) durchgeführt. Polyflow ist ein auf der Methode der Finiten Elemente (FEM) basierendes CFD-Programm, welches zur Simulation und Analyse der kontinuierlichen Verarbeitung von Kunststoffschmelzen eingesetzt wird. Spezifische Einschränkungen des Programms hinsichtlich der Aufgabenstellungen in dieser Arbeit sind, dass Polyflow von aufgeschmolzenem Material und einer Vollfüllung der Schneckenkanäle ausgeht, was dazu führt, dass teilgefüllte Bereiche nicht definiert sind. Weiters gibt Polyflow keine Bahnlinien der Schmelzeteilchen aus und es können keine Aussagen bezüglich der Dehnung im Material getroffen werden.

##### Strömungssimulation mit Fluent CFD R14.5

Für die Simulation der Strömungsverhältnisse, genauer gesagt der Simulation der Strömungsgeschwindigkeiten innerhalb der dehnströmungserzeugenden Mehrfachdüsen, wurde das Programm Fluent CFD R14.5 der Firma ANSYS Inc. (Pittsburgh, USA) verwendet. Mit dieser Software können Simulationen im Bereich der Betriebsfestigkeit, thermomechanischen Ermüdung, Fluidmechanik, Strukturmechanik etc. durchgeführt werden. Die Simulationen wurden für ein entsprechendes Modellmaterial bei einer Anfangstemperatur von 210 °C und einem Einspritzvolumenstrom von 50 cm<sup>3</sup>/s durchgeführt. Die durchgeführten Simulationen berücksichtigen

ausschließlich Scherströmungen, da Simulationen von Dehnströmungen mit kommerziell erhältlicher Software zum jetzigen Zeitpunkt kaum möglich sind.

### **Statistische Auswertung mit Minitab 17**

Minitab 17 der Firma Minitab Inc. (Pennsylvania, USA) ist eine Software für statistische Auswertung sowie auch Qualitätsverbesserung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedlichste Versuchspläne erstellt, welche anschließend mit statistischen Standardverfahren (Varianzanalyse bzw. ANOVA) untersucht wurden. Neben F-Werten und p-Werten (Signifikanz der Faktoren) wurde auch eine Modellzuverlässigkeitsanalyse (Bestimmtheitsmaß  $R^2$ ) durchgeführt. In einigen Fällen wurde der für balancierte Fälle (Stichprobenumfang in jeder Gruppe gleich) geeignete Post-hoc Tukey-Test (Signifikanz der Faktorstufen) angewendet (siehe auch Kapitel 3.4).

### **Messdatenerfassung mit Catman Easy 3.5**

Die Messdatenaufzeichnung an der Spritzgießmaschine sowie dem Compounder erfolgte über das Messdatenerfassungssystem MX840A und die Software Catman Easy 3.5 der Firma Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH (Darmstadt, D). Mit diesem Programm wurden Forminnendruckverläufe, Formtemperaturen, Nachdruckkurven in der Spritzgießmaschine sowie die Druckverläufe im Compounder aufgezeichnet. Die Kalibration sowie auch die nachfolgende Schmelzetemperaturmessungen wurden ebenfalls mit dieser Software aufgezeichnet.

## **4.3 Versuchsplanung und -durchführung**

### **4.3.1 Optimierung des Spritzgießprozesses für PNCs**

Wie zu Beginn dieser Arbeit bereits beschrieben, mussten wichtige Vorarbeiten durchgeführt werden, damit die angestrebten Ziele dieser Dissertation, die Weiterentwicklung des Konzepts des Spritzgießcompoundierens und die Verbesserung industrierelevanter Materialeigenschaften von nanoverstärkten Polypropylenen erreicht werden konnten.

Die grundlegendste Frage ist nun jene der korrekten Zugprüfkörperherstellung mit dem in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Probekörperwerkzeug. Die richtige Probekörperherstellung ist nicht trivial, wie auch Kapitel 5.2 zeigt, und wird daher vielleicht in vielen Arbeiten nicht entsprechend analysiert. Erste Untersuchungen zeigten, dass die Verarbeitung auf der Spritzgießmaschine sogar einen signifikanten Einfluss auf die Materialeigenschaften von Probekörpern aus reinem PP hat [98]. Besonders Werkzeugtemperatur und Nachdruckhöhe konnten als hoch signifikante Einflussfaktoren identifiziert werden. Somit ist erst recht die Untersuchung der Verarbeitung

#### 4. Experimentelles

von PNCs, welche ein weitaus komplexeres Materialverhalten zeigen, eine nicht unwesentliche Aufgabe.

Das Ziel dieser Untersuchung war, optimale Prozessbedingungen für die Herstellung von Probekörpern zu ermitteln. Diese Optimierung sollte dann als Ausgangspunkt für die weitere Herstellung der Probekörper in dieser Arbeit dienen.

Geplante Zielgrößen des Versuchsplans (DoE) waren

- Steigerung des E-Moduls und
- Erhöhung der Streckspannung (Dehnfestigkeit).

Diese mechanischen Kennwerte wurden in Hinblick auf Industrieinteressen ausgewählt, da diese Werte in nahezu jeder Materialauswahl von Bedeutung sind und zusätzlich die wichtigsten mechanischen Kennwerte für Ingenieure darstellen.

#### Versuchsplanung

Mit Hilfe der Versuchsstrategie nach D. Shainin, wurden die in Tabelle 6 aufgelisteten fünf Steuerfaktoren als die entscheidendsten Einflussgrößen für die optimale Verarbeitung von Zugprüfkörpern an der Spritzgießmaschine definiert. Es wird versucht, anhand dieses Versuchsplans die Gründe für die getroffenen Entscheidungen das erste Mal etwas genauer zu erläutern.

*Tabelle 6: Steuerfaktoren und dazugehörige Werte des Split-Plot-Designs*

Steuerfaktoren	Niedrig (-)	Center (0)	Hoch (+)
Zylindertemperaturprofil (°C)	200-195-195-190	220-215-215-210	240-235-235-230
Vorlaufzeittemperatur Werkzeug (°C)	25	40	55
Dosiergeschwindigkeit (m/s)	0,1	0,2	0,3
Einspritzvolumenstrom (cm <sup>3</sup> /s)	30	60	90
Nachdruckhöhe (bar)	600	750	900

Konstante Faktoren			
Staudruck (bar)	50	Dosiervolumen (cm <sup>3</sup> )	50
Dosierverzögerungszeit (s)	15	Umschaltpunkt (cm <sup>3</sup> )	14
Kompressionsentlastung (cm <sup>3</sup> )	5	Schließkraft (kN)	550
Nachdruckzeit (s)	30	Restkühlzeit (s)	25

Der Staudruck wurde nicht variiert, da Vorversuche keine signifikanten Effekte zeigten. Die eingebrachte Scherung bei unterschiedlichen Dosiergeschwindigkeiten könnte hingegen Einfluss auf die Interkalierung und Exfolierung von nanoskaligen Schichtsilikaten haben. Die Vorgabe einer konstanten Dosierverzögerungszeit hat zum einen den Zweck, nicht die Ergebnisse von unterschiedlich langen Verweilzeiten der Polymerschmelze im Schneckenzyylinder zu messen und zum anderen die Materialschädigung auf ein Minimum zu begrenzen.

Mit Hilfe von Minitab 17 wurde ein 2-stufiger teilfaktorieller Versuchsplan im Split-Plot-Design mit 5 Faktoren und 16 Einstellungen erstellt. Dieser Versuchsplan wurde teilweise randomisiert, wobei die Zylindertemperatur als Split-Plot-Faktor (schwer veränderlicher Faktor) definiert wurde. Wie in Tabelle 7 ersichtlich, wurde der Versuchsplan mit beiden Materialien durchgeführt, wobei der erste Teil des Versuchsplans (Block 1) mit dem Material PP DM55pharm und der zweite Teil des Versuchsplans mit dem Material PP BB412E durchgeführt wurde.

Es gibt „4 Blöcke“ (Haupteinheiten), welche sich durch das Material (Block) und die Zylindertemperatur (Split-Plot) ergeben. Zu Beginn und am Ende jedes Blockes wird auf eine Einstellung (Zentralpunkt des DoE) zurückgegriffen, welche bis zum Start dieser Arbeit als Standard bei der Verarbeitung von Probekörpern verwendet wurde. Dies hat den Sinn, einerseits Abweichungen von der Linearität zu erkennen und andererseits durch systematische Veränderungen der Ergebnisse auf Trends zu schließen. Tabelle 7 zeigt die Erstellungsdaten aus Minitab 17, Tabelle 8 den faktoriellen Versuchsplan im Split-Plot-Design.

Bei Vorversuchen ergaben sich Standardabweichungen  $\sigma$  von 24 MPa (1,5 %) für den E-Modul. Aus diesem Grund kann über Gleichung ( 15 ) und einem detektierbaren Unterschied  $\Delta\mu$  von 50 MPa (3 %) eine benötigte Teileanzahl N von ca. 15 Einzelversuchen errechnet werden. Beim PP BB412E kann auf Grund der geringen Standardabweichung sogar ein Unterschied  $\Delta\mu$  von 35 MPa mit einer Wahrscheinlichkeit von 90 % detektiert werden. Die Faustformel für die Beurteilung einer ausreichend hohen Signifikanz zur Durchführung von Experimenten  $D : d \geq 5 : 1$ , (im konkreten Fall betrug die Differenz D ca. 100 MPa und d ca. 25 MPa) erbrachte den Wert 4, was somit eigentlich schon unterhalb der Grenze liegt.

Eine genauere Abschätzung der Vorversuche, ob der Effekt zwischen „schlechter“ und „guter“ Einstellung signifikant ist, wurde noch mit Hilfe des Vertrauensbereichs (Gleichung ( 17 )) vorgenommen. Bei dieser genaueren Abschätzung der Signifikanz der beiden Effekte stellt sich heraus, dass es sich sogar um einen hochsignifikanten Unterschied bei diesen beiden extremen Einstellungen handelte und somit eine Durchführung des geplanten teilfaktoriellen Versuchsplan sinnvoll ist.

#### 4. Experimentelles

Da ein 2-stufiger teilfaktorieller Versuchsplan mit 5 Faktoren und 16 Einstellungen (Auflösung V) durchgeführt wird, kann nach Gleichung ( 16 ) abgeschätzt werden, dass eine Realisierung pro Kombination für eine genügend hohe Auflösung ausreichend wäre. Da aber, bei einer 1-fachen Realisierung die Zufallsstreuung durch Pooling und vor allem die Genauigkeit der Bestimmung des E-Moduls durch Zugprüfung zu sehr streut, werden 15 Zugprüfkörper (entspricht  $n = 15$ ) pro Faktorenstufe hergestellt und getestet.

Tabelle 7: Erstellungsdaten Minitab 17

Erstellungsdaten aus Minitab 17			
Faktoren	5	Haupteinheiten (HE)	4
Schwer veränderlich	1	Durchläufe je HE	8
Durchläufe	32	Replikationen je HE	2
Blöcke	2	Replikationen je UE	1
Auflösung	V	Fraktion	$\frac{1}{2}$
Versuchsplangenerator E		ABCD	

Tabelle 8: Faktorieller Versuchsplan – Split-Plot-Design (nur 1 Block dargestellt)

Nr.	Zylindertemp. (°C)	Vorlauftemp. (°C)	Dosiergeschw. (m/s)	Einspritzvol. (cm <sup>3</sup> /s)	Nachdruck (bar)
1	200	25	0,1	30	900
2		25	0,1	90	600
3		55	0,1	30	600
4		55	0,3	30	900
5		55	0,1	90	900
6		25	0,3	30	600
7		25	0,3	90	900
8		55	0,3	90	600
9	240	25	0,3	90	600
10		55	0,1	30	900
11		55	0,3	30	600
12		25	0,1	30	600
13		55	0,1	90	600
14		25	0,3	30	900
15		25	0,1	90	900
16		55	0,3	90	900

#### 4. Experimentelles

Um eine erste Optimierung zu starten und auch nichtlineare Zusammenhänge zu identifizieren, wurde aufbauend auf den teilfaktoriellen Versuchsplan ein Wechselwirkungsversuchsplan konzipiert. Es handelte sich dabei um einen flächenzentrierten und nicht einen Stern-Wechselwirkungsversuchsplan, da die untere Temperaturgrenze bei 200 °C eine technische Grenze darstellt. Somit wurde der Split-Plot-Versuchsplan „erweitert“, womit sich der in Tabelle 9 dargestellte Versuchsplan mit den Steuerfaktorwerten ergab.

*Tabelle 9: Erweiterter flächenzentrierter Wirkungsflächenversuchsplan*

Nr.	Zylindertemp. (°C)	Voralufttemp. (°C)	Dosiergeschw. (m/s)	Einspritzvol. (cm <sup>3</sup> /s)	Nachdruck (bar)
33	200	40	0,2	60	750
34	240				
35	220	25	0,2	60	750
36		50			
37	220	40	0,1	60	750
38			0,3		
39	220	40	0,2	90	750
40				30	
41	220	40	0,2	60	600
42					900

In Tabelle 9 ist nur die erste Hälfte des flächenzentrierten Wirkungsflächenversuchsplans dargestellt, da die zweite Hälfte für das zweite Material gleich aussah. In diesem Fall wurde die Durchlaufreihenfolge nicht randomisiert, da die Versuche ansonsten zu lange gedauert hätten.

Abschließend sollte noch erwähnt werden, dass die Nachdruckzeit, welche als einer der wichtigsten Verarbeitungsparameter gilt, nicht variiert wurde. Das hat den Grund, dass die Probekörper-Kavität bei allen Versuchen versiegelt werden sollte, was eigentlich nur durch unterschiedliche Nachdruckzeiten bei unterschiedlichen Masstemperaturen möglich ist. Da das Probekörperwerkzeug allerdings mit Temperatur-Druck-Sensoren ausgerüstet war, konnte der Siegelpunkt mittels des angussnahen Drucksensors gut bestimmt werden. Somit wurde die Nachdruckzeit an die Situation mit höchster Zylinder- und Werkzeug-Vorlaufemperatur angepasst (starker Abfall der Forminnendruckkurve) und für alle weiteren Versuchseinstellungen verwendet.

Nach Vorversuchen mit der forminnendruckabhängigen Umschaltung und weiterführender Literaturrecherche [74] wurde beschlossen, volumenabhängig umzuschalten. Der Umschaltzeitpunkt wurde bei allen Versuchen konstant gehalten.

## Versuchsdurchführung

Wie bereits bei der Versuchsplanung, wird bei der Versuchsdurchführung exemplarisch für dieses erste experimentelle Kapitel die Vorgehensweise genauer beschrieben. In den weiteren Kapiteln werden dann nur mehr Unterschiede zu diesem Ablauf vorgestellt. Grundsätzlich gliedern sich alle Versuche in die Compoundherstellung (3-in-1 oder MB-Prozess), gefolgt von der konventionellen Verarbeitung oder dem einstufigen Spritzgießcompoundieren, sowie der anschließenden mechanischen, thermischen und/oder optischen Probekörper-Charakterisierung und der statistischen Auswertung und Analyse der Ergebnisse.

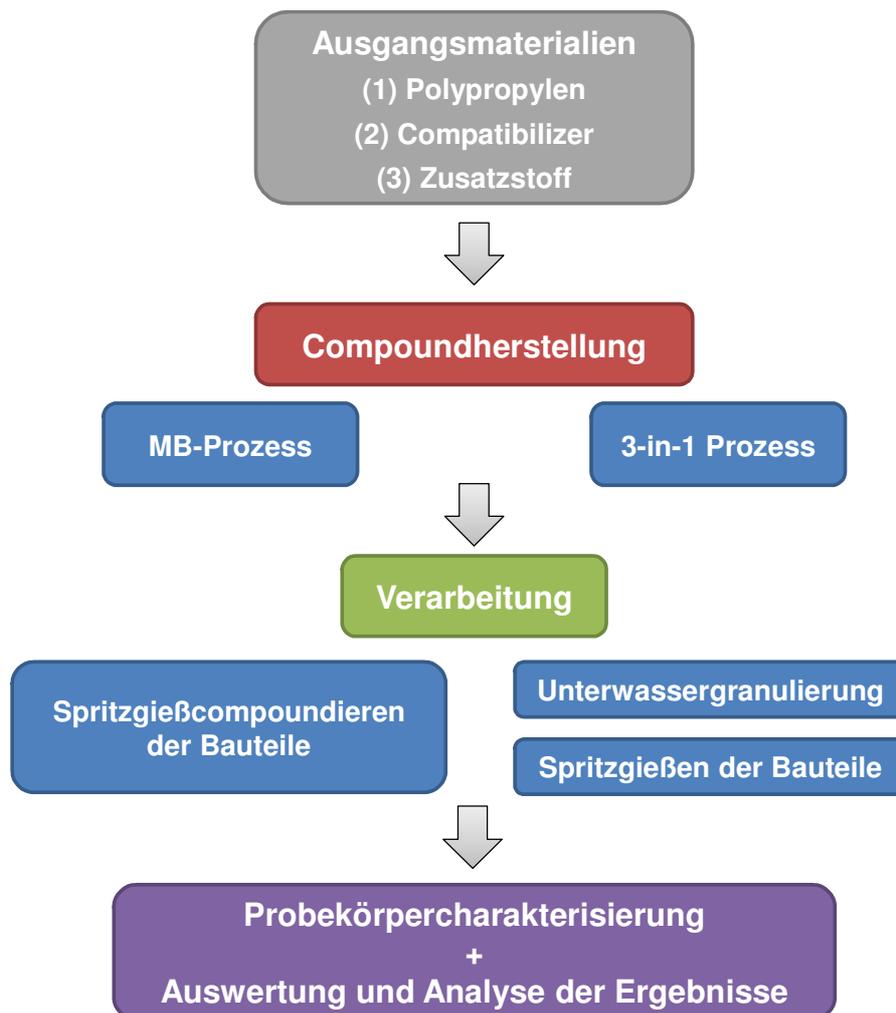


Abbildung 46: Allgemeine schematische Darstellung eines Versuchsablaufs

In Tabelle 10 sind die sogenannten konstanten Compoundier-Prozessparameter dargestellt, welche für einen Großteil der in dieser Arbeit vorgestellten Versuche verwendet wurden. Die Prozessparameter für die Herstellung der Vielweckprüfkörper dieser Arbeit können der Tabelle 11 entnommen werden. Sobald es zu Ausnahmen bzw. Änderungen der Prozessparameter kam, werden diese im Text oder in einer Tabelle gesondert angegeben.

#### 4. Experimentelles

Tabelle 10: Konstante Prozessparameter für die Herstellung der Compounds in dieser Forschungsarbeit, (\*) SP...Schmelzepumpe, SW...Siebwechsler, AV...Anfahrventil, UWG...Unterwassergranulierung, ZZ...Zylinderzone

Parameter	Einheit	Wert	
Extruderlänge	D	44	
Polymer	-	PP DM55pharm	PP BB412E
Temperatur der Zylinderzonen	°C <sup>(ZZ)</sup>	170 <sup>(1)</sup> -185 <sup>(2)</sup> -200 <sup>(3-11)</sup>	200 <sup>(1)</sup> -215 <sup>(2)</sup> -230 <sup>(3-11)</sup>
1. Füllstoff	-	Nanofil 5	
2. Füllstoff	-	Scona TPPP 2112 GA	
Menge Polymer	Gew.-%	90	
Menge 1. Füllstoff	Gew.-%	5	
Menge 2. Füllstoff	Gew.-%	5	
Anlagenkonfiguration	-	Extruder (44D)-SP-SW-AV-UWG *	
Schneckendrehzahl	U/min	100	
Seitenbeschickungs- drehzahl	U/min	50	
Durchsatz	kg/h	5	
Vakuumpumpe	mbar	750	
Staudruck Schmelzepumpe	bar	5	
Siebeinsatz	-	Stützplatte	

Tabelle 11: Konstante Parameter für die Herstellung der Zugprüfkörper in dieser Forschungsarbeit

Parameter	Einheit	Wert	
Polymer	-	PP DM55pharm	PP BB412E
Zylindertemperaturprofil	°C <sup>(ZZ)</sup>	190 <sup>(1)</sup> -195 <sup>(2-3)</sup> -200 <sup>(4-5)</sup>	220 <sup>(1)</sup> -225 <sup>(2-3)</sup> -230 <sup>(4-5)</sup>
Temp. Umschaltweiche	°C	200-200-... (8x)	230-230-... (8x)
Vorlauftemperatur Werkzeug	°C	55	
Nachdruckhöhe	bar	900	
Staudruck	bar	50	
Einspritzvolumenstrom	cm <sup>3</sup> /s	90	
Dosiergeschwindigkeit	m/s	0,3	

#### 4. Experimentelles

Für den Fall der Optimierung der Prozessgrößen zur Herstellung von Spritzgießkörpern aus PNCs wurden beide PP Grundpolymere DM55pharm sowie BB412E verwendet. Die Compound-Herstellung erfolgte im 3-in-1 Prozess (siehe Kapitel 4.1.4), wobei im Gegensatz zu den Standardparametern aus Tabelle 10 auch das Compound mit dem Grundpolymer PP BB412 mit dem niedrigen Temperaturprofil 170<sup>(1)</sup>-185<sup>(2)</sup>-200<sup>(3-11)</sup> hergestellt wurden. In Summe wurden von beiden PP-Typen jeweils ca. 150 kg Granulat compoundiert.

Für die Herstellung der Compounds wurde die Standard-Schneckengeometrie verwendet (siehe Tabelle 12). Bis auf das Kapitel computerunterstützte Schneckenoptimierung (siehe Kapitel 4.3.2) wurde ausschließlich mit der in Vorversuchen optimierten Schneckengeometrie operiert, welche auch bis zum jetzigen Zeitpunkt die besten mechanischen Ergebnisse von PNC Bauteilen liefert. Charakteristisch für diese Standard-Schneckengeometrie sind die vier Knetblöcke mit vier bzw. fünf Knetelementen (3 Knetscheiben) sowie einer Gegenförderzone.

*Tabelle 12: Eingesetzte Standard-Schneckengeometrie für die Verarbeitung der PP-PNCs (Schneckenelemente siehe Abbildung 48)*



Elementnummer	Schneckenelement	Länge (mm)	Kumulierte Länge (mm)
1	GFA 2-20-30 A	30	40
2-4	GFA 2-40-30	90	130
5-8	GFA 2-30-30	120	250
9-11	KB 3-2-15-60GRD-RE	45	295
12	KB 3-2-15-30GRD-LI	15	310
13-15	GFA 2-40-30	90	400
16-17	GFA 2-30-30	60	460
18-21	KB 3-2-15-60GRD-RE	60	520
22	KB 3-2-15-30GRD-LI	15	535
23-24	GFA 2-40-30	60	595
25-26	GFA 2-30-30	60	655
27-28	KB 3-2-15-60GRD-RE	30	685
29-30	KB 3-2-15-90GRD	30	715
31	KB 3-2-15-30GRD-LI	15	730
32-34	GFA 2-40-30	90	820
35	GFA 2-30-30	30	850
36	GFA 2-20-30-LI	30	880
37-39	GFA 2-40-30	90	970
40-42	GFA 2-30-30	90	1060
43-44	KB 3-2-15-60GRD-RE	30	1090
45	KB 3-2-15-90GRD	15	1105
46	KB 3-2-15-30GRD-LI	15	1120
47-49	GFA 2-30-30	90	1210

Die Prozessparameter für die Herstellung der Vielzahlprüfkörper entsprechen in diesem Kapitel natürlich nicht den konstanten Prozessparametern aus Tabelle 11, sondern den oben angeführten Versuchsplänen (siehe Tabelle 8 und Tabelle 9). Die Prozessdaten wurden zum einen mit dem spritzgießinternen Prozessdaten-Protokoll (PDP) und zusätzlich noch mit dem Messdatenerfassungssystem QuantumX 840A aufgenommen. Dies ermöglicht eine nachträgliche Betrachtung des Prozesses mit der mitgelieferten Software Catman Easy 3.5 und eine Auswertung der Prozesskennzahlen mittels Minitab 17. Die Zugprüfungen erfolgten nach Norm DIN EN ISO 527 auf der Zwick-Universalprüfmaschine vom Typ Z250.

#### **4.3.2 Optimierung des Compoundierprozesses für PNCs**

Die zuvor überlegte Reihenfolge bei der Optimierung des Compoundierprozesses für PNCs konnte nicht eingehalten werden, weshalb einige Erkenntnisse parallel generiert wurden. Konkret wurde z.B. die Compoundoptimierung nicht vor der Prozess- und Schneckenoptimierung beendet. Das ist der Grund, weshalb in diesen Kapiteln mit dem zuvor definierten „Standardmaterial“ und nicht mit dem schlussendlich auf mechanische Eigenschaften optimierte Material gearbeitet wurde.

#### **Prozessoptimierung im Compoundierprozess**

Für die Inbetriebnahme und darauffolgende Untersuchungen wurden bereits rund 50 verschiedene Compounds mit unterschiedlichsten Verarbeitungsbedingungen hergestellt. Variiert wurden dabei Schneckendrehzahl, Staudruck der Schmelzepumpe, Temperaturprofil des Compounders, Siebeinsätze, Vakuumentgasung sowie die Verfahrenslänge des Compounders. Des Weiteren wurden die Direktverarbeitung über den Spritzgießcompounder, die getrennte Verarbeitung über Compounder und Spritzgießmaschine sowie die gleichzeitiger Eindosierung aller Komponenten (3-in-1 Prozess) oder die konventionelle Herstellung über den 2-stufige MB-Prozess untersucht.

Eines der wichtigsten Ergebnisse bei den Untersuchungen war, dass das Temperaturprofil am Compounder enormen Einfluss auf den E-Modul und die Streckspannung besitzt. Desto tiefer das Zylindertemperaturprofil war, desto höhere Materialkennwerte konnte erzielt werden. Das bedeutet demnach, dass zu hohe Zylinder- bzw. Schmelzetemperaturen zu deutlichen Materialabbau (bis zu 15 % Senkung des E-Moduls bei 30 °C Temperaturerhöhung) führen.

Im Kapitel Prozessoptimierung im Compoundierprozess werden Variationen der Schneckendrehzahl, des Staudrucks, des Drucks der Schmelzepumpe sowie der Extruderlänge nochmals systematischer durchgeführt. Die Verweilzeit und die eingebrachte Energie (Scher- und Dehneintrag) sind bei der Herstellung von Polymer-

#### 4. Experimentelles

Nanocomposites (PNCs) die beiden wichtigsten Prozessparameter. Somit sind die Anlagenkonfiguration und die Schneckengeometrie essentiell für die Qualität der Polymerschmelze. Die Schmelzepumpe sowie die unterschiedliche Verfahrenslänge steuern die Verweilzeit und die Schneckendrehzahl und die Schneckenkonfiguration die eingebrachte Energie. Problematisch dabei ist natürlich das gegenläufige Verhalten von Verweilzeit und induzierter Scher- und Dehnenergie.

#### Versuchsplanung

Der durchgeführte Versuchsplan mit den dazugehörigen Prozessparametern kann Tabelle 13 entnommen werden. Es werden dabei nur die Versuche mit der Extruderlänge 44D aufgelistet, da sie mit den Versuchen mit 52D identisch sind.

*Tabelle 13: Versuchsplan für die Herstellung der PNCs; die Extruderlänge ist dabei ein Vielfaches des Schneckendurchmessers D*

Nr.	Extruderlänge D	Schneckendrehzahl (U/min)	Gegendruck (bar)
1	44	50	50
2			75
3			100
4		100	50
5			75
6			100
7		150	50
8			75
9			100

Es muss angemerkt werden, dass die Schneckendrehzahlen relativ gering sind. Grund dafür sind die hochviskosen PP-Typen (siehe Kapitel 4.1.1), welche keine höheren Drehzahlbereiche erlaubten. Zusätzlich ist auch der Gegendruck der Schmelzepumpe innerhalb gewisser Grenzen beschränkt, da eine weitere Druckerhöhung zu einem Rückstau in die Vakuumentgasung führt, welche jedoch für die Herstellung von PNCs unabdingbar ist.

#### Versuchsdurchführung

Im Fall der Prozessoptimierung des Compoundierprozesses wurde PP Bormed DM55pharm verwendet. Das Polymer wurde jeweils mit 5 % Nanofüllstoff und 5 % Compatibilizer gefüllt, wobei die Herstellung im 3-in-1 Prozess erfolgte. Mit Ausnahme der Variation von Extruderlänge, Schneckendrehzahl und Gegendruck können die Prozessparameter Tabelle 10 entnommen werden, wobei der Durchsatz

auf 6 kg/h erhöht wurde. In Summe wurden bei jeder Einstellung ca. 25 kg Granulat compoundingiert.

Die gewählten Einstellungen für die Herstellung der Zugprüfkörper können Tabelle 14 entnommen werden. Sie entsprechen nicht den Parametern der Optimierung des Spritzgießprozesses für PNCs, was wiederum dem parallelen Ablauf mancher Arbeiten geschuldet ist. Die Prozessdaten wurden neuerlich mit dem spritzgießinternen Prozessdaten-Protokoll (PDP) und dem Messdatenerfassungssystem QuantumX 840A aufgenommen. Die Zugprüfung wurden nach Norm DIN EN ISO 527 auf der Zwick-Universalprüfmaschine des Typs Z250 durchgeföhrt.

*Tabelle 14: Parameter für die Herstellung der Zugprüfkörper des Kapitels Prozessoptimierung im Compoundierprozess*

Parameter	Einheit	Wert
Zylindertemperatur	°C <sup>(ZZ)</sup>	190 <sup>(1)</sup> -200 <sup>(2-3)</sup> -210 <sup>(4-5)</sup>
Vorlaufemperatur Werkzeug	°C	40
Nachdruckhöhe	bar	800
Staudruck	bar	50
Einspritzvolumenstrom	cm <sup>3</sup> /s	75
Dosiergeschwindigkeit	m/s	0,075

### Computerunterstützte Schneckenoptimierung

Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit der computerunterstützten Schneckenoptimierung. Im Folgenden wird kurz die Versuchsplanung sowie die Versuchsdurchführung erläutert, welche der Arbeit von Winkler-Ebner [162] entstammen und hier in gekürzter und leicht veränderter Form wiedergegeben werden.

Die Auslegung von Extrudern basiert häufig auf Erfahrung und „Trial and Error“. Durch den Softwareinsatz zur Simulation des Prozessverhaltens von Extrudern kann sowohl der Kosten- als auch der Zeitaufwand entscheidend gesenkt werden. Durch die oft eingeschränkte Variabilität des Eingangsmaterials und der Prozessparameter stellt die Schneckengeometrieconfiguration häufig eine zentrale Größe zur Optimierung und Auslegung von Gleichdrall-Doppelschneckenextrudern dar. Mathematische Modelle ermöglichen es, verschiedene Schneckenkonfigurationen und Betriebspunkte theoretisch zu testen und zu bewerten [126].

Eine analytische Beschreibung von Strömungsvorgängen in Doppelschneckenextrudern ist aufgrund der Nichtlinearität der entstehenden Gleichungen nahezu unmöglich. Deshalb müssen numerische Methoden angewendet werden, was aber

zu einer Erhöhung des Rechenaufwandes und einer meist ungenügenden Genauigkeit auf Grund von Vereinfachungen führt. Eine ausreichende Genauigkeit dieser Berechnungen von strömenden Kunststoffschmelzen kann lediglich mit CFD-Programmen (Computational Fluid Dynamics) erreicht werden [162].

### Versuchsplanung

Nach ausgiebigen Vorversuchen wurden für die Simulation sowie für die experimentellen Untersuchungen die Schneckengeometrie, die Schneckendrehzahl sowie der Druck am Ende des Schneckenbereichs (Gegendruck) als die drei Steuerfaktoren des vollfaktoriellen Versuchsplans mit zwei Zentralpunkten festgelegt (siehe Tabelle 15). Zwei Zentralpunkte wurden deshalb gewählt, weil es keine Mittelstufe bei der Schneckengeometrie gibt und deshalb der Zentralpunkt mit beiden Schneckengeometrien abgefahren wurde.

*Tabelle 15: Steuerfaktoren des vollfaktoriellen Versuchsplans der computer-unterstützten Schneckenauslegung*

Steuerfaktoren	Niedrig (-)	Center (0)	Hoch (+)
Schneckengeometrie	standard (s)	-	optimiert (o)
Schneckendrehzahl (U/min)	55	100	145
Gegendruck (bar)	15	30	45

Die Standardschneckengeometrie und die optimierte Schneckengeometrie sind bis auf einen Schneckenabschnitt identisch, daher unterschieden sich die Elemente nur an der axialen Position bei 760 mm bis 880 mm (siehe Abbildung 47). Die Grundidee dahinter war der Abbau der Druckspitze bei maximaler Dissipation und erhöhter Verweilzeit. Aus diesem Grund wurden anstelle der 3 Fördererlemente (2 x GFA 2-40-30 + 1 x GFA 2-30-30) und dem Rückfördererlement (GFA 2-30-30-LI) 2 Mischelemente GFM 2-30-30, gefolgt von 4 Knetblöcken KB 3-2-15-30GRD-LI eingesetzt.

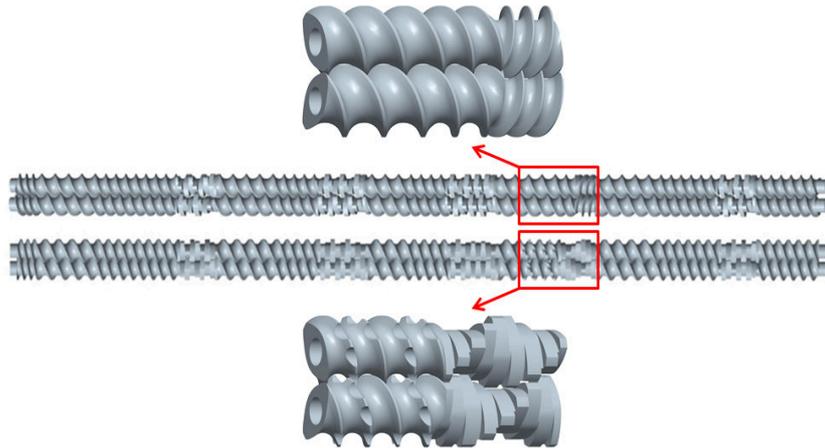


Abbildung 47: Vergleich der Standard-Schneckengeometrie (oben) und der optimierten Schneckengeometrie (unten) [162]

Da derselbe vollfaktorielle Versuchsplan für beide Materialien verwendet wurde, wird dieser nur für PP DM55pharm dargestellt (siehe Tabelle 16). Zusätzlich sollte noch erwähnt werden, dass in Einzelversuchen der Durchsatz (8 kg, 11 kg und 16 kg), sowie die standardmäßig verwendete „normale“ Düsengeometrie der Spritzgießmaschine beim Spritzgießcompoundieren durch eine hyperbolische Düsengeometrie ausgetauscht wurde, was in Summe insgesamt 32 Versuchseinstellungen ergab.

Tabelle 16: Vollfaktorieller Versuchsplan mit 2 Zentralpunkten der experimentellen Untersuchungen

Nr.	Schneckengeometrie	Schneckendrehzahl (U/min)	Gegendruck (bar)
1	standard	55	15
2			45
3		145	15
4			45
5	optimiert	55	15
6			45
7		145	15
8			45
9	standard	100	30
10	optimiert		

Anhand der erhaltenen Simulationsergebnisse, vor allem der Dissipationswerte und Druckwerte, wurde eine zweite, „optimierte“ Schneckengeometrie virtuell aufgebaut und nach dem Muster der Standardgeometrie simuliert. Es wurden ausschließlich

nicht-isotherme Berechnung zur Überprüfung der Ergebnisse durchgeführt, da eine isotherme Simulation aufgrund eines Polyflow-Softwarefehlers, nicht möglich war.

Die Ausgangsgeometrie für den Simulationsprozess wurde aus den acht unterschiedlichen Geometrien der einzelnen Schneckenelemente gebildet (siehe Abbildung 48). Im Falle der Simulation von Einzelementen konnten die Step-files der einzelnen Elemente direkt in den DesignModeler von Polyflow geladen werden, im Falle der Simulation einzelner Schneckenabschnitte wurden die Step-files der zusammengesetzten Einzelemente verwendet.

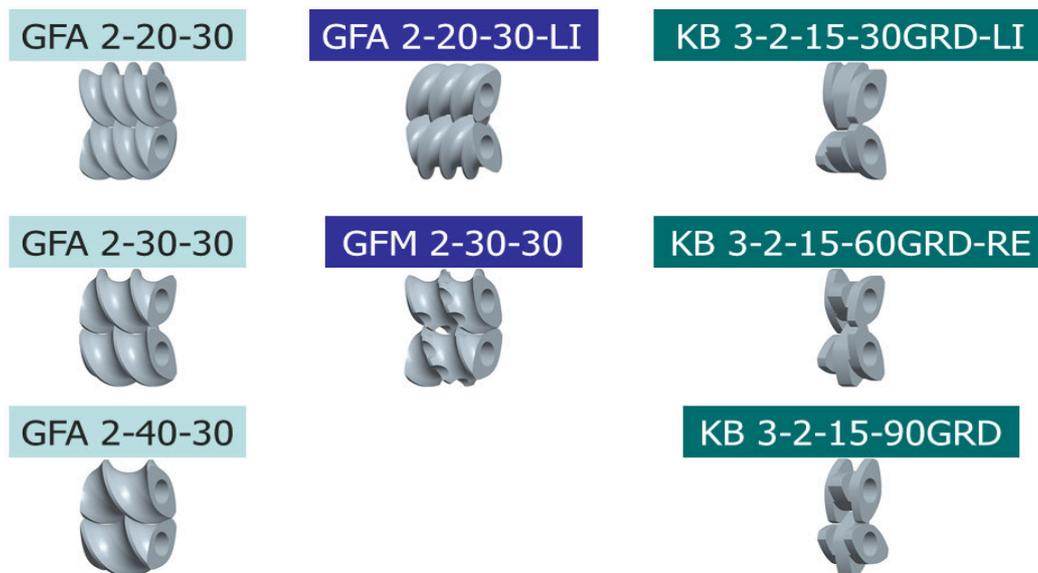


Abbildung 48: Übersicht über die verwendeten Schneckenelemente

### Versuchsdurchführung

Nach der Fertigstellung der Simulation wurde eine Druckvalidierung der Simulationsergebnisse durchgeführt. Dazu wurden in Summe fünf Druckaufnehmer beginnend nach der Seitendosierung bei 495 mm axialer Länge bis zu 1155 mm Länge in der letzten Zylinderzone platziert. Die Druckvalidierung sowie auch die Herstellung der Prüfkörper für Zugprüfungen und SAXS-Untersuchungen wurden mit PP DM55pharm und PP BB412E durchgeführt. Die beiden Polymere wurde jeweils mit 5 % Nanofüllstoff und 5 % Compatibilizer gefüllt, wobei die Herstellung im 3-in-1 Spritzgießcompoundierprozess erfolgte. Die Prozessparameter für die Herstellung der Compounds dieses Unterkapitels können Tabelle 10 entnommen werden, wobei der Durchsatz standardmäßig auf 8 kg/h erhöht wurde.

Die Prozessparameter für die Herstellung der Vielzweckprüfkörper, können Tabelle 11 entnommen werden, wobei der Staudruck (10 bar) und die Dosiergeschwindigkeit aufgrund des Spritzgießcompoundierprozesses geändert werden mussten. Die Dosiergeschwindigkeit ergibt sich beim Spritzgießcompoundieren durch

den Durchsatz und den eingestellten Staudruck und übersteigt somit normalerweise die eingestellten 0,3 m/s. Die Parameter für die Herstellung der Prüfplatten zur SAXS-Messung waren konstant, lediglich der Umschaltzeitpunkt und die Nachdruckzeit wurden leicht adaptiert.

Im Anschluss an die Herstellung der Probekörper wurden diese, angelehnt an die Norm DIN EN ISO 527, auf der Zwick-Universalprüfmaschine des Typs Z250 und der Bruker SAXS-Messanlage geprüft. Anschließend wurde mit Hilfe der Software Minitab 17 die Versuchsserien teilweise durch paarweise oder mehrfache Varianzanalyse statistisch analysiert und ausgewertet.

### **Compoundoptimierung**

Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit der systematischen Compoundoptimierung bzw. Materialentwicklung. Es werden neben einem ersten Screening von Nanofüllstoffen und Compatibilizern auch unterschiedliche Verhältnisse von Zusatzstoff und Compatibilizer untersucht. Im Folgenden wird kurz die Versuchsplanung sowie die Versuchsdurchführung erläutert, welche der Arbeit von Sundaresan Arunachalam [2] entstammen und hier in kompakter Form wiedergegeben werden.

### **Vorversuche zur Bestimmung der Compoundbestandteile**

Zu Beginn wurde in einem großen Screening die „besten“ 4 nanoskaligen Schichtsilikate (siehe Kapitel 4.1.3) sowie die 4 „besten“ Compatibilizertypen (siehe Kapitel 4.1.2) mit Hilfe eines Versuchsplans und statistischen Auswertemethoden identifiziert. Auf Grund der großen Anzahl an Versuchen wird in dieser Arbeit jedoch nur kurz auf dieses Screening eingegangen, sondern auf die Arbeit [2] verwiesen.

### **Versuchsplanung**

Nachdem die Bestandteile der Compounds definiert waren, wurde zusätzlich beschlossen, drei unterschiedliche Verhältnisse von Zusatzstoff zu Compatibilizer zu testen. Auffallend dabei ist, dass dafür relativ hohe Prozentsätze an Nanofüllstoffen gewählt wurden. Der Grund dafür ist, dass die gravimetrischen Dosierwaagen sowie der Prozess des Spritzgießcompoundierens, welcher für die Herstellung der Compounds bzw. Prüfkörper (Vielzweckprüfkörper, Prüfplatten) verwendet wurde, an gewisse Randbedingungen geknüpft ist und somit die Wahl dementsprechend angepasst werden musste. Es wurde somit immer 85 Gew.-% Polymer und 15 Gew.-% an Zusätzen in unterschiedlichen Verhältnissen verwendet.

Der durchgeführte Versuchsplan kann Tabelle 17 entnommen werden. Es werden dabei nur die Versuche mit dem Polymer PP DM55pharm aufgelistet, da sie mit den

#### 4. Experimentelles

Versuchen mit PP BB412E identisch sind. In Summe wurden 96 Versuchssubstanzen hergestellt.

Tabelle 17: Versuchsplan für die Herstellung der PNCs im SGC-Prozess

Nr.	Nanofüllstoff (N)	Compatibilizer (C)	Verhältnis - N:C (Gew.-%)
1-3	Nanofil® 5	Scona TPPP 2112 GA	10 : 5
4-6	Cloisite® Na <sup>+</sup>		7,5 : 7,5
7-9	MICA HLP 100 AS		5 : 10
10-12	Bentone® 38		
13-15	Nanofil® 5	Scona TPPP 2003 GB	10 : 5
16-18	Cloisite® Na <sup>+</sup>		7,5 : 7,5
19-21	MICA HLP 100 AS		5 : 10
22-24	Bentone® 38		
25-27	Nanofil® 5	Fusabond® P613	10 : 5
28-30	Cloisite® Na <sup>+</sup>		7,5 : 7,5
31-33	MICA HLP 100 AS		5 : 10
34-36	Bentone® 38		
37-39	Nanofil® 5	Fusabond® P353	10 : 5
40-42	Cloisite® Na <sup>+</sup>		7,5 : 7,5
43-45	MICA HLP 100 AS		5 : 10
46-48	Bentone® 38		

#### Versuchsdurchführung

Im Fall der Compoundoptimierung wurde neuerlich die Herstellung im 3-in-1 Prozess mit dem Spritzgießcompoundierverfahren gewählt. Das bedeutet, die schnellstmögliche Herstellung eines Bauteils mit nur einem Plastifizierungsvorgang. Es wurde hier, als zusätzliche Aktivierung der Schmelze, mit der kurzen hyperbolischen Düse (siehe Abbildung 49 (c)) operiert, um mit zusätzlichem Dehneintrag die Interkalierung und Exfolierung der Schichtsilikate zu verbessern. Genauere Informationen zum Thema verbesserte Interkalierung und Exfolierung mittels Dehnströmungen gibt es in Kapitel 4.3.4. Die Prozessparameter für die Herstellung der Compounds, welche in diesem Unterkapitel verwendet wurden, können Tabelle 10 entnommen werden. Der Durchsatz wurde auf 8 kg/h und der Staudruck auf 25 bar erhöht. Aufgrund eines Defekts der normalerweise verwendeten Flüssigkeitsring-Vakuumpumpe (750 mbar) musste ein anderes Modell verwendet werden, womit ein Vakuum von 600 mbar erreicht werden konnte.

Die Prozessparameter für die Herstellung der Vielzweckprüfkörper, können Tabelle 11 entnommen werden, wobei der Einspritzvolumenstrom auf 30 cm<sup>3</sup>/s reduziert wurde und der Staudruck (10 bar) sowie die Dosiergeschwindigkeit neuerlich aufgrund des Spritzgießcompoundierprozesses geändert wurden. Die Parameter für die Herstellung der Prüfplatten zur SAXS-Messung waren unverändert, lediglich der Umschaltpunkt und die Nachdruckzeit wurden leicht angepasst.

Im Anschluss an die Herstellung der Probekörper wurden diese nach Norm DIN EN ISO 527 auf der Zwick-Universalprüfmaschine des Typs Z250 und der Bruker SAXS-Messanlage geprüft. Anschließend wurde mit Hilfe der Software Minitab 17 die Versuchsserien teilweise durch paarweise oder mehrfache ANOVA statistisch analysiert und ausgewertet.

#### **4.3.3 Ermittlung des Kriechverhaltens von PNCs**

Der nächste Abschnitt dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem viskoelastischen Verhalten (Kriechverhalten) von PNCs. Entscheidenden Einfluss auf die Güte der Compounds hat dabei der Anteil des Compatibilizers im Gesamtsystem des PNCs. Er ist für die Anbindung der Schichtsilikate in der Polymerschmelze verantwortlich und hat somit entscheidenden Einfluss auf das viskoelastische- bzw. Langzeit-Verhalten der compoundingierten Kunststoffe [88].

#### **Versuchsplanung**

Das zeitabhängige viskoelastische Verhalten unterschiedlich hoch gefüllter PNCs wird in dieser Arbeit mit Hilfe von Kriechversuchen bestimmt. Der Kriechmodul  $E_c(t)$  gibt Auskunft über das temperatur- und zeitabhängige Verhalten bei konstant anliegender Last. Zusätzlich wurden Zugprüfungen im Abstand von 1 Jahr durchgeführt, um das Nachkristallisationsverhalten der PP Prüfkörper zu bestimmen.

Da diese Form der Analyse sehr zeitintensiv ist, wurden pro Grundmaterial zwei Compounds (einmal mit 5 Gew.-% Nanofil 5 und 5 Gew.-% Scona TPPP 2112 und einmal mit 10 Gew.-% Nanofil 5 und 10 Gew.-% Scona TPPP 2112) sowie das Grundpolymer selbst vermessen. Die Kriechkurven wurden für insgesamt drei Temperaturen gemessen und der Versuchsplan ist in Tabelle 18 dargestellt.

#### 4. Experimentelles

*Tabelle 18: Versuchsplan der Kriechversuche exemplarisch für PP DM55pharm*

Nr.	Spannung (MPa)	Material	Temperatur (°C)
1	5	reines PP	23
2			31,5
3			40
4		PP + 5 Gew.-%	23
5			31,5
6			40
7		PP + 10 Gew.-%	23
8			31,5
9			40

Für die Messungen des E-Moduls und der Streckspannung im herkömmlichen Zugversuch wurden zusätzlich noch Prüfkörper bei unterschiedlichen Füllgraden hergestellt. Da die Einstellungen für beide Grundpolymere gleich waren, werden nur die Versuche für PP DM55 tabellarisch aufgelistet (siehe Tabelle 19).

*Tabelle 19: Unterschiedliche Füllgrade für das Polymer PP DM55pharm*

Nr.	Polymer	Anteil (Gew.-%)	Compatibilizer	Anteil (Gew.-%)	Schicht-silikat	Anteil (Gew.-%)
1	PP DM55 pharm	93	Scona TPPP 2112	3,5	Nanofil 5	3,5
2		90		5		5
3		85		7,5		7,5
4		80		10		10

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten, wurden jeweils 3 Prüfkörper bei den Kriechversuchen und 15 Prüfkörper bei den Zugprüfungen getestet.

#### **Versuchsdurchführung**

Die Herstellung der PNCs für die Untersuchung des Kriechverhaltens erfolgte im 3-in-1 Spritzgießcompoundierprozess. Die Prozessparameter für die Herstellung am Compounder können Tabelle 10 entnommen werden. Der Durchsatz wurde dabei auf 10 kg/h erhöht. Die Prozessparameter für die Herstellung der Vielzweckprüfkörper können Tabelle 11 entnommen werden. Der Staudruck (10 bar) sowie die Dosiergeschwindigkeit wurden neuerlich aufgrund des Spritzgießcompoundier-

prozesses geändert. In Summe wurden 80 Vielweckkörper und 20 Prüfplatten pro Versuchseinstellung produziert, wobei für die Herstellung der Prüfplatten zur SAXS-Messung der Umschaltzeitpunkt und die Nachdruckzeit minimal verändert wurden.

Um in diesem Zusammenhang Ergebnisse über den Einfluss von Dehnströmungen auf die viskoelastischen Eigenschaften von PNCs zu generieren, wurde beim Spritzgießcompounding der beiden gefüllten PP-Typen die kurze hyperbolische Düse (H10) eingesetzt (siehe Abbildung 49).

#### **4.3.4 Verbesserung von Interkalierung und Exfolierung mittels Dehnströmungen**

Wie in Kapitel 5.5 gezeigt wird, kann mit Hilfe relativ einfacher und kostengünstiger Adaptionen der Spritzgießmaschinendüse die Interkalierung und Exfolierung mittels Dehnströmungen verbessert werden. Dieses Kapitel wird dazu in Vorversuche und in die systematische Auslegung und Verifikation von Dehndüsen untergliedert.

#### **Vorversuche zu dehnströmungserzeugenden Düsen**

Diese Vorversuche zeigen die ersten Ansätze dehnströmungserzeugender Düsen für bessere Interkalierung und Exfolierung von Schichtsilikaten. Im Folgenden wird kurz die Versuchsplanung sowie die Versuchsdurchführung erläutert, welche der Bachelorarbeit von Stieger [147] entstammen und hier in gekürzter und leicht veränderter Form wiedergegeben werden.

Erste Überlegungen zur Nutzung für Dehnströmungen kommen aus einem eigentlich vollkommen anderen Gebiet, nämlich dem Elastomerspritzguss. Dabei wurde versucht, mit Hilfe von konischen Düsen Temperatur zu generieren, welche eine schnellere Vulkanisation des Kautschuks ermöglicht und dadurch einer Reduktion der Zykluszeit bewirkt. Mit einem zusätzlich entwickelten Berechnungsprogramm konnte eine Abschätzung des Druckverbrauchs und der Temperaturerhöhung vorhergesagt werden [123]. Aufbauend auf die Ergebnisse wurden in den ersten Vorversuchen konische sowie hyperbolische Düsen nach dem „Trial and Error“ Prinzip gefertigt, um zu sehen, ob die Dehnströmungen ebenfalls für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von PNCs genutzt werden können.

#### **Versuchsplanung**

Für einen „Proof of Principle“, sollte ausschließlich die Düsenform sowie der Einspritzvolumenstrom als Steuerfaktoren dienen. Die Düsenform hat Einfluss auf die Dehnung (Verhältnis von Eingangs- zu Ausgangsradius) und Dehngeschwindigkeit (Länge der Düse) und der Einspritzvolumenstrom auf die Dehngeschwindigkeit

(desto schneller umso höher). Abbildung 49 zeigt die 4 Düsengeometrien, welche konzipiert und getestet wurden.

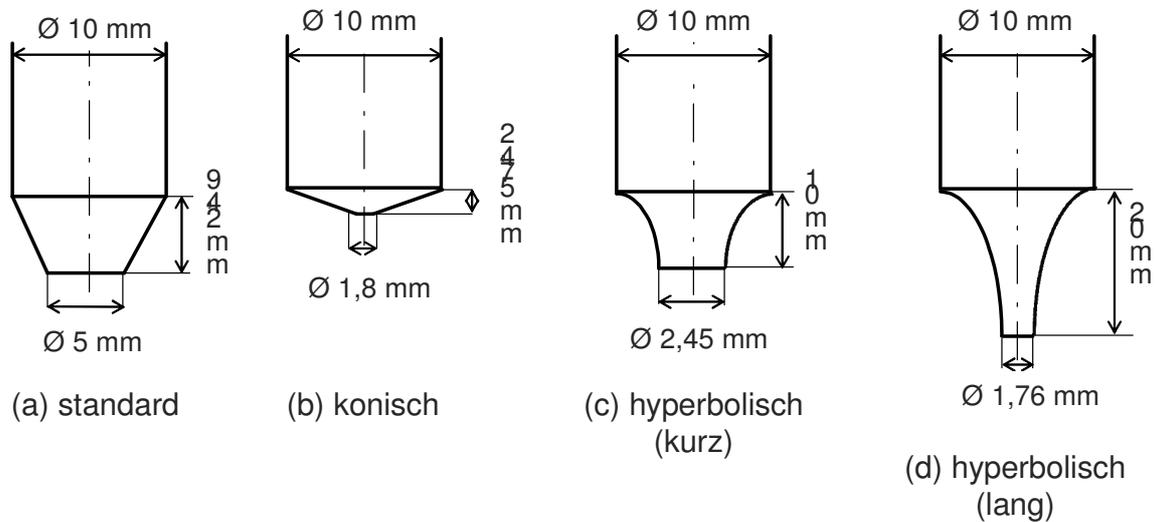


Abbildung 49: Schematische Darstellung der verwendeten Düsengeometrien

Da die Intention von Beginn an war, den normalerweise benachteiligten 3-in-1 Prozess zumindest auf das gleiche Niveau, wenn nicht auf ein höheres Niveau wie den MB-Prozess zu heben, wurde neben dem 3-in-1 Prozess auch der MB-Prozess verwendet, um Teile herzustellen. Da alle anderen Einstellungen für die beiden Herstellungsarten identisch sind, wird nur der Versuchsplan des 3-in-1 Prozesses dargestellt, wobei auch die berechneten Hencky-Dehnungen angegeben sind (siehe Tabelle 20).

Zusätzlich zu der Herstellung von Vielzweckprüfkörpern und Platten für die SAXS-Messungen sollte auch der Druckverbrauch sowie die Temperaturerhöhung der einzelnen Düsen gemessen und mit dem zuvor erwähnten Berechnungsprogramm [123] berechnet werden.

#### 4. Experimentelles

Tabelle 20: Versuchsplan zur Austestung der unterschiedlichen Düsengeometrien zur Dehnströmungserzeugung

Nr.	Düsenform	Hencky-Dehnung $\epsilon$ (-)	Einspritzvolumenstrom (cm <sup>3</sup> /s)
1	Standard Düse	1,4	10
2			30
3			50
4			100
5			150
6			200
7	Konische Düse	3,4	10
8			30
9			50
10			100
11			150
12			200
13	Kurze hyperbolische Düse (H10)	2,8	10
14			30
15			50
16			100
17			150
18			200
19	Lange hyperbolische Düse (H20)	3,5	10
20			30
21			50
22			100
23			150
24			200

#### Versuchsdurchführung

Bei den Vorversuchen zu den dehnströmungserzeugenden Düsen wurde PP Bormed DM55pharm verwendet. Die Herstellung erfolgte, wie bereits erwähnt, zum einen im bekannten 3-in-1 Prozess und zum anderen im MB-Prozess. Die Prozessparameter für die Herstellung des Masterbatch und der schlussendlich verdünnten Compounds können Tabelle 10 entnommen werden. Wesentliche Änderungen ergaben sich lediglich im Staudruck (50 bar beim MB-Prozess und 25 bar beim 3-in-1 Prozess) und produktbedingt beim Durchsatz (4 kg/h beim MB-Prozess bzw. 8 kg beim 3-in-1

Prozess). In Summe wurden ca. 50 kg Masterbatch (50 Gew.-% Nanofüllstoff und 50 Gew.-% Compatibilizer) und für jedes anschließend finale Compound (90 Gew.-% Polymer, 5 Gew.-% Nanofüllstoff und 5 Gew.-% Compatibilizer) ca. 75 kg Granulat compoundingiert.

Die Prozessparameter für die Herstellung der Vielzahlprüfkörper sowie der Platten für die SAXS-Messungen können Tabelle 11 entnommen werden. Der einzige gravierende Unterschied war die um 10 °C höheren Zylindertemperaturen. Diese Erhöhung war nötig, da es bei der konischen Düse (siehe Abbildung 49) zu Problemen mit dem „Einfrieren“ der PNCs kam, was in weiterer Folge durch eine Versetzung der Dehngeometrien konstruktiv gelöst werden konnte.

Im Anschluss an die Herstellung der Probekörper wurden diese nach DIN EN ISO 527 auf der Zwick-Universalprüfmaschine des Typs Z250 und der Bruker SAXS-Messanlage geprüft. Anschließend wurden die Versuchsserien teilweise durch paarweise oder mehrfache Varianzanalyse statistisch analysiert und ausgewertet.

Die bereits zuvor erwähnten Druck- und Temperaturmessungen erfolgten aufgrund der speziellen Bauweise der Umschaltplatte (2) des SGCs ebenfalls in mehreren Schritten. Abbildung 50 zeigt den schematischen Aufbau der Spritzeinheit. Gemessen wurden der Druck und die Temperatur an drei Stellen. Die erste Messstelle ist nach der Spritzeinheit positioniert (1), anschließend passiert die Schmelze die Umschaltplatte (2), wo ein Umschaltventil zwischen dem Dosieren und dem Einspritzen des Spritzgießcompounds umschaltet und die nächste Messung stattfindet. Die letzte und schlussendlich ausschlaggebende Druck- und Temperaturmessung findet nach der Düse (3) statt. Dieser Messwert entspricht der Einspritztemperatur bzw. dem Einspritzdruck im Werkzeug (4).

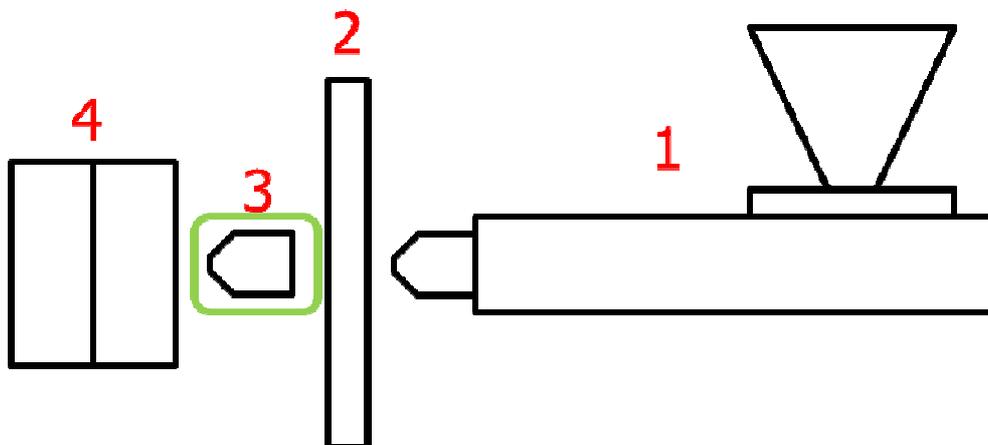


Abbildung 50: Schematischer Aufbau der eingesetzten Spritzgießmaschine; (1) Spritzzylinder, (2) Umschaltplatte, (3) Düse, (4) Werkzeug [115]

#### 4. Experimentelles

Der Druckverbrauch  $\Delta p$  bzw. die Temperaturerhöhung  $\Delta T$  jeder einzelnen Düse können nun durch einfaches Subtrahieren der Messwerte von Druck/Temperatur nach der Düse ( $p/T_{\text{Düse}}$ ) vom Messwert ohne Düse ( $p/T_{\text{ohneDüse}}$ ) errechnet werden. Die Standardabweichung  $\sigma$  der Druck- bzw. Temperaturdifferenzen wurde als arithmetischer Mittelwert nach Gleichung ( 22 ) berechnet.

$$\sigma = \frac{\sigma_{\text{Düse}} + \sigma_{\text{ohneDüse}}}{2} \quad ( 22 )$$

Der Druckverbrauch wurde mit Hilfe einer DMS-Rosette erfasst. Die DMS-Rosette, geschaltet in Form einer Wheatstone-Brücke, befindet sich am Schneckenschaft und misst den von der Schmelze auf die Schnecke ausgeübten Druck an Hand der Verformung der Stirnfläche des Schneckenschafts. Der spezifische Einspritzdruck wurde dabei aus dem Mittelwert aller aufgezeichneten Druckwerte, die zwischen dem Maximalwert (Punkt A in Abbildung 51) und dem Wendepunkt (Punkt B in Abbildung 51) liegen, berechnet. Für jede Einstellung wurden mindestens drei Messungen durchgeführt.

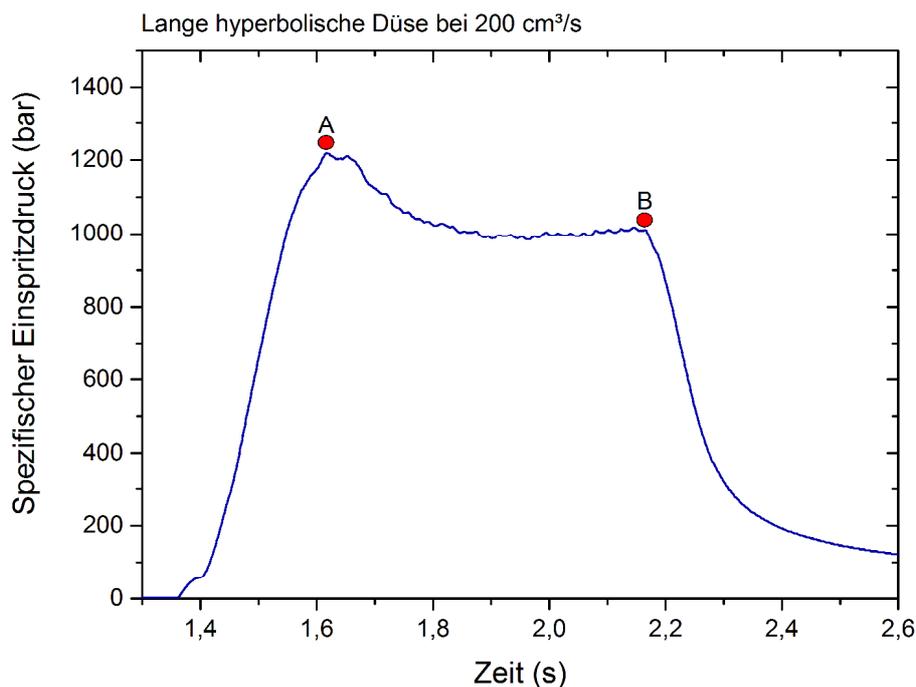


Abbildung 51: Zeitlicher Druckverlauf bei der Messung einer hyperbolischen Düse bei einem Einspritzvolumenstrom von  $200 \text{ cm}^3/\text{s}$

Für das Messen der Temperatur wurde ein Thermoelement Typ K verwendet. Dafür wurde nach der Düse ein L-förmiges Metallprofil angebracht und so lange Material ausgespritzt, bis sich ein konstanter Prozess eingestellt hat. Zu Beginn jeder Messung wurde  $160 \text{ cm}^3$  an Material ausgespritzt und so auf der Metallplatte verteilt, dass das Material für die eigentliche Messungen nicht direkt in Berührung mit der kühleren Metallplatte kommt. Danach wurde  $80 \text{ cm}^3$  aufdosiert und die Messung mit

der Software Catman Easy gestartet. Das Material wurde ausgespritzt und der Messdraht möglichst in der Mitte des entstehenden Schmelzekuchens platziert. Nach Erreichen der maximalen Temperatur wurde die Messung gestoppt und der Temperaturverlauf sowie der Verlauf des spezifischen Einspritzdrucks aufgezeichnet. Als Messwert wurde für die Temperatur, wie in Abbildung 52 zu sehen ist, die maximal erreichte Temperatur übernommen. Die größte Herausforderung dieser Temperaturmessung war, reproduzierbare Messergebnisse zu bekommen. Daher wurden die Messungen so oft wiederholt, bis mindestens drei Werte hintereinander unterhalb einer festgelegten Abweichung von  $\pm 2,5 \text{ }^\circ\text{C}$  lagen.

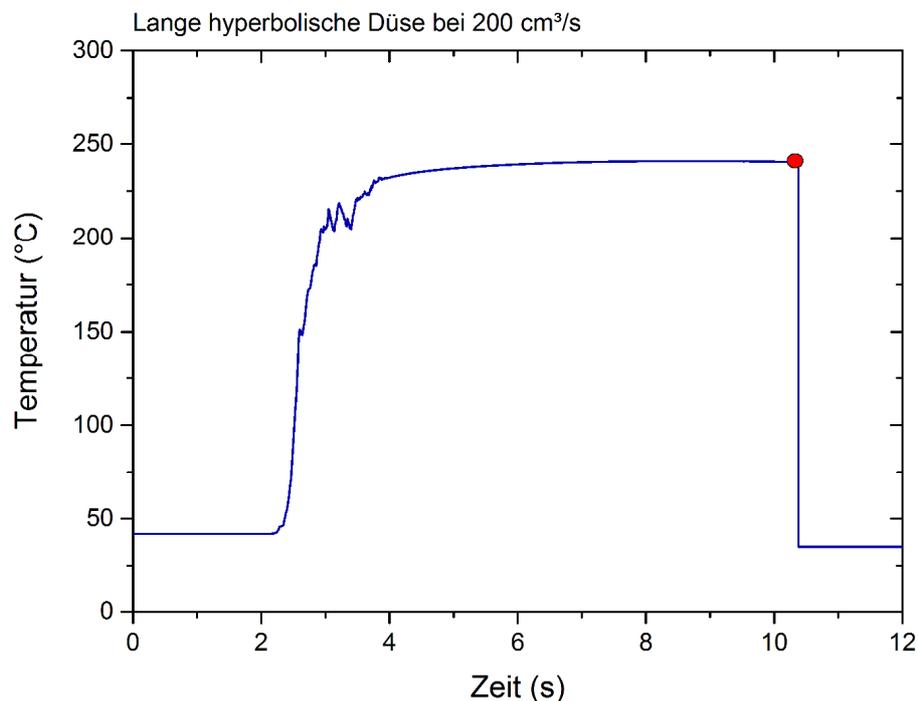


Abbildung 52: Zeitlicher Temperaturverlauf bei der Messung einer hyperbolischen Düse

Die Druck- und Temperaturmessungen wurden, wie weiter vorne bereits erwähnt, mit Hilfe der in [122] entwickelten Methode zusätzlich noch berechnet. Dieses Berechnungsprogramm berücksichtigt sowohl Dehn- als auch Schererwärmung. Die für die Berechnung benötigte Dehnviskosität wird nach dem Modell Perko [123] von den getätigten Scherviskositätsmessungen abgeleitet. Abbildung 53 zeigt die für die Berechnung verwendete temperaturinvariante Scher- und Dehnviskositätskurve für eine Bezugstemperatur von 200 °C. In dieser Abbildung ist gut erkennbar, da bei niedrigen Scher- bzw. Dehngeschwindigkeiten die Dehnviskosität ungefähr 2,5-3 Mal so hoch ist wie die Scherviskosität und dieser Unterschied bei höheren Deformationsgeschwindigkeiten noch weiter zunimmt.

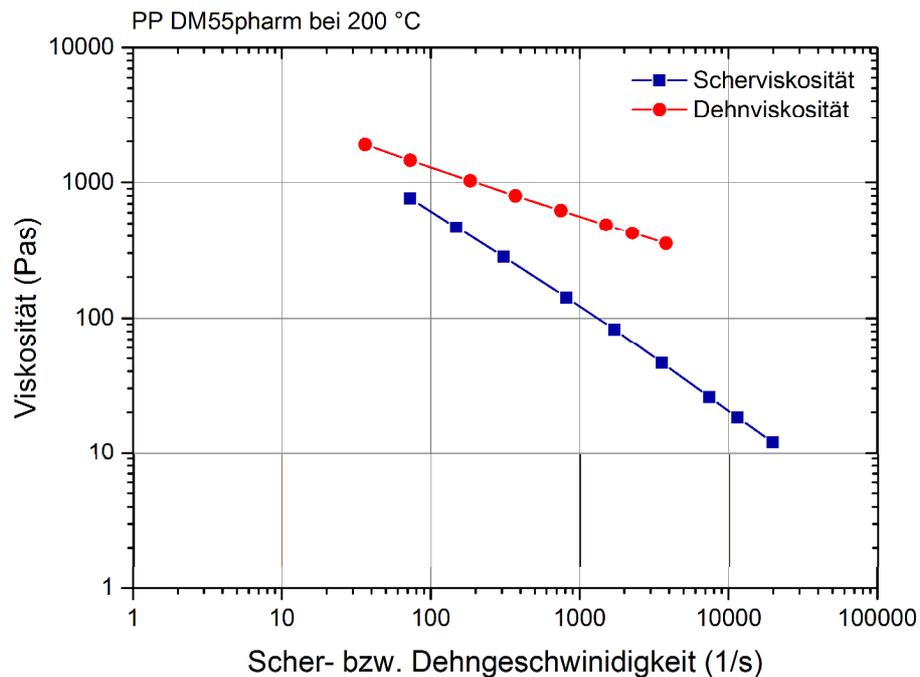


Abbildung 53: Temperaturinvariante Scher- und Dehnviskositätskurve des Materials PP DM55pharm bei einer Referenztemperatur von 200 °C [129]

Abbildung 54 zeigt die drei unterschiedlichen Bereiche, die innerhalb einer Düse für die Temperaturerhöhung verantwortlich sind. In Bereich 1 und 3 kommt es zu dissipationsbedingter Schererwärmung (idealisierte Betrachtung: keine Dehnströmung vorhanden). Im 2. Bereich (gelb markiert) kommt es zu einer Überlagerung von Dehn- und Schererwärmung, da in diesem Fall auf Grund der Querschnittsverengung eine Dehnströmung auftritt. Die jeweiligen Bereiche müssen aufeinanderfolgend in das Berechnungsprogramm eingegeben werden.

Im ersten Schritt wird die Schmelztemperatur nach dem Durchfließen der Umschaltplatte als Referenztemperatur verwendet. Mit Hilfe dieser wird im zweiten Schritt die Temperaturerhöhung des 1. Bereichs (blau) berechnet. Anschließend wird die Temperaturerhöhung auf Grund der überlagerten Dehn- und Schererwärmung im 2. Bereich ermittelt, hierfür muss als Referenztemperatur die Temperatur am Ende des 1. Bereichs gewählt werden. Schlussendlich wird die durch Schererwärmung verursachte Temperaturerhöhung (Bereich 3) ermittelt. Diese hat auf Grund der höheren Strömungsgeschwindigkeit (bedingt durch den kleineren Fließquerschnitt) einen größeren Einfluss auf die Temperaturerhöhung als Bereich 1.

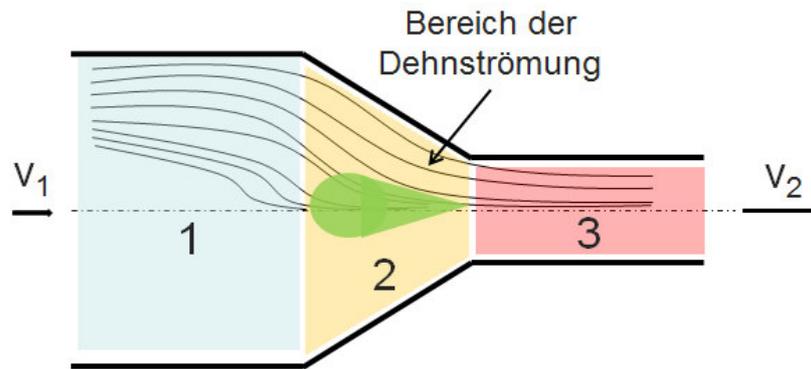


Abbildung 54: Darstellung der drei Temperaturerhöhungsbereiche in einer konischen Düse [115]

Um zusätzlich noch festzustellen, ob bei der Temperaturerhöhung der Düsen von einer adiabatischen Zustandsänderung ausgegangen werden kann, wurde die Temperaturerhöhung  $\Delta T_{\text{adiabat}}$  mit Gleichung (23) abgeschätzt. Ein adiabatischer Prozess bedeutet, dass die gesamte Druckenergie zu einer Temperaturerhöhung im Material führt und keine Energie durch Wärmeleitung oder andere Effekte verloren geht.  $\Delta p$  entspricht dabei der Druckerhöhung der Düse,  $\rho$  der Dichte des Materials und  $c_p$  der Wärmekapazität des Materials bei Prozesstemperatur.

$$\Delta T_{\text{adiabatisch}} = \frac{\Delta p}{\rho \cdot c_p} \quad (23)$$

### Systematische Untersuchung der dehnströmungserzeugenden Düsen

Aufbauend auf die erfolgreichen Vorversuche konischer sowie hyperbolischer Düsen (siehe Kapitel 5.5) wurde ein systematischer Ansatz nach einem vollfaktoriellen Versuchsplan als weitere Vorgehensweise gewählt. Der ausgewählte Versuchsplan sollte feststellen, welche Parameter (Dehnung und/oder Dehngeschwindigkeit) verantwortlich für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von PNCs sind. Im Folgenden wird kurz die Versuchsplanung sowie die Versuchsdurchführung erläutert, welche der Arbeit von Neunhäuserer [115] entstammen.

### Versuchsplanung

In diesem vollfaktoriellen  $2^4$  Versuchsplan mit zwei Zentralpunkten dienen die Düsenform (konisch oder hyperbolisch), die Düsenlänge (hoher Einfluss auf die Dehngeschwindigkeit), der Austrittsradius (direkt proportional mit der Dehnung) sowie der Einspritzvolumenstrom als Steuerfaktoren. Die Referenz stellt bei allen Versuchsserien die Standarddüse (mitgeliefert bei der Erstausslieferung der Spritzgießmaschine) dar. Da hier mit zehn unterschiedlichen Düsen gearbeitet wurde, wurde ein spezieller Code entwickelt. Der Versuchsname \*\_kLr setzt sich zusammen

#### 4. Experimentelles

aus: „\*\_“ steht für das jeweilige Material („\*\_“ wird mit dm55 für PP Bormed DM55pharm und bb412 für PP BB412E ersetzt), k bzw. h erläutert, ob eine konische oder hyperbolische Düsengeometrie verwendet wurde und Lr indiziert die vorhandenen Düsenabmessungen. Ein großes „L“ steht für eine Düsenlänge auf der Faktorstufe „1“, im Gegensatz dazu steht das kleine „r“ für einen Austrittsdurchmesser auf der Faktorstufe „-1“. kcp und hcp kennzeichnen die Zentrumsunkte und ref die Referenzdüse der Spritzgießmaschine. Mit Hilfe von jeweils zwei zusätzlichen Versuchsreihen zu Beginn und am Ende jedes Arbeitstages wurde überprüft, ob während eines Tagesverlaufs eine Trendbildung auftrat. Da alle Einstellungen für die beiden Materialien identisch sind, wird hier nur der Versuchsplan für PP DM55pharm dargestellt (siehe Tabelle 21).

*Tabelle 21: Vollfaktorieller Versuchsplan mit zwei Zentralpunkten der systematischen Untersuchung dehnströmungserzeugender Düsen, FS...Faktorstufe*

Nr.	Versuch	Düsenform	Düsenlänge		Austrittsradius		Einspritzvol.	
			mm	FS	mm	FS	cm <sup>3</sup> /s	FS
1	ref	standard	9,42	x	2,5	x	50	-1
2	ref	standard	9,42	x	2,5	x	150	1
3	*_kLR_-1	konisch	2,55	-1	1,25	1	50	-1
4	*_kLR_1	konisch	2,55	-1	1,25	1	150	1
5	*_klr_-1	konisch	2,55	-1	0,75	-1	50	-1
6	*_klr_1	konisch	2,55	-1	0,75	-1	150	1
7	*_kLr_-1	konisch	7,36	1	0,75	-1	50	-1
8	*_kLr_1	konisch	7,36	1	0,75	-1	150	1
9	*_kLR_-1	konisch	7,36	1	1,25	1	50	-1
10	*kcp_1	konisch	7,36	1	1,25	1	150	1
11	*_kcp	konisch	4,96	0	1	0	100	0
12	*_hLR_-1	hyperbolisch	2,55	-1	1,25	1	50	-1
13	*_hLR_1	hyperbolisch	2,55	-1	1,25	1	150	1
14	*_hLr_-1	hyperbolisch	2,55	-1	0,75	-1	50	-1
15	*_hLr_1	hyperbolisch	2,55	-1	0,75	-1	150	1
16	*_hLr_-1	hyperbolisch	7,36	1	0,75	-1	50	-1
17	*_hLr_1	hyperbolisch	7,36	1	0,75	-1	150	1
18	*_hLR_-1	hyperbolisch	7,36	1	1,25	1	50	-1
19	*hLR_1	hyperbolisch	7,36	1	1,25	1	150	1
20	*_hcp	hyperbolisch	4,96	0	1	0	100	0

#### 4. Experimentelles

Abbildung 55 zeigt die Unterschiede zwischen den einzelnen Geometrien. Exemplarisch wurden vier Düsen mit der jeweils höchsten bzw. niedrigsten Dehnung sowie der höchsten und niedrigsten Dehngeschwindigkeit dargestellt.

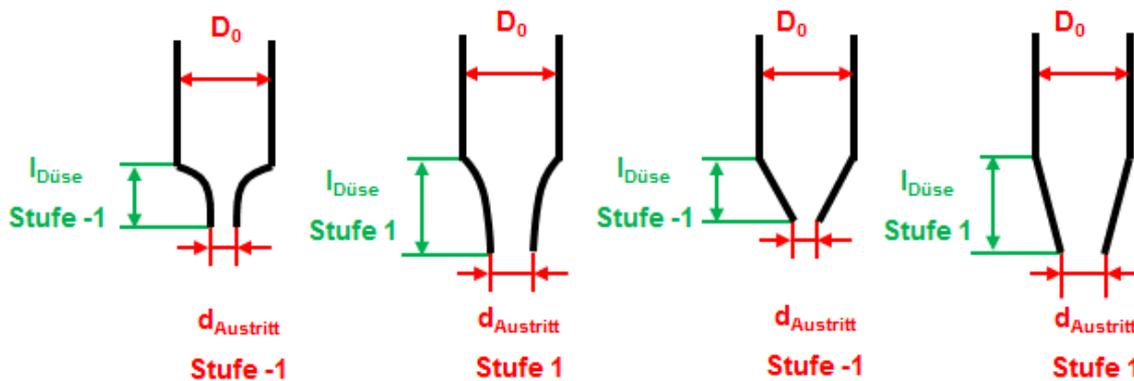


Abbildung 55: Schematische Darstellung der Düsen (von links nach rechts) mit den Bezeichnungen  $h_l$ ,  $h_{LR}$ ,  $k_l$ ,  $k_{LR}$  [115]

Einen Neuerung zu den in den Vorversuchen verwendeten Düsen war die Entwicklung eines Schnellwechselsystems (siehe Abbildung 56). Damit war es möglich, lediglich die Innenkontur der Düse zu ändern und somit viel Geld und Zeit für die Fertigung von jeweils neuen Komplett-Düsen zu sparen.

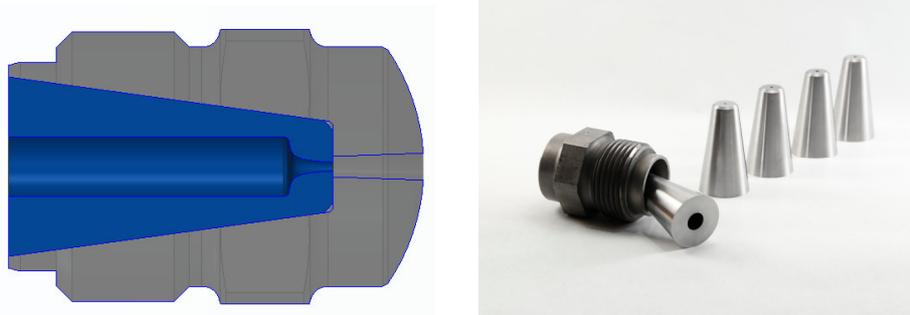


Abbildung 56: Schematische Darstellung des Schnellwechselsystems, Bild der Düsenhülse inkl. 4 Einsätze

Zusätzlich zu der Herstellung von Vielzweckprüfkörpern und Platten für die SAXS-Messungen sollten auch der Druckverbrauch sowie die Temperaturerhöhung ermittelt und mit dem Berechnungsprogramm aus [123] vorhergesagt werden.

#### Versuchsdurchführung

Für die systematischen Untersuchungen von dehnströmungserzeugenden Düsen wurde PP Bormed DM55pharm, sowie PP BB412E verwendet. Die Herstellung erfolgte im 3-in-1 Prozess im konventionellen Compoundier- und anschließenden Spritzgießverfahren. Die Prozessparameter für die Herstellung der Compounds können Tabelle 10 entnommen werden. Der Durchsatz wurde auf 8 kg/h und der

Staudruck der Schmelzepumpe auf 25 bar geändert. In Summe wurde ca. 120 kg Granulat von jedem Material compoundingiert.

Die Spritzgießparameter für die Herstellung der Vielzahlprüfkörper sowie der Platten für die SAXS-Messungen können neuerlich der Tabelle 11 entnommen werden, wobei wie bei den Vorversuchen 10 °C höhere Zylindertemperaturen verwendet wurden, um ein „Einfrieren“ des Materials in den Düsen zu verhindern. Der Unterschied bei der Plattenherstellung zu der Herstellung von Zugprüfkörpern war die Nachdruckzeit, welche wieder so variiert wurde, damit eine Versiegelung des Bauteils gewährleistet werden konnte.

Im Anschluss an die Herstellung der Probekörper wurden diese nach Norm DIN EN ISO 527 auf der Zwick-Universalprüfmaschine des Typs Z250 und der Bruker SAXS-Messanlage geprüft. Anschließend wurde mit Hilfe der Software Minitab 17 statistisch Analyse durchgeführt.

Die auch bereits in den Vorversuchen durchgeführten Druck- und Temperaturmessungen sowie Berechnungen mit der in [122] entwickelten Methode wurden ebenfalls nach demselben Schema wie bei den Vorversuchen durchgeführt.

## 5 Ergebnisse und Interpretation

Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Arbeit graphisch sowie tabellarisch dargestellt und anschließend diskutiert und interpretiert.

### 5.1 Besonderheiten in der Zugprüfung von PP-Extrusionstypen

Zu Beginn der Ergebnisinterpretation muss auf eine Besonderheit in der Zugprüfung von PP-Extrusionstypen hingewiesen werden, welche sich durch die gesamte Arbeit zieht und welche im Vorfeld intensiv diskutiert wurde.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Zugprüfungen wurden ausschließlich der E-Modul sowie die Streckspannung als qualitativer bzw. als Relativwert für die Beurteilung von Verbesserungspotentialen herangezogen. Die Bruchdehnung  $\epsilon_B$  sowie auch die Bruchspannung  $\sigma_B$  lieferten selten sinnvoll anwendungstechnische Kennwerte, da besonders die Bruchdehnung hohe statistische Streuungen aufwies und deswegen nicht als Materialkennwert in dieser Arbeit betrachtet wurde.

Die Besonderheit, welche sich bei der Zugprüfung von PP-Extrusionstypen und PNCs aus PP-Extrusionstypen ergab, ist ein ungewöhnliches Versagen der Deckschicht mit einem darauffolgenden „Ausziehen“ der Innenschicht bis zum Bruch des Prüfkörpers (siehe Abbildung 57).



*Abbildung 57: Bruchbild von geprüften verstärkten und unverstärkten Zugprüfkörpern aus PP DM55pharm*

Dieses Verhalten führte zur Frage, ob die mechanischen Kennwerte E-Modul sowie Streckspannung überhaupt für eine qualitative Beurteilung des Verbesserungspotentials herangezogen werden dürfen.

Wichtig ist, dass mit Hilfe einer Videoaufzeichnung eines Zugversuches und der simultanen Betrachtung des Spannungs-Dehnungs-Verlaufs festgestellt werden konnte, dass der gemessene E-Modul sowie die gemessene Streckspannung in keiner Art und Weise durch dieses besondere Bruchverhalten beeinflusst war. Besonders das Deformationsverhalten im Messbereich des E-Moduls beinhaltet keine plastische Deformation und daher kann angenommen werden, dass das Bruchverhalten keinen Einfluss auf dessen Bestimmung hat. Besonders der E-Modul aber auch die Streckspannung können somit für eine qualitative Beurteilung in dieser Arbeit herangezogen werden.

Abbildung 58 zeigt ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines PNC-Prüfstabs aus 90 % PP DM55pharm, 5 % Compatibilizer und 5 % Nanofüllstoff. Der Bereich des Deckschicht-Risses und des Ausziehens des Innenkerns starten im grün markierten Bereich, bei dem ein kleiner Knick zu erkennen ist. Somit ist besonders der E-Modul (Messbereich 0,05 % - 0,25 %) aber auch die Streckspannung (Messbereich  $\leq 5$  % Dehnung) nicht von dieser Einschnürung beeinflusst. Dieses Verhalten zeigte sich bei allen getesteten Werkstoffen und somit ist zumindest der relative Vergleich zulässig. Weitere Untersuchungen zeigten (siehe dazu Abbildung 61), dass die Werte wahrscheinlich sogar als quantitative Kennwerte genutzt werden können, was jedoch nicht der Anspruch dieser Arbeit ist.

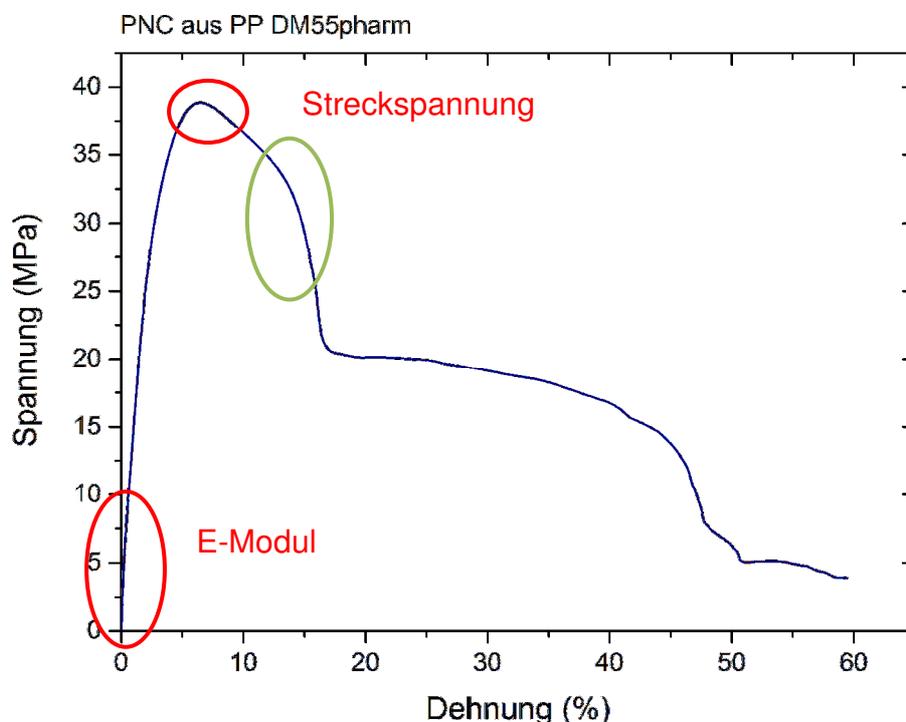


Abbildung 58: Darstellung eines Spannungs-Dehnungs-Diagrammes eines PP DM55pharm Prüfstabes mit 5 % Compatibilizer und 5 % Nanofüllstoff, hergestellt im Spritzgießverfahren

Im Folgenden werden mögliche Ursachen dieses Phänomens angedacht und analysiert.

Eine erste Vermutung war, dass die Parameter für die spritzgießtechnische Prüfkörperherstellung ungünstig gewählt waren. Wie jedoch in Kapitel 5.2 gezeigt wird, kann von einer optimalen Herstellung der Probekörper ausgegangen werden. Der vollfaktorielle flächenzentrierte Versuchsplan deckt einen sehr weiten Bereich der möglichen Verarbeitung der verwendeten Polymere ab und keine einzige der 84 durchgeführten Versuchseinstellungen führte zu einem anderen Bruchverhalten als dem zuvor in Abbildung 57 gezeigten. Aus diesem Grund wurde auch beschlossen, mit Hilfe der durchgeführten Zielgrößenoptimierung hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften ein Optimum bei der Verarbeitung anzustreben.

Eine weitere Vermutung war die unterschiedliche kristalline Struktur, welche sich aufgrund einer schnelleren Abkühlung in Wandnähe des Probekörperwerkzeuges zwangsmäßig ausbildet. Aus diesem Grund wurden verstärkte wie auch unverstärkte Vielzweckprüfkörper aus beiden Grundpolymeren spritzgegossen und im Anschluss zum einen mechanisch mittels Zugprüfung und zum anderen mit einem Polarisationsmikroskop charakterisiert. In Abbildung 59 ist gut erkennbar, dass bei den ungefüllten Polypropylenen besonders bei PP DM 55pharm große Unterschiede in der Kristallstruktur zwischen den Randbereichen und dem Zentrum vorliegen. Sobald die Polymere gefüllt werden, ergibt sich eine viel einheitlichere Kristallstruktur, welche nur mehr schwer zu unterscheiden ist. Die Morphologie der Probekörper kann somit sicher nicht ausschließlich für die Besonderheiten in der Zugprüfung und die mechanischen Eigenschaften verantwortlich sein.

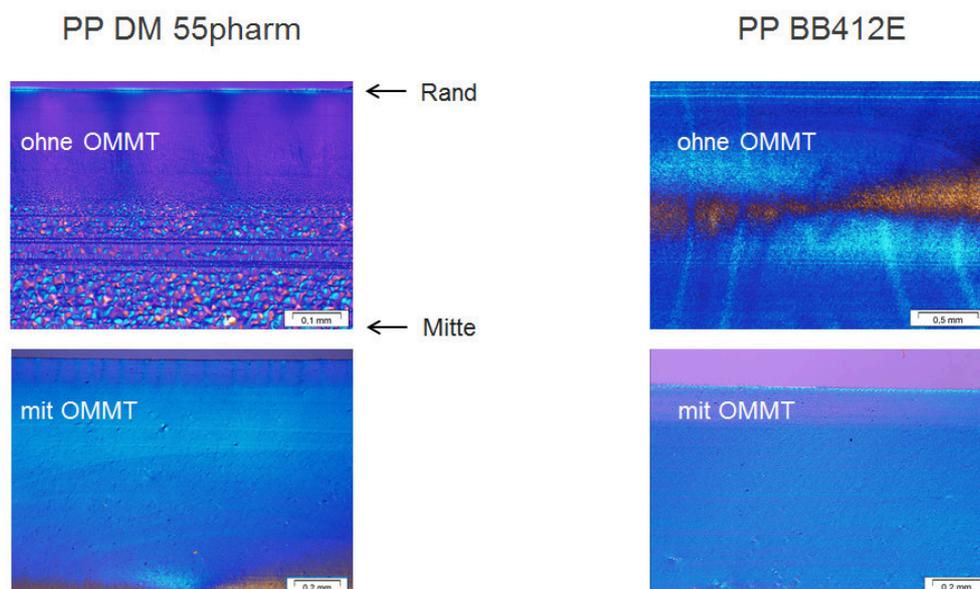


Abbildung 59: Polarisationsmikroskopieaufnahmen von ungefüllten und gefüllten PP-Mikrotomschnitten, welche im 3-in-1 Verfahren hergestellt wurden

Eine weitere Vermutung war, dass die Füllstoffteile sich nicht gleichmäßig in der Matrix verteilen. Diese Annahme ist sicherlich Fakt, wie Abbildung 60 zeigt. Im Bereich nach der eingefrorenen Randschicht sammeln sich mehr einzelne Partikel als am Rand des Prüfkörpers. Zusätzlich wurde beobachtet, dass dieses Verhalten auch stark vom Füllstoff abhängig ist. Besonders die Partikelgröße wie auch die Beschichtung haben Einfluss auf dieses Verhalten. Grundsätzlich löst diese Erkenntnis das Phänomen jedoch nicht, da auch Prüfkörper ohne Zusatzstoffe dieses auffällige Bruchverhalten aufweisen.



*Abbildung 60: Füllstoffverteilung in Abhängigkeit von der Partikelgröße bei Glimmer; links MICA HLP 100 (größere Partikel), rechts MICA HLP 7 (kleiner Partikel); beide ohne Beschichtung*

Um festzustellen, wie hoch der Einfluss der Art der Probekörperherstellung ist und ob vielleicht sogar quantitative Aussagen über das Verbesserungspotential möglich sind, wurden neben normal spritzgegossenen Vielzweckprüfkörpern auch Probekörper mit einer Vakuumpresse hergestellt. Die 4 mm dicken Platten aus der Presse wurden im Anschluss mit einer Fräse zu Normprüfkörpern weiterverarbeitet. Diese Art der Verarbeitung liefert viel langsamere und klarer definierte Abkühlbedingungen und sollte daher für quantitative Aussagen hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften prinzipiell besser geeignet sein. Abbildung 61 zeigt die E-Modul Werte von spritzgegossenen und mit Hilfe der Plattenpresse (schraffierte Balken) hergestellten Probekörpern sowie verstärkter und unverstärkter Compounds. Es ist gut zu erkennen, dass sich die mechanischen Kennwerte, besonders bei den unverstärkten Probekörpern, nur unwesentlich voneinander unterscheiden (bei PP DM55pharm ca. 1 % und bei PP BB412E ca. 4 %). Bei der statistischen Analyse mit Hilfe der einfachen Varianzanalyse (ANOVA) wurde dieser Sachverhalt auch bestätigt. Die F-Werte der unverstärkten Proben sind kleiner als die Signifikanzgrenze bei 4,41 und somit nicht signifikant unterschiedlich. Bei den verstärkten Proben zeigte die Varianzanalyse signifikante Unterschiede im E-Modul mit F-Werten von 12,81 (PNC aus PP BB412) und 14,99 (PNC aus PP DM55). Bei den Streckspannungen ist

die Probekörperherstellung über alle Materialien und Herstellungsarten hinweg hoch signifikant.

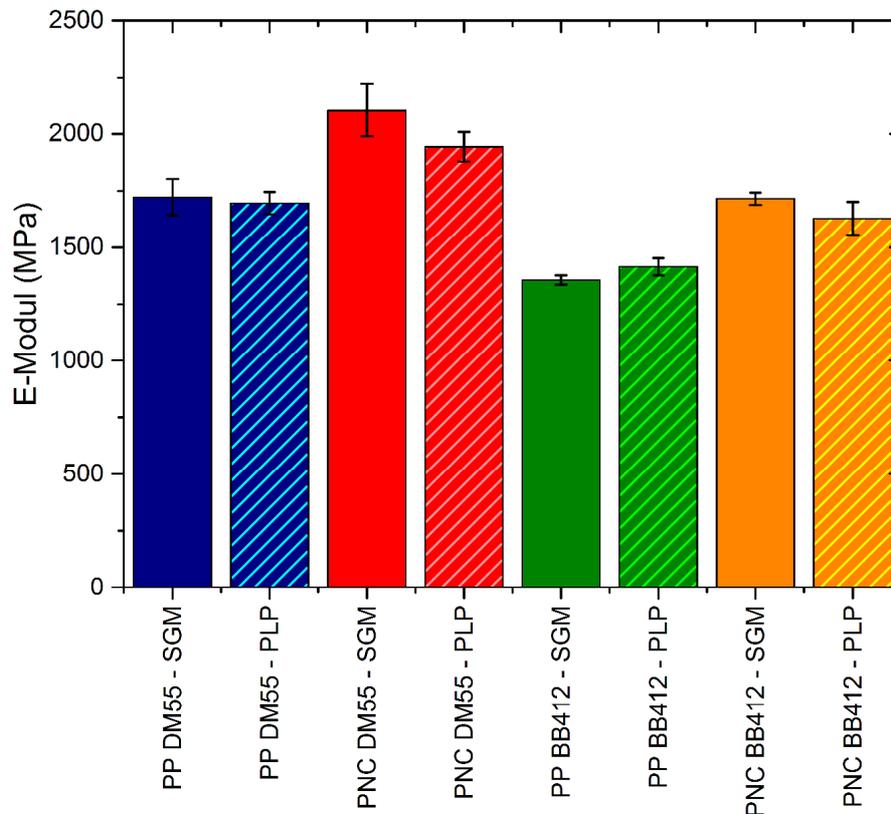


Abbildung 61: Vergleich der E-Modul Werte für gefüllte sowie ungefüllte PPs hergestellt im Spritzgießverfahren (SGM) und mit der Plattenpresse (PLP)

Zusammenfassend kann somit festgehalten werden, dass dieses Bruchverhalten von der Prüfkörperherstellung abhängt, aber keinen signifikanten Einfluss auf eine qualitative Beurteilung des Verstärkungsverhaltens hinsichtlich des E-Moduls hat. Da die Streckspannung in einem Bereich ermittelt wird, in dem der Werkstoff bereits plastisch deformiert wird, kann ein gewisser Einfluss auf diesen mechanischen Kennwert nicht ausgeschlossen werden, dennoch sollte ein qualitativer Vergleich (Relativwerte unter den getesteten Werkstoffen) möglich sein. Grundsätzlich muss auch nochmals darauf aufmerksam gemacht werden, dass eine Herstellung in einem anderen Verfahren als dem Spritzgießprozess keine Alternative darstellt.

Abschließend sollte noch erwähnt werden, dass diese Phänomene nicht ausschließlich in dieser Arbeit aufgetreten ist. Bei Gesprächen mit unterschiedlichsten Firmen wie Materiallieferanten und großen Kunststoffrohrsystemlieferanten sind dieselben Erscheinungen aufgetreten, welche ebenfalls nicht durch unterschiedlichste Prozesseinstellungen im Spritzgießprozess gelöst werden konnten.

## 5.2 Ergebnisse der Optimierung des Spritzgießprozesses

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Optimierung des Spritzgießprozesse zur Herstellung von PNC-Probekörpern. Das primäre Ziel dieser Untersuchung ist, optimale Prozessbedingungen für die Herstellung von Probekörpern zu ermitteln, welche dann als Ausgangspunkt für die weitere Herstellung der Probekörper in dieser Arbeit dienen. Zusätzlich soll anhand ausgewählter Versuchsserien die Prozessfähigkeit des Spritzgießverfahrens zur Herstellung von Probekörpern untersucht werden.

### 5.2.1 Prozessfähigkeitsanalyse

Die Prozessfähigkeitsanalyse ist eine aufwendige Methode, welche stichprobenartig in der gesamten Arbeit durchgeführt wurde und hier für den konkreten Fall der Optimierung des Spritzgießprozesses exemplarisch dargestellt wird.

Im Qualitätsmanagement untersucht die Prozessfähigkeitsanalyse, ob sich ein Qualitätsmerkmal in vorgegebenen Toleranzen bewegt und ob ein Prozess hinsichtlich dieses Qualitätsmerkmals fähig ist (modernen Unternehmen meist eine  $c_p$  von 1,33). Die hier dargestellte Prozessfähigkeitsanalyse wurde mit Hilfe von Minitab 16 durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die Zentralpunkte, welche am Anfang und am Ende jedes Blocks der Optimierung des Spritzgießprozesses abgefahren wurden ausgewählt, um systematische Veränderungen der Ergebnisse zu ermitteln und somit auf Trends rückschließen zu können. Es wurden beide Materialien unabhängig voneinander untersucht, wobei nur jene Prozessdaten analysiert wurden, welche bei der Herstellung von Zugprüfkörpern aufgenommen wurden.

Die Messdaten zur Bestimmung der Prozessfähigkeit lieferte das Prozessdaten-Protokoll (PDP). Zur Analyse wurden die Prozessparameter maximaler spezifischer Einspritzdruck, Polstervolumen (Maß für die Restmenge an Schmelze im Schneckenzyylinder nach dem Einspritzen und Nachdrücken) und Fließzahl (Zeit zwischen zwei Wegpunkten, die die Schnecke beim Einspritzen benötigt [77]) verwendet. Tabelle 22 zeigt die eingestellte untere Spezifikationsgrenze (USG) sowie die eingestellte obere Spezifikationsgrenze (OSG), die mit Hilfe der Statistiksoftware festgelegt wurden.

*Tabelle 22: Prozessparameter mit den dazugehörigen USG und OSG für das PNC aus dem Grundpolymer PP DM55pharm*

Prozessparameter	Wert	USG	OSG
Spez. Einspritzdruck Spitzenwert	bar	975	1125
Polstervolumen Istwert	cm <sup>3</sup>	5,8	6,2
Fließzahl	bar	725	875

## 5. Ergebnisse und Interpretation

In den Abbildungen 62 bis 67 sind die Prozessfähigkeit, die Regelkarte und das Wahrscheinlichkeitsnetz (Test auf Normalverteilung) für das Material PP DM55pharm dargestellt. Es wurden nur die drei wichtigsten Prozessparameter (spez. Einspritzdruck, Polstervolumen, Fließzahl) auf ihre Prozessfähigkeit überprüft, wobei mit Hilfe der Standardabweichung die untere und die obere Spezifikationsgrenze festgelegt wurde.

Wie gut zu sehen ist, weicht der Prozessmittelwert des spez. Einspritzdruckes nicht signifikant vom Sollwert (1050 bar) ab und mit Ausnahme des 5. Centerpoints liegen alle Mittelwerte in den Spezifikationsgrenzen. Der Normalverteilungstest für den spezifischen Einspritzdruck wurde ebenfalls bestanden. Der Prozessmittelwert des Polstervolumens weicht hingegen signifikant vom Sollwert (6,0 cm<sup>3</sup>) ab. Wie in Abbildung 65 zu sehen ist, sind drei von sechs Centerpoints außerhalb der Spezifikationsgrenzen. Der Normalverteilungstest für das Polstervolumen wurde bestanden. Der Fließzahlmittelwert weicht wieder nicht signifikant vom Sollwert (800 bar) ab, was Rückschlüsse auf die gute Compoundierung des Materials zulässt. Nur Centerpoint 5 weicht stark von den Spezifikationsgrenzen ab, womit deutlich wird, dass bei dieser Einstellung offensichtlich nicht bemerkte Störungen aufgetreten sind. Der Normalverteilungstest für die Fließzahl wurde mit einem p-Wert von 0,887 eindeutig bestanden.

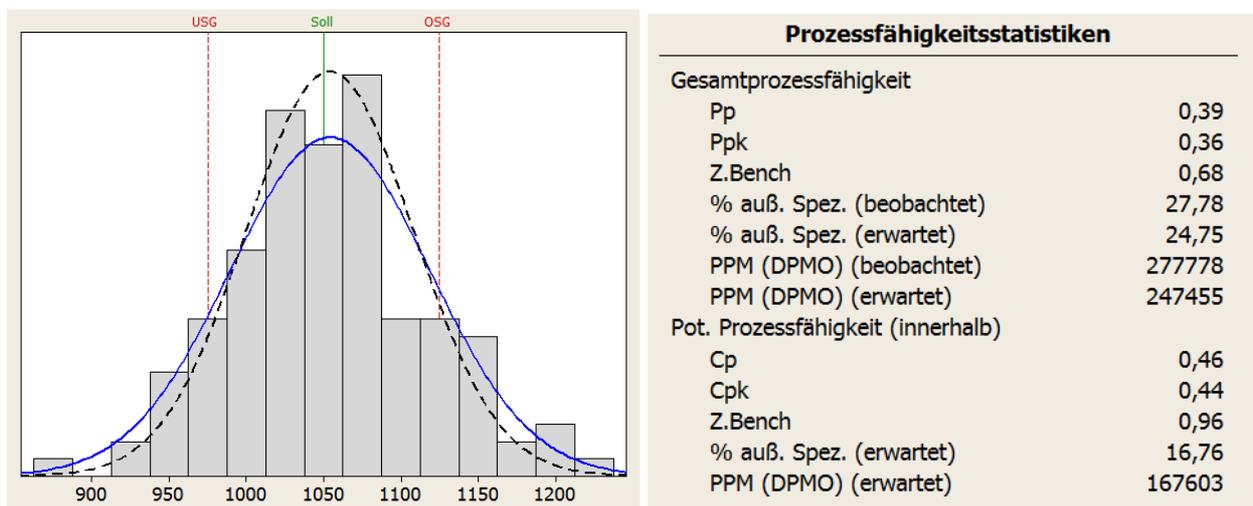


Abbildung 62: Histogramm der Prozessfähigkeit für den spezifischen Einspritzdruck von PP DM55pharm; Durchgezogene Linie = Prozessfähigkeit; gestrichelte Linie = mögliche Prozessfähigkeit bei Elimination von Shifts und Drifts im Prozess

## 5. Ergebnisse und Interpretation

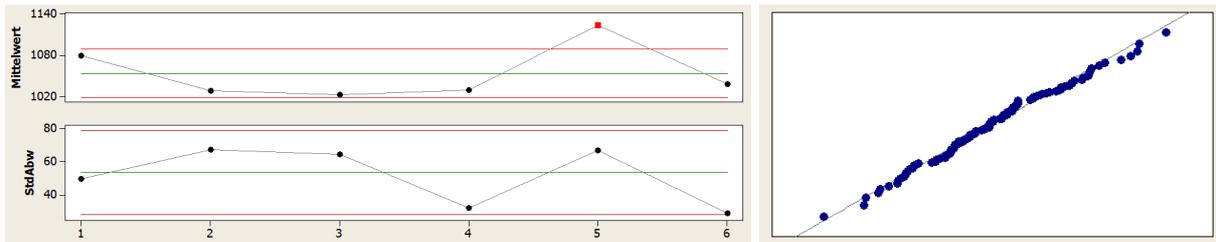


Abbildung 63: Regelkarte (x-quer/S-Karte) und Wahrscheinlichkeitsnetz (normal) für den spezifischen Einspritzdruck von PP DM55pharm

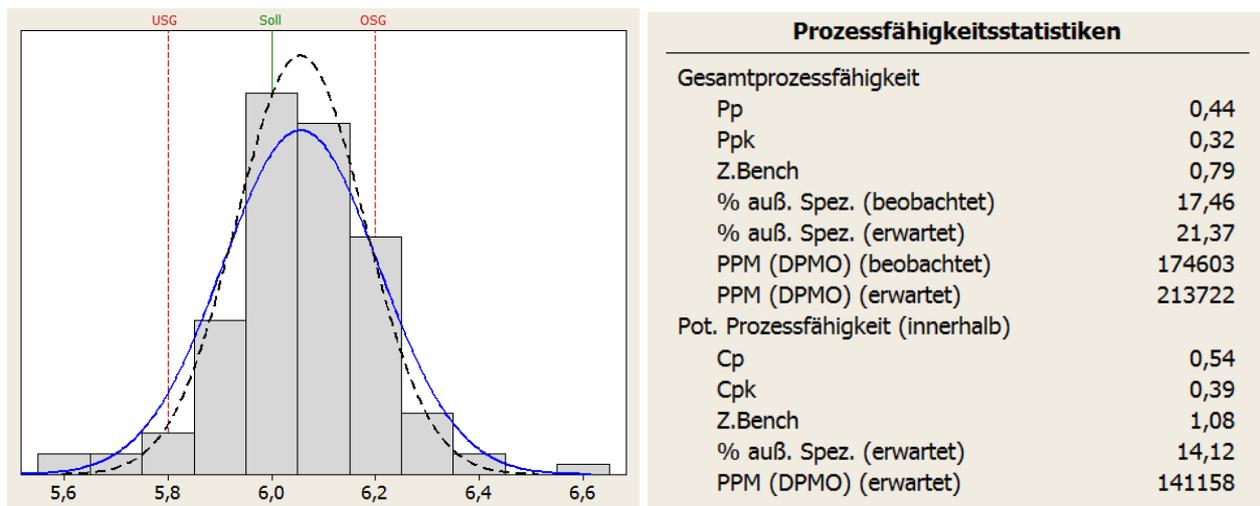


Abbildung 64: Histogramm der Prozessfähigkeit für das Polstervolumen von PP DM55pharm

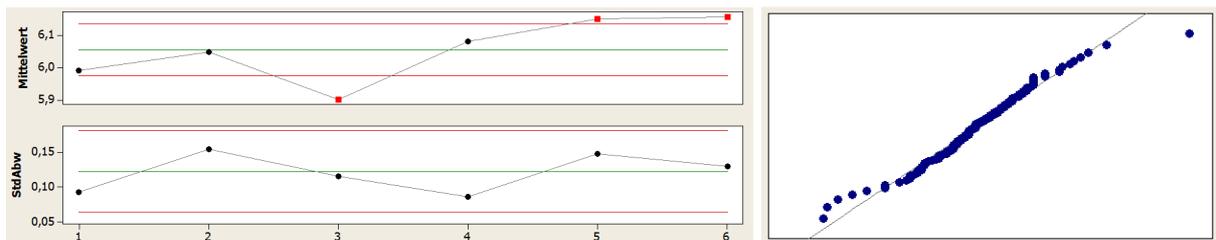


Abbildung 65: Regelkarte (x-quer/S-Karte) und Wahrscheinlichkeitsnetz (normal) für das Polstervolumen von PP DM55pharm

## 5. Ergebnisse und Interpretation

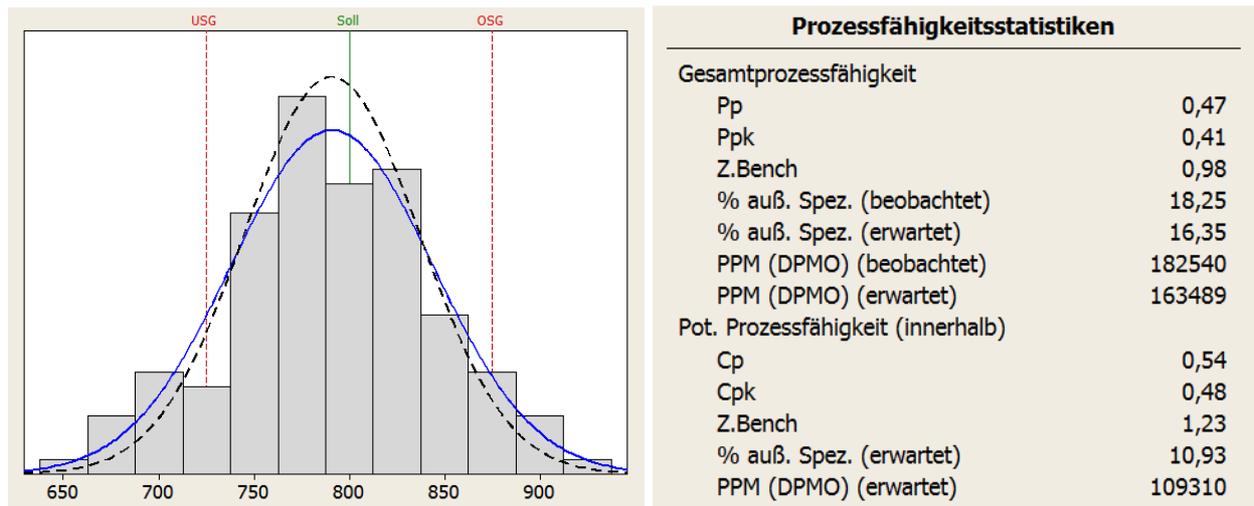


Abbildung 66: Histogramm der Prozessfähigkeit für die Fließzahl von PP DM55pharm

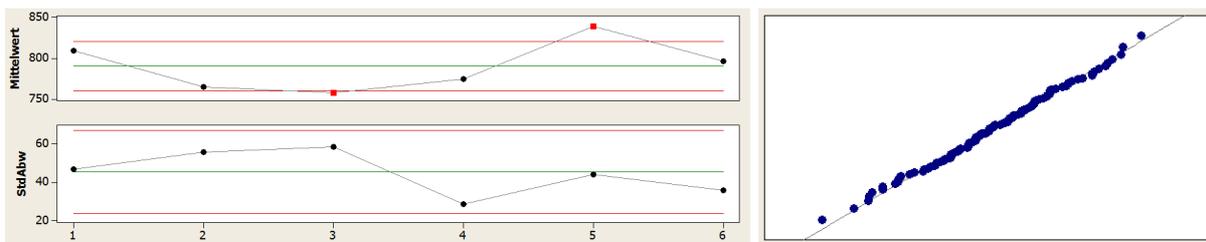


Abbildung 67: Regelkarte (x-quer/S-Karte) und Wahrscheinlichkeitsnetz (normal) für die Fließzahl von PP DM55pharm

Zusätzlich zur Untersuchung der Prozessfähigkeit mit dem Grundpolymer PP DM55pharm, wurden auch Untersuchungen mit dem Polymer PP BB412E durchgeführt. Im Vergleich der beiden Materialien zeigte sich, dass das Material PP BB412E bei einer gleich großen Spanne der Spezifikationsgrenzen einen stabileren und fähigeren Prozess liefert. Der spezifische Einspritzdruck hat einen  $c_p$  von 1,36; das Polstervolumen hat einen  $c_p$  von 1,61 und die Fließzahl hat einen  $c_p$  von 1,64. Ein wenig problematisch ist die nicht immer vorhandene Normalverteilung der Prozesswerte, welche jedoch durch eine Transformation der Standardnormalverteilung behoben werden konnte.

Da es sich bei diesen Ergebnissen streng genommen um Maschinenfähigkeitsuntersuchungen handelt und in modernen Unternehmen meist eine Maschinenfähigkeit  $c_p$  von 1,33 (entspricht  $4\sigma$  Standardabweichung bei Normalverteilung) angenommen wird, zeigt sich, dass lediglich das Material PP BB412E eine ausreichende Prozessfähigkeit ( $c_p$  Werte zwischen 1,36 und 1,64) im ausgewählten Spezifikationsraum aufweist und PP DM55pharm in diesem Fall eigentlich außerhalb dieser industriell geforderten Zielwerte liegt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Herstellung von Vielweckprüfkörpern aus PNC mit dem Grundpolymer PP DM55pharm größeren Schwankungen unterliegt. Es wurde daher beschlossen, für PNCs aus PP DM55 die Spanne der unterer und oberer Spezifikationsgrenze im Gegensatz zu PP BB412 auszuweiten. Somit konnte die intern auferlegte Maschinenfähigkeit  $c_p$  von 1,0 erreicht werden.

### 5.2.2 E-Modul und Streckspannung als Funktion der Spritzgießparameter

In diesem Unterkapitel wird der Einfluss von den fünf zuvor ausgewählten Spritzgießparametern auf die mechanischen Eigenschaften E-Modul und Streckspannung dargestellt. Wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben, wurden in Summe 84 Einstellungen getestet, wodurch eine Darstellung rasch unübersichtlich wird. Deshalb werden exemplarisch die Werte für die PNCs aus dem Hauptpolymer PP DM55pharm und jeweils vier Werte für die je zwei unterschiedlichen Zylindertemperaturen (siehe Tabelle 23) graphisch dargestellt. Die Einspritzgeschwindigkeit wird dabei konstant gelassen, da diese, wie in weiterer Folge auch die statistische Auswertung zeigt, nur schwach signifikant für den E-Modul ist.

*Tabelle 23: Faktorieller Versuchsplan – Split-Plot-Design (nur PP DM55pharm sowie 4 Werte aus der 1. Haupteinheit und vier Werte aus der 2. Haupteinheit)*

Nr.	Dosiergeschw. (m/s)	Zylindertemp. (°C)	Vorlauftemp. (°C)	Einspritzvol. (cm <sup>3</sup> /s)	Nachdruck (bar)
1	0,1	200	25	30	900
2				90	600
3			55	30	600
5				90	900
12		240	25	30	600
15				90	900
10			55	30	900
13				90	600

Abbildung 68 zeigt die E-Modul- und Streckspannungs-Werte für ausgewählte Versuchsserien des nanoverstärkten PP DM55pharm. Es wurde ausschließlich die Zylindertemperatur farblich gekennzeichnet, da sie, wie auch die Varianzanalyse bestätigt, mit Abstand den signifikantesten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften besitzt. Der Unterschied, über alle Versuchsserien gemittelt, beträgt ca. 8 % für den E-Modul und ca. 4 % bezogen auf die Streckspannung. Diese Erkenntnis gilt

auch für das zweite getestete Grundpolymer PP BB412E, wo die Unterschiede ebenfalls ca. 8 % für den E-Modul und ca. 4 % für die Streckspannung sind.

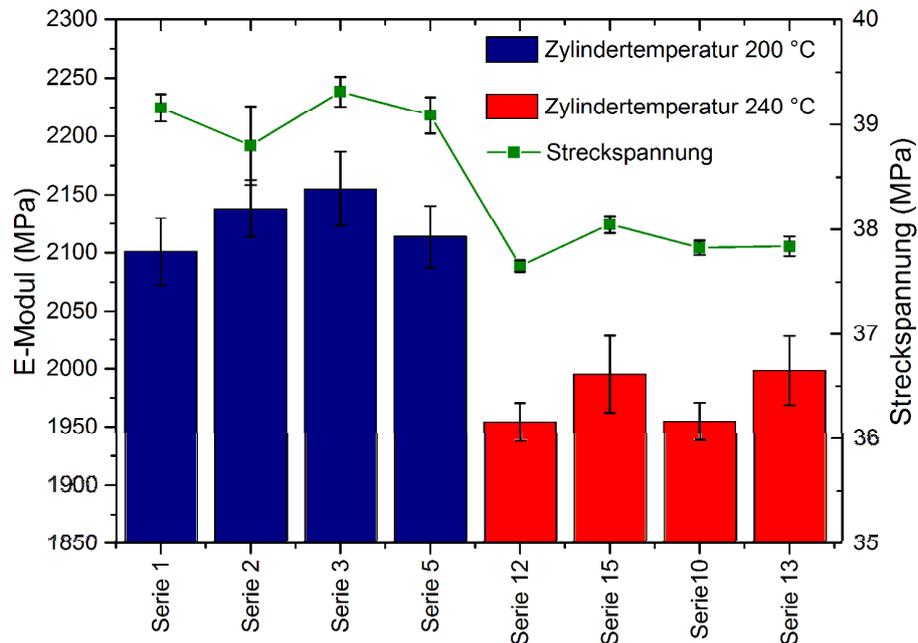


Abbildung 68: Vergleich der E-Modul Werte des nanoverstärkten PP DM55pharm für ausgewählte Versuchparameter

Viel aussagekräftiger sind jedoch die statistischen Ergebnisse der Varianzanalyse sowie die Zielgrößenoptimierung des vorliegenden Versuchsplans. Es werden die Haupteffekte sowie ausgewählte, wichtige Wechselwirkungen dargestellt (siehe Tabelle 24 und Tabelle 25).

Neben dem p-Wert wird auch der F-Wert angegeben. Grund dafür ist, dass mit dem F-Wert quantitativ besser abgeschätzt werden kann, wie signifikant ein Steuerfaktor ist. Sowohl das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) des E-Moduls mit knapp 80 % sowie die Streckspannung mit Werten über 90 % geben eine sehr hohe Güte der Anpassung der Regression an. Im Folgenden wird nun primär über den E-Modul berichtet, da die Aussagen im gleichen Maße auch für die Streckspannung zutreffend sind.

Bei näherer Betrachtung der Tabelle 24 und Tabelle 25 zeigt sich, dass die Zylindertemperatur (F-Wert von 1339 für PP DM55pharm und 1112 für PP BB412E) den größten Einfluss auf den E-Modul besitzt. Bei Berücksichtigung des F-Wertes von 3,86 als unterste Signifikanzgrenze zeigt sich, dass für die Zylindertemperatur eine besonders hohe Signifikanz vorliegt. Der Einspritzvolumenstrom (F-Wert von 5,94 für PP DM55pharm und sogar 1,86 für PP BB412E) hat zwar einen leicht signifikanten Einfluss auf den E-Modul von PP DM55pharm, welcher jedoch nicht mehr für PP BB412E nachweisbar war. Die Wechselwirkungen von Zylindertemperatur und Nachdruckhöhe (F-Wert von 52,29 und 129,71) sind hierbei deutlich signifikanter.

Tabelle 24: Übersicht über die Signifikanz der Faktoren und Wechselwirkungen bei dem PNC mit dem Grundpolymer PP DM55pharm ( $F_{1,457} = 3,86$ )

Faktor/Wechselwirkung	p-Wert		F-Wert		R <sup>2</sup>	
	(-)		(-)		(%)	
	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$
Zylindertemperatur (T)	0,000	0,000	1338,95	4795,98	78,44	92,05
Vorlauftemperatur Werkzeug (W)	0,000	0,000	36,68	48,05		
Dosiergeschwindigkeit (D)	0,000	0,000	26,22	52,99		
Einspritzvolumenstrom (V)	0,015	0,068	5,94	3,35		
Nachdruckhöhe (N)	0,000	0,002	59,63	9,69		
T x W	0,000	0,000	16,72	61,40	78,44	92,05
T x N	0,000	0,000	52,29	68,42		
W x N	0,000	0,000	39,28	34,19		

Tabelle 25: Übersicht über die Signifikanz der Faktoren und Wechselwirkungen bei dem PNC mit dem Grundpolymer PP BB412E ( $F_{1,459} = 3,86$ )

Faktor/Wechselwirkung	p-Wert		F-Wert		R <sup>2</sup>	
	(-)		(-)		(/)	
	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$
Zylindertemperatur (T)	0,000	0,000	1111,66	6545,24	79,22	94,76
Vorlauftemperatur Werkzeug (W)	0,000	0,000	66,74	78,83		
Dosiergeschwindigkeit (D)	0,000	0,000	17,74	233,68		
Einspritzvolumenstrom (V)	0,173	0,000	1,86	13,74		
Nachdruckhöhe (N)	0,008	0,000	7,16	62,71		
T x W	0,000	0,000	29,20	40,83	79,22	94,76
T x N	0,000	0,000	129,71	50,87		
W x N	0,000	0,026	16,69	4,96		

Um zu erkennen, welche Einstellungen den höchsten E-Modul und die höchste Streckspannung (unabhängig voneinander) liefern würden, wurde eine Zielgrößenoptimierung (siehe Tabelle 26 und Tabelle 27) durchgeführt. Der optimierte E-Modul von 2245 MPa für PP DM55pharm und 1835 MPa für PP BB412E gibt dabei an, welcher durchschnittliche Wert bei den dargestellten Einstellungen zu erwarten wäre. Die Erwünschtheit  $d$ , welche von der Software Minitab 17 ausgegeben wird, ist ein Maß dafür, wie gut das Maximum des E-Modul erreicht wird. Eine Erwünschtheit  $d$  von 1 stellt dabei den Idealfall dar und somit ist ein Wert von 0,74 beim E-Modul bzw.

## 5. Ergebnisse und Interpretation

0,9 für die Streckspannung ganz beachtlich, wobei diese Erwünschtheit-Werte natürlich von den Randbedingungen (Vorschläge wurden von Minitab 17 übernommen) abhängig sind.

Wenn die beiden Grundpolymere verglichen werden, ist auffällig, dass die Zylindertemperatur und die Dosiergeschwindigkeit (mit einer Ausnahme) gleich gewählt werden sollen. Auffallend ist der Unterschied bei der Vorlaufemperatur des Werkzeugs, welche für PP BB412E am unteren Ende des Prozessfensters und bei PP DM55pharm am oberen Ende des Prozessfensters liegt. Ein großer Unterschied zeigt sich auch bei der Nachdruckhöhe, welche zumindest bei PP DM55pharm ein signifikanter Einflussparameter ist.

*Tabelle 26: Ergebnisse der Zielgrößenoptimierung für den PNC mit PP DM55pharm*

Parameter	Einheit	Soll-Einstellwert für E-Modul	Soll-Einstellwert für Streckspannung
Zylindertemperatur	°C	200	200
Vorlaufemperatur Werkzeug	°C	54	52
Dosiergeschwindigkeit	m/s	0,3	0,3
Einspritzvolumenstrom	cm <sup>3</sup> /s	90	90
Nachdruckhöhe	bar	600	600
Optimierter Wert E-Modul/Streckspannung	MPa	2245	39,69
Erwünschtheit d	-	0,74	0,90

*Tabelle 27: Ergebnisse der Zielgrößenoptimierung für den PNC mit PP BB412E*

Parameter	Einheit	Soll-Einstellwert für E-Modul	Soll-Einstellwert für Streckspannung
Zylindertemperatur	°C	200	200
Vorlaufemperatur Werkzeug	°C	25	25
Dosiergeschwindigkeit	m/s	0,1	0,3
Einspritzvolumenstrom	cm <sup>3</sup> /s	30	30
Nachdruckhöhe	bar	900	860
Optimierter Wert E-Modul/Streckspannung	MPa	1835	30,44
Erwünschtheit d	-	0,74	0,90

Aufbauend auf diese Ergebnisse kann festgestellt werden, dass eine unterschiedliche Verarbeitung der beiden Grundpolymere zwingend abgeleitet werden kann. Der einzige limitierende Faktor ist das Prozessfenster, welches vor allem die Verarbeitung des höher viskosen PP BB412E (siehe auch die Viskositätskurven in Abbildung 31) bei niedrigen Zylinder- und Vorlauftemperaturen erschwert. Aus diesem Grund wurde zu Gunsten der Prozesssicherheit nicht immer nach den Empfehlungen der Zielgrößenoptimierung verarbeitet.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die Zylindertemperatur den höchsten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften (E-Modul und Streckspannung) dieser Arbeit hat, die Wahl jedoch auch von der Prozesssicherheit abhängig gemacht werden sollte. Durch einen optimierten Spritzgießprozess können die mechanischen Kennwerte, für beide Werkstoffe im Ausmaß von 8 % für den E-Modul und im Ausmaß von 4 % für die Streckspannung beeinflusst werden. Bei einem Vergleich zum Grundpolymer PP DM55pharm mit einem E-Modul von 1585 MPa ( $\pm 20$  MPa) und einer Streckspannung von 33,55 MPa ( $\pm 0,13$  MPa) kann der E-Modul um ca. 40 % und die Streckspannung um ca. 18 % gesteigert werden. Bei PP BB412E liegt das Grundpolymer auf 1320 MPa ( $\pm 12$  MPa) für den E-Modul und bei 27,35 MPa ( $\pm 0,06$  MPa) für die Streckspannung. Hier kann durch die geeignete Wahl der Prozessparameter eine Steigerung des E-Moduls um ebenfalls ca. 40 % und um ca. 10 % bei der Streckspannung herbeigeführt werden.

### 5.3 Ergebnisse der Optimierung des Compoundierprozesses

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Optimierung des Compoundierprozesses. Das Ziel dieser in drei Unterkapitel untergliederten Untersuchungen war mit Hilfe optimaler Prozessbedingungen am Compounder, computerunterstützter Schneckenengeometrieauslegung und Compoundoptimierung (Compatibilizer und Zusatzstoffe) maßgeschneiderte Materialeigenschaften zu generieren. Die Optimierung von Prozess und Schnecke wurden mit einem zuvor definierten „Standardmaterial“ durchgeführt da alle drei Ansätze zur Optimierungen des Compoundierprozesses parallel durchgeführt wurden.

#### 5.3.1 Prozessoptimierung im Compoundierprozess

In diesem Unterkapitel wird der Einfluss der Extruderlänge, der Schneckendrehzahl und des Staudrucks der Schmelzepumpe auf die mechanischen Eigenschaften E-Modul und Streckspannung untersucht. Diese Parameter haben alle Einfluss auf die eingebrachte Energie (Scher- und Dehneintrag) sowie die Verweilzeit und sind daher für die Herstellung von PNCs enorm wichtig [6, 7].

Abbildung 69 zeigt die Ergebnisse des E-Moduls (die Streckspannung verhält sich beinahe gleich) bei der Verarbeitung mit einer Verfahrenslänge von 44D. Es ist gut zu erkennen, dass ein erhöhter Gegendruck tendenziell zu niedrigeren E-Moduln führt, was nach der Betrachtung der Varianzanalyse (siehe Tabelle 29) auch tatsächlich leicht signifikant ist. Dieser Umstand kann zwei Ursachen haben. Zum einen können der Rückstau und damit der höhere Energieeintrag zu einer Zerstörung der Plättchenstruktur der Schichtsilikate und/oder zu Reagglomerationen der zuvor interkalierten und exfoliierten Schichten führen. Zum anderen kann der Gegendruck, welcher zu erhöhter Verweilzeit führt, auch zu einem Abbau des Grundpolymers führen (siehe Tabelle 28). Diese Vermutung wird auch dadurch bestätigt, dass die Zugprüfung des unverstärkten PP DM55pharm mit erhöhtem Gegendruck ebenfalls zu niedrigeren E-Modul Werten führen. Gut zu erkennen ist auch, dass höhere Schneckendrehzahlen niedrigere E-Modul Werte ergeben. Höhere Drehzahlen führen wieder zu höherem Energieeintrag und damit wieder zu einer möglichen Zerstörung des Schichtsilikat-Netzwerks.

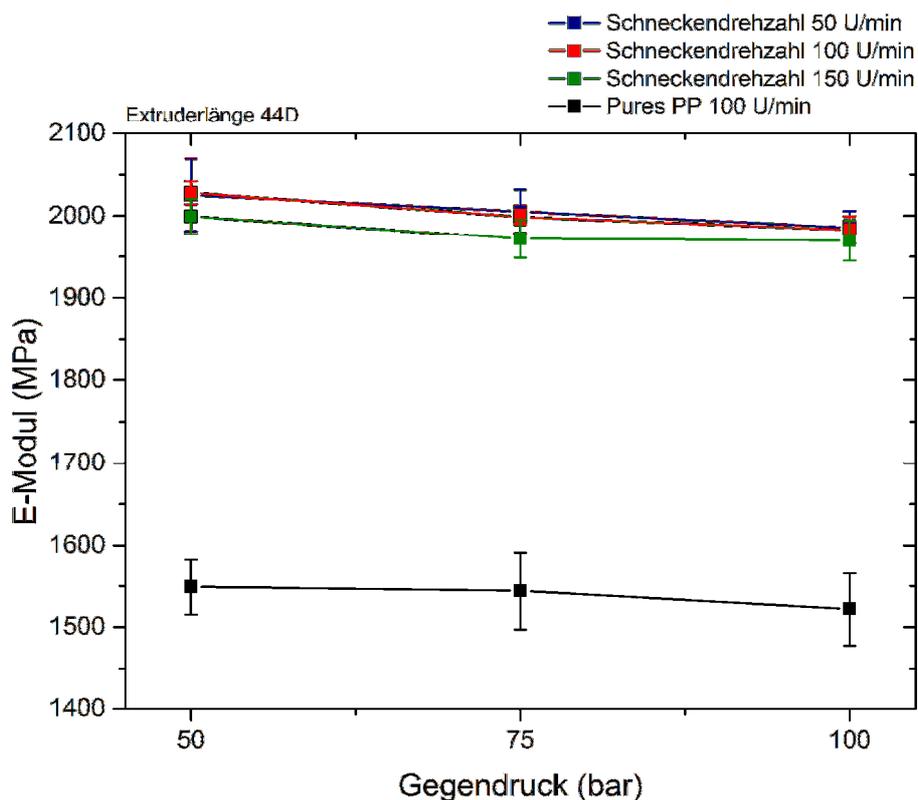


Abbildung 69: Vergleich der E-Modul Werte des nanoverstärkten PP DM55pharm bei unterschiedlichen Staudrücken und Schneckendrehzahlen bei der Extruderlänge 44D

Abbildung 70 zeigt die Ergebnisse der Verarbeitung bei einer Extruderlänge von 52D. Hier sind ähnliche Tendenzen wie für die kurze 44D Anlagenkonfiguration zu erkennen. Viel wichtiger ist allerdings, dass die E-Modul Werte bei 52D um ca. 3 %

## 5. Ergebnisse und Interpretation

niedriger sind, was auch statistisch mit hoher Wahrscheinlichkeit bestätigt werden kann.

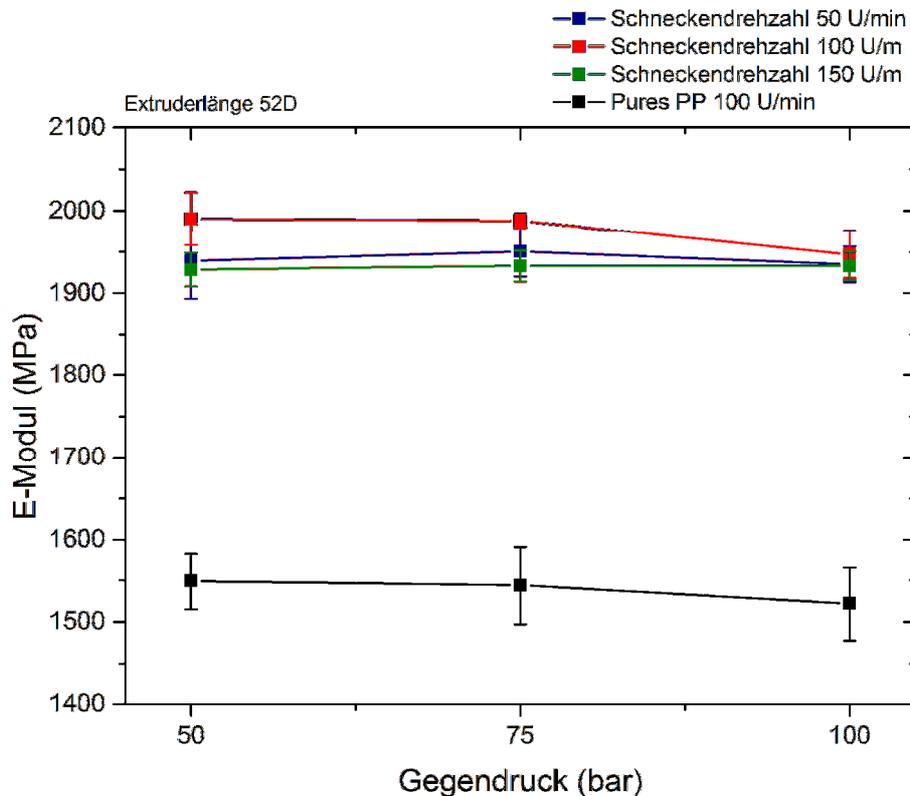


Abbildung 70: Vergleich der E-Modul Werte des nanoverstärkten PP DM55pharm bei unterschiedlichen Staudrücken und Schneckendrehzahlen bei der Extruderlänge 52D

Tabelle 28: Verweilzeit in Abhängigkeit des Gegendrucks, der Schneckendrehzahl und der Extruderlänge bei 6 kg/h Durchsatz;  $t_1$  kennzeichnet den Beginn und  $t_2$  das Ende der Verfärbung der Verweilzeitmessung

Schneckendrehzahl (U/min)	Extruderlänge (D)	Gegendruck (bar)					
		50		75		100	
		$t_1$ (s)	$t_2$ (s)	$t_1$ (s)	$t_2$ (s)	$t_1$ (s)	$t_2$ (s)
50	44	260	485	265	495	280	500
100		225	390	225	395	235	390
150		210	360	210	355	210	360
100	52	230	400	240	410	250	420

Viel aussagekräftiger sind jedoch die statistischen Ergebnisse der Varianzanalyse sowie die Zielgrößenoptimierung des vorliegenden Versuchsplans. Es werden die Haupteffekte sowie die Wechselwirkungen dargestellt (siehe Tabelle 29). Im Unter-

schied zum vorigen Kapitel wurde hier kein vollständiger Versuchsplan durchgeführt. Aus diesem Grund wurde die Erstellung der Varianzanalyse über ein allgemeines lineares Modell durchgeführt.

Die Bestimmtheitsmaße ( $R^2$ ) des E-Moduls mit knapp 65 % sowie der Streckspannung mit Werten über 55 % gibt nur eine mäßige Güte der Anpassung der Regression an, was jedoch noch als ausreichend befunden wurde. Im Folgenden wird nun neuerlich primär über den E-Modul berichtet, da die Aussagen im gleichen Maße auch für die Streckspannung zutreffend sind.

Bei Betrachtung der Tabelle 29 zeigt sich, dass statistisch gesehen alle drei Faktoren einen signifikanten Einfluss auf den E-Modul haben, obwohl diese Signifikanz viel geringer ausfällt als noch bei den Prozessparametern für den Spritzgießprozess. Die Extruderlänge (F-Wert von 78) hat den größten Einfluss auf den E-Modul, gefolgt von der Schneckendrehzahl (F-Wert von 13), was eigentlich auch die Kurven in Abbildung 69 und Abbildung 70 bestätigen. Bei einer Berücksichtigung der Signifikanzgrenze mit einem F-Wert von 3,12 für die Faktoren mit zwei Freiheitsgraden zeigt sich, dass die Wechselwirkungen keinen signifikanten Einfluss haben, was der Theorie nach, der zufolge sich alle Faktoren gegenseitig beeinflussen, doch etwas überraschend ist.

*Tabelle 29: Übersicht über die Signifikanz der Faktoren und Wechselwirkungen bei dem PNC mit dem Grundpolymer PP DM55pharm ( $F_{1,76} = 3,97$  für die Extruderlänge und  $F_{2,76} = 3,12$  für alle anderen Faktoren)*

Faktor/Wechselwirkung	p-Wert		F-Wert		R <sup>2</sup>	
	(-)		(-)		(%)	
	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$
Extruderlänge (L)	0,000	0,000	78,60	14,97	64,88	56,73
Schneckendrehzahl (S)	0,000	0,000	13,18	30,06		
Gegendruck (D)	0,001	0,057	8,25	2,97		
L x S	0,025	0,475	3,87	0,75	64,88	56,73
L x D	0,056	0,531	2,99	0,64		
S x D	0,277	0,006	1,30	3,96		

Um zu erkennen, welche Einstellungen den höchsten E-Modul und die höchste Streckspannung (unabhängig voneinander) liefern würden, wurde eine Zielgrößenoptimierung (siehe Tabelle 30) durchgeführt. Der optimierte E-Modul von 2032 MPa und die optimierte Streckspannung von 36,71 MPa unterscheiden sich hier nur in einem Bereich, nämlich der Schneckendrehzahl. Aus diesem Grund wurde auch eine gekoppelte Zielgrößenoptimierung von E-Modul und Streckspannung durchgeführt,

wo ebenfalls eine Schneckendrehzahl von 100 U/min vorgeschlagen wurde. Die Erwünschtheit  $d$  von 0,80 beim E-Modul bzw. 0,86 für die Streckspannung sind erneut beachtlich.

*Tabelle 30: Ergebnisse der Zielgrößenoptimierung für das PNC mit PP DM55pharm*

Parameter	Einheit	Soll-Einstellwert für E-Modul	Soll-Einstellwert für Streckspannung
Extruderlänge	D	44	44
Schneckendrehzahl	U/min	100	150
Gegendruck	bar	50	50
Optimierter Wert E-Modul/Streckspannung	MPa	2032	36,71
Erwünschtheit $d$	-	0,80	0,86

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die mit den Parametern Extruderlänge, Schneckendrehzahl und Gegendruck durchgeführte Prozessoptimierung im Compoundierprozess wesentlich weniger signifikant und auch vom Betrag her weniger beeinflussbare Ergebnisse hervorbrachte als die Optimierung des Spritzgießprozesses. Die Extruderlänge war mit Abstand der signifikanteste Steuerfaktor und zeigte, dass die E-Modul Werte bei 44D um ca. 3 % höher liegen als bei einer Verarbeitung mit einer längeren Anlagenkonfiguration von 52D. Eine Schneckendrehzahl von 100 U/min und ein möglichst niedriger Gegendruck (50 bar) scheinen sich ebenfalls positiv auf die mechanischen Kennwerte auszuwirken, was jedoch statistisch nur mit geringer Signifikanz bestätigt wurde.

Abschließend kann somit festgestellt werden, dass ein Zielgrößenkonflikt zwischen Energieeintrag und Verweilzeit besteht. Eine sanfte Verarbeitung mit geringen Verweilzeiten, die zu keinen Abbaureaktionen des Polymers führen und welche einen genügend guten Aufschluss (Kombination aus Interkalierung und Exfolierung) der Schichtsilikate garantieren, liefern die besten Materialkennwerte. Ob nun jedoch bereits eine 32D lange „scharfe“ Schnecke zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften ausreicht, kann anhand dieser Untersuchungen nicht beurteilt werden. Nichtsdestotrotz wurden aufbauend auf diese Erkenntnisse die weiteren Untersuchungen anlehnend an diese Versuche im Rahmen der Prozesssicherheit verarbeitet.

### 5.3.2 Computerunterstützte Schneckenoptimierung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der computerunterstützten Schneckenoptimierung dargestellt. Die vollständigen Ergebnisse der durchgeführten Versuche,

speziell jene, die mit der Simulationssoftware PolyFlow berechnet wurden, können der Masterarbeit Winkler-Ebner [162] entnommen werden, wobei die wesentlichen Aussagen im folgenden Kapitel zusammengefasst werden.

Das eigentliche Hauptziel dieses Unterkapitels war die Optimierung der bereits bestehenden Standardschneckengeometrie hinsichtlich einer besseren Interkalierung und Exfolierung sowie der Einmischung des Schichtsilikats im PP-Grundmaterial. Die Theorie besagt, dass es abhängig vom Füllstoff ist, ob die Verweilzeit oder die Schubspannung von entscheidendem Einfluss für die Zerteilung des Füllstoffs ist. Dabei kann der Literatur entnommen werden, dass eine hohe Drehzahl, eine hohe Viskosität und ein niedriger Durchsatz bzw. eine hohe Verweilzeit generell für eine gute Zerteilwirkung vorteilhaft sind, was einen Zielgrößenkonflikt einschließt [82].

Abbildung 71 zeigt die berechnete dissipierte Leistung, bezogen auf den gesamten optimierten Schneckenblock für 8 kg/h und 55 U/min bzw. 145 U/min, verglichen mit den berechneten Werten des Standardschneckenblockes. Es zeigt sich, dass die dissipierte Leistung des optimierten Schneckenblocks zwar geringer wird, im Gegensatz dazu verlängert sich jedoch die Verweilzeit, was auch in [162] nachgelesen werden kann.

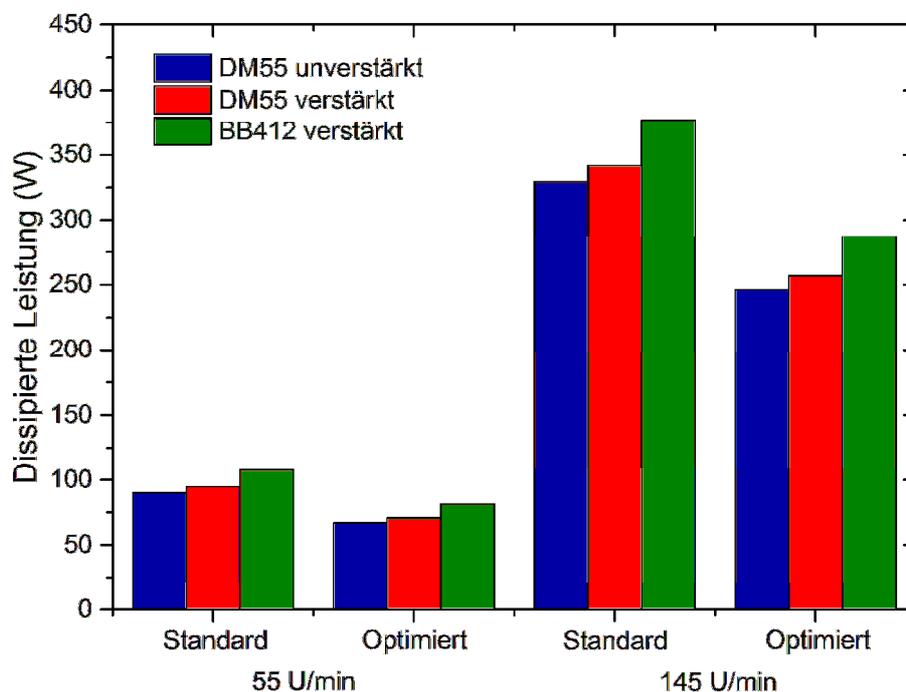


Abbildung 71: Vergleich der dissipierten Leistung des ursprünglichen und optimierten Schneckenblocks bei einem Durchsatz von 8 kg/h

Im Folgenden werden die Ergebnisse der praktischen Versuche hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften und des Interkalierungs- und Exfolierungs-Zustandes näher dargestellt und erläutert. Abbildung 72 zeigt die Ergebnisse der Zugprüfung des Grundpolymers PP DM55phqarm mit den Einflussfaktoren Schneckengeometrie,

Schneckendrehzahl und Gegendruck. Zu Beginn fällt sofort auf, dass die optimierte Schnecke geringere Streckspannungswerte als die Standardschnecke liefert, was nicht positiv und so nicht erwartet wurde.

Für die graphische Darstellung der praktischen Ergebnisse wurde die Streckspannung verwendet, da die durchschnittliche Standardabweichung um knapp eine Größenordnung niedriger war als jene des E-Moduls. Es ist gut zu erkennen, dass besonders die Schneckengeometrie einen großen Einfluss auf die Streckspannung besitzt, wenngleich der Unterschied, über alle Versuchsserien gemittelt, nur ca. 2 % beträgt. Diese Erkenntnis gilt auch für das zweite getestete Grundpolymer PP BB412E, wobei der Unterschied mit ca. 1 % bei der Streckspannung und ca. 4 % für den E-Modul noch geringer ausfiel. Zusätzlich scheint die Schneckendrehzahl besonders bei der optimierten Schnecke einen signifikanten Einfluss auf die Streckspannung zu haben, was auch in der folgenden Varianzanalyse bestätigt wird.

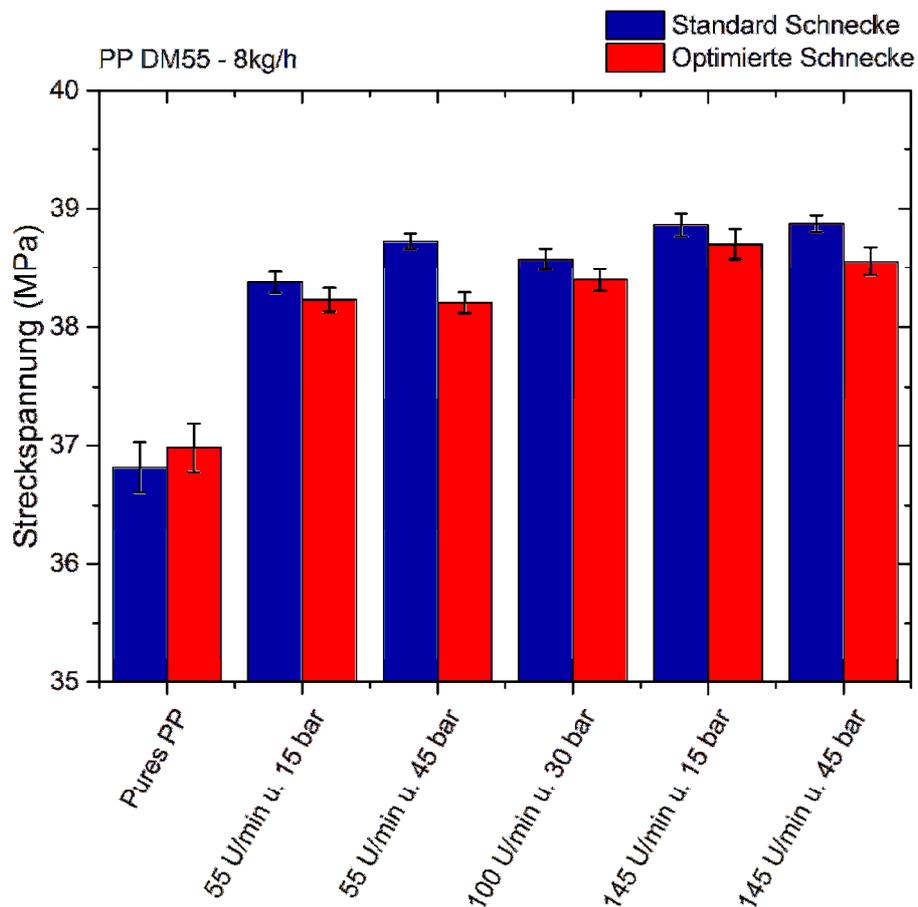


Abbildung 72: Darstellung der Streckspannung in Abhängigkeit von den Prozessparametern für die Standard- und die optimierte Schneckengeometrie

In der statistischen Auswertung der vorliegenden Ergebnisse werden die Haupteffekte sowie die Wechselwirkungen dargestellt (siehe Tabelle 31 und Tabelle 32). Bei der statistischen Auswertung wurden jeweils zwei der 15 gemessenen Zugprüfungsergebnisse je Serie aus statistischen Gründen (Ausreißer bzw. Abweichung

größer als das zweifache Standardresiduum) entfernt. Wie schon zuvor erwähnt ist das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) des E-Moduls für PP DM55pharm mit 17 % und 35 % für PP BB412 eher bescheiden. Grund dafür sind die zu hohen Standardabweichungen, welche somit keine seriöse Aussage hinsichtlich des E-Moduls ermöglichen. Das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) der Streckspannung bei PP DM55pharm mit Werten über 85 % bzw. beinahe 90 % für PP BB412 gibt hingegen eine hohe Güte der Anpassung der Regression an. Dies ist der Grund, warum in diesem Unterkapitel primär über die Streckspannung berichtet wird.

Bei näherer Betrachtung der Tabelle 31 zeigt sich, dass statistisch gesehen bei PP DM55pharm die Faktoren Schneckendrehzahl (F-Wert von 367,72) und Schneckenengeometrie (F-Wert von 241,57) einen signifikanten Einfluss auf die Streckspannung haben und der Gegendruck (F-Wert von 6,12) nur eine untergeordnete Rolle spielt. Das bedeutet, dass die beiden Faktoren, welche primär den Energieeintrag steuern, wesentlich mehr Einfluss besitzen als jener Faktor, welcher die Verweilzeit beeinflusst. Diese Erkenntnisse sind auch für das Material PP BB412 zutreffend, wie in Tabelle 32 gut zu sehen ist. Auffallend ist dabei allerdings, dass die Wechselwirkung Schneckendrehzahl x Gegendruck einen F-Wert von 303,07 besitzt. Dieser hoch signifikante Einfluss dieser Wechselwirkung bedeutet, dass sich bei einer niedrigen Drehzahl der Gegendruck auf Grund der höheren Dissipation positiv auswirkt, während bei einer erhöhten Drehzahl und einem erhöhten Gegendruck die Dissipation möglicherweise zu groß wird, und so einen negativen Einfluss auf die Streckspannung hat (siehe auch [162]).

Tabelle 31: Übersicht über die Signifikanz der Faktoren und Wechselwirkungen bei dem PNC mit dem Grundpolymer PP DM55pharm ( $F_{1,121} = 3,92$ )

Faktor/Wechselwirkung	p-Wert		F-Wert		R <sup>2</sup>	
	(-)		(-)		(%)	
	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$
Schneckendrehzahl (S)	0,118	0,000	2,47	367,72	17,40	85,79
Gegendruck (D)	0,261	0,015	1,28	6,12		
Schneckenengeometrie (G)	0,976	0,000	0,00	241,57		
S x D	0,296	0,000	1,10	37,42	17,40	85,79
S x G	0,787	0,017	0,07	5,87		
D x G	0,000	0,000	13,95	49,12		

Tabelle 32: Übersicht über die Signifikanz der Faktoren und Wechselwirkungen bei dem PNC mit dem Grundpolymer PP BB412E ( $F_{1,121} = 3,92$ )

Faktor/Wechselwirkung	p-Wert		F-Wert		R <sup>2</sup>	
	(-)		(-)		(%)	
	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$
Schneckendrehzahl (S)	0,329	0,000	0,96	56,07	35,49	88,07
Gegendruck (D)	0,001	0,000	11,68	14,66		
Schneckengeometrie (G)	0,000	0,000	15,59	425,37		
S x D	0,383	0,000	0,77	303,07	35,49	88,07
S x G	0,005	0,002	8,30	10,37		
D x G	0,241	0,000	1,39	23,10		

Zusammenfassend bedeutet das also, dass die Dissipationswerte, welche bei der Standard-Schneckengeometrie höher liegen als die der optimierten Schneckengeometrie, einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der PNCs haben. Zusätzlich weist die Schneckendrehzahl, zumindest bei PP DM55pharm, ebenfalls eine hohe Signifikanz auf, welche wie die Schneckengeometrie primär Einfluss auf den Energieeintrag in die PNC-Schmelze hat. Höhere Verweilzeit ist ein nicht so dominanter Einflussfaktor, als dass sie den Effekt des Energieeintrags wettmachen kann. Beim Vergleich des Einflusses des Schichtsilikats auf die beiden Grundmaterialien zeigt sich, dass der E-Modul und die Streckspannung bei dem gefüllten höherviskosen Material PP BB412E im Vergleich zum ungefüllten Material deutliche besser beeinflussbar (Verbesserung um 23 %) war als bei dem niedrigviskosen Material PP DM55pharm (Verbesserung um 17 %).

Die optische Charakterisierung der PNCs erfolgte mittels SAXS. Die Intensitätsverläufe sind in Abhängigkeit vom Streuwinkel für die SAXS-Proben des Materials PP DM55pharm dargestellt. Die Verläufe von Nanofil 5 und ungefülltem PP dienen als Referenzkurven für die Proben. Zur besseren Interpretierbarkeit wird nochmals auf folgende Aspekte hingewiesen: Der erste Peak des Nanofüllstoffs bei ca. 2,65° Streuwinkel entspricht der Streuung 1. Ordnung und der zweite Peak bei ca. 7,15° Streuwinkel entspricht der Streuung 2. Ordnung des gleichen Schichtsilikat-Plättchens. Wie bereits in Kapitel 3.2.3 erwähnt, gib die Verkleinerung bzw. das Verschwinden eines Peaks (zunehmende Exfolierung bedeutet weniger Streuzentren für die eintreffenden Röntgenstrahlen) sowie die Verschiebung zu kleineren Streuwinkeln qualitative Informationen über die Interkalierung und Exfolierung des Schichtsilikats.

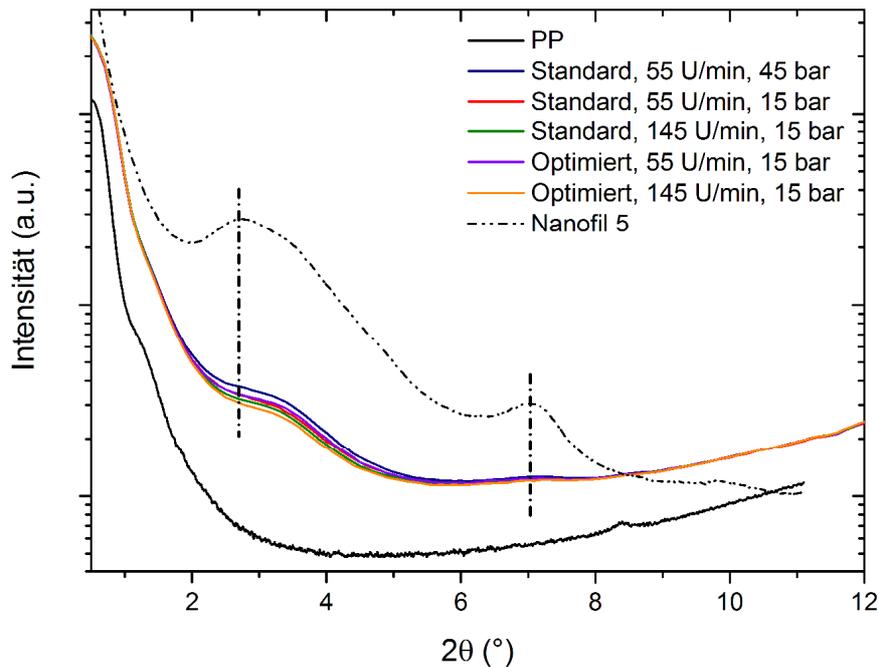


Abbildung 73: Spektren der SAXS-Messungen des gefüllten PP DM55pharm

In Abbildung 73 ist gut zu erkennen, dass es zu einer deutlichen Abnahme des Peaks 1. Ordnung und zu einem fast gänzlichen Verschwinden des Peaks 2. Ordnung kommt, was auf gute Interkalierung und Exfolierung schließen lässt. Die Verschiebung der Peak-Spitze beim Streuwinkel von  $2,65^\circ$  zu Streuwinkeln zwischen  $3,2^\circ$  und  $3,4^\circ$  deutet auf eine Abnahme des interpartikulären Abstandes der Schichtsilikat-Plättchen hin. Grund dafür könnte der Bruch von einzelnen Schichtsilikat-Plättchen bzw. auch Reagglomeration sein, welcher möglicherweise durch einen zu intensiven Energieeintrag erfolgte. Weiters ist gut zu erkennen, dass höhere Drehzahlen zu einer besseren Exfolierung führen, jedoch ein erhöhter Gegendruck zu schlechterer Exfolierung führt. Diese Ergebnisse decken sich somit auch mit den Erkenntnissen der mechanischen Charakterisierung. Dieselben Kurvenverläufe ergaben sich auch mit dem Material PP BB412E. Würden die Spektren von PP DM55pharm und PP BB412E übereinandergelegt werden, so würde sich eine tendenziell flachere Kurve bei PP DM55pharm zeigen, was grundsätzlich auf einen höheren Exfolierungsgrad hinweist und somit auch wieder Literaturstellen bestätigt, dass für hervorragende mechanische Eigenschaften ein Mischzustand zwischen Interkalierung und Exfolierung erforderlich ist [87].

Abschließend kann somit festgehalten werden, dass durch die Adaption des Schneckenblocks mit dem Gegenförderelement die Druckspitze in diesem Bereich um 30 bar gesenkt und damit das Drehmoment des Extruders gesenkt werden konnte. Das Hauptziel der Optimierung der Verarbeitungseigenschaften der Schnecke hinsichtlich Interkalierung und Exfolierung konnte leider nicht erreicht

werden, wenngleich damit gezeigt werden konnte, dass die eingebrachte Energie höheren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften als die Verweilzeit hat.

### 5.3.3 Compoundoptimierung

Dieses Kapitel soll die wichtigsten Ergebnisse der Vorversuche zur Bestimmung der Compoundbestandteile wiedergeben, welche in ihrer vollständigen Form der Masterarbeit Sundaresan Arunachalam [2] entnommen werden können. Dabei wurden in einem großen Screening die erfolgversprechendsten vier nanoskaligen Schichtsilikate (siehe Kapitel 4.1.3) sowie die vier „besten“ Compatibilizertypen (siehe Kapitel 4.1.2) mit Hilfe eines Versuchsplans und statistischen Auswertemethoden identifiziert.

Abbildung 74 zeigt die Ergebnisse des mit 5 Gew.-% Nanofil 5 verstärkten PP DM55pharm Homopolymer. Es wurde der Polymeraufbau (Homo- oder Copolymer) des Materials farblich gekennzeichnet, da er den eindeutigsten Einfluss auf den E-Modul hat. Die Compatibilizer auf Basis des Homopolymers zeigen, gemittelt über alle sechs Versuchsserien, einen um ca. 6 % höheren E-Modul. Hier muss jedoch noch angemerkt werden, dass das Matrixpolymer ebenfalls ein Homopolymer war, weshalb in weiterer Folge auch zwei Copolymere für die systematischen Untersuchungen ausgewählt wurden. In Abbildung 74 ist zu sehen, dass der Compatibilizer mit dem Namen Fusabond die besten E-Modul Werte, wohingegen der Compatibilizer Scona die besten Streckspannungswerte lieferte. Aus diesem Grund wurden diese 4 Compatibilizer für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

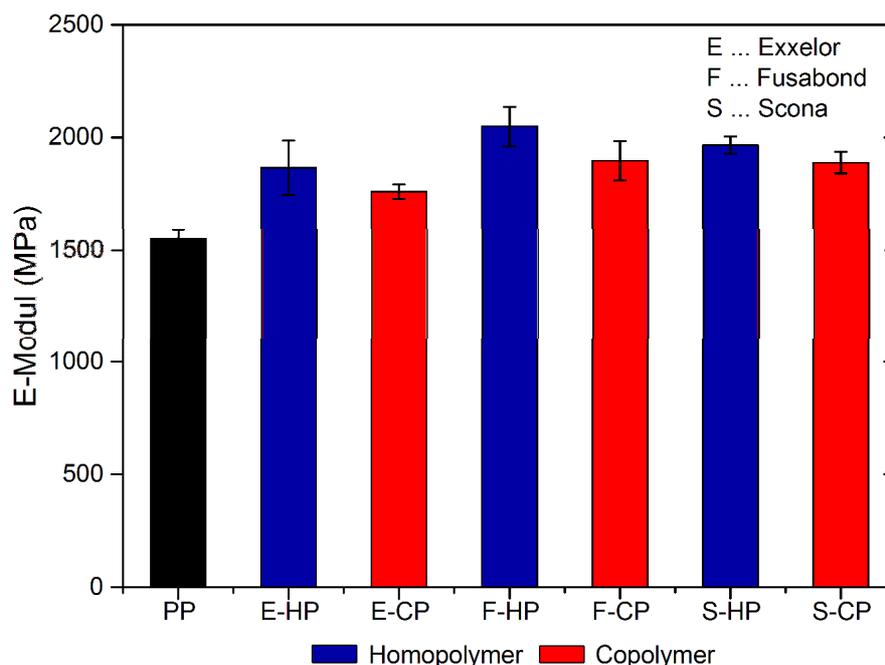


Abbildung 74: Vergleich der E-Modul Werte des nanoverstärkten PP DM55pharm mit unterschiedlichen Compatibilizern

## 5. Ergebnisse und Interpretation

Für die Untersuchungen von Molmasse, Anteil an Maleinsäureanhydrid (MSA) und Polymeraufbau (Homo- oder Copolymer), wurde die einfache Varianzanalyse verwendet, da die analysierten Faktoren laut der verwendeten Statistiksoftware keine Wechselwirkungen untereinander aufweisen. Zusätzlich wurde hier auch der Post-hoc Tukey-Test (Signifikanz der Faktorstufen) verwendet, welcher ein eine Methode multipler Vergleiche ist. Die Statistiksoftware gibt hierbei zu jeder Gruppe einen oder mehrere Buchstaben des Alphabets aus. Werden zu verschiedenen Gruppen gleiche Buchstaben zugeordnet, so unterscheiden sich die dazugehörigen Mittelwerte mit der definierten Wahrscheinlichkeit (wie in der gesamten Arbeit zu 95 %) nicht signifikant. Haben zwei Gruppen keinen Buchstaben gemeinsam, so liegt ein signifikanter Unterschied der Mittelwerte vor. Zusätzlich wird auch eine Reihung der Ergebnisse vorgenommen, wobei A immer den höchsten Mittelwert der Faktorstufe kennzeichnet.

Tabelle 33 zeigt die Ergebnisse der Varianzanalyse bezüglich der gewichtsmittelten Molmasse ( $M_w$ ) der unterschiedlichen Compatibilizer-Typen. Das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) des E-Moduls mit knapp 35 % ist, wie bereits einige Male zuvor, leider relativ gering, wohingegen die Streckspannung mit über 75 % eine ausreichende Güte der Anpassung der Regression angibt. Statistisch gesehen ist jedoch für den E-Modul (F-Wert von 10,06) sowie für die Streckspannung (F-Wert von 65,01) die  $M_w$  ein signifikanter Einflussparameter. Bei der Betrachtung der Tukey-Methode fällt auf, dass alle vier getesteten Faktorstufen der  $M_w$  signifikanten Einfluss auf die Streckspannung haben, der E-Modul jedoch nur einmal bei einer hohen Molmasse signifikant anders ist. Grundsätzlich liefern jedoch hohe Molmassen (Tukey-Methode Buchstabe A) bessere mechanische Eigenschaften als niedrigere Molmassen.

*Tabelle 33: Übersicht über die Signifikanz der Molmasse des Polymers auf die mechanischen Eigenschaften mit dem Homopolymer PP DM55 ( $F_{3,56} = 2,77$ )*

Faktor Molmasse	F-Wert		Tukey-Methode		$R^2$	
	(-)		(-)		(%)	
	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$
Niedrig	10,06	65,01	A	D	35,02	77,69
Mittel			A	B		
Hoch			B	C		
Sehr hoch			A	A		

Tabelle 34 zeigt Ergebnisse der Varianzanalyse bezüglich des Maleinsäureanhydrid-Anteils (MSA-Anteil) der unterschiedlichen Compatibilizer-Typen. Das Bestimmtheits-

## 5. Ergebnisse und Interpretation

maß ( $R^2$ ) des E-Moduls mit nicht einmal 1 % wird nicht für die Beurteilung herangezogen, wohingegen die Streckspannung mit knappen 70 % eine ausreichende Güte der Anpassung der Regression angibt. Bei der Betrachtung der Tukey-Methode fällt auf, dass alle drei getesteten Faktorstufen des MSA-Anteils einen signifikanten Einfluss auf die Streckspannung haben, wobei hohe Maleinsäureanhydrid-Anteile mit ca. 1 % MSA-Gruppen die besten Ergebnisse lieferten.

*Tabelle 34: Übersicht über die Signifikanz des Maleinsäureanhydrid-Anteils des Polymers auf die mechanischen Eigenschaften mit dem Homopolymer PP DM55 ( $F_{2,57} = 3,16$ )*

Faktor Maleinsäureanhydrid- Anteil	F-Wert		Tukey-Methode		R <sup>2</sup>	
	(-)		(-)		(%)	
	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$
Mittel	0,03	63,92	A	B	0,09	69,16
Hoch			A	A		
Sehr hoch			A	C		

Tabelle 35 zeigt die Ergebnisse der Varianzanalyse bezüglich des Polymeraufbaus der unterschiedlichen Compatibilizer-Typen. Das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) des E-Moduls mit knapp 25 % und der Streckspannung mit ca. 35 % ist relativ niedrig, womit angedeutet wird, dass nicht alle Ergebnisse der statistischen Analyse mit dem Aufbau des Polymers erklärt werden können. In Kombination mit der Abbildung 74 kann jedoch gezeigt werden, dass der E-Modul (F-Wert von 18,23) sowie die Streckspannung (F-Wert von 32,36) signifikante Einflussparameter sind. Die Analyse der Tukey-Methode bescheinigt ebenfalls beiden mechanischen Kennwerten einen signifikanten Einfluss der Faktorstufe, wobei das Homopolymer bessere Ergebnisse hervorbringt.

*Tabelle 35: Übersicht über die Signifikanz des Polymeraufbaus des Polymers auf die mechanischen Eigenschaften mit dem Homopolymer PP DM55 ( $F_{1,58} = 4,00$ )*

Faktor Polymeraufbau	F-Wert		Tukey-Methode		R <sup>2</sup>	
	(-)		(-)		(%)	
	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$
Homopolymer	18,23	32,36	A	A	23,91	35,82
Copolymer			B	B		

Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, dass der Polymeraufbau, welcher eindeutige Ergebnisse für den E-Modul lieferte, statistisch gesehen nicht den größten Einfluss auf die Streckspannung hat, was eigentlich doch überraschend ist. Die Molmasse, dicht gefolgt von dem Maleinsäureanhydrid-Anteil, hat einen wesentlich höheren Einfluss auf die Streckspannung. Bezüglich des Bestimmtheitsmaßes ( $R^2$ ) kann gesagt werden, dass die durchwegs höheren Werte bei der Streckspannung mit den extrem geringen Standardabweichungen der Messwerte zusammenhängen. Die Schlussfolgerung daraus kann grundsätzlich nur sein, die Streckspannung anstelle des E-Moduls bei nicht eindeutigen Ergebnissen zur statistischen Verifikation einzusetzen. Für weitere systematische Untersuchungen wurden schlussendlich die beiden homopolymerbasierenden Compatibilizertypen S-HP und F-HP sowie die copolymerbasierenden Compatibilizertypen S-CP und F-CP ausgewählt.

Neben den Compatibilizern wurden auch unterschiedliche Nanofüllstoffe untersucht. Insgesamt wurden vier Füllstofftypen getestet, wobei drei davon in Abbildung 75 farblich gekennzeichnet dargestellt werden. Die Abkürzung MMT steht dabei für unmodifizierten Montmorillonit, OMMT für organisch modifizierten Montmorillonit und OMHT für einen modifizierten Hectorit. Neben diesen drei Zusatzstoffen wurde noch Glimmer-Produkte aus Phlogopit getestet, wobei das organisch modifizierte Produkt MICA HLP 100 AS die besten mechanischen Ergebnisse lieferte.

Abbildung 75 zeigt die Ergebnisse des mit 5 Gew.-% Scona TPPP 2112 (S-HP) verstärkten PP DM55pharm Homopolymers. Es ist gut zu erkennen, dass die beiden organisch modifizierten Montmorillonite OMMTs (Nanofil 5 und Bentone 34) die besten Ergebnisse lieferten und gegenüber den unmodifizierten Montmorilloniten MMTs (Cloisite 116 und Cloisite Na<sup>+</sup>) im Mittelwert um ca. 21 % und gegenüber den Hectorittypen OMHTs (Bentone 27 und Bentone 38) um ca. 17 % höher liegen. Die Glimmer Produkte sind leider nicht direkt vergleichbar, da die Untersuchungen zu einem anderen Zeitpunkt und mit einer anderen Zugprüfmaschine (Zwick Z010) durchgeführt wurden.

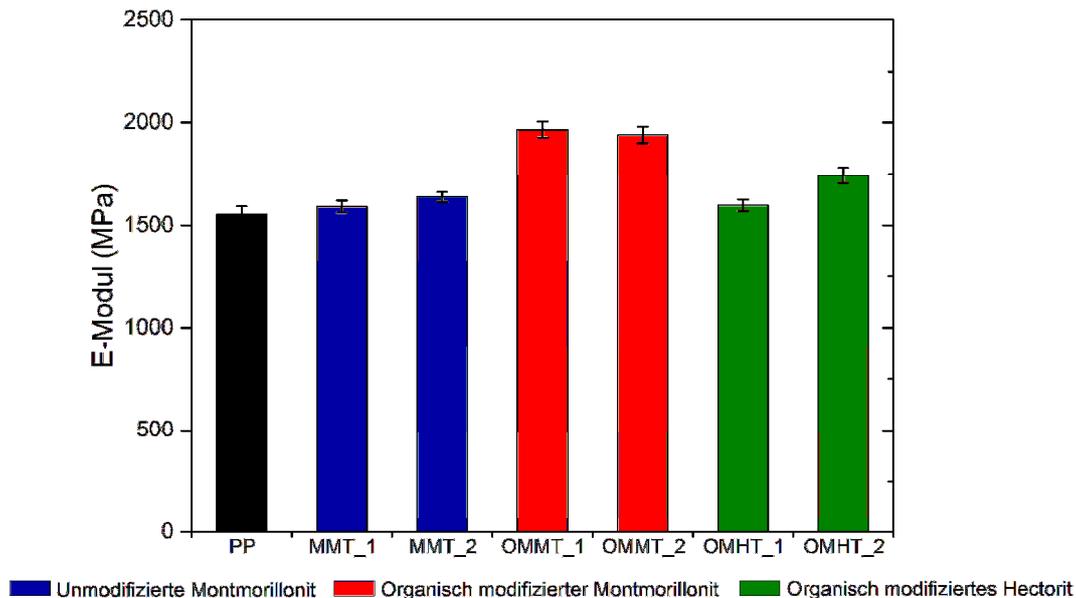


Abbildung 75: Vergleich der E-Modul Werte des nanoverstärkten PP DM55pharm mit unterschiedlichen Zusatzstoffen

Für diese Untersuchungen, wurde ebenfalls eine einfache Varianzanalyse durchgeführt, welche die Signifikanz der Zusatzstoffe auf die mechanischen Kennwerte E-Modul (F-Wert von 256,00) und Streckspannung (F-Wert von 549,10) sogar noch um einiges deutlicher nachwies (siehe auch [2]).

Abschließend wurden aus allen vier untersuchten Zusatzstoff-Klassen jeweils die „besten“ ausgewählt, womit schlussendlich ein unmodifizierter Montmorillonit MMT (Closite Na<sup>+</sup>), ein organisch modifizierter Montmorillonit OMMT (Nanofil 5), ein organisch modifizierter Hectorit OMHT (Bentone 38) und ein organisch modifizierter Glimmer MICA (MICA HLP 100 AS) für weitere systematische Untersuchungen ausgewählt.

Die Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung der systematischen Untersuchung der Rezeptierung werden graphisch gezeigt, wobei wieder primär auf das Polymer PP DM55pharm eingegangen wird, da das zweite Polypropylen BB412E ähnliches Verhalten aufwies, bzw. die Ergebnisse der Arbeit [2] entnommen werden können. Die zusätzliche statistische Analyse wird neuerlich über ein allgemeines lineares Modell ausgewertet, da kein faktorieller Versuchsplan aufgestellt wurde. Abschließend werden noch die Ergebnisse der optischen Charakterisierung mit SAXS-Messungen angeführt.

Ein Gesamtüberblick über alle 96 getesteten Compounds ist graphisch nicht möglich, weshalb zur besseren Übersicht zuerst nur die statistische Auswertung der beiden Grundmaterialien in Tabelle 36 und Tabelle 37 dargestellt wird. Es ist gut zu erkennen, dass das eingesetzte Schichtsilikat für beide Materialien den größten Einfluss auf beide mechanischen Kennwerte mit F-Werten von über 600 und 1.800

## 5. Ergebnisse und Interpretation

für den E-Modul und F-Werten von über 9.000 und 12.000 für die Streckspannung hat. Den zweitgrößten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat bei PP DM55pharm das Verhältnis von Compatibilizer zu Nanofüllstoff und bei PP BB412E der Compatibilizer mit neuerlichen F-Werten von deutlich über 500 bzw. bei der Streckspannung von über 1.500, was einen höchstsignifikanten Einfluss bescheinigt. Weiter sollte angemerkt werden, dass auch das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) enorm hoch mit Werten zwischen 89 % und 99 % liegt.

Bei genauer Betrachtung der Tukey-Methode können hingegen leichte Unterschiede zwischen den Polymeren festgestellt werden. Gleich ist, dass MICA gefolgt von OMMT die höchsten mechanischen Eigenschaften liefert. Compatibilizer auf Homopolymer-Basis liefern die besten Ergebnisse, wobei bei PP DM55 die Scona-Type und bei PP BB412 die Fusabond-Type (bezogen auf die Streckspannung) besser sind. Der Unterschied hierbei ist die Viskosität des Compatibilizers, welche bei Scona-Produkten um ein Vielfaches höher ist. Somit scheint im Allgemeinen eine ähnliche Viskosität zwischen Polymer und Compatibilizer sich positiv auf die mechanischen Eigenschaften auszuwirken, mit einer einzigen Ausnahme bei der Streckspannung von PP BB412.

*Tabelle 36: Übersicht über die Signifikanz vom Nanofüllstoff, vom Compatibilizer und deren Verhältnis mit dem Homopolymer PP DM55pharm*

Faktor	F-Wert			Tukey-Methode			R <sup>2</sup>	
	(-)			(-)			(%)	
	Grenzwert	E	$\sigma_m$	Mat.	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$
Nanofüllstoff	$F_{3,528} = 2,62$	641	12.550	MICA	A	A	89,00	99,00
				OMMT	B	B		
				MMT	C	C		
				OMHT	C	D		
Compatibilizer	$F_{3,528} = 2,62$	232	3.395	S-HP	A	A		
				F-HP	B	B		
				S-CP	C	C		
				F-CP	D	D		
Verhältnis von Compatibilizer zu Nanofüllstoff	$F_{2,528} = 3,01$	631	309	1:2	A	A		
				1:1	B	B		
				2:1	C	C		

Eine Besonderheit bei den PP BB412 Proben ist, dass ein Verhältnis von Compatibilizer zu Nanofüllstoff von 2:1 die besten Streckspannungswerte liefert. Dieses „Phänomen“ ist für alle in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen

einzigartig und kann grundsätzlich nur mit der Dispergierung der Füllstoffpartikel in der Polymermatrix zusammenhängen. Höher Compatibilizer-Anteile fördern die Dispergierung, was anscheinend besonders bei höherviskosen Polymeren eine Verbesserung ergibt.

Weitere Besonderheiten, welche ebenfalls mit der Dispergierung der Schichtsilikate in der Polymermatrix zu tun haben, traten bei den Compounds auf Hectorit-Basis auf. Für beide Grundpolymere waren die Streckspannungswerte höher als für die hergestellten Compounds, was nochmals genauer in [2] erläutert wird.

*Tabelle 37: Übersicht über die Signifikanz von Nanofüllstoff, von Compatibilizer und deren Verhältnis mit dem Copolymer PP BB412E*

Faktor	F-Wert			Tukey-Methode			R <sup>2</sup>	
	(-)			(-)			(%)	
	Grenzwert	E	$\sigma_m$	Mat.	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$
Nanofüllstoff	$F_{3,528} = 2,62$	1820	9.110	MICA	A	A	94,00	98,60
				OMMT	B	B		
				MMT	C	C		
				OMHT	D	D		
Compatibilizer	$F_{3,528} = 2,62$	499	1.728	S-HP	A	B		
				F-HP	A	A		
				S-CP	B	C		
				F-CP	C	D		
Verhältnis von Compatibilizer zu Nanofüllstoff	$F_{2,528} = 3,01$	227	1.089	1:2	A	C		
				1:1	B	B		
				2:1	C	A		

Einen Überblick über die hergestellten PNCs aus PP DM55pharm und MICA sind in Abbildung 76 dargestellt. Dabei sind neben unterschiedlichen Compatibilizern auch die unterschiedlichen Verhältnisse zwischen Compatibilizer und Füllstoff dargestellt. Die Gesamtmenge aus Compatibilizer und Zusatzstoff beträgt immer 15 Gew.-% was bedeutet, dass beim Verhältnis 1:2 5 Gew.-% Compatibilizer mit 10 Gew.-% Zusatzstoff und 85 Gew.-% Polymer compounding wurden.

Abbildung 76 zeigt dabei ganz deutlich, dass unabhängig vom verwendeten Compatibilizer bei MICA-Compounds immer das Verhältnis 1:2 die besten mechanischen Kennwerte (E-Modul und Streckspannung) liefert. Dieses Verhalten konnte im Allgemeinen auch für PP BB412E bewiesen werden, was auch die Tabelle 38 und Tabelle 39 zeigen. Bei den Compatibilizern ist ein eindeutiger Unter-

schied schon viel schwerer festzustellen. Bei genauer Betrachtung und unter Zuhilfenahme der Varianzanalyse kann jedoch, zumindest beim E-Modul, ein Unterschied zwischen den Compatibilizern auf Homopolymer-Basis und den Compatibilizern auf Copolymer-Basis festgestellt werden. Beim Vergleich der Mittelwerte ergibt sich eine Differenz von ca. 9 % für den E-Modul und ca. 4 % für die Streckspannung, gemittelt über alle Verhältnisse.

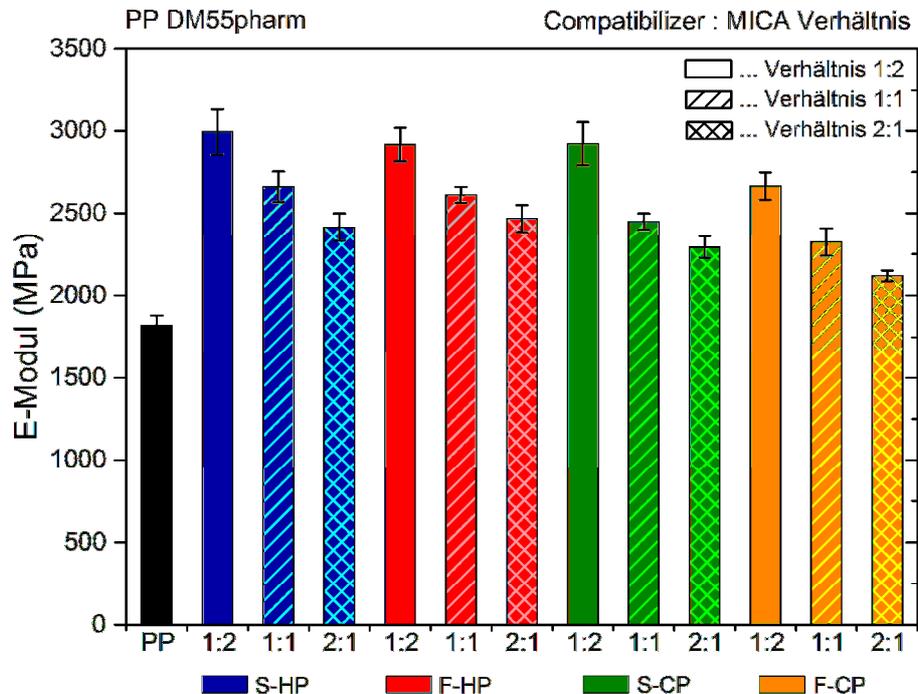


Abbildung 76: Vergleich der E-Modul-Werte von PNCs mit DM55pharm und unterschiedlichen Compatibilizern und Mischungsverhältnissen

Bei der statistischen Auswertung wurden jeweils drei der 15 gemessenen Zugprüfungsergebnisse je Serie aus statistischen Gründen (Ausreißer bzw. Abweichung größer als das zweifache Standardresiduum) entfernt.

Neuerlich liegt das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) bei beiden Polymertypen zwischen 90 % und 98 % was eine sehr hohe Güte der Anpassung der Regression angibt. Auffallend ist wieder, dass die Streckspannung viel höhere F-Werte liefert, was neuerlich auf die geringeren Standardabweichungen zurückzuführen ist.

Bei Betrachtung der Tabelle 38 und Tabelle 39 zeigt sich, dass statistisch gesehen bei beiden Polymeren, der Faktor Verhältnis von Compatibilizer zu Nanofüllstoff für den E-Modul (F-Werte von 480 für PP DM55 und 2.200 für PP BB412) und die Streckspannung (F-Werte von 1.500 für PP DM55 und 3.400 für PP BB412) in höchstem Maße signifikant sind und auch dieselbe Reihenfolge (Verhältnis 1:2 - Compatibilizer zu Füllstoff) haben. Der Compatibilizer ist ebenfalls ein signifikanter Einflussfaktor und dessen Aufbau auf Homopolymer-Basis ergibt die besten mecha-

## 5. Ergebnisse und Interpretation

nischen Eigenschaften, wobei bei PP DM55 kein Signifikanzunterschied von S-HP und F-HP vorliegt (beide A). Bei PP BB412 kann hingegen eine Unterscheidung zu Gunsten von F-HP getroffen werden. Zusätzlich ist die Signifikanz bei PP BB412 deutlich höher, was grundsätzlich nur mit dem unterschiedlichen Viskositätsniveau der beiden Polymere erklärt werden kann.

*Tabelle 38: Übersicht über die Signifikanz von MICA-PNCs in Abhängigkeit von Compatibilizer und deren Verhältnis mit dem Homopolymer PP DM55*

Faktor	F-Wert			Tukey-Methode			R <sup>2</sup>	
	(-)			(-)			(%)	
	Grenzwert	E	$\sigma_m$	Mat.	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$
Compatibilizer	F <sub>3,132</sub> = 2,67	99	1.214	S-HP	A	A	90,00	98,00
				F-HP	A	B		
				S-CP	B	C		
				F-CP	C	D		
Verhältnis von Compatibilizer zu Nanofüllstoff	F <sub>2,132</sub> = 3,06	484	1.569	1:2	A	A		
				1:1	B	B		
				2:1	C	C		

*Tabelle 39: Übersicht über die Signifikanz von MICA-PNCs in Abhängigkeit von Compatibilizer und deren Verhältnis mit dem Copolymer PP BB412E*

Faktor	F-Wert			Tukey-Methode			R <sup>2</sup>	
	(-)			(-)			(%)	
	Grenzwert	E	$\sigma_m$	Mat.	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$
Compatibilizer	F <sub>3,132</sub> = 2,67	704	6.681	S-HP	A	B	92,00	98,10
				F-HP	A	A		
				S-CP	B	C		
				F-CP	B	D		
Verhältnis von Compatibilizer zu Nanofüllstoff	F <sub>2,132</sub> = 3,06	2.209	3.409	1:2	A	A		
				1:1	B	B		
				2:1	C	C		

Zusammenfassend kann somit beobachtet werden, dass beide Grundpolymere PP DM55 und PP BB412 größtenteils sehr ähnliche Tendenzen zeigen. Das Glimmer-Produkt MICA zeigt sowohl beim E-Modul als auch bei der Streckspannung das größte Steigerungspotential. Bei PP DM55 konnte bei einem Verhältnis von

Compatibilizer zu Nanofüllstoff von 1 : 2, gemittelt über alle Compatibilizer-Typen, der E-Modul um ca. 60 % und die Streckspannung um ca. 70 % gesteigert werden. Bei PP BB412 konnte, bei einem Verhältnis von 1 : 2, gemittelt über alle Compatibilizer-Typen, der E-Modul um ca. 50 % und die Streckspannung um ca. 60 % gesteigert werden.

Zum Abschluss dieses Kapitels wird noch kurz auf die Ergebnisse der optischen Analyse mit Hilfe von SAXS eingegangen. Exemplarisch zeigt Abbildung 77 die Spektren für das mit Nanofil 5 (OMMT) gefüllte PNC aus PP DM55pharm bei unterschiedlichen Compatibilizer zu Nanofüllstoff Verhältnissen. Wie seitens der Theorie zu erwarten war, führen höhere Anteile an Compatibilizer (in diesem Fall Scona TPPP 2112 bzw. S-HP) zu tendenziell höherer Exfolierung, was durch den stark abgeflachten Peak 1. Ordnung angedeutet wird. Die Verschiebung des Peaks 1. Ordnung von  $2,65^\circ$  zu Streuwinkeln zwischen  $3,0^\circ$  und  $3,75^\circ$  deutet neuerlich auf eine Abnahme des interpartikulären Abstandes der Schichtsilikat-Plättchen hin. In Kombination mit der deutlichen Abnahme des Peaks 2. Ordnung kann daher von guter Interkalierung und Exfolierung ausgegangen werden. Wichtig ist noch zu erwähnen, dass der Peak 2. Ordnung nur bei Schichtsilikaten mit organischer Modifizierung vorhanden ist. Bei unmodifizierten Schichtsilikaten wie z.B. MMT, ist nur ein Peak im Bereich von  $3,0^\circ$  sichtbar (siehe [2]).

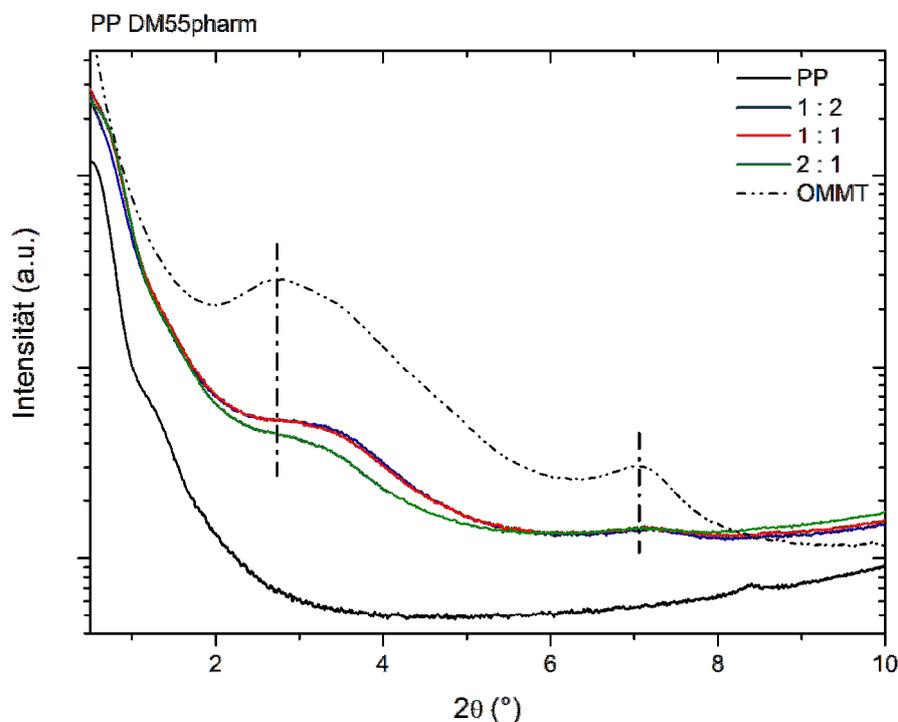


Abbildung 77: Spektren der SAXS-Messungen des mit Nanofil 5 (OMMT) gefüllten PP DM55pharm bei unterschiedlichen Compatibilizer zu Nanofüllstoff Verhältnissen

Abschließend muss noch festgehalten werden, dass, wie auch bereits bei den praktischen Versuchen zur Schneckenoptimierung (siehe Kapitel 5.3.2) erläutert, ein exfolierter Zustand nicht unbedingt auch zu den besten mechanischen Eigenschaften führt. Die Kombination zwischen guter Interkalierung und Exfolierung (Verhältnis 1 : 2) lieferte grundsätzlich die besten Ergebnisse hinsichtlich E-Modul und Streckspannung.

Zusammenfassend kann behauptet werden, dass das Ziel des Kapitels Optimierung des Compoundierprozesses wichtige und richtungsweisende Ergebnisse hervorgebracht hat. Es konnte gezeigt werden, dass eine sanfte Verarbeitung mit einer kurzen Ausführung des Compounders, mäßiger Schneckendrehzahl bis ca. 100 U/min und ein niedriger Gegendruck sich positiv auf die mechanischen Kennwerte auswirken. Die computerunterstützte Schneckenoptimierung zeigte, dass die eingebrachte Energie höheren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften als die Verweilzeit hat. Das letzte Unterkapitel der Compoundoptimierung zeigte, dass besonders das gewählte Schichtsilikat eine hohe Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften besitzt und dass trotz vieler Gemeinsamkeiten der Polypropylen-Typen doch Unterschiede bei den Mischungsverhältnissen in Abhängigkeit vom eingesetzten Zusatzstoff bedacht werden müssen.

### 5.4 Betrachtung des Kriechverhaltens von PNCs

In diesem Kapitel wird der Einfluss unterschiedlicher Füllstoff- und Compatibilizer-Anteile auf die mechanischen Eigenschaften E-Modul, Streckspannung und Kriechmodul untersucht und somit das zeitabhängige viskoelastische Verhalten (Kriechverhalten) von PNCs charakterisiert.

Abbildung 78 und Abbildung 79 zeigen, die Ergebnisse der E-Modul Messungen (die Streckspannung verhält sich ähnlich), welche im Abstand von 1 Jahr durchgeführt wurden. Es ist gut zu erkennen, dass die E-Modul Werte der um 1 Jahr später geprüften Probekörper (gelagert im Dunkeln bei Normklima DIN EN ISO 291 [32]) deutlich höher sind. Der Unterschied beträgt gemittelt über alle Versuchsserien ca. 19 % für den E-Modul und ca. 3 % für die Streckspannung bei PP DM 55pharm sowie 17 % für den E-Modul und 3 % für die Streckspannung für die Compounds aus PP BB412.

Dieses Ergebnis kann, wie bereits im experimentellen Teil erwähnt, grundsätzlich der physikalischen Alterung von PP zugeschrieben werden. Die Glasübergangstemperatur  $T_G$  der beiden Polymere liegt bei ca. 7 °C, ermittelt in DMA Versuchen bei einer Prüffrequenz von 1 Hz und einer Heizrate von 2 K/min, womit die Lagertemperatur der Probekörper deutlich höher war. Das führt zu einer hohen Ketten-

## 5. Ergebnisse und Interpretation

beweglichkeit der Polymere und in weiterer Folge zu Nachkristallisation und zu einer Verringerung des freien Volumens [41].

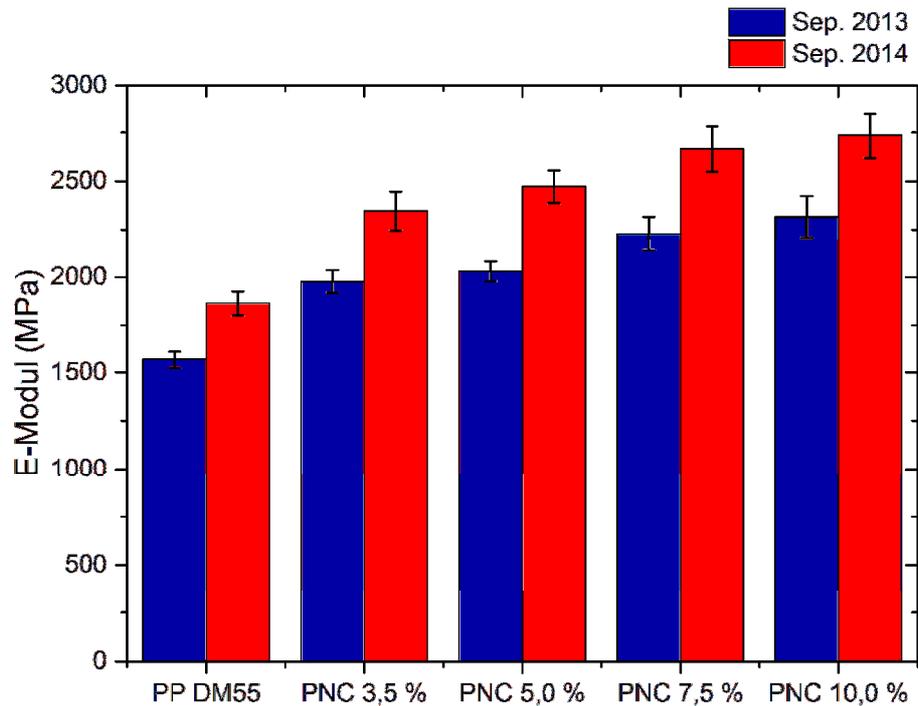


Abbildung 78: Vergleich der E-Modul Werte von unterschiedlich hoch gefüllten PNCs mit PP DM55pharm zu zwei Zeitpunkten

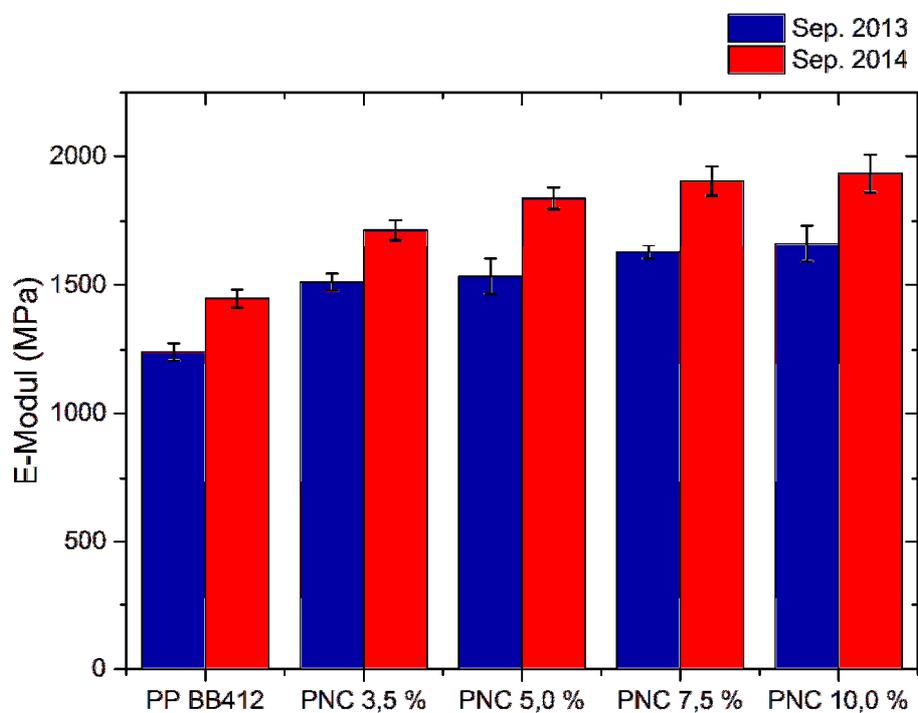


Abbildung 79: Vergleich der E-Modul Werte von unterschiedlich hoch gefüllten PNCs mit PP BB412E zu zwei Zeitpunkten

Abbildung 80 zeigt den Kriechmodul  $E_c(t)$  für die beiden PP Grundpolymere sowie die mit 5 Gew.-% sowie 10 Gew.-% gefüllten PNCs. Wie bereits aus den Zugprüfungen sowie den anderen Versuchen dieser Arbeit zu erwarten war, zeigt PP DM55 ein deutlich höheres Kriechmodul-Niveau. Auffallend ist, dass die Erhöhung des Kriechmoduls zwischen ungefülltem und mit 5 Gew.-% Nanofüllstoff gefüllten PP DM55 mit ca. 30 % deutlicher ausfällt als die Steigerung des Kriechmoduls von 5 Gew.-% auf 10 Gew.-% Nanofüllstoff mit ca. 10 %. Dieses Verhalten ist bei PP BB412 weniger ausgeprägt, wo die Erhöhung des Kriechmoduls zwischen ungefülltem PP BB412 und 5 Gew.-% Nanofüllstoff ca. 16 % beträgt und die Erhöhung von 5 Gew.-% auf 10 Gew.-% Nanofüllstoff vergleichbare 14 % aufwies. Grundsätzlich kann das Verhalten mit einer Art „Sättigung“ des Nanofüllstoffs erklärt werden, der sich ab zu hohen Füllgraden dem Verhalten einer Agglomeration (Mikro-Füllstoff) annähert und seine besonderen Eigenschaften (siehe Kapitel 2.2.1) verliert.

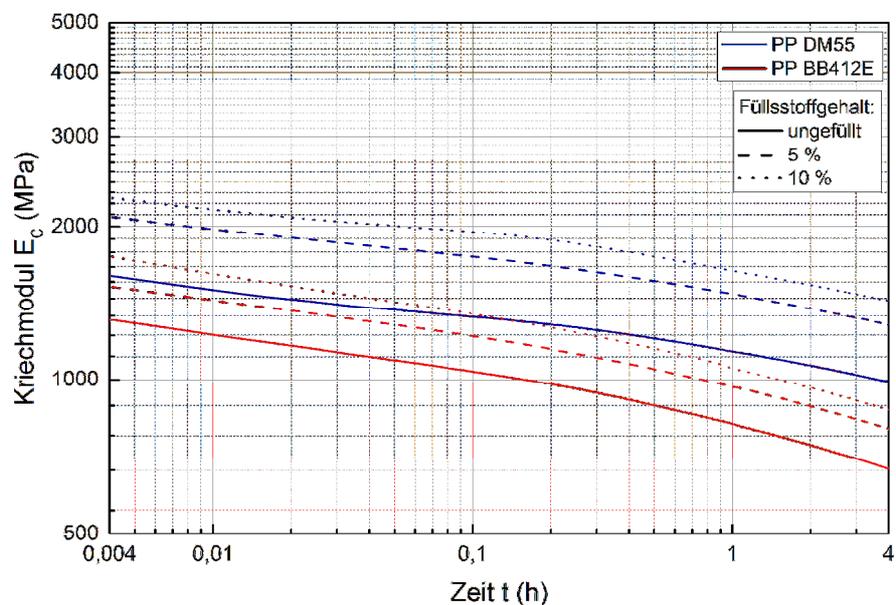


Abbildung 80: Vergleich des Kriechmoduls von unterschiedlich hoch gefüllten PNCs bei einer konstanten Spannung von 5 MPa und einer konstanten Temperatur von 23 °C

Viel interessanter sind hingegen die Ergebnisse der Kriech-Tendenz der unterschiedlichen Materialien. Abbildung 81 zeigt den normierten Kriechmodul  $E_{cN}$  der beiden PP-Grundpolymere sowie die mit 5 Gew.-% sowie 10 Gew.-% gefüllten PNCs. Die Normierung erfolgte durch Division des jeweiligen  $E_c$ -Wertes durch den  $E_c$ -Wert bei einer Zeit von 0,004 h, was 15 s entspricht. Hiermit ist es möglich, die Kriechneigung der einzelnen PPs bzw. PNCs abzulesen. Grundsätzlich haben die PNCs eine niedrigere Kriechneigung als die Grundmaterialien, wobei dieses Verhalten bei den Compounds aus PP BB412 noch deutlicher sichtbar ist. Gut zu erkennen ist auch, dass PP BB412 und die zugehörigen Compounds eine viel höhere Kriechneigung aufweisen, als die Polymere aus dem niedriger viskosen

PP DM55. Nach vier Stunden bei Raumtemperatur und einer Belastung von 5 MPa fällt der Kriechmodul bei PP DM55 und den zugehörigen PNCs auf ca. 60 % des Ursprungswerts und bei PP BB412 und den zugehörigen PNCs auf ca. 50 % des Ursprungswerts ab. Grundsätzlich muss dabei aber bedacht werden, dass PP BB412 ein niedrigeres Festigkeitsniveau hat, was natürlich diese Beobachtung auch wieder zum Teil relativiert.

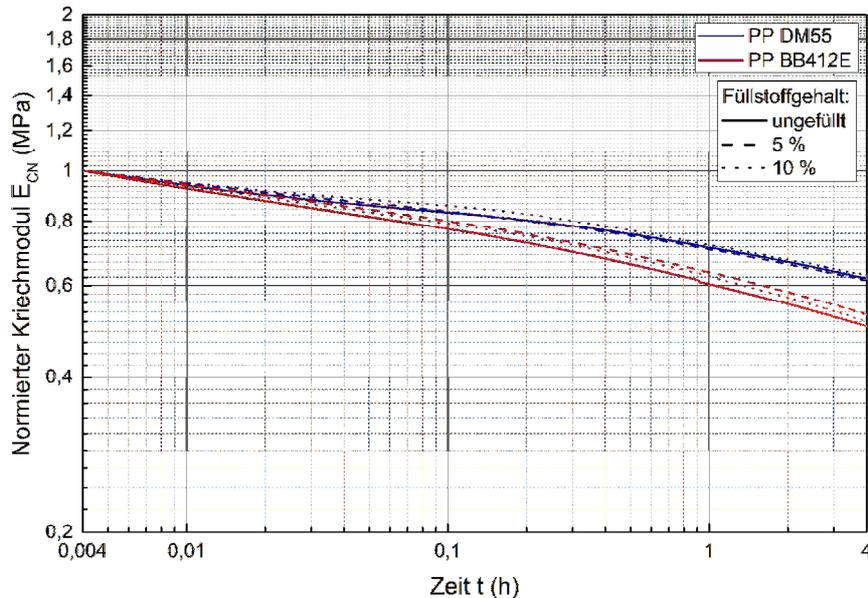


Abbildung 81: Vergleich des normierten Kriechmoduls von unterschiedlich hoch gefüllten PNCs bei konstanter Spannung von 5 MPa und einer konstanten Temperatur von 23 °C

Wie dem Versuchsplan in Tabelle 18 entnommen werden kann, wurden für zukünftige Zeit-Temperatur-Verschiebungen noch weitere Temperaturen gemessen. Diese Ergebnisse können in dieser Arbeit noch nicht inkludiert werden, da zum einen für die Abschätzung von 25 oder mehr Jahren noch Langzeitmessungen (Dauer ca. 2,5 Jahre pro Prüfkörper) nötig sind und zum anderen das nichtlinear-viskoelastische Deformationsverhalten noch näher untersucht werden muss, um eine korrekte Extrapolation bzw. Zeit-Temperatur-Verschiebung durchführen zu können.

Abschließend wurden Untersuchungen des Interkalierungs- und Exfolierungszustandes von Prüfplatten bei unterschiedlichen Füllstoff-Gehalten (für PP DM55 siehe Abbildung 82) und nach 1 Jahr Lagerung unter Standardbedingungen (siehe Abbildung 83) durchgeführt.

Wie zu erwarten führen höhere Füllstoffgehalte auch zu höheren Anteilen nicht interkalierter und exfolierter Schichtsilikat-Plättchen, was durch die weniger abgeflachten Peaks bei höher gefüllten System angedeutet wird. Neuerlich kommt es zu einer Verschiebung des Peaks 1. Ordnung zu höheren Streuwinkeln zwischen 3,25° und 3,75° was auf eine teilweise Zerstörung der Schichtsilikat-Plättchen-Struktur

bzw. Reagglomerationen schließen lässt. Das beinahe komplette Verschwinden des Peaks 2. Ordnung bei ca.  $7^\circ$  zeigt die relativ hohe Interkalierung und Exfolierung der Zusatzstoffe.

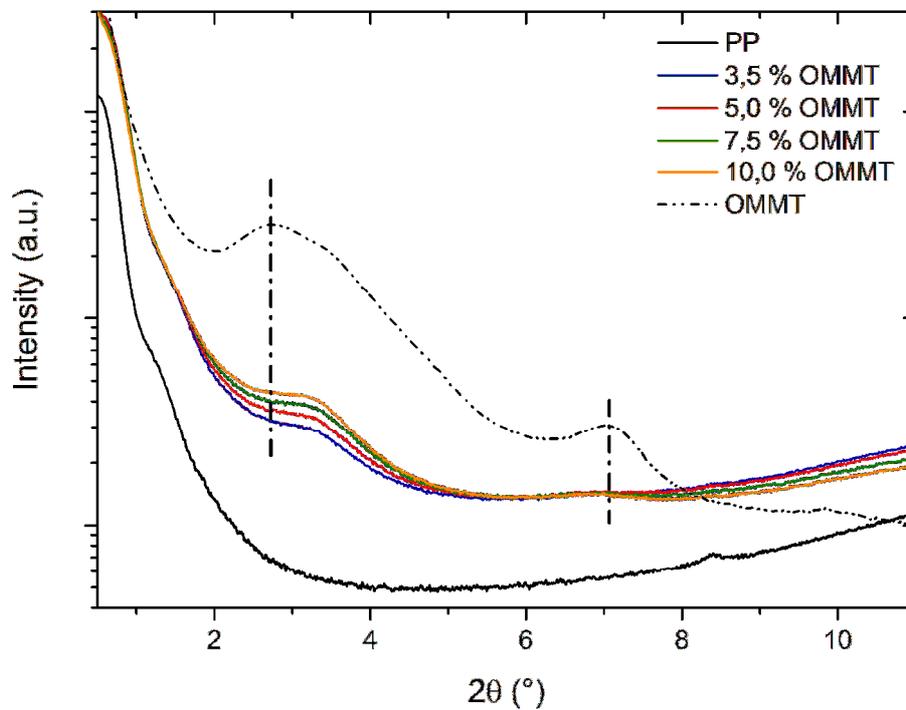


Abbildung 82: Spektren der SAXS-Messungen des unverstärkten und verstärkten PP DM55pharm sofort nach der Herstellung der Prüfplatten

In Abbildung 83 sind die Messungen der aus 5 Gew.-% hergestellten und 10 Gew.-% hergestellten PNCs sowie als Referenzwerte das reine PP und das organisch modifizierte Schichtsilikat Nanofil 5 (OMMT) dargestellt. Entgegen aller Erwartungen sind sowohl bei dem PNC mit 5 Gew.-% als auch bei dem PNC mit 10 Gew.-% höhere Exfolierungsgrade bei den nach 1 Jahr getesteten Proben sichtbar. Um diese Werte quantitativ verifizieren zu können, wurde die Fläche unter der Kurve der jeweiligen Versuchsserien ausgewertet. Die Abnahme der Fläche, welche einem höheren Exfolierungsgrad entspricht, beträgt für die PNCs mit 5 Gew.-% ca. 6 % und für die PNCs mit 10 Gew.-% immerhin ca. 3 %. Eine wichtige Zusatzinformation ist, dass die Proben an der exakt gleichen Stelle mit der exakt gleichen Einstellung geprüft worden sind (siehe Abbildung 45).

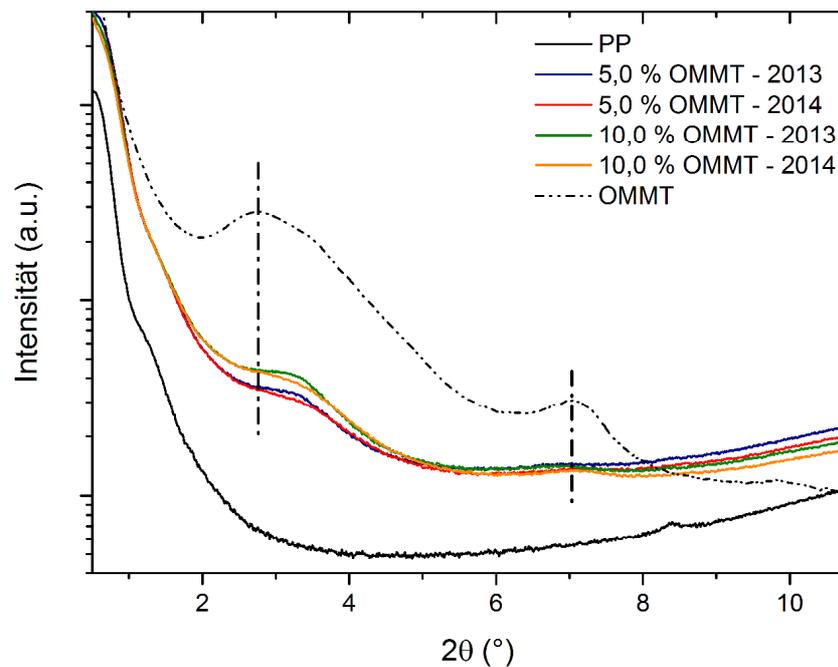


Abbildung 83: Vergleich der im Abstand von 1 Jahr gemessenen Spektren des unverstärkten und verstärkten PP DM 55pharm

Das Resümee dieses Kapitels ist, dass die viskoelastischen Ergebnisse (Kriechverhalten) gute Tendenzen der mit Schichtsilikat gefüllten PNCs zeigen und somit nur noch Langzeituntersuchungen fehlen, um die geplante Zeit-Temperatur-Verschiebung durchführen zu können. Die Verbesserung der Interkalierung und Exfolierung der Schichtsilikat-Plättchen nach 1 Jahr Lagerzeit ist positiv und nach dem Studium anderer Langzeituntersuchungen [88] überraschend. Mögliche Gründe sind die „geringen“ Füllstoffkonzentrationen sowie die Verarbeitung in „einer Wärme“, mit keiner neuerlichen Scher- und Dehnbelastung der interkalierten und exfolierten Schichtsilikatstrukturen, welche jedoch noch eine nähere Betrachtung benötigen. Aus heutiger Sicht kann damit der Einsatz eines Spritzgießcompounders bezüglich einer Reagglomerationsneigungen von Schichtsilikaten positiv bewertet werden.

## 5.5 Ergebnisse der Einbringung von Dehnströmungen

Dieses Kapitel zeigt, wie unter Anwendung von Dehnströmungen der 3-in-1 Spritzgießcompoundierprozess („eine Wärme“) auf ein neues Niveau gehoben werden kann und konkurrenzfähige mechanische Eigenschaften zum MB-Prozess liefert. Untersuchungen dazu fanden im Rahmen der beiden studentischen Arbeiten von Stieger [147] und Neunhäuserer [115] statt und sind hier in kompakter Form wiedergegeben.

### 5.5.1 Ergebnisse der Vorversuche zu dehnröhmungserzeugenden Düsen

Im Gegensatz zu den nachfolgenden systematischen Untersuchungen wurden in den ersten Vorversuchen konische sowie hyperbolische Düsen nach dem „Trial-and-Error“ Prinzip gefertigt. Es galt herauszufinden, ob Dehnströmungen grundsätzlich für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von PNCs genutzt werden können. Wie in Abbildung 49 dargestellt wurden dabei vier Düsengeometrien inkl. einer Standarddüse getestet. Es handelt sich dabei um eine „sehr scharfe“ konische Düse mit großem Öffnungswinkel und dementsprechend hoher Dehngeschwindigkeit und hoher Dehnung, sowie zwei hyperbolische Düsen mit gleichbleibender aber niedrigerer Dehngeschwindigkeit sowie auch niedrigerer Dehnung. Die vierte Düsengeometrie (Standarddüse) stellte den Referenzwert zur Bewertung des Verbesserungspotentials der „Dehndüsen“ dar.

In Abbildung 84 und Abbildung 85 werden gesammelt alle Ergebnisse der E-Modul Untersuchungen für die hergestellten PNCs im MB-Prozess und im 3-in-1 Prozess dargestellt. Das mit PP DM55 „verdünnte“ PNC aus dem MB-Prozess, wie auch das 3-in-1 Material besteht aus 5 Gew.-% Nanofil 5, 5 Gew.-% Scona TPPP 2112 und 90 Gew.-% PP. Es werden zum einen die unterschiedlichen Düsen sowie auch die unterschiedlichen Einspritzvolumenströme dargestellt. Die Nomenklatur, welche auch in weiterer Folge angewendet wird, lautet: S = Standarddüse; K = konische Düse; H10 = kurze hyperbolische Düse; H20 = lange hyperbolische Düse.

Grundsätzlich muss bedacht werden, dass der zusätzliche Energieeintrag durch hohe Einspritzvolumenströme und den Dehneintrag der Düsen einen gegenläufigen Effekt hinsichtlich mechanischer Eigenschaften von PNCs haben kann. Die höheren Scher- und Dehnströmungen führen zwar einerseits zu einer besseren Dispergierung und in weiterer Folge Interkalierung und Exfolierung der Schichtsilikate, andererseits führt dies zu einer Erhöhung des spezifischen Einspritzdruckes und somit auch zu einer Temperaturerhöhung im Material, was im Extremfall zu einem Abbau der mittleren Molmasse führen kann.

In Abbildung 84 ist gut zu erkennen, dass der E-Modul (die Streckspannung verhält sich ähnlich) mit Ausnahme der kurzen hyperbolischen Düse (H10) ab einem Einspritzvolumenstrom von 50 cm<sup>3</sup>/s höher wird und tendenziell in ein Plateau übergeht. Auffallend ist, dass speziell die H10 Düse bei einem Einspritzvolumenstrom von 50 cm<sup>3</sup>/s relativ schlecht ist und dass die Standarddüse eigentlich durchgehend die höchsten E-Modul Werte liefert. Bei dem höchsten E-Modul Wert der Standarddüse bei einem Einspritzvolumenstrom von 50 cm<sup>3</sup>/s kommt es zu einer Steigerung des E-Moduls um 45 %, verglichen mit dem reinen PP DM55pharm. Dieser Umstand ist eher überraschend, da die Standarddüse die geringste Dehnung unter allen Düsen aufweist. Der Grund dafür ist, dass nach dem MB-Prozess bereits

eine sehr gute Interkalierung und Exfolierung der Schichtsilikate vorliegt und somit der zusätzliche Energieeintrag keine weitere Verbesserung der Materialeigenschaften bewirken kann. Nichtsdestotrotz muss nochmals darauf hingewiesen werden, dass diese mechanischen Eigenschaften erst mit einer zeitaufwendigen zweistufigen Verarbeitung erreicht wurden.

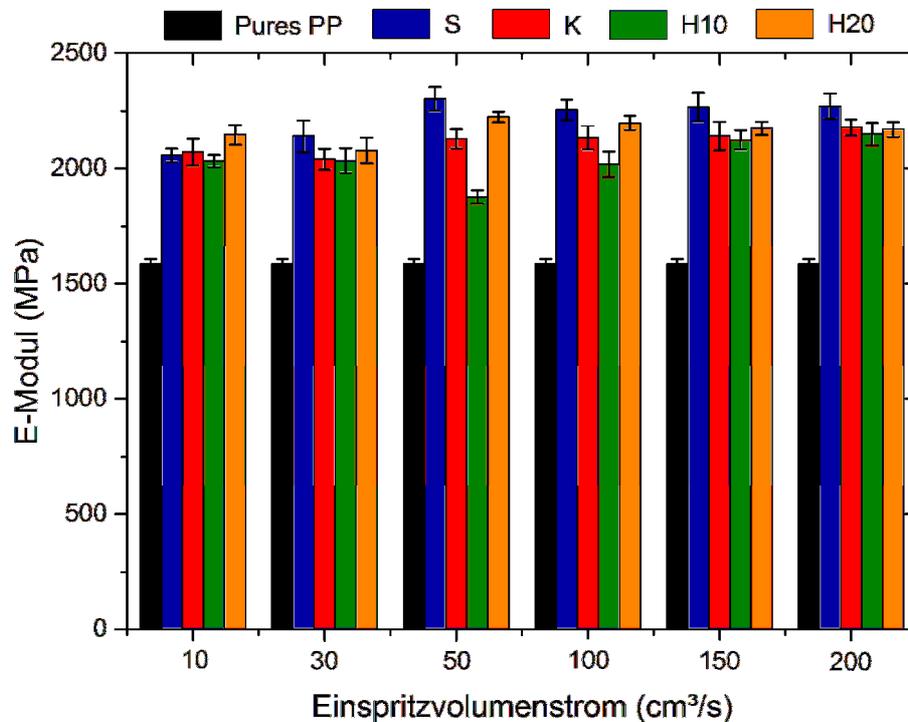


Abbildung 84: Vergleich des E-Moduls in Abhängigkeit vom Einspritzvolumenstrom und von der Düsenform für das MB Material aus PP DM55pharm; S = Standarddüse, K = konische Düse, H10 = kurze hyperbolische Düse, H20 = lange hyperbolische Düse

Bei der statistische Auswertung der Ergebnisse mittels Varianzanalyse (siehe Tabelle 40) wurden größtenteils alle 15 gemessenen Zugprüfkörper je Serie verwendet und nur teilweise Prüfkörper entfernt, bei welchen es sich um eindeutige Ausreißer handelte. Das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) des E-Moduls mit 82,03 % und der Streckspannung mit 94,80 % ist sehr hoch, was für beide eine hohe Güte der Anpassung der Regression bescheinigt. Bei näherer Betrachtung ist zu sehen, dass die Faktoren Einspritzvolumenstrom (F-Wert von 63,80 für den E-Modul und F-Wert von 51,98 für die Streckspannung) und Düsengeometrie (F-Wert von 16,83 für den E-Modul und F-Wert von 24,56 für die Streckspannung) einen signifikanten Einfluss besitzen, wobei die Düsengeometrie eine weniger signifikante Rolle spielt. Höchst signifikant ist hingegen die Wechselwirkung zwischen Einspritzvolumenstrom und Düsengeometrie mit F-Werten von 31,35 für den E-Modul und 170,7 für die Streckspannung, was eine eindeutige Beeinflussung der beiden Steuerfaktoren anzeigt. Bei genauer Betrachtung der Ergebnisse der Tukey-Methode kann beim Faktor Einspritz-

## 5. Ergebnisse und Interpretation

volumenstrom ein Unterschied zwischen E-Modul und Streckspannung erkannt werden. Der E-Modul steigt mit steigendem Einspritzvolumenstrom, wohingegen bei der Streckgrenze der niedrigste Einspritzvolumenstrom von 10 cm<sup>3</sup>/s gleiche bzw. nicht signifikante Unterschiede zu den Einspritzvolumenströmen ab 100 cm<sup>3</sup>/s bestätigt (alle A). Der Faktor Düsengeometrie zeigt dieselben Ergebnisse für E-Modul und Streckspannung, wobei die Standarddüse die besten Werte liefert. Zusammenfassend liefert ausgehend von der Varianzanalyse die Standarddüse (geringe Dehnung und geringe Dehngeschwindigkeit) bei hohen Einspritzgeschwindigkeiten für PNCs im MB-Prozess die besten mechanischen Eigenschaften. Dies ist allerdings nur die halbe Wahrheit, da natürlich eine optimale Kombination dieser beiden Steuerfaktoren ausgewählt werden muss, wie die hohe Signifikanz der Wechselwirkung angibt.

*Tabelle 40: Übersicht über die Signifikanz des Einspritzvolumenstroms und der Düsengeometrie für das im MB-Prozess hergestellte PNC aus PP DM55*

Faktor	F-Wert			Tukey-Methode			R <sup>2</sup>	
	(-)			(-)			(%)	
	Grenzwert	E	$\sigma_m$	Mat.	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$
Einspritzvolumenstrom	F <sub>5,335</sub> = 2,24	63,80	51,98	10	C	A	82,03	94,80
				30	C	C		
				50	B	B		
				100	B	A		
				150	A	A		
				200	A	A		
Düsengeometrie	F <sub>3,335</sub> = 2,63	16,83	24,56	S	A	A		
				K	C	C		
				H10	D	D		
				H20	B	B		
Wechselwirkung	F <sub>15,335</sub> = 1,70	31,35	170,7	-	-	-		

Abbildung 85 zeigt die Ergebnisse der Zugprüfung für das PNC, welches im 1-stufigen 3-in-1 Prozess hergestellt wurde. Im Gegensatz zum MB-Prozess ist gut zu erkennen, dass die eingebrachte Dehnung über die Düsengeometrie besonders bei der kurzen hyperbolischen (H10) und der konischen Düse (K) deutliche Steigerungen des E-Moduls ab einem Einspritzvolumenstrom von 50 cm<sup>3</sup>/s hervorruft. Beim höchsten Wert der kurzen hyperbolischen Düse bei einem Einspritzvolumenstrom von 50 cm<sup>3</sup>/s beträgt die Steigerung des E-Moduls 35 %. Dies ist in

Summe zwar um 10 % weniger als im MB-Prozess, jedoch trotzdem beeindruckend, da hier der Prozessschritt der MB-Herstellung eingespart werden konnte. Der Grund, warum in diesem Fall die Standarddüse mit geringem Dehneintrag schlechter als die Düsen mit höheren Dehneinträgen abschneidet, liegt an der verbesserten Interkalierung und Exfolierung durch den zusätzlichen Energieeintrag (siehe SAXS Ergebnisse Abbildung 87). Im Gegensatz zum MB-Prozess ist beim 3-in-1 Prozess die Verteilung und Interkalierung bzw. Exfolierung der Schichtsilikat-Plättchen noch nicht optimal, was durch diesen zusätzlichen Energieeintrag durch die Düsengeometrie in Kombination mit einem genügend hohen Einspritzvolumenstrom erreicht wird. Weiters weist die Düse mit der höchsten Dehnung (lange hyperbolische Düse H20) die niedrigsten E-Modul Werte auf (siehe Tabelle 20). Zusammenfassend kann somit festgehalten werden, dass ein auf möglichst kurzer Strecke eingebrachter hoher Energieeintrag die besten mechanischen Eigenschaften im 3-in-1 Prozess hervorbringt.

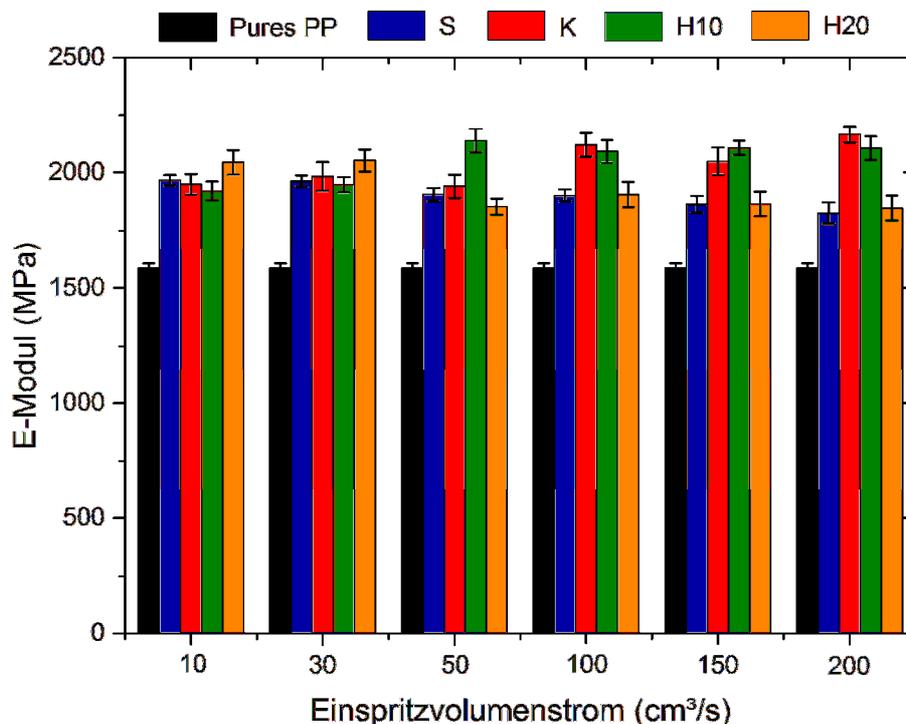


Abbildung 85: Vergleich des E-Moduls in Abhängigkeit vom Einspritzvolumenstrom und von der Düsenform für das 3-in-1 Material aus PP DM55; S = Standarddüse, K = konische Düse, H10 = kurze hyperbolische Düse, H20 = lange hyperbolische Düse

Die Varianzanalyse in Tabelle 41 zeigt neuerlich ein hohes Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) sowohl für den E-Modul (84,36 %) sowie auch für die Streckspannung 97,17 %. Es ist gut zu erkennen, dass der Einspritzvolumenstrom neuerlich hohe F-Werte aufweist, aber im Gegensatz zum MB-Prozess sich die einzelnen Faktorstufen untereinander (beim E-Modul) weniger signifikant voneinander unterscheiden (Doppel-

## 5. Ergebnisse und Interpretation

buchstaben wie z.B. AB oder BC). Die Düsengeometrie ist insgesamt weniger signifikant (F-Werte 20,36 und 18,62) als die Einspritzgeschwindigkeit (F-Werte 22,72 und 299,7) wohingegen die Faktorstufen der Düsengeometrie untereinander signifikant sind. Der Buchstabe A der Tukey-Methode beim E-Modul bei der H10 und der K Düse weist einerseits auf die besten Werte hin und zeigt andererseits, dass kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Düsen besteht. Die hohen F-Werte der Wechselwirkungen beweisen, dass wie schon im MB-Prozess eine hohe gegenseitige Beeinflussung der beiden Eigenschaften Dehnung und Dehngeschwindigkeit, vorherrscht.

*Tabelle 41: Übersicht über die Signifikanz des Einspritzvolumenstroms und der Düsengeometrie für das im 3-in-1 Prozess hergestellte PNC aus PP DM55*

Faktor	F-Wert			Tukey-Methode			R <sup>2</sup>	
	(-)			(-)			(%)	
	Grenzwert	E	$\sigma_m$	Mat.	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$
Einspritzvolumenstrom	$F_{5,325} = 2,24$	22,72	299,7	10	BC	A	84,36	97,17
				30	AB	A		
				50	C	B		
				100	A	C		
				150	BC	D		
				200	AB	E		
Düsengeometrie	$F_{3,325} = 2,63$	20,36	18,62	S	C	C		
				K	A	B		
				H10	A	A		
				H20	B	C		
Wechselwirkung	$F_{15,325} = 1,70$	68,25	337,7	-	-	-		

Um nun noch zu entscheiden, ob hyperbolische oder konische Düsen besser für einen möglichen Industrieinsatz geeignet sind (Druckverbraucher), wurden Druck- und Temperaturmessungen durchgeführt. Zusätzlich wurde eine Vorhersage der Temperatur- und Druckerhöhung mittels des Berechnungsprogramms der Arbeit [123] durchgeführt. Da Druckverluste bei der industriellen Verarbeitung von höherer Bedeutung sind, werden nur diese in dieser Arbeit dargestellt. Die Temperaturmessungen können der Arbeit [147] entnommen werden. Abbildung 86 zeigt exemplarisch die gemessenen Druckdifferenzen (Berechnung siehe Abbildung 50) für die konischen Einläufe (S und K).

In Abbildung 86 ist gut zu erkennen, dass die gemessenen und berechneten Druckdifferenzen besonders bei der Standarddüse (S) beinahe identisch sind. Der durchschnittliche Vorhersagefehler über alle Einspritzvolumenströme beträgt weniger als 3 %. Die berechneten Druckdifferenzen der konischen Düse (K) stimmen ebenfalls sehr gut mit den gemessenen Werten überein. Der durchschnittliche Fehler beträgt hier weniger als 12 %. Damit kann bewiesen werden, dass das verwendete Berechnungsprogramm für eine Abschätzung des Drucks bei Düsen mit konischer Form geeignet ist.

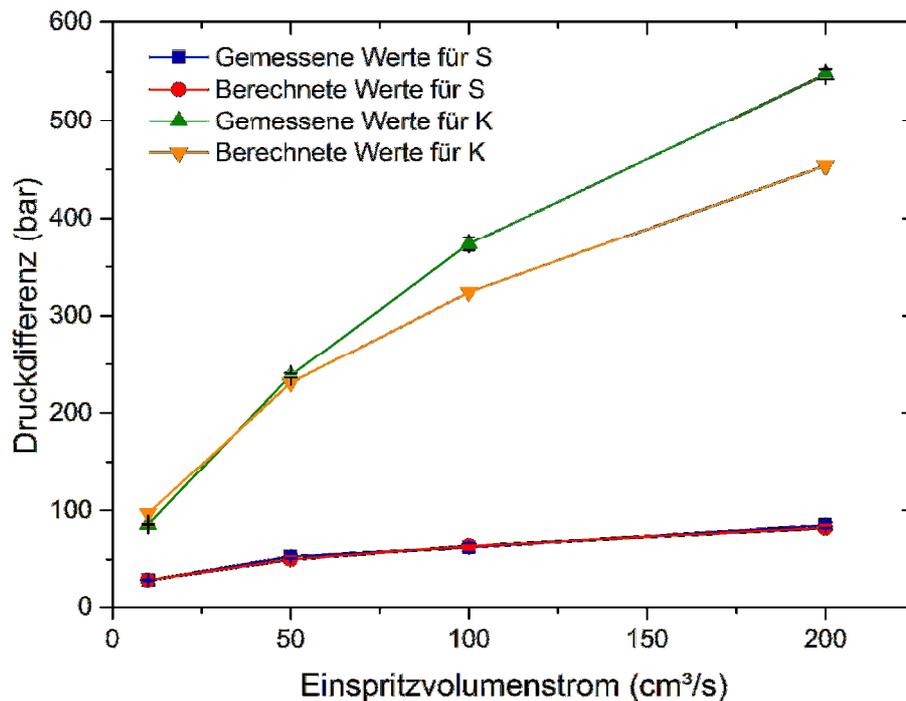


Abbildung 86: Druckdifferenz der Standarddüse (S) und der konischen Düse (K) in Abhängigkeit vom Einspritzvolumenstrom mit dem 3-in-1 Material

Bei allen Düsengeometrien (konisch und hyperbolisch) kann beobachtet werden, dass die gemessenen Werte höher als die berechneten Werte sind, was mit dem hohen Einfluss der Dehnviskosität im Berechnungsmodell von Perko [123] zusammenhängen dürfte. Die Dehnviskositätswerte werden aus den Einlaufdruckverlusten der HKR-Messungen berechnet. Es handelt sich dabei um einen ingenieurmäßigen Ansatz, welcher lediglich die uniaxiale Dehnung berücksichtigt und somit für komplexere Geometrien ungeeignet ist. Das ist aus heutiger Sicht der Grund, weshalb es in den Berechnungen gegenüber den gemessenen Werten zu Abweichungen kommt. Wenn jedoch nochmals bedacht wird, dass mittels eines kontinuierlich ablaufenden HKR Laborversuchs auf Werte im diskontinuierlichen industrienahen Spritzgießverfahren geschlossen wird, ist das durchaus bemerkenswert.

Die vorher erwähnte Temperaturmessung (siehe [147]) lieferte im Gegensatz zur Druckmessung weniger genaue Vorhersagen. Dies ist natürlich auch dem Umstand geringerer Temperaturdifferenzen (max. 10 °C bei der Standarddüse und max. 20 °C bei der langen hyperbolischen Düse) geschuldet. Die gemessenen Werte lagen bei niedrigen Einspritzvolumenströmen grundsätzlich höher und bei hohen Einspritzvolumenströmen grundsätzlich niedriger als die berechneten Werte. Dabei ist zu bedenken, dass das Material sofort nach dem Ausspritzen auszukühlen beginnt und die Temperaturmessung selbst hohe Streuungen aufweist. In Summe ergaben sich Abweichungen der gemessenen und berechneten Werte zwischen 15 % für die konisch Düse und 35 % für die Standarddüse.

Zum Abschluss dieses Kapitels wird noch kurz auf die Ergebnisse der optischen Analyse mit Hilfe von SAXS eingegangen. Abbildung 87 zeigt ausgewählte Spektren für mit Nanofil 5 (OMMT) gefüllte PNCs aus PP DM55pharm, hergestellt im 3-in-1 und im MB-Prozess.

Wie bei allen anderen Versuchen kommt es zu einer Verschiebung des Peaks 1. Ordnung von 2,65° zu Streuwinkeln zwischen 3,0° und 3,75°, welcher jedoch deutlich geringer ausfällt. Viel interessanter ist die deutlich sichtbare Abflachung des Peaks 1. Ordnung. Dies bedeutet, dass eine bessere Interkalierung und Exfolierung der Schichtsilikat-Plättchen vorliegt, was somit eindeutig mit der Verwendung von Düsen zur Dehnströmungserzeugung in Verbindung gebracht werden kann. Bei genauerer Betrachtung der Kurven kann ebenfalls beobachtet werden, dass die Standarddüse, welche die geringste Dehnung und Dehngeschwindigkeit verursacht, die geringste Interkalierung und Exfolierung hervorruft, wohingegen die lange hyperbolische Düse (höchste Dehnung) die besten Ergebnisse erzielte. Der MB-Prozess zeigt die besten Ergebnisse hinsichtlich der Interkalierung und Exfolierung. In diesem Fall, beginnt der Peak 1. Ordnung schon beinahe vollkommen zu verschwinden, was mit dem zusätzlichen Energieeintrag durch den 2. Compoundierprozess erklärt werden kann.

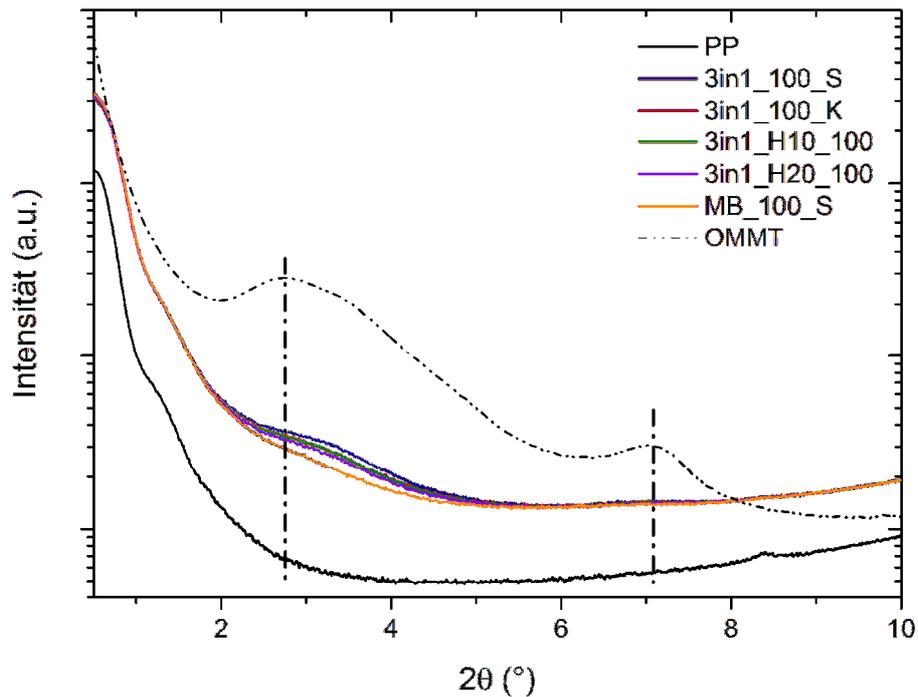


Abbildung 87: Spektren der SAXS-Messungen bei unterschiedlichen Düsengeometrien und einem Einspritzvolumenstrom von  $100 \text{ cm}^3/\text{s}$  im 3-in-1 und MB-Prozess

Abschließend kann somit festgehalten werden, dass mit Hilfe des Einsatzes von konischen und hyperbolischen Düsen und der damit einhergehenden bewussten Einbringung von Dehnströmungen das Eigenschaftsniveau von im 3-in-1 Verfahren hergestellten PNCs die Eigenschaften eines im MB-Prozess hergestellten PNCs beinahe erreicht werden. In der Arbeit konnte besonders die kurze hyperbolische Düse (H10) überzeugen, welche bei einem Einspritzvolumenstrom von  $50 \text{ cm}^3/\text{s}$  im 3-in-1 Prozess E-Modul Werte von 2135 MPa erreichte und somit nur mehr um rund 8 % niedriger liegt als die höchsten Werte im MB-Prozess (Standarddüse bei  $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ ). Dieses Ergebnis wurde mit einem um 80 bar höheren spezifischen Einspritzdruck erreicht, was in industriellen Anwendungen durchaus verkraftbar erscheint.

### 5.5.2 Systematische Untersuchung der dehnströmungserzeugenden Düsen

Dieses Unterkapitel gibt die wichtigsten Ergebnisse der systematischen Untersuchung der dehnströmungserzeugenden Düsen wieder. Die vollständigen Ergebnisse der durchgeführten Versuche können [115] entnommen werden.

Bei den systematischen Untersuchungen wurden in Summe zehn unterschiedliche Düsenformen mit einer Referenzdüse (Standarddüse S) verglichen. Es handelt sich dabei um fünf konische sowie fünf hyperbolische Düsen, welche in Abbildung 55 schematisch dargestellt sind. Im Unterschied zu den Vorversuchen erzeugen diese

konischen und hyperbolischen Düsen die gleiche absolute Dehnung (Verhältnis Eintritts- zu Austrittsradius), um ausschließlich die Auswirkung der Düsengeometrie auf die mechanischen Eigenschaften untersuchen zu können. Neben den Dehnungen wurden zusätzlich ähnliche Dehngeschwindigkeiten (Länge der Düse) realisiert, um auch diesen Effekte vergleichen zu können. Die Standarddüse (S) stellte neuerlich den Referenzwert zur Bewertung des Verbesserungspotentials der dehnröhmungserzeugenden Düsen dar.

Die Bezeichnung der einzelnen Düsen setzt sich dabei aus drei Buchstaben zusammen. Ob eine konische oder hyperbolische Düsengeometrie verwendet wurde, ist durch k bzw. h gekennzeichnet. Lr indiziert die vorhandenen Düsenabmessungen. Ein großes „L“ steht für eine Düsenlänge auf der Faktorstufe „1“ bzw. eine lange Düse (niedrige Dehngeschwindigkeit). Im Gegensatz dazu steht das kleine „r“ für einen kleinen Austrittsdurchmesser auf der Faktorstufe „-1“ (hohe Dehnung). Wie dem experimentellen Teil entnommen werden kann, wurden beide Grundpolymere PP DM55 und PP BB412 untersucht. Auf Grund der Fülle der Ergebnisse wird in dieser Arbeit nur auf das Grundpolymer PP DM55 eingegangen, bei dem die Untersuchungen deutlich bessere Ergebnisse als das PP BB412 lieferten. Die Ergebnisse des PP BB412 können bei Interesse [115] entnommen werden.

Abbildung 88 zeigt die Ergebnisse der E-Modul Werte (Streckspannung verhält sich vom Trend her ähnlich) bei den zwei Einspritzvolumenströmen 50 cm<sup>3</sup>/s und 150 cm<sup>3</sup>/s.

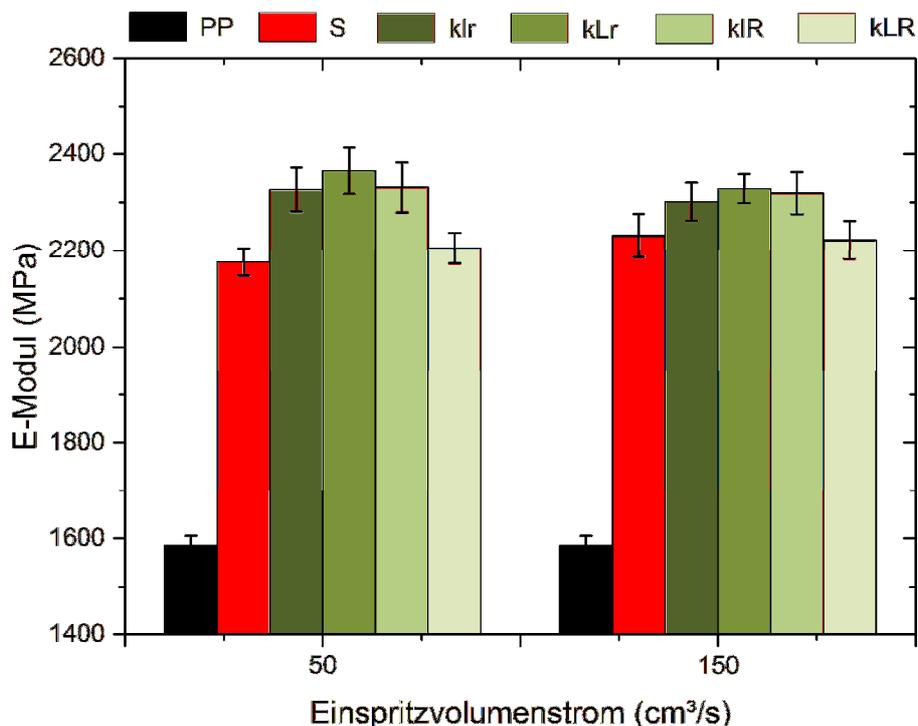


Abbildung 88: Vergleich des E-Moduls, der konischen Düsengeometrien mit dem PNC aus PP DM55pharm

Das PNC wurde bei diesen Untersuchungen ausschließlich im kosten- und zeitgünstigeren 3-in-1 Compoundierverfahren hergestellt. Es ist gut zu erkennen, dass die Ergebnisse des niedrigeren Einspritzvolumenstroms mehr streuen als jene bei einem hohen Einspritzvolumenstrom. Den höchsten E-Modul Wert liefert die kLr Düse (große Länge = niedrige Dehngeschwindigkeit und kleiner Austrittsradius = hohe Dehnung) bei 50 cm<sup>3</sup>/s mit einem Wert von 2365 MPa ( $\pm$  48 MPa). Dies entspricht einer Erhöhung gegenüber dem Grundpolymer PP DM55 von beinahe 50 % und einer Steigerung gegenüber dem PNC mit der Standarddüse (2175 MPa) von immerhin beinahe 10 %.

Anschaulicher sind jedoch die statistischen Auswertungen sowie die Zielgrößenoptimierung der vorliegenden Ergebnisse. Es werden dabei Haupteffekte sowie Wechselwirkungen dargestellt (siehe Tabelle 42), wobei die Versuchsserien in insgesamt vier Blöcke unterteilt wurden (Material sowie Düsenform). Es wurden wieder Ausreißer in Form von Abweichungen größer als das zweifache Standardresiduum entfernt. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis keine „unusual observations“ mehr von Minitab 17 identifiziert werden konnten.

Bei Betrachtung der Tabelle 42 zeigt sich, dass das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) für die PNCs aus PP DM55 beim E-Modul bei ca. 70 % und bei der Streckspannung bei ca. 75 % liegen, was gerade noch im akzeptablen Bereich liegt. Grundsätzlich sind die F-Werte neuerlich bei der Streckspannung höher, was auf die geringen Standardabweichungen zurückzuführen ist. Weiters ist zu beachten, dass sich die Steuerfaktoren unterschiedlich signifikant auf die beiden mechanischen Eigenschaften auswirken. Der Austrittsdurchmesser (Dehnung) hat den höchsten signifikanten Einfluss auf den E-Modul (F-Wert von 41,20), wohingegen die Düsenlänge (Dehngeschwindigkeit) den höchsten Einfluss auf die Streckspannung besitzt (F-Wert von 58,04). Somit muss bei der Herstellung von Bauteilen schon von Beginn an entschieden werden, welche mechanische Eigenschaft mehr Priorität besitzt. Wie bereits bei den Vorversuchen haben auch die Wechselwirkungen einen entscheidenden Einfluss auf das Verbesserungspotential. Besonders der Kombination aus Düsenlänge und Austrittsradius (beides Merkmale der Düse) muss Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Tabelle 42: Übersicht über die Signifikanz der Faktoren Düsenlänge, Austrittsdurchmesser sowie Einspritzvolumenstrom für die konischen Düsengeometrien und das Grundpolymer PP DM55pharm ( $F_{1,87} = 3,95$ )

Faktor/Wechselwirkung	p-Wert		F-Wert		R <sup>2</sup>	
	(-)		(-)		(%)	
	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$
Düsenlänge (L)	0,000	0,000	16,88	58,04	68,51	74,38
Austrittsdurchmesser (D)	0,000	0,001	41,20	12,03		
Einspritzvolumenstrom (V)	0,143	0,000	2,19	35,54		
L x D	0,000	0,000	57,30	81,57	68,51	74,38
L x V	0,665	0,826	0,19	0,05		
D x V	0,082	0,000	3,09	48,97		

Um zu erkennen, welche Einstellungen (unabhängig voneinander) den höchsten E-Modul und die höchste Streckspannung liefern, wurde eine Zielgrößenoptimierung (siehe Tabelle 43) durchgeführt. Der optimierte E-Modul von 2365 MPa und die optimierte Streckspannung von 39,16 MPa unterscheiden sich bei jedem Parameter, womit unbedingt zu Beginn des Herstellungsprozesses die zu optimierende mechanische Eigenschaft definiert werden muss. Die Erwünschtheit  $d$  von 0,78 beim E-Modul bzw. 0,82 für die Streckspannung sind sehr hoch und ermöglichen im untersuchten Parameterbereich eine gute Vorhersage.

Tabelle 43: Ergebnisse der Zielgrößenoptimierung für die konischen Düsengeometrien mit dem PNC aus PP DM55pharm

Parameter	Einheit	Soll-Einstellwert für E-Modul	Soll-Einstellwert für Streckspannung
Düsenlänge	mm	7,36	2,55
Austrittsdurchmesser	mm	1,5	2,5
Einspritzvolumenstrom	cm <sup>3</sup> /s	50	150
Optimierter Wert E-Modul/Streckspannung	MPa	2365	39,16
Erwünschtheit $d$	-	0,78	0,82

Abbildung 89 zeigt die Ergebnisse der E-Modul Werte der getesteten hyperbolischen Düsengeometrien bei den zwei Einspritzvolumenströmen 50 cm<sup>3</sup>/s und 150 cm<sup>3</sup>/s. Neuerlich streuen die E-Modul Werte des niedrigeren Einspritzvolumenstroms deutlich mehr als jene bei hohem Einspritzvolumenstrom. Den höchsten Wert bei den

hyperbolischen Düsen liefert die hIR Düse (kleine Länge = hohe Dehngeschwindigkeit und großer Austrittsradius = niedrige Dehnung) bei 50 cm<sup>3</sup>/s mit einem Wert von 2505 MPa ( $\pm 16$  MPa). Das entspricht einer Erhöhung gegenüber dem Grundpolymer PP DM55 von beinahe 60 % und einer Steigerung gegenüber dem PNC mit der Standarddüse (2175 MPa) von immerhin 15 %.

Bei genauer Betrachtung sind die Geometrievorgaben (Düsenlänge und Austrittsdurchmesser) der besten hyperbolischen Düse somit genau umgekehrt wie bei der besten konischen Düse. Diese Tatsache zeigt, dass sich die konischen und hyperbolischen Düsen unterschiedlich verhalten, was auf die unterschiedlichen Strömungsverhältnisse dieser Geometrien zurückgeführt werden kann. Konische Düsen haben prinzipiell eine nicht konstante, dafür aber sehr hohe Dehngeschwindigkeit am Düsenende. Dieser Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften wird auch durch die beiden Varianzanalysen (siehe Tabelle 42 und Tabelle 44) verdeutlicht. Die hyperbolischen Düsen haben eine viel moderatere Dehngeschwindigkeit über die gesamte Düsenlänge, was sich anscheinend weniger signifikant auf den Interkalierungs- und Exfolierungsgrad und damit auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt.

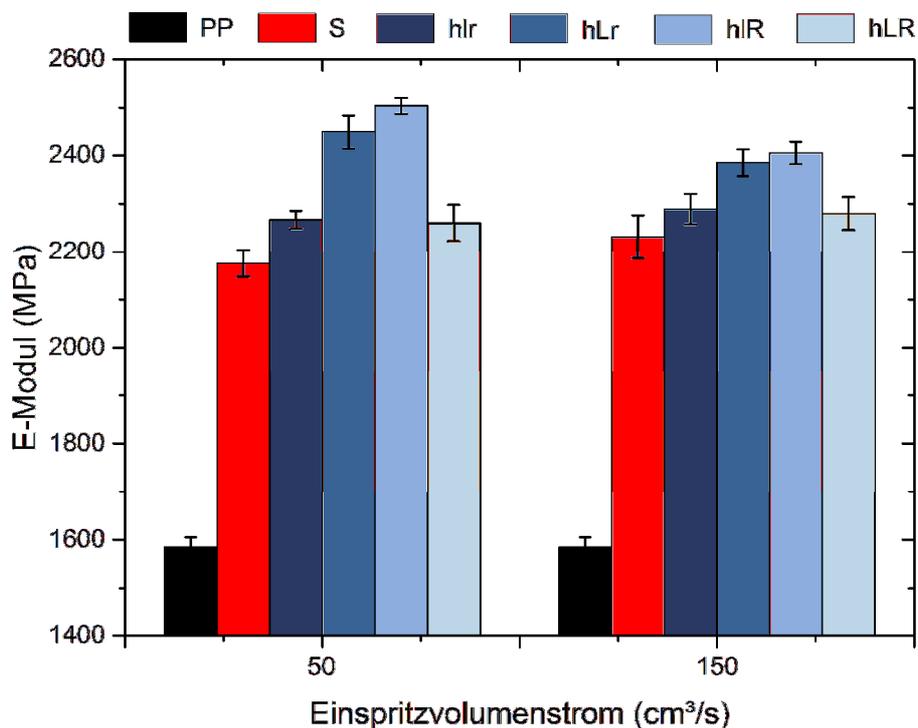


Abbildung 89: Vergleich des E-Moduls der hyperbolischen Düsengeometrien mit dem PNC aus PP DM55pharm

Die statistischen Auswertungen können Tabelle 44 entnommen werden. Überraschend ist, dass das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) des E-Moduls mit über 85 % deutlich höher liegt als jenes der Streckspannung, welches bei 60 % liegt. Es zeigt sich, dass statistisch gesehen bei hyperbolischen Düsen Düsenlänge und der Einspritzvolumen-

strom signifikant für den E-Modul sowie die Streckspannung sind, wobei der Faktor Einspritzvolumenstrom (F-Wert von 16,15 für den E-Modul und F-Wert von 57,21 für die Streckspannung) quantitativ mehr Einfluss ausübt. Viel interessanter ist jedoch der hoch signifikante Einfluss der Wechselwirkung Düsenlänge x Austrittsdurchmesser auf den E-Modul mit einem F-Wert von über 450. Dieser Sachverhalt bedeutet, dass neuerlich der richtigen Kombination dieser Düsenmerkmale besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden muss. Negativ an diesem Ergebnis ist lediglich die Tatsache, dass somit für weitere Optimierungsansätze neuerlich Düsenkombinationen getestet werden müssen und nicht mit Hilfe eines einzigen Faktors alleinig gearbeitet werden kann.

*Tabelle 44: Übersicht über die Signifikanz der Faktoren Düsenlänge, Austrittsdurchmesser sowie Einspritzvolumenstrom für die hyperbolischen Düsengeometrien mit dem Grundpolymer PP DM55pharm ( $F_{1,72} = 3,97$ )*

Faktor/Wechselwirkung	p-Wert		F-Wert		R <sup>2</sup>	
	(-)		(-)		(%)	
	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$	E	$\sigma_m$
Düsenlänge (L)	0,004	0,001	8,87	12,38	86,73	60,62
Austrittsdurchmesser (D)	0,054	0,445	3,83	0,56		
Einspritzvolumenstrom (V)	0,000	0,000	16,14	57,21		
L x D	0,000	0,007	451,92	7,78	86,73	60,62
L x V	0,275	0,024	1,21	5,29		
D x V	0,218	0,001	1,55	11,74		

Um zu erkennen, welche Einstellungen unabhängig voneinander den höchsten E-Modul und die höchste Streckspannung liefern würden, eine Zielgrößenoptimierung (siehe Tabelle 45) durchgeführt. Der optimierte E-Modul von 2505 MPa und die optimierte Streckspannung von 39,07 MPa unterscheiden sich leider abermals bei zwei Parametervorgaben. Lediglich der Einspritzvolumenstrom sollte niedrig gewählt werden. Dieser Umstand bedeutet, dass neuerlich bereits zu Beginn des Herstellungsprozesses die zu optimierende mechanische Eigenschaft definiert werden muss. Die Erwünschtheit d von 0,94 beim E-Modul bzw. 0,82 für die Streckspannung sind sehr hoch und ermöglichen unter den vorherrschenden Bedingungen eine gute Vorhersage.

*Tabelle 45: Ergebnisse der Zielgrößenoptimierung für die hyperbolischen Düsengeometrien mit dem PNC aus PP DM55pharm*

Parameter	Einheit	Soll-Einstellwert für E-Modul	Soll-Einstellwert für Streckspannung
Düsenlänge	mm	2,55	7,36
Austrittsdurchmesser	mm	2,5	1,5
Einspritzvolumenstrom	cm <sup>3</sup> /s	50	50
Optimierter Wert E-Modul/Streckspannung	MPa	2505	39,07
Erwünschtheit d	-	0,94	0,82

Abschließend kann somit festgehalten werden, dass die hyperbolischen Düsen einen höheren E-Modul liefern als die Düsen mit einem konischen Verlauf. Den höchsten E-Modul Wert lieferte die hIR Düse (2505 MPa), dicht gefolgt von der hLr mit einem E-Modul Wert von 2450 MPa, was interessanterweise jedoch den gleichen Geometrievorgaben der besten konischen Düse entspricht (große Länge = niedrige Dehngeschwindigkeit und kleiner Austrittsradius = hohe Dehnung) und somit ein positives Ergebnis ist. Hyperbolische Düsen zeigen außer bei den Düsen mit kurzer Länge und engem Austrittsradius („aggressivste“ Geometrie) immer höhere E-Modul Werte. Der prozentuelle Unterschied in Hinblick auf den E-Modul zwischen allen gemittelten konischen und hyperbolischen Versuchsreihen beträgt immerhin 3 %, was somit neuerlich für die Verwendung von hyperbolischen Düsen spricht. Der größte Unterschied der beiden Düsengeometrien ist die Dehngeschwindigkeit, die neben der primären Abhängigkeit von der Länge auch vom Austrittsradius und natürlich dem Einspritzvolumenstrom beeinflusst wird. Ein Grund für dieses Ergebnis könnten die optimierten Strömungsverhältnisse in der hyperbolischen Düse sein. Im Gegensatz zu den konischen Düsen bilden sich bei hyperbolischen Düsen der Theorie nach keine Totstellen und Randwirbel aus [145], was somit auch einer möglichen thermischen Schädigung des Materials vorbeugt.

Neben besseren mechanischen Eigenschaften, welche unter Verwendung der hyperbolischen Düsengeometrien erreicht werden, gibt es auch Vorteile im benötigten Druckbedarf, welche in Abbildung 90 und Abbildung 91 näher beleuchtet werden. Abbildung 90 zeigt die gemessenen und berechneten Druckdifferenzen [123] der konischen Düsengeometrien. Wie zu erwarten, sind die über alle Versuchsreihen gemessenen Druckverbräuche bei hohen Einspritzvolumenströmen um ca. 65 % höher als bei niedrigen Einspritzvolumenströmen. Den höchsten Wert bei beiden Einspritzvolumenströmen hat die klr Düse mit einem Wert von 460 bar bei 50 cm<sup>3</sup>/s und 830 bar bei 150 cm<sup>3</sup>/s. Dieser Umstand ist relativ überraschend, da

eigentlich zu erwarten wäre, dass die kLr Düse (große Länge und kleiner Austrittsradius) den höchsten Druckbedarf aufweist. Grundsätzlich können diese ungewöhnlichen Druckwerte nur Folge der Strömungsverhältnisse im Einlauf sein, wo es zu Totzonen und Randwirbeln innerhalb von kurzen konischen Düsen (siehe Abbildung 29) kommt. Scheinbar sind die Totzonen in kurzen konischen Düsen viel ausgeprägter als in langen konischen Düsen. Zusätzlich verlängern ausgeprägtere Randwirbel in kurzen konischen Düsen das Dehnungsverhalten und erhöhen somit auch den Druckverbrauch, was ebenfalls in [122] festgestellt wurde.

Der durchschnittliche Fehler zwischen gemessenen Werten und berechneten Werten beträgt bei einem niedrigen Einspritzvolumenstrom weniger als 10 % und bei einem hohen Einspritzvolumenstrom bereits ca. 65 %, was somit die Verwendung des Berechnungsprogramms aus [123] bei hohen Einspritzvolumenströmen in Frage stellt. Die konische Düse kLr, (große Länge = niedrige Dehngeschwindigkeit und kleiner Austrittsradius = hohe Dehnung), welche bei 50 cm<sup>3</sup>/s mit einem Wert von 2365 MPa den besten E-Modul Wert erzielte, hat in Summe einen höheren Druckbedarf verglichen mit der Standarddüse von 245 bar, was noch im annehmbaren Bereich liegt.

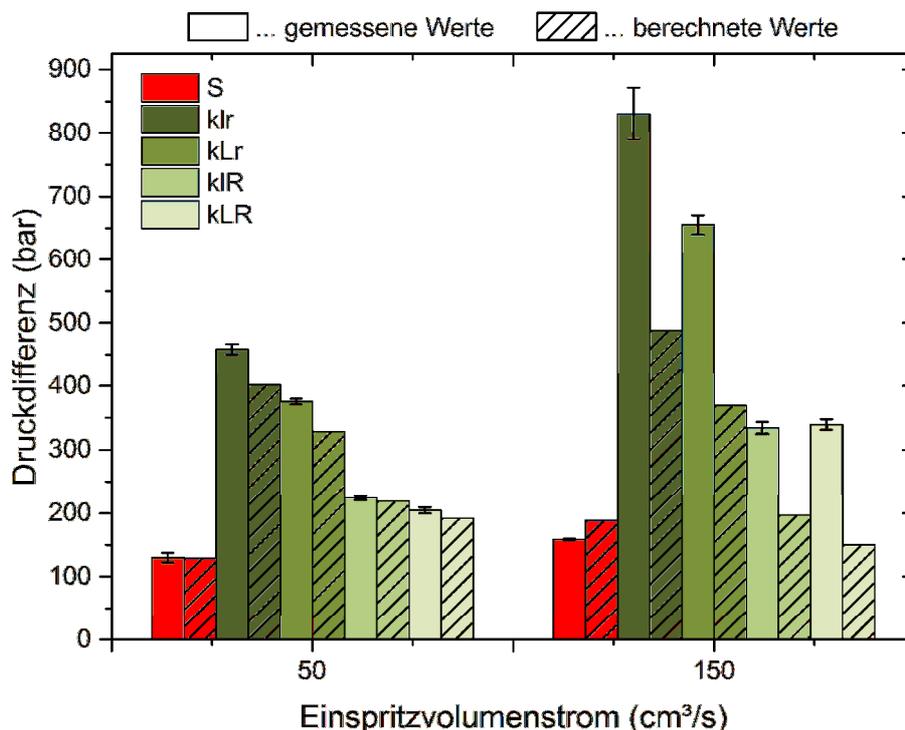


Abbildung 90: Druckdifferenz der konischen Düsen in Abhängigkeit vom Einspritzvolumenstrom des PNCs aus PP DM55pharm

Abbildung 91 zeigt die gemessenen und berechneten Druckdifferenzen der hyperbolischen Düsengeometrien. Wie zu erwarten sind die über alle Versuchsserien gemessenen Druckverbräuche bei hohen Einspritzvolumenströmen um ca. 40 % höher, verglichen mit niedrigen Einspritzvolumenströmen. Den höchsten Wert bei

beiden Einspritzvolumenströmen hat die hLr Düse mit einem Wert von 473 bar bei 50 cm<sup>3</sup>/s und 655 bar bei 150 cm<sup>3</sup>/s. Der durchschnittliche Fehler zwischen gemessenen Werten und berechneten Werten beträgt bei einem niedrigen Einspritzvolumenstrom weniger als 30 % und bei einem hohen Einspritzvolumenstrom ca. 40 %. Problematisch dabei ist allerdings, dass bei den hyperbolischen Düsen das Berechnungsprogramms aus [123] die Druckwerte teilweise unterschätzt, teilweise aber auch überschätzt, was auf die Unzugänglichkeit des Modells und die Diskretisierung der Geometrie hindeutet.

Positiv hingegen ist, dass die hyperbolische hIR Düse (kleine Länge = hohe Dehngeschwindigkeit und großer Austrittsradius = niedrige Dehnung), welche bei 50 cm<sup>3</sup>/s mit einem Wert von 2505 MPa den besten E-Modul Wert erzielte, verglichen mit der Standarddüse nur einen um 75 bar höheren Druckbedarf aufweist.

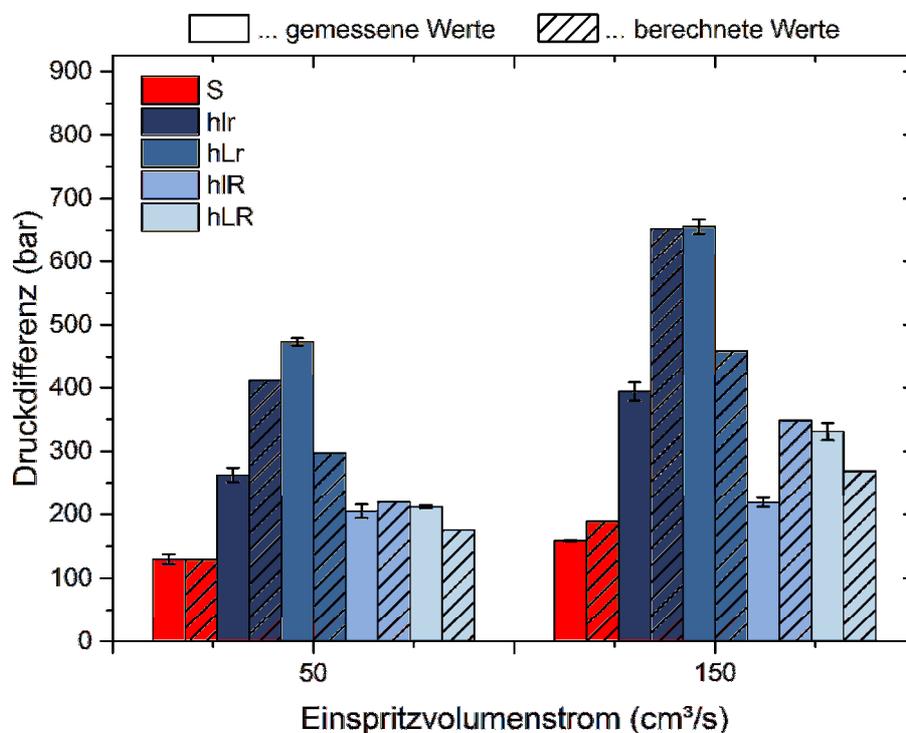


Abbildung 91: Druckdifferenz der hyperbolischen Düsen in Abhängigkeit vom Einspritzvolumenstrom des PNCS aus PP DM55pharm

Zum Abschluss dieses Kapitels wird auf die Ergebnisse der optischen Analyse mit Hilfe von SAXS eingegangen. Abbildung 92 zeigt ausgewählte Spektren für die mit Nanofil 5 (OMMT) gefüllten PNCs aus PP DM55pharm, hergestellt mit konischen sowie hyperbolischen Düsen bei einem Einspritzvolumenstrom von 50 cm<sup>3</sup>/s. Wie bei allen anderen Versuchen kommt es zu einer Verschiebung des Peaks 1. Ordnung von 2,65° zu Streuwinkeln zwischen 3,0° und 3,75°. Wie schon bei den Vorversuchen, ist neuerlich eine deutliche Abflachung des Peaks 1. Ordnung festzustellen. Dies bedeutet, dass eine bessere Interkalierung und Exfolierung der Schichtsilikat-Plättchen vorliegt, was somit auf die Verwendung von Düsen zur Dehn-

strömungserzeugung zurückzuführen ist. Die konischen Düsen, welche höhere Dehngeschwindigkeiten verursachen, zeigen analog zu den Ergebnissen der Vorversuche (siehe Kapitel 5.5.1) geringfügig bessere Ergebnisse hinsichtlich Interkalierung und Exfolierung. Dieses Ergebnis beweist wiederum, dass das richtige Maß zwischen Interkalierung und Exfolierung und nicht unbedingt vollkommene Exfolierung für hervorragende mechanische Eigenschaften wichtig ist.

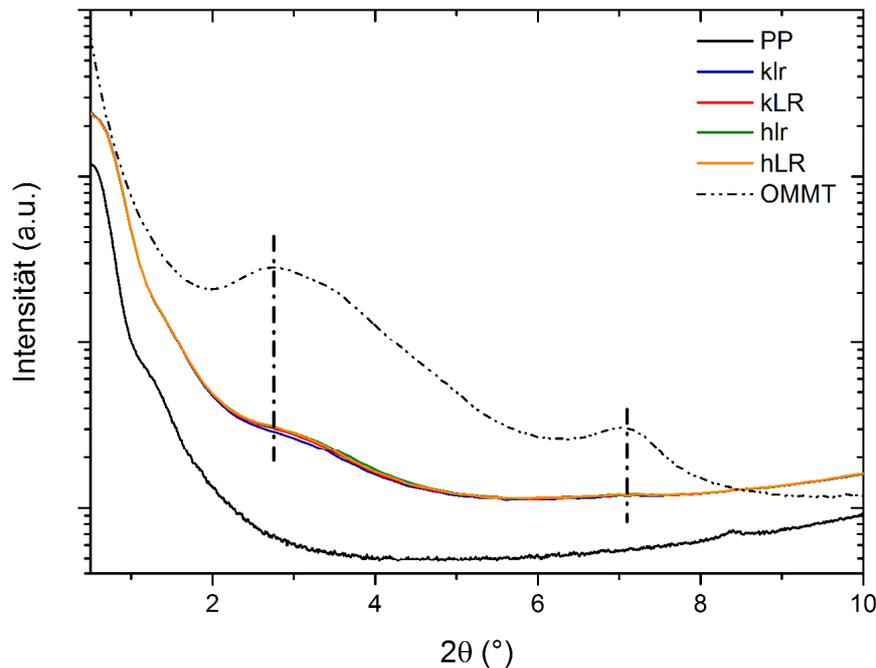


Abbildung 92: Spektren der SAXS-Messungen bei unterschiedlichen Düsengeometrien und einem Einspritzvolumenstrom von  $50 \text{ cm}^3/\text{s}$  für das PNC aus PP DM55pharm

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Ziel, durch Anwendung von Dehnströmungen im 3-in-1 Spritzgießcompoundierprozess das Eigenschaftsniveau der PNCs des MB-Prozesses zu übertreffen, erreicht wurde. Bezogen auf das reine Grundpolymer PP DM55 konnte mit der „besten“ dehnströmungserzeugenden Düse hIR im 3-in-1 Prozess (2505 MPa) eine Steigerung des E-Moduls von rund 60 % gegenüber dem ungefüllten PP erreicht werden. Bei einem Vergleich des besten Ergebnisses der Vorversuche im MB-Prozess (2300 MPa) und des besten Ergebnisses der systematischen Untersuchungen mit dehnströmungserzeugenden Düsen im 3-in-1 Prozess kann eine E-Modul Steigerung um beinahe 10 % gegenüber dem konventionellen MB-Prozess erzielt werden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass bei einer Verwendung verfahrenstechnisch optimierter hyperbolischer Düsen lediglich ein Druckmehrbedarf von ca. 75 bar entsteht. Somit steht einem Einsatz derartiger Düsen in industriellen Anwendungen verarbeitungs- und kostengünstig nichts mehr im Wege.

## 6 Ausblick

### 6.1 Überlegungen zur Konstruktion eines flexiblen Mehrfachdüsenkonzepts

Aufbauend auf den vorgestellten Ergebnissen zur Einbringung von Dehnströmungen wurde ein Mehrfachdüsen­system für den Spritzgieß­compoundier­prozess konzipiert. Um dem Polymer zwischen 2 Dehnvorgängen kurze Zeit zur Relaxierung zu geben, sollen mehrere Dehnelemente in Serie geschaltet werden. Eine in ähnlicher Form bereits im Labormaßstab durchgeführte Untersuchung wurde von Covas [30] durchgeführt. Dabei wurde ein PNC aus PP und Graphen durch einen Zylinder, welcher abwechselnd mit Zylinderscheiben mit großen bzw. kleinem Durchmesser bestückt war, gedrückt und anschließend morphologisch untersucht.

Die Auslegung eines solchen Systems stellt dabei eine konstruktive und fertigungstechnische Herausforderung dar. Zusätzlich soll die Anwendbarkeit sowohl im Compounder als auch in der Spritzgießmaschine gegeben sein, welche unterschiedlichen Druckbedarfe aufweisen. Die fertigungstechnischen Schwierigkeiten wurden dabei gelöst, indem die Mehrfachdüsen­systeme in zwei Halbschalen erodiert und in eine konische Hülse eingebettet wurden. Dieser Konus besitzt die gleichen Maße, welche bereits für das austauschbare konische und hyperbolische Düsen­system verwendet wurden. Somit besteht die Möglichkeit, verschiedene Düsen­kombinationen im Compounder und in der Spritzgießmaschine auszutesten (siehe Abbildung 93).

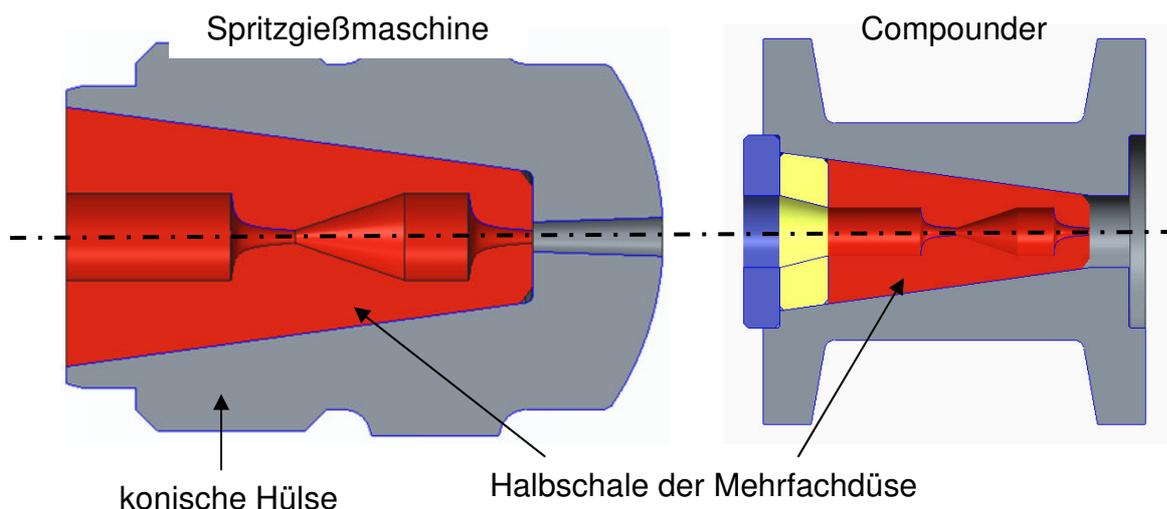


Abbildung 93: Unterschiedliche Einsatzpositionen des Mehrfachdüsen­systems

Da grundsätzlich für die konischen sowie die hyperbolischen Düsengeometrien große Längen (niedrige Dehngeschwindigkeit) und kleine Austrittsradien (hohe Dehnung) gute Ergebnisse lieferten, wurde auf diesen Erkenntnissen aufgebaut. Um vor der

Fertigung noch zusätzlich Informationen über die Strömungsverhältnisse innerhalb der Düse zu bekommen, wurden mit Hilfe des Simulationsprogramms Fluent CFD R14.5 der Firma ANSYS Fließgeschwindigkeitsberechnungen durchgeführt. Für die Simulationen wurde ein viskositätsäquivalentes Modellmaterial mit einem Volumenstrom von  $50 \text{ cm}^3/\text{s}$  und einer Massetemperatur von  $210 \text{ °C}$  angenommen.

Abbildung 94 zeigt die Strömungssimulation einer hLr – hLr Düsenkombination. Es ist gut zu erkennen, dass sich in den Ecken des Einlaufbereichs kleine Totstellen ausbilden. Ansonsten werden die Dehnpotentiale dieser Düse vollständig ausgenutzt, was durch die hohen Strömungsgeschwindigkeiten (gelbe und rote Bereiche in der Simulation) an den Engstellen dargestellt wird.

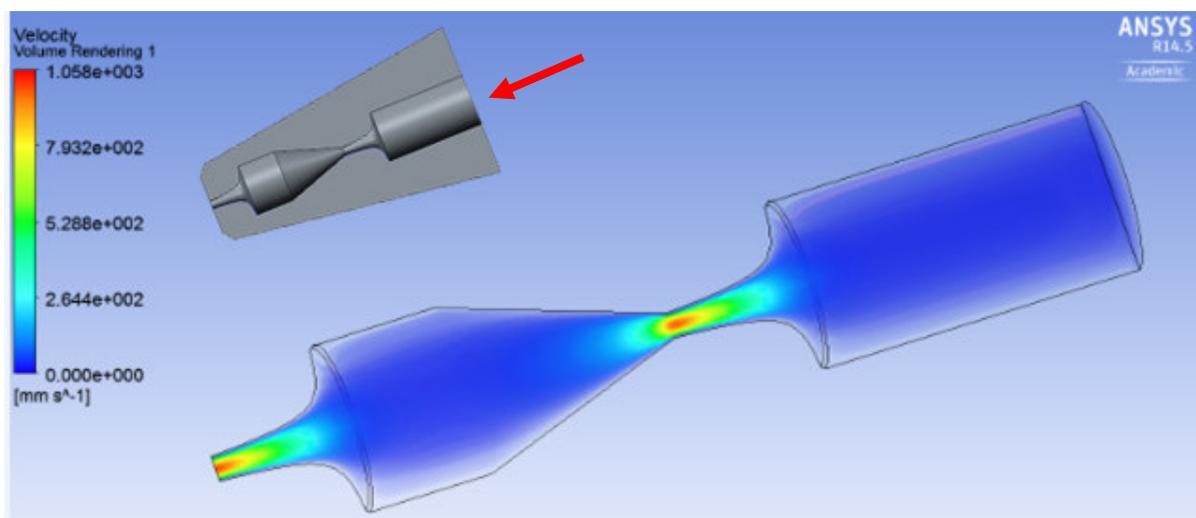


Abbildung 94: Simulation von 200 Stromlinien der Düsenkombination hLr – hLr bei einer Schmelzetemperatur von  $210 \text{ °C}$  und einem Volumenstrom von  $50 \text{ cm}^3/\text{s}$

Abbildung 95 zeigt die Strömungssimulation einer hLr – kLr Düsenkombination. Diese Art der Kombination wurde einerseits gewählt, weil diese beiden Düsen innerhalb ihrer Geometrie (konisch bzw. hyperbolisch) hervorragende Ergebnisse lieferten und andererseits, weil eine Kombination aus konischer und hyperbolischer Düsengeometrie noch zusätzliches Verbesserungspotential verspricht. Entgegen der Erwartung bilden sich im Bereich des konischen Einlaufs nur geringfügig Totstellen aus. Zusätzlich kann beobachtet werden, dass die Strömungsgeschwindigkeiten im hyperbolischen Teil der Düse viel höher sind als im konischen Teil der Düse, was überraschend ist und deshalb auch angezweifelt wird.

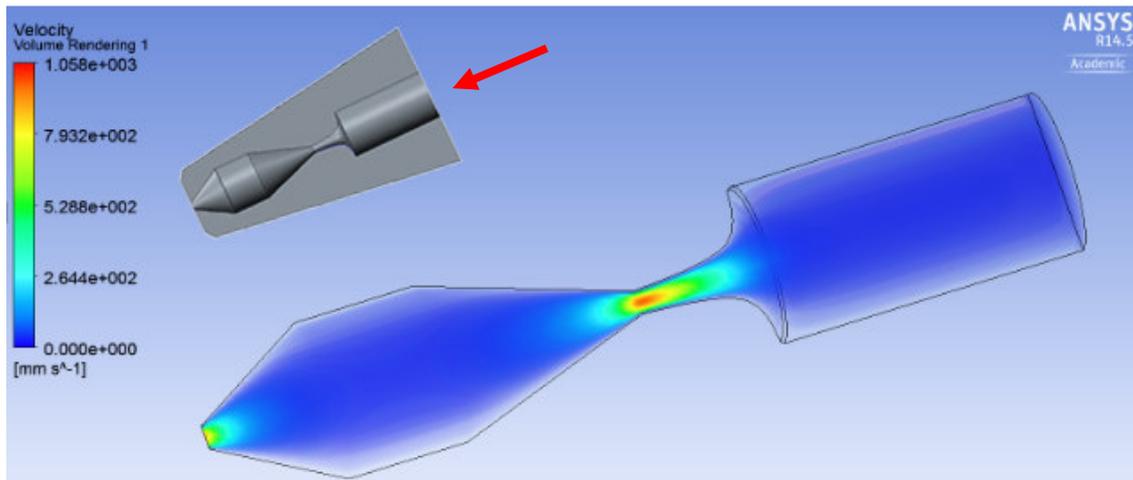


Abbildung 95: Simulation von 200 Stromlinien der Düsenkombination hLr – kLr bei einer Schmelztemperatur von 210 °C und einem Volumenstrom von 50 cm<sup>3</sup>/s

### 6.2 Langzeiteigenschaften an Bauteilen

Ausgehend von den Ergebnissen der mechanischen Untersuchungen der PNCs sollen im nächsten Schritt die entwickelten Materialien aus Kapitel 5.3.3 auf ihre Langzeiteigenschaften getestet werden. Es werden dazu von der Firma Poloplast konzipierten Rohr-Spritzgussprobekörper (siehe Abbildung 96) mit ausgewählten Materialien im Spritzgießcompoundierverfahren hergestellt und an einem Rohrprüfstand getestet. Dabei wird der Prüfkörper für eine definierte Zeitspanne mit Druck beaufschlagt, um zu sehen, ob das hergestellte PNC die industriellen Forderungen besteht.

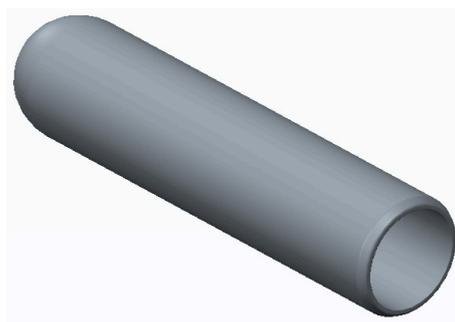


Abbildung 96: Darstellung des Rohr-Spritzgussprobekörpers DN50

In einem nächsten Schritt werden diese Ergebnisse mit bereits in der Industrie verwendeten Compounds verglichen, um Anhaltspunkte über die Performance der PNCs zu erhalten. Bei zufriedenstellenden Ergebnissen wird eine Pilotserie aus Rohrfittingen gefertigt und der Bauteil in der Praxis getestet.

## 7 Zusammenfassung

Das Spritzgießcompoundieren kombiniert Compoundieren und Spritzgießen, zwei wichtige Verarbeitungsprozesse der Kunststoffverarbeitung, die normalerweise beim Rohstoffhersteller und in der Verarbeitung beim Produzenten örtlich und zeitlich getrennt voneinander stattfinden. Alle bisher vorgestellten Spritzgießcompoundiersysteme sind auf die Einarbeitung von Fasern (Langglasfasern, Naturfasern) hin ausgerichtet, was auch den entscheidenden Unterschied zu dem in dieser Arbeit untersuchten Spritzgießcompounder darstellt, welcher für die Verarbeitung von Polymer-Nanocomposites ausgelegt wurde. Polymer-Nanocomposites (PNCs) stellen eine der zurzeit in der Kunststofftechnik und der Werkstoffwissenschaft am intensivsten erforschten Werkstoffklasse dar. Sie setzen sich einerseits aus dem organischen Grundpolymer und andererseits aus dem anorganischen Nanofüllstoff (mindestens eine Dimension der Längenabmessung im Nanometerbereich) zusammen.

Die Arbeit beschäftigt sich mit der Verarbeitung von schichtartigen Zusatzstoffen (Schichtsilikaten) mit Hilfe des Spritzgießcompoundierprozesses. Neben der Materialentwicklung nanoverstärkter thermoplastischer Kunststoffe wurden auch die Unterschiede der konventionellen Verarbeitung (2-stufig) und der Verarbeitung im Spritzgießcompounder (1-stufig) untersucht. Weiters wurde gezeigt, wie durch zusätzliche Aktivierung mit Hilfe von Dehnströmungen PNCs auf ein erheblich höheres mechanisches Eigenschaftsniveau gehoben werden können.

Zuerst wurde eine Optimierung des Spritzgießprozesses zur Herstellung von PNC Probekörpern durchgeführt, die das primäre Ziel verfolgte, optimale Prozessbedingungen für die Herstellung von Probekörpern zu ermitteln, welche dann als Ausgangspunkt für die weitere Herstellung der Probekörper dienten. Dabei wurde festgestellt, dass die Zylindertemperatur den höchsten Einfluss auf die mechanisch relevanten Eigenschaften von PNCs hat. Durch einen optimierten Spritzgießprozess können die mechanischen Kennwerte für beide untersuchten Werkstoffe im Ausmaß von insgesamt 8 % für den E-Modul und insgesamt 4 % für die Streckspannung verbessert werden.

Im nachfolgenden Schritt wurde eine Optimierung des Compoundierprozesses durchgeführt, wobei die Prozessbedingungen am Compounder, die Schneckenengeometrie und das Compound selbst optimiert wurden. Hierbei wurde festgestellt, dass ein Zielgrößenkonflikt zwischen Energieeintrag und Verweilzeit besteht. Eine sanfte Verarbeitung mit geringen Verweilzeiten, die zu keinen Abbaureaktionen des Polymers führen und einen genügend guten Aufschluss (Kombination aus Interkalierung und Exfolierung) der Schichtsilikate garantieren, liefern die besten

Materialkennwerte. Bei den folgenden Untersuchungen der computerunterstützten Schneckenoptimierung konnte bewiesen werden, dass die eingebrachte Energie höheren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften als die Verweilzeit hat. Das Ziel der Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften hinsichtlich Interkalierung und Exfolierung mit Hilfe der Schneckenoptimierung konnte nicht erreicht werden. Bei der Compoundoptimierung zeigte sich, dass besonders das gewählte Schichtsilikat eine hohe Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften besitzt. Das Glimmer-Produkt MICA HLP 100 AS zeigte sowohl beim E-Modul als auch bei der Streckspannung das größte Steigerungspotential. Bei PP DM55 konnte bei einem Verhältnis von Compatibilizer zu Nanofüllstoff von 1:2, gemittelt über alle verwendeten Compatibilizer-Typen, der E-Modul um ca. 60 % und die Streckspannung um ca. 70 % gegenüber dem reinen Polymer gesteigert werden, wobei Compatibilizer auf Homopolymer-Basis die besten mechanischen Eigenschaften lieferten.

Zusätzlich wurde der Einfluss unterschiedlicher Füllstoff- und Compatibilizer-Anteile auf das Kriechverhalten von PNCs überprüft. Es konnte gezeigt werden, dass PNCs geringere Kriech-Tendenzen als die Grundpolymere aufweisen, und dass es bei der Verarbeitung von schichtsilikatverstärkten Kunststoffen nach einer Lagerzeit der Prüfkörper von einem Jahr sogar zu verbesserter Interkalierung und Exfolierung kommen kann. Ein möglicher Grund ist die Verarbeitung in „einer Wärme“, ohne neuerlicher Scher- und Dehnbelastung der interkalierten und exfolierten Schichtsilikatstrukturen, was jedoch noch eine nähere Betrachtung erfordert. Nichtsdestotrotz kann aus heutiger Sicht der Einsatz eines Spritzgießcompounds bezüglich einer Reagglomerationsneigung von Schichtsilikaten positiv bewertet werden.

Das letzte Kapitel beschäftigte sich mit der Nutzung von Dehnströmungen im 3-in-1 Spritzgießprozess. Dabei konnte bewiesen werden, dass das Ziel, das Eigenschaftsniveau von PNCs des MB-Prozesses zu übertreffen, durch Anwendung von Dehnströmungen im 3-in-1 Prozess erreicht wurde. Bezogen auf das reine Grundpolymer PP DM55 konnte mit dehnröschungserzeugenden Düsen im 3-in-1 Prozess eine Steigerung des E-Moduls gegenüber dem reinen Polymer von rund 60 % erreicht werden, was einer Steigerung der mechanischen Eigenschaften von ca. 10 % gegenüber dem konventionellen MB-Prozess entspricht. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass unter Verwendung verfahrenstechnisch optimierter hyperbolischer Düsen lediglich ein Druckmehrbedarf von ca. 75 bar entsteht, womit ein Einsatz in industriellen Anwendungen verarbeitungs- und kostenmäßig nichts mehr im Wege steht.

Abschließende Betrachtungen zu einem konzipierten Mehrfachdüsenkonzept und Langzeituntersuchungen an Bauteilen zeigen Zukunftsaspekte für eine weitere Verbesserung des Spritzgießcompoundierens von Polymer-Nanocomposites auf Basis von Schichtsilikaten auf.

## 8 Publikationen

Aus der vorliegenden Arbeit sind folgende Publikationen entstanden:

### 8.1 Fachzeitschriften

*Battisti, M.G.; Friesenbichler, W.:* Injection-Moulding Compounding of PP Polymer Nanocomposites, *Strojniški vestnik – Journal of Mechanical Engineering*, 59, 11, 662–668, 2013.

*Battisti, M.; Friesenbichler, W.; Duretek, I.; Guttmann, P.:* Correlation between Rheotens measurements and reinforcement of polymer nanocomposites in the injection molding compounder, *IOP Journals of Physics Conference Series (JPCS)*, in review.

*Battisti, M.G.; Friesenbichler, W.:* PP-polymer nanocomposites with improved mechanical properties using elongational flow devices at the injection molding compounder, *American Institute of Physics - Proceeding of PPS-29*, 1593, 195–198, 2014.

*Perko, L.; Battisti, M.; Stieger, S.; Friesenbichler, W.:* Improving the material properties of PP-Polymer Nanocomposites during injection molding by means of elongational flow generating dies, *Polymer Engineering and Science*, in review.

### 8.2 Buchkapitel

*Battisti, M.G.; Friesenbichler, W.:* New developments in polymer composites research - Chapter 12. Injection Molding Compounding of Polymer Nanocomposites, *Nova Science Publishers*, 2013.

*Katschnig, M.; Battisti, M.:* Polymer Nanoclay Composites - Chapter 3. Processing of polymer-nanoclay composites, *Elsevier Science Ltd*, in print.

### 8.3 Tagungsbeiträge

#### 8.3.1 Proceedings

*Battisti, M.; Friesenbichler, W.; Perko, L.:* Injection molding compounding of PP polymer nanocomposites, *Proceedings of the 5<sup>th</sup> Bi-Annual Polymer and Mould Innovations*, Gent, Belgien, 2012.

*Battisti, M.; Friesenbichler, W.:* Spritzgießcompoundieren nanoverstärkter Polypropylen-Compounds, *Vortrag beim 21. Leobener Kunststoff-Kolloquium*, Leoben, Österreich, 2012.

*Battisti, M.; Friesenbichler, W.:* Injection Molding Compounding of PP Polymer Nanocomposites, Proceedings of 28<sup>th</sup> International Conference of the Polymer Processing Society, Pattaya, Thailand, 2012.

*Battisti, M.; Friesenbichler, W.:* PP-Polymer Nanocomposites with Improved Mechanical Properties Using Elongational Flow Devices at the Injection Molding Compounder, Proceedings of 29<sup>th</sup> International Conference of the Polymer Processing Society, Nürnberg, Germany, 2013.

*Battisti, M.; Guttman, P.; Chitu, L.; Friesenbichler, W.:* Short-term and Long-term Behavior of PP-Polymer Nanocomposites Produced by Injection Molding Compounding, Proceedings of 30<sup>th</sup> International Conference of the Polymer Processing Society, Cleveland, USA, 2014.

*Friesenbichler, W.; Battisti, M.; Chitu, L.; Feuchter, M.:* Elongational flow generating devices for the improvement of mechanical properties of PP-PNCs, Proceedings of the 6<sup>th</sup> Bi-Annual Polymer and Mould Innovations, Guimaraes, Portugal, 2014.

### 8.3.2 Vorträge

*Battisti, M.; Friesenbichler, W.:* Injection Molding Compounding of PP Polymer Nanocomposites, 28<sup>th</sup> International Conference of the Polymer Processing Society, Pattaya, Thailand, 2012.

*Battisti, M.; Duretek, I.; Friesenbichler, W.; Guttman, P.; Pinter, G.:* Correlation between Rheotens measurements and reinforcement of polymer nanocomposites in the injection molding compounder, 1<sup>st</sup> International Conference on Rheology and Modeling of Materials, Lillafüred, Hungary, 2013.

*Battisti, M.; Guttman, P.; Chitu, L.; Friesenbichler, W.:* Short-term and Long-term Behavior of PP-Polymer Nanocomposites Produced by Injection Molding Compounding, 30<sup>th</sup> International Conference of the Polymer Processing Society, Cleveland, USA, 2014.

## 9 Literaturangaben

- [1] *Alexandre, M.; Dubois, P.:* Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28, 1-2, 1–63, 2000.
- [2] *Arunachalam, S.:* An investigation on mechanical and thermal behavior of polypropylene nanocomposites with varying nanoclays and compatibilizers, Master-Thesis, Institute of Injection Molding of Polymers, Montanuniversität Leoben, 2015, in progress.
- [3] *AVK - Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e. V.:* Handbuch Faserverbundkunststoffe, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2010.
- [4] *Barbas, J.M.; Machado, A.V.; Covas, J.A.:* Processing Conditions Effect on Dispersion Evolution in a Twin-Screw Extruder: Polypropylene-Clay Nanocomposites, *Chemical Engineering & Technology*, 37, 2, 257–266, 2014.
- [5] *Bartz, W.J.:* Viskosität und Fließverhalten, Expert-Verl., Renningen-Malmsheim, 1994.
- [6] *Battisti, M.G.; Friesenbichler, W.:* Injection-Moulding Compounding of PP Polymer Nanocomposites, *Strojniški vestnik – Journal of Mechanical Engineering*, 59, 11, 662–668, 2013.
- [7] *Battisti, M.G.; Friesenbichler, W.:* New developments in polymer composites research - Chapter 12. Injection Molding Compounding of Polymer Nanocomposites, Nova Science Publishers, 2013.
- [8] *Bhanvase, B.A.; Pinjari, D.V.; Gogate, P.R.; Sonawane, S.H.; Pandit, A.B.:* Process intensification of encapsulation of functionalized CaCO<sub>3</sub> nanoparticles using ultrasound assisted emulsion polymerization, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50, 11-12, 1160–1168, 2011.
- [9] *Bhanvase, B.A.; Pinjari, D.V.; Gogate, P.R.; Sonawane, S.H.; Pandit, A.B.:* Synthesis of exfoliated poly(styrene-co-methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposite using ultrasound assisted in situ emulsion copolymerization, *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 770–778, 2012.
- [10] *Bhushan, B.:* Springer handbook of nanotechnology, third revised and extended edition, Springer, Heidelberg, New York, 2010.
- [11] *Binding, D.M.:* An approximate analysis for contraction and converging flows, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 27, 2, 173–189, 1988.

- [12] Borealis Group: Materialdatenblatt Polypropylene BB412E, September 2010.
- [13] Borealis Group: Materialdatenblatt Polypropylene Bormed DM55pharm, September 2010.
- [14] *Bouquey, M.; Loux, C.; Muller, R.; Bouchet, G.*: Morphological study of two-phase polymer blends during compounding in a novel compounder on the basis of elongational flows, *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 1, 482–490, 2011.
- [15] *Brindley, G.W.; Brown, G.*: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, Mineralogical Society, London, 1980.
- [16] *Bürkle, E.; Mitzler, J.*: Spritzgießverfahren gestern, heute und morgen, *Kunststoffe*, 5, 51–56, 2005.
- [17] *Bürkle, E.; Scheel, G.; Darnedd, L.*: Energieeffiziente Verarbeitung naturfaserverstärkter Kunststoffe, *Kunststoffe*, 2, 39–44, 2009.
- [18] *Bürkle, E.; Sieverding, M.; Mitzler, J.*: Spritzgießverarbeitung von langglasfaserverstärktem PP, *Kunststoffe*, 3, 47–50, 2003.
- [19] BYK Additive & Instruments: Materialdatenblatt Scona TPPP 2112 GA, Juni 2013.
- [20] BYK Additive & Instruments: Materialdatenblatt Scona TPPP 2003 GB, Juni 2013.
- [21] BYK Additive & Instruments: Sicherheitsdatenblatt Scona TPPP 2112 GA, Mai 2013.
- [22] BYK Additive & Instruments: Sicherheitsdatenblatt Scona TPPP 2003 GB, Mai 2013.
- [23] *BYK Additive & Instruments*: Technologie der SCONA Kunststoffmodifikatoren, Technische Informationen, 1–8, 2013.
- [24] *Byrne, D.M.; Taguchi, S.*: The Taguchi Approach to Parameter Design, *Quality Progress*, 20, 12, 19–26, 1987.
- [25] *Carter, L.W.; Hendricks, J.G.; Bolley, D.S.*: Elastomer reinforced with a modified clay, Patent US 2531396 A1 I, 1950.
- [26] *Cho, J.; Paul, D.*: Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, *Polymer*, 42, 3, 1083–1094, 2001.

- [27] *Chrissopoulou, K.; Anastasiadis, S.H.*: Polyolefin/layered silicate nanocomposites with functional compatibilizers, *European Polymer Journal*, 47, 4, 600–613, 2011.
- [28] *Clarke, J.; Petera, J.*: Determination of steady-state elongational viscosity for rubber compounds using bell-mouthed dies, *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 1139–1150, 1997.
- [29] *Cogswell, F.N.*: Converging flow of polymer melts in extrusion dies, *Polymer Engineering and Science*, 12, 1, 64–73, 1972.
- [30] *Covas, J.A.; Santos, R.; Ferras, L.; Machado, A.V.; Paiva, M.C.*: Manufacture of polymer nanocomposites by melt mixing: insights, achievements & challenges, *Proceeding on the 6<sup>th</sup> International PMI Conference*, 7–10, 2014.
- [31] *Dennis, H.R.; Hunter, D.L.; Chang, D.; Kim, S.; White, J.L.; Cho, J.W.; Paul, D.R.*: Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites, *Polymer*, 42, 23, 9513–9522, 2001.
- [32] DIN EN ISO 291: Kunststoffe - Normalklimate für Konditionierung und Prüfung, 2008.
- [33] DIN EN ISO 527: Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften, 2012.
- [34] DIN EN ISO 899: Kunststoffe - Bestimmung des Kriechverhaltens, 2003.
- [35] DIN EN ISO 3167: Kunststoffe - Vielzweckprobekörper, 2003.
- [36] DIN EN ISO 3219: Kunststoffe - Polymere/Harze in flüssigem, emulgiertem oder dispergiertem Zustand - Bestimmung der Viskosität mit einem Rotationsviskosimeter bei definiertem Geschwindigkeitsgefälle, 1994.
- [37] DIN EN ISO 11357: Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC), 2010.
- [38] DIN EN ISO 11358: Kunststoffe - Thermogravimetrie (TG) von Polymeren, 2014.
- [39] DuPont Packaging & Industrial Polymers: Materialdatenblatt Fusabond® P353, August 2014.
- [40] DuPont Packaging & Industrial Polymers: Materialdatenblatt Fusabond® P613, August 2014.
- [41] *Ehrenstein, G.W.*: *Polymer-Werkstoffe*, Hanser, München, 2010.
- [42] Elementis Specialties: Materialdatenblatt Bentone® 38, Jänner 2009.

- [43] *Elsner, P.; Eyerer, P.; Hirth, T.:* DOMININGHAUS - Kunststoffe, Springer, Berlin, 2007.
- [44] *Erler, J.:* Reaktive Extrusion und Polymerization Molding von Polyamid Nanocompositen auf Basis organophiler Nanopartikel, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., 2005.
- [45] *Feynman, R.P.:* There's Plenty of Room at the Bottom, Engineering and Science, 1960.
- [46] *Fisher, R. A.:* *The Design of Experiments, Oliver and Boyd, London, 1935*
- [47] *Frick, A.; Stern, C.:* Praktische Kunststoffprüfung, Hanser, München, 2010.
- [48] *Friesenbichler, W.:* Unveröffentlichter technischer Bericht: Konzeption einer Spritzgießcompoundieranlage für die Verarbeitung von nanogefüllten Thermoplasten, 2007.
- [49] *Fritz, H.-G.; Zimmet, R.:* Reaktive Kunststoffaufbereitungs- und Formgebungsprozesse mit Hilfe verbesserter Spritzgießcompounder, Bundesministerium für Bildung und Forschung, 1–2, 2010.
- [50] *Gächter, R.; Müller, H.:* Taschenbuch der Kunststoffadditive, Hanser, München, 1990.
- [51] *Garrigue, P.; Delville, M.-H.; Labrugère, C.; Cloutet, E.; Kulesza, P.J.; Morand, J.P.; Kuhn, A.:* Top–Down Approach for the Preparation of Colloidal Carbon Nanoparticles, *Chemistry of Materials*, 16, 16, 2984–2986, 2004.
- [52] *Geier, S.:* Optimierung von Steifigkeit/Zähigkeits-Eigenschaften nanoskaliger Polyamid 6-Verbundwerkstoffe durch Analyse von Struktur/Eigenschafts-Korrelationen, Dissertation, Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart, 2011.
- [53] *Giannelis, E.P.; Krishnamoorti, R.; Manias, E.:* Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes, *Adv. Polym. Sci.*, 138, 107–147, 1999.
- [54] *Grace, H.P.:* Dispersion Phenomena in High Viscosity Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixers as Dispersion Devices in Such Systems, *Chemical Engineering Communications*, 14, 225–277, 1982.
- [55] *Grace, J.M.; Marijnissen, J.:* A review of liquid atomization by electrical means, *Journal of Aerosol Science*, 25, 6, 1005–1019, 1994.
- [56] *Grellmann, W.; Seidler, S.:* Kunststoffprüfung, Hanser, München, 2011.

- [57] *Gschweitl, M.*: Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur Herstellung von exfolierten Nanocomposites, Diplomarbeit, Institut für Kunststoffverarbeitung, Montanuniversität Leoben, 2007.
- [58] *Hartung, J.; Elpelt, B.; Klösener, K.-H.*: Statistik - Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik, Oldenbourg, München, Wien, 2005.
- [59] *Hawley, R.C.*: Resin and fiber compounding apparatus for molding operations, Patent US 6186769 B1, 2001.
- [60] *Hawley, R.C.; Cross, P.C.; Hansen, C.N.*: Apparatus for compounding resin and fiber, Patent US 6431847 B1, 2002.
- [61] *Heindl, M.*: Einfluss von Dehnströmungen auf die Morphologieausbildung in Polymerblends, Dissertation, Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, 2005.
- [62] *Herrmann, H.*: Schneckenmaschinen in der Verfahrenstechnik, Springer, Berlin, New York, 1972.
- [63] <http://www.webelements.com/nexus/aggregator/categories/4?page=203>  
(aufgerufen am 08.09.2014)
- [64] *Hu, J.; Odom, T.W.; Lieber, C.M.*: Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes, Accounts of Chemical Research, 32, 5, 435–445, 1999.
- [65] *Inoue, K.; Tateyama, H.; Noma, H.; Nishimura, S.*: Estimation of the Structure of an Anhydrous 2:1-Na Layer Silicate Synthesized from Talc by Intercalation Procedure, Clay Science, 11, 4, 391–404, 2001.
- [66] *Isik, I.; Yilmazer, U.; Bayram, G.*: Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: synthesis and characterization, Polymer, 44, 20, 6371–6377, 2003.
- [67] ISO 11443: Kunststoffe - Bestimmung der Fließfähigkeit von Kunststoffen unter Verwendung von Kapillar- und Schlitzdüsen-Rheometern, 2014.
- [68] *Jaeger, R.; Bergshoef, M.M.; Battle, C.M.I.; Schönherr, H.; Julius Vancso, G.*: Electrospinning of ultra-thin polymer fibers, Macromolecular Symposia, 127, 1, 141–150, 1998.
- [69] *Jensen, R.*: Synergien intelligent genutzt, Kunststoffe, 91, 9, 40–45, 2001.
- [70] *Kärntner Montanindustrie*: KMI's funktionelle Füllstoffe für Kunststoffe, Präsentation, 1–34, 2012.
- [71] *Kärntner Montanindustrie*: Materialdatenblatt MICA, Februar 2012.

- [72] *Kaempfer, D.*: Nanocomposite aus technischen Thermoplasten und organophilen Schichtsilikaten, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., 2004.
- [73] *Kawasumi, M.; Kohzaki, M.; Kojima, Y.; Okada, A.; Kamigaito, O.*: Process for producing composite material, Patent US4810734 A, 1989.
- [74] *Kazmer, D.O.; Velusamy, S.; Westerdale, S.; Johnston, S.; Gao, R.X.*: A comparison of seven filling to packing switchover methods for injection molding, *Polymer Engineering & Science*, 50, 10, 2031–2043, 2010.
- [75] *Kenny, D.A.*: Statistics for the social and behavioral sciences, Little, Brown, Boston, 1987.
- [76] *Khil, M.S.; Kim, H.Y.; Kim, M.S.; Park, S.Y.; Lee, D.-R.*: Nanofibrous mats of poly(trimethylene terephthalate) via electrospinning, *Polymer*, 45, 1, 295–301, 2004.
- [77] *Kies, T.*: Die Spritzgusstechnologie und ihre Teilprozesse, GRIN, München, 2014.
- [78] *Kim, G.-M.*: Verstärkungsmechanismen auf Makro-, Mikro- und Nano-Längenskalen in heterogenen Polymerwerkstoffen, Habilitationsschrift, ULB Sachsen-Anhalt, 2007.
- [79] *Kleppmann, W.*: Taschenbuch Versuchsplanung - Produkte und Prozesse optimieren, Hanser, München, 2013.
- [80] *Knights, M.*: Injection Molding Compounders Molders Get Control Of Their Materials, *Plastics Technology*, 5, 1–7, 2008.
- [81] *Köpplmayr, T.; Battisti, M.; Perko, L.; Friesenbichler, W.; Miethlinger, J.*: Unveröffentlichter Forschungsantrag: DehnSim - Polymer-Compounds mit erhöhter Homogenität und Performance durch gezielten Einsatz von Dehnströmungen, 2013.
- [82] *Kohlgrüber, K.; Bierdel, M.*: Der gleichläufige Doppelschneckenextruder - Grundlagen, Technologie, Anwendungen, Hanser, München, 2007.
- [83] *Koo, C.M.; Kim, M.J.; Choi, M.H.; Kim, S.O.; Chung, I.J.*: Mechanical and rheological properties of the maleated polypropylene-layered silicate nanocomposites with different morphology, *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 6, 1526–1535, 2003.

- [84] *Kracalik, M.; Laske, S.; Gschweidl, M.; Friesenbichler, W.; Langecker, G.R.*: Advanced compounding: Extrusion of polypropylene nanocomposites using the melt pump, *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 3, 1422–1428, 2009.
- [85] *Kurokawa, Y.; Yasuda, H.; Kashiwagi, M.; Oyo, A.*: Structure and properties of a montmorillonite/polypropylene nanocomposite, *Journal of Material Science Letters*, 16, 1670–1672, 1997.
- [86] *Lam, C.; Lau, K.; Cheung, H.; Ling, H.*: Effect of ultrasound sonication in nanoclay clusters of nanoclay/epoxy composites, *Materials Letters*, 59, 11, 1369–1372, 2005.
- [87] *Laske, S.; Kracalik, M.; Gschweidl, M.; Feuchter, M.; Maier, G.; Pinter, G.; Thomann, R.; Friesenbichler, W.; Langecker, G.R.*: Estimation of reinforcement in compatibilized polypropylene nanocomposites by extensional rheology, *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 5, 2253–2259, 2009.
- [88] *Laske, S.; Witschnigg, A.; Mattausch, H.; Kracalik, M.; Pinter, G.; Feuchter, M.; Maier, G.; Holzer, C.*: Determining the Ageing of Polypropylene Nanocomposites Using Rheological Measurements, *Appl. Rheol.*, 22, 2, 24590, 2012.
- [89] *Laun, H.M.*: Transient Elongational Viscosities and Drawability of Polymer Melts, *Journal of Rheology*, 33, 1, 119, 1989.
- [90] *LeBaron, P.C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T.J.*: Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Applied Clay Science*, 15, 1-2, 11–29, 1999.
- [91] *Lee, E.C.; Mielewski, D.F.; Baird, R.J.*: Exfoliation and dispersion enhancement in polypropylene nanocomposites by in-situ melt phase ultrasonication, *Polymer Engineering and Science*, 44, 9, 1773–1782, 2004.
- [92] *Lee, K.; Kim, H.; Bang, H.; Jung, Y.; Lee, S.*: The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers, *Polymer*, 44, 14, 4029–4034, 2003.
- [93] *Li, J.; Jiang, G.J.; Guo, S.Y.; Zhao, L.J.*: Effects of ultrasonic oscillations on structure and properties of HDPE/montmorillonite nanocomposites, *Plastics, Rubber and Composites*, 36, 7-8, 308–313, 2007.
- [94] *Li, J.; Zhao, L.; Guo, S.*: Ultrasonic Preparation of Polymer/Layered Silicate Nanocomposites during Extrusion, *Polymer Bulletin*, 55, 3, 217–223, 2005.
- [95] *Li, Y.; Chen, G.; Guo, S.; Li, H.*: Effect of ultrasonic oscillations on the rheological behavior and morphology of Illite-filled high-density polyethylene composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 2, 379–384, 2005.

- [96] *Liang, J.-Z.*: Influence of die angles on pressure drop during extrusion of rubber compound, *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 8, 1150–1154, 2001.
- [97] *Liang, J.Z.; Ness, J.N.*: Effect of die angle on flow behaviour for high impact polystyrene melt, *Polymer Testing*, 16, 4, 403–412, 1997.
- [98] *Luger, H.-J.*: Einfluss des Prozessfensters des Spritzgießens auf die Bauteileigenschaften eines Zugstabes - Überprüfung der Abmessungen, des Gewichts und der mechanischen Kennwerte, Bachelorarbeit, Lehrstuhl für Spritzgießen von Kunststoffen, Montanuniversität Leoben, 2012.
- [99] *Luker, K.; Cunningham, T.M.*: Investigation into a High Output Polypropylene Screw and its Mixing Mechanism, Präsentation SPE ANTEC Chicago, 2009.
- [100] *Luker, K.*: Extruder Mixer, Patent US 6962431 B1, 2005.
- [101] *Luker, K.; Lynch, J.K.; Nosker, T.J.*: A Novel Micro-Batch Mixer That Scales to a Single Screw Compounder, Präsentation SPE ANTEC Milwaukee, 2008.
- [102] *Maier, G.*: Strukturuntersuchungen an polymeren Materialien und Knochen mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung, Dissertation, Department Metallphysik, Montanuniversität Leoben, 2005.
- [103] *Manas-Zloczower, I.*: Mixing and compounding of polymers, Hanser, Munich, Cincinnati, 2009.
- [104] *Martin, G.A.*: Neue Wege in der Kunststoffverarbeitung, *Kunststoffe*, 8, 26–33, 2005.
- [105] *Megelski, S.; Stephens, J.S.; Chase, D.B.; Rabolt, J.F.*: Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers, *Macromolecules*, 35, 22, 8456–8466, 2002.
- [106] *Mehrotra, V.; Giannelis, E.P.*: Conducting Molecular Multilayers: Intercalation of Conjugated Polymers in Layered Media, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 171, 39–44, 1990.
- [107] *Meißner, J.*: Rheometer zur Untersuchung der deformationsmechanischen Eigenschaften von Kunststoff-Schmelzen unter definierter Zugbeanspruchung, *Rheologica Acta*, 8, 1, 78–88, 1969.
- [108] *Meller, M.; Luciani, A.; Månson, J.-A.E.*: Flow through a convergence. Part 2: Mixing of high viscosity ratio polymer blends, *Polymer Engineering & Science*, 42, 3, 634–653, 2002.

- [109] *Meller, M.; Luciani, A.; Månson, J.-A.E.*: Mixing Homologous High Viscosity Ratio Polymer Blends in Converging Flow, *International Polymer Processing*, 14, 3, 221–227, 1999.
- [110] *Mittal, V.*: In-situ synthesis of polymer nanocomposites, Wiley-VCH, Weinheim, Chichester, 2012.
- [111] *Montgomery, D.C.*: Design and analysis of experiments, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2013.
- [112] *Morgan, A.B.; Harris, J.D.*: Exfoliated polystyrene-clay nanocomposites synthesized by solvent blending with sonication, *Polymer*, 45, 26, 8695–8703, 2004.
- [113] *Mülhaupt, R.; Engelhardt, T.; Schall, N.*: Nanocomposites - auf dem Weg zur Anwendung, *Kunststoffe*, 91, 10, 178–190, 2001.
- [114] *Münstedt, H.*: New Universal Extensional Rheometer for Polymer Melts. Measurements on a Polystyrene Sample, *Journal of Rheology*, 23, 4, 421, 1979.
- [115] *Neunhäuserer, A.*: Materialoptimierung von schichtsilikatverstärkten Polypropylen-Nanocompounds mittels Einsatz von dehnströmungserzeugenden Düsen, Diplomarbeit, Lehrstuhl für Spritzgießen von Kunststoffen, Montanuniversität Leoben, 2014.
- [116] *Nguyen, X.Q.; Utracki, L.A.*: Extensional Flow Mixer, Patent US 5451106, 1995.
- [117] *Nyström, M.; Tamaddon Jahromi, H.R.; Stading, M.; Webster, M.F.*: Extensional Flow through Hyperbolic Contraction Studied Both Numerically and Experimentally, *Trans. Nordic Rheol. Soc.*, 21, 15–20, 2013.
- [118] *Okada, A.; Fukushima, Y.; Kawasumi, M.; Inagaki, S.; Usuki, A.; Sugiyama, S.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O.*: Composite material and process for manufacturing same, US4739007 A, 1988.
- [119] *Okada, A.; Usuki, A.*: The chemistry of polymer-clay hybrids, *Materials Science and Engineering: C*, 3, 2, 109–115, 1995.
- [120] *Pahl, M.; Gleißle, W.; Laun, H.-M.*: Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere, VDI, Düsseldorf, 1991.
- [121] *Pawłowski, J.*: Die Ähnlichkeitstheorie in der physikalisch-technischen Forschung, Springer, 2012.

- [122] *Perko, L.*: Heizzeitverkürzung im Kautschukspritzguss unter Ausnutzung der Scher-, Dehn- und Kompressionserwärmung, Dissertation, Lehrstuhl für Spritzgießen von Kunststoffen, Montanuniversität Leoben, 2014.
- [123] *Perko, L.; Fasching, M.; Friesenbichler, W.*: Model for the prediction of bulk temperature changes and pressure losses in rubber compounds flowing through conical dies: An engineering approach, *Polymer Engineering & Science*, 1–9, 2014.
- [124] Plastic Multimedia Communications Ltd.: Bigger hybrid and in-line compounder from Husky, *British Plastics and Rubber*, 29, 29, 2001.
- [125] *Potente, H.; Bastian, M.; Bergemann, K.; Senge, M.; Scheel, G.; Winkelmann, T.*: Melting of Polymer Blends in Co-rotating Twin Screw Extruders, *International Polymer Processing*, 16, 2, 143–150, 2001.
- [126] *Potente, H.; Kretschmer, K.*: In 60 Sekunden optimiert - Computerunterstützte Auslegung und Optimierung von Gleichdrall-Doppelschneckenextrudern, *Kunststoffe*, 91, 9, 76–81, 2001.
- [127] *Rauwendaal, C.*: Polymer extrusion, Hanser, München, 2001.
- [128] *Reichert, P.; Nitz, H.; Klinke, S.; Brandsch, R.; Thormann, R.; Mülhaupt, R.*: Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification, *Macromolecular Materials and Engineering*, 275, 6, 8–17, 2000.
- [129] *Rescher, M.*: Entwicklung eines Programmes zur Temperaturkorrektur der Scherviskosität und Ermittlung der Dehnviskosität nach Perko von polymeren Werkstoffen, Diplomarbeit, Lehrstuhl für Spritzgießen von Kunststoffen, Montanuniversität Leoben, 2014, in Bearbeitung.
- [130] *Roch, A.*: Spritzgießcompounder, Broschüre Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, 1–2, 2009.
- [131] Rockwood Clay Additives: Materialdatenblatt Cloisite® Na+, 2013.
- [132] Rockwood Clay Additives: Materialdatenblatt Nanofil 5, 2010.
- [133] *Ruch, J.; Fritz, H.-G.; Bürkle, E.; Zimmet, R.*: Innovative Direktverarbeitung von Naturfasern, *Kunststoffe*, 92, 2, 28–34, 2002.
- [134] *Rumscheidt, F.D.; Mason, S.G.*: Particle motions in sheared suspensions XII. Deformation and burst of fluid drops in shear and hyperbolic flow, *Journal of Colloid and Interface Science*, 16, 238–261, 1961.

- [135] *Saechtling, H.; Oberbach, K.*: Kunststoff-Taschenbuch, Hanser, München, 2001.
- [136] *Schleier, K.*: Direktverarbeitung mit IMC-Spritzgießcompounder, Broschüre Krauss Maffei GmbH, 1, 1–16, 2007.
- [137] *Schönfeld, S.; Lechner, F.*: Nanocomposites, *Kunststoffe*, 7, 28–33, 2003.
- [138] *Schut, J.H.*: Why Long-Glass Molders Are Compounding In-Line, *Plastics Technology*, 4, 1–4, 2002.
- [139] *Schwarzl, F.R.*: Polymermechanik, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1990.
- [140] *Sentmanat, M.L.*: Miniature universal testing platform: from extensional melt rheology to solid-state deformation behavior, *Rheologica Acta*, 43, 6, 657–669, 2004.
- [141] *Shin, Y.; Hohman, M.; Brenner, M.; Rutledge, G.*: Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities, *Polymer*, 42, 25, 9955–9967, 2001.
- [142] *Sinha Ray, S.; Okamoto, M.*: Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, 28, 11, 1539–1641, 2003.
- [143] *Sieverding, M.; Bürkle, E.; Zimmet, R.*: IMC-Technik erschließt neue Anwendungsbereiche, *Kunststoffe*, 8, 34–37, 2005.
- [144] *Skaltsas, T.; Karousis, N.; Yan, H.-J.; Wang, C.-R.; Pispas, S.; Tagmatarchis, N.*: Graphene exfoliation in organic solvents and switching solubility in aqueous media with the aid of amphiphilic block copolymers, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 40, 21507, 2012.
- [145] *Stading, M.; Bohlin, L.*: Contraction flow measurements of extensional properties, *Trans. Nordic Rheol. Soc.*, 8/9, 181–185, 2001.
- [146] *Stebani, J.; Maier, G.; Bacher, E.*: Schneller - umfassender - effizienter, *Kunststoffe*, 9, 227–231, 2007.
- [147] *Stieger, S.*: Verbesserung der Materialeigenschaften von schichtsilikat-verstärkten Polypropylen-Nanocompounds mittels Dehnströmung, Bachelorarbeit, Lehrstuhl für Spritzgießen von Kunststoffen, Montanuniversität Leoben, 2014.
- [148] *Taylor, G.I.*: The formation of emulsion in definable fields of flow, *Proceedings of the Royal Society of London Ser. A*, 146, 501–523, 1934.

- [149] *Taylor, G.I.*: The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid, *Proceedings of the Royal Society of London Ser. A*, 138, 41–48, 1932.
- [150] *Terrisse, J.; Muller, R.; Bouquey, M.*: Instrumented modular mixer for mixing at least two viscous materials, Patent WO 2008142234 A1, 2008.
- [151] *Theron, S.A.; Zussman, E.; Yarin, A.L.*: Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions, *Polymer*, 45, 6, 2017–2030, 2004.
- [152] *Toutenburg, H., Knöfel, P., Kreuzmair, I., Schomaker, M., Böker, D. W.*: *Six Sigma – Methoden und Statistik für die Praxis*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008
- [153] *Ugel, E.*: Poly (Ethylene–Co–Vinyl Acetate)/Clay Nanocomposites: Effect of Clay Nature and Compatibilising Agents on Morphological Thermal and Mechanical Properties, *Soft Nanoscience Letters*, 01, 04, 105–119, 2011.
- [154] *Utracki, L.A.; Luciani, A.*: Mixing in extensional flow field, *Appl. Rheol.*, 10, 10, 10–21, 2000.
- [155] *Utracki, L.A.; Sepehr, M.; Li, J.*: Melt Compounding of Polymeric Nanocomposites, *International Polymer Processing*, 21, 1, 3–16, 2006.
- [156] *Vaia, R.A.; Ishii, H.; Giannelis, E.P.*: Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates, *Chemistry of Materials*, 5, 12, 1694–1696, 1993.
- [157] *Villaça, J.C.; da Silva, Luiz Cláudio R. Pereira; Barbosa, Luisa Helena Falcão; Rodrigues, C.R.; Lira, L.M.; do Carmo, Flávia Almada; de Sousa, Valeria Pereira; Tavares, Maria Inês Bruno; Cabral, e Lucio Mendes*: Preparation and characterization of polymer/layered silicate pharmaceutical nanobiomaterials using high clay load exfoliation processes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014.
- [158] *Wagenknecht, U.; Kretzschmar, B.; Pötschke, P.; Costa, F.R.; Pegel, S.; Stöckelhuber, K.W.; Heinrich, G.*: Polymere Nanokomposite mit anorganischen Funktionsfüllstoffen, *Chemie Ingenieur Technik*, 80, 11, 1683–1699, 2008.
- [159] *Wang, Y.; Chen, F.-B.; Wu, K.-C.*: Twin-screw extrusion compounding of polypropylene/organoclay nanocomposites modified by maleated polypropylenes, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1, 100–112, 2004.
- [160] *Weiβ, S.*: Hybrids based on layered Silicates, Dissertation, Universität Bayreuth, 2013.

- [161] *Widmayer, S.; Fritz, H.G.; Bonten, C.*: Feuchte vereinzelt Naturfasern, Kunststoffe, 12, 71–74, 2012.
- [162] *Winkler-Ebner, J.*: Simulationsgestützte Schneckenengeometrieoptimierung für die Herstellung von nanoverstärkten Polypropylencompounds, Diplomarbeit, Lehrstuhl für Spritzgießen von Kunststoffen, Montanuniversität Leoben, 2014.
- [163] *Wobbe, H.*: Trends und Visionen der Spritzgießtechnik, Kunststoffe, 10, 60–65, 2003.
- [164] *Wobbe, H.; Bauer, R.*: Wenn zwei zusammenrücken, Kunststoffe, 1, 68–71, 2008.
- [165] *Wobbe, H.; Klotz, B.*: Spritzgießen inklusive Compoundieren, Kunststoffe, 88, 10, 1832–1838, 1998.
- [166] *Wohlrab, W.*: Spritzgießcompounder, Patent DE 10156522 A1, 2003.
- [167] *Wollan, E.*: A Comparison of Direct In-line (D-LFT) Technology versus Traditional Molding Materials, American Composites Manufacturers Association, 1–4, 2010.
- [168] *Wollan, E.*: Pushtrusion Direct In-Line Long Fiber Thermoplastic (D-LFT) Compounding Technology versus LFT Pellets and GMT Sheet, White Paper PlastiComp Inc., 1–5, 2006.
- [169] *Wollny, A.*: Reaktive Extrusion und Charakterisierung von in situ hergestellten Polyamid 12 - Blends und Compositen, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., 2001.
- [170] *Wortberg, J.; Michels, R.; Neumann, M.*: Energieeinsparpotentiale in der kunststoffverarbeitenden Industrie, Abteilung Energietechnik und Energiepolitik des Fraunhofer-Instituts Systemtechnik und Innovationsforschung, 1–13, 2004.
- [171] [www.plasticnews.com/article/20050711/NEWS/307119988/in-line-compounder-goes-commerc](http://www.plasticnews.com/article/20050711/NEWS/307119988/in-line-compounder-goes-commerc) (aufgerufen am 06.08.2014)
- [172] [www.plasticomp.com/wp-content/uploads/2013/02/PLA\\_013\\_DGMT\\_PC.swf](http://www.plasticomp.com/wp-content/uploads/2013/02/PLA_013_DGMT_PC.swf)
- [173] [www.yumpu.com/de/document/view/2470666/engel-konstruiert-2-farben-spritzgiesscompounder-engel-austria](http://www.yumpu.com/de/document/view/2470666/engel-konstruiert-2-farben-spritzgiesscompounder-engel-austria) (aufgerufen am 05.08.2014)
- [174] *Zhang, D.; Fritz, H.G.; Bonten, C.*: Reaktivcompoundierung von PA 66 für die Extrusion dickwandiger Hohlprofile, Zeitschrift Kunststofftechnik, 5, 202–224, 2011.

- [175] *Zhao, L.; Li, J.; Guo, S.; Du, Q.*: Ultrasonic oscillations induced morphology and property development of polypropylene/montmorillonite nanocomposites, *Polymer*, 47, 7, 2460–2469, 2006.
- [176] *Zhao, S.; Wu, X.; Wang, L.; Huang, Y.*: Electrospinning of ethyl-cyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 1, 242–246, 2004.

## 10 Verwendete Abkürzungen

Tabelle 46: In der Arbeit verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
AFEM	Axial Fluted Extensional Mixer
ANOVA	Varianzanalyse
D-GMT	Pushtrusion direct glass mat thermoplastic
D-LFT	Pushtrusion direct in-line long fiber thermoplastic
DoE	Design of Experiment bzw. Versuchsplan
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EFM	Extensional Flow Mixer
FT-NIR	Nahinfrarotspektroskopie (mit Fourier-Transformation)
GMT	Glasmattenverstärkte Thermoplaste
H <sub>0</sub>	Nullhypothese
H10	Kurze hyperbolische Düse
H20	Lange hyperbolische Düse
HKR	Hochdruckkapillarrheometer
HTS	High Throughput Screening
ID	Interpartikulärer Abstand
ILC	In-Line Compounder
MB	Masterbatch
MFR	Melt Flow Rate bzw. Schmelzeindex
MS	Massenspektrometer
MSA	Maleinsäureanhydrid
NF	Nenner-Freiheitsgrade
OFAT	One-Factor-At-A-Time
PE	Polyethylen
PNCs	Polymer-Nanocomposites
PP	Polypropylen
PPS	Polyphenylensulfid
R <sup>2</sup>	Bestimmtheitsmaß
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAXS/WAXS	Röntgenkleinwinkel/Röntgenweitwinkelstreuung
SER	Sentmanat Extensional Rheometer
RMX	Elongational Flow Reactor and Mixer
SFEM	Spiral Fluted Extensional Mixer

SGC	Spritzgießcompounder
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
xFWW	x-fach Wechselwirkung
XRD	X-ray Diffraction bzw. Röntgendiffraktion
ZF	Zähler-Freiheitsgrade

Tabelle 47: In der Arbeit verwendete Symbole und Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\alpha$	Signifikanzniveau	-
$A_0$	Ausgangsquerschnitt	$m^2$
C	Nachgiebigkeit	-
$Ca_c$	Kapillarzahl	-
$c_p$	Spezifische Wärmekapazität	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	$s^{-1}$
d	Partikelgröße	m
E	Elastizitätsmodul	MPa
$E_c$	Kriechmodul	MPa
$\epsilon$	Hencky-Dehnung	-
$\dot{\epsilon}$	Dehngeschwindigkeit	$s^{-1}$
$\epsilon_B$	Bruchdehnung	%
F	Kraft	N
$\eta$	Scherviskosität	$Pa \cdot s$
$\eta_E$	Dehnaviskosität	$Pa \cdot s$
K	Materialkonstante der Mark-Houwink-Gleichung	-
$\lambda$	Viskositätsverhältnis	-
$\lambda_L$	Wellenlänge der Primärstrahlung	-
$L_0$	Ausgangslänge eines Volumenelements	m
$M_d$	Drehmoment	$N \cdot m$
$M_w$	Mittlere Molmasse	g/mol
$\rho$	Dichte	$kg \cdot m^{-3}$
$p$	Druck	bar
$\Delta p$	Druckdifferenz	bar
r	Radius	m
$\sigma$	Standardabweichung	-

## 10. Verwendete Abkürzungen

---

$\sigma$	Grenzflächenspannung	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
$\sigma_B$	Bruchspannung	MPa
$\sigma_M$	Zugfestigkeit	MPa
$\sigma_y$	Streckspannung	MPa
t	Zeit	s
T	Temperatur	°C
$\Delta T$	Temperaturdifferenz	°C
$T_M$	Schmelztemperatur	°C
$\tau$	Schubspannung	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
$v_T$	Prüfgeschwindigkeit	m/s
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit	rad·s
$\Theta$	Halber Streuwinkel in der Bragg'schen Reflexion	°