

Verfahrensentwicklung von physikalisch geschäumten Polypropylenplatten für den Einsatz als Kernmaterial von Sandwichverbunden

An der Montanuniversität Leoben zur Erlangung
des akademischen Grades

Doktor der montanistischen Wissenschaften

eingereichte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Andreas Braun

Institut für Kunststoffverarbeitung, Montanuniversität Leoben
Betreuung: em. Univ. Prof. Dr. Ing. Günter R. Langecker

Kurzfassung

Die Herstellung von physikalisch geschäumten Platten aus teilkristallinen Kunststoffen stellt heute im Extrusionsverfahren große, verarbeitungstechnische Probleme dar. Im Zuge dieser Dissertation wurden wissenschaftliche Untersuchungen zur Extrusion von Schaumplatten aus Polypropylen und CO₂ hinsichtlich Prozessführung, Schäumbarkeit der Rohmaterialrezeptur und Steuerung der Zellnukleierung durchgeführt. Die erzielten Schaumstrukturen wurden anhand ihrer Schaumdichte, Zellgröße, Zellgrößenverteilung und mechanischen Eigenschaften beurteilt. An einer eigens konzipierten Versuchsextrusionsanlage am IKV Leoben wurden die Einflüsse der Prozessparameter Druckabfall, Druckabfallsrate und Massetemperatur mittels Verwendung unterschiedlicher Rundlochdüsen studiert. Die Schaumstrukturen wurden anhand von SEM-Aufnahmen (scanning electron microscope) beurteilt.

Polypropylene mit unterschiedlicher Molmasse wurden zu verschiedenen Anteilen geblendet, die Schmelzefestigkeit und Dehnbarkeit dieser Blends mittels Rheostenstest bestimmt und eine Korrelation zu deren Schäumbarkeit hergeleitet.

Ein wichtiger Aspekt der Arbeit war ein umweltfreundliches Treibgas zu verwenden. Aus vorhandenen Stoffkreisläufen entnommenes CO₂ gewinnt in diesem Zusammenhang immer mehr als physikalisches Treibmittel an Bedeutung. Um den Viskositätsabfall durch die CO₂ Einmischung zu ermitteln, wurden Online-Rheometrie-Messungen am Extrusionsbypassrheometer gemacht.

Das Nukleierungsverhalten von CO₂-beladenen Polypropylenschmelzen wurde anhand von Versuchen untersucht und ein Modell daraus abgeleitet. Die Austestung einer Reihe von Nukleierungsmitteln zeigte, dass die Microspherestype Expancel 950MB120 besonders gut für die CO₂ Begasung geeignet ist. Vergleiche mit anderen, üblichen Nukleierungsmitteln zeigten, dass die Microspheres die Prozessführung erheblich vereinfachen und den Gasverlust nach Düsenaustritt und den damit verbundenen Rückgang der Expansion reduzieren.

Die mit Microspheres und Viellochdüse geschäumten Platten zeigten im Vergleich zu Standardschäumen deutlich verbesserte mechanische Eigenschaften. Im Verbund mit Aluminiumdecklagen führten die Schaumkerne mit gleichmäßigeren Schaumstrukturen zu 20 % höheren Festigkeiten gegenüber Standardschaumkerne. Zur Ermittlung der Schub- und Druckeigenschaften wurden der 3-Punkt-Biegeversuch nach EN ISO 178, der Druckversuch nach EN ISO 604 und die Berechnungsmethoden der Sandwichtheorie verwendet.

Abstract

The production of physically-foamed panels, made of semi-crystalline polymers in an extrusion process, leads currently to problems. The dissertation introduces an extrusion process for physically-foamed panels of polypropylene and CO₂ and presents investigations of the process and the cell nucleation control and of the foamability of different material blends.

In this project the effect of the process parameters pressure drop, pressure drop rate and mass temperature on cell nucleation were studied on a laboratory extrusion line at the IKV Leoben using different single hole nozzles. The obtained foam structures were characterized by their density, cell size, cell size distribution and mechanical features. The foam structures were analyzed by scanning electron microscope pictures.

The melt strength and extensibility of blends of polypropylenes with different molecular weight were analyzed by using the rheotens test. A correlation of the results with the foamability of the blends was found.

An important aspect of the project was to use an environment-friendly foaming agent. CO₂ fulfills this requirement. The loss of shear viscosity by adding CO₂ to the polypropylene melt was investigated by using an extrusion bypass rheometer (online rheology). The nucleation mechanism in PP/CO₂ melts was studied and the arising phenomenon was described. In tests with different nucleating agents the microspheres type Expancel 950MB120 showed the best results. The foaming process could be handled more easily, the gas loss could be reduced and small cell sizes and high expansion rates could be achieved at the same time.

Moreover, foamed panels nucleated with microspheres and produced by using a multi-hole nozzle showed the best mechanical features. In sandwich panels with aluminum surface layers a 20 % higher bending strength could be achieved. The shear and the compression modulus were investigated by performing bending tests according to EN ISO 178, compression tests according to EN ISO 604 and by using the calculation model of the sandwich theory.

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.

Neusiedl am See, Jänner 2011

(Dipl. Ing. Andreas Braun)

Inhaltsverzeichnis

1.	Ziele und Gliederung der Arbeit	1
2.	Aufarbeitung der Literatur zum Schäumen von Polymeren – insbesondere von Polypropylen	5
2.1.	Eigenschaften und Anwendungen von Polyolefinschäumen	5
2.2.	Verfahrenstechnische Grundlagen	9
2.3.	Polymerauswahl	10
2.3.1.	Rheologische Charakterisierung unter Dehnbeanspruchung	11
2.4.	Treibmittel	18
2.4.1.	Physikalische Treibmittel	19
2.4.1.1.	Organische Treibmittel.....	19
2.4.1.2.	Anorganische Treibmittel.....	22
2.4.1.3.	Wichtige Aspekte bei der Auswahl eines geeigneten physikalischen Treibmittels.....	22
2.4.2.	Chemische Treibmittel.....	27
2.4.2.1.	Anorganische chemische Treibmittel.....	29
2.4.2.2.	Organische chemische Treibmittel	31
2.4.3.	Microspheres	33
2.5.	Verfahrensüberblick zum Extrusionsprozess mit physikalischen Treibmitteln. 37	
2.5.1.	Anlagentechnik.....	39
2.5.2.	Treibmittelbeladung des Polymers	42
2.5.2.1.	Sorption	44
2.5.2.2.	Diffusion.....	48
2.5.3.	Einfluss der Treibmittelbeladung auf die Scherviskosität.....	50
2.5.4.	Nukleierung (Keimbildung)	53
2.5.4.1.	Homogene Nukleierung	54
2.5.4.2.	Klassische Nukleierungstheorie.....	54
2.5.4.3.	Heterogene Nukleierung.....	57
2.5.4.4.	Studien zur heterogenen Nukleierung	58
2.5.5.	Formgebungswerkzeuge	62
2.5.5.1.	Freie Verschäumung	65

2.5.5.2.	Verschäumung nach Innen: Celuka-Verfahren.....	66
2.5.5.3.	Partielle Aufschäumung.....	67
2.5.5.4.	„Coalesced strand“ Technologie.....	67
2.5.6.	Zellwachstum.....	68
2.5.7.	Zellstabilisierung.....	76
2.6.	Mechanische Eigenschaften von geschäumten Polymeren	78
2.6.1.	Offenzellige Schäume	80
2.6.1.1.	Linear-elastischer Bereich	80
2.6.2.	Geschlossenzellige Schäume	83
2.6.2.1.	Linear-elastischer Bereich	83
2.6.2.2.	Nicht linear-elastischer Bereich und Verdichtung	85
3.	Beschreibung der Extrusionsschäumanlage für das physikalische Schäumen am IKV Leoben	87
3.1.	Einleitung und Aufgabenstellung	87
3.2.	Anforderungen an das Anlagenkonzept für das physikalische Schäumen	87
3.3.	Umsetzung des Konzeptes	89
3.3.1.	Einschneckenextruder mit Gaseinbringung und dynamische Misch- und Kühlstrecke.....	89
3.3.1.1.	Einzugs-, Kompressions- und Meteringzone	90
3.3.1.2.	Blisterring.....	91
3.3.1.3.	Maddockscherteil.....	91
3.3.1.4.	Gaseinbringung	93
3.3.1.5.	Dynamische Misch- und Kühlstrecke.....	93
3.3.2.	Statische Misch- und Kühlstrecke.....	95
3.3.2.1.	Statischer Mischer der Fa. Sulzer.....	95
3.3.2.2.	Statischer Mischer der Fa. Fluitec	96
3.3.3.	Düsen	100
4.	Betrachtung der Vorgänge beim Schäumen in den eingesetzten Düsen	104
4.1.	Scherrheologische Charakterisierung	104
4.1.1.	Messung des spezifischen Volumens.....	104
4.1.2.	Scherrheologische Messungen an unbegasten Schmelzen	106
4.1.2.1.	Rotations-Schwingungsrheometer.....	106

4.1.2.2.	Hochdruckkapillarrheometer.....	108
4.1.3.	Scherrheologische Messungen an begasten Schmelzen	109
4.1.3.1.	Messtechnik.....	110
4.1.3.2.	Versuchsdurchführung.....	112
4.1.3.3.	Zusammenfassung	120
4.2.	Betrachtung der Temperaturentwicklung im Düsenkanal	121
4.3.	Berechnung von Druckabfall und Druckabfallsrate in den Schaumdüsen mittels repräsentativen Größen	124
4.3.1.	Berechnung der Einlochdüsen	125
4.3.2.	Berechnung der Viellochdüse.....	126
5.	Einfluss der Prozessführungsgrößen auf die Schäumbarkeit.....	128
5.1.	Einleitung und Methoden der Schaumanalyse	128
5.2.	Einfluss der Höhe des Druckabfalls auf die Schäumbarkeit	131
5.2.1.	Versuchsanlage.....	131
5.2.2.	Materialien	131
5.2.3.	Versuchsdurchführung	132
5.2.4.	Ergebnisse	133
5.2.4.1.	Einfluss der Höhe des Druckabfalls auf die Zellgröße	133
5.2.4.2.	Einfluss der Höhe des Druckabfalls auf das Expansionsverhältnis	134
5.3.	Einfluss der Druckabfallsrate auf die Schäumbarkeit	135
5.3.1.	Versuchsanlage.....	135
5.3.2.	Materialien	135
5.3.3.	Versuchsdurchführung	135
5.3.4.	Ergebnisse	136
5.3.4.1.	Einfluss der Druckabfallsrate auf die Zellgröße	137
5.3.4.2.	Einfluss der Druckabfallsrate auf das Expansionsverhältnis.....	139
5.4.	Einfluss der Massetemperatur auf die Schäumbarkeit	141
5.4.1.	Versuchsanlage.....	141
5.4.2.	Materialien	142
5.4.3.	Versuchsdurchführung	142
5.4.4.	Ergebnisse	143
5.4.4.1.	Einfluss der Massetemperatur auf die Zellgröße	143

5.4.4.2.	Einfluss der Massetemperatur auf das Expansionsverhältnis.....	144
5.5.	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	145
6.	Einfluss der Materialrezeptur auf die Schäumbarkeit	147
6.1.	Einleitung und Aufgabenstellung	147
6.2.	Einfluss der Polymermatrix auf die Schäumbarkeit	148
6.2.1.	Rheotensmessungen.....	148
6.2.1.1.	Materialien	148
6.2.1.2.	Messaufbau und Versuchsdurchführung des Rheotenstests.....	149
6.2.1.3.	Ergebnisse aus dem Rheotenstest.....	150
6.2.2.	Schäumergebnisse der im Rheotenstest geprüften Materialien	158
6.2.2.1.	Schäumergebnisse mit der Viellochdüse	159
6.2.2.2.	Schäumergebnisse mit der Rundlochdüse	165
6.3.	Einfluss der Höhe des gelösten Gasanteils auf die Schäumbarkeit	172
6.3.1.	Versuchsanlage.....	172
6.3.2.	Materialien	172
6.3.3.	Versuchsdurchführung	172
6.3.4.	Ergebnisse	173
6.3.4.1.	Einfluss der Höhe des CO ₂ -Gehalts auf die Zellgröße.....	173
6.3.4.2.	Einfluss der Höhe des CO ₂ -Gehalts auf das Expansionsverhältnis	176
6.4.	Einfluss von Nukleierungsadditiven auf die Schäumbarkeit	177
6.4.1.	Versuchsanlage.....	178
6.4.2.	Materialien	178
6.4.3.	Versuchsdurchführung	178
6.4.4.	Ergebnisse	180
6.4.4.1.	Einfluss von Nukleierungsadditiven auf die Zellgröße	180
6.4.4.2.	Einfluss von Nukleierungsadditiven auf das Expansionsverhältnis.....	187
6.5.	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	188
7.	Herstellung von geschäumten Platten.....	193
7.1.	Versuche zur Schaumplattenherstellung	193
7.1.1.	Versuchsanlage.....	193
7.1.2.	Materialien	194
7.1.3.	Versuchsdurchführung	196

7.1.4.	Ergebnisse	197
7.1.4.1.	Einfluss von Nukleierungsadditiven auf die Zellgröße	197
7.1.4.2.	Einfluss von Nukleierungsadditiven auf das Expansionsverhältnis.....	201
7.2.	Schlussfolgerung aus den Ergebnissen zum Einfluss der Nukleierungsadditive auf Zellgröße und Schaumdichte bei der Verwendung einer Viellochdüse ...	203
7.2.1.	Faktoren für erfolgreiche Nukleierung	203
7.2.1.1.	Konzentration des gelösten Treibmittels.....	203
7.2.1.2.	Externe Nukleierungsmittel.....	204
7.2.1.3.	Druckabfall.....	204
7.2.1.4.	Druckabfallsrate.....	204
7.2.1.5.	Scherraten	205
7.2.1.6.	Nukleierungsrate	205
7.2.2.	Zusammenfassende Beschreibung des Expansionsprozesses.....	206
7.2.3.	Vergleich unterschiedlicher Düsenkonzepte.....	207
7.2.4.	Überlegungen hinsichtlich der Auslegung einer Produktionsdüse anhand der Versuchsergebnisse mit der Viellochdüse.....	209
8.	Herstellung und mechanische Eigenschaften von Sandwichverbundplatten	213
8.1.	Anforderungen an Sandwichverbundplatten	213
8.2.	Sandwichverbundplattenherstellung.....	214
8.3.	Die Sandwichtheorie	215
8.4.	Mechanischen Untersuchungen an Sandwichverbundplatten	219
8.4.1.	3-Punkt-Biegeprüfung.....	220
8.4.1.1.	Einflussfaktoren auf Schubmodul und Schubfestigkeit	223
8.4.2.	Druckprüfung	240
8.4.2.1.	Einflussfaktoren auf Druckmodul und Druckfestigkeit.....	241
8.4.3.	Vergleich der Ergebnisse der Biege- mit jenen der Druckprüfung	252
8.5.	Wirtschaftlicher Aspekt.....	254
9.	Zusammenfassung.....	257
10.	Literatur.....	263
11.	Verwendete Abkürzungen und Symbole	269
12.	Abbildungsverzeichnis	279
13.	Tabellenverzeichnis	295

14. Anhang.....	297
-----------------	-----

1. Ziele und Gliederung der Arbeit

Die Arbeit beschreibt ein Verfahrenskonzept zur Herstellung physikalisch begaster, feinzelliger Halbzeuge in der Form von geschäumten Platten aus Polypropylen. Die Entwicklung des Verfahrenskonzeptes beruht auf den Ergebnissen von Versuchen am Institut für Kunststoffverarbeitung an der Montanuniversität Leoben und bei der Firma Isosport. Die Arbeitsschwerpunkte umfassen:

- den Aufbau einer Extrusionsschäumanlage für das physikalische Schäumen,
- das Studium unterschiedlicher Düsenkonzepte,
- die Entwicklung einer Materialrezeptur aus unterschiedlichen Polypropylentypen,
- die Untersuchung von Schaumstrukturen nach dem Einsatz von verschiedenen heterogenen Nukleierungsmitteln,
- die Prüfung der mechanischen Eigenschaften der Schäumergebnisse mit unterschiedlichen Schaumstrukturen und
- deren Eignung als Kernmaterial für Sandwichverbundplatten.

Die vorliegende Forschungsarbeit wurde an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms K_{plus} des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie unter Beteiligung des Partnerunternehmens Isosport und dem Institut für Kunststoffverarbeitung als wissenschaftlichen Partner durchgeführt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark und Oberösterreich gefördert.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Kapitel:

Aufarbeitung der Literatur zum Schäumen von Polymeren, insbesondere von Polypropylen:

In diesem Kapitel wird der Stand der Technik zum Schäumen von Polypropylen aufgearbeitet. Wesentliche Arbeiten zu diesem Thema wurden bis dato unter anderem von folgenden Instituten und Firmen geleistet:

- Microcellular Plastics Manufacturing Laboratory, Universität Toronto
- Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen
- Lehrstuhl für polymere Werkstoffe, Universität Bayreuth
- Borealis Polyolefin GmbH, Linz (Österreich)
- Clariant International Ltd BU Masterbatches, Muttenz (Schweiz)
- Krauss Maffei Berstorff GmbH, Hannover (Deutschland)

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus der Literatur werden in der vorliegenden Arbeit wichtige Kriterien für das Schäumen von Polypropylenplatten, wie die Materialrezeptur, die Nukleierungsmechanismen und die Düse, näher untersucht.

Beschreibung der Extrusionsschäumanlage für das physikalische Schäumen am IKV Leoben:

Zur Herstellung der Schaumproben für diese Untersuchungen wird ein am IKV Leoben bestehender Einschneckenextruder für das physikalische Schäumen von Polypropylen (PP) zur Herstellung dickwandiger Platten mit geringer Dichte (im Bereich von 300 kg/m³) und feinzelliger Porenstruktur mit Zelldurchmessern <500 µm ausgestattet. Das Kapitel beinhaltet die Beschreibung der Schnecke für die physikalische Begasung, der Gasdosierstation, der Mischelemente zum Verteilen des Treibgases in der Polymerschmelze und der Schaumdüse für die Herstellung von Platten.

Berechnung von Schaumdüsen:

In der Düse finden für das Schäumen wichtige Vorgänge statt. Der Druck fällt unter den Löslichkeitsdruck des Treibmittels, Zellkeime entstehen und die Vorbereitungen für die Ausbildung einer guten Schaumstruktur werden getroffen. Der Druckabfall in der Düse und die Druckabfallsrate sind wesentliche Faktoren bei der Bildung von Schaumstrukturen. Für die Berechnung von Druckabfall und Druckabfallsrate in der Schaumdüse sind die Kenntnis der Viskositätsdaten der Polymer/Treibmittel-Mischung und der Temperaturentwicklung der Schmelze im Düsenkanal Voraussetzung. Die Viskositätsdaten der unbegasten Schmelzen werden mittels Hochdruckkapillarrheometer und Kegel-Platte-Rheometer gemessen. Die Viskositätsdaten der

begasten Schmelzen werden mittels Online-Rheometrie am Extrusionsbypassrheometer untersucht. Die Temperaturentwicklung der Schmelze im Düsenkanal wird berechnet. Für die Berechnungen wird das Modell der repräsentativen Größen herangezogen.

Einfluss der Prozessführungsgrößen auf die Schäumbarkeit:

Die Arbeit bietet einen Vorschlag für ein Verfahren CO₂ in die PP-Schmelze zu injizieren und einzumischen. Für eine gute Einmischung und Lösung des CO₂ und zur Senkung der Massetemperatur der PP/CO₂-Lösung werden dynamische und statische Misch- und Kühlverfahren untersucht. Weiters werden durch den Einsatz verschiedener Rundlochdüsengeometrien unterschiedliche Prozessbedingungen erzeugt und der Druckabfall und die Druckabfallsrate in der Düse gezielt verändert. Anhand der geschäumten einfachen Rundprofile können Aussagen über das Nukleierungsverhalten von Schaumzellen bzw. die Schäumbarkeit bei unterschiedlichen Prozessbedingungen getroffen werden.

Einfluss der Materialien auf die Schäumbarkeit:

Die Arbeit beinhaltet die Entwicklung einer Rohmaterialrezeptur aus Standardpolypropylenen ohne den Einsatz von teuren langkettenverzweigten HMS-PP („high melt strength“) Typen. Verschiedene PP-Typen und Blends davon werden mittels Rheostenstest auf deren Schmelzefestigkeit und Dehnbarkeit untersucht. Im Anschluss werden die gleichen Materialien zu Platten und zu Rundprofilen geschäumt. Die Strukturen der Schäumergebnisse werden untersucht. In mikroskopischen Aufnahmen werden die Zellgrößen bestimmt, die Schaumproben vermessen und das Expansionsverhältnis und die Schaumdichte ermittelt. Ziel ist eine Korrelation von den im Rheostenstest ermittelten Schmelzefestigkeiten und Dehnbarkeiten der einzelnen Rohmaterialrezepturen mit deren Schäumbarkeit zu finden.

Ein weiteres Ziel ist, das PP-Blend mit den besten Schäumeigenschaften mit einem Nukleierungsmittel auszustatten, welches auch bei 180°C Schäumtemperatur zu guten Schaumstrukturen führt. Der Einfluss verschiedener heterogener Nukleierungsmittel wird anhand von mikroskopischen Untersuchungen der erzielten Schaumstrukturen studiert.

Herstellung von geschäumten Platten:

In Anlehnung an die Untersuchungen mit den Rundlochdüsen werden physikalisch geschäumte Platten mit einer Viellochdüse hergestellt. Das Nukleierungsverhalten bei dieser Düse wird studiert und den Ergebnissen mit anderen Düsengeometrien gegenübergestellt. Die Einflussgrößen auf den Expansionsprozess in der Viellochdüse werden phänomenologisch beschrieben. Auf der Basis dieser Ergebnisse kann eine Düse im Produktionsmaßstab zur Herstellung von Schaumplatten mit einer Dichte unter 300 kg/m^3 und einer Zellgröße unter $500 \text{ }\mu\text{m}$ ausgelegt werden.

Untersuchungen an Verbundplatten mit unterschiedlichen Schaumstrukturen:

Die geschäumten Platten werden im Anschluss durch das Aufkleben von Aluminiumdecklagen an den Oberflächen zu Sandwichverbundplatten weiterverarbeitet. In der Folge wird der Zusammenhang von der Schaumstruktur der Kerne mit den mechanischen Eigenschaften der Sandwichverbundplatte untersucht. Die zentrale Fragestellung dabei ist, ob durch die Auswahl geeigneter Schaumstrukturen die mechanischen Eigenschaften der Sandwichplatten mit Aluminiumdecklagen gezielt beeinflusst werden können und so die Sandwichplatte für bestimmte Anwendungen optimiert werden kann. Zur Ermittlung der Schub- und Druckeigenschaften werden der 3-Punkt-Biegeversuch nach EN ISO 178, der Druckversuch nach EN ISO 604 und die Berechnungsmethoden der Sandwichtheorie verwendet. Zur Darstellung der Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Schaumdichte und der Schaumstruktur wird der Ansatz von Gibson und Ashby herangezogen. Zur Bestimmung der Schaumstrukturparameter für diesen Ansatz werden SEM (scanning electron microscope) Aufnahmen gemacht.

2. Aufarbeitung der Literatur zum Schäumen von Polymeren – insbesondere von Polypropylen

2.1. Eigenschaften und Anwendungen von Polyolefinschäumen

In der gegenwärtigen Zeit, die von der Diskussion um Effizienzsteigerung in der Energienutzung geprägt ist, können polymere Schaumprodukte Lösungsmöglichkeiten bieten. Solche Lösungsansätze aus Schaumstoffen sind beispielsweise Leichtbaukonstruktionen im Straßen-, Schienen oder Flugverkehr, die eine erhebliche Gewichts- und somit Treibstoffeinsparung ermöglichen, oder Gebäudeisolierungen, die den Verlust von Heizenergie sehr effizient eindämmen.

Sehr häufig eingesetzte Materialien in der Schaumextrusion sind Polystyrol, Polyvinylchlorid und Polyurethan. Speziell im letzten Jahrzehnt haben allerdings Schäume aus Polyolefinen an Bedeutung gewonnen.

Polyolefine sind zäh, flexibel, abriebfest und chemisch beständig. Auch Schäume aus Polyolefinen zeigen diese Eigenschaften. Die Bandbreite der Polyolefine reicht von steifen Polypropylen Homopolymeren bis zu weichen Ethylenester Copolymeren. Die gewünschten Schaumeigenschaften können durch geeignete Polymerauswahl erzielt werden [1].

Laut Aussendung des FSK (Fachverband Schaumkunststoffe) anlässlich der K-Messe 2010 in Düsseldorf beträgt das Umsatzvolumen für Schaumkunststoffe in Deutschland rund 8,6 Milliarden Euro bei rund 1,7 Millionen Tonnen verarbeiteter Menge an Schaumkunststoffen und geschäumten Polyurethanen.

Abbildung 1a zeigt nach Angaben der BASF den globalen Verbrauch an Kunststoffen allgemein [2]. Der Anteil der Polymerschäume an der Gesamtmenge der hergestellten Kunststoffe beträgt weltweit in etwa 8 Gew.-%. Der Anteil der Polyolefinschäume entspricht in etwa 5 Gew.-% der hergestellten Menge an Polymerschäumen. Abbildung 1b zeigt die Anteile der Werkstoffe der Schaumkunststoffe in Deutschland in Anlehnung an die Daten vom FSK [3].

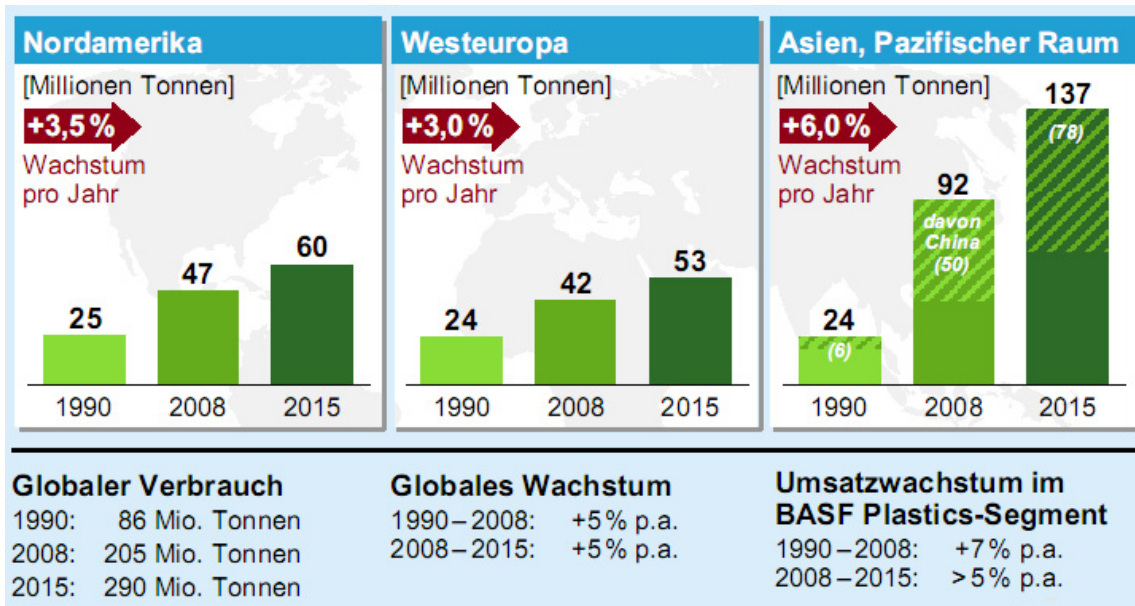


Abbildung 1a: Globaler Verbrauch an Kunststoffen [2]

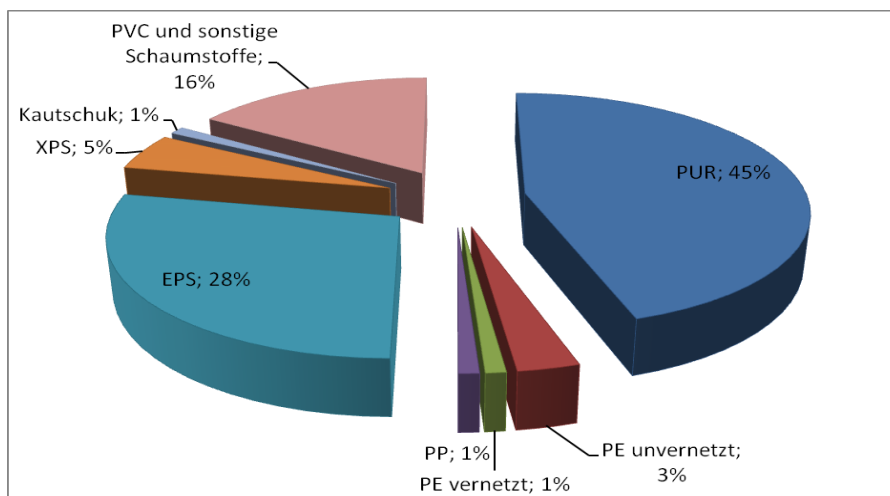


Abbildung 1b: Werkstoffanteile der Schaumkunststoffe in Deutschland 2009 [3]

Ein bestimmender Faktor für die Eigenschaft eines Schaums ist dessen Dichte. Polyolefinschäume werden in zwei Gruppen unterteilt: Leicht- und Schwertschäume. Die Grenze wird bei ca. 240 kg/m^3 gezogen [1]. Während Leichtschäume vor allem für Verpackungen eingesetzt werden, finden Schwertschäume ihre Anwendung in der Kabelummantelung und in bautechnischen Bereichen. Die Schäume werden nach Form

und Herstellungsart in drei Gruppen unterteilt: extrudierte Schäume, vernetzte Schäume und Expandable Beads (EPP, EPS etc.).

Die Dow Chemical Company brachte erstmals 1958 extrudierte Polyolefinschäume auf den Markt. Vernetzte PE Schäume wurden Mitte der 60er am japanischen Markt vorgestellt. Anfang der 70er schloss die BASF AG in Deutschland die Entwicklung von Expandable Beads erfolgreich ab [1].

Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC) und Polyethylen (PE) sind die in der Extrusion am häufigsten geschäumten Polymere. Polystyrol und Polyethylen haben limitierte mechanische und thermische Eigenschaften [4]. Polypropylen hingegen weist eine Reihe von Vorteilen gegenüber diesen Materialien auf, da PP z. B.:

- preiswerter ist,
- eine höhere Steifigkeit als andere Polyolefine hat und daher auch für statisch tragende Anwendungen besser geeignet ist,
- höhere Festigkeit als PE hat,
- eine bessere Schlagzähigkeit als PS hat, weil sich das Material bei Raumtemperatur über der Glasübergangstemperatur befindet,
- einen breiteren Servicetemperaturbereich und eine größere thermische Stabilität als andere Polyolefine und PS besitzt und
- eine gute chemische Beständigkeit hat [5].

Die Kombination aus dem Massekunststoff Polypropylen und CO₂ als Treibmittel ist wirtschaftlich interessant und führt zu guten Produkteigenschaften. Die verfahrenstechnische Umsetzung eines geschäumten Halbzeuges aus Polypropylen ist allerdings sehr anspruchsvoll und wurde deshalb zum Thema dieser Arbeit auserwählt. Für amorphe Thermoplaste sind die Erzielung geringer Materialdichte und einer hohen Blasenanzahl (Zelldichte) heute schon Stand der Technik. Bei teilkristallinen Thermoplasten wird das Verarbeitungsfenster in der Extrusion sehr eng, was zu erheblichen Problemen im Prozess führt. Daher wurde ein möglichst flexibles Konzept für eine Versuchsanlage entwickelt, das es erlaubt, die Prozessführung in allen prozesskritischen Verfahrensschritten gezielt und getrennt voneinander zu variieren, um die verschiedenen Einflüsse auf die Schaumstruktur analysieren zu können.

Schäume aus Polyolefinen finden aufgrund ihrer guten Eigenschaften, wie Elastizität, Energieabsorption, Auftrieb, chemische Beständigkeit, geringe Wärmeleitfähigkeit, Tiefziehfähigkeit und gute Weiterverarbeitbarkeit, zahlreiche Anwendungsgebiete. Während für extrudierte Polyolefinleichtsäume der Verpackungsmarkt das größte Anwendungsgebiet darstellt, finden vernetzte Polyolefinsäume (Beads) in Bau, Automobil, Sport und Freizeit ihre größte Anwendung.

Aufgrund ihrer energieabsorbierenden Eigenschaften, ihrer Stoß- und Vibrationsmilderung, werden Polyolefinsäume gerne für Pufferverpackungen eingesetzt. Polyolefinsäume können dabei mehr Belastung und höheres Gewicht als Polyurethansäume aufnehmen.

Bau und Konstruktion ist ein Wachstumsmarkt für Polyolefinsäume. Ursprünglich wurden in diesem Bereich Säume aufgrund ihrer Wasserfestigkeit für Füllfunktionen in Wänden und Dächern oder für Abdichtungen bei Leisten und Umlenkungen verwendet. Aufgrund ihrer niedrigen Wärmeleitfähigkeit werden Säume vermehrt als Isolierungen in Wänden, Decken und Böden eingesetzt.

In konstruktiven Anwendungen werden immer häufiger die zahlreichen Vorteile einer geschäumten Kunststoffplatte gegenüber Holztafeln zu schätzen gelernt. Die geschäumten Polyolefinplatten der Firma Isosport zum Beispiel finden im Verbund mit Verstärkungsstoffen wie Aluminium, Carbon oder Glas als Schalungsplatten in Betonschalungen Einsatz.

Speziell für PP-Säume stellt der Automobilbereich den größten Wachstumsmarkt dar. Spritzgussteile und thermogeformte Teile aus Beads bekommen hier meist den Vorzug. Die häufigsten Einsätze von Leichtsäumen im Sport- und Freizeitbereich liegen im Wassersportbereich in Schwimmwesten, Schwimmhilfen und Surfbrettern. Ihre dämpfende Wirkung ist bei Gymnastikmatten und Fallschutzmatten gefragt.

Auf Spielplätzen, Skaterbahnen und Bandensystemen werden Holzplatten in zunehmendem Maße durch Platten aus Schwersäumen aus PP ersetzt.

2.2. Verfahrenstechnische Grundlagen

Die meisten Polyolefin-Schaumprodukte werden im „expansion process“ hergestellt. Andere Verfahren sind der „leaching process“ und der „sintering process“ [1]. In dieser Arbeit wird ausschließlich auf den „expansion process“ eingegangen.

Unabhängig vom Treibmittel umfasst der „expansion process“ drei grundlegende Stufen:

- Zellentstehung (Nukleierung)
- Zellwachstum (Expansion) und
- Zellstabilisierung [1].

Die Nukleierung, die Bildung eines Zellkeims (Nukleus), beginnt in mit Treibgasen übersättigten Polymerschmelzen. Diese Übersättigung wird entweder durch Dekompression einer sich im Gleichgewichtszustand befindlichen Lösung aus einem Polymer und einem **physikalischen** Treibmittel oder durch Erwärmen einer mit sich zersetzendem, **chemischem** Treibmittel versetzten Polymerschmelze erreicht. Eingemischte, feste Partikel agieren hier in Polymerschmelzen meist als Nukleierungspunkte. Hat eine Zelle eine kritische Größe erreicht, wächst sie durch die Diffusionsneigung des Treibgases in die Zelle bis sie stabilisiert ist oder zerbricht [1].

Die dünnen, stark gedehnten Zellwände in thermoplastischen Schmelzen sind von sich aus instabil, wenn sie nicht stabilisiert werden. Zellen können entweder physikalisch oder chemisch stabilisiert werden. Wenn physikalische Treibmittel verwendet werden und die Expansion mittels Dekompression erreicht wird, werden Zellen physikalisch stabilisiert. Bei der physikalischen Stabilisierung werden die Zellen aufgrund eines abrupten Anstiegs des Elastizitätsmoduls durch die biaxiale Dehnung der Zellwände stabilisiert. Dieser Effekt wird als Dehnverfestigung (englisch: „strain-hardening“) bezeichnet. HMS-PP Typen (englisch: „high melt strength oder branched PP“), die von sich aus eine erhöhte Dehnverfestigung aufweisen, begünstigen diese Art der Zellstabilisierung. Auch die Geschwindigkeit der Zellausdehnung beeinflusst den Dehnverfestigungseffekt. Zusätzlich spielt die Phasentrennung des Treibgases eine entscheidende Rolle in der Zellwandstabilisierung. Die Entstehung der Gasphase

bewirkt einen Kühleffekt durch Entzug von Wärme aus der Polymerschmelze. Durch den Kühleffekt wird die Dehnviskosität der Schmelze gesteigert. Die Eignung eines Polypropylentyps zur physikalischen Stabilisierung ist gleichbedeutend mit der Eignung, geschlossenzellige Strukturen zu verwirklichen und wird als Schäumbarkeit des Polypropylens bezeichnet [1].

In Prozessen, bei denen die Expansion durch Erwärmung bewirkt wird (z.B. bei der Herstellung von „expandable beads“), müssen Zellen durch Vernetzung der Polymere chemisch stabilisiert werden. Vernetzung stabilisiert die expandierenden Zellen durch Erhöhung der polymeren Viskosität und verhindert somit das Aufreißen der Zellwände. Die Vernetzung dämmt den Viskositätsabfall bei Erhöhung der Schmelztemperatur ein und vergrößert damit das Temperaturfenster, in dem stabile Schaumherstellung stattfinden kann.

2.3. Polymerauswahl

Im Gegensatz zur Scherbelastung der Schmelze im Extruder und im Werkzeug ist die Schmelze beim Aufschäumen nach dem Werkzeugaustritt hauptsächlich einer Dehnbeanspruchung ausgesetzt. Daher muss bei der Auswahl eines geeigneten Polymers besonders auf die Dehnviskosität geachtet werden. Ist diese zu hoch, reicht der Gasinnendruck in der Zelle nicht aus, um den Widerstand der Schmelze gegen die Verformung zu überwinden. Ein vollständiges Zellwachstum wird dadurch behindert oder sogar ganz unterbunden. Bei einer zu niedrigen Dehnviskosität, was in der Regel häufiger das Problem darstellt, kann es zum Aufreißen der Zellwände und dadurch zum Zusammenwachsen benachbarter Zellen oder zum Kollabieren des Schaums kommen. Das Resultat sind Schäume mit inhomogener Schaumstruktur und teilweise sehr hohen Dichten. Die Verarbeitung eines Polymers zu einem homogenen Schaum ist also nur in einem bestimmten Viskositätsbereich möglich, durch den aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Viskosität auch die Verarbeitungstemperatur bestimmt wird. Wie die schematische Darstellung in Abbildung 2 zeigt, ist der Verarbeitungsbereich im Falle teilkristalliner Kunststoffe sehr klein, da die

Temperaturabhängigkeit der Viskosität im für die Verarbeitung relevanten Bereich deutlicher ausgeprägt ist als bei amorphen Thermoplasten. Außerdem wird hier die obere Grenze durch das Einsetzen der Kristallisation bestimmt, was zum Erstarren des Kunststoffes im Werkzeug und damit zum Maschinenstillstand führt [6].

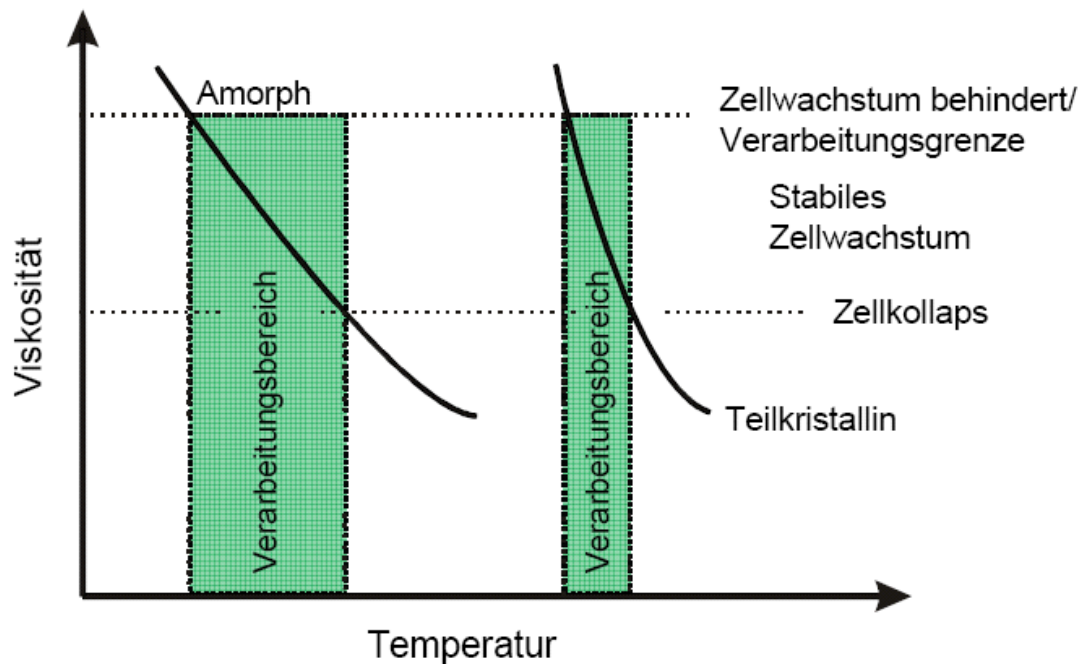


Abbildung 2: Verarbeitungsbereiche beim Schäumen amorpher und teilkristalliner Thermoplaste [6]

2.3.1. Rheologische Charakterisierung unter Dehnbeanspruchung

Im Zugversuch, dargestellt in Abbildung 3, wird das Verhältnis aus verstreckter Länge l und Ausgangslänge l_0 als Verstreckungsgrad bezeichnet. In der Rheologie wird jedoch als Maß für die Dehnung der Probe die Hencky-Dehnung angegeben, welche dem natürlichen Logarithmus des Verstreckungsgrades entspricht:

$$\varepsilon_H = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right)$$

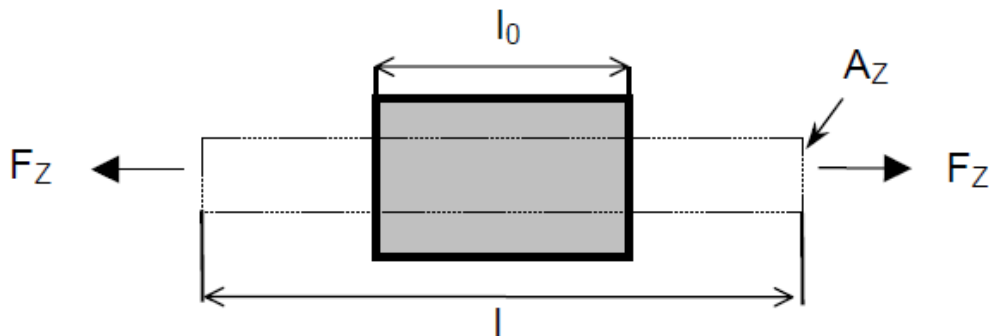


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Deformation eines Zylinders unter einer uniaxialen Dehnbeanspruchung

Die Dehngeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}$ ergibt sich aus der zeitlichen Ableitung der Hencky-Dehnung und entspricht der auf den Momentanwert bezogenen zeitlichen Änderung der Probenlänge:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon_H}{dt} = \frac{1}{l} \left(\frac{dl}{dt} \right) \quad 2$$

Aus dem Quotienten der aufgebrachten Zugspannung $\sigma = \frac{F_Z}{A_Z}$ und der Dehngeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}$ kann die Dehnviskosität η_E ermittelt werden:

$$\eta_E = \frac{\sigma}{\dot{\varepsilon}} \quad 3$$

In der Praxis treten häufig keine uniaxialen, sondern mehrachsige Dehnbeanspruchungen auf. Der Deformationsgeschwindigkeitstensor $\underline{\underline{D}}$ für eine beliebige Dehnströmung in einem orthogonalen Koordinatensystem mit den Achsen x_1 , x_2 und x_3 ist wie folgt definiert:

$$\underline{\underline{D}} = \begin{pmatrix} \dot{\varepsilon}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \dot{\varepsilon}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\varepsilon}_{33} \end{pmatrix} \quad 4$$

Da zunächst für Polymerschmelzen von einer Volumenkonstanz ausgegangen werden kann, muss die Summe der drei Dehngeschwindigkeiten Null ergeben:

$$\dot{\varepsilon}_{11} + \dot{\varepsilon}_{22} + \dot{\varepsilon}_{33} = 0 \quad 5$$

Für den Fall einer konstanten Dehngeschwindigkeit, d.h. $\dot{\varepsilon}_{11} = \dot{\varepsilon}_0$, ergibt sich nach Einführung des sogenannten Dehnmodesparameters m_E für den Dehngeschwindigkeitstensor demzufolge:

$$\underline{\underline{D}} = \dot{\varepsilon}_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & m_E & 0 \\ 0 & 0 & -(1+m_E) \end{pmatrix} \quad 6$$

mit

$$m_E = \frac{\dot{\varepsilon}_{22}}{\dot{\varepsilon}_{11}}. \quad 7$$

Für den Fall der uniaxialen Dehnung ergibt sich für $m_E = -0,5$, d.h. die Probe wird in Belastungsrichtung mit $\dot{\varepsilon}_0$ verstreckt und in die beiden anderen Richtungen jeweils mit der Geschwindigkeit $\frac{\dot{\varepsilon}_0}{2}$ gestaucht. Als weitere Grenzfälle ergeben sich $m_E = 1$ für eine äquibiaxiale und $m_E = 0$ für eine planare Dehnung.

Für die experimentelle Untersuchung des Fließverhaltens von Polymerschmelzen unter uniaxialer, biaxialer und planarer Dehnbeanspruchung wurden eine Reihe von verschiedenen Dehnrheometern entwickelt (z. B. Meissner 1972, Münstedt 1979, Chatrei 1981 etc.).

Mit Hilfe des am Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV) in Aachen entwickelten Membrane-Inflation-Rheometers (MIR) kann man die Dehnaviskosität von Polymeren unter den Prozessbedingungen, wie sie beim Schäumen herrschen, bestimmen [7]. Dazu wird eine flächige Probe in einer Prüfkammer vor einer Zylinderöffnung montiert und über ein im Zylinder und der Prüfkammer befindliches Silikonöl auf die gewünschte Prüftemperatur aufgeheizt (Abbildung 4). Während der Messung drückt ein Kolben das

Silikonöl aus dem Zylinder und die Probe wird durch das verdrängte Öl deformiert. Dabei weitet sich die Probe zunächst blasenartig aus, bis sie von einem zylinderförmigen Leitgitter geführt wird. Die Innenseite des Gitters ist aufgeraut, damit das Material, welches sich am Gitter anlegt, durch den Druck in der Blase dort fixiert wird.

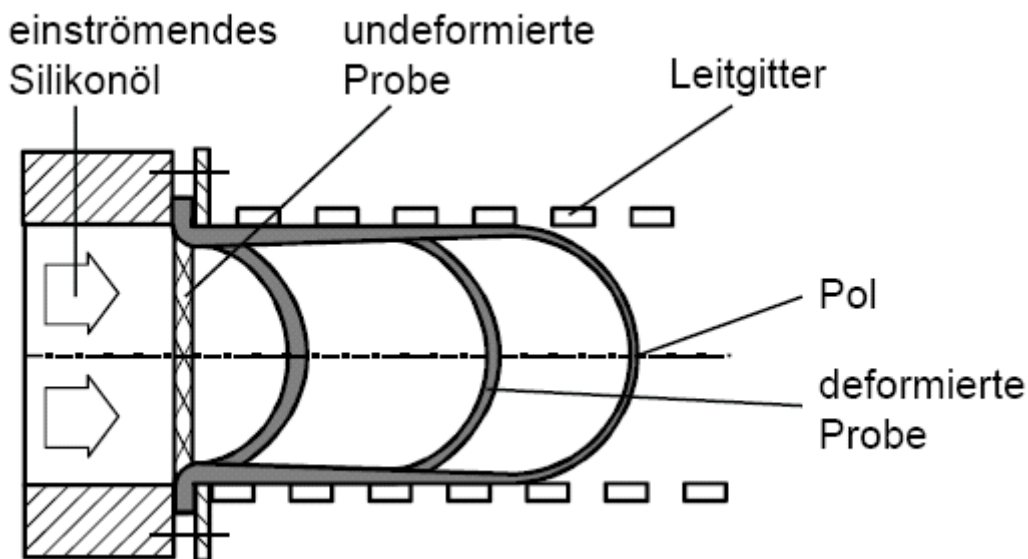


Abbildung 4: Messprinzip des Membrane-Inflation-Rheometers [7]

Im Pol der sich ausbildenden Blase stellt sich bei der Verformung ein äquibiaxialer Spannungszustand ein. Die Höhe der vorliegenden Spannung errechnet sich aus der Druckdifferenz über der Blase. Zur Ermittlung der resultierenden Dehnung wird die Probe vor der Messung mit einem Punktraster bedruckt. Die Lageänderung der Punkte des Rasters zueinander wird mittels digitaler Bildauswertung erfasst, woraus anschließend die Dehnung berechnet wird [6].

Unter Zuhilfenahme des MIR wurde am IKV Aachen das biaxiale Spannungs/Dehnungsverhalten verschiedener Polymere bei unterschiedlichen Dehngeschwindigkeiten und unterschiedlichen Prüftemperaturen aufgezeichnet [8]. Abbildung 5 zeigt die wahre Spannung im Pol der Probe aufgetragen über der wahren Dehnung für Mischungen aus heterophasischem Polypropylen (PP) und einem PP mit hoher Schmelzfestigkeit

(HMS-PP). Das HMS-PP zeigt bei den Versuchen ein deutlich höheres Spannungsniveau als das heterophasische PP-Copolymer. Auch am progressiven Spannungsverlauf des HMS-PP ist eine ausgeprägte Dehnverfestigung zu erkennen. Durch Abmischen des heterophasischen PP-Copolymers mit HMS-PP kann das biaxiale Spannungs-/ Dehnungs-Verhalten des PP-Copolymers erheblich verbessert werden. Bei einem Anteil von 75% HMS-PP ist sogar eine erhebliche Dehnverfestigung des Materials zu erkennen [6].

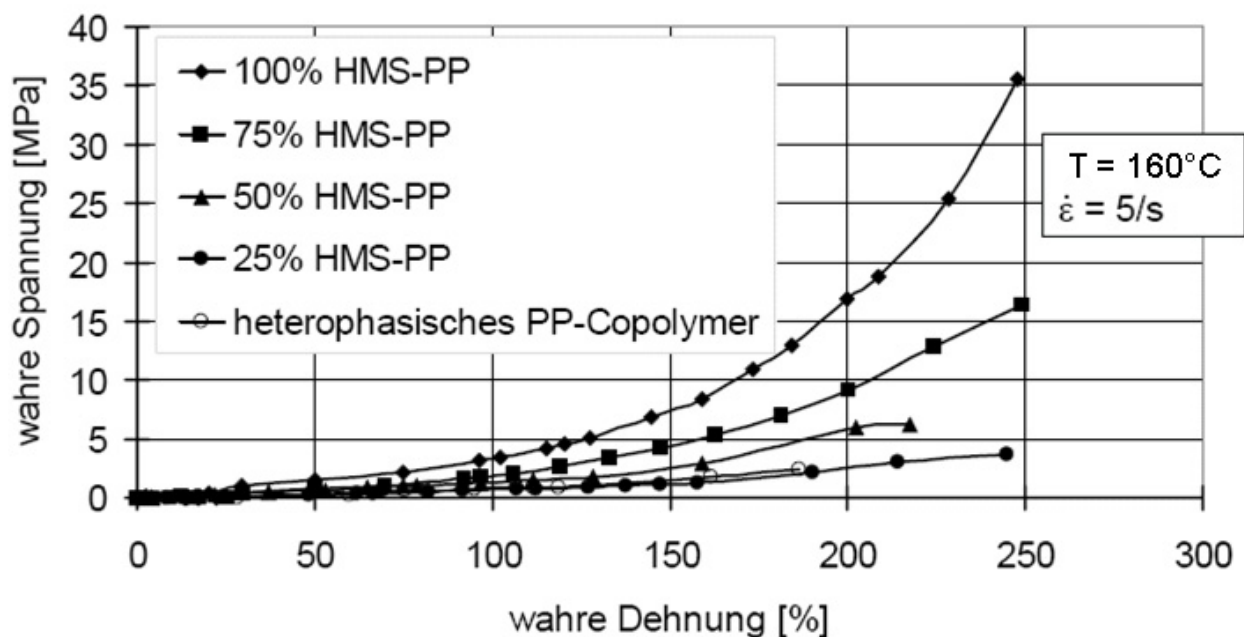


Abbildung 5: Biaxiale Spannungs/Dehnungs-Kurven von Mischungen unterschiedlicher PP-Typen bei 160°C Masstemperatur und ein Dehngeschwindigkeit von 5 s^{-1} [6]

Für alle Kunststoffe weicht das wahre Dehnverhalten abhängig von der Dehngeschwindigkeit von einem linear-viskoelastischen Verhalten ab. Dieses Ansteigen der Spannung abweichend von der linear-viskoelastischen Kurve wird Dehnverfestigung genannt und ist mit einem raschen Anstieg der Dehnviskosität bei großen Dehnungen verbunden. Die Ursache für Dehnverfestigung ist generell, dass sich Verschlaufungen der Makromoleküle nicht schnell genug lösen können. Bei großen Dehngeschwindigkeiten wird dieser Effekt weiter verstärkt, bei sehr geringen

Geschwindigkeiten nähert sich die Dehnviskosität der linear-viskoelastischen Kurve an. Langkettenverzweigungen, wie in LDPE und modifiziertem PP (HMS-PP), sind molekulare Strukturen, die die Dehnverfestigung eines Polymers verstärken können und somit die physikalische Stabilisierung der Schaumzellen beim Schäumen begünstigen. Als weitere Ursachen für eine ausgeprägte Dehnverfestigung wurden breite Molmassenverteilungen und Bimodalität mit einem hochmolekularen Anteil identifiziert [6].

Im Vergleich dazu können bei Rheotensmessungen, wie sie am IKV Leoben durchgeführt werden, keine biaxialen Spannungs-/Dehnungsverhalten studiert, sondern nur Aussagen über die Schmelzefestigkeit verschiedener Polymere in uniaxialer Richtung gemacht werden.

Die Schmelzefestigkeit ist im Bereich des Schäumens ein oft verwendeter Ausdruck. Diese bezieht sich auf eine maximale Zugfestigkeit, welche beim Verstrecken eines Schmelzestrangs von einer Düse gemessen werden kann. Hierbei wird ein mit konstanter Geschwindigkeit extrudierter Schmelzestrang zwischen zwei Rädern eingeklemmt und mit linear steigender Geschwindigkeit abgezogen. Die Kraft, die hierbei auf die Räder wirkt, wird gemessen und über der jeweiligen Abzugsgeschwindigkeit aufgetragen (Abbildung 7).

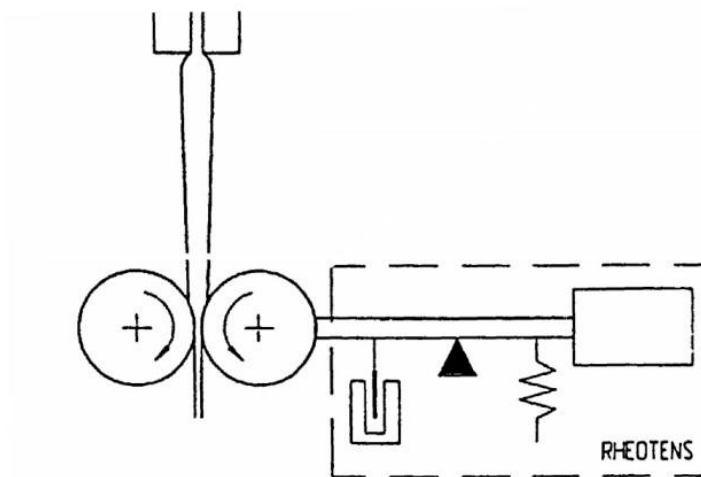


Abbildung 6: Funktionsprinzip eines Rheotensgeräts. Die Kraft wird indirekt über die Verschiebung des Wägebalkens bestimmt.

Das Ergebnis des beschleunigten Rheotenstests wird in einer Auftragung der Abzugskraft in [N] als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit in [m/s] dargestellt.

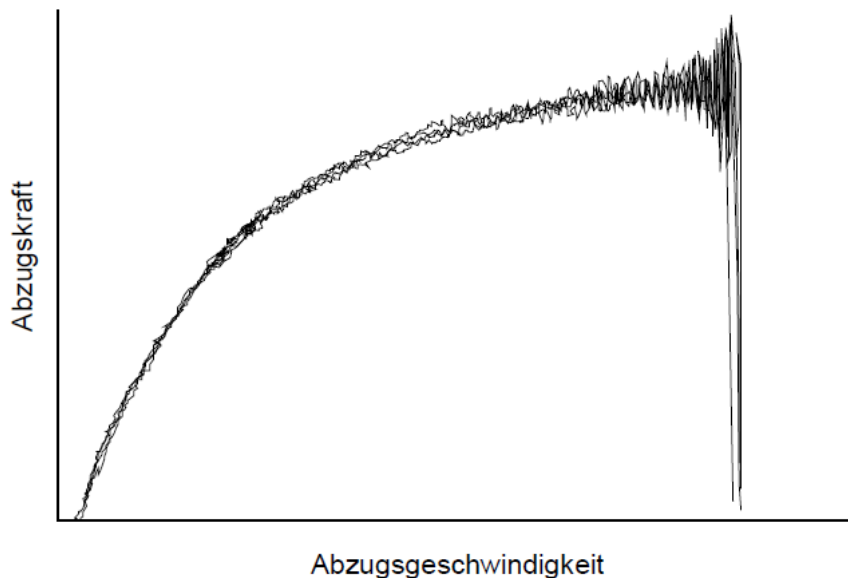


Abbildung 7: Typische Rheotensmesskurve für ein Polypropylen

Die beim Abriss des Schmelzefadens erreichte Abzugsgeschwindigkeit ist ein Maß für die Verstreckbarkeit bzw. Dehnbarkeit und die maximale Kraft liefert eine relative Angabe für die Schmelzefestigkeit.

Im Gegensatz zur Dehnrheometrie gilt der beschleunigte Rheotenstest als ein technologisches Messverfahren, d.h. es lassen sich keine Materialfunktionen bestimmen, weil inhomogene und vor allem instationäre Zustände vorliegen. Ein derartiger Festigkeitswert ist nur eine qualitative Abschätzung der tatsächlichen dehnrheologischen Eigenschaft und kann in vielerlei Hinsicht mit dem aus der Scherrheologie bekannten Melt Flow Rate (MFR) verglichen werden.

Die Arbeit soll aber zeigen, dass mithilfe der Rheotensmessungen, die einfach und praktikabel durchzuführen sind, eine Materialrezeptur mit guter Schäumbarkeit entwickelt werden kann (Kapitel 6.2). Eingesetzt werden dabei Polypropylene mit unterschiedlichen Molmassenverteilungen. HMS-PP wird nicht eingesetzt.

2.4. Treibmittel

Die Herstellung gasgefüllter, zelliger Polymere kann durch Schäumen von Zwei-Phasen-Compounds, durch Einarbeiten von gasgefüllten Microballoons (Microspheres) oder mittels Nachbehandlung von modifizierten Materialien erfolgen. In dieser Arbeit wird auf das Schäumen von Zwei-Phasen-Compounds und den Microspheres-Prozess eingegangen. Die verschiedenen Treibmittel zum Schäumen von Polymeren werden nach der Art der Einbringung des Treibgases in den Prozess in physikalische und chemische Treibmittel unterteilt.

Physikalische Treibmittel setzen Treibgase in physikalischen Prozessen durch Änderung des Aggregatzustandes, wie Verdampfung einer Flüssigkeit bei erhöhten Temperaturen, oder Desorption, der Ausdehnung eines unter Druck stehenden Gases, frei. Wichtig hierbei ist eine gute Löslichkeit des Treibmittels in der Kunststoffschmelze, da sonst sehr viel Energie aufgebracht werden muss, um das Treibmittel in Lösung zu zwingen. Große Drücke und starke Scherung verbessern die Löslichkeit des Gases im Polymer, jedoch ist es durch eine daraus resultierende starke dissipative Erwärmung schwierig, die Schmelze auf eine optimale Schäumtemperatur zu kühlen [9]. Physikalische Treibmittel werden beim Expansionsvorgang chemisch nicht verändert.

Der wesentliche Vorteil physikalischer Treibmittel ist die Erreichbarkeit von niedrigen Schaumdichten und somit die Einsparung von Rohmaterial. Ziel bei der Extrusion mit Direktbegasung ist es zumeist, Leichtschäume mit Dichten bis zu 20 kg/m^3 zu realisieren. Aufgrund der limitierten Gasmenge eines Treibmittelkonzentrates lassen sich diese Dichten chemisch nicht erzielen. Das polymer- und prozessabhängige Dichtelimit liegt bei chemischen Treibmitteln etwa bei 500 kg/m^3 .

Chemische Treibmittel geben Treibgase durch chemische Reaktionen, wie thermischen Zerfall oder Reaktionen mit anderen Komponenten, ab. Chemische Treibmittel sind Feststoffe oder Flüssigkeiten, welche sich unter bestimmten Prozessbedingungen, üblicherweise erhöhter Temperatur, zersetzen und mindestens ein gasförmiges

Reaktionsprodukt erzeugen. Dieses Gas, meist CO₂ oder N₂, verhält sich dann wie ein physikalisches Treibmittel im Schäumungsprozess [9].

2.4.1. Physikalische Treibmittel

Ideale physikalische Treibmittel sollten:

- in der Flüssigphase inert sein, um nicht die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Polymers und der restlichen Komponenten der Formulierung zu beeinflussen,
- in der Formulierung gut einmischbar und löslich sein,
- gasförmig, thermisch stabil und chemisch inaktiv sein,
- bei Raumtemperatur einen niedrigen Dampfdruck haben, um gut lagerfähig zu sein,
- bei Wärmezufuhr oder Beeinflussung durch Reaktionswärme flüchtig sein, geringe Wärmekapazität und Verdampfungswärme haben,
- in gasförmigem Zustand eine kleinere Diffusionsrate im Polymer haben als Luft, um Schrumpfen des Schaums zu unterbinden,
- Materialverträglichkeit zum Polymer muss gegeben sein,
- nicht brennbar sein,
- nicht toxisch und geruchlos sein,
- wirtschaftlich sein,
- und umweltfreundlich sein [1].

Unter diesen Punkten gibt es Anforderungen, die erfüllt werden müssen, wie zum Beispiel die Umweltverträglichkeit, und andere, die erfüllt werden sollten.

2.4.1.1. Organische Treibmittel

Flüchtige, organische Verbindungen (Abk.: VOC bzw. VOCs nach „volatile organic compound[s]“) ist die Sammelbezeichnung für organische Stoffe, die aufgrund ihres hohen Dampfdruckes bzw. niedrigen Siedepunktes schnell verdampfen (sich

verflüchtigen). Zu den VOCs zählen z.B. Verbindungen der Stoffgruppen Alkane/Alkene, Aromaten, Terpene, Halogenkohlenwasserstoffe, Ester, Aldehyde und Ketone. VOCs stellen sogenannte Ozonvorläufersubstanzen dar, die zur Bildung von troposphärischem Ozon beitragen. Aus diesem Grund entstand die Richtlinie 1999/13/EG zur Reduzierung der Emissionen flüchtiger, organischer Verbindungen, die bei der Verwendung organischer Lösungsmittel in Anlagen entstehen.

Nichts desto trotz stellen flüchtige Flüssigkeiten in der Vergangenheit und stellen auch heute noch die wichtigste Gruppe der physikalischen Treibmittel dar. Sie werden vordergründig bei der Herstellung von Schäumen aus PS, PE, PP, PUR und Phenolharzen verwendet.

Fluorchlorkohlenwasserstoffe FCKW, im speziellen CFC 114 (engl.: „chlorofluorocarbon“), wurden aufgrund ihrer ausgezeichneten Eigenschaften als Treibmittel jahrelang erfolgreich eingesetzt. Aufgrund ihres negativen Einflusses auf die Ozonschutzschicht der Erde wurden die FCKWs in den 90ern allerdings gänzlich verboten. Die halogenhaltigen FCKWs sind in der Atmosphäre sehr stabil und migrieren in die Stratosphäre weiter, wo sie unter Abgabe eines Chlorradikals zerfallen und die Ozonschicht zerstören.

Fluorkohlenwasserstoffe FKW (HFC, engl.: „hydrofluorocarbons“) zeigen zum Teil gute Eigenschaften bei der Schaumherstellung, beinhalten kein Chloratom, tragen aber ebenfalls zur globalen Erderwärmung bei.

Die endgültige Ablöse der FKWs konnte mit der Einführung der Kohlenwasserstoffe KW (HC, engl.: „hydrocarbons“), wie zum Beispiel Propan, Butan und Pentan, geschafft werden. Sie haben „zero ozone depletion potential“, niedrigen Dampfdruck und sind außerdem wirtschaftlich. Sie sind zwar leicht entflammbar, aber lassen sich gut in Polymeren lösen und werden daher gerne für die Herstellung von Leichtschäumen verwendet. Die Gefahr der Entzündbarkeit ist bei Kohlenwasserstoffen nicht nur während der Verarbeitung, sondern auch während Lagerung, Transport und Gebrauch gegeben. Folglich müssen mit Kohlenwasserstoff geschäumte Schäume nach der

Produktion zwischengelagert werden, bis das Treibgas gänzlich aus dem Schaum heraus diffundiert ist. Laut Angaben der Hersteller dauert dieser Vorgang bei dicken Platten bis zu einigen Monaten.

	Chemical formula	Molecular weight [g/mol]	Boiling point [°C]	Lower flammability limit (LFL) [vol. -%]	Global warming potential ¹ CO ₂ =1
CFC-114	CClF ₂ CClF ₂	170,9	3,8	none	9800
CFC-12	CCl ₂ F ₂	120,9	-29,8	none	10600
HCFC-142b	CClF ₂ CH ₃	100,5	-9,2	9,0 [10]	2400
Ethane	CH ₃ CH ₃	30,1	-88,6	3,0 [11]	
Propane	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44,1	-42,1	2,1 [11]	
n-Butane	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	58,1	-0,5	1,8 [11]	
i-Butane	(CH ₃) ₂ CHCH ₃	58,1	-11,7	1,8 [11]	
n-Pentane	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	72,2	36,1	1,4 [11]	
i-Pentane	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃	72,2	27,9	1,4 [11]	
Neo-pentane	C(CH ₃) ₄	72,2	9,5	1,2 [11]	
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	46,1	78,3	3,3 [11]	
HFC 152a	CHF ₂ CH ₃	66,1	-24,7	3,7 [10]	120
HFC-134a	CF ₃ CH ₂ F	102,0	-26,5	none	1300
HFC-245fa	CF ₃ CH ₂ CHF ₂	134,0	15,3	none [12]	950
HFC-365mfc	CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	148,0	40,0	3,5 [13]	890,0
Carbone dioxide	CO ₂	44,0	-56,6 ²	none	1
Nitroge	N ₂	28,0	-195,8	none	
Water	H ₂ O	18,0	100,0	none	

¹ Global warming potential for 100-year time horizon relative to carbon dioxide (data from [14])

² Triple point

Tabelle 1: Organische und anorganische physikalische Treibmittel [1]

2.4.1.2. Anorganische Treibmittel

Anorganische Treibmittel, wie die Inertgase CO₂, N₂ und Argon und Wasser, lassen sich schwerer im Polymer lösen. Trotzdem haben sich in Europa mittlerweile Kohlendioxid (CO₂) und Stickstoff (N₂), als physikalische Treibmittel etabliert. Diese Gase sind weder toxisch, noch brennbar und tragen, sofern sie aus vorhandenen Stoffkreisläufen entnommen werden, nicht zum Treibhauseffekt bei.

2.4.1.3. Wichtige Aspekte bei der Auswahl eines geeigneten physikalischen Treibmittels

Bei der Auswahl eines geeigneten, physikalischen Treibmittels sind fünf wesentliche Eigenschaften des Treibmittels zu beachten [15]:

- Löslichkeit im Polymer (Schmelze und Feststoff)
- Permeabilität durch das Polymer
- Dampfdruck
- Molekulargewicht
- Siedepunkt

Dampfdruck, Molekulargewicht (engl.: „molecular weight“) und Siedepunkt (engl.: „boiling point“) des Treibmittels bestimmen im Wesentlichen die Löslichkeit im Polymer und die Permeabilität und somit den Einsatzbereich des Treibmittels. In den folgenden Kapiteln wird auf die Löslichkeit und die Permeabilitätseigenschaften verschiedener Treibmittel eingegangen.

2.4.1.3.1. Löslichkeit im Polymer

Die Werte in Abbildung 8 wurden im Auftrag von Borealis von Park C. et al. [16, 17] in Zusammenarbeit mit der RWTH Aachen ermittelt.

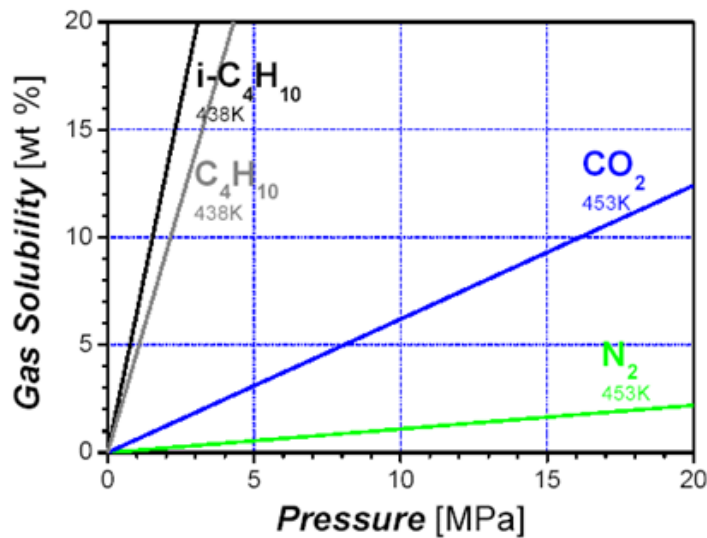


Abbildung 8: Löslichkeit verschiedener Treibgase (N₂, CO₂, Butan, Isobutan) in PP [16]

Dazu wurde die in Abbildung 9 dargestellte Apparatur MSB (Magnetic Suspension Balance) der Fa. Rubotherm (Bochum, D) verwendet. Dabei wird die Polymerprobe in eine Probenhalterung (eng.: „sample container“) in einer Kammer (engl.: „sorption chamber“) platziert. Die Kammer wird im Anschluss mit Vakuum beaufschlagt, beheizt und auf einer konstanten Temperatur während des gesamten Versuchs gehalten. Treibgas wird in die Kammer injiziert und mittels einer Pumpe wird der Druck in der Kammer auf einen spezifischen Wert gebracht. Dabei beginnt sich das Gas in der Polymerprobe zu lösen und das Probengewicht anzusteigen. Steigt das Probengewicht nicht mehr weiter an, ist ein Gleichgewichtszustand erreicht. Das Probengewicht bei Vakuum und Messtemperatur wird mit $W(0,T)$ bezeichnet, das Probengewicht des Gleichgewichtszustands mit $W(p,T)$. Der Anteil an gelöstem Gas im Polymer W_g für eine spezifische Konditionierung (p,T) wird wie folgt berechnet:

$$W_g = W(p,T) - W(0,T) + \rho_g (V_B + V_{M'} + V_{S'}) \quad 8$$

ρ_g ist die Dichte von Treibgas, V_B das Volumen des Probenhalters, $V_{M'}$ das Volumen des reinen Polymers bei Druck p und Temperatur T und $V_{S'}$ das Volumen der Polymerprobe samt gelöstem Gas [17].

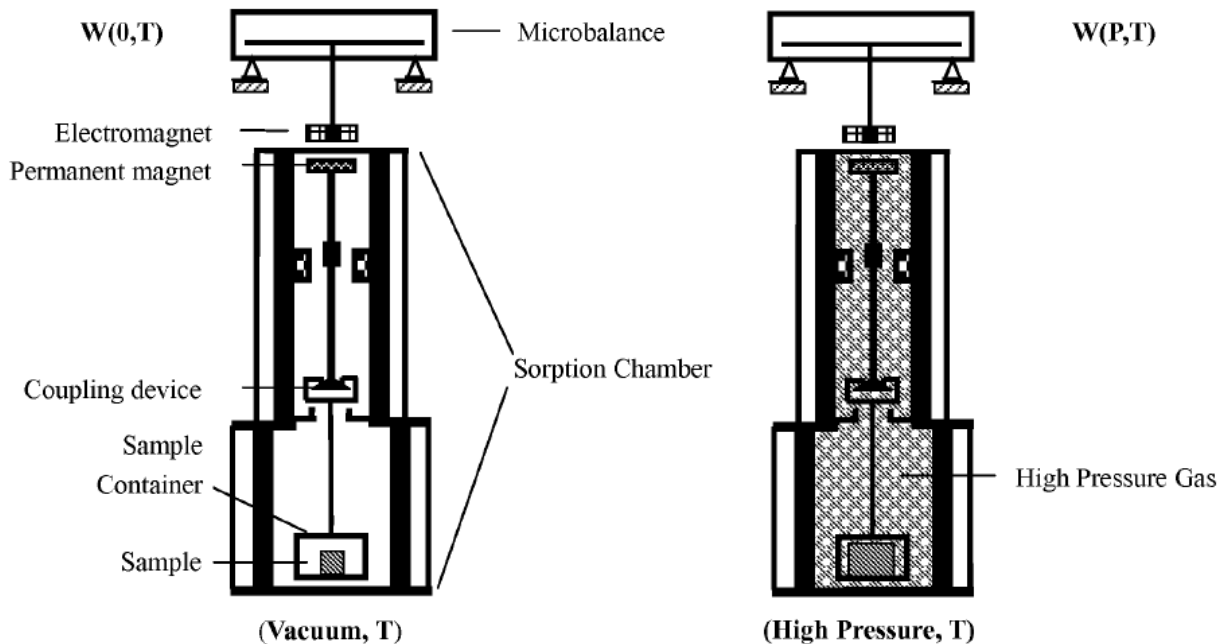


Abbildung 9: Apparatur zur Messung der Löslichkeit von Treibgasen in Polymeren [17]

Ein gutes Treibmittel muss sich bei technologisch machbarem Druck in geschmolzenen Polymeren in ausreichenden Mengen lösen. Bei Umgebungstemperatur hingegen darf sich das Treibmittel nicht in den Zellwänden des expandierten Polymers lösen. Bei üblichen Verarbeitungsbedingungen von 453°K und 10 MPa können also Standardtreibfluide, wie Butan oder CO₂, in Konzentrationen <5 Gew.-% gut gelöst werden. Wobei Butan eine wesentlich höhere Löslichkeit in PP aufweist als CO₂, und N₂ die niedrigste Löslichkeit zeigt (Abbildung 8).

Die Löslichkeit eines Treibmittels in einem Polymer bei hoher Temperatur und hohem Druck wird von den thermodynamischen und molekularen Eigenschaften des Polymers und des Treibmittels bestimmt. Treibmittel mit höherem Siedepunkt haben im Allgemeinen größere Löslichkeit. Um das Treibmittel im Polymer vernünftig in Lösung zu halten, muss der Systemdruck höher sein als der Dampfdruck des Treibmittels.

Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) erfüllen die Anforderungen in allen fünf Bereichen, weshalb sie jahrzehntelang als physikalische Treibmittel in der Schaumextrusion eingesetzt wurden. FCKW besitzen in der Regel eine hohe Löslichkeit

in der Kunststoffschmelze, wodurch hohe Beladungsgrade bei moderatem Druck erzielt werden können. Weiterhin vollziehen die eingesetzten FCKW beim Aufschäumen einen Phasenübergang vom flüssigen in den dampfförmigen Zustand und entziehen der Schmelze dabei zusätzlich Wärme. Dadurch wird die physikalische Zellstabilisierung der Schaumschmelze erleichtert.

Ähnlich gute Eigenschaften weisen auch fluorierte Kohlenwasserstoffe (FKW) und Kohlenwasserstoffe (KW), wie Butan und Pentan, auf. Sie besitzen eine gute Löslichkeit in der Polymerschmelze und entziehen der Schmelze genau wie die FCKWs beim Verdampfen zusätzlich Wärme. Nachteil der Kohlenwasserstoffe ist ihre Brennbarkeit, wodurch hohe Sicherheitsstandards bei deren Verarbeitung und der anschließenden Lagerung eingehalten werden müssen.

In Europa haben sich mittlerweile Inertgase, wie Kohlendioxid (CO_2) oder Stickstoff (N_2), als physikalische Treibmittel etabliert. Aufgrund ihrer vergleichsweise schlechten Löslichkeit in Kunststoffen ist beim Einsatz dieser Inertgase jedoch ein deutlich höherer Prozessdruck erforderlich [18], wobei CO_2 je nach Polymer eine bis zu 23-fach höhere Löslichkeit aufweist als N_2 [19] (Abbildung 8). Abbildung 10 zeigt das Phasendiagramm von CO_2 .

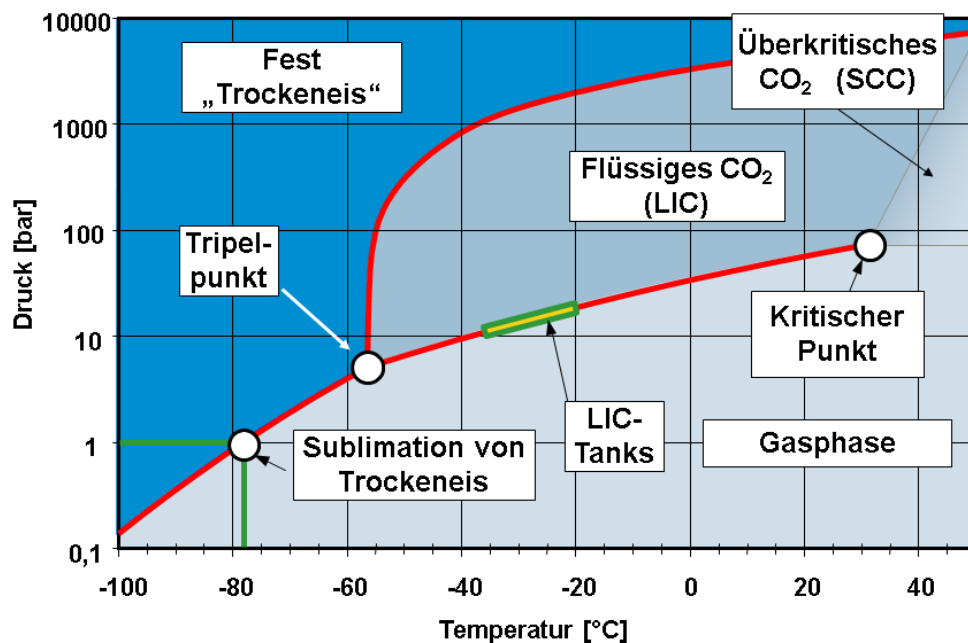


Abbildung 10: Phasendiagramm von CO_2 [20]

Oberhalb des kritischen Punktes bei 31,04 °C und 73,83 bar befindet sich CO₂ im überkritischen Zustand. Das bedeutet, dass auch bei weiterer Druckerhöhung keine Verflüssigung mehr möglich ist. In diesem Zustand wird das CO₂ in die Polymerschmelze in den Extruder injiziert. Das Ausbleiben eines Phasenübergangs oberhalb dieser Werte ermöglicht eine reproduzierbare Dosierung, da keine sprunghaften Änderungen der physikalischen Eigenschaften mehr auftreten. Wie Tabelle 2 zeigt, besitzen überkritische Fluide im Allgemeinen eine Dichte in der Größenordnung ihres flüssigen Zustands und eine Viskosität ähnlich jener ihres gasförmigen Zustands. Die geringe Oberflächenspannung und die guten Diffusionseigenschaften in diesem Zustand beschleunigen den Lösungsvorgang im Extruder [6].

	Dichte [g/cm ³]	Viskosität [Pa s]	Diffusionskoeffizient [cm ² /s]
Gas	10 ⁻³	10 ⁻⁵	10 ⁻¹
Flüssigkeit	1	10 ⁻⁴	5 · 10 ⁻⁶
Überkritisches Fluid	3 · 10 ⁻¹	10 ⁻⁵	10 ⁻³

Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften von CO₂ im gasförmigen, flüssigen und überkritischen Zustand [21]

2.4.1.3.2. Permeabilität

Um das Schrumpfen der geschäumten Produkte in einem akzeptablen Rahmen zu halten, sollte die Permeabilität des Treibmittels kleiner als jene von Luft sein. Das bedeutet, dass das Treibgas die Zellwände langsamer durchdringt als Luft hinein gelangen kann. Tabelle 3 zeigt die Permeabilität diverser Treibgase relativ zur Luft in LDPE. Man kann sofort erkennen, warum CFC 114 lange Zeit erfolgreich eingesetzt wurde. Es hat nahezu dieselbe Permeabilität wie Luft. Die Permeabilität von CFC 12, HCFC 22, HCFC 142b und HFC 152a ist doppelt bis dreimal so hoch wie jene von Luft. Jene von CFC 11 ist sechsmal so hoch, währenddessen CFC 115 und CFC C318 eine niedrigere Permeabilität als Luft haben.

Gas	Structure	Molecular weight [g/mol]	Boiling point [°C]	Permeability relative to air
N ₂		28,0	-195,8	0,69
O ₂		32,0	-183	2,30
Air				1,00
CO		28,0	-191,5	1,00
CO ₂		44,0	-56,6	8,30
CFC 11	CCl ₃ F	137,4	23,8	6,40
CFC 12	CCl ₂ F ₂	120,9	29,8	2,30
HCFC 22	CHClF ₂	86,5	-40,8	3,20
HFC-152a	CHF ₂ CH ₃	66,1	-24,7	2,00
HCFC-142b	CClF ₂ CH ₃	100,5	-9,2	2,80
CFC 114	CClF ₂ CClF ₂	170,9	3,6	1,10
CFC 115	CClF ₂ CF ₃	154,5	-38,7	0,17
CFC C318	(CF ₂) ₄	200,0	-6	0,05

Tabelle 3: Permeabilität in Low-Density Polyethylen (0,920 g/cm³) von organischen und anorganischen Treibgasen [1]

Anorganische Treibmittel weisen zwar hinsichtlich Umweltgefährdung und Brennbarkeit erhebliche Vorteile gegenüber den anderen Treibgasen auf, in Tabelle 3 wird allerdings neben ihrer schlechten Löslichkeit in Polymeren auch ein nachteiliges Permeationsverhalten deutlich. Kohlendioxid ist zwar fünfmal besser löslich als Stickstoff, die Permeationsrate durch polymere Zellwände von Kohlendioxid ist allerdings sehr hoch, was meist einen hohen Gasverlust zur Folge hat. Kohlendioxid durchdringt polymere Zellwände achtmal schneller als Luft [1].

2.4.2. Chemische Treibmittel

Chemische Treibmittel werden dem Kunststoff in der Regel vor der Verarbeitung in Form von Pulver oder vorgefertigtem Masterbatch zugegeben. Bei Überschreitung einer bestimmten Zersetzungstemperatur im Extruder spaltet dieses Treibmittel in einer chemischen Reaktion die eigentlichen Treibfluide, wie z.B. Wasser (H₂O), Stickstoff (N₂)

oder Kohlendioxid (CO₂), ab [22]. Diese werden dann in der Schmelze gelöst und führen nach Verlassen des Werkzeugs zum Aufschäumen des Kunststoffes.

Die Vorteile des Einsatzes von chemischen Treibmitteln sind dessen leichte Einbringung ins System und die einfache Verarbeitbarkeit mit Standardequipment. Folgende Punkte sollten bei der Auswahl des chemischen Treibmittels beachtet werden:

- Die Zerfallstemperatur des chemischen Treibmittels sollte nahe bei der Schmelztemperatur des Polymers liegen.
- Das Gas muss innerhalb eines bestimmten Temperaturfensters freigesetzt werden.
- Der Prozess muss über Temperatur, Druck und Zerfallsaktivatoren steuerbar sein und eine entsprechende Gasmenge freisetzen.
- Das freigesetzte Gas und die Zerfallsprodukte dürfen nicht korrosiv, toxisch und entflammbar sein. Aus diesem Grund werden meist Compounds, die N₂ oder CO₂ abgeben, eingesetzt.
- Das chemische Treibmittel und sein abgespaltenes Gas müssen im Polymer ausgezeichnet dispergiert und gelöst werden.
- Der Zerfallsprozess darf nicht zu viel Wärme abgeben und das Polymer thermisch zerstören.
- Das chemische Treibmittel und seine Zerfallsprodukte dürfen die Kristallisation des Polymers nicht negativ beeinflussen oder gar zur Zerstörung der Matrix führen [1].

Die wenigsten chemischen Treibmittel erfüllen alle diese Voraussetzungen.

Folgende Charakteristika werden verwendet, um chemische Treibmittel zu beschreiben:

- das freigesetzte Gasvolumen in cm³ von 1 g Treibmittel in 1 min bei der Temperatur maximaler Gasfreisetzung,
- die Starttemperatur des Zerfalls eines festen Treibmittels, bzw. der Siedepunkt eines flüssigen Treibmittels,
- der Temperaturbereich maximaler Zerfallsrate, Verdunstung oder Desorption,
- die Rate und der Verlauf der Gasfreisetzung und

-
- der Gasdruck [1].

Diese Charakteristika können entweder über den thermischen Zerfallsprozess des bloßen Treibmittels oder über den Zerfallsprozess in Anwesenheit eines Polymers ermittelt werden. Im zweiten Fall können die Verhältnisse des Versuchsaufbaus zwar dem Schäumprozess angepasst werden, jedoch geben die Messungen in Versuchssystemen nur Hinweise auf das Verhalten des Treibmittels im Schäumprozess [1]. Chemische Treibmittel werden aufgrund ihres Zersetzungsverhaltens in exotherme und endotherme Treibmittel unterteilt. Exotherme Treibmittel geben Wärme während des thermischen Zerfallsprozess ab, während endotherme Wärme aufnehmen. Die Zuordnung eines Treibmittels zur Gruppe der exothermen oder endothermen Treibmittel kann über die DSC (Differential Scanning Calorimetry) erfolgen. Die Gasausbeute und der Zersetzungsbereich eines Treibmittels wird mit der TGA (Thermo Gravimetric Analysis) bestimmt. Auch die Partikelgröße der chemischen Treibmittel hat Auswirkungen auf deren Zersetzungstemperatur. Um diese zu ermitteln, verwendet man z.B. ein Laserbeugungsspektrometer. Exotherme Treibmittel hatten aufgrund des großen Drucks, den sie entwickeln können, und der großen abgespaltenen Gasmenge lange Zeit den größeren Marktanteil. Nachdem die benötigte Aktivierungsenergie für die Zersetzung aufgebracht wurde, erhält sich die Reaktion bei den exothermen Treibmitteln von selbst aufrecht. Vielmehr muss die überschüssige, thermische Energie durch Kühlvorrichtungen abgeführt werden. Aufgrund besserer Verarbeitbarkeit und besseren Zellstrukturen empfehlen Treibmittelhersteller in den letzten Jahren vermehrt den Einsatz endothermer Treibmittel. Folgende anorganische und organische chemische Treibmittel erfüllen den Großteil der oben angeführten Punkte und werden daher häufig in Schaumprozessen eingesetzt.

2.4.2.1. Anorganische chemische Treibmittel

Zu den anorganischen chemischen Treibmitteln zählen Ammoniumkarbonat und Karbonate alkalischer Metalle.

2.4.2.1.1. Ammoniumkarbonat

Ammoniumkarbonat reagiert mit Wasser zu Ammoniumbikarbonat, Ammoniumkarbamat und Ammoniumhydroxid (siehe Reaktionsgleichung).

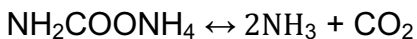


Ammoniumkarbonat und Ammoniumkarbamat zerfallen bei 30 – 40°C.

Zerfall von Ammoniumkarbonat:



Zerfall von Ammoniumkarbamat:



Ammoniumbikarbonat beginnt bei 60°C zu zerfallen.

Zerfall von Ammoniumbikarbonat:



Beim Zerfall dieser Salze entstehen große Mengen an Ammoniak und CO₂. Der frühe Zerfall und die niedrige Stabilität von Ammoniumbikarbonat erfordert große Aufmerksamkeit beim Einsatz als Treibmittel. Die hohe Rate der Gasabspaltung und der hohe Druck beim Zerfall verursachen große Zellen und poröse Zellstrukturen [1].

2.4.2.1.2. Karbonate alkalischer Metalle

Bikarbonate (MHCO₃) zerfallen bei Temperatureinwirkung nach folgendem reversiblen Schema.



Der Zerfall von Karbonaten (MCO₃) ist nicht gänzlich reversibel.



Natriumkarbonat und Natriumbikarbonat sind die meist eingesetzten Materialien in dieser Kategorie. Im Vergleich zu Ammoniumkarbonat ist Natriumbikarbonat aufgrund

seiner Zerfallstemperatur bei ca. 150°C wesentlich stabiler und im Schäumverhalten wesentlich moderater und daher kontrollierbarer [1].

Reines Natriumbikarbonat eignet sich aufgrund seiner niedrigen Zerfallstemperatur, die unterhalb der Schmelztemperatur der Polymere liegt, nicht als Treibmittel. Abmischungen mit Zitronensäure werden hingegen erfolgreich als Treibmittel und Nukleierungsmittel eingesetzt.

2.4.2.2. Organische chemische Treibmittel

Die Vorteile organischer Treibmittel sind, dass die Reaktion der Gasabspaltung irreversibel ist, die Temperatur der maximalen Gasabspaltung nahe der Schäumtemperatur des Polymers liegt und sich das Treibmittel mit den übrigen Komponenten gut mischen lässt. Die meisten organischen Treibmittel können folgenden Klassen zugeordnet werden:

- Azo und Diazo Compounds,
- N-Nitrogen Compounds,
- Sulfohydrazid,
- Azide,
- Triazine,
- Tri- und Tetrazole,
- Sulfonyl Semicarbazide,
- Urea Derivate oder
- Ester [1].

Tabelle 4 [23] zeigt organische, im Wesentlichen stickstoffgetriebene Compounds, die sich bei der Schaumherstellung bewährt haben. Unter ihnen findet Azodicarbonamid (ADC) das breiteste Anwendungsgebiet. ADC erfüllt alle Anforderungen an ein erfolgreiches Treibmittel: passende Zerfallstemperatur, abgespaltene Gasmenge, Zerfallsprodukte, gute Verteilung im Polymer, Lagerstabilität, Toxizität und Preis [24]. ADC zerfällt in einem engen Temperaturbereich zwischen 200°C und 210°C, die

Zerfallstemperatur kann aber mittels Aktivator (Kicker) bis zu 130°C beliebig eingestellt werden. Zinkoxid und Zinkstearat sind die am häufigsten verwendeten Kicker [25, 26].

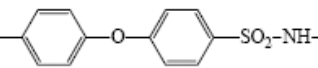
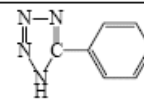
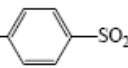
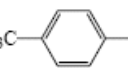
Chemische Bezeichnung	Abk.	Strukturformel	Zersetzungs- bereich [°C]	Gasausbeute [ml/g]	Hauptanteil der Gase
Azodicarbonamid	ADC	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$	205 – 215	280 – 320	N_2 , CO , CO_2 , (NH_3)
Modifiziertes ADC			155 – 220	150 – 300	
4,4'- Oxybis(benzol- sulfonylhydrazid)	OBSH	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{SO}_2$  $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{NH}_2$	140 – 165	120 – 150	N_2 , H_2O
5-Phenyltetrazol	5 - PT		240 – 250	190 – 210	N_2
p- Toluylensulfonyl- semicarbazid	TSS	H_3C  $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{NH}-\text{CONH}_2$	215 – 235	120 – 140	N_2 , CO_2
p-Toluylen- sulfonylhydrazid	TSH	H_3C  $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{NH}_2$	110 – 140	120 – 140	N_2 , H_2O

Tabelle 4: Strukturformeln einiger organischer Treibmittelcompounds [23]

Eigenschaften und Zerfallsrate können über die Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, zusätzliche Additive und Herstellungsprozess des ADCs gesteuert werden. Die abgespaltenen Gase sind im Wesentlichen Stickstoff und Kohlenmonoxid, welche aufgrund ihrer niedrigen Permeationsrate zu keiner unerwünschten Schaumschwindung führen. ADC ist nicht brennbar und sogar selbstlöschend [27]. Auffällig ist lediglich der Ammoniakgeruch bei der Verarbeitung und die Neigung zur Bildung von Düsenbelägen aufgrund nicht vollständig zersetzter Zerfallsprodukte. Der Zerfallsmechanismus von ADC ist sehr komplex und zum Teil noch unerforscht. Laut Literaturangaben [28, 29] zerfällt ADC in zwei Stufen mit Harnstoff und Wasserstoffdikarbonamid als Zwischenprodukte, zusätzlich zum abgespaltenen Gas.

2.4.3. Microspheres

Microspheres werden pulverförmig oder als Masterbatch, wie ein chemisches Treibmittel, dosiert, durchlaufen im Verarbeitungsprozess jedoch eine physikalische Expansion. Es handelt sich hierbei um Hohlkugeln (z.B. aus Akrylat), die mit einer leicht siedenden Flüssigkeit (z.B. Isobutan, Isopentan, Isooctan) gefüllt sind. Diese gasdicht abgeschlossenen Microspheres erweichen während der thermoplastischen Verarbeitung, die Flüssigkeit verdampft, der Gasinnendruck steigt und bläst die Hohlkugeln ähnlich wie bei einem Luftballon auf [30].

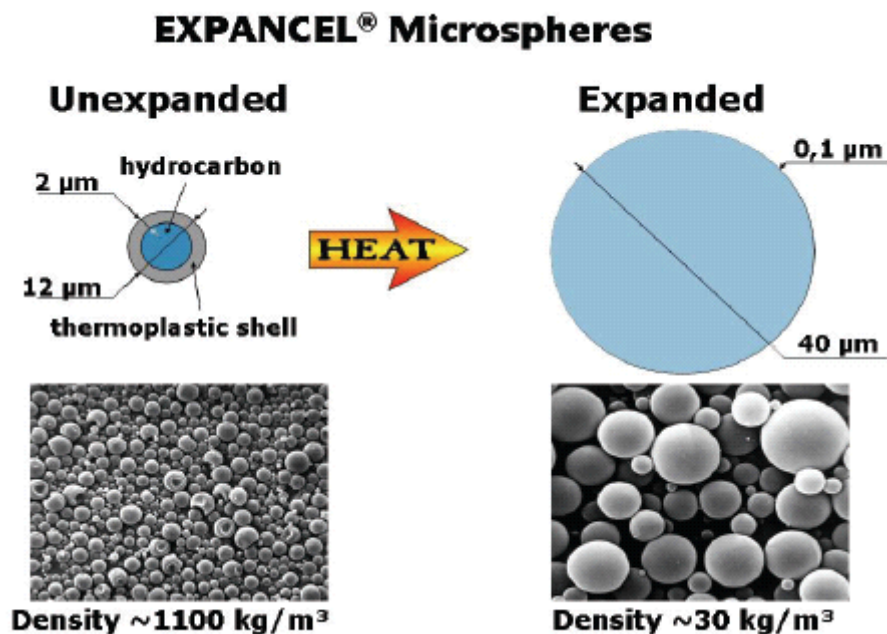


Abbildung 11: Charakteristik der expandierbaren Microspheres [30]

Die Firma EKA Chemicals AB Expancel, ein Unternehmen der Akzo Nobel Gruppe mit Sitz in Stockviksverken in Schweden, bieten sowohl unexpandierte als auch bereits expandierte Mikrosphären in Pulverform oder als Lösung an. Tabelle 5 listet alle pulverförmigen unexpandierten Typen von Expancel auf. Diese Typen unterscheiden sich im Wesentlichen in Partikelgröße, Temperatur des Expansionsbeginns, maximalem Expansionsgrad und Temperatur bei maximalem Expansionsgrad. Einige davon sind

auch als Masterbatch auf EVA-Träger erhältlich. Expancel 950MB120 ist ein Masterbatch aus 65 Gew.-% Microspheres der Type 950DU120 und EVA-Trägermaterial.

EXPANCEL	Particle Size $\mu\text{m}^{(1)}$ D(0.5)	Thermomechanical Analysis ⁽²⁾			Solvent ⁽³⁾ Resistance
		Tstart, °C	Tmax, °C	TMA-Density, kg/m^3	
551 DU 20	6 - 9	95 - 100	133 - 141	≤ 25	***
551 DU 40	10 - 16	95 - 100	139 - 147	≤ 17	***
461 DU 20	6 - 9	100 - 106	137 - 145	≤ 30	****
461 DU 40	9 - 15	98 - 104	142 - 150	≤ 20	****
051 DU 40	9 - 15	108 - 113	142 - 151	≤ 25	****
053 DU 40	10 - 16	96 - 103	138 - 146	≤ 20	***
009 DU 80	18 - 24	120 - 130	175 - 190	≤ 10	*****
091 DU 40	10 - 16	123 - 131	163 - 173	≤ 17	*****
091 DU 80	18 - 24	120 - 128	176 - 186	≤ 17	*****
091 DU 140	35 - 45	116 - 126	190 - 200	≤ 14	*****
092 DU 40	10 - 17	127 - 139	164 - 184	≤ 17	*****
092 DU 80	18 - 24	124 - 134	181 - 191	≤ 17	*****
092 DU 120	28 - 38	122 - 132	194 - 206	≤ 14	*****
093 DU 120	28 - 38	120 - 130	188 - 203	$\leq 6,5$	*****
930 DU 120	28 - 38	122 - 132	191 - 204	$\leq 6,5$	*****
950 DU 80	18 - 24	138 - 148	188 - 200	≤ 12	*****
950 DU 120	28 - 38	138 - 148	195 - 210	≤ 12	*****

Tabelle 5: Unexpandierte Microspheres in Pulverform [Angaben vom Hersteller, der Firma Expancel]

Die TMA Messmethode (Thermomechanische Analyse) wird von der Firma Expancel verwendet, um den Expansionsgrad der Microspheres zu messen. Dabei werden Proben von reinem Microspherespulver eine definierte Zeit im Wärmeschrank unter bestimmten Bedingungen erwärmt und im Anschluss die Expansionshöhe und die Dichte der expandierten Microspheres gemessen. Die graphische Darstellung der TMA

Analyse (Abbildung 12) zeigt die Entwicklung des Volumenzuwachses bei kontinuierlicher Erwärmung. Aus der gezeichneten Kurve kann die Starttemperatur, bei der die Microspheres zu expandieren beginnen, und jene Temperatur, bei der der höchste Expansionsgrad erzielt wird, herausgelesen werden. Diese Messung gibt wichtige Hinweise für die Temperaturführung im Verarbeitungsprozess.

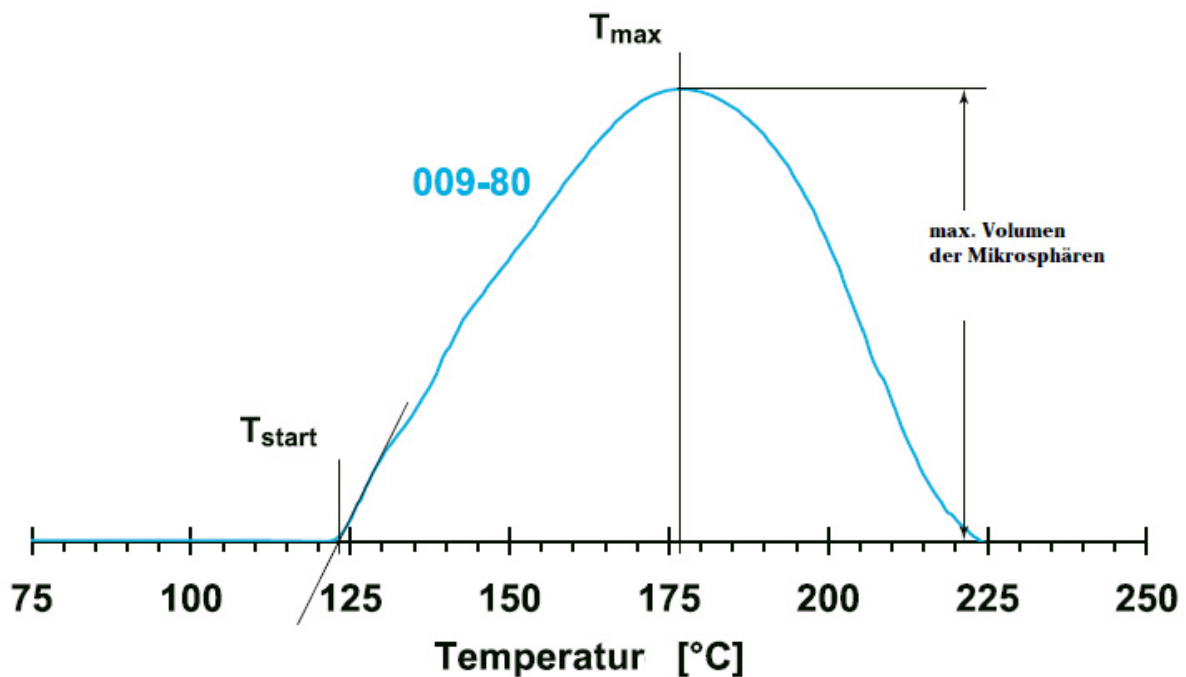


Abbildung 12: Verlauf des Expansionsprozesses der Expancel Type 009-80 nach der TMA Messmethode (Thermomechanische Analyse) [30]

Bei der Verarbeitung von Microspheres im Extrusionsprozess ist, wie bei jeglicher Schaumextrusion, darauf zu achten, dass das Treibmittel bis zum Verlassen der Düse unter Druck gehalten wird. Die erforderlichen Drücke sind dabei nicht allzu groß. Sie müssen nur das Ausdehnen der Polymerhüllen der Microspheres unterbinden.

Die mit Microspheres erzielten Schaumstrukturen sind extrem feinzellig (40 bis 120 μm), allerdings erhält man bezogen auf die Treibmitteldosierung vergleichsweise niedrige Gewichtsreduktionen. Bei entsprechender Erhöhung des Treibmittelanteils lässt sich Polypropylen mit Microspheres heute bei der Firma Isosport bis zu einer Dichte von 460 kg/m^3 verschäumen.

LaminaeX ist die Produktbezeichnung des Polypropylenschaums der Firma Isosport. Der LaminaeX-Schaum hat in Standardprodukten Dichte 600 kg/m^3 und kann nur mit großem wirtschaftlichen Aufwand bis zu Dichte 460 kg/m^3 geschäumt werden.

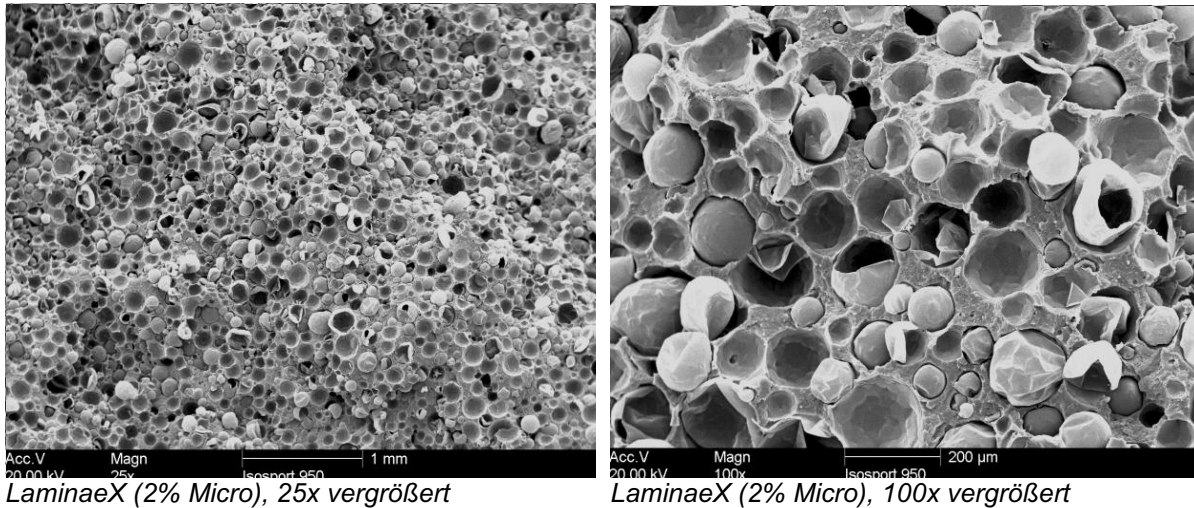


Abbildung 13: SEM Aufnahmen des LaminaeX-Schaums mit Dichte 600 kg/m^3 bei einem Treibmittelanteil von 2 Gew.-% Microspheres

2.5. Verfahrensüberblick zum Extrusionsprozess mit physikalischen Treibmitteln

Die Schaumextrusion unter Verwendung eines physikalischen Treibmittels ist am wirtschaftlichsten. Dabei wird ein volatiles Treibfluid, in der Regel eine niedrig siedende Flüssigkeit oder ein Gas, unter Druck in die Mischzone des Extruders direkt injiziert und im aufgeschmolzenen Polymer homogen verteilt. Unter dem im Extruder herrschenden Druck löst sich das Treibfluid in der Kunststoffschmelze. Die Extrusionsmaschine muss so aufgebaut werden, dass das Treibmittel eingemischt und die Schmelze auf eine optimale Schäumtemperatur abgekühlt werden kann. Am Ende des Extruders liegt im Idealfall – so wird es in der Literatur beschrieben [31] – eine einphasige Kunststoff/Treibfluid-Lösung vor. Durch Dekompression im Düsenkanal wird der Sättigungsdruck des Treibfluids unterschritten und aufgrund der entstehenden thermischen Instabilität bilden sich Blasenkeime, sogenannte Nuklei. Nach und nach diffundiert Treibfluid aus der umliegenden Schmelze und lagert sich an diesen Nukleierungsstellen an. Es kommt zum Aufschäumen der Schmelze. Das Zellwachstum sollte idealerweise erst nach Verlassen der Düse eintreten. Der Schaum muss dann gekühlt und geformt werden (Abbildung 14).

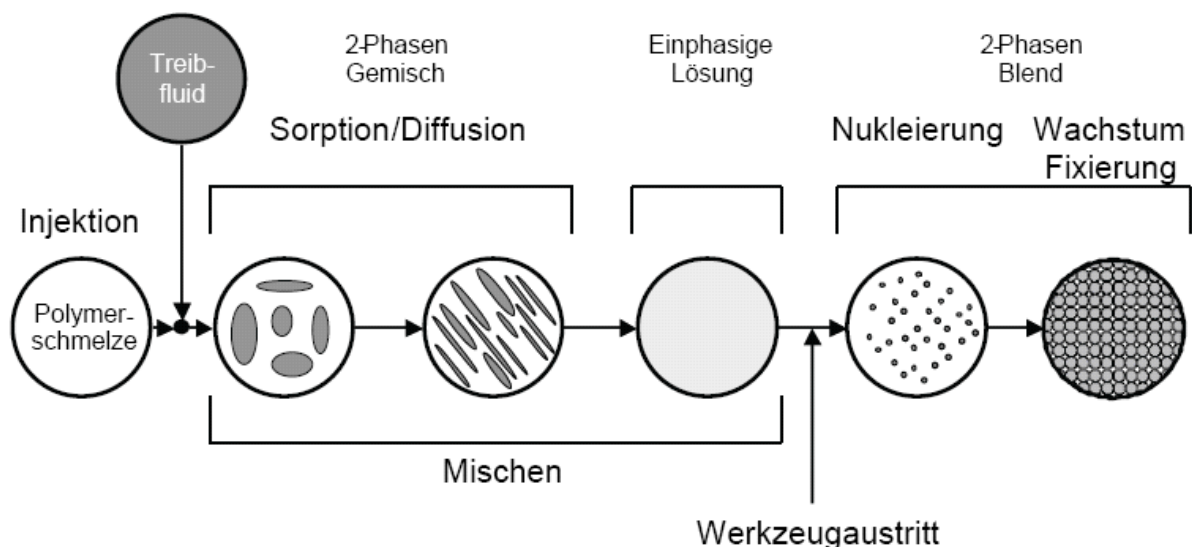


Abbildung 14: Schematischer Verfahrensablauf beim Schäumen mit physikalischen Treibmitteln [31]

Die Verfahrensschritte des Extrusionsprozesses mit physikalischem Treibmittel sind:

- Aufschmelzen und Fördern des Basispolymers,
- Injizieren, Verteilen und Lösen des Treibmittels in der Schmelze,
- Abkühlen der Schmelze, um dem Viskositätsabfall durch die Treibmitteleinmischung entgegenzuwirken und die Dehnviskosität der Schmelze wieder zu erhöhen,
- Formgebung mittels geeigneter Düsengeometrie,
- Nukleierung: Ausbildung von Zellkeimen (Nuklei),
- Zellwachstum und
- Zellstabilisierung: Kühlung und Formgebung des geschäumten Produkts.

In den folgenden Kapiteln werden die grundlegenden Stufen des Expansionsprozesses bei der Schaumextrusion mit physikalischem Treibmittel näher erläutert.

- Zellentstehung (Nukleierung),
- Zellwachstum (Expansion) und
- Zellstabilisierung.

Diese Stufen des Expansionsprozesses sind für die Zelldichte, sprich die Anzahl der Zellen pro Volumeneinheit, im geschäumten Endprodukt entscheidend. Abbildung 15 zeigt das Expansionsverhalten in einer Schlitzdüse mit anschließender Zellstabilisierung in einer Doppelbandpresse. Die Formgebung in der Düse erfolgt unter Druck, um Vorschäumen in der Düse zu unterbinden. Nach Düsenaustritt beginnt im Idealfall das Zellwachstum und die Dichtereduzierung. Abschließend wird das geschäumte Produkt in der Doppelbandpresse geformt und gekühlt.

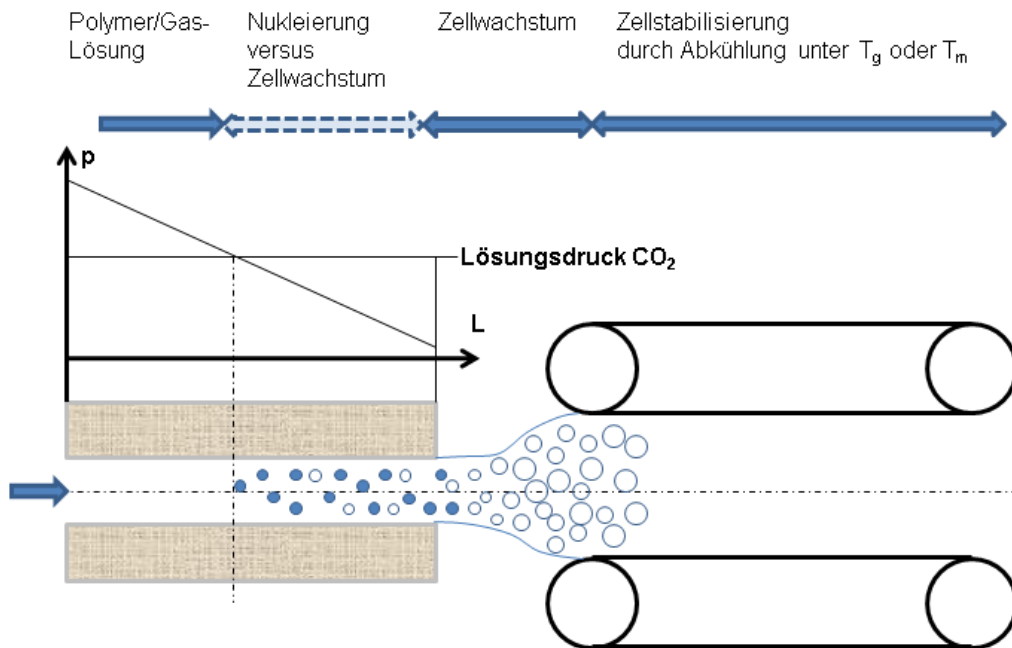


Abbildung 15: Expansionsprozess bei der Schaumextrusion

Eine erfolgreiche Schaumproduktion erfordert eine gute Auswahl des Basispolymers, des Treibmittels und des Equipments. Eigenschaften und Auswahlkriterien für geeignete Basispolymere und Treibmittel wurden in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben. Im Folgenden wird kurz auf die Anlagentechnik eingegangen.

2.5.1. Anlagentechnik

Mit der Aufnahme des Treibmittels sinkt bekannterweise die Viskosität merklich. Scherrheologische Messungen von gasbeladenen Schmelzen sind in Kapitel 4.1 nachzulesen. Während dieser Effekt beim Spritzgießen vorteilhaft ist, ist er in der Extrusion eher kritisch zu betrachten, da die kontinuierliche Ausformung mit sinkender Viskosität deutlich schwieriger wird. Die Schmelze muss also vor der Ausformung gekühlt werden und diese Kühlstrecke ist, in welcher Form auch immer, charakteristisch für Schaumextrusionsanlagen. Abbildung 16 zeigt das Prinzip einer Schaumanlage mit charakteristischer Kühlstrecke [32].

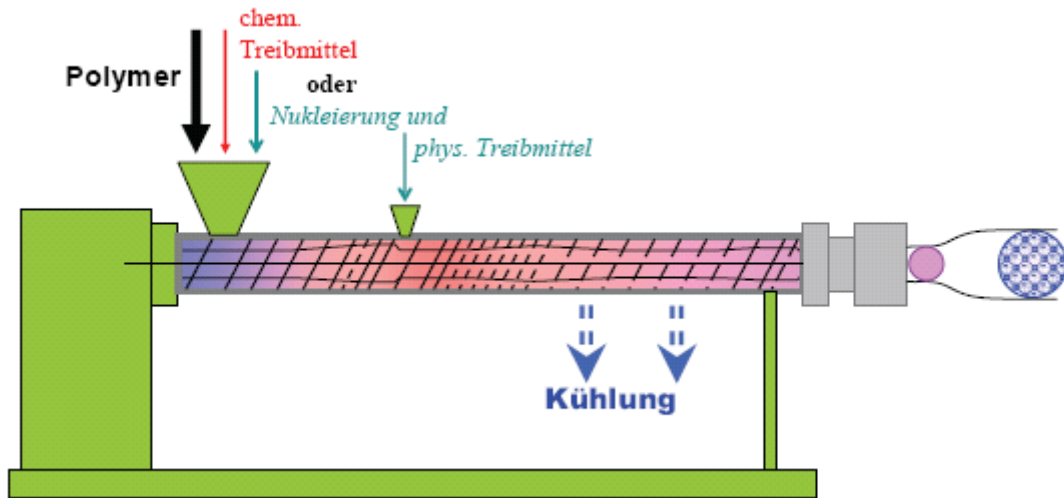


Abbildung 16: Prinzipskizze zum Extrusionsschäumen [32]

In der Praxis werden verschiedene Varianten von Anlagen realisiert und dabei speziell auf die verwendeten Werkstoffe, Schäumtechnologien und Produkte abgestimmt. Abbildung 17 zeigt mögliche Ausführungsvarianten von Extrusionsschäumenanlagen.

Extrusionstyp	Aufgaben					Schäumvorgang	
	Fördern	Aufschmelzen	Homogenisieren	Abdichten	Austragen	chemisch	physikalisch
Einstufig			Treibgas-aufnahme				
			Homogenisieren	Kühlen			
						x	
						x	x
Tandem					statischer Kühlmischer	x	x
		Einschnecke			Einschnecke		x
		Doppelschnecke Gleichlauf			Einschnecke		x

Abbildung 17: Anlagenvarianten und Produktbeispiele [32]

Prinzipiell kommen mehrere Anlagenkonzepte für die Schaumherstellung in Frage: der Einschneckenextruder mit Schneckenlängen bis zu 45D, der Doppelschneckenextruder

und die Tandemanlage. Ab einer bestimmten Querschnittsgröße der Produkte und dadurch geforderten, hohen Ausstoß hat sich aber die Tandemanlage aufgrund ihrer variablen Möglichkeiten durchgesetzt (Abbildung 18). Der Primärextruder schmilzt das Polymer auf und mischt Additive und Treibmittel ein. Die Schneckendrehzahl wird zumeist hoch gewählt, um einen hohen Ausstoß und gute Mischwirkung zu erzielen. Entscheidend für eine gute Produktqualität ist hier auch die Prozesskonstanz. Durchsatz- und Druckschwankungen wirken sich auf die Gasaufnahme der Schmelze aus und im schlechtesten Fall auch rückwirkend in die Treibmitteldosierung, was zu inhomogenen Schaumstrukturen im Produkt führt. Der Sekundärextruder, oft auch als Kühlextruder bezeichnet, hat die Aufgabe, die Schmelze auf die ideale Schäumtemperatur abzukühlen. Um optimale Kühlwirkung zu erzielen, hat der Kühlextruder meist einen größeren Durchmesser als der Primärextruder und wird mit geringer Schneckendrehzahl gesteuert [32].

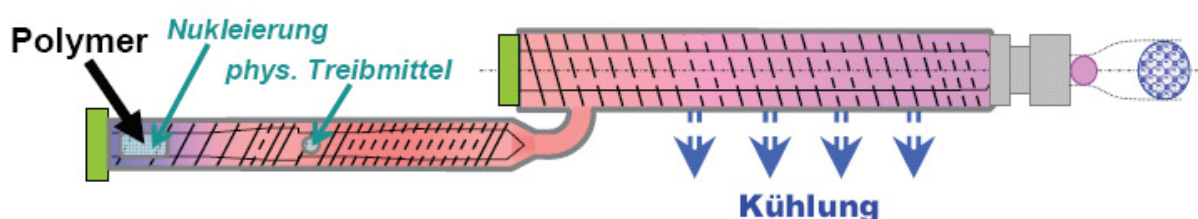


Abbildung 18: Tandemanlage [32]

Die Firma Berstorff baut mittlerweile Tandemanlagen mit Kühlextrudern mit einem Durchmesser bis zu 400 mm. Mit einem Doppelschneckenextruder mit 110 mm Durchmesser als Primärextruder ist laut Herstellerangaben mit Polystyrol ein Ausstoß von bis zu 1500 kg/h zu erzielen. Schaumprodukte, die weniger als 140 kg/h Ausstoß benötigen, können mit Einschnecken- oder Doppelschneckenextrudern hergestellt werden. Bei Einschneckenextrudern werden dabei mehrstufige Schnecken mit hohen L/D-Verhältnissen von 32:1 bis 50:1 verwendet, um allen Stufen der Schaumextrusion, speziell der Schmelzekühlung, gerecht zu werden. Bei Doppelschneckenextrudern kommen oft statische Schmelzekühler zum Einsatz.

2.5.2. Treibmittelbeladung des Polymers

Um bei der Schaumextrusion einen möglichst gleichmäßigen Schaum zu erhalten, ist die Lösung des Treibmittels in der Kunststoffschmelze entscheidend. Diese ist durch Sorptions- und Diffusionsvorgänge charakterisiert. Das Sorptionsvermögen beschreibt dabei den maximalen Treibmittelgehalt, der im Polymer gelöst werden kann. Die Diffusionseigenschaften bestimmen die Geschwindigkeit des Lösungsvorgangs [6]. Anhand eines einfachen Modells nach Pfannschmidt sollen die Vorgänge bei der Treibmittelbeladung im Folgenden verdeutlicht werden [33].

Betrachtet werden zunächst die beiden Einzelkomponenten, Treibfluid und Polymer, in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Abbildung 19 zeigt vier Treibfluidmoleküle mit ihren entsprechenden Aufenthaltsvolumina im Aggregatzustand (T_0, p_0, V_0). Erhöht man nun isobar die Temperatur dieses Systems auf einen Wert $T_1 > T_0$, so nimmt auch die kinetische Energie der Moleküle zu. Die Häufigkeit und Intensität der Molekülzusammenstöße erhöht sich in der Folge, was im Modell durch größere Aufenthaltsvolumina dargestellt wird. Das Gesamtvolumen des Systems vergrößert sich auf einen Wert $V_1 > V_0$. Erhöht man anschließend den Druck bei konstanter Temperatur, so nimmt aufgrund der Kompressibilität des Treibfluids das Volumen des Gesamtsystems wieder ab ($V_2 < V_1$). Die Aufenthaltsvolumina der einzelnen Treibfluidmoleküle werden kleiner [33].

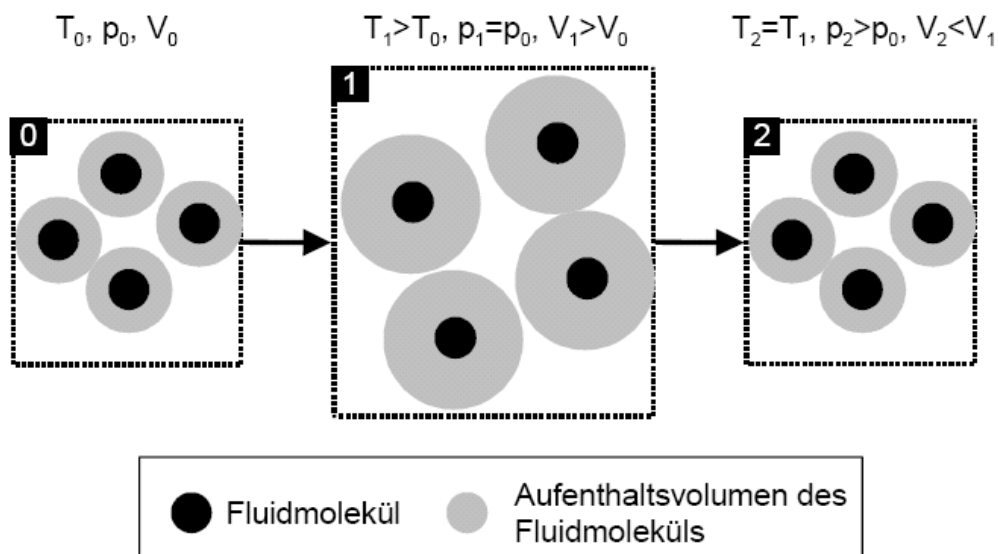


Abbildung 19: Temperatur- und Druckeinfluss auf die Treibfluidphase [33]

In Abbildung 20 ist die Abhängigkeit einer Polymerschmelze von der Temperatur dargestellt. Aufgrund von Molekularbewegungen oszillieren die einzelnen Atome eines Makromoleküls, was im Modell auch durch ein der Polymerkette zugewiesenes Aufenthaltsvolumen abgebildet ist. Eine Erhöhung der Temperatur von T_0 auf T_1 führt zu einer stärkeren Oszillation der Atome und damit zu einem größeren Aufenthaltsvolumen jeder Polymerkette. Das Volumen des betrachteten Gesamtsystems steigt in der Folge auf $V_1 > V_0$. Die Auswirkung des Drucks auf das System wird hier vernachlässigt, da das Polymer im Vergleich zum Treibfluid als nahezu inkompressibel angesehen werden kann [33].

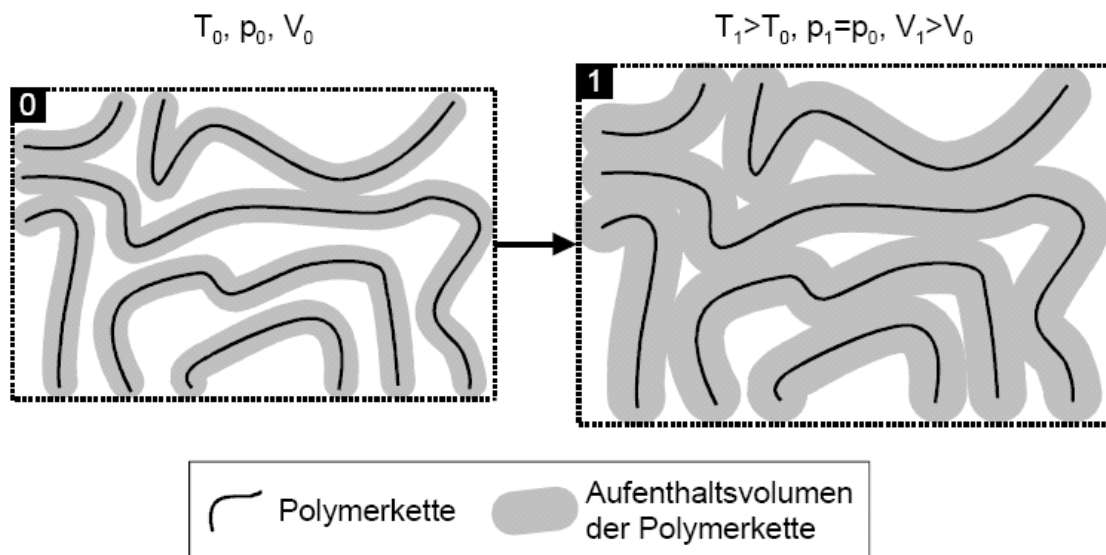


Abbildung 20: Temperatureinfluss auf die Polymerphase [33]

Ein Polymer/Treibfluid-System lässt sich nun analog zu den Einzelkomponenten darstellen (Abbildung 21). Dabei wird angenommen, dass die Treibfluidmoleküle die Aufenthaltsvolumina der Polymerketten zwar durchqueren können, ein Aufenthalt der Treibmittelmoleküle jedoch nur außerhalb dieser Gebiete möglich ist. Im Modell können sich die Aufenthaltsvolumina also nur berühren, nicht aber überschneiden [33].

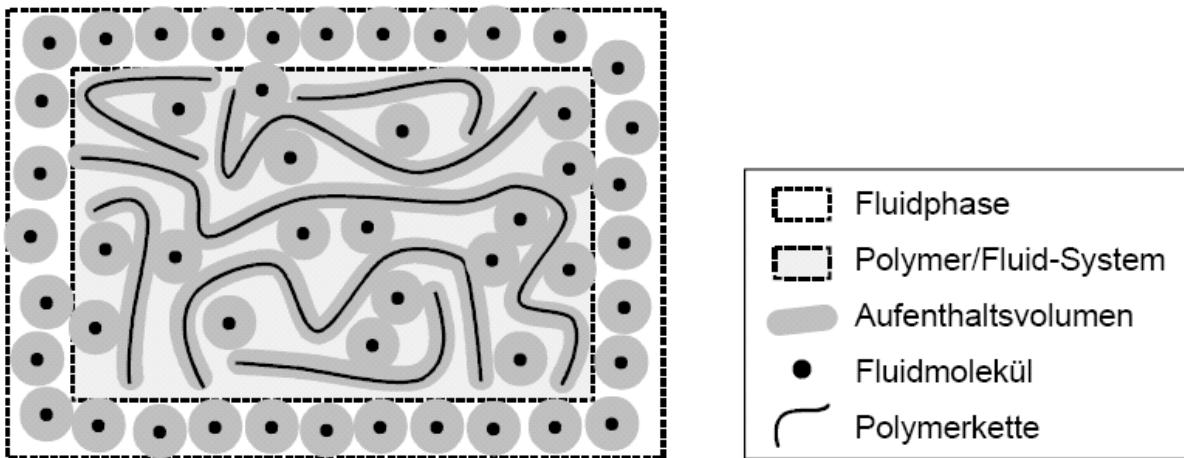


Abbildung 21: Aufenthaltsvolumina innerhalb eines Polymer/Treibfluid-Systems [33]

2.5.2.1. Sorption

Das reversible Anlagern von Gasmolekülen an der Oberfläche eines Stoffes bezeichnet man als Adsorption. Werden die Moleküle dann weiter ins Innere transportiert und im Feststoff oder der Flüssigkeit irreversibel gebunden, spricht gelöst, spricht man von Absorption. Die Treibfluidmoleküle lagern sich, wie schematisch in Abbildung 21 dargestellt, zwischen den Polymerketten ein.

Erhöht man nun den Druck eines Polymer/Treibfluid-Systems auf einen Wert p_1 oberhalb des Ausgangsdrucks p_0 , so bleibt das Volumen aufgrund der Quasi-Inkompressibilität des Polymers nahezu konstant. Die Aufenthaltsvolumina der Fluidmoleküle verringern sich jedoch, sodass insgesamt mehr komprimierte Fluidmoleküle zwischen den Polymerketten eingelagert werden können (Abbildung 22). Der Treibmittelgehalt im Polymer steigt [33].

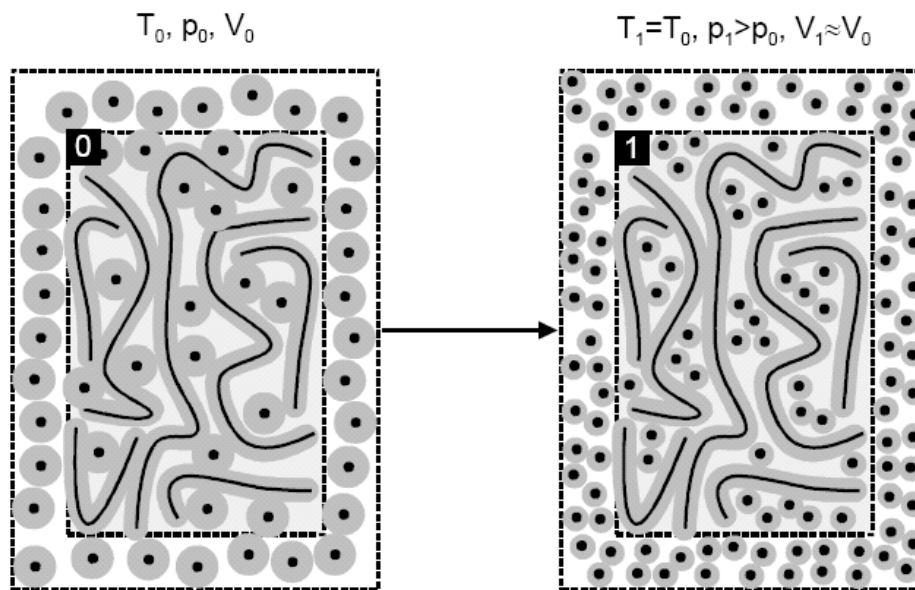


Abbildung 22: Einfluss des Drucks auf die Anzahl der absorbierten Fluidmoleküle [33]

Die bei den jeweiligen Bedingungen maximal lösliche Gasmenge im Polymer wird als Sättigungskonzentration bezeichnet. Für Treibmittel, die sich inert gegenüber dem Polymer verhalten, kann dieser Zusammenhang mathematisch durch das Henry'sche Gesetz beschrieben werden [34]:

$$C = S(T) \cdot p \quad 9$$

Die Sättigungskonzentration C eines gelösten Stoffes im Absorbend ist proportional zum Partialdruck p [Pa] des Stoffes in der Gasphase. Der Proportionalitätsfaktor S [$g_{\text{gas}}/(g_{\text{polymer}} \cdot \text{Pa})$] wird als Sorptionsgleichgewichtskonstante bezeichnet. Bei den in der Schaumextrusion vergleichsweise niedrigen Treibmittelkonzentrationen beschreibt das Henry'sche Gesetz den Lösungsvorgang hinreichend genau.

Im Folgenden (Abbildung 23) wird der Einfluss der Temperatur auf das Polymer/Treibfluid-System betrachtet. Ausgehend vom Zustand T_0, p_0, V_0 führt eine Erhöhung der Temperatur auf T_1 , wie auch bei den Einzelkomponenten alleine, zu einer Vergrößerung der Aufenthaltsvolumina der Treibfluidmoleküle und der Polymerketten. Das Volumen des Gesamtsystems nimmt zu, es finden aufgrund der größeren Aufenthaltsvolumina jedoch weniger Treibfluidmoleküle zwischen den Polymerketten

Platz. Der maximal lösliche Treibfluidgehalt nimmt also mit steigender Temperatur ab [33].

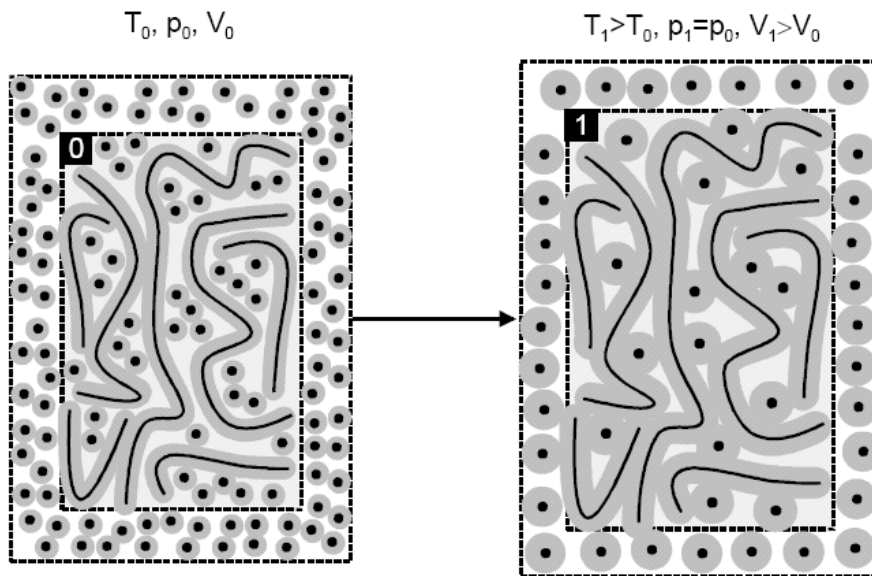


Abbildung 23: Einfluss der Temperatur auf die Anzahl absorbiertes Treibfluidmoleküle [33]

Mathematisch wird dieses Phänomen durch eine Temperaturabhängigkeit der Sorptionsgleichgewichtskonstante S berücksichtigt. Dazu bedient man sich eines Arrhenius-Ansatzes [35]:

$$S = S_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_L}{RT}} \quad 10$$

Darin sind S_0 der auf eine unendliche Temperatur extrapolierte Löslichkeitskoeffizient [$\text{g}_{\text{gas}}/(\text{g}_{\text{polymer}} \cdot \text{Pa})$], ΔH_L die molare Löslichkeitsenthalpie [J/mol], T die absolute Temperatur [K] und R die universelle Gaskonstante [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$].

Da die Löslichkeitsenthalpie bei den meisten Polymer/Treibfluid-Kombinationen negativ ist, nimmt die Löslichkeit bei steigender Temperatur ab. Zusammenfassend folgt also aus dem Henry'schen Gesetz, dass ein Polymer bei steigendem Druck und reduzierter Temperatur mehr Gasmoleküle zu lösen im Stande ist.

$$C = S_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_L}{RT}} \cdot p$$

11

Zur Beschreibung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration C ist demzufolge die Kenntnis des Löslichkeitskoeffizienten $S(T)$ bei einer Temperatur und der Lösungsenthalpie ΔH_L erforderlich. Die Löslichkeitskoeffizienten von N_2 und CO_2 in Polypropylen wurden z.B. von Durril und Griskey [36] bestimmt. Bei einer Temperatur von $188^\circ C$ geben sie für CO_2 in PP einen Wert von $4,51 \cdot 10^{-4}$ [$g_{gas}/(g_{polymer} \cdot Pa)$] an. Die Lösungsenthalpie von CO_2 in PP wird mit -3350 J/mol angegeben [36].

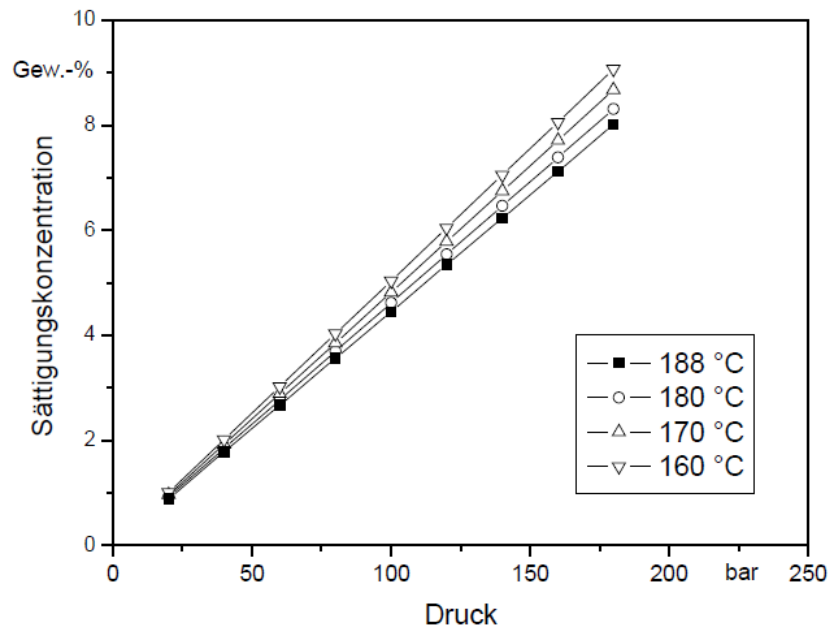


Abbildung 24: Sättigungskonzentration von CO_2 in PP als Funktion des Drucks bei verschiedenen Temperaturen. Die Werte bei $188^\circ C$ (ausgefüllte Quadrate) wurden mit dem von Durril und Griskey angegebenen Löslichkeitskoeffizienten für CO_2 in PP von $4,45 \cdot 10^{-4}$ [$g_{gas}/(g_{polymer} \cdot Pa)$] ermittelt. Die Löslichkeitskoeffizienten für die anderen Temperaturen wurden mit der Lösungsenthalpie von -3350 J/mol berechnet [36].

2.5.2.2. Diffusion

Während Sorption die maximal lösliche Treibmittelmenge beschreibt, befasst sich die Diffusion mit der Geschwindigkeit des Stofftransports. Grundlage der Diffusion ist das Bestreben eines jeden Systems, lokale Konzentrationsunterschiede durch Stofftransport auszugleichen. Dies ist wieder auf die Wärmebewegung der Moleküle zurückzuführen, die es einem Fremdmolekül ermöglicht, sich durch die inter- und intramolekularen Zwischenräume fortzubewegen. Wesentlich ist hierbei die Größe der durchwandernden Fremdmoleküle [34]. Die Diffusion ist spontan, irreversibel (mit Entropiezunahme verknüpft) und temperaturabhängig.

2.5.2.2.1. Erstes Fick'sches Gesetz

Mathematisch wird der Diffusionsfluss durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben. Beobachtungen haben gezeigt, dass sich die Konzentrationen an Teilchen in irgendeinem Medium lokal ändern können. Das bedeutet, dass sich Teilchen in einem System von einem Ort an einen anderen begeben, sie diffundieren. Es muss also einen (vektoriellen) Nettostrom J an diffundierenden Teilchen geben. Ein Maß für diesen Nettoteilchenstrom am Ort x ist die Zahl der Teilchen, die pro Sekunde durch eine Referenzfläche am Ort x austreten. Genau genommen ist J [mol/(m²s)] damit eine Teilchennettostromdichte. Üblicherweise spricht man aber kurz von Teilchenstrom oder Diffusionsstrom. Trotzdem ist es elementar wichtig, im Gedächtnis zu behalten, dass der Diffusionsstrom immer nur die Differenz der Teilströme ist, die in eine bestimmte Richtung und in die Gegenrichtung fließen.

Man geht nun von folgender Annahme aus: Für Diffusionsströme ist die treibende Kraft der lokale Unterschied in der Konzentration c [mol/m³] der diffundierenden Teilchen. Die Konzentration selbst spielt keine Rolle. Denn jeder Strom – ob elektrischer Strom, Wärmestrom, Wasserstrom oder auch der magnetische Fluss – hat treibende Kräfte als Ursache (im Beispiel die elektrische Spannung oder das elektrische Potential, die Temperaturdifferenz, die Differenz des Gravitationspotentials oder die magnetische Induktion).

Genau genommen ist die treibende Kraft der mögliche Gewinn an freier Enthalpie und damit für sonst konstante Bedingungen der Unterschied im chemischen Potential der diffundierenden Teilchen. Die Proportionalität des lokalen Teilchenstroms zur lokalen Differenz der Teilchenkonzentrationen ist die einfachste Formulierung des Zusammenhangs zwischen Strömen und treibenden Kräften.

Meist wird das 1. Fick'sche Gesetz in folgender Form angeschrieben:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad 12$$

Diese Schreibweise gibt eine quantitative Aussage über die (im statistischen Mittel) gerichtete Bewegung von Teilchen, d.h. wie viele Teilchen einer Stoffmenge sich pro Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit, die senkrecht zur Diffusionsrichtung liegt, netto bewegen. Die Teilchenstromdichte J [mol/(m²s)] ist proportional zum Diffusionskoeffizienten D [m²/s] und dem Konzentrationsgradienten $\frac{\partial c}{\partial x}$ [mol/m⁴].

Da die Diffusion auf der Wärmebewegung der Moleküle beruht, ist auch hier eine Temperaturabhängigkeit zu beobachten, die durch einen Arrhenius-Ansatz für den Diffusionskoeffizienten D beschrieben wird [34]:

$$D = D_0 e^{-\frac{\Delta E_D}{RT}} \quad 13$$

Darin sind D_0 die Diffusionskonstante, ΔE_D die molare Aktivierungsenergie der Diffusion, R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt aufgrund der stärkeren Molekularbewegung eine Beschleunigung der Diffusion.

2.5.2.2.2. Zweites Fick'sches Gesetz (Diffusionsgleichung)

Mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung (Massenerhaltung)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad 14$$

ergibt sich aus dem Ersten Fick'schen Gesetz die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad 15$$

bzw., für konstante Diffusionskoeffizienten,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} . \quad 16$$

Sie stellt eine Beziehung zwischen zeitlichen und örtlichen Konzentrationsunterschieden dar und eignet sich somit zur Darstellung instationärer Diffusion, im Gegensatz zum 1. Fick'schen Gesetz, das einen zeitlich konstanten Diffusionsfluss beschreibt.

Das bedeutet, je mehr Zeit zur Diffusion von Gasmolekülen in bereits bestehende Zellen vorhanden ist, desto geringer ist die Nukleierungsdichte und desto grösser sind die Zellen. Anders ausgedrückt, vollzieht sich die thermodynamische Zustandsänderung nicht schnell genug, ist das Zellenwachstum der Bildung neuer Nuklei bevorzugt [37, 38].

2.5.3. Einfluss der Treibmittelbeladung auf die Scherviskosität

Gelöstes Treibfluid reduziert die Scherviskosität der Polymerschmelze und die Glasübergangstemperatur des Polymers und beeinflusst die Kristallisationsrate von teilkristallinen Polymeren. Wie in Abbildung 21 zuvor modellhaft dargestellt, lagern sich die im Polymer gelösten Treibfluidmoleküle zwischen den Makromolekülen an, wodurch die zwischen den Polymermolekülen wirkenden Kohäsionskräfte abgeschwächt werden. Die Folge ist eine Verringerung der Scherviskosität des Polymers. Diese Viskositätserniedrigung ist je nach Polymer unterschiedlich stark ausgeprägt [39]. Im Fall von CO₂ wird dies durch den weichmachenden Effekt des gelösten Gases im superkritischen Zustand verstärkt.

Bei der Verarbeitung müssen diese Faktoren entsprechend berücksichtigt werden. So muss die Viskositätsreduktion bei der Extrusion durch Kühlen der Schmelze entsprechend kompensiert werden, um die für den Schäumvorgang optimalen rheologischen Bedingungen zu erzeugen. Speziell für die Bestimmung des Düsendesigns ist ein gutes Verständnis vom rheologischen Verhalten des

Polymer/Treibfluid-Systemen sehr wichtig, da sowohl Zellnukleierung und Zellwachstum von der Viskosität der Polymer/Treibfluid-Lösung abhängen.

Ist die Schmelztemperatur und somit die Schmelzefestigkeit beim Austritt zu gering, kollabiert der Schaum, da die Zellwände der Blasen eine zu geringe Dehnfestigkeit haben. Dadurch findet kein vollständiges Aufschäumen statt und angestrebte niedrige Dichten des Schaums können nicht erreicht werden [40].

Scherrheologische Kennwerte physikalisch begaster Schmelzen sind vor allem für die Auslegung von Schaumextrusionsanlagen und Schaumdüsen von Bedeutung. Im Vergleich zu der rheologischen Charakterisierung unbegaster Polymere können übliche Messgeräte, wie z.B. Hochdruckkapillarrheometer (HKR) oder Rotations-Schwingungs-Rheometer (RMS), nicht angewendet werden, da während der Messung das Gas in der Polymermatrix gelöst bleiben muss und somit zumindest ein gewisser, vom Treibmittelanteil abhängiger Sättigungsdruck im System vorhanden sein muss. Eine Messtechnik, die auch in der Literatur [41, 42] für scherrheologische Untersuchungen gasbeladener Systeme Anwendung findet, ist die sogenannte Online-Rheometrie. Hierbei wird das Treibmittel mit Hilfe eines Schaumextruders in der Polymerschmelze gelöst und in weiterer Folge der Druckabfall der Lösung über eine definierte Düse (Schlitzdüse oder Kapillare) gemessen. Wichtig ist vor allem, dass der Löslichkeitsdruck innerhalb der gesamten Messstrecke nicht unterschritten wird, da es sonst zum Aufschäumen und folglich einer weiteren Viskositätsreduktion kommt. Der nötige Druck wird über eine der Messstrecke nachfolgenden Düse mit definierter Geometrie [41, 42] oder eine Drossel [43] eingestellt.

Gendron und Champagne [44] verwendeten ein kommerzielles Online-Rheometer (Process Control Rheometer, PCR, Rheometric Scientific) an einem gleichrotierenden Doppelschneckenextruder mit Begasungszone. Sie definierten eine reduzierte Viskosität für verschiedene Polymer/Treibfluid-Systeme als Verhältnis der Viskosität des Polymer/Treibfluid-Gemisches und der Viskosität des reinen Polymers. Abbildung 25 zeigt die reduzierte Viskosität von PP in Abhängigkeit vom Anteil des physikalischen Treibgases. Bei 3 Gew.-% CO₂ kommt es bereits zu einem Viskositätsabfall von fast

40%. Außerdem ist gut sichtbar, dass der Viskositätsabfall bei gleichem Gewichtsanteil des Treibgases mit steigender molarer Masse des Gases abnimmt.

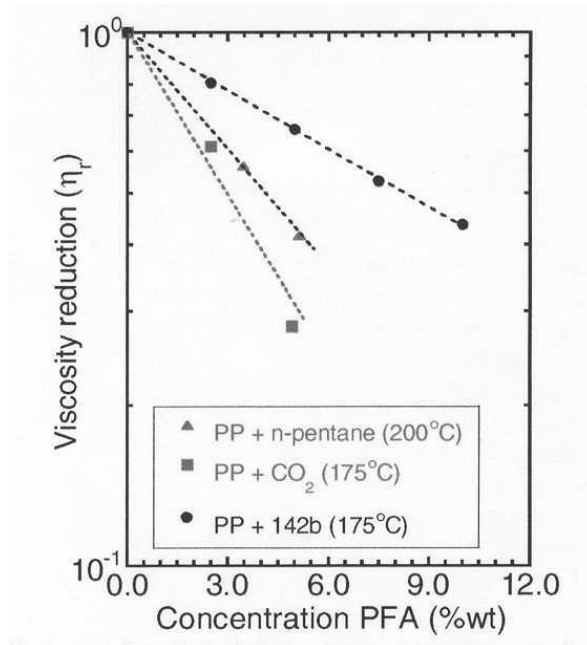


Abbildung 25: Viskositätsreduktion in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil des physikalischen Treibmittels (physical foaming agent, PFA) [44]

Ähnliche Messergebnisse erzielten auch Wang und Park [45] bei Scherviskositätsmessungen von PP/CO₂-Gemischen. Dabei schafften sie es, Scherviskositätsmessungen von Daploy WB130HMS bei bis zu 155°C abgesenkten Massetemperaturen mittels Online-Rheometrie durchzuführen. Allerdings gestalteten sich die Messungen im Bereich des Kristallisationspunktes aufgrund der rapide steigenden Scherviskosität besonders schwierig. Wang und Park korrigierten die gemessenen Scherraten mit dem Rabinowitch Faktor, welcher für strukturviskose, unelastische Fluide anwendbar ist. Abbildung 26 zeigt die korrigierten Ergebnisse der Scherviskositätsmessungen von Daploy WB130HMS und unterschiedlichen Anteilen an CO₂ [45].

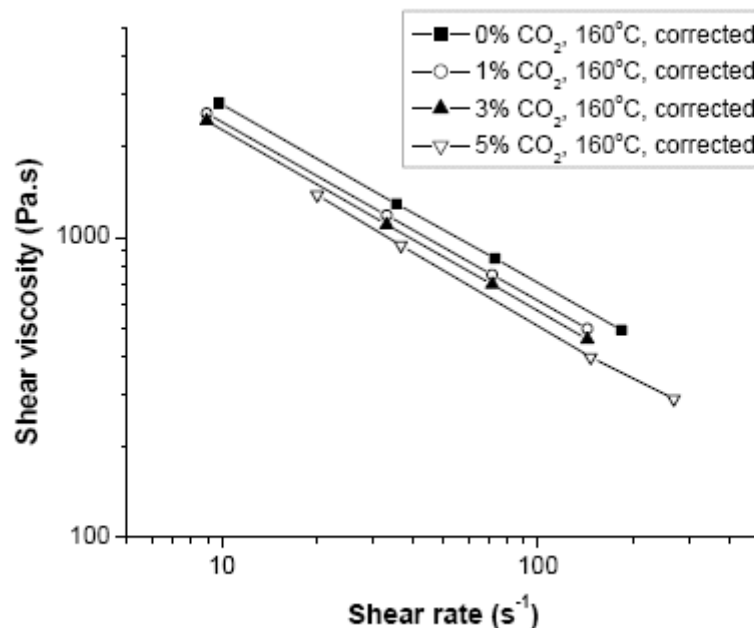


Abbildung 26: Scherviskosität von WB130HMS bei 160°C und verschiedenen CO₂-Anteilen, korrigiert nach Rabinowitch [45]

Am Institut für Kunststoffverarbeitung an der Montanuniversität Leoben wurden ebenfalls experimentelle, scherrheologische Untersuchungen zu physikalisch begasten Schmelzen mittels Extrusionsbypassrheometer durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4.1 angeführt.

2.5.4. Nukleierung (Keimbildung)

Um am Werkzeugaustritt das Aufschäumen der treibfluidbeladenen Schmelze auszulösen, muss das Sorptionsvermögen des Polymers vermindert werden. Nach dem Henry'schen Gesetz ist dies prinzipiell auf zwei Arten zu erzielen: mit einer Erhöhung der Temperatur oder einer Verringerung des Drucks. Da Kunststoffe im allgemeinen schlechte Wärmeleiter sind und ferner eine Temperaturerhöhung die Schmelzeviskosität herabsetzen würde, wird eine Übersättigung der Schmelze mit Treibfluid in der Praxis durch eine Verringerung des Drucks realisiert. Gut ausgelegte Werkzeuge ermöglichen einen hohen Druckabfall und hohe Druckabfallsraten am Werkzeugaustritt, welche dann

zu guten Schäumen führen. Der Aufschäumvorgang selbst wird in zwei Schritte unterteilt. Zunächst entstehen während der Nukleierung Blasenkeime, an denen sich anschließend die eigentlichen Blasen ausbilden und zu wachsen beginnen.

Grundsätzlich werden in der klassischen Nukleierungstheorie zwei Arten von Nukleierung unterschieden: die homogene und die heterogene Nukleierung.

2.5.4.1. Homogene Nukleierung

Als Nukleus wird das kleinstmögliche Cluster an Treibmittelmolekülen bezeichnet, welches die Bildung einer Zelle auszulösen imstande ist. Aus der gemäß Literaturangaben einphasigen Polymer/Treibmittel-Lösung bildet sich eine zweite stabile Phase, wodurch die Gesamtenergie des Systems reduziert wird [46]. Bei der homogenen Nukleierung erfolgt die Bildung stabiler Blasenkeime aus einem vollkommen homogenen System heraus, d.h. aus einer Kunststoffschmelze ohne jegliche Verunreinigung. Die dafür notwendige Nukleierungsenergie ist sehr hoch und lässt sich über die Gibbs Energie beschreiben.

2.5.4.2. Klassische Nukleierungstheorie

Nach der klassischen Nukleierungstheorie setzt sich die freie Enthalpie (ΔG , Gibbs Energie) bei der Bildung eines Nukleus aus einem Volumenterm, der die Keimbildung fördert, und einem Oberflächenterm, der der Nukleierung entgegenwirkt, da die Entstehung einer Phasengrenzfläche Energie kostet, zusammen.

$$\Delta G_{\text{hom}} = -V_{\alpha} \Delta p_{\alpha\gamma} + A_{\alpha} \sigma_{\alpha\gamma} \quad 17$$

Dabei sind V_{α} das Volumen des Keims (Nukleus), $\Delta p_{\alpha\gamma}$ die Druckdifferenz zwischen dem Inneren des Keims und der Polymer/Gas-Lösung, A_{α} die Oberfläche des Keims und $\sigma_{\alpha\gamma}$ die Grenzflächenspannung zwischen Nukleus (α) und Polymer/Gas-Lösung (γ). Sie wird als Energie pro Oberfläche bzw. Kraft pro Länge in [N/m] angegeben.

Für einen Nukleus mit dem Radius r ergibt sich für die Änderung der freien Enthalpie folgende Gleichung als Funktion des Radius:

$$\Delta G_{\text{hom}}(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta p_{\alpha\gamma} + 4\pi r^2 \sigma_{\alpha\gamma} \quad 18$$

Der erste Term ist der Masseterm, welcher proportional zu r^3 ist. Der zweite Term beinhaltet die Oberflächenspannung. Er ist positiv und proportional zu r^2 . Das Kurvenmaximum von ΔG_{hom} erhält man durch Differenzieren von obiger Gleichung nach r .

Für das Maximum ΔG_{hom}^* folgt somit:

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi\sigma_{\alpha\gamma}^3}{3\Delta p_{\alpha\gamma}^2} \quad 19$$

mit

$$r^* = -\frac{2\sigma_{\alpha\gamma}}{\Delta p_{\alpha\gamma}} \quad 20$$

Das Volumen eines sphärischen Teilchens wächst schneller ($V \sim r^3$) als dessen Oberfläche ($A \sim r^2$). Die resultierende freie Energie der Teilchenbildung ist somit erst positiv, nimmt aber ab einem bestimmten Partikelradius wieder ab. Dieser Radius wird auch als kritischer Radius r^* bzw. das entsprechende Teilchen als kritischer Keim bezeichnet. Der Verlauf von ΔG_{hom} ist in Abbildung 27 dargestellt. Keime einer Größe unterhalb des kritischen Keims sind dabei instabil. Bei kleinen Blasenradien dominiert die Oberflächenspannung und die Änderung der freien Energie steigt mit dem Radius zunächst an. In diesem Bereich ist ein Schrumpfen der Blasen energetisch günstiger als ein Wachstum, weshalb die Blasen mit kleinem Radius wieder in sich zusammenfallen. Ist der kritische Radius überschritten, ist der entsprechende Cluster metastabil, solange die freie Teilchenbildungsenergie positiv ist. Der Keim kann also wieder zerfallen bzw. durch weiteres Wachstum in den Bereich von negativen ΔG_{hom} gelangen, in dem ein Teilchen stabil ist [37].

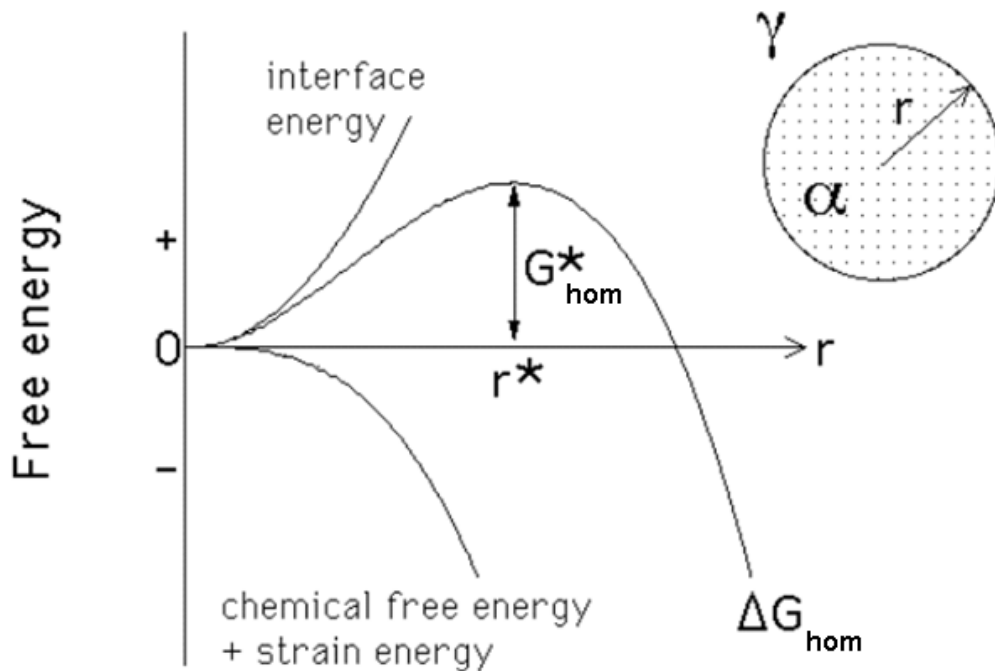


Abbildung 27: Notwendige Aktivierungsenergie G_{hom}^* und kritische Nukleierungskeimgröße r^* in der klassischen Nukleierungstheorie [37]

Der Nukleierungskeim mit maximaler freier Enthalpie ΔG_{hom}^* wird als kritischer Nuklei bezeichnet. Die klassische Nukleierungstheorie geht von einer Nukleierungsrate N_{hom} aus, die proportional zu $e^{-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{kT}}$ ist. Die klassische Nukleierungstheorie folgt also dem Gesetz [37]

$$N_{\text{hom}} = f_0 c e^{\frac{-\Delta G_{\text{hom}}^*}{RT}} \quad 21$$

Hierbei entspricht f_0 einem Faktor, der die Frequenz, mit der sich die Gasmoleküle an die Keime anlagern, beschreibt. c gibt die Gesamtanzahl der Gasmoleküle in Lösung an. Die Nukleierungsrate [$\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$] ist ein Maß für die Anzahl der pro Zeit- und Volumeneinheit gebildeten, wachstumsfähigen Keime. Die Gesamtzahl der nukleierten Keime pro Volumeneinheit im fertigen Schaumprodukt wird als Nukleierungsdichte N_{nukl} [mol/m^3] bezeichnet.

2.5.4.3. Heterogene Nukleierung

In der Praxis werden durch die Zugabe sogenannter Nukleierungsmittel (Verstärkungs- oder Füllstoffe) künstliche Störstellen in der Polymermatrix erzeugt, an denen die Keimbildung erfolgt. Man spricht in diesem Fall von heterogener Nukleierung. Diese Partikel reduzieren die Oberflächenspannung zwischen Polymer und Gas und sind somit bevorzugte Regionen für Zellnukleierung [46].

Wie in Abbildung 28 schematisch dargestellt, ist bei der heterogenen Nukleierung die erforderliche Nukleierungsenergie erheblich geringer als bei der homogenen Keimbildung. Durch die Zugabe von Nukleierungsmitteln ist auch bei geringen Beladungsgraden an Treibmittel eine homogene Schaumstruktur zu erzielen.

Bei der heterogenen Nukleierung wird die Nukleierungsrate neben den bei der homogenen Nukleierung bereits genannten Einflussfaktoren Druck, Druckabfallsrate, Temperatur und Menge des gelösten Gases noch von der Nukleierungsmittelkonzentration und der Größe der Nukleierungsmittelpartikel beeinflusst. Damit die Zellnukleierung gleichmäßig über den Strömungsquerschnitt erfolgt, ist eine homogene Verteilung der Nukleierungsmittel in der Polymerschmelze erforderlich [37].

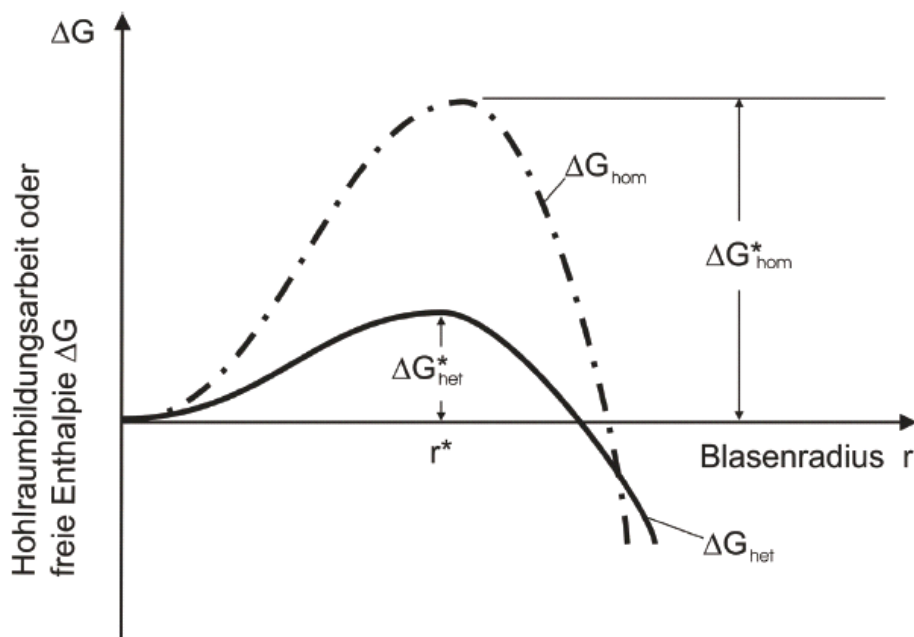


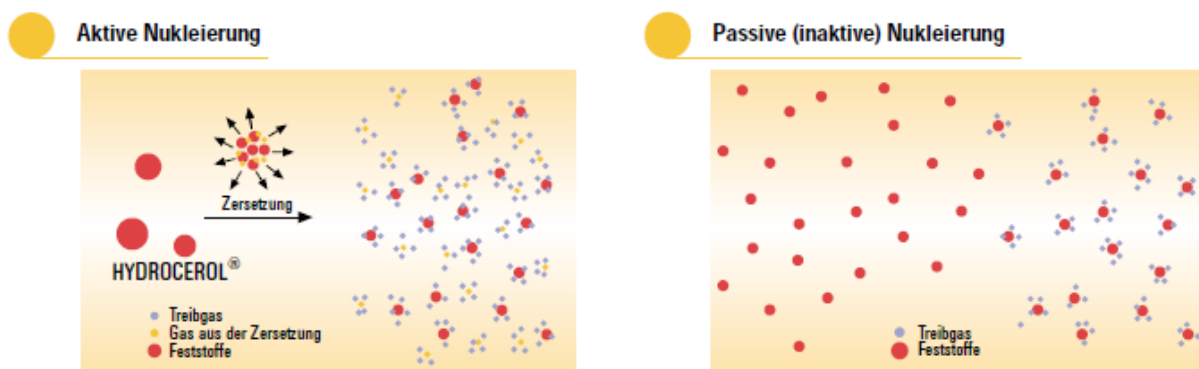
Abbildung 28: Vergleich von homogener und heterogener Hohlraumbildungsarbeit [37]

2.5.4.4. Studien zur heterogenen Nukleierung

Nukleierungsmittel sind üblicherweise sehr feine Pulver, die als Festkörper in der Schmelze durch ihre Oberfläche einer heterogenen Nukleierung dienen. Wenn die freie Energie einer Gasanhäufung an der Additivoberfläche kleiner ist als die freie Energie für homogene Nukleierung im Polymer, kommt es zu einer heterogenen Nukleierung. Üblicherweise werden zum Schäumen Zinkstearat, Kalziumstearate, Natriumbenzoat, Kalziumkarbonat, Stearinsäure, Kautschukpartikel und Talk (wässriges Magnesiumsilikat) für die heterogene Nukleierung verwendet [47].

Generell unterscheidet man zwischen aktiven und passiven Nukleierungsmitteln. Passive Nukleierungsmittel sind Feststoffe, wie eben Talk oder Kalziumkarbonat, an deren Oberfläche die Blasenbildung erfolgt. Um bei gegebenem Nukleierungsmittelanteil eine hohe Zahl an Nukleierungsstellen zu erreichen, ist eine möglichst geringe Partikelgröße von Vorteil [6].

Als aktive Nukleierungsmittel werden häufig geringe Mengen an chemischen Treibmitteln zugegeben. Die bei der Zersetzung entstehenden Restprodukte wirken dann genauso wie die passiven Nukleierungsmittel. Die mit dem chemischen Treibmittel zusätzlich eingebrachten Treibfluide und die Zerfallsprodukte bilden daher beim Aufschäumen zusätzliche Keime, an denen sich das physikalische Treibmittel anlagert [6].



*Zersetzung des chemischen Treibmittels,
Keimbildung durch Gas und Feststoffe*

Keime nur durch Feststoffe

Abbildung 29: Aktive und passive Nukleierungsmechanismen [48]

Aktive Nukleierungsmittel sind im Allgemeinen effizienter und ergeben kleinere und gleichmäßigere Schaumzellen. Aufgrund der höheren Wirksamkeit ist für die gewünschte Schaumqualität die erforderliche Dosierung aktiver Nukleierungsmittel deutlich geringer als die inaktiver.

In Untersuchungen von R. Heinz [49] an der RWTH Aachen mit LDPE (Lupolen 1810H, Basell, Kehl), CO₂ als Treibmittel, GMS (Glyzerin-Monostearat) als Verarbeitungshilfsmittel und Talkum (Hydrocerol CT 516) bzw. einer Natriumhydrogenkarbonat/Zitronensäure-Mischung (Hydrocerol CF 20 E, beide Clariant Masterbatch, Ahrensburg) als Nukleierungsmittel zeigte sich, dass mit dem aktiven Nukleierungsmittel eine feinere Schaumstruktur zu erzielen ist. Weiters wurde in den Untersuchungen deutlich, dass zunächst eine Steigerung des Nukleierungsmittelanteils zu einer Abnahme der Dichte bzw. Erhöhung des Expansionsgrads führt. Dies gilt jedoch nur bis zum Erreichen eines optimalen Nukleierungsanteils, oberhalb dessen wieder eine Zunahme der Dichte zu beobachten war. Die Untersuchungen wurden bei einer konstanten Massetemperatur durchgeführt. Aus Abbildung 30 ist jener optimaler Gehalt an Nukleierungsmittel, welcher zur maximalen Dichtereduktion führt, für eine bestimmte Massetemperatur ersichtlich [49].

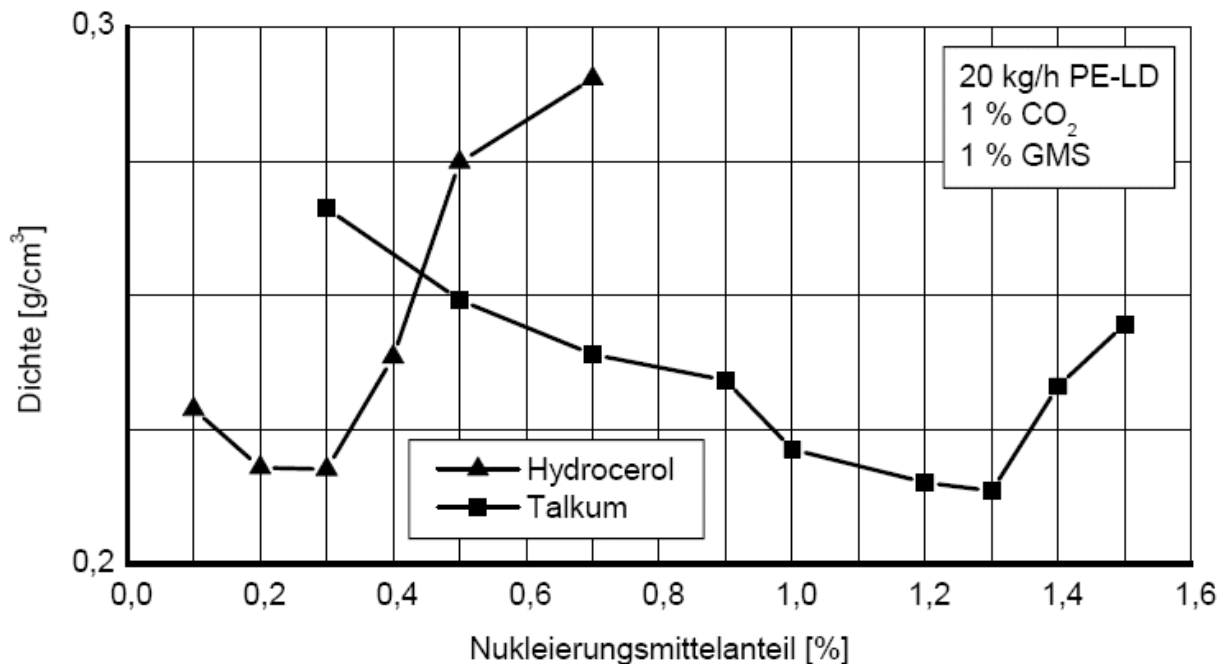


Abbildung 30: Schaumdichte in Abhängigkeit des Nukleierungsmittelanteils [49]

Park et al. [47, 50] studierten das Nukleierungsverhalten von HMS PP (Himont: PF-814) unter Zugabe von Talk als Nukleierungsmittel mit CO₂ als Treibmittel bei unterschiedlichen Massetemperatur.

Die Ergebnisse zeigen, dass die optimale Prozesstemperatur zur Erzielung eines maximalen Expansionsgrades sich bei erhöhtem Talkanteil zu niedriger Temperatur verschiebt (Abbildung 31). Ein höherer Talkanteil führt zu einer höheren Zelldichte und zur vermehrten Bildung von dünnen Zellwänden, was bei hoher Prozesstemperatur den Gasverlust fördert. Um die Zellen stabil zu halten, muss die Schmelztemperatur entsprechend abgesenkt werden.

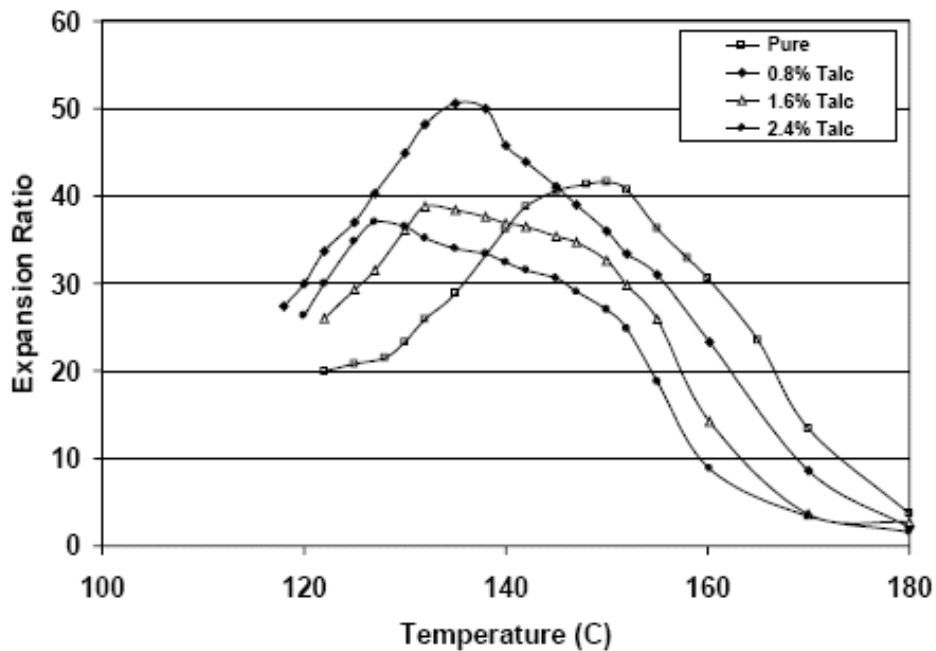


Abbildung 31: Einfluss der Talkzugabe zur Nukleierung auf das Prozessfenster [50]

Bei erhöhtem Talkanteil werden mehr Zellen nukleiert, dadurch werden die Diffusionswege zur nächsten Zelle kleiner und die Zellen wachsen schneller, was einen großen Winkel θ bei hohen Talkzugaben erklärt (Abbildung 32). Abbildung 31 und 32 zeigen auch, dass das Expansionsverhalten ab einem gewissen Talkanteil abnimmt und

sogar geringer als bei der reinen Schmelze ausfällt. Dies ist auf den großen Winkel θ und den anschließenden Gasverlust zurückzuführen.

Je mehr Zellkeime nukleiert werden, sprich je höher die Zelldichte ist, desto niedrigere Massetemperaturen werden zur Stabilisierung benötigt. Nur bei guter Stabilisierung der Schaumstruktur können auch niedrige Schaumdichten erreicht werden. Dieses Faktum wird auch im Rahmen der Versuche dieser Arbeit studiert. Für die Herstellung von geschäumten Platten mit großen Querschnitten wird mit der Hilfe von Microspheres ein in der Literatur noch nicht behandelter Nukleierungsmechanismus untersucht [50].

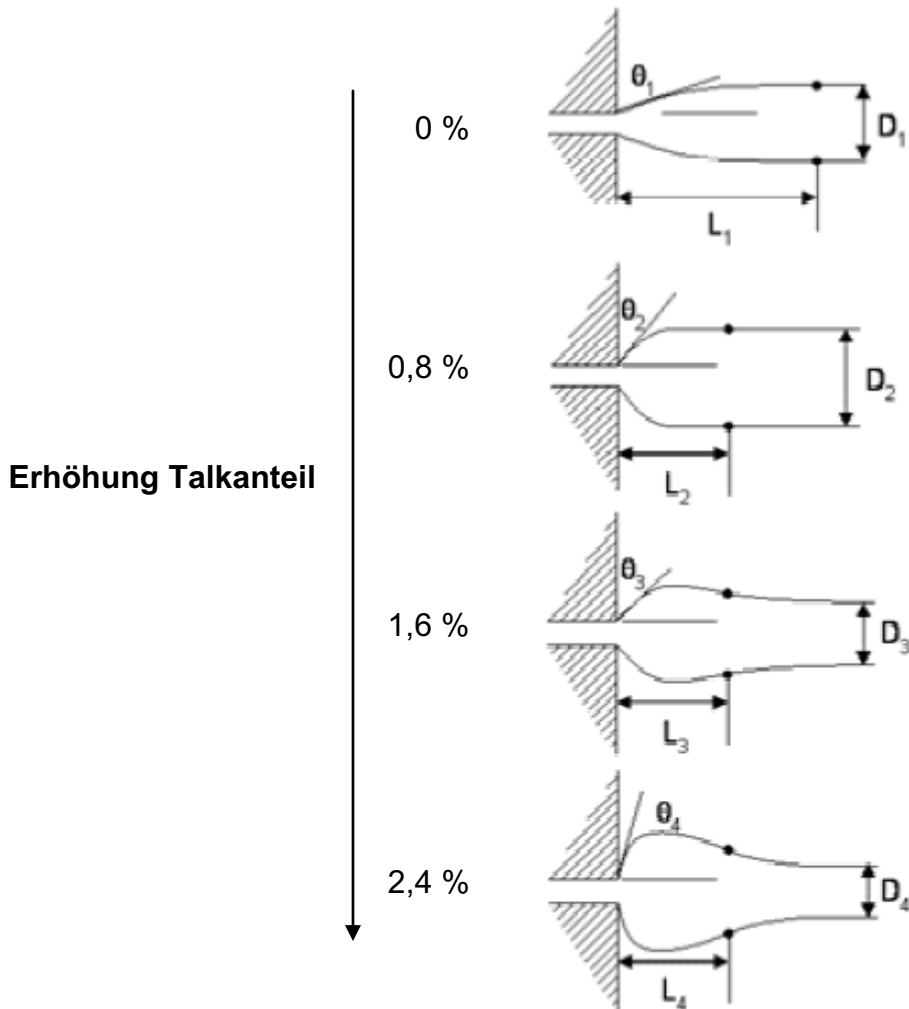


Abbildung 32: Erscheinungsbilder bei Düsenaustritt von begastem Thermoplastschmelzen mit zugesetztem Talkum [50]

2.5.5. Formgebungswerkzeuge

Die thermische Homogenisierung der Schmelze spielt im Fall der Schaumextrusion hinsichtlich guter Ausformung im Formwerkzeug eine entscheidende Rolle. Eine inhomogene Temperaturverteilung führt zu ungleichmäßiger Nukleierung und unkontrolliertem Blasenwachstum. Das freie Aufschäumen nach Verlassen des Werkzeugs führt dann zu einem Produkt mit schlechten Eigenschaften und schlechter Zellstruktur. Mit Hilfe von statischen Mixern (z.B. von der Fa. Sulzer Chemtech, Winterthur, Schweiz, Abbildung 33) kann die Temperaturverteilung homogenisiert werden.

Abbildung 33 rechts zeigt die Temperaturverteilung in einem Schmelzerohr mit und ohne statischem Mischer. Eine Homogenisierung der Temperatur durch die Verwendung eines Mixers ist deutlich erkennbar.

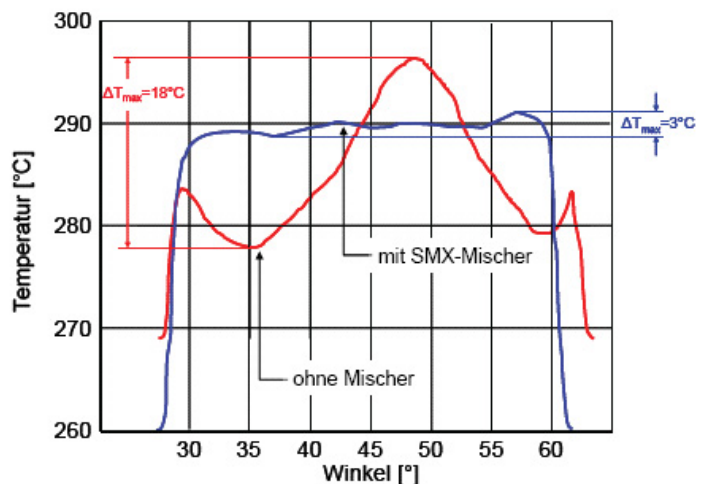


Abbildung 33 links: Statischer Mischer der Fa. Sulzer Chemtech, Winterthur, Schweiz
rechts: Temperaturverteilung mit und ohne statischem Mischer [51]

Hierbei ist allerdings auch zu prüfen, ob der eigentlich unerwünschte Energieeintrag über den Statikmischer nicht auch negative Effekte mit sich bringt. Eventuell kann Temperaturhomogenität auch über Mischköpfe an der Schnecken Spitze erreicht werden [32].

Form und Querschnitt des Endprodukts („final cross section“) bestimmen das Düsenkonzept. Je nach gewähltem Düsenkonzept (z.B. Ringdüse, Breitschlitzdüse oder Viellochdüse) ergibt sich eine Düsengeometrie und ein entsprechender Austrittsquerschnitt des Schaums aus der Düse („initial cross section“). Die „initial cross section“ wird nur durch die Düsengeometrie bestimmt. Die „final cross section“ wird durch die Düsengeometrie und die Geometrie der Kalibriereinheit (z.B. eine Presse) bestimmt. Diese funktionalen Zusammenhänge kann man in Form einer Matrix darstellen. Der Faktor X steht für eine große Abhängigkeit, während 0 für geringe Abhängigkeit steht.

$$\begin{Bmatrix} \text{initial cross section} \\ \text{final cross section} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} X & 0 \\ X & X \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \text{Düsengeometrie} \\ \text{Pressengeometrie} \end{Bmatrix}$$

Folgende Arten von Düsen kommen in der Schaumextrusion häufig zum Einsatz. Profildüsen werden für die Herstellung von Profilen, Ringdüsen für Rohre und Folien und Breitschlitzdüsen für Platten verwendet. Optimales Düsendesign ist hier von großer Bedeutung, da die Formgebung expandierender Polyolefinmassen aufgrund ihres hohen Reibkoeffizienten sehr schwierig ist.

Die Forderungen zur Düsenauslegung lassen sich bei den rotationssymmetrischen Ringspaltdüsen (Abbildung 34) für Schlauchfolien und Rohre am besten realisieren. Hierbei kann der Schaum durch die rotationssymmetrische Geometrie in alle Dimensionen frei aufschäumen, ehe er über einen gekühlten Dorn gezogen wird. Entsprechende Anpassung erfordern hier vor allem die letzte Bügelzone und die Krümmung der Düsenmündung zur Stützung des „wachsenden“ Schlauches, da der Austrittswinkel mit dem Aufschäumwinkel übereinstimmen sollte. Bei entsprechend guter Temperierung und Abstimmung der Nachfolge lassen sich damit sehr gut kontrollierbare Prozesse einstellen [32].

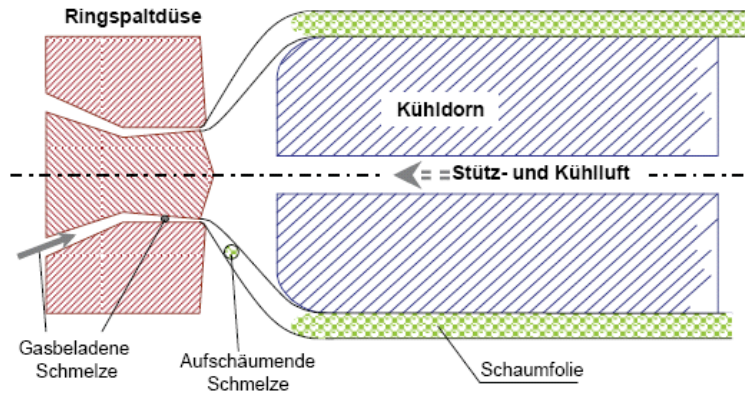


Abbildung 34: Schlauchfolienschäumen [32]

Für die Auslegung einer Breitschlitzdüse zum Extrusionsschäumen können folgende Vorgaben angeführt werden:

- massive, formstabile Ausführung zur Verhinderung von Verformungen und zum Standhalten von großem Druck,
- Ausrüstung mit einem Staubalken,
- gute Temperierung, eventuell zusätzliche Öltemperierung der Lippe, intelligente Zonenbildung, Kontrolle der Regelparameter,
- absolut gleichmäßiger, bzw. stetig ändernder Fluss und
- Druckerhaltung bis zum Düsenaustritt durch kontinuierliche Querschnittsverringern bis zur Bügelzone.

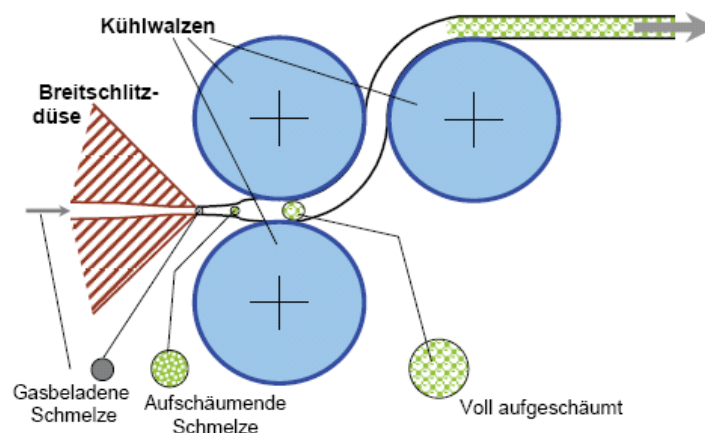


Abbildung 35: Platten- /Flachfolienschäumen mittels Breitschlitzdüse [37]

Für die Herstellung von Schaumplatten gibt es ausgehend von Breitschlitzdüsen mehrere Lösungsansätze.

2.5.5.1. Freie Verschäumung

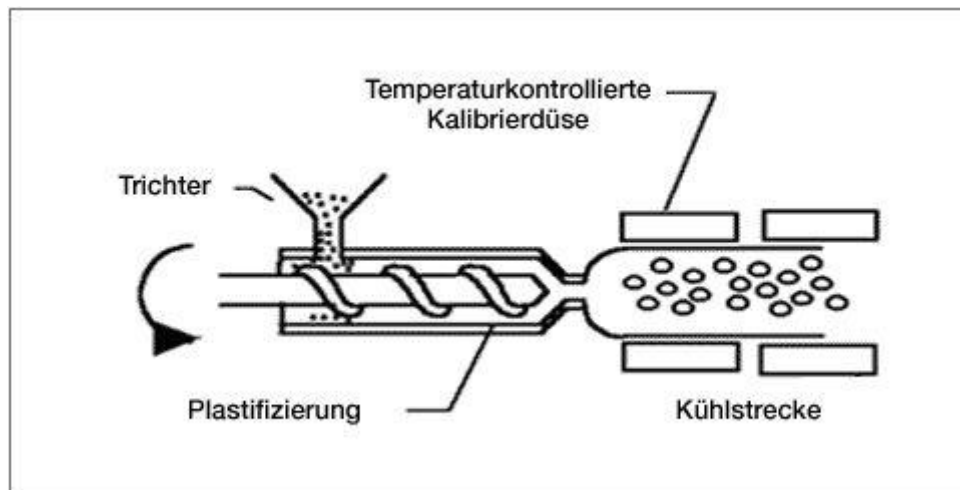


Abbildung 36: Freie Verschäumung [52]

Bei der freien Verschäumung trennt sich nach Verlassen der Düse das gelöste Gas von der Schmelze und das Extrudat schäumt auf. Dieser Vorgang endet entweder mit dem sich einstellenden Gleichgewicht zwischen dem Gasdruck in den Zellen und der Spannkraft der Schmelze in den Zellwänden, oder aber mit dem Kontakt mit einer Kalibrierung. Der Schäumvorgang verläuft dreidimensional. Bei Schlauchschäumen aus Ringdüsen kann dies, entsprechende Prozessführung vorausgesetzt, noch weitgehend ohne Formzwängung erfolgen. Bei allen anderen Geometrien kommt es aber zu unerwünschten Abweichungen, so z.B. tritt bei der Plattenextrusion via Breitschlitzdüse aufgrund des Schäumens in die Breite Wellenbildung (Korrugation) auf. Mitlaufende Kalibrierungen, wie Glättwerkwalzen oder Doppelbandpressen bei der Plattenherstellung, können hier Abhilfe schaffen [32].

2.5.5.2. Verschäumung nach Innen: Celuka-Verfahren

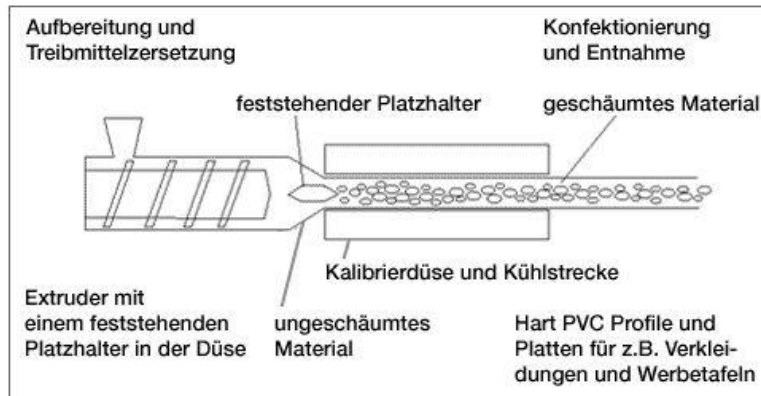


Abbildung 37: Celuka-Verfahren [52]

Im Gegensatz zur freien Verschäumung haben bei der Aufschäumung nach innen, dem so genannten Celuka-Verfahren, Düse und Kalibriereinheit die gleiche Größe. Durch einen Dorn in der Düse wird das Extrudat an die Wände geführt. Der Dorn fungiert als Platzhalter und erzeugt einen Hohlraum im Inneren des Extrudats, in den hinein die Kunststoffmasse aufschäumt. Dieses Konzept wird durch wandgleitende Schmelze begünstigt, weshalb es heute im Wesentlichen für PVC Anwendungen eingesetzt wird.

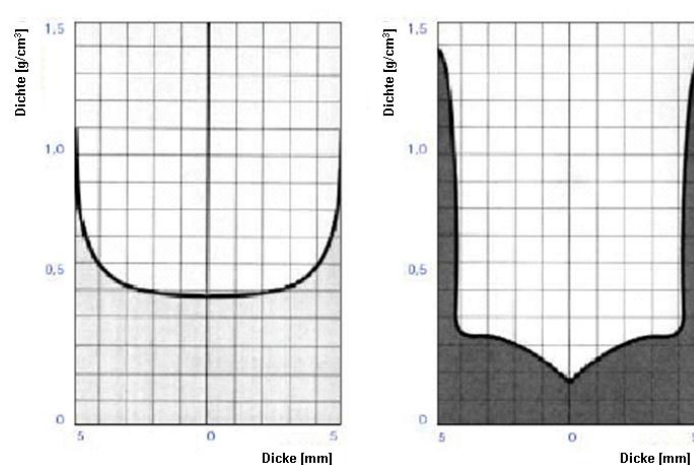


Abbildung 38: Dichteverteilung über die Dicke gemessen an 10 mm dicken PVC-U Platten, Vergleich von freier Aufschäumung (linkes Bild) mit dem Celuka Verfahren (rechtes Bild) [52]

2.5.5.3. Partielle Aufschäumung

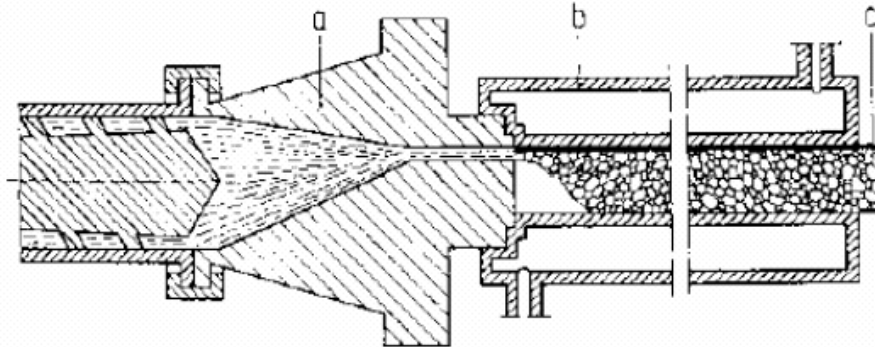


Abbildung 39: Verfahren der partiellen Aufschäumung. a) Düse, b) Kalibriereinheit, c) Polymerschaum [52]

Ähnlich wie beim Celuka Verfahren wird bei der partiellen Aufschäumung das Extrudat direkt in eine Kalibriereinheit extrudiert. Durch das dezentrale Einbringen des Schaums in die Kalibriereinheit kann der Schaum nur in eine Richtung expandieren um die Kalibrierung auszufüllen. Dabei entsteht ein Schaum mit einer einseitigen, kompakten Haut.

2.5.5.4. „Coalesced strand“ Technologie

Bei der „Coalesced strand“ Technik werden einzelne Schmelzestränge extrudiert und anschließend miteinander verschweißt. Für einen Schaum mit gleichmäßiger Zellstruktur ist ein möglichst hoher und schneller Druckabfall am Aufschäumpunkt eine gute Voraussetzung. So gesehen sind Blockwerkzeuge mit einer Viellochdüse (Abbildung 40) eigentlich ideale Schäumwerkzeuge. Leider kann damit nicht immer die gewünschte Produktform hergestellt werden.

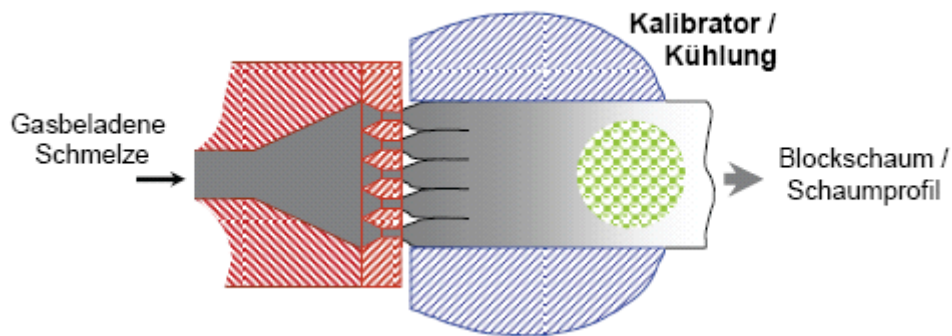


Abbildung 40: Viellochdüse (engl.: „multi hole die“) [37]

Die Idee, Stränge aus einer „multi-hole“ Düse zu extrudieren und anschließend zu verschweißen stammt von Wiley [53] aus dem Jahr 1971 und wurde von Malone [54] zur Herstellung von feinzelligen PE Schäumen weiterverfolgt. Speziell für die Stabilisierung von PP-Schäumen sind kleine Zellgrößen und geringe Schaumdichten von Vorteil. Die Expansion der Schmelze in 3 Dimensionsrichtungen verursacht bei der Verwendung von Breitschlitzdüsen zur Plattenherstellung Welligkeit im Schaum. Weiters ist bei Breitschlitzdüsen der Druckabfall für die Herstellung von Platten mit großen Querschnitten (engl.: „cross sections“) oftmals nicht ausreichend. Durch das Lochleistendesign kann der Düsendruck beliebig gesteuert werden und durch symmetrische Anordnung der Löcher Welligkeit im Schaum verhindert werden.

Der Druckabfall sollte auf jeden Fall über den gesamten Düsenaustrittsspalt gleich sein damit in allen Löchern die gleiche Druckabfallsrate und somit die gleichen Schäumbedingungen herrschen. Für ein zu realisierendes Produkt braucht es eine bestimmte Geometrie der Austrittsöffnung. Mit der gegebenen Schmelzeviskosität und dem erforderlichen Druckabfall ist damit der Mindestdurchsatz für das Produkt festgelegt.

2.5.6. Zellwachstum

Der Zellwachstumsprozess beschreibt das Anwachsen der stabilen Zellkeime, d. h. der Blasen, die nach der Nukleierungstheorie die kritische Größe für ein stabiles Wachstum erreicht haben. Das Blasenwachstum wird

- von der Druckdifferenz zwischen dem Inneren der Blase und dem sie umgebendem Medium,
- von Diffusion von Treibgas in bestehende Zellen,
- vom Kühleffekt durch die Phasenumwandlung des Treibfluids und
- von den viskoelastischen Eigenschaften des Polymers in Abhängigkeit von der Massetemperatur bestimmt.

Zu Beginn ist der Wachstumsprozess der Gasblasen durch die wirkenden hydrodynamischen Kräfte dominiert. Treibende Kraft für das Anwachsen der Blase ist die Druckdifferenz zwischen dem Inneren der Blase und dem sie umgebendem Medium [14]. Im Anfangsstadium des Zellwachstums kann der zeitabhängige Radius $R(t)$ einer kugelförmigen Gasblase in einem unendlich viskoelastischen Medium mit folgender Differentialgleichung beschrieben werden [55, 56]:

$$\rho_\gamma \left[\frac{3}{2} \left(\frac{dR(t)}{dt} \right)^2 + R(t) \frac{d^2 R(t)}{dt^2} \right] + \frac{4\eta_E(t)}{R(t)} \left(\frac{dR(t)}{dt} \right) = p_\alpha - p_\gamma - \frac{2\sigma_{\alpha\gamma}}{R(t)} \quad 22$$

Dabei entspricht ρ_γ der Dichte und η_E der Dehnviskosität des viskoelastischen Mediums, p_α dem Druck in der Gasblase, p_γ dem Druck im Medium und $\sigma_{\alpha\gamma}$ der Oberflächenspannung. Der dritte Term auf der linken Seite von Gleichung 22 beschreibt den Einfluss der viskoelastischen Eigenschaften des Mediums auf das Wachstum des Blasenradius. Als Kenngröße für die viskoelastischen Eigenschaften wird die Dehnviskosität verwendet [57].

Im Modell nach Gleichung 22 werden der Gastransfer in die wachsende Blase per Diffusion und nicht-isotherme Effekte, z.B. durch freiwerdende Wärme bei der Desorption des Gases aus der Polymer/Gas-Lösung, nicht berücksichtigt [14]. Wenn die wachsende Blase eine gewisse Größe erreicht hat, kann das Wachstum nicht mehr alleine durch den Druckunterschied aufrechterhalten werden [14]. Dies ist dann der Fall, wenn die Geschwindigkeit der Gaszufuhr in die Blase geringer ist, als es die aufgrund des Druckunterschieds und der hydrodynamischen Kräfte mögliche Zellwachstumsgeschwindigkeit erfordert. Der Zeitpunkt ist erreicht, wenn das Gas aus der direkten Begrenzungsschicht der Gasblase komplett entwichen ist. Das für den

weiteren Wachstumsprozess erforderliche Gas muss dann aus weiter entfernten Regionen in die Gasblase diffundieren. In diesem Stadium ist des Zellwachstum diffusionsgesteuert [57].

Abbildung 41 zeigt den vom Blasenwachstum beeinflussten Bereich des die Gasblase umgebenden Mediums. Der innere Bereich stellt die wachsende Blase dar. Sie wird von einer sphärischen Hülle an beeinflusstem Volumen umgeben, aus dem Gas per Diffusion in die wachsende Blase wandert. Aufgrund des in die Gasblase diffundierten Gases ist die Gaskonzentration in der Polymerschmelze in der direkten Umgebung der Gasblase herabgesetzt. Die Gaskonzentration ist direkt an der Oberfläche der Blase am geringsten und wird mit weiterem Abstand von der Blase größer, bis am Ende des durch Diffusion beeinflussten Bereichs die Sättigungskonzentration erreicht ist [57, 58].

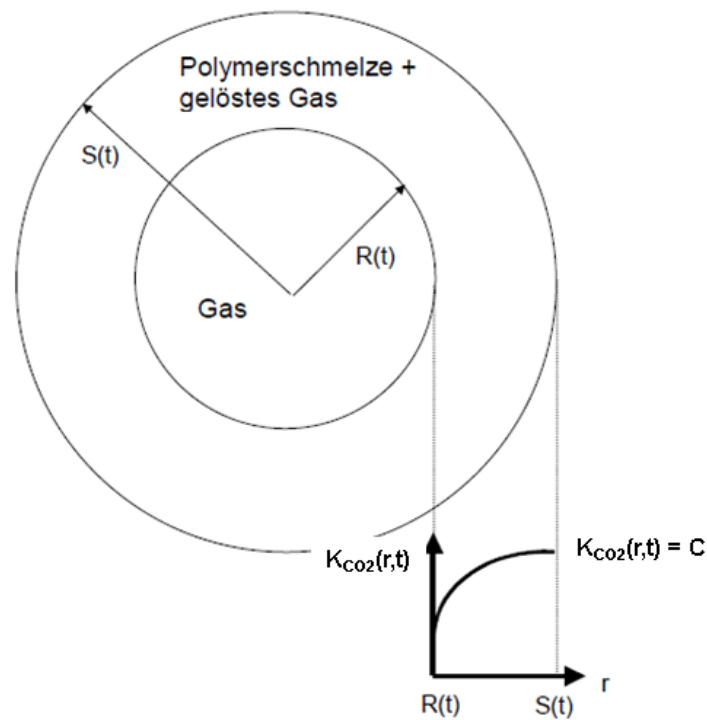


Abbildung 41: Schematische Darstellung einer wachsenden Gasblase mit dem Radius $R(t)$, die von einer ebenfalls wachsenden Hülle an beeinflusster Polymerschmelze mit dem Radius $S(t)$ umgeben ist. In dem Diagramm ist der Verlauf der Gaskonzentration $K_{CO_2}(r,t)$ in der Hülle schematisch dargestellt, wobei C der Sättigungskonzentration des Gases in der Polymerschmelze entspricht [nach 58].

Im Idealfall sind die Nukleierungsstellen gleichmäßig in der Schmelze verteilt, die Blasen wachsen alle zu gleicher Größe und es entsteht eine homogene Zellstruktur. Ist das nicht der Fall und treffen Blasen unterschiedlicher Größe aufeinander, ist aus energetischen Gründen die Diffusion von Gas in die größere Zelle begünstigt. Während des Zellwachstums stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der für die Vergrößerung der Blasenoberfläche A_α aufzubringende Oberflächenenergie $\sigma_{\alpha\gamma}$ und der durch den Gasdruck p_α in der Blase erzeugten Volumenarbeit in der Blase des Volumens V_α ein, welches für den Gleichgewichtszustand wie folgt beschrieben werden kann:

$$\sigma_{\alpha\gamma} dA_\alpha = p_\alpha dV_\alpha \quad 23$$

Für die als Kugel betrachtete Blase mit dem Radius r kann Gleichung 23 wie folgt umformuliert werden:

$$\sigma_{\alpha\gamma} 8\pi r dr = p_\alpha 4\pi r^2 dr \quad 24$$

Somit ergibt sich für den Gasdruck in der Blase:

$$p_\alpha = \frac{2\sigma_{\alpha\gamma}}{r} \quad 25$$

Demzufolge ist bei gleicher Oberflächenspannung der Gasdruck in einer kleinen Blase größer und somit der Druckunterschied zwischen dem Druck in der Polymer/Gas-Lösung und in der Gasblase geringer. Diese Tatsache bewirkt, dass beim Aufeinandertreffen zweier Blasen mit unterschiedlichem Volumen das Diffundieren des Gases in die größere Blase bevorzugt wird [57].

In der Folge werden die beiden konkurrierenden Mechanismen Zellnukleierung und Zellwachstum betrachtet. Aufgrund der durch den hohen Druckabfall am Werkzeugaustritt ausgelösten Übersättigung der Schmelze mit Treibfluid entstehen in der Schmelze Blasenkeime. Diese wachsen in der Folge durch hydrodynamische Kräfte und aus der Umgebung der Blasenkeime diffundierendes Treibfluid. Um die Blasenkeime herum entstehen so Regionen geringer Treibfluidkonzentrationen, in denen keine weitere Keimbildung möglich ist (Abbildung 42). Ob bei einer weiteren

Abnahme des Sättigungsdrucks neue Keime gebildet werden, hängt von den Regionen geringer Treibmittelkonzentrationen ab. Überschneiden sich diese Regionen, so kommt es zu keiner weiteren Keimbildung, da das Treibfluid bevorzugt in bereits vorhandene Zellen diffundiert und die lokale Treibfluidkonzentration zur Keimbildung nicht mehr ausreicht. Ist die Größe der Regionen geringer Treibfluidkonzentrationen kleiner als der Abstand zwischen den Zellen, so können in den Bereichen hoher Treibmittelkonzentrationen weitere Zellkeime entstehen [6].

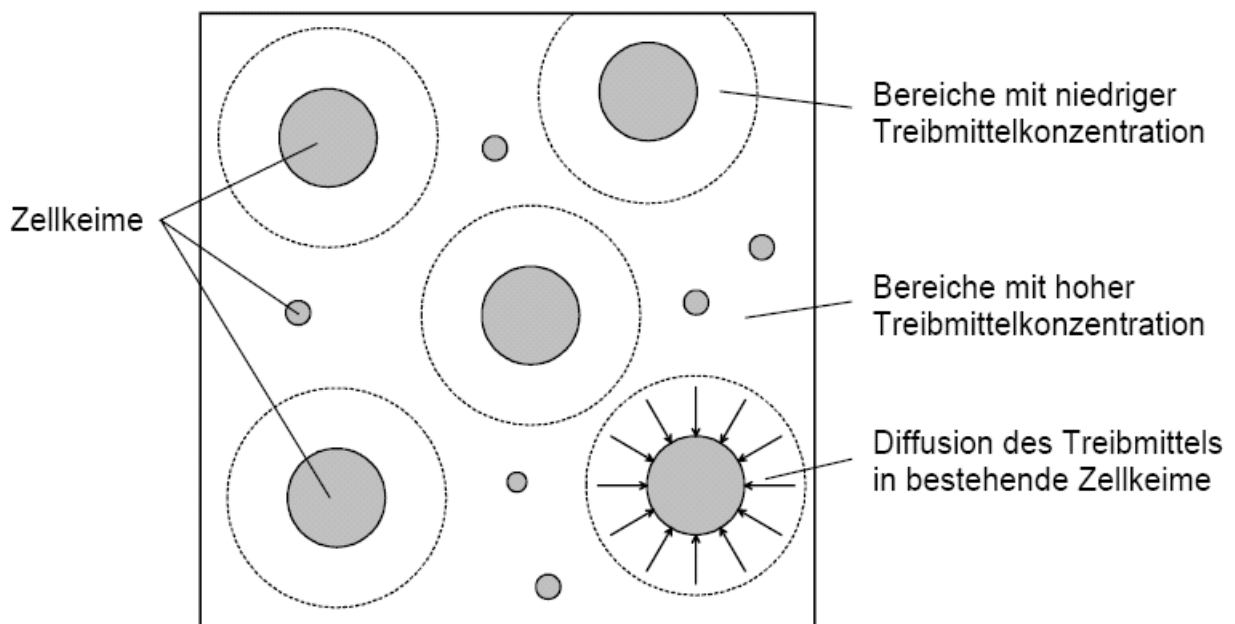


Abbildung 42: Blasen mit umliegenden Zonen geringer gelöster Gaskonzentration K_{CO_2} , wo keine weitere Nukleierung stattfinden kann. Ist der Abstand benachbarter Zellen (Gasblasen) größer als die niederkonzentrierten Zonen, kommt es weiterhin zu Zellnukleierung. Anderenfalls ist das Zellwachstum der Nukleierung bevorzugt [38].

Die Diffusionsmechanismen wurden bereits zuvor anhand der Fickschen Gesetze beschrieben. Eine Erhöhung der Zeit zur Diffusion von Gasmolekülen in bereits bestehende Zellen führt zu geringerer Nukleierungsdichte und größeren Zelldurchmessern. Anders ausgedrückt, vollzieht sich die thermodynamische Zustandsänderung nicht schnell genug, ist das Zellenwachstum der Bildung neuer Nuklei bevorzugt [37, 38].

In Abbildung 43 ist der idealisierte Druckverlauf zweier Systeme A und B über die Zeit dargestellt. Die Druckabfallsrate von System A ist dabei größer als jene von System B. Daher ist zum Zeitpunkt t_1 der Druck A bereits auf einen niedrigeren Wert abgesunken als der Druck B. In einer Polymer/Treibfluid-Lösung bilden sich also zum Zeitpunkt t_1 im Beispiel A aufgrund des höheren Übersättigungsgrades mehr Zellkeime. Zum Zeitpunkt t_2 sind diese Zellkeime durch Eindiffundieren des Treibmittels aus der Umgebung gewachsen.

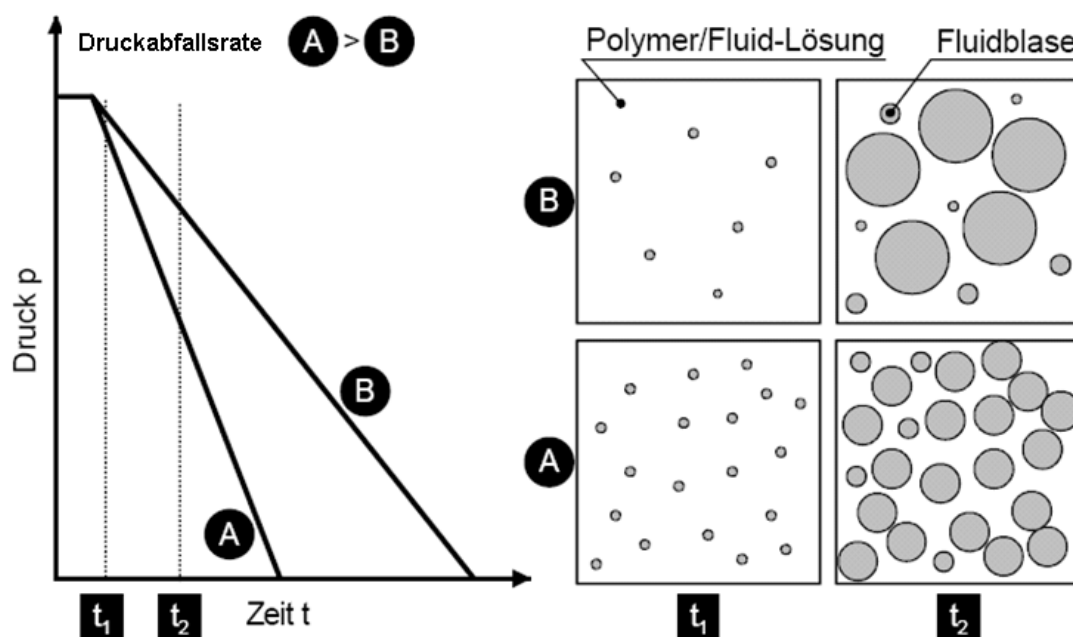


Abbildung 43: Einfluss der Druckabfallsrate auf die Keimbildung [48]

Der Treibfluidgehalt in der Polymer/Treibfluid-Lösung nimmt insgesamt ab, wobei sich die Abnahme im System B durch die geringere Druckabfallsrate deutlich langsamer vollzieht. Das heißt, dass im System A die Bereiche geringer Treibfluidkonzentrationen deutlich schneller wachsen als im System B. Folglich kommt es bei einer hohen Druckabfallsrate aufgrund der größeren Anzahl an Zellen und der schneller wachsenden Bereiche geringer Treibfluidkonzentrationen früher zu einer Überschneidung dieser Bereiche und damit zu einem Ende der Keimbildung. Da sich die Keimbildung im System B über einen längeren Zeitraum erstreckt, haben die zuerst gebildeten Zellen

auch mehr Zeit durch eindiffundierendes Fluid zu wachsen. Dieses Treibfluid steht anschließend jedoch nicht mehr zur Keimbildung zu Verfügung, weshalb im System B insgesamt weniger Zellen nukleiert werden. Diese Überlegungen verdeutlichen, dass die Bildung von Schäumen mit einer hohen Zelldichte bei einem gleichzeitig geringen Zelldurchmesser durch eine starke Druckabfallsrate begünstigt werden. Des Weiteren führt eine hohe Druckabfallsrate zu Schäumen mit einer gleichmäßigen Zellgrößenverteilung, da die Keimbildung früher abgeschlossen ist als bei geringer Druckabfallsrate.

Das Blasenwachstum in einem polymeren Schaum wird maßgeblich durch den Gasaustausch zwischen Schmelze und Zelle sowie durch die viskoelastischen Eigenschaften des Polymers bestimmt. Während der Gasaustausch auf die zuvor besprochenen Sorptions- und Diffusionsvorgänge zurückzuführen ist, werden die viskoelastischen Eigenschaften hauptsächlich durch die Wahl des Polymers und die Temperaturführung im Prozess beeinflusst [6]. Wie bereits erwähnt, wird die Polymerschmelze in den Zellwänden einer biaxialen Dehnbeanspruchung unterzogen. Wenn die Schmelzefestigkeit der Polymerschmelze zu gering ist, kann es zu einem Aufreißen der Zellwände und somit zur Vereinigung benachbarter Zellen kommen [57].

Das Blasenwachstum wird einerseits bei zu hoher Schmelztemperatur vom „gas loss“, dem Verlust von Treibgas an die Umgebung infolge instabiler Zellwände, andererseits bei zu tiefer Schmelztemperatur von der Kristallisation der Polymermatrix, beeinflusst (Abbildung 44).

Die Schmelztemperatur bestimmt also das Wachstum der Schaumblasen und deren Stabilisierung mit. Bei Düsenaustritt zeigen sich die im Folgenden beschriebenen Erscheinungsbilder.

Bei einem Druckabfall unter dem Sättigungsdruck trennt sich das gelöste Gas, eine komplette Trennung der Gas- von der Polymerphase ist thermodynamisch der günstigste Zustand. Bei hoher Prozesstemperatur expandiert die Schmelze gleich nach dem Austreten aus der Düse durch schnell wachsende Keime sehr stark und hat somit

einen großen Aufschäumwinkel θ . Bei hohen Schmelzetemperaturen ist die Diffusionsneigung des Gases, wie zuvor erläutert, besonders hoch. Das Gas dringt durch die dünnen Zellwände und schließlich auch durch die Schaumhaut in die Umgebung. Durch diesen Gasverlust verringert sich der Anteil, der für das Blasenwachstum verantwortlich ist, und der Expansionsgrad ist entsprechend klein. Wenn also die Polymerschmelze nicht zu einem geeigneten Zeitpunkt erstarrt und die Zellen stabilisiert, kollabieren diese. Die Stabilisierung der Zellwände kann durch eine hohe Schmelzefestigkeit oder dem Dehnverfestigungsvermögen der Polymere unterstützt werden. Bei hoher Schmelzetemperatur expandiert der Schaum also sehr schnell, der Winkel θ ist groß, die Zellen kontrahieren aber anschließend wieder. Dieses Phänomen wird in der Literatur als „gas loss“ bezeichnet [50, 58].

Die Schmelzen teilkristalliner Polymere erstarren bei der Kristallisation während ihrer Abkühlung. Beim Schäumen erstarren somit die Zellstrukturen im Bereich der Kristallisationstemperatur T_K des Polymers. Tritt die Kristallisation ein bevor das gesamte gelöste Gas aus der Polymermatrix in die Zellen diffundiert ist, expandiert der Schaum nicht zur Gänze. Dementsprechend kommt der richtigen Wahl der Schmelzetemperatur große Bedeutung zu. Bei niedriger Schmelzetemperatur sinkt die Diffusionsneigung des Gases und der Winkel θ wird dadurch kleiner (Abbildung 44).

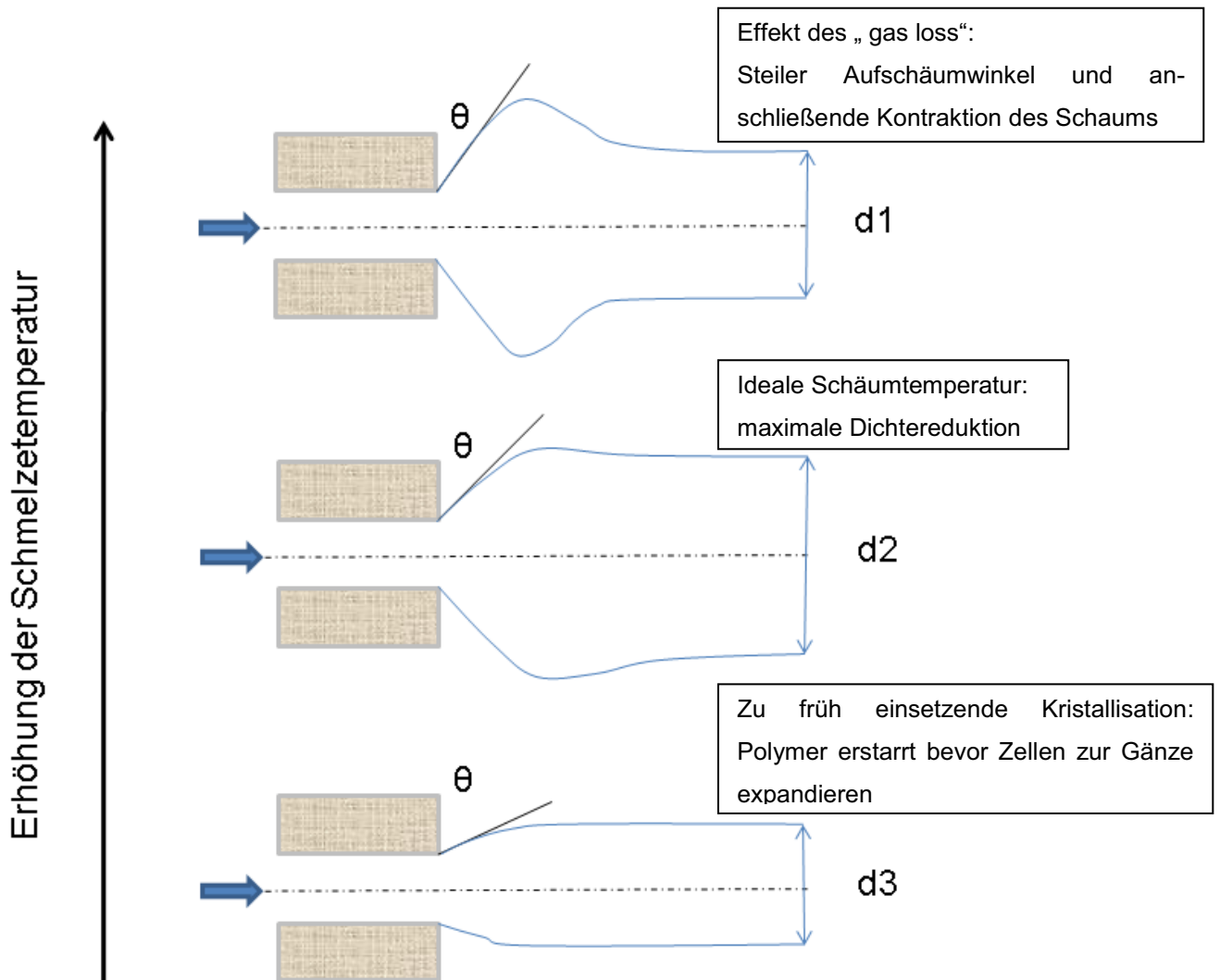


Abbildung 44: Darstellung des Einflusses der Schmelztemperatur auf die Expansionsrate beim Düsenaustritt [58]

2.5.7. Zellstabilisierung

Unter Schaumstabilisierung versteht man die Fixierung der Schaumstruktur durch Abkühlung. Dabei wird die Viskosität der Polymerschmelze so stark erhöht, dass der Druck in der Zelle für eine weitere Ausdehnung nicht mehr ausreicht und die Zellwände so stabil sind, dass die weiterhin stattfindenden Diffusionsvorgänge die Schaumstruktur nicht mehr verändern. Nach Düsenaustritt sollte der Schaum möglichst schnell

abgekühlt bzw. stabilisiert werden, um die nach dem Aufschäumen meist noch sehr gleichmäßige und feine Schaumstruktur aufrecht zu erhalten. Kann das Produkt nicht schnell und gleichmäßig genug abgekühlt werden, kommt es zu unregelmäßigen Zellgrößen innerhalb des Schaumprodukts. Außerdem kann je nach Treibmittelwahl auch Nachschäumen oder Kollabieren des Schaums beobachtet werden.

Deshalb ist der nächste, wichtige Schritt beim Schäumen die Kontrolle der Volumenexpansion zu einem erwünschten Wert. Durch die hohe Diffusivität von niedermolekularem CO_2 verglichen mit Langketten-Treibgasen, wie z.B. Butan und Pentan, kommt es beim Expansionsvorgang verstärkt zu einem Ausdiffundieren des CO_2 durch die Außenschicht des Schaums. Aufgrund dieses Gasverlusts ist es schwierig, einen mikrozellularen Schaum niedriger Dichte mit einem hohen Volumenexpansionskoeffizienten herzustellen.

Es gilt daher den Verlust von CO_2 über die Zellwände zu vermeiden, was vor allem bei Schäumen mit geringer Dichte und folglich sehr dünnen Zellwänden sehr wichtig und schwierig ist. Hohe Temperaturen während des Schäumens erhöhen wie zuvor gezeigt die Diffusionsrate von CO_2 . Um dem Gasverlust, dem Kollabieren der Zellen und der Kontraktion des Schaums entgegenzuwirken, sollten die äußeren Schaumschichten durch kontrolliertes Kühlen zum einen in der Schaumdüse, zum anderen in den Nachfolgeeinheiten, eingefroren werden [9].

2.6. Mechanische Eigenschaften von geschäumten Polymeren

James L. Throne [14] erläutert den Zusammenhang zwischen mechanischen Eigenschaften X_S von Schäumen und deren Dichte:

$$\frac{X_S}{X_M} = \left[\frac{\rho_S}{\rho_M} \right]^k \quad 26$$

wobei die Indizes S und M für die Eigenschaften des Schaums beziehungsweise jene der ungeschäumten Matrix stehen. Der Faktor k liegt zwischen 1 und 2 und besagt, dass die Eigenschaften eines Schaums gleich oder in einem größeren Verhältnis abfallen als dessen Dichte.

Die Endeigenschaften des Polymerschaums sind außer von den Eigenschaften der Matrix sehr stark von der Schaumstruktur (offenzellig, geschlossenzellig) und Schaummorphologie (Zellgröße und Zellgrößenverteilung) beeinflusst.

Gibson [60] und Ashby [61] gehen in ihrem Modell weiter und beschreiben eine Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von Schäumen X_S von 3 Faktoren (Abbildung 45):

- relative Dichte des Schaums $\left(\frac{\rho_S}{\rho_M} \right)$,
- mechanische Eigenschaften der ungeschäumten Polymermatrix (E_M, σ_{yM}) und
- Schaumstruktur, in der Form von offenzelliger und geschlossenzelliger Struktur, ausgedrückt durch den Parameter (Φ).

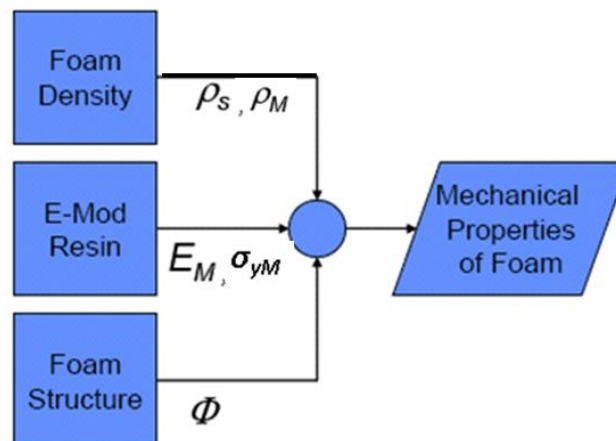


Abbildung 45: Einflussfaktoren auf die mechanischen Eigenschaften des Schaums, Modell von Gibson und Ashby [16, 62]

Wenn ein Schaum zusammengedrückt wird, kann man im Spannungs-Dehnungs-Diagramm drei Bereiche unterscheiden: Bei kleinen Verformungen verhält sich der Schaum linear-elastisch. Es folgt ein Plateau mit fast gleichbleibender Spannung. In diesem Bereich beulen sich die Zellwände und Zellkanten aus, bis sie schließlich kollabieren. Anschließend werden die kollabierten Zellwände zusammengepresst. Es kommt zu einer Verdichtung des Matrixmaterials [61].

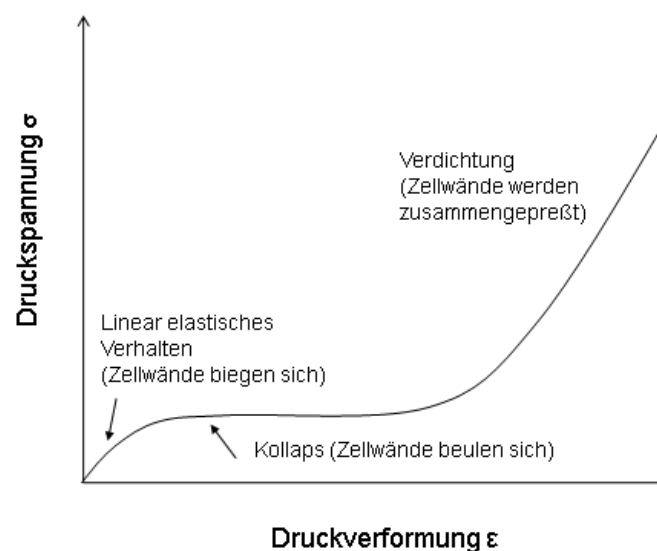


Abbildung 46: Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Kunststoffschaums bei Druckbelastung [60]

2.6.1. Offenzellige Schäume

2.6.1.1. Linear-elastischer Bereich

In den folgenden Betrachtungen wird von einer quadratischen Form der Schaumzelle ausgegangen. Abbildung 47 zeigt ein idealisiertes kubisches Modell einer offenen Schaumzelle. Die Zellwände („cell faces“) sind in diesem Modell offen. Kompaktes Matrixmaterial befindet sich nur in den Zellkanten („cell edges“) mit der Dicke t und der Länge l .

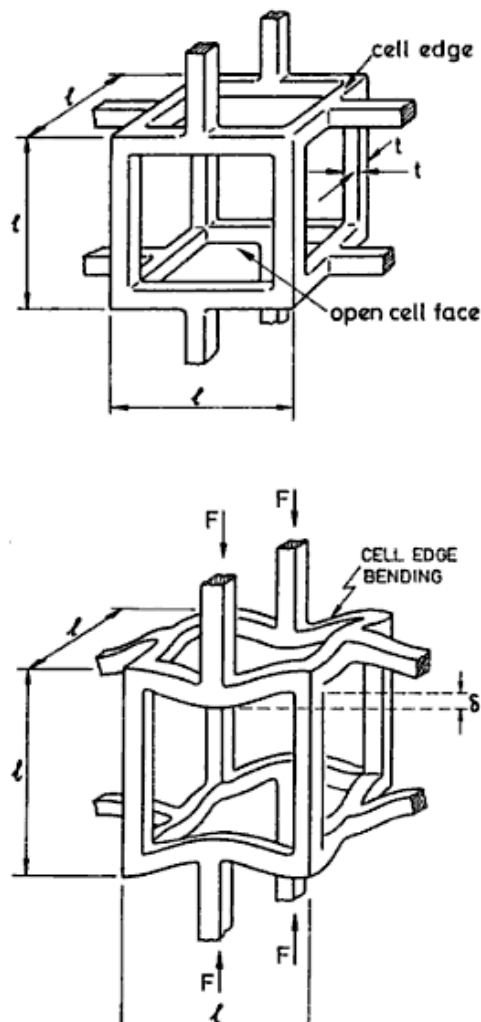


Abbildung 47: Kubisches Modell eines offenzelligen Schaums und die Zellkanten- durchbiegung („cell edge bending“) während linear-elastischer Verformung [60]

Bei kleinen Verformungen verbiegen sich die Zellkanten zunächst wie kleine Balken mit dem E-Modul des Matrixmaterials E_M , die an beiden Enden eingespannt sind. In Abbildung 47 erkennt man, wie sich ein kubisches Zellenmuster eines offenzelligen Schaums dabei verzerrt. Die Durchbiegung lässt sich aus der Theorie der einfachen Balkenbiegung, wie sie für die Biegeprüfung später hergeleitet wird, berechnen. Damit erhalten wir die Steifigkeit einer Einheitszelle und folglich den Elastizitätsmodul des Schaums, ausgedrückt mithilfe der Länge l und der Dicke t der Zellkante. Für den offenzelligen Schaum gilt: Das Produkt von der Dichte des Matrixwerkstoffes und dem Volumen der Zellkanten ist proportional dem Produkt von der Dichte des Schaums und dem Volumen der Schaumzelle [60].

$$\rho_M t^2 l \sim \rho_S l^3 \quad 27$$

$$\frac{\rho_S}{\rho_M} \sim \left(\frac{t}{l}\right)^2 \quad 28$$

In der Realität sind die Zellgeometrien natürlich komplizierter als im idealisierten kubischen Modell nach Abbildung 47. Sie deformieren sich aber nach dem gleichen Mechanismus. Im kubischen Modell wird vorausgesetzt, dass Zellen immer an den Mittelpunkten der Kanten ihrer Nachbarzellen anbinden. Die Durchbiegung der Zellkante hat nach der Balkentheorie folgende Proportionalität.

$$\delta \sim \frac{Fl^3}{E_M I} \quad 29$$

Die im Modell eingezeichnete Kraft F ist proportional zu Druckspannung und Länge in folgender Form:

$$F \sim \sigma l^2, \quad 30$$

die Druckverformung ε zur Durchbiegung δ

$$\varepsilon \sim \frac{\delta}{l} \quad 31$$

und das Trägheitsmoment zur Dicke t der Zellkante

$$I \sim t^4. \quad 32$$

Daraus ergibt sich für den E-Modul offenzelliger Schäume E_S folgender Zusammenhang [60]:

$$E_S = \frac{\sigma}{\varepsilon} = C_1' \frac{E_M I}{l^4} = C_1 E_M \left(\frac{\rho_S}{\rho_M} \right)^2 \quad 33$$

Analog lässt sich der Schubmodul eines offenzelligen Schaumes G_S mit

$$F \sim \tau \cdot l^2 \quad 34$$

und

$$\gamma \sim \frac{\delta}{l} \quad 35$$

berechnen [60]:

$$G_S = \frac{\tau}{\gamma} = C_2' \frac{E_M I}{l^4} = C_2 E_M \left(\frac{\rho_S}{\rho_M} \right)^2. \quad 36$$

Aus dem Zusammenhang

$$G_S = \frac{E_S}{2(1+\nu)} \quad 37$$

ergibt sich nach dem Ansatz und experimentellen Untersuchungen von Gibson für offenzellige Schäume die Poisson-Zahl [60]

$$\nu = \frac{C_1}{2C_2} - 1 \approx \frac{1}{3}. \quad 38$$

2.6.2. Geschlossenzellige Schäume

2.6.2.1. Linear-elastischer Bereich

Bei geschlossenzelligen Schäumen hat im linear-elastischen Bereich bei kleinen Verformungen sowohl die Steifigkeit der Zellkante als auch die Dehnung, beziehungsweise Stauchung, der Zellwand Einfluss auf die mechanische Eigenschaft des Schaums X_S . In den meisten geschlossenzelligen Schäumen lagert sich das Matrixmaterial bevorzugt in den Zellkanten an. Die Aufteilung des Matrixmaterials in Zellkanten und Zellwände soll in weiterer Folge durch den Parameter Φ beschrieben werden [60].

- Φ ist der Volumenanteil der Matrix, welcher sich in den Zellkanten befindet.
- $(1 - \Phi)$ ist der Volumenanteil der Matrix, welcher sich in den Zellwänden befindet.
- $\Phi = 1$ gilt somit für den offenzelligen Schaum.

In Abbildung 48 ist ein kubisches Zellenmuster eines geschlossenzelligen Schaums abgebildet. t_e ist die Dicke der Zellkante und t_f jene der Zellwand.

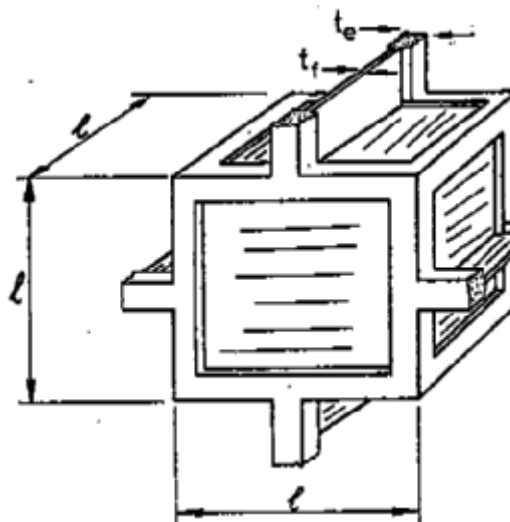


Abbildung 48: Kubisches Modell eines geschlossenzelligen Schaums [60]

Für den Volumenanteil der Matrix Φ , welcher sich in den Zellkanten befindet, gilt:

$$\phi = \frac{\text{Volumenanteil_Zellkanten}}{\text{Volumenanteil_Zellkanten} + \text{Volumenanteil_Zellwände}} \quad 39$$

$$\phi \sim \frac{lt_e^2}{lt_e^2 + l^2t_f} = \frac{t_e^2}{t_e^2 + t_f l} \quad 40$$

Für die relative Dichte gilt: das Produkt der Dichte des Matrixwerkstoffes und dem Volumen der Zellkanten und Zellwände ist proportional dem Produkt der Dichte des Schaums und dem Volumen der Schaumzelle.

$$\rho_M (lt_e^2 + l^2t_f) \sim \rho_S l^3 \quad 41$$

$$\frac{\rho_S}{\rho_M} \sim \frac{lt_e^2 + l^2t_f}{l^3} \quad 42$$

Aus diesen Zusammenhängen erhält man die Zusammenhänge für $\frac{t_f}{l}$ und $\frac{t_e}{l}$:

$$\frac{t_f}{l} \sim (1 - \Phi) \frac{\rho_S}{\rho_M} \quad 43$$

$$\frac{t_e}{l} \sim \Phi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\rho_S}{\rho_M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 44$$

Die Kraft F verursacht die Durchbiegung δ der Zellkante. Die Arbeit $\frac{1}{2}F\delta$ muss aufgebracht werden um die entgegen wirkenden Kräften der Zellkantenbiegung und der Zellwandverzerrung zu überwinden. Der durch Zellkantenbiegung hervorgerufene Widerstand ist proportional zu $\frac{1}{2}S_e\delta^2$, wobei S_e die Steifigkeit der Zellkante beschreibt

($S_e \sim \frac{E_M I}{l^3}$). Der durch Zellwandverzerrung hervorgerufene Widerstand ist proportional

zu $\frac{1}{2}E_M \varepsilon^2 V_f$, wobei ε die Dehnung verursacht durch die Verzerrung der Zellwand und

V_f das Volumen der Matrix in der Zellwand beschreibt ($\varepsilon \sim \frac{\delta}{l}$, $V_f \sim l^2 t_f$). Daraus ergibt sich für den E-Modul geschlossenzelliger Schäume E_S folgender Zusammenhang [60]:

$$\frac{1}{2} F \delta = C \frac{E_M I \delta^2}{l^3} + C' E_M \left(\frac{\delta}{l} \right)^2 l^2 t_f \quad 45$$

und in weiterer Folge mit $I \sim t_e^4$ und $E_S \sim \frac{F/l^2}{\delta/l}$

$$\frac{E_S}{E_M} = C'' \left[\frac{t_e}{l} \right]^4 + C''' \frac{t_f}{l} \quad 46$$

und mit $\frac{t_f}{l} \sim (1 - \Phi) \frac{\rho_S}{\rho_M}$ und $\frac{t_e}{l} \sim \Phi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\rho_S}{\rho_M} \right)^{\frac{1}{2}}$

$$\frac{E_S}{E_M} = C_4 \Phi^2 \left[\frac{\rho_S}{\rho_m} \right]^2 + C_4' (1 - \Phi) \frac{\rho_S}{\rho_M}. \quad 47$$

Analog ist auch der Schubmodul eines geschlossenzelligen Schaumes G_S von der Zellwanddehnung beeinflusst und lässt sich wie folgt berechnen [60]:

$$\frac{G_S}{E_M} = C_5 \Phi^2 \left[\frac{\rho_S}{\rho_m} \right]^2 + C_5' (1 - \Phi) \frac{\rho_S}{\rho_M}. \quad 48$$

2.6.2.2. Nicht linear-elastischer Bereich und Verdichtung

Die Kraft F verrichtet bei plastischer Druckverformung δ die Arbeit $F\delta$. Der Rotationswinkel der vier Kantengelenke ist proportional zu $\frac{\delta}{l}$ und die Arbeit, die an den vier Gelenkspunkten verrichtet wird, ist proportional zu $\frac{M_p \delta}{l}$. Die Zellwand wird eine Strecke proportional zu δ gedehnt, wobei die Arbeit $\sigma_{yM} \delta_f l$ aufgebracht wird [60]. Für den plastischen Kollaps ergibt sich für geschlossenzellige Schäume folgender Zusammenhang:

$$F\delta = CM_p \frac{\delta}{l} + C' \sigma_{yM} \delta t_f \quad 49$$

wobei C und C' Konstante sind. Ersetzt man F durch $\sigma_{pIS} l^2$ und M_p durch $\sigma_{yM} t_e^3$ erhält man

$$\frac{\sigma_{pIS}}{\sigma_{yM}} = C'' \left(\frac{t_e}{l} \right)^3 + C''' \frac{t_f}{l} \quad 50$$

und in weiterer Folge

$$\frac{\sigma_{pIS}}{\sigma_{yM}} = C_6 \left(\Phi \frac{\rho_S}{\rho_M} \right)^{\frac{3}{2}} + C'_6 (1 - \Phi) \frac{\rho_S}{\rho_M}. \quad 51$$

3. Beschreibung der Extrusionsschäumanlage für das physikalische Schäumen am IKV Leoben

3.1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Kombination aus dem Massekunststoff Polypropylen mit CO₂ als Treibmittel ist wirtschaftlich interessant und führt zu guten Produkteigenschaften. Die verfahrenstechnische Umsetzung zur Herstellung einer CO₂-geschäumten, dickwandigen Platte aus Polypropylen ist allerdings sehr anspruchsvoll und wurde deshalb zum Thema dieser Arbeit auserwählt. Für amorphe Thermoplaste ist die Erzielung einer geringen Materialdichte und einer hohen Blasenanzahl (Zelldichte) bei der Herstellung dickwandiger Platten heute schon Stand der Technik. Bei teilkristallinen Thermoplasten wird das Verarbeitungsfenster in der Extrusion sehr eng, was zu erheblichen Problemen im Prozess führt.

Um die Verarbeitung von Polypropylen und CO₂ zu Schaumplatten studieren zu können, wurde ein möglichst flexibles Konzept für eine Versuchsanlage entwickelt, das es erlaubt, die Prozessführung in allen prozesskritischen Verfahrensschritten gezielt und getrennt voneinander zu variieren, um die verschiedenen Einflüsse auf die Schaumstruktur analysieren zu können.

Das Ziel dieses Arbeitsschwerpunktes war die Auslegung und Konstruktion einer Extrusionsschäumanlage für das physikalische Schäumen von Polypropylen (PP) zur Herstellung dickwandiger Platten geringer Dichte (im Bereich von 300 kg/m³) und feinzelliger Porenstruktur mit Zelldurchmessern < 500 µm.

3.2. Anforderungen an das Anlagenkonzept für das physikalische Schäumen

Der Prozessablauf der Herstellung geschäumter thermoplastischer Halbzeuge umfasst folgende Schritte (siehe auch Abbildung 14, S.37):

- Plastifizieren des Polymers
- Einmischen des Treibmittels
- Bildung einer Polymer/Treibmittel-Lösung
- Induzierte Keimbildung (Nukleierung)
- Kontrolliertes Blasenwachstum und Schaumstabilisierung

Bei der Extrusion kommen der thermodynamischen Prozessführung und der Erzielung einer homogenen Mischung aus Gas und Schmelze Schlüsselpositionen zu. Ein vollständiges Aufschmelzen der Polymerrezeptur und eine homogene Verteilung der zugesetzten Additive vor dem Einspritzen des Treibfluids ist Voraussetzung für einen erfolgreichen Schäumprozess. Nach dem Injizieren von Treibmittel muss eine homogene Mischung aus Polymer und Treibmittel bei hohem Druck erreicht werden. Dazu sind entsprechende Scher- und Mischelemente im Extrusionsprozess notwendig. Diffusionsprozesse dominieren die homogene Verteilung des Treibmittels. Eine definierte thermodynamische Instabilität initiiert die Bildung von Treibmittelkeimen in der Schmelze. In der Extrusion fungiert ein rapider Druckabfall als thermodynamische Instabilität. Je schärfer und abrupter dieser Druckabfall handhabbar ist, desto kleiner und homogener fallen Mikrokeime des Treibmittels aus der Mischung aus. Die Anzahl der im Nukleierungsschritt gebildeten Mikrokeime dominiert die spätere Zellstruktur und damit die Eigenschaften des mikrozellularen Produktes. Die Entspannung der unter Druck stehenden Polymer/Treibmittel-Lösung erfolgt in der Düse. Die Herausforderung bei der Auslegung der Düse besteht darin, die gewünschte Geometrie des geschäumten Endprodukts unter Berücksichtigung der erforderlichen Druckabfallsraten umzusetzen. Ein Vorschäumen in der Düse kann schwerwiegende Folgen auf das Schaumergebnis haben.

Der zweite prozesskritische Schritt ist das kontrollierte Aufschäumen des Extrudates. Dazu muss die Formmasse einerseits durch Kühlung während des Extrusionsprozesses auf eine geeignete Schmelze- und Dehnviskosität gebracht werden und andererseits das Aufschäumen nach Düsenaustritt kontrolliert werden.

Die Stabilisierung des Schaums nach Düsenaustritt erfolgt bei der Schaumplattenherstellung durch gekühlte Platten, Kühlwalzen oder einer

temperierbaren Doppelbandpresse. Diese Nachfolgeeinheiten kühlen die äußerste Haut des Schaums ab, stabilisieren die Schaumzellen an der Oberfläche und dämmen so den Gasverlust ein.

3.3. Umsetzung des Konzeptes

Entsprechend den dargestellten Anforderungen wurde ein Anlagenkonzept mit folgenden, wesentlichen Komponenten erstellt (Abbildung 49):

- Einschneckenextruder mit Gaseinbringung [24D]
- dynamische Misch- und Kühlstrecke [8D]
- statische Misch- und Kühlstrecke (Sulzer, Fluitec)
- Düse
- Nachfolgeeinheit (Raupenabzug)

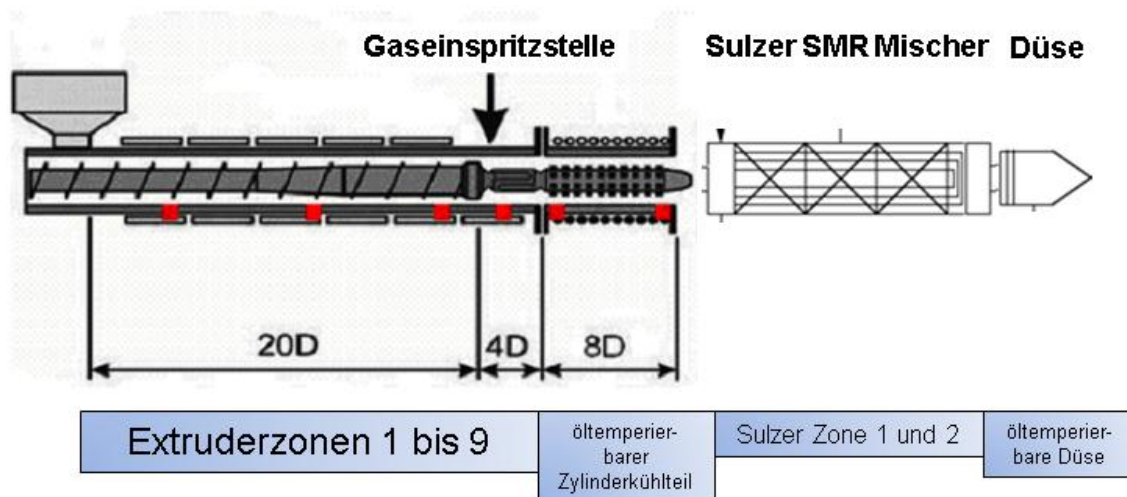


Abbildung 49: Prinzipielle Darstellung des Anlagenkonzeptes

3.3.1. Einschneckenextruder mit Gaseinbringung und dynamische Misch- und Kühlstrecke

Folgende Anforderungen wurden an den Einschneckenextruder gestellt:

- Wirksame Schneckenlänge 32D
- Fördern und Plastifizieren des Kunststoffgranulates
- Einmischen und Lösen des inerten Gases (CO₂)
- Kühlen der begasten Schmelze im dynamischen Mischteil
- Aufbau des erforderlichen Druckes für die Ausformung

Um die oben genannten Forderungen zu erfüllen, wurde der am IKV Leoben bestehende 24D lange Extruderzylinder Type RE.1.45.24CO (Zylinderdurchmesser 45 mm) der Fa. Rosendahl Maschinen GmbH (Pischelsdorf/A) mit einem 8D langen, öltemperierbaren Zylinderteil ausgestattet. Der Aufschmelzvorgang soll am Ende des Hauptzylinders nach 24D abgeschlossen sein. Die Begasung erfolgt gegen Ende des Hauptzylinders.

Aufgrund der gestellten Anforderungen wurde folgendes Schneckenkonzept verwendet:

- doppelgängige Einzugs-, Kompressions- und Meteringzone,
- Blisterring,
- Maddockscherteil und
- Mischteil (Kühlzone).

3.3.1.1. Einzugs-, Kompressions- und Meteringzone

Hier soll der für die Extrusion erforderliche Druck aufgebaut und das Kunststoffgranulat plastifiziert werden. Der Extruder weist einen axial genuteten Einzug mit konisch auslaufenden Nuten auf, wodurch fördersteife Betriebsbedingungen garantiert werden können. Das heißt der größte Druck tritt am Ende der Nutbuchse auf, die nachfolgenden Zonen werden „überfahren“ (negativer Druckgradient). Der Durchsatz ist dadurch weitestgehend gegendruckunabhängig.

Die Schnecke ist doppelgängig und weist in der Einzugszone eine Steigung von 0,8 D auf. Am Beginn der Kompressionszone wird die Steigung zunächst kontinuierlich auf 1,4 D erhöht. Dadurch kann die Materialaufbereitung schonender erfolgen. Für den Rest der Kompressionszone und für die Meteringzone bleibt die Steigung auf 1,4 D.

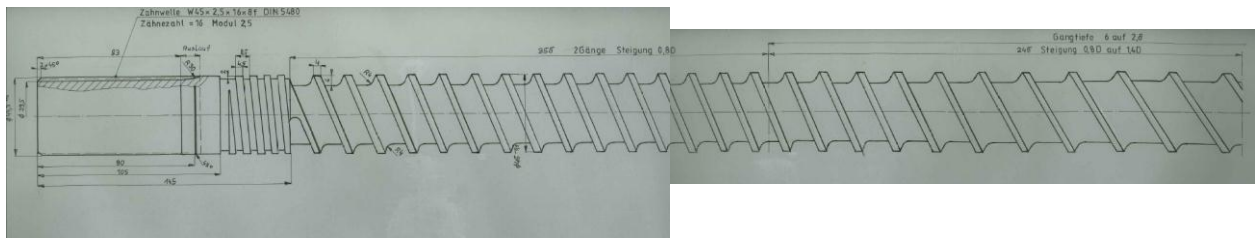


Abbildung 50: Einzugszone und Kompressionszone der doppelgängigen Schaumschnecke

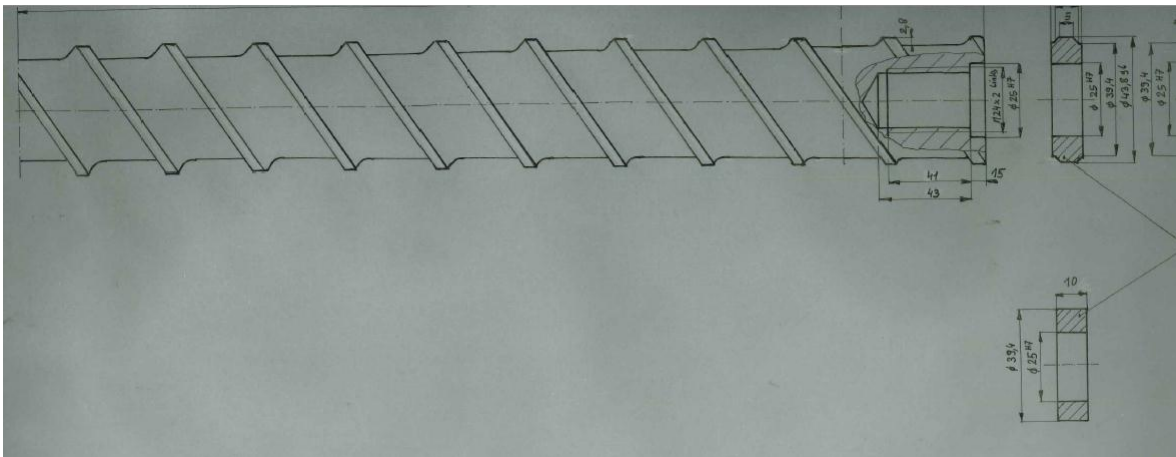


Abbildung 51: Meteringzone und Blistering der doppelgängigen Schaumschnecke

3.3.1.2. Blistering

Der Blistering am Ende der Meteringzone dient einerseits dazu, gegebenenfalls auftretende unaufgeschmolzene Partikel zurückzuhalten. Andererseits soll er einen Druckabfall bewirken, sodass das Gas nicht in die hinteren Schneckengänge zurückströmen kann. Die Barrierespaltweite beträgt 0,6 mm. Der Blistering kann bei Bedarf auch ausgetauscht werden, so dass keine Barriere vorliegt.

3.3.1.3. Maddockscherteil

Das 4D lange Maddockscherteil ist als Einzelteil gefertigt und ist an beiden Enden mit einem Gewindezapfen versehen. Dazwischen befinden sich der Blistering, eine

Scheibe und ein konisches Dekompressionselement. So kann das Scherteil auf die Schnecke und das Mischteil auf das Scherteil aufgeschraubt werden.

Die Begasung erfolgt noch vor dem Scherteil. Im Scherspalt sollen die Gasblasen gedehnt und zerteilt werden, wodurch die benetzte Schmelzeoberfläche vergrößert wird und sich das Gas schneller lösen kann. Die Schmelzebegasung erfolgt einheitlich, da das Gas in jedem Fall den Scherspalt passieren muss. Der Einsatz eines Maddockscherteils für die Gaseinmischung stellt eine technologisch vollkommen neuartige Vorgehensweise dar.

Das Maddockscherteil besteht aus zwei Einlauf- und zwei Auslaufnuten. Der Nutquerschnitt ist kissegmentförmig, die Nuten weisen einen linearen Kanaltiefenverlauf auf. Die Berechnung des Scherteils wurde mit einem am Institut entwickelten Berechnungsprogramm durchgeführt. Die 6 mm tiefen und 20 mm breiten Nuten gewährleisten einen geringen Druckverbrauch des Scherteils. Auch die Schubspannungsverteilung im Scherspalt ist möglichst gleichmäßig [63].

Bei begasten PP-Schmelzen kann die Viskosität um bis zu 30 % abfallen. Berechnungen mit diesen Viskositätswerten zeigen ähnliche Druck- und Schubspannungsverläufe wie beim unbegasten Zustand. Das Schubspannungsniveau ist natürlich niedriger, auch der Druckverbrauch fällt aufgrund der niedrigeren Viskosität geringer aus.

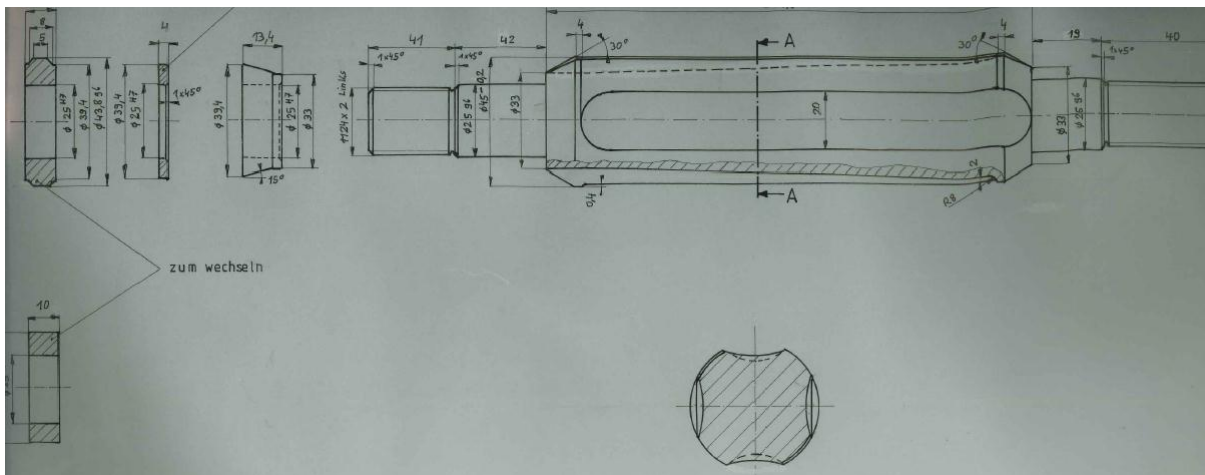


Abbildung 52: Blisterring und Maddockscherteil

3.3.1.4. Gaseinbringung

Die Gaseinbringung erfolgt mit dem kommerziell erworbenen Kolbengasverdichter DSD 500 der Fa. Maximator (Zorge, D), der samt Infrastruktur in Abbildung 53 dargestellt ist. Die DSD 500 verdichtet das von der Gasversorgung ankommende flüssige CO₂ in speziellen, druckluftbetriebenen Kompressoren auf Drücke bis 500 bar und dosiert auch bei Extrudergedruckfluktuation sehr gleichmäßig. Dies ist einer Kombination aus einem patentierten Massestromregelungskonzept und einem dynamischen Proportionalregelventil zu verdanken. Genauer ist in der Bedienungsanleitung der DSD 500 nachzulesen.

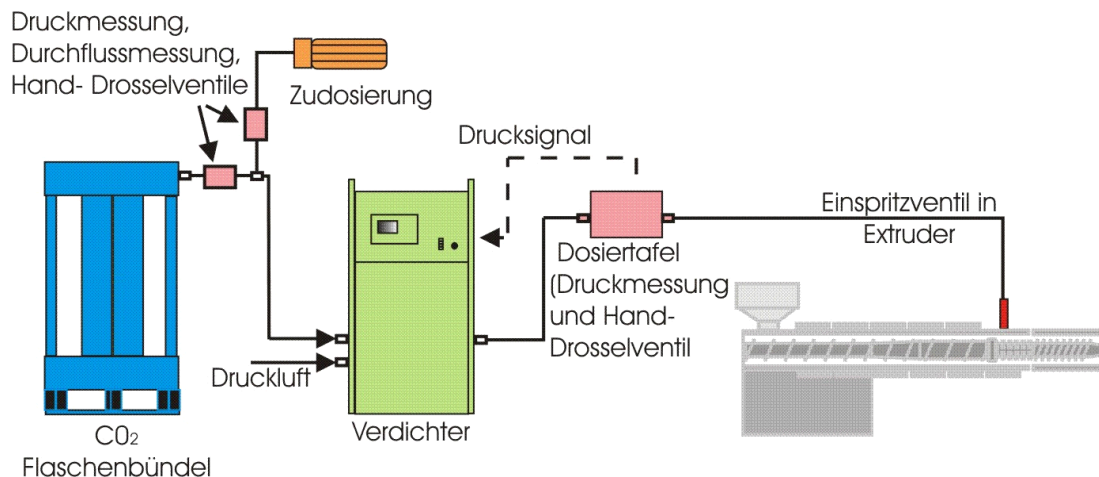


Abbildung 53: Schematische Darstellung der Gasdosierstation [Linde Gas]

3.3.1.5. Dynamische Misch- und Kühlstrecke

Im Bereich der öltemperierbaren 8D Zylinderverlängerung wird die Schmelze homogenisiert und gekühlt. Die Schneckenstege sind in diesem Bereich unterbrochen und ermöglichen so eine Durchmischung der Masseanteile in den benachbarten Schneckengängen. Die Kühlung erfolgt über den öltemperierbaren Zylindermantelteil. Das Mischteil (Abbildung 54) besteht aus vier Primärkanälen mit einer Steigung von 2D, die Stege werden durch 4 Sekundärkanäle mit einer Steigung von 4,93D durchbrochen.

Die Mischteiltiefe beträgt 4 mm, die Länge 8D. Die Stege sind auf der passiven Seite abgeschrägt, damit die Dissipation in den Leckspalten verringert werden kann. Das Mischteil ist im Bereich der gekühlten Zylinderverlängerung angeordnet und dient dazu, die Schmelze herunterzukühlen.

Bei einer Extrusionsschnecke würde im Bereich von etwa 2/3 der Kanaltiefe trotz einer längeren Kühlstrecke eine heiße Seele zurückbleiben, da hier keine Umwälzung der Schmelze auftritt und die Verweilzeit minimal ist. Die Durchbrüche ermöglichen einen Materialaustausch zwischen den Kanälen, wodurch auch diese Schmelze ausreichend gekühlt werden soll.

Die Berechnung des Mischteils wurde von Zitzenbacher C. am IKV Leoben [63] mit dem Programm Polyflow durchgeführt. Als Modell wurde ein Achtel-Segment des Mischteils generiert, da sonst die erforderliche Elementanzahl zu groß gewesen wäre. An der Zylinderwand wurden als Randbedingung 170°C , an der Schneckenoberfläche 190°C vorgegeben. Als Eintrittstemperatur für das erste Mischteilsegment wurden 230°C definiert. Die Berechnung wurde so durchgeführt, dass die berechnete Austrittstemperaturverteilung eines Segmentes als neue Eintrittstemperaturverteilung des nächsten Segmentes herangezogen wurde. Die Berechnung erfolgte für die begaste Schmelze (30% niedrigere Viskosität). Bei einer Drehzahl von 25 min^{-1} kann die Schmelze demnach von 230°C auf 178 bis 183°C gekühlt werden (Abbildung 55).

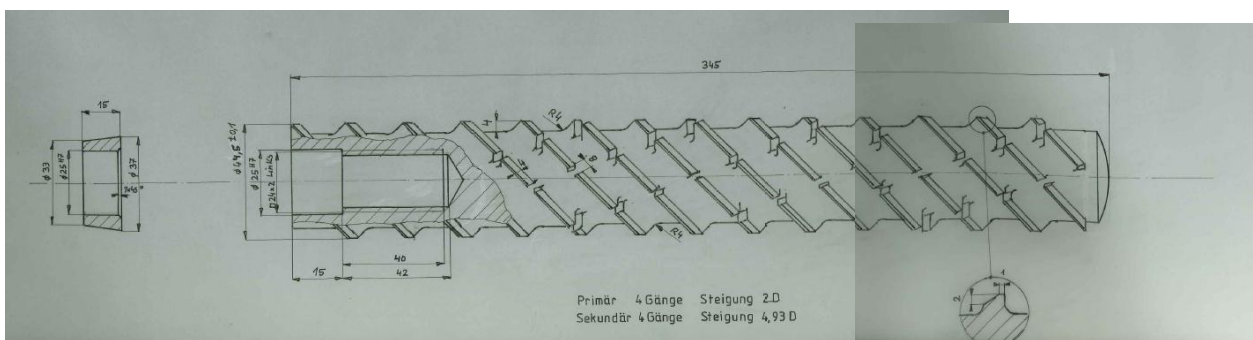


Abbildung 54: Mischteil

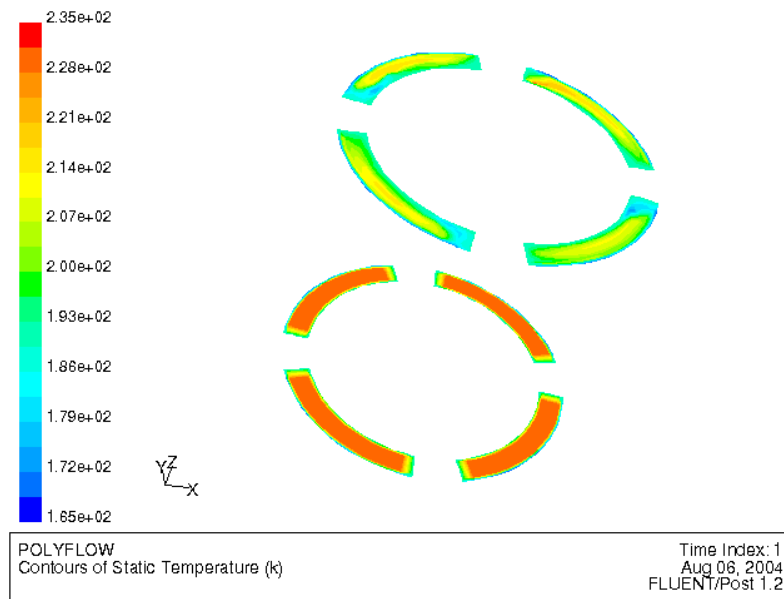


Abbildung 55: Simulation des Temperaturprofils in [°C] mit Polyflow S vor und nach der Mischsektion in der Zylinderverlängerung bei Kühlung über den öltemperierten Zylindermantel [63]

Die Misch- und Kühlvorgänge begünstigen die Löslichkeit des Treibgases in der Schmelze und ermöglichen so ein kontrolliertes Zellwachstum nach Düsenaustritt. Nachteil des dynamischen Mischteils ist, dass bei hohen Drehzahlen die Kühlwirkung durch Scherung herabgesetzt wird. Deshalb muss der Extruder bei sehr niedrigen Drehzahlen (z.B. 25 min^{-1}) gefahren werden, damit zusätzliche Dissipation die Schmelze nicht weiter aufheizt.

3.3.2. Statische Misch- und Kühlstrecke

3.3.2.1. Statischer Mischer der Fa. Sulzer

Der SMR-Mischer der Fa. Sulzer, Winterthur (CH), erzielt seine Mischwirkung durch wiederholte Aufteilung, Umschichtung und Zusammenführung der Schmelze. Der Mischer besteht aus mehreren identischen Mischelementen, die um 90° versetzt angeordnet sind. Je mehr Mischelemente verwendet werden, desto feiner ist die Schichtenaufteilung und besser die Homogenisierung der Materialmischung.

Der Sulzermischer ist ein reines Mischelement und kann nicht zur Kühlung der Schmelze verwendet werden – im Gegenteil: durch Dissipation stieg bei den Versuchen die Massetemperatur beim Durchfließen des Mixers etwas an.

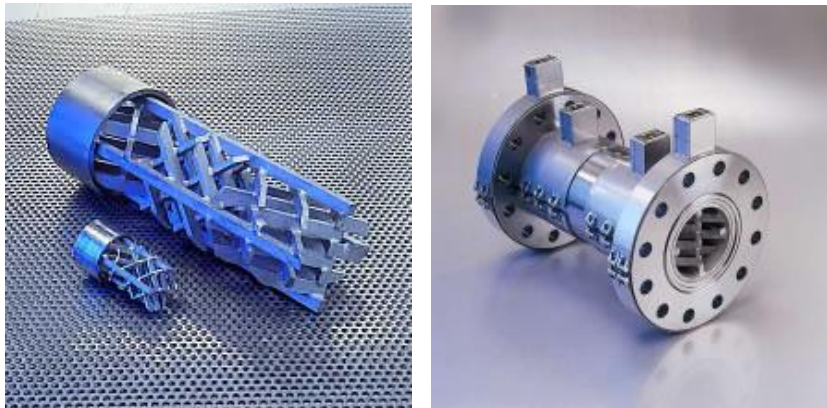


Abbildung 56: Mischelement des SMR-Mischers der Fa. Sulzer, bzw. Zylinderteil mit integrierten Mischelementen und 2 Heizzonen [Sulzer Chemtech]

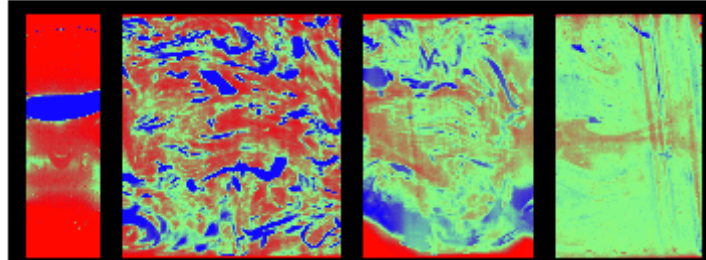


Abbildung 57: Mischzustand von mehreren Materialkomponenten nach 4, 6 und 8 Mischelementen [Sulzer Chemtech]

Bei den Versuchen am IKV wurde ein SMR-Mischer mit Durchmesser 45 mm und 4 Mischelementen eingesetzt.

3.3.2.2. Statischer Mischer der Fa. Fluitec

Der CSE-XR der Fa. Fluitec, Neftenbach (CH), hat ein ähnliches Mischprinzip wie der SMR-Mischer der Fa. Sulzer, bietet aber zusätzlich die Möglichkeit der Schmelzekühlung. Dieser Wärmetauscher besteht aus einem öltemperierbaren Mischbündel, welches in einem ebenfalls öltemperierbaren Doppelzylindermantel

eingeschoben ist. Die Mischelemente bringen immer wieder neue Masseteile an die temperierten Oberflächen und ermöglichen so eine effiziente Schmelzekühlung. Die hohe radiale Mischleistung erlaubt eine sehr hohe Wärmeübertragung und vermeidet Maldistributionseffekte (Verstopfung von einzelnen Rohren durch abrupte Viskositätsanstiege).

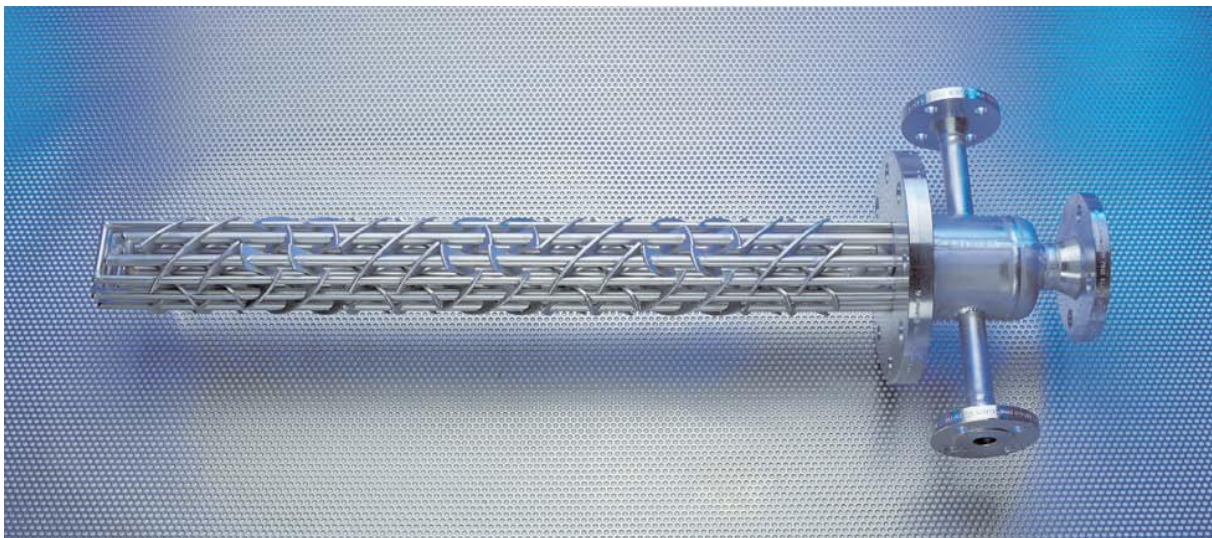


Abbildung 58: Rohrbündel des CSE-XR Wärmetauschers der Fa. Fluitec [Fluitec]

Bei den Versuchen wurde ein CSE-XR Mischer mit 3 Mischelementen und einem Innendurchmesser von 145 mm und einer Länge von 886 mm eingesetzt (Abbildung 59).

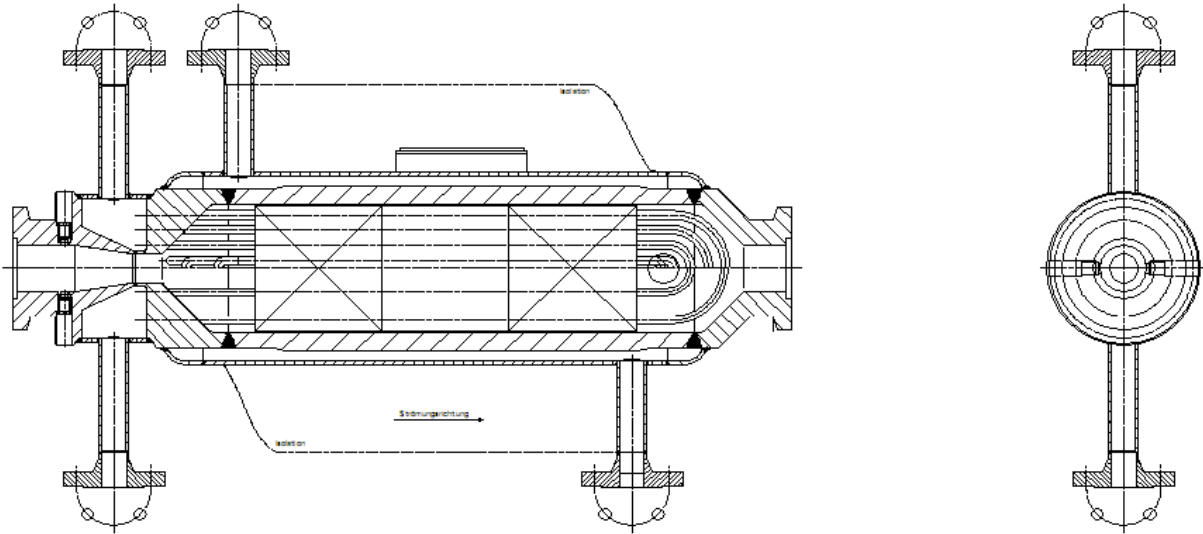


Abbildung 59: Kopie der Werkstattzeichnung des kompletten Fluitec Wärmetauschersystems CSE-XR, Rohrbündel und Doppelmantel, beide öltemperierbar [Fluitec]

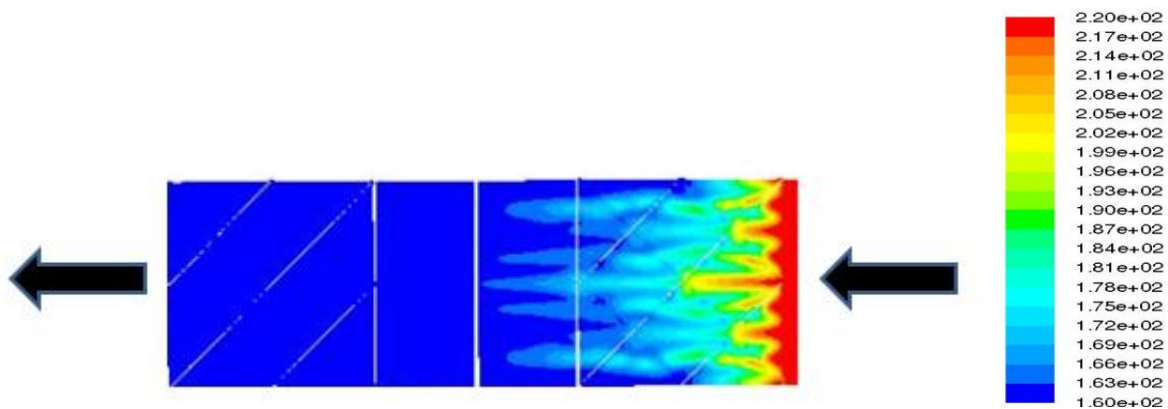


Abbildung 60: Entwicklung der Massetemperatur von Daploy WB130HMS (Borealis) in [°C] bei 3 Mischsektionen im Rohrbündel. Die Simulation der Fa. Fluitec bestätigt die hohe Kühlleistung des Wärmetauschers. Bereits nach einem Segment ist die Masse von 220°C auf 160°C abgekühlt [Fluitec].

Da die Schergeschwindigkeit im Wärmetauscher bei 1 sek^{-1} liegt, kann die Massetemperatur auch bei größeren Massedurchsätzen gesenkt werden. In Versuchen am IKV im Zuge dieser Arbeit mit Daploy WB130HMS und 1 Gew.-% CO_2 wurde die

Effektivität der Kühlung der dynamischen Mischstrecke des Verlängerungsteils der Schnecke mit jener des CSE-XR Wärmetauschers bei gleichem Durchsatz (6,6 kg/h) verglichen. Im ersten Fall war die Düse direkt nach der dynamischen Mischstrecke an den Extruderzylinder geflanscht, im anderen war der CSE-XR Mischer zwischen Extruder und Düse montiert. Generell konnte mit dem statischen CSE-XR Mischer die Massetemperatur weiter abgesenkt werden als im dynamischen Mischteil. Bei 160°C Temperatur des Temperiermediums (Öl) sank die Massetemperatur im dynamischen Mischer aufgrund der Schererwärmung lediglich auf 178°C, während im statischen Mischer die Massetemperatur auf 167°C reduziert werden konnte (Abbildung 61).

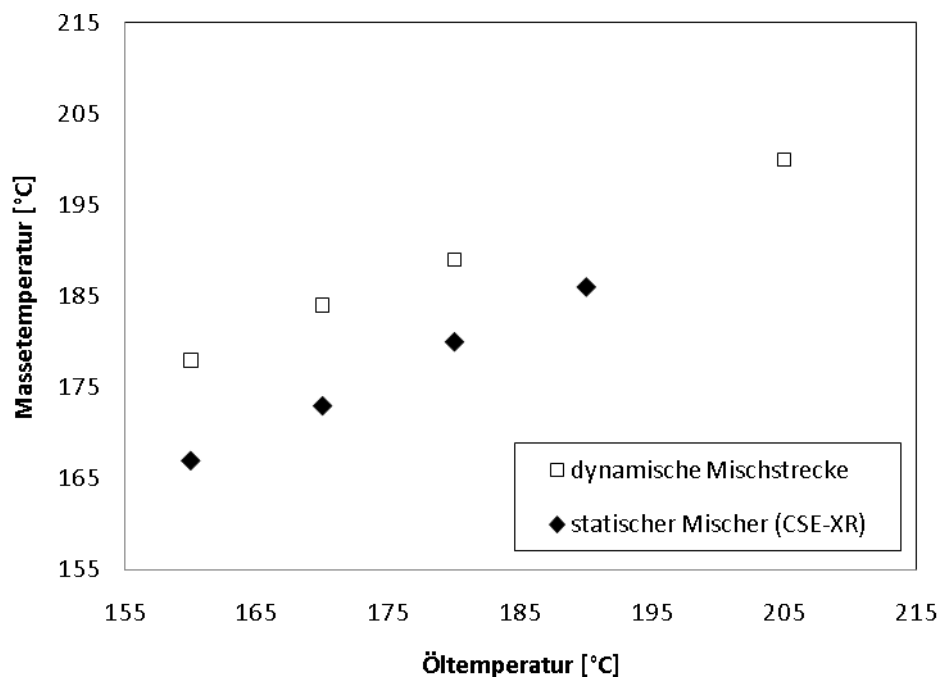


Abbildung 61: Auftrag der tatsächlichen Massetemperatur über der Temperatur des Temperiermediums Öl im dynamischen Mischteil der 8D Zylinderverlängerung und im CSE-XR Mischer

Bei 205°C des Temperiermediums Öl lag die Massetemperatur unter der Öltemperatur. Es dürfte also Wärme über die Zylinderwand des statischen Mixers nach außen verloren gehen. Dies bestätigte auch die Temperaturanzeige der Zylinderwand-

temperatur des statischen CSE-XR Mischers, die auch unter der Öltemperatur lag. Bei schrittweiser Reduzierung der Öltemperatur ging auch die Massetemperatur schrittweise bis auf 167°C im statischen CSE-XR Mischer herunter. Bei 170°C Öltemperatur passte sich die Massetemperatur noch einigermaßen an und betrug 173°C. Danach wurde allerdings ein Break-Even-Point erreicht. Bei 160°C Öltemperatur lag die Masse mit 167°C doch schon deutlicher über den 160°C. Ebenfalls zu beobachten ist ein moderater Druckanstieg bei Absenkung der Öltemperatur bis auf 170°C, bei weiterer Abkühlung auf 160°C stieg der Druck verhältnismäßig stark an. D.h. entweder begann die Viskosität plötzlich stark anzusteigen, oder der Mischer verstopfte sich (Einfrieren bzw. Festkleben der Schmelze an der Zylinderwand oder zwischen den Stäben). Diese Versuche zeigen die Schwierigkeiten, die das Abkühlen einer teilkristallinen PP-Schmelze mit sich bringt.

Die Versuchsreihen in Kapitel 5 und 6, welche den Einfluss von verschiedenen Polypropylenen und von Nukleierungsmitteln studieren, wurden aufgrund der hohen Verweilzeit im CSE-XR Wärmetauscher mit dem SMR Sulzermischer bei 180°C Massetemperatur durchgeführt. Für die Untersuchungen in Kapitel 5.4, welche den Einfluss der Massetemperatur behandeln, wurde der CSE-XR Wärmetauscher von Fluitec aufgebaut.

3.3.3. Düsen

Ist der Druck im Düsenlippenbereich unter den Lösungsdruck des Treibmittels gesunken, führt dies zur Expansion des Materials. Es erfolgt die Ausbildung der Schaumstruktur.

Die Anzahl der beim Schäumprozess nukleierten Keime, die sogenannte Nukleierungsdichte, bestimmt die Schaumstruktur des Produkts. Sie ist von folgenden Faktoren abhängig:

Materialbezogene Faktoren:

- Polymermatrix (Dehnviskosität und Schmelzefestigkeit der zu schäumenden Polymere)

- Höhe des gelösten Gasanteils
- Additive zur heterogenen Nukleierung (Talkum, endotherme Treibmittel)

Prozessbezogene Faktoren:

- Höhe des Druckabfalls über die Nukleierungsdüse (bzw. die Düsenlippen)
- Druckabfallsrate, Druckgradient
- Scherraten im Düsenlippenbereich
- Einfluss der Massetemperatur

Die prozessbezogenen Faktoren werden wesentlich von der Düsengeometrie beeinflusst. Die grundlegenden Untersuchungen zur Prozessführung wurden mit einfachen, öltemperierbaren Düsen mit Rundlöchern unterschiedlicher Geometrie durchgeführt. Drei unterschiedliche Rundlochdüsen kamen bei den Versuche zur Anwendung.

Düse 1: Durchmesser 2 mm, Länge 7,8 mm

Düse 2: Durchmesser 4 mm, Länge 30 mm

Düse 3: Durchmesser 4 mm, Länge 45 mm

Das Rundprofil erlaubt ungehindertes Aufschäumen in alle Richtungen und eignet sich gut für die Untersuchung der Zellgrößen und Schaumstrukturen.

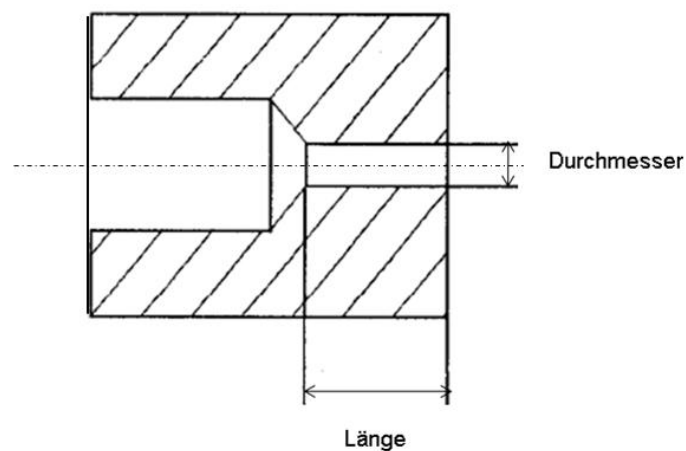


Abbildung 62: Skizze der Rundlochdüsen mit der Länge L und dem Durchmesser D

Zur Herstellung von Schaumplatten wurde in Anlehnung an die „coalesced strand“ Technologie ein öltemperierbarer Düsenkörper mit einem Einsatz mit 26 kleinen Bohrungen (Viellochblende) im Düsenlippenbereich konstruiert. Die Vielloch-Blende (9) im Bereich des Materialaustritts ermöglicht also einen rapiden Druckabfall direkt bei Austritt des Polymer/Treibmittel-Gemisches aus der Düse. Die Löcher in der Blende sind so angeordnet, dass sich die extrudierten Schaumstränge („multi-strands“) nach Düsenaustritt zu einer Plattengeometrie zusammenschweißen.

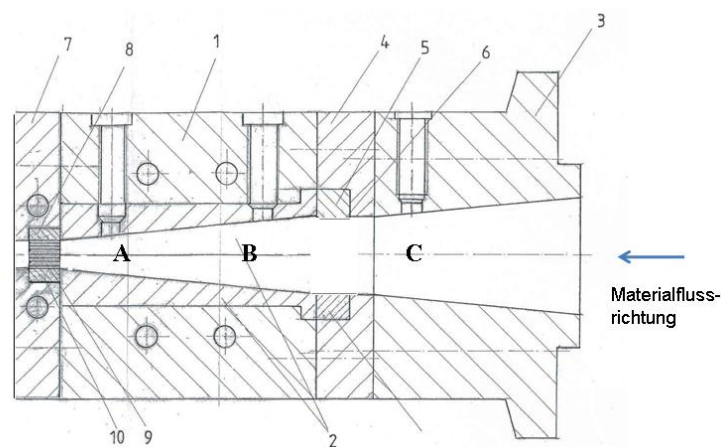


Abbildung 63: Kopie der Zusammenstellungszeichnung der Viellochdüse: (1) öltemperierbarer Düsenkörper, (2) Düsenkanal, (3) Flansch, (4, 5, 6) Dichtringe, (7) öltemperierbare Düsenlippenplatte, (9) integrierte Vielloch-Blende, (8, 10) Fixierungsschlitze für die Blende

In der Viellochdüse wird die Schmelztemperatur über Schwertfühler an den Positionen A und C gemessen. Der Schmelzedruck wird an Position B gemessen. Die Düse kann direkt an den Zylinder des Extruders angeflanscht werden. Die Düse hat einen runden Eingang und einen schlitzförmigen Ausgang, in dem der Vielloch - Düseneinsatz eingebaut ist. Mit Hilfe der gemessenen Viskositätsdaten wurde mit repräsentativen Größen eine Viellochblende mit 26 Bohrungen ausgelegt.

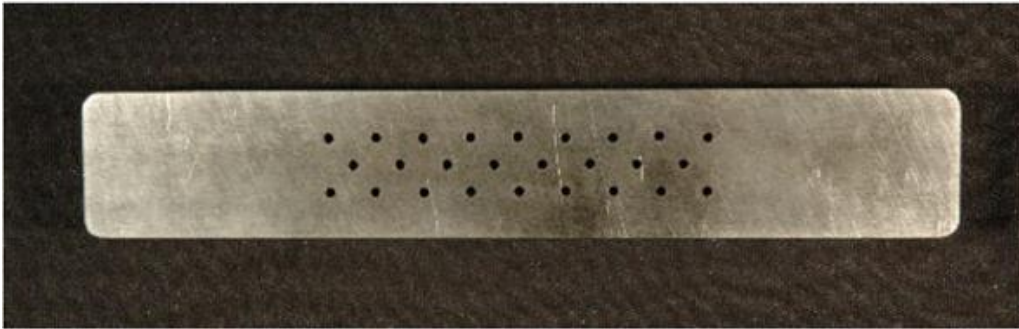


Abbildung 64: Detail 9: Vielloch-Düseneinsatz; Durchmesser der Löcher 1,5 mm, Länge 20 mm. Der horizontale Mittelpunktabstand beträgt 7 mm, der vertikale 4 mm.

Der Vielloch-Düseneinsatz wurde so ausgelegt, dass bei gleichem Durchsatz der untersuchten Polypropylene nahezu der gleiche Druckabfall und die gleiche Druckabfallsrate wie in Rundlochdüse 3 entstehen.

4. Betrachtung der Vorgänge beim Schäumen in den eingesetzten Düsen

4.1. Scherrheologische Charakterisierung

Mit Hilfe rheologischer Charakterisierungsmethoden wird das Fließverhalten von Polymerschmelzen untersucht. Die Kenntnis des Fließverhaltens im geschmolzenen Zustand unter Scherung ist Grundlage für die Beurteilung und Vorhersage des Verarbeitungsverhaltens der Polymerwerkstoffe [57].

Um die Vorgänge in den Schaumdüsen analysieren zu können, wurden im Zuge der Arbeit rheologische Messungen am Polypropylen PPC3640, Total Petrochemicals (Datenblatt im Anhang), durchgeführt.

4.1.1. Messung des spezifischen Volumens

Das am Institut für Kunststoffverarbeitung zur Verfügung stehende pvT-Messgerät, PVT 100, Fa. SWO Polymertechnik GmbH, Krefeld/D, dient zur Messung des spezifischen Volumens von Kunststoffen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur sowohl im Festkörper als auch im Schmelzebereich. Im Zuge der Messungen durch Stadler M. [64] am IKV Leoben wurde das Material im isobaren Abkühlmodus bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 6 K/min zwischen 240°C und 40°C untersucht. Die Messungen erfolgten entlang 5 Isobaren (400 bis 800 bar). Die pvT-Daten können im Schmelzebereich über ein Modell nach Menges beschrieben werden und dienen zur Berechnung des Volumenstroms aus dem Massedurchsatz bei einem mittleren Druck und mittlerer Temperatur im Rheometerspalt. Obwohl isotherme pvT-Messungen in diesem speziellen Fall prozessnäher wären, wurden die Untersuchungen im isobaren Modus durchgeführt, da so die thermische Belastung der Kunststoffprobe geringer ist und es nur zu vernachlässigbaren Unterschieden bei den Ergebnissen führt. Der Einfluss des gelösten Treibmittels auf das spezifische Volumen wurde ebenfalls vernachlässigt.

Abbildung 65 zeigt das pvT-Diagramm des Materials PPC3640 unter isobarer Abkühlung. Die Isobaren von 400 bis 800 bar wurden experimentell bestimmt und die weiteren Daten wurden über das Modell nach Menges (IKV-Aachen) beschrieben.

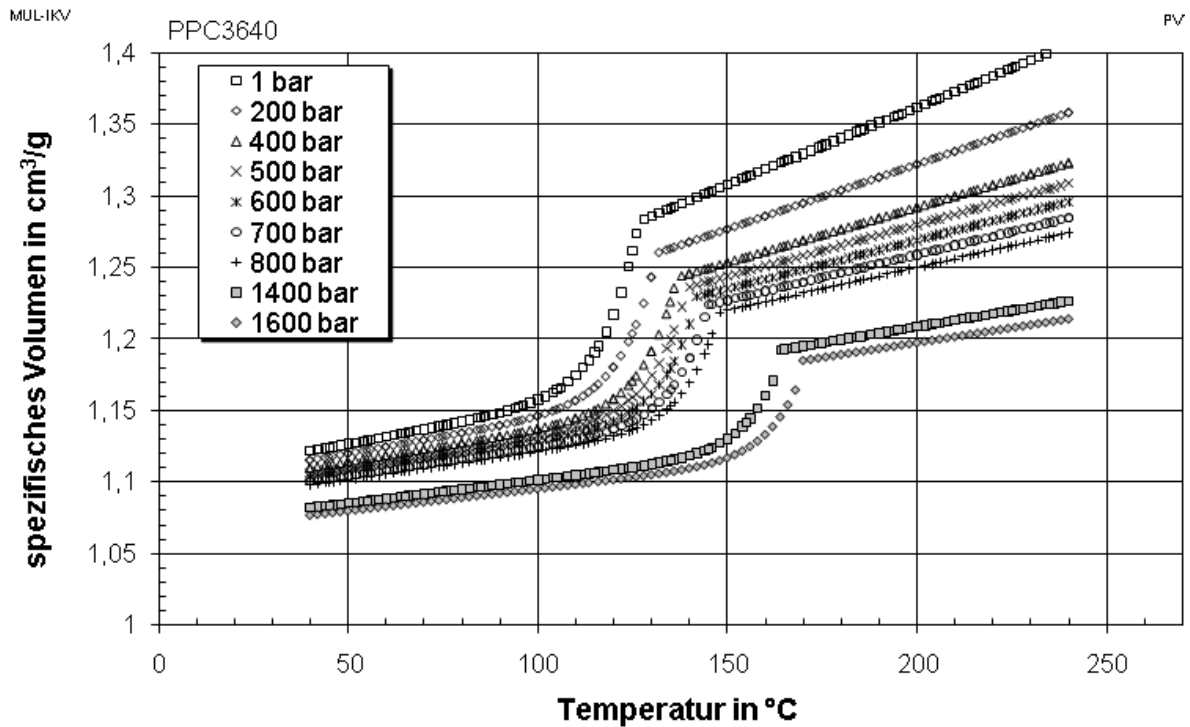


Abbildung 65: Spezifisches Volumen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur aus pvT-Messung mit isobarer Abkühlung

Für den Schmelzbereich gilt nach Menges

$$v(p, T) = \frac{K_1}{p + K_4} + \frac{K_2 \cdot T}{p + K_3}$$

52

mit den Parametern K_1 bis K_4 für das Material PPC3640 [siehe auch 64].

K_1	6,6947E+04
K_2	1,0833E+00
K_3	9,9636E+02
K_4	5,8474E+04

Tabelle 6: Parameter für den Schmelzbereich für das Material PPC3640 nach Menges

4.1.2. Scherrheologische Messungen an unbegasten Schmelzen

Für die experimentelle Bestimmung der Scherviskosität wurden verschiedene Methoden und Rheometer entwickelt. Für Untersuchungen im Bereich kleiner und mittlerer Schergeschwindigkeiten werden Rotationsrheometer eingesetzt, die ebenfalls für die Charakterisierung des dynamisch-mechanischen Verhaltens von Polymerschmelzen verwendet werden. Die Erzeugung von hohen Schergeschwindigkeiten wird mit Kapillarrheometern realisiert.

4.1.2.1. Rotations-Schwingungsrheometer

An dem am IKV/MUL zur Verfügung stehenden Rotations-Schwingungsrheometer, Rheometrics RMS 800, Fa. Rheometrics Europe GmbH, kann in der Kegel-Platte Konfiguration im stationären Scherversuch die Scherviskosität in einem Schergeschwindigkeitsbereich von theoretisch $2 \cdot 10^{-6}$ bis 10^2 s^{-1} und im dynamischen Schwingversuch die komplexe Viskosität η^* in einem Frequenzbereich von 10^{-3} bis 10^2 rad/s gemessen werden.

Bei einer Temperatur von 200°C wurde das Material PPC3640 sowohl in einem stationären Rotationsversuch als auch in einem Schwingungsversuch am Kegel-Platte-Rheometer ($R = 12,5 \text{ mm}$, Winkel = $0,1 \text{ rad}$) untersucht. Im Bereich bis 1 s^{-1} bzw. 1 rad/s stimmen die stationäre Scherviskosität und die komplexe Viskosität überein (siehe Abbildung 66) und somit ist in diesem Bereich die Cox-Merz-Regel gültig. Ingenieurstechnisch wird diese Regel aber auch für einen erweiterten Schergeschwindigkeitsbereich (hier bis 100 rad/s) angewendet, um Viskositätsdaten der Schwingungsrheometrie mit jenen aus Experimenten am HKR vergleichen bzw. überlagern zu können und somit Viskositätswerte über einen geschlossenen Schergeschwindigkeitsbereich zu erhalten [siehe auch 64].

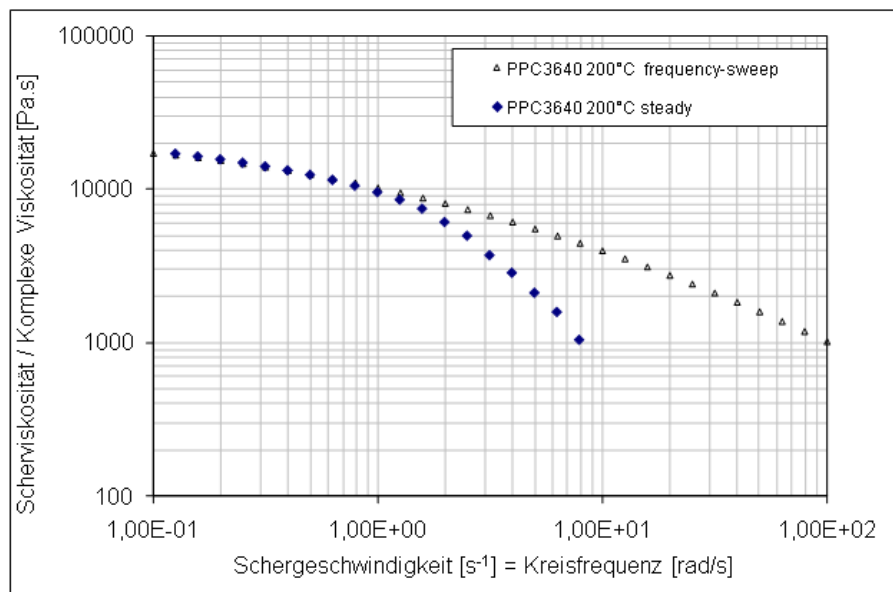


Abbildung 66: Die stationäre Scherviskosität (Rotationsmodus) und die komplexe Viskosität (Schwingungsmodus) von PPC3640 als Funktion der Schergeschwindigkeit bzw. Kreisfrequenz. Im Bereich bis $1 \text{ s}^{-1} = 1 \text{ rad/s}$ stimmen die Viskositäten aus den unterschiedlichen Messmethoden überein, d.h. es gilt die Cox-Merz-Regel [siehe auch 64].

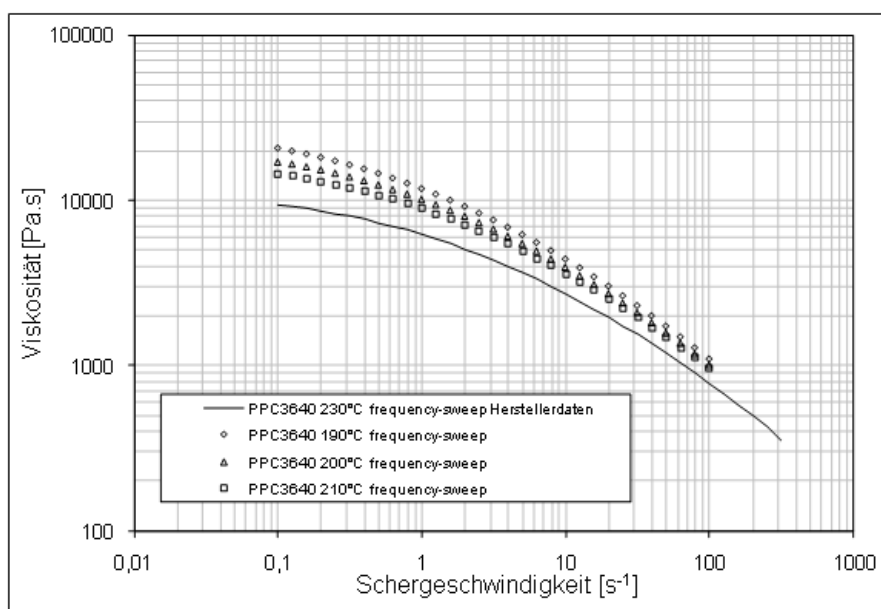


Abbildung 67: Viskosität von PPC3640 als Funktion der Kreisfrequenz im Schwingungsversuch am Kegel-Platte-Rheometer, gemessen am IKV Leoben und im Vergleich dazu, die vom Rohmaterialhersteller gemessenen Daten [siehe auch 64].

4.1.2.2. Hochdruckkapillarrheometer

Das am IKV/MUL vorhandene Hochdruckkapillarrheometer, Type Rheograph 2002, Fa. Göttfert, Buchen/D, ermöglicht die Messung der Scherviskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit in einem Bereich von, je nach Material und Messtemperatur, 10 bis 10^5 s^{-1} . Das L/D-Verhältnis des verwendeten Runddüsenatzes war bei allen Messungen mit 10D, 20D und 30D und der Kapillarendurchmesser mit 1 mm festgelegt. Bei allen Auswertungen wurden sowohl Bagley- als auch Weissenberg-Rabinowitsch-Korrekturen zur Korrektur der Einlaufdruckverluste bzw. Bestimmung der wahren Schergeschwindigkeit aus der scheinbaren angewendet.

Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen am HKR sind zusammen mit jenen vom Kegel-Platte-Rheometer in Abbildung 68 dargestellt. Der in diesen Versuchen abgedeckte Schergeschwindigkeitsbereich geht von 0,1 bis 10.000 s^{-1} . Bei den Versuchen am HKR konnte bei allen untersuchten Temperaturen Schmelzebruch ab einer Schergeschwindigkeit von ca. 10^3 s^{-1} festgestellt werden. Inwieweit dieses Phänomen Auswirkungen auf die Ergebnisse hat, wird in dieser Arbeit nicht behandelt. Bei 190°C konnten mit dem HKR keine wiederholbaren Ergebnisse gemessen werden. Die Werte bei Temperaturen von 200 und 210°C wurden mittels Carreau-Ansatz modelliert:

$$\eta = \frac{A}{(1 + B\dot{\gamma})^C} \quad 53$$

mit den Parametern A, B und C, welche in Tabelle 7 dargestellt sind [siehe auch 64].

	200°C	210°C
A	15037,8	12756,8
B	0,4534	0,3929
C	0,7418	0,7549

Tabelle 7: Parameter des Carreau-Ansatzes für das Material PPC3640 bei 200 und 210°C

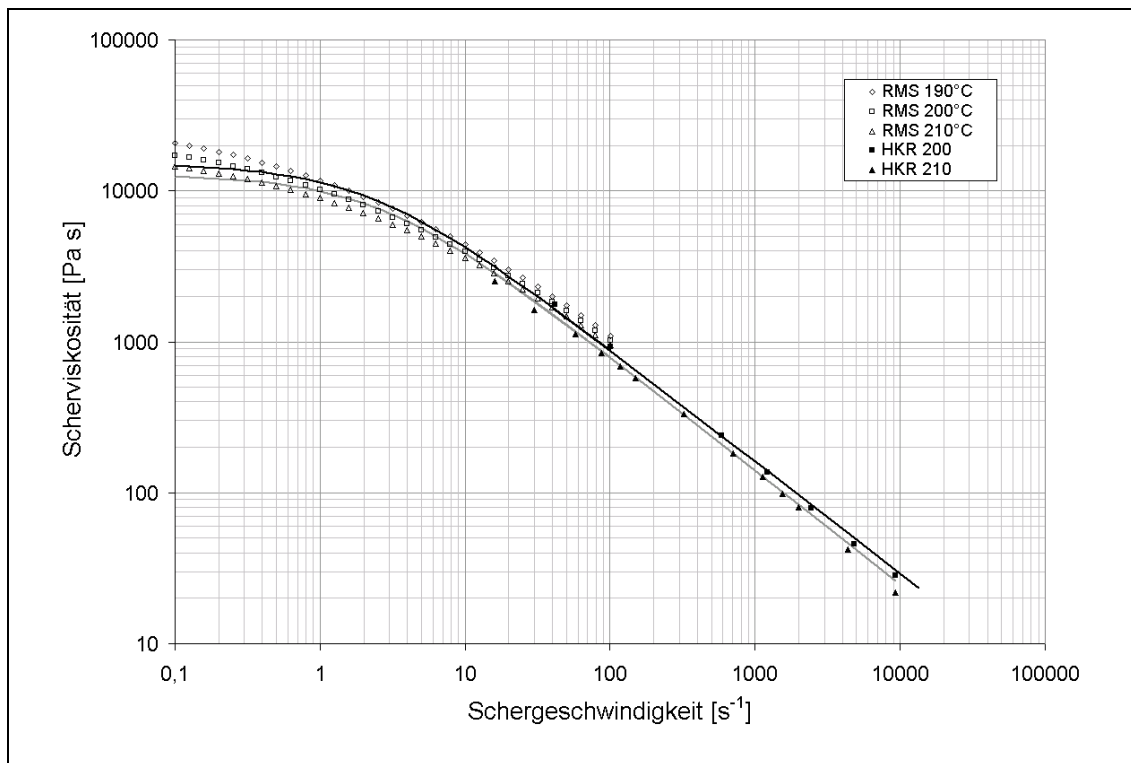


Abbildung 68: Viskositätskurve von PPC3640 aus Messungen am Kegel-Platte-Rheometer (offene Symbole) und am HKR (volle Symbole). Die Kurven folgen dem Carreau-Ansatz bestimmt für 200°C und 210°C [siehe auch 64].

4.1.3. Scherrheologische Messungen an begasten Schmelzen

Scherrheologische Kennwerte physikalisch begaster Schmelzen sind vor allem für die Auslegung von Schaumextrusionsanlagen und Schaumdüsen von Bedeutung. Im Vergleich zur rheologischen Charakterisierung unbegaster Polymere können übliche Messgeräte, wie z.B. Hochdruckkapillarrheometer (HKR) oder Rotations-Schwingungsrheometer (RMS), nicht angewendet werden, da während der Messung das Gas in der Polymermatrix gelöst bleiben und somit zumindest ein gewisser, vom Treibmittelanteil abhängiger Sättigungsdruck im System vorhanden sein muss. Eine Messtechnik, die auch in der Literatur [41, 42] für scherrheologische Untersuchungen gasbeladener Systeme Anwendung findet, ist die sogenannte Online-Rheometrie. Hierbei wird das Treibmittel mit Hilfe eines Schaumextruders in der Polymerschmelze gelöst und in weiterer Folge der Druckabfall der Lösung über eine definierte Düse (Schlitzdüse oder

Kapillare) gemessen. Wichtig ist vor allem, dass der Löslichkeitsdruck innerhalb der gesamten Messstrecke nicht unterschritten wird, da es sonst zum Aufschäumen und folglich zu einer weiteren Viskositätsreduktion kommt. Der nötige Druck wird über eine der Messstrecke nachfolgende Düse mit definierter Geometrie [41, 42] oder eine Drossel [43] eingestellt.

4.1.3.1. Messtechnik

Die Messvorrichtung am Institut für Kunststoffverarbeitung der Montanuniversität Leoben (IKV-MUL) besteht aus dem für das Schäumen modifizierten 45 mm Messextruder mit genuteter Einzugszone, Type RE.1.45.24CO, der Fa. Rosendahl Maschinen GmbH, Pischelsdorf/A, mit einer 8D langen Zylinderverlängerung, welche mit Öl temperiert werden kann. In Abbildung 69 ist eine Prinzipskizze des Messkonzepts des Extrusionsbypassrheometers (EBPR) sowie die Anordnung der Messsensoren dargestellt.

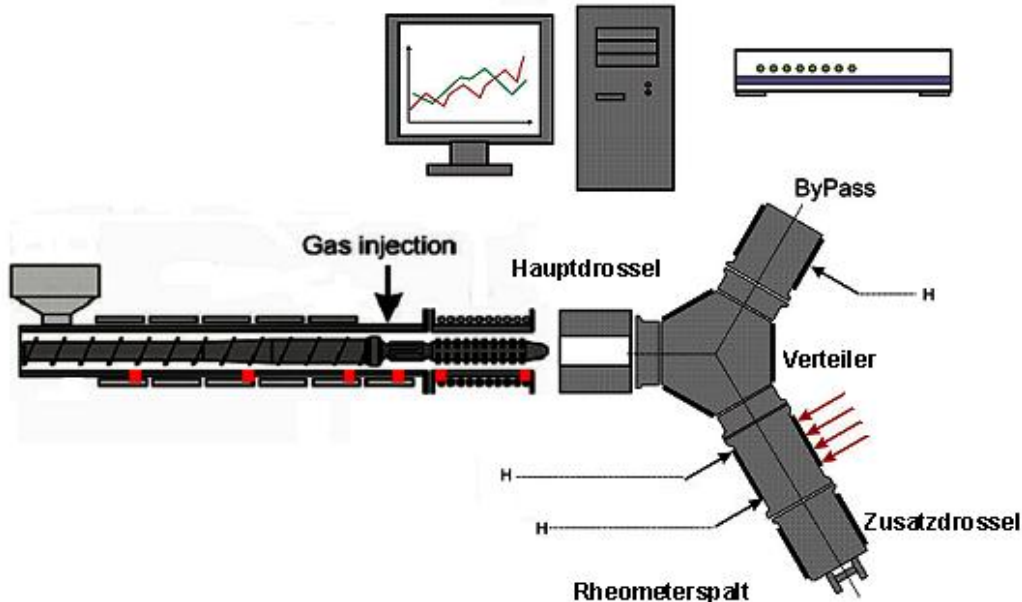


Abbildung 69: Prinzipdarstellung des Extrusionsbypassrheometers am IKV-MUL. Wichtige Bestandteile sind neben der Rheometerstrecke mit den 4 Bohrungen für die Druck- und Temperaturmessung im Spalt die 3 Drosseln zur Einstellung des Masseflusses über die Rheometerstrecke und konstanter Druckniveaus im gesamten System.

Die Messvorrichtung besteht aus einer stufenlos verstellbaren Hauptdrossel, einem Verteilerblock, einer stufenlos verstellbaren Bypassdrossel, der eigentlichen Messstrecke (Rechteckquerschnitt mit stufenlos verstellbarer Spalthöhe = Rheometer-spalt) und einer nachgestellten Zusatzdrossel zur Einstellung des mittleren Schmelzedrucks in der Messstrecke. Mit Hilfe der Bypassdrossel ist es möglich, bei gleicher Schneckendrehzahl des Extruders den Massedurchsatz über den Messspalt und somit die Schergeschwindigkeit zu ändern. Über die Zusatzdrossel wird der gewünschte Druck in der Messstrecke und über die Hauptdrossel für jeden Messpunkt (jede Schergeschwindigkeit im Messspalt) der gewünschte Staudruck an der Schneckenspitze eingestellt. Somit weist die Schmelze/Treibmittel-Lösung eine konstante Scherbeanspruchung über den gesamten Messbereich auf. Wie auch in Abbildung 70 zu sehen ist, werden in der Rheometerdüse 3 Temperaturen und der Druckabfall p_2-p_1 entlang der eigentlichen Messstrecke gemessen.

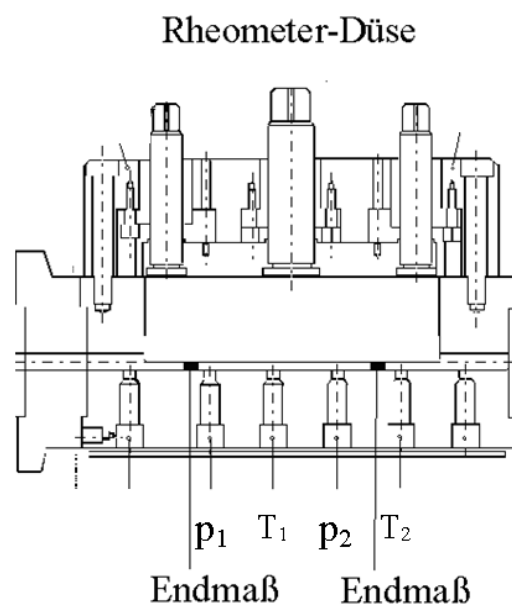


Abbildung 70: Skizze der Rheometerdüse mit den Messstellen für die Massetemperatur, T , und für den Rheometerein- und Rheometerausgangsdruck, p_1 und p_2 . Des weiteren sind die Positionen der Endmaße bei der Kalibrierung der Spalthöhe und die Haupt- und Zusatzspindeln dargestellt, die für eine planparallele Ausrichtung des Stempels garantieren.

Die erfassten Messgrößen werden mittels SPIDER8 Messelektronik der Fa. Höttinger Baldwin Messtechnik GmbH (Sensorspeisung, Signalanpassung, A/D-Wandlung und Filterung) und verbundenem PC mit dem Softwarepaket BEAM der Fa. AMS Gesellschaft für angewandte Mess- und Systemtechnik GmbH verarbeitet. Der Vorteil dieses EBPR liegt vor allem in der Möglichkeit Messungen der Stoffkonstanten unter praxisnahen Bedingungen durchführen zu können [43].

4.1.3.2. Versuchsdurchführung

Die Versuche am Extrusionsrheometer wurden am Material PPC3640 bei einer Schmelzetemperatur von 175, 180, 190 und 200°C und einem CO₂-Anteil von jeweils 0, 1 und 2 Gew.-% durchgeführt. Bei den Temperaturen 180 und 190°C wurden zusätzlich Messungen bei einem CO₂-Anteil von 4 Gew.-% durchgeführt. Jede Messung wurde aus Zeitgründen nur einmal durchgeführt.

Bei einer konstanten Schneckendrehzahl von 25 min⁻¹ wurden die scherrheologischen Kennwerte in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit bestimmt. Der Massedurchsatz wurde für jede Schergeschwindigkeit dreimal über einen Zeitraum von 36 s gemessen. Die extrudierte Masse wurde auf einer Waage, Fabrikat Sartorius, Type LC4200S Sartorius Laboratory, mit einer Genauigkeit von 0,01 gr gewogen und über die drei Messungen gemittelt. Über das spezifische Volumen bei mittlerem Massedruck im Rheometerspalt und der jeweiligen Massetemperatur wurde aus dem Massedurchsatz und dem materialspezifischen p_vT-Diagramm der unbegasten Schmelze der Volumendurchsatz und über die Spaltgeometrie und die Weissenberg-Rabinowitsch (WR) Korrektur die wahre Schergeschwindigkeit im Spalt errechnet. Zur Bestimmung des Volumenstroms bzw. der Schergeschwindigkeit im Rheometerspalt wurde das spezifische Volumen der Schmelze bei einem mittleren Druck $p_m = \frac{p_1 + p_2}{2}$ und einer mittleren Temperatur (T_1 in Abbildung 70) im Rheometerspalt bestimmt und mit dem Massedurchsatz multipliziert [siehe auch 64]. Am IKV Leoben stand keine geeignete Messapparatur zur Ermittlung der p_vT-Daten von Polymer/Treibmittel-Lösungen zur

Verfügung. Insofern bleibt dieser Einfluss in den dargestellten Ergebnissen unberücksichtigt.

Über den gemessenen Druckabfall entlang der Messstrecke p_2-p_1 kann für jeden eingestellten Massedurchsatz die Wandschubspannung und in weiterer Folge die Viskosität der Kunststoff/Treibmittel-Lösung bestimmt werden.

Abbildung 71 zeigt die vorgenommene Temperaturkorrektur anhand der Messkurve bei 200°C. Die einzelnen Messpunkte mit einer vom Sollwert abweichenden Schmelztemperatur wurden über einen Temperaturkorrekturfaktor nach Arrhenius auf scheinbare Viskositätswerte bei Solltemperatur verschoben. Dies ist notwendig, um die WR-Korrektur durchführen und somit die wahre Schergeschwindigkeit aus den scheinbaren Werten berechnen zu können.

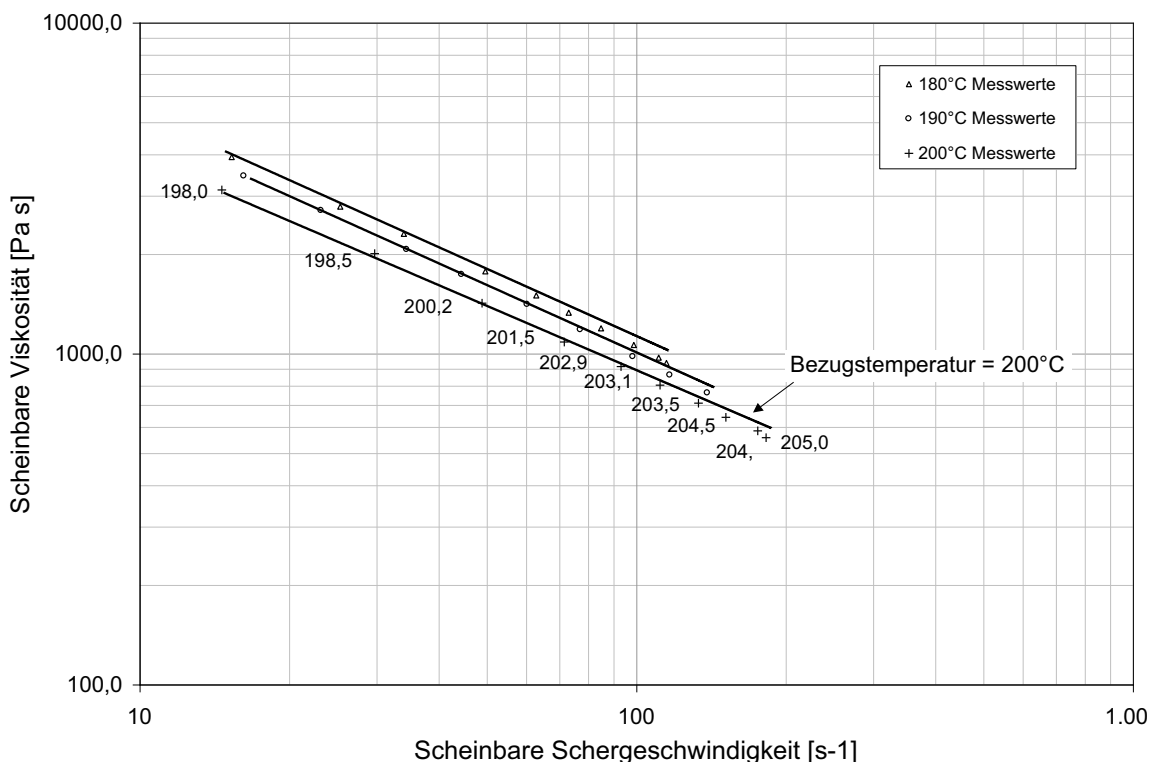


Abbildung 71: Darstellung der Temperaturkorrektur des Materials PPC3640 ohne gelöstem Treibmittel auf eine Bezugstemperatur von 200°C. Die Werte im Diagramm geben die tatsächlich gemessene Schmelztemperatur im Rheometerspalt bei einer eingestellten Werkzeugtemperatur von 200°C an [siehe auch 64].

Die wahren (nach WR-Korrektur) Viskositätskurven sind in Abbildung 72 bis 75 abgebildet. Die Exponentialfunktionen der Trendlinien entsprechen dem Treibmittelanteil bzw. der Reihenfolge der dargestellten Kurven von oben nach unten. Vergleicht man diese Funktionen

$$y = a \cdot x^b \quad 54$$

mit dem Potenzansatz zur Beschreibung der Viskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}, \quad 55$$

so findet man die Konstanten des Potenzansatzes mit $n = b - 1$ und $K = a$.

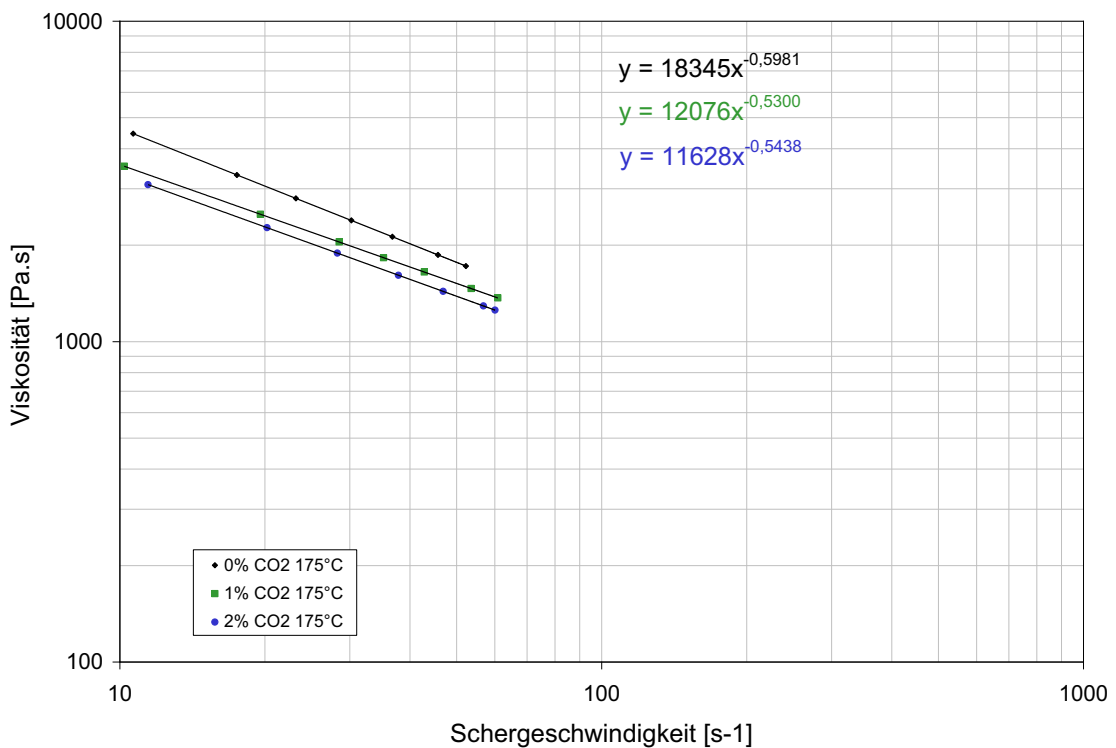


Abbildung 72: Viskositätskurven des Materials PPC 3640 bei einer Temperatur von 175°C und einem CO₂-Gewichtsanteil von 0, 1 und 2 %

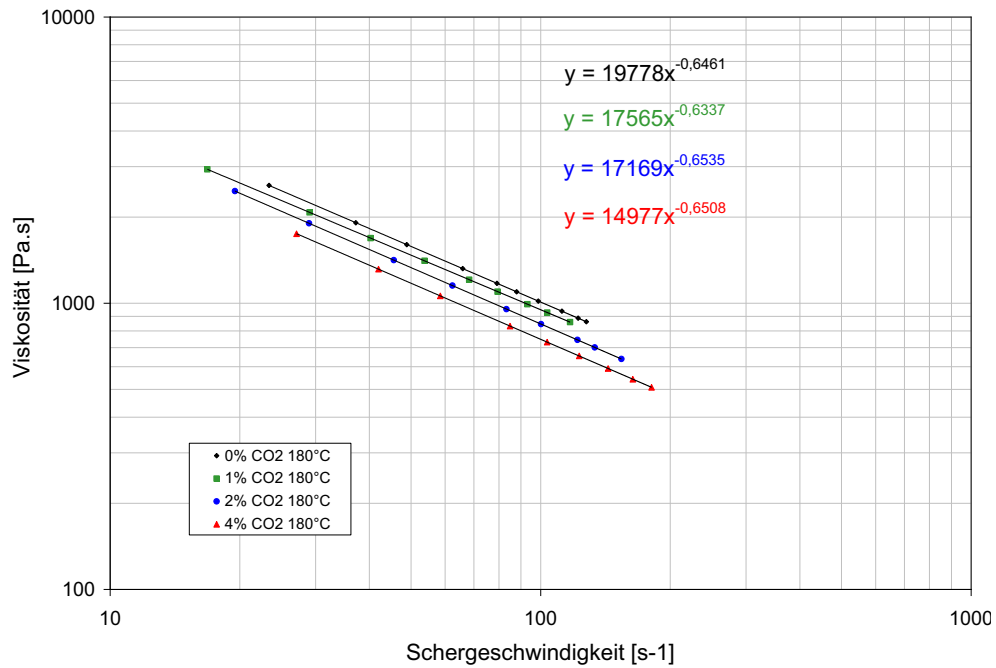


Abbildung 73: Viskositätskurven des Materials PPC 3640 bei einer Temperatur von 180°C und einem CO₂-Gewichtsanteil von 0, 1, 2 und 4 %

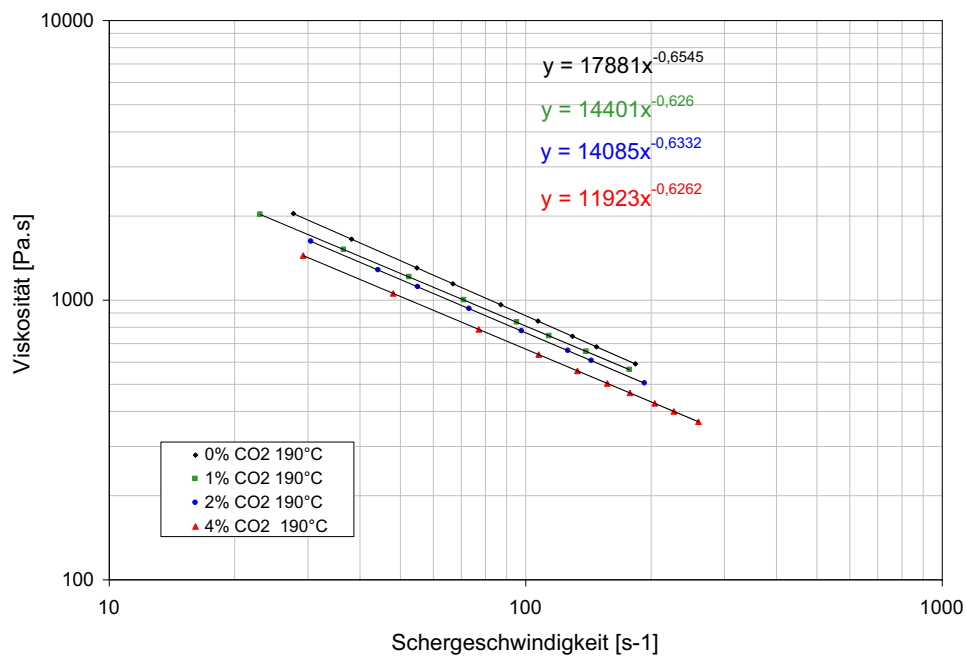


Abbildung 74: Viskositätskurven des Materials PPC 3640 bei einer Temperatur von 190°C und einem CO₂-Gewichtsanteil von 0, 1, 2 und 4 %

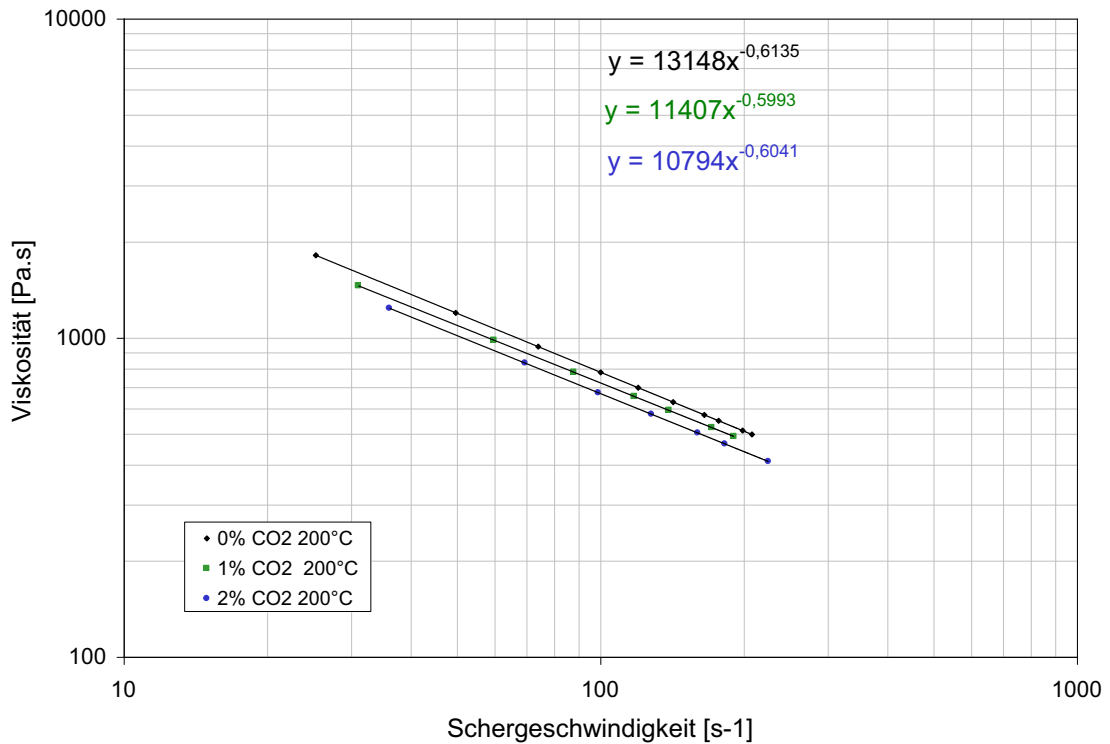


Abbildung 75: Viskositätskurven des Materials PPC 3640 bei einer Temperatur von 200°C und einem CO₂-Gewichtsanteil von 0, 1 und 2 %

In weiterer Folge wurden für die reine Polymerschmelze (ohne gelöstem CO₂) temperaturinvariante Viskositätskurven bei einer bestimmten, im Messfenster frei wählbaren Bezugstemperatur, bestimmt. Hierbei wurden im Berechnungsverfahren sowohl die Stoffkonstanten des rheologischen Stoffansatzes (z.B. Potenzansatz), als auch die Konstanten der Gleichung für den Temperaturverschiebungsfaktor a_T (z.B. Arrhenius-Ansatz) aus den Volumendurchsatz/Druckdifferenz/Massetemperatur-Messwerttripeln berechnet.

Der Potenzansatz mit Temperaturverschiebungsfaktor a_T kann folgendermaßen angeschrieben werden:

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = a_T^n K \dot{\gamma}^{(n-1)}$$

56

mit a_T nach dem Arrhenius-Ansatz

$$a_T = e^{\frac{\Delta U}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)},$$

57

T_0 als Bezugstemperatur und ΔU als eine über den gesamten Messbereich gemittelte Aktivierungsenergie bei konstanter Wandschubspannung.

Abbildung 76 zeigt die auf diese Weise aus den Messdaten für die Bezugstemperatur von 190°C berechnete temperaturinvariante Viskositätskurve und die berechneten Konstanten für den Potenzansatz und den Temperaturverschiebungsfaktor a_T nach Arrhenius.

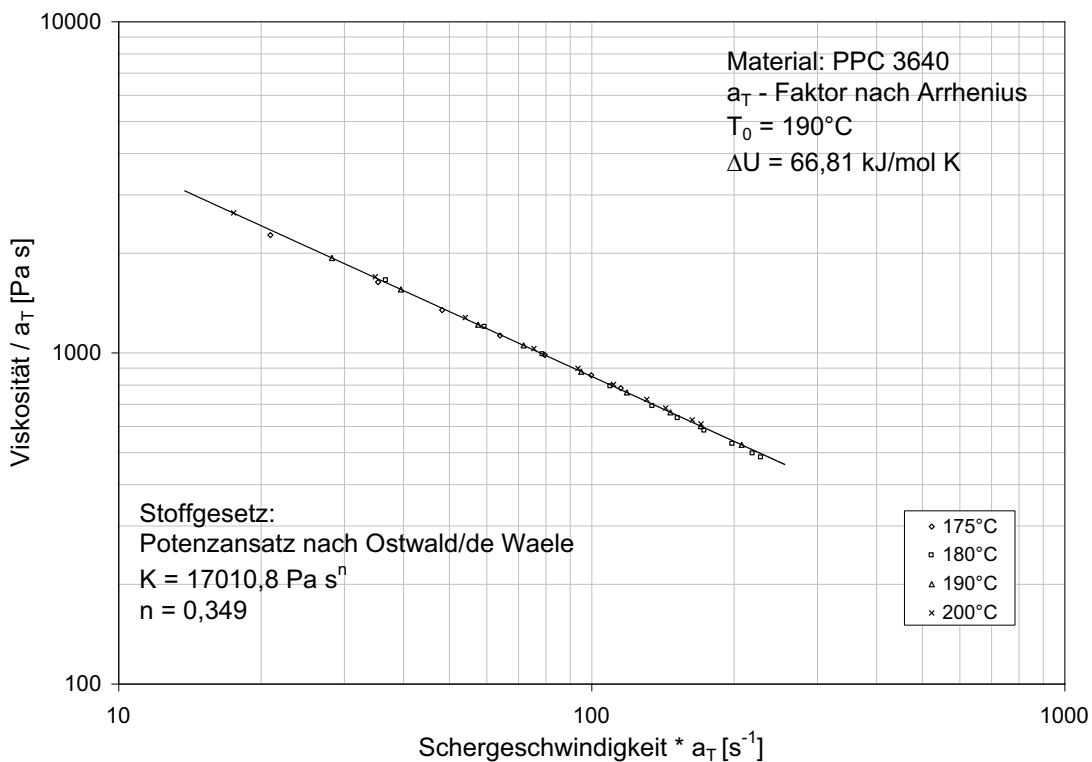


Abbildung 76: Temperaturinvariante Viskositätskurve für PPC3640 bei einer Bezugstemperatur von 190°C. Die Symbole repräsentieren verschobene Messpunkte und die Linie die temperaturinvariante Viskositätskurve nach dem Potenzansatz nach Ostwald/de Waele [siehe auch 64].

Um in weiterer Folge eine vom gelösten Treibmittelanteil unabhängige Masterkurve zu finden, wurde der Einfachheit halber eine exponentielle Abhängigkeit der Viskosität vom Gewichtsanteil des Treibmittels in der Schmelze angenommen. Somit folgt für die Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur und der Treibmittelkonzentration K_{CO_2} :

$$\eta(\dot{\gamma}, T, K_{CO_2}) = a_T^n K \dot{\gamma}^{(n-1)} a_{KCO_2} \quad 58$$

mit dem Gaskonzentrations-Faktor

$$a_{KCO_2} = e^{-\psi K_{CO_2}}, \quad 59$$

wobei ψ ein konstanter Wert ist. Bei der reinen Schmelze ($K_{CO_2} = 0$) gilt $a_{KCO_2} = 1$ und Gleichung 56 folgt aus Gleichung 58. Werden experimentelle Viskositätswerte nun zusätzlich zur Temperaturverschiebung auf eine Bezugstemperatur vertikal auf eine Bezugsgaskonzentration verschoben, so erhält man eine gemeinsame Masterkurve aller bei unterschiedlichen Temperaturen und Gaskonzentrationen gemessenen Viskositätswertepaare. Die Viskositätsmasterkurve und alle verschobenen Messpunkte sowie Stoffkonstanten K , n und ΔU sind in Abbildung 77 dargestellt. Die gemessene Viskositätswerte wurden zusätzlich zur Temperaturverschiebung (entlang einer 45° Gerade durch den Ursprung) vertikal um einen Gaskonzentrationsfaktor a_{KCO_2} verschoben, um eine gemeinsame Masterkurve bei einer Bezugsgaskonzentration von 0 % zu bilden [siehe auch 64].

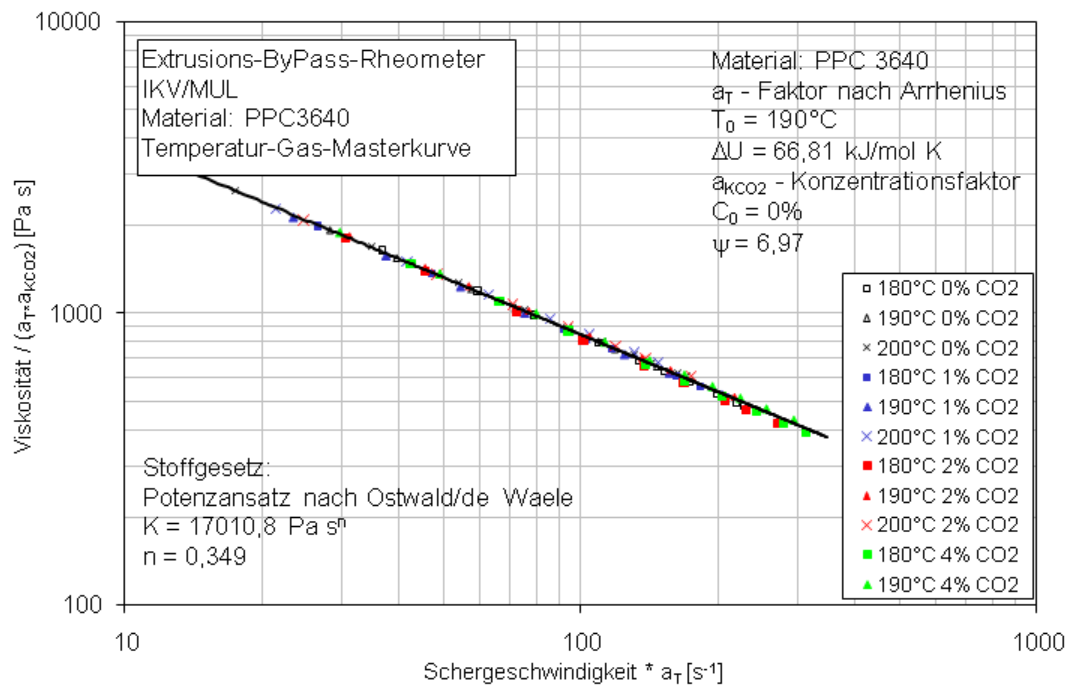


Abbildung 77: Temperaturinvariante Viskositätskurve der reinen Schmelze reduziert um einen Gaskonzentrationsfaktor a_{KCO_2}

Somit kann die Viskosität innerhalb des untersuchten Messfensters mit folgendem phänomenologischem Ansatz beschrieben werden [siehe auch 64]:

$$\eta(\dot{\gamma}, T, K_{CO_2}) = e^{\frac{\Delta U}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)^n} K \dot{\gamma}^{(n-1)} e^{-\psi K_{CO_2}} \quad 60$$

bzw.

$$\eta(\dot{\gamma}, T, K_{CO_2}) = e^{\frac{66810}{8,314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{463,15} \right)^{0,349}} 17010,8 \dot{\gamma}^{(-0,651)} e^{-6,97 K_{CO_2}} \quad 61$$

Abbildung 78 zeigt einen Vergleich der Viskositätskurven der unbegasten Schmelzen aus Messungen bei 200°C am Kegel-Platte-Rheometer und HKR und den Messungen am EBPR. Die geringere gemessene Viskosität am EBPR kann mit dem Einfluss der Vorscherung im Extruder erklärt werden. Durch die Vorscherung kann es zum mechanischen Kettenabbau kommen, wodurch die Scherviskosität reduziert wird.

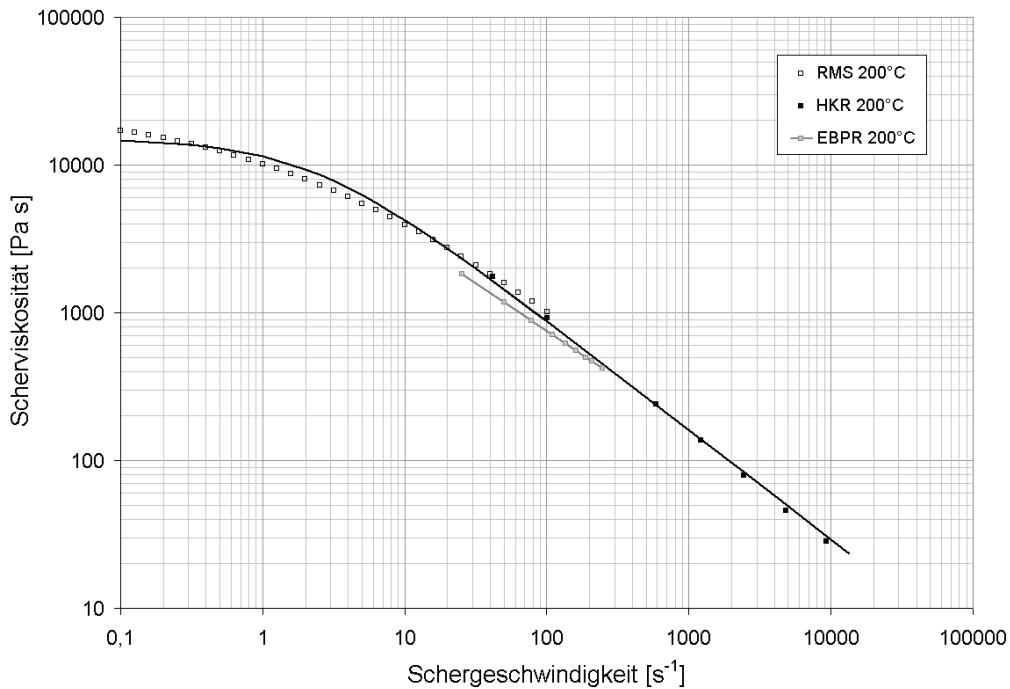


Abbildung 78: Scherviskositätskurven aus Versuchen am Kegel-Platte-Rheometer, Hochdruckkapillarrheometer und Extrusionsbypassrheometer der unbegasten Schmelze PPC3640 bei 200°C. Beim Vergleich der Viskositätsdaten wird der Einfluss der Vorscherung auf die Schmelzeviskosität ersichtlich [siehe auch 64].

4.1.3.3. Zusammenfassung

Mit dem am Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV/MUL) zur Verfügung stehenden Extrusionsbypassrheometer kann eine scherrheologische Charakterisierung von begasten Kunststoffschmelzen vorgenommen werden. Ein wichtiger Punkt bei der Messdurchführung ist, dass das Gas in gelöster Form vorliegen muss und es nicht zu vorzeitigem Aufschäumen innerhalb der Messstrecke kommt. Daher darf der Gassättigungsdruck in der Rheometermessstrecke nicht unterschritten werden. Für die Verwendung der Viskositätsdaten bei der Auslegung von Düsen muss daher beachtet werden, dass durch die experimentell ermittelten Daten nur das Fließverhalten der Schmelze im ungeschäumten Zustand beschrieben wird. Sobald eine Kunststoffschmelze zu schäumen beginnt, kommt es zu einem weiteren starken Abfall

der Scherviskosität und über die Masseerhaltung zu steigenden Volumendurchsätzen und somit höheren Schergeschwindigkeiten im Verteilerkanal der Düse. Zusätzlich muss erwähnt werden, dass die Viskositätskurven nur zur Beschreibung des Fließverhaltens innerhalb des experimentell untersuchten Schergeschwindigkeitsfensters verwendet werden sollen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es durch den weichmachenden Effekt eines in der Kunststoffschmelze gelösten Gases zu einem Abfall der Schmelzeviskosität kommt, wobei Viskositätskurven einer begasten Schmelze je nach Gasanteil entlang der y-Achse verschoben sind. Der Fließexponent n eines Potenzansatzes zur Beschreibung der Scherviskosität ändert sich daher nur unwesentlich. Bei einem gelösten Gasgehalt von 1 Gewichtsprozent CO_2 ist die Scherviskosität ungefähr 10 bis 15 % niedriger als die der unbegasten Schmelze. Dieses Ergebnis ist mit jenem von Wang und Park [45] vergleichbar.

4.2. Betrachtung der Temperaturentwicklung im Düsenkanal

Bedeutend für die Konzeption der Lochdüsen ist auch die Berücksichtigung der Temperaturerhöhung der Schmelze in den Rundlöchern. Durch die Scherung der Schmelze entsteht Reibungswärme, die zu einer Erhöhung der Massetemperatur führt und eine nichtisotherme Betrachtung erfordert. Das Maximum an Dissipationsenergie entsteht bei einer Rohrströmung in Wandnähe, da hier die höchsten Schergeschwindigkeiten herrschen. Dadurch kommt es in diesen Bereichen zu einer Erwärmung der Schmelze, während in Kanalmitte nur eine geringe Temperaturerhöhung zu erwarten ist. Der Wärmetransport durch Konvektion ist bei Kunststoffschmelzen wesentlich bedeutender als die Wärmeleitung (durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der Kunststoffe) und hat einen starken Einfluss auf die Entwicklung des Temperaturprofils in und quer zur Strömungsrichtung. Dadurch ist nur in wenigen Fällen die Annahme einer thermisch voll entwickelten Strömung zulässig, meist liegt ein thermischer Übergangsbereich vor [65].

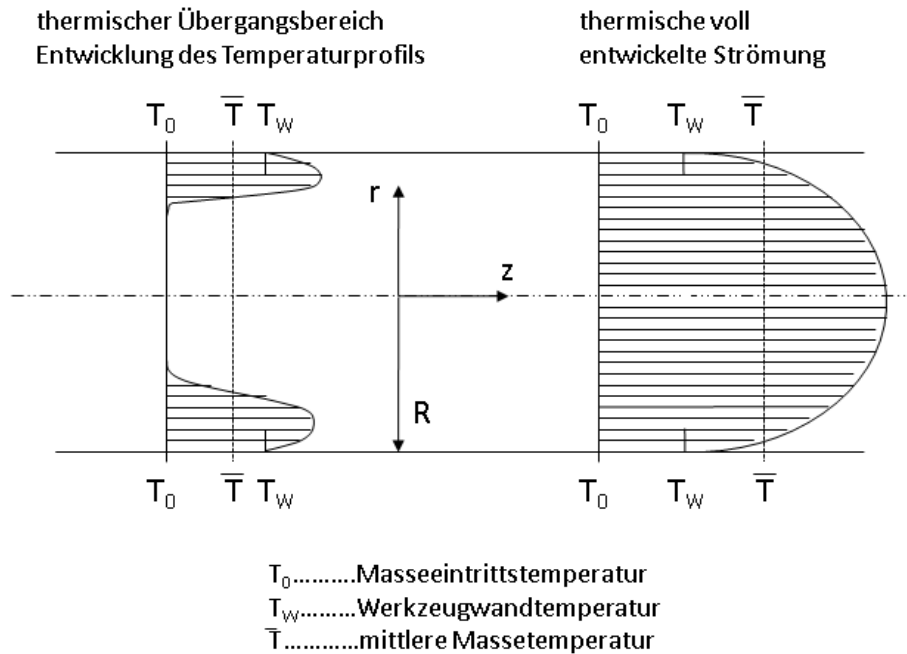


Abbildung 79: Entwicklung des Temperaturprofils im Rundkanal

Für die thermische Übergangsregion ($10^{-2} < Ca < 1$; das Temperaturprofil entwickelt sich in Axialrichtung, radiale Wärmeleitung zur Düsenwand und Konvektion sind von Bedeutung) lässt sich die mittlere Temperatur \bar{T} wie folgt berechnen:

$$\bar{T} = T_0 + \frac{5}{6} \eta_{rep} \frac{\bar{v}_z^2}{\lambda} \left[\frac{5}{6} \frac{\lambda (T_W - T_0)}{\eta_{rep} \bar{v}_z^2} + 1 \right] \left[1 - e^{\left(-\frac{48}{5} Ca \frac{z}{L} \right)} \right] \quad 62$$

Die Cameronzahl Ca wird wie folgt ausgedrückt:

$$Ca = \frac{\lambda L}{\rho \cdot c_V \bar{v}_z \left(\frac{D}{2} \right)^2} \approx \frac{\text{Wärmeleitung}}{\text{Konvektion}} \quad 63$$

Wird für die Wandtemperatur T_W die Masseintrittstemperatur T_0 gewählt, so vereinfacht sich die Gleichung für die Temperaturerhöhung $\Delta T = \bar{T} - T_0$ zu [65]:

$$\Delta T = \frac{5}{6} \eta_{rep} \frac{\bar{v}_z^2}{\lambda} \left[1 - e^{\left(-\frac{48}{5} Ca \frac{z}{L} \right)} \right] \quad 64$$

Für den adiabaten Fall ($Ca < 10^{-2}$; die Wärmeleitung in radialer Richtung ist vernachlässigbar klein) gilt für die Temperaturerhöhung $\Delta T = \bar{T} - T_0$:

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{\rho \cdot c_p} \quad 65$$

von PPC3640 sind folgende Werte bekannt:

$$\lambda = 0,17 \text{ W/mK}$$

$$c_v = c_p = 2700 \text{ J/kgK}$$

$$v_{\text{spez}} \text{ bei } 180^\circ\text{C} = 1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Daraus kann für den adiabaten Bereich und die Übergangsregion für die Viellochdüse und die Rundlochdüse folgende Temperaturerhöhung ΔT [°K] berechnet werden:

	adiabat	Übergang
Viellochdüse	4,17°K	3,38°K
Rundlochdüse	3,93°K	4,03°K

Tabelle 8: Errechnete Temperaturerhöhung in den Rundlöchern der Düsen

Bei den Versuchen wurde die Massetemperatur der Schmelze nach Düsenaustritt mit einem Einstichthermometer gemessen und eine Temperaturerhöhung von ca. 4°C festgestellt. Diese Messung bestätigt die berechneten Werte für die Temperaturerhöhung ΔT .

4.3. Berechnung von Druckabfall und Druckabfallsrate in den Schaumdüsen mittels repräsentativen Größen

Die Berechnung der Lochdüsen wird in der Folge mit dem Konzept der repräsentativen Größen durchgeführt. Für jene repräsentative Schergeschwindigkeit, die den Schnittpunkt der Schergeschwindigkeitsprofile für newtonsche und strukturviskose Flüssigkeiten beschreibt, gilt:

$$\dot{\gamma}(r_s) = \dot{\gamma}_{rep} = \frac{4\dot{V}}{\pi R^4} r_s$$

66

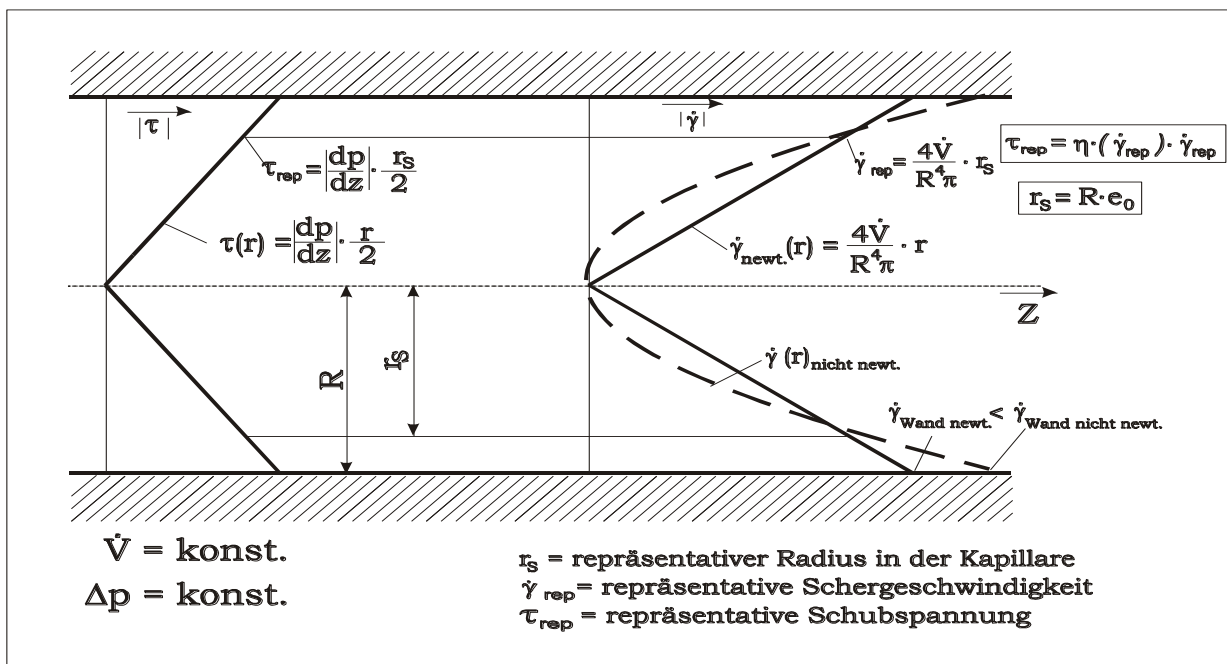


Abbildung 80: Bestimmung der Viskosität aus „repräsentativer“ Schergeschwindigkeit und Schubspannung in einem Rohr

Für die repräsentative Schergeschwindigkeit in einem Rohrquerschnitt gilt:

$$\dot{\gamma}_{rep} \approx 0,815 \frac{4\dot{V}}{\pi R^3}$$

67

Daraus lässt sich mit Hilfe des Potenzansatzes die repräsentative Viskosität ermitteln:

$$\eta_{rep} = K \dot{\gamma}_{rep}^{n-1} . \quad 68$$

Für den Druckabfall in einem Rohrquerschnitt, und somit auch für Rundlochdüsen, gilt:

$$\Delta p = \frac{\dot{V} 8 \eta_{rep} L}{\pi R^4} , \quad 69$$

wobei

$$\dot{V} = A \bar{v}_z = R^2 \pi \bar{v}_z \quad 70$$

der Volumendurchsatz in einem Rohrquerschnitt ist, und

$$\bar{v}_z = \frac{R^2}{8 \eta_{rep}} \frac{\Delta p}{L} \quad 71$$

die mittlere Geschwindigkeit der Schmelze.

In weiterer Folge lässt sich die Druckabfallsrate in einem Rohrquerschnitt wie folgt darstellen:

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{\dot{V} \Delta p}{V} = \frac{\bar{v}_z A \Delta p}{AL} = \frac{\Delta p}{L} \bar{v}_z . \quad 72$$

4.3.1. Berechnung der Einlochdüsen

Im Folgenden wird der Druckabfall und die Druckabfallsrate von Rundlochdüse 3 mit repräsentativen Größen und den ermittelten Viskositätsdaten der EBPR-Messungen berechnet.

Geometrie der Düse:

Länge L = 45 mm

Radius der Bohrung R = 2 mm

Versuchsparameter:

Volumenstrom $\dot{V} = 2,27 \text{ cm}^3/\text{s}$

Gemessene Massetemperatur in der Düse $T = 180^\circ\text{C}$

Mittlere Temperatur aufgrund der Schererwärmung in der Düsenbohrung $\bar{T} = 182^\circ\text{C}$

Die repräsentative Schergeschwindigkeit im Düsenpalt errechnet sich zu

$$\dot{\gamma}_{rep} \approx 0,815 \frac{4\dot{V}}{\pi R^3} = 294 \text{ s}^{-1} .$$

Nach dem Potenzansatz ergibt sich für die repräsentative Viskosität bei einer CO_2 Konzentration K_{CO_2} von 0,5 Gew.-% mit den Messdaten nach Kapitel 4.1:

$$\eta_{rep}(\dot{\gamma}, T, K_{\text{CO}_2}) = e^{\frac{66810}{8,314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{463,15} \right)^{0,349}} 17010,8 \dot{\gamma}_{rep}^{(-0,651)} e^{-6,97 K_{\text{CO}_2}} = 451 \text{ Pas.}$$

Daraus lässt sich folgender Druckabfall

$$\Delta p = \frac{\dot{V} 8 \eta_{rep} L}{\pi R^4} = 73 \text{ bar}$$

und folgende Druckabfallsrate für die Einlochdüse 3 berechnen

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{\dot{V} \Delta p}{V} = 30 \text{ MPa/s.}$$

Analog ergibt sich bei gleichen Versuchsbedingungen für die Einlochdüsen 1 und 2:

- Düse 1 (Durchmesser 2 mm, Länge 11 mm) → 73 bar Druckabfall → 487 MPa/s Druckabfallsrate
- Düse 2 (Durchmesser 4 mm, Länge 30 mm) → 48 bar Druckabfall → 30 MPa/s Druckabfallsrate

4.3.2. Berechnung der Viellochdüse

Für die Herstellung von Schaumplatten wurde am IKV die in Kapitel 3 vorgestellte Düse, mit der Möglichkeit im Düsenlippenbereich eine Viellochblende einzusetzen, für die Versuche gefertigt. Bei gleichen Versuchsbedingungen (Volumenstrom $\dot{V} = 2,27 \text{ cm}^3/\text{s}$, Massetemperatur $T = 180^\circ\text{C}$) wurde eine Viellochblende mit 26 Löchern und folgender Geometrie ausgelegt:

Länge $L = 20 \text{ mm}$

Radius der Bohrung $R = 0,75 \text{ mm}$

Volumenstrom pro Bohrung $\dot{V}_B = 0,09 \text{ cm}^3/\text{s}$

Gemessene Massetemperatur in der Düse $T = 180^\circ\text{C}$

Mittlere Temperatur aufgrund der Schererwärmung in der Düsenbohrung $\bar{T} = 182^\circ\text{C}$

Die repräsentative Schergeschwindigkeit errechnet sich zu

$$\dot{\gamma}_{rep} \approx 0,815 \frac{4\dot{V}_B}{\pi R^3} = 221 \text{ s}^{-1}.$$

Nach dem Potenzansatz ergibt sich für die repräsentative Viskosität bei einer CO_2 Konzentration K_{CO_2} von 0,5 Gew.-% mit den Messdaten nach Kapitel 4.1:

$$\eta_{rep}(\dot{\gamma}, T, K_{\text{CO}_2}) = e^{\frac{66810}{8,314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{463,15} \right)^{0,349}} 17010,8 \dot{\gamma}_{rep}^{(-0,651)} e^{-6,97 K_{\text{CO}_2}} = 543 \text{ Pas.}$$

Daraus ergibt sich folgender Druckabfall

$$\Delta p = \frac{\dot{V} 8 \eta_{rep} L}{\pi R^4} = 78 \text{ bar}$$

und folgende Druckabfallsrate in jedem der 26 Löcher in der Viellochblende der Düse

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{\dot{V} \Delta p}{V} = 20 \text{ MPa/s}.$$

5. Einfluss der Prozessführungsgrößen auf die Schäumbarkeit

5.1. Einleitung und Methoden der Schaumanalyse

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den Versuchen an der Schaumextrusionsanlage am IKV Leoben zu den Einflüssen der Prozessführungsgrößen Druckabfall, Druckabfallsrate und Massetemperatur auf die Schaumstruktur mit Hilfe der physikalischen Grundlagen beschrieben. Aufbauend auf diesen Ergebnissen kann eine Düsengeometrie und eine geeignete Prozessführung, mit der das Projektziel der Herstellung dickwandiger Schaumplatten mit Dichte $< 300 \text{ kg/m}^3$ und Porengröße $< 500 \text{ }\mu\text{m}$ erreicht werden kann, bestimmt werden.

Hohe Prozessdrücke sind im Bereich der Treibmitteleingassung und der Scher- und Mischteile im Zylinder für eine gute Löslichkeit des Treibmittels in der Polymerschmelze verantwortlich. Desweiteren steigt der theoretisch lösliche Anteil des Treibmittels mit steigendem Prozessdruck. Der Schmelzedruck im System sollte außerdem erst möglichst spät und abrupt – gleichbedeutend mit einer hohen Druckabfallsrate – im Bereich der Düsenlippe unter den jeweiligen Sättigungsdruck des gelösten Treibmittelanteils fallen, um vorzeitiges Aufschäumen in der Düse und damit verbundene Zellkoaleszenz zu vermeiden.

Die wichtigste Prozessführungsgröße beim Schäumen von Polypropylen ist die Schmelzetemperatur, da diese maßgeblich die Dehnsteifigkeit der Schmelze bestimmt. Besonders bei linearen PP-Typen ist das Prozessfenster zur Herstellung qualitativ hochwertiger Schäume geringer Dichte sehr eng. Um eine für das Schäumen hohe Dehnsteifigkeit der Schmelze zu erzielen, soll die Schmelzetemperatur möglichst niedrig sein. Andererseits steigt die Scherviskosität bei teilkristallinen Kunststoffen in diesem Temperaturbereich sehr stark an, was wiederum für die Verarbeitung ein generelles Problem darstellen kann.

In diesem Kapitel werden diese Prozessparameter auf ihren Einfluss auf die Schaumstruktur im Endprodukt untersucht. Die Schaumanalysen zur Charakterisierung

der Schaumstruktur im Endprodukt wurden an den frei aufgeschäumten Rundprofilen der extrudierten Stränge durchgeführt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die entnommenen Proben repräsentativ für den gesamten Strang sind. Als Beurteilungskriterien für die Schaumqualität wurden die Zellgröße und das Expansionsverhältnis herangezogen.

Die mittlere Zellgröße wurde mittels statistischer Auswertung anhand von Bildern der Schaumstrukturen im Auflichtmikroskop der Fa. Optometron bei der Fa. Isosport in 7-facher Vergrößerung ermittelt. Dabei wurde der Zelldurchmesser von 50 Zellen mit repräsentativer Größe und kreisförmiger Querschnittsfläche ausgemessen und gemittelt. Pro extrudiertem Strang wurde von 5 Proben die Dichte über das Probengewicht und die Probengeometrie bestimmt. Mit Hilfe der Dichte der geschäumten Proben wurde der sogenannte Aufschäumgrad (das tatsächliche Volumenexpansionsverhältnis EV_V) ermittelt. Das tatsächliche Volumenexpansionsverhältnis EV_V kann aus dem Verhältnis der Dichte des ungeschäumten Polymers (ρ_M) mit der Dichte des geschäumten Probekörpers (ρ_S) berechnet werden.

$$EV_V = \frac{V_S}{V_M} = \frac{\rho_M}{\rho_S} \quad 73$$

Das Volumenexpansionsverhältnis steht also in direktem Zusammenhang mit der Dichtereduktion des Schaumprodukts.

Dagegen sind das Expansionsverhältnis EV_A , das Verhältnis des Produktquerschnitts zur Austrittsfläche der Schmelze aus der Düse, und das Expansionsverhältnis EV_D , das Verhältnis des Durchmessers des geschäumten Rundprofils zum Durchmesser der Düsenbohrung, auch von anderen Größen beeinflusst:

$$EV_A = EV_D = f\left(\text{Stoff}, F_1, F_2, \frac{\rho_M}{\rho_S}, \frac{L}{R}, \dot{\gamma}\right) \quad 74$$

EV_A und EV_D sind im Allgemeinen abhängig vom Stoff samt seinem Schwellverhalten („die swell“) nach Düsenaustritt, der ersten und zweiten Normalspannungsfunktion F_1

und F2, dem Dichteverhältnis $\frac{\rho_M}{\rho_S}$, der Düsengeometrie $\frac{L}{R}$ und den Scherraten $\dot{\gamma}$ in der Düse.

Die Expansionsverhältnisse EV_A und EV_D sind in dieser Arbeit für die Auslegung der Viellochdüse von Bedeutung. Die richtige Dimensionierung der Abstände der Löcher in der Viellochblende ist für ein fehlerfreies Verschweißen der Einzelstränge zu einer Schaumplatte entscheidend.

Das Expansionsverhältnis EV_D des Durchmessers des geschäumten Rundprofils zum Durchmesser der Düsenbohrung ist wie folgt definiert:

$$EV_D = \frac{D_S}{D} = \frac{D_{Strang}}{D_{Bohrung}} \quad . \quad 75$$

Um die Ergebnisse von geschäumten Rundprofilen und Schaumplatten vergleichen zu können wird auch das Expansionsverhältnis EV_A , das Verhältnis des Produktquerschnitts zur Austrittsfläche der Schmelze aus der Düse für die Einlochdüse,

$$EV_A = \frac{\frac{D_S^2 \pi}{4}}{\frac{D^2 \pi}{4}} = \left(\frac{D_S}{D} \right)^2 = EV_D^2 \quad 76$$

D_S Durchmesser des Schaumprofils

D Durchmesser der Einlochdüse

und für die Viellochdüse

$$EV_A = \frac{bH}{N_{Loch} \frac{D^2 \pi}{4}} \quad 77$$

b Breite der Schaumplatte

H Dicke der Schaumplatte

N_{Loch} ... Anzahl der Löcher in der Viellochblende

definiert.

Für die Bestimmung des geschlossenzelligen Anteils im einem Polymerschaum in Kapitel 8 wurden Aufnahmen im SEM (Scanning Electron Microscope) gemacht. Dabei wird die Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl entlang eines Rasters abgetastet und das bei Wechselwirkung mit der Probe entstehende Signal detektiert. Allerdings wird die Probenkammer dabei nicht unter Vakuum gesetzt, sondern um die Probe herum befindet sich ein Gas mit einem Gasdruck von 1000 Pa. Der Vorteil beim SEM ist, dass keine Veränderungen an den Schaumproben durch Evakuieren entstehen können.

Um eine Beeinträchtigung der Schaumstruktur durch die Probenpräparation weitestgehend zu vermeiden, wurden Kryobrüche durchgeführt. Hierzu wurden Proben ca. 2 Minuten in flüssigen Stickstoff gelagert und anschließend spröde gebrochen. Die Bruchflächen wurden vor den Untersuchungen im SEM mit einer leitfähigen Chromschicht bedampft.

5.2. Einfluss der Höhe des Druckabfalls auf die Schäumbarkeit

5.2.1. Versuchsanlage

Die Versuche wurden mit der in Abbildung 49 dargestellten Schaumextrusionsanlage am IKV Leoben durchgeführt.

5.2.2. Materialien

Für diese Versuche wurde ein Polypropylen der Type PPC3640, Total Petrochemicals, verwendet. Es handelt sich dabei um ein Polypropylen Blockcopolymer mit einem MFR von 1,3 g/10min. Als physikalisches Treibmittel wurde Kohlendioxid (CO₂) der Fa. Linde Gas GmbH mit einer Reinheit von >99,9 Gew.-% verwendet. Der CO₂-Anteil wurde konstant auf 0,5 Gew.-% gehalten. Hydrocerol NUC 5515 wurde als Additiv zur Nukleierung zugesetzt. Hydrocerol NUC 5515 ist ein Masterbatch, welches 50 Gew.-% Talkum in einer Größe von 10 nm und Polyethylen als Trägermaterial enthält.

5.2.3. Versuchsdurchführung

Zur Untersuchung des Einflusses der Höhe des Druckabfalls standen 2 Rundlochdüsen zur Verfügung. Die Geometrie der Düsen wurde so gewählt, dass die Druckabfallsraten im Rundloch der Düsen gleich sind (ein Einfluss der Druckabfallsrate auf die Nukleierung also ausgeschlossen werden kann), die Druckabfälle über die Düse allerdings unterschiedlich. Somit herrschen unterschiedliche Bedingungen im Extruder zur Lösung des Gases. Während der gesamten Versuchsreihe wurde das in Tabelle 9 angeführte Temperaturprofil vorgegeben.

Zone	Temperatur [°C]	Zone	Temperatur [°C]
Ext 1	30	Ext 9	200
Ext 2	80	Flansch	190
Ext 3	170	KühlZyl Öl	170
Ext 4	220	Flansch	190
Ext 5	240	Sulzer Z1	190
Ext 6	240	Sulzer Z2	190
Ext 7	220	Flansch	200
Ext 8	200	Düse Öl	190

Tabelle 9: Temperaturprofil entlang der Schäumenanlage

Bei den oben angeführten Versuchsbedingungen ergaben sich bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h von PPC3640 folgende Druckabfälle für die zwei Rundlochdüsen:

Düse 2 (Durchmesser 4 mm, Länge 30 mm) → 48 bar Druckabfall

Düse 3 (Durchmesser 4 mm, Länge 45 mm) → 73 bar Druckabfall

Die Druckabfallsrate lag bei beiden Düsen bei 30 MPa/s. Die Massetemperatur war bei 73 bar mit 181°C durch Dissipation nur geringfügig höher als bei 48 bar (180°C).

5.2.4. Ergebnisse

5.2.4.1. Einfluss der Höhe des Druckabfalls auf die Zellgröße

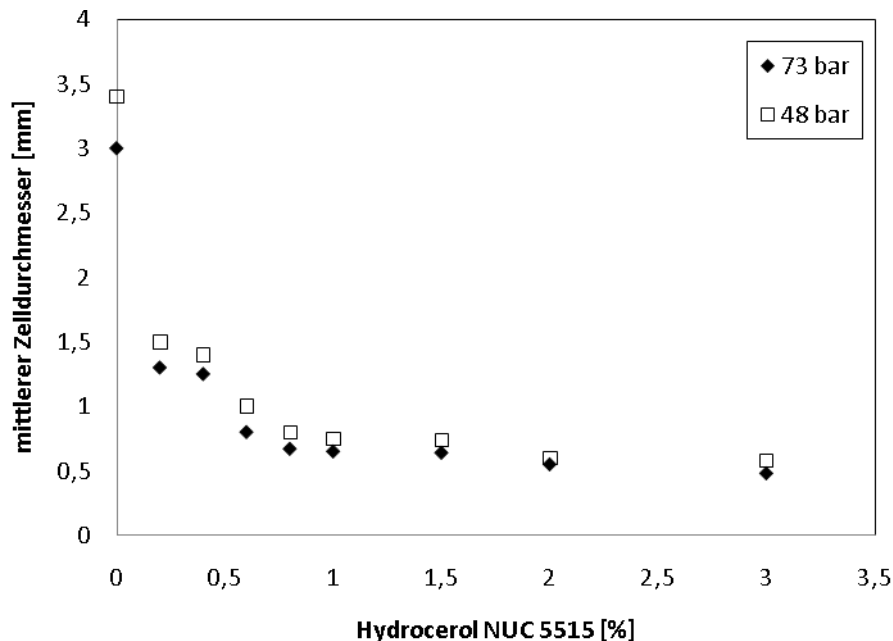


Abbildung 81: Einfluss der Höhe des Druckabfalls auf den mittleren Zelldurchmesser. Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO_2 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Masstemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurden Düse 3 mit einem Druckabfall von 73 bar und Düse 2 mit einem Druckabfall von 48 bar. Die Druckabfallsrate lag bei beiden Düsen bei 30 MPa/s.

Bei 48 bar Druckabfall in der Düse kommt es früher zum Unterschreiten des kritischen Drucks der Phasenumwandlung von CO_2 vom superkritischen in den gasförmigen Zustand. Das bedeutet, dass es in der Düse zum Vorschäumen kommt, sich die Zellwände schlechter stabilisieren und folglich die Zelldurchmesser größer sind. Bei steigendem Talkumanteil führt die heterogene Nukleierung durch das Talkum zu kleineren Zellgrößen. Der Einfluss des Druckabfalls auf die Zellgröße wird dabei schwächer.

5.2.4.2. Einfluss der Höhe des Druckabfalls auf das Expansionsverhältnis

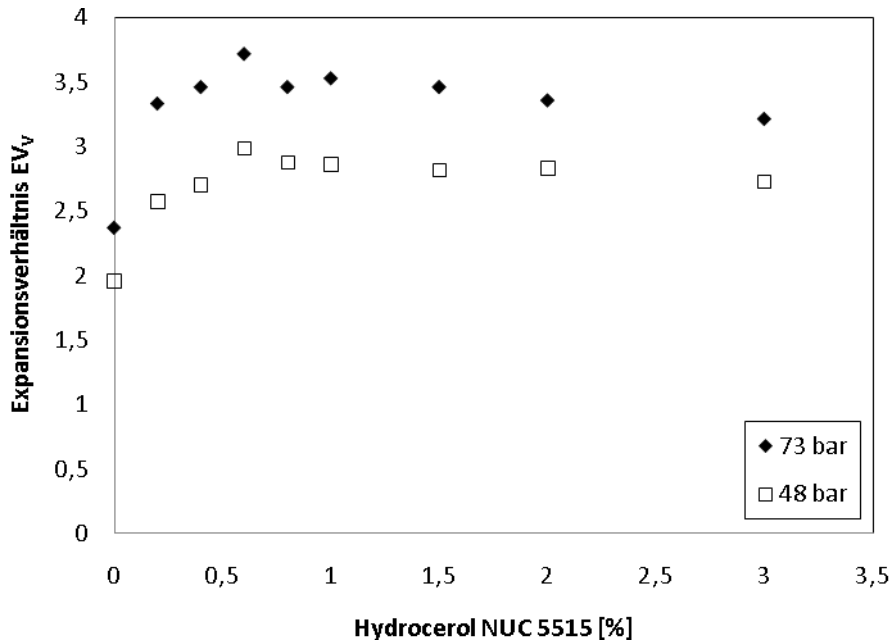


Abbildung 82: Einfluss der Höhe des Druckabfalls auf den Expansionsgrad EV_V . Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO_2 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Massetemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurden Düse 3 mit einem Druckabfall von 73 bar und Düse 2 mit einem Druckabfall von 48 bar. Die Druckabfallsrate lag bei beiden Düsen bei 30 MPa/s.

Bei 73 bar Druckabfall in der Düse stand mehr gelöstes CO_2 in der Schmelze für die Expansion zur Verfügung. Dementsprechend waren auch die erzielten Schaumdichten niedriger und die Expansionsgrade höher. Bei 48 bar Druckabfall kommt es verfrüht zum Vorschäumen. Nach Düsenaustritt setzt der Gasverlust ein, wodurch nicht mehr ausreichend CO_2 für die Expansion vorhanden ist. Die Massetemperatur war bei 73 bar mit 181°C durch Dissipation nur geringfügig höher als bei 48 bar (180°C).

5.3. Einfluss der Druckabfallsrate auf die Schäumbarkeit

5.3.1. Versuchsanlage

Die Versuche wurden mit der in Abbildung 49 dargestellten Schaumextrusionsanlage am IKV Leoben durchgeführt.

5.3.2. Materialien

Für diese Versuche wurde wieder das Polypropylen der Type PPC3640, Total Petrochemicals, verwendet (siehe Datenblatt im Anhang). Als physikalisches Treibmittel wurde Kohlendioxid (CO₂) der Fa. Linde Gas GmbH mit einer Reinheit von >99,9 Gew.-% verwendet. Der CO₂-Anteil wurde konstant auf 0,5 Gew.-% gehalten. Als Nukleierungsmittel wurde wieder Hydrocerol NUC 5515 eingesetzt.

5.3.3. Versuchsdurchführung

Zur Variation der Druckabfallsrate standen 2 Rundlochdüsen zur Verfügung. Die Geometrie der Düsen wurde so gewählt, dass der Gesamtdruckabfall in der Düse und somit auch die Bedingungen im Extruder zur Lösung des Gases gleich sind, aber die Druckabfallsraten unterschiedlich. Während der gesamten Versuchsreihe wurde das in Tabelle 10 angeführte Temperaturprofil vorgegeben. Dabei stellte sich bei allen Versuchen bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h ein stabiler Massedruck von rund 73 bar und eine konstante Massetemperatur in der Düse von 180°C ein.

Zone	Temperatur [°C]	Zone	Temperatur [°C]
Ext 1	30	Ext 9	200
Ext 2	80	Flansch	190
Ext 3	170	KühlZyl Öl	170
Ext 4	220	Flansch	190
Ext 5	240	Sulzer Z1	190
Ext 6	240	Sulzer Z2	190
Ext 7	220	Flansch	200
Ext 8	200	Düse Öl	190

Tabelle 10: Temperaturprofil entlang der Schäumenanlage

5.3.4. Ergebnisse

Bei oben angeführten Versuchsbedingungen ergaben sich folgende Druckabfallsraten für die 2 verwendeten Düsen:

Düse 1 (Durchmesser 2 mm, Länge 11 mm) → 487 MPa/s

Düse 3 (Durchmesser 4 mm, Länge 45 mm) → 30 MPa/s

Der Druckabfall betrug bei beiden Düsen 73 bar.

5.3.4.1. Einfluss der Druckabfallsrate auf die Zellgröße

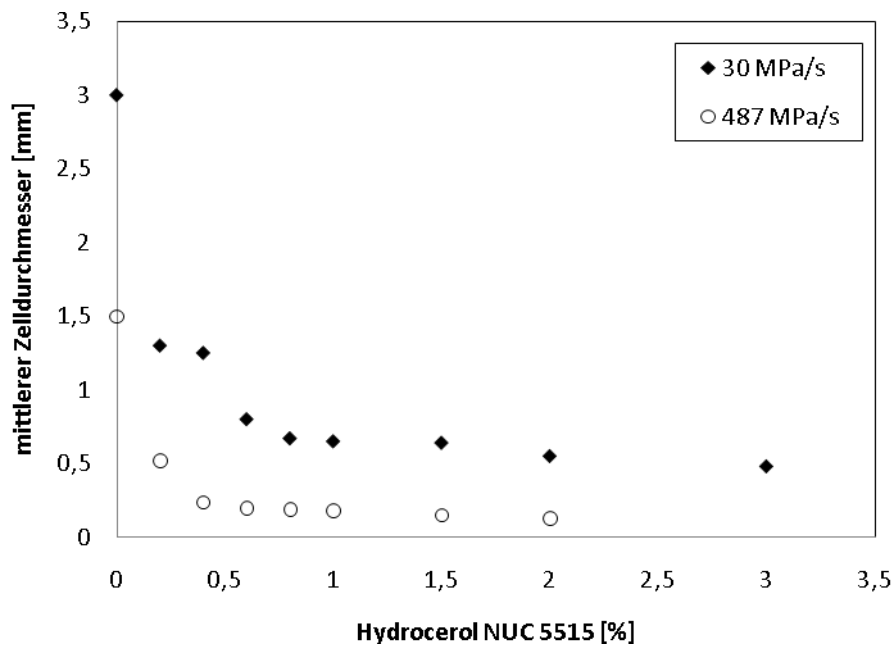
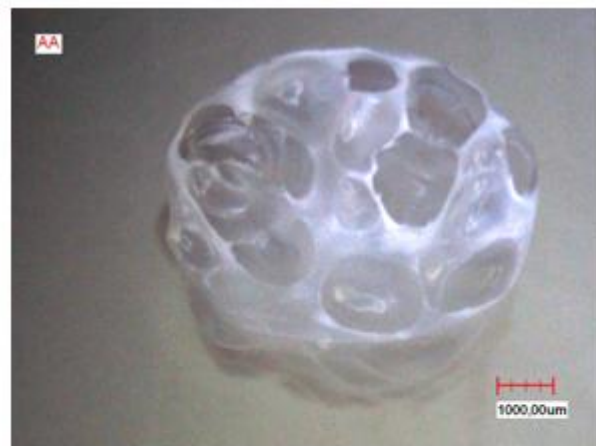


Abbildung 83: Einfluss der Druckabfallsrate auf den mittleren Zelldurchmesser bei unterschiedlichen Nukleierungsmittelanteilen. Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO₂ bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Massetemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurden Düse 3 mit einer Druckabfallsrate von 30 MPa/s und Düse 1 mit einer Druckabfallsrate von 487 MPa/s. Der Druckabfall lag bei beiden Düsen bei 73 bar.

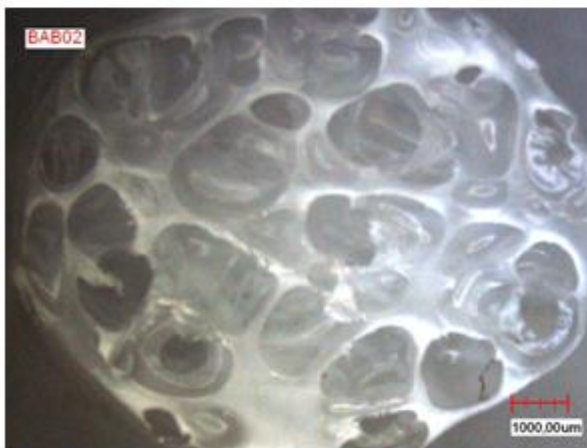
Der Einfluss der Höhe der Druckabfallsrate war evident. Bei höherer Druckabfallsrate wurde ein kleinerer mittlerer Zelldurchmesser erzielt. Bei reinem PPC3640 wurde bei 487 MPa/s ein mittlerer Zelldurchmesser von 1,5 mm erzielt, während bei 30 MPa/s eine mittlere Zellgröße von 3 mm erreicht wurde. Durch Zugabe von Talkum wurden die Zellgrößen in der Folge verringert, wobei auch hier bei höherer Druckabfallsrate die kleineren Zellgrößen erzielt werden.



PPC3640 (30 MPa/s)



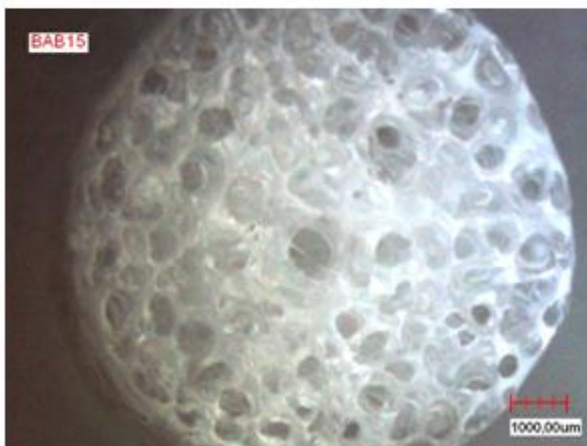
PPC3640 (487 MPa/s)



PPC3640 mit 0,2% 5515 (30 MPa/s)



PPC3640 mit 0,2% 5515 (487 MPa/s)



PPC3640 mit 1,5% 5515 (30 MPa/s)



PPC3640 mit 1,5% 5515 (487 MPa/s)

Abbildung 84: Mikroskopische Aufnahmen der Zellstrukturen bei verschiedenen Druckabfallsraten und der Verwendung von Hydrocerol NUC 5515

5.3.4.2. Einfluss der Druckabfallsrate auf das Expansionsverhältnis

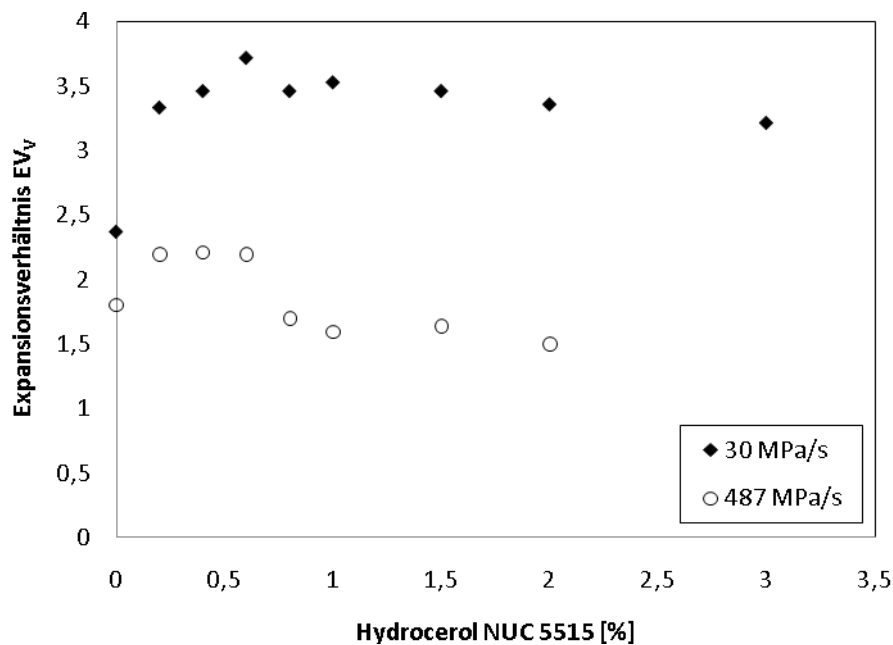


Abbildung 85 : Einfluss der Druckabfallsrate $\frac{\Delta p}{L \bar{v}_z}$ und der Dosiermenge von NUC 5515 auf das optimale Volumenexpansionsverhältnis EV_V . Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO_2 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Massetemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurden Düse 3 mit einer Druckabfallsrate von 30 MPa/s und Düse 1 mit einer Druckabfallsrate von 487 MPa/s. Der Druckabfall lag bei beiden Düsen bei 73 bar.

Eine Erhöhung der Druckabfallsrate führte zu einer Erhöhung der Schaumdichte, der Volumenexpansionsgrad wurde kleiner. Weiters verschob sich der optimale Volumenexpansionsgrad zu niedrigerer Dosiermenge von Hydrocerol NUC 5515.

Die Ursache dafür war folgende: Die Versuche wurden bei einer Massetemperatur von 180°C durchgeführt. Bei dieser Temperatur brauchte die Schmelze Zeit um nach Düsenaustritt bis auf die Kristallisationstemperatur abzukühlen. Der Erstarrungsbereich und somit die Stabilisierung der Zellen waren weit vom Düsenaustritt entfernt. Bei höherer Druckabfallsrate wurde, wie oben gezeigt, ein kleinerer mittlerer

Zellendurchmesser erreicht. Es wurden mehr Zellkeime nukleiert und dadurch reduzierte sich die Distanz für die Diffusion des Treibmittels zu den vorhandenen Keimen. Aufgrund des rascheren Zellwachstums wurde der Aufschäumwinkel bei Düsenaustritt steiler und der optimale Expansionsgrad wurde schon kurz nach Düsenaustritt erreicht. Außerdem waren die Zellwände dünner als beim grobporigen Schaum. Auf der Strecke bis zur Stabilisierung der Schaumzellen konnte das CO_2 durch die dünnen Zellwände ausdiffundieren. In diesem Bereich schrumpfte der Schmelzestrang bereits, der Expansionsvorgang war schon vom Gasverlust bestimmt und es blieb in Summe ein kleinerer Probendurchmesser d_2 (Abbildung 86).

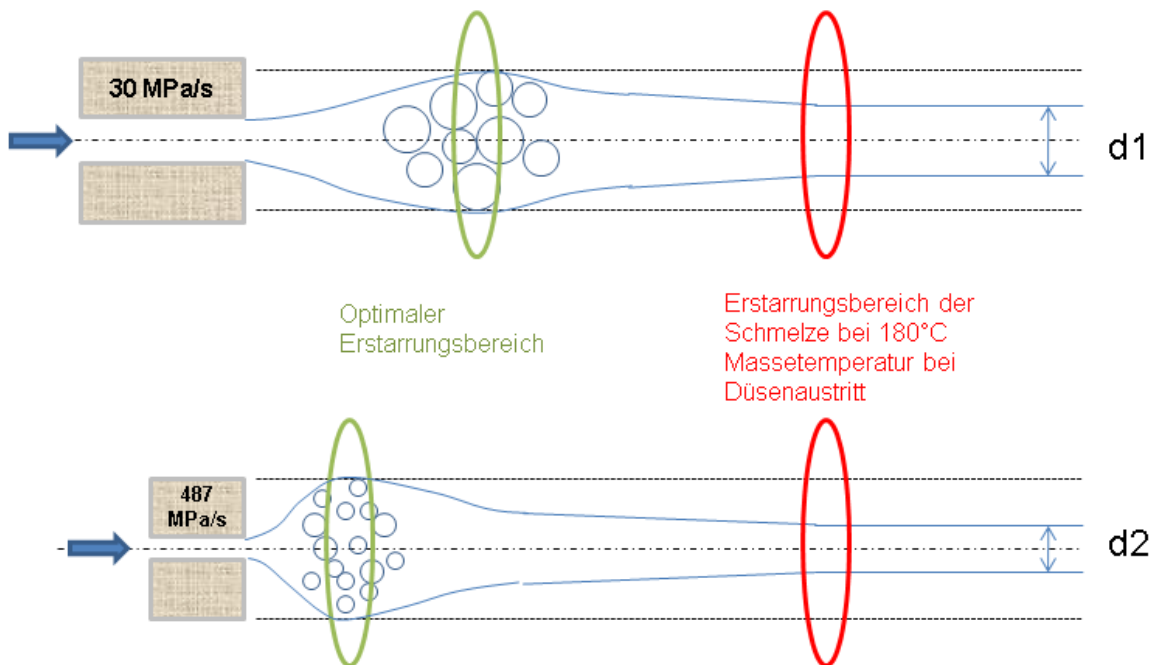


Abbildung 86: Aufschäumverhalten von fein- und grobporigen Schäumen

Die optimale Schäumtemperatur verschob sich bei kleineren Zellgrößen zu niedrigerer Temperatur (Abbildung 87). Da bei den Versuchen die Massetemperatur konstant auf 180°C gehalten wurde, aber bei höherer Druckabfallsrate eine niedrigere Schäumtemperatur von Nöten gewesen wäre, war die Schaumdichte bei den Versuchen mit höherer Druckabfallsrate höher.

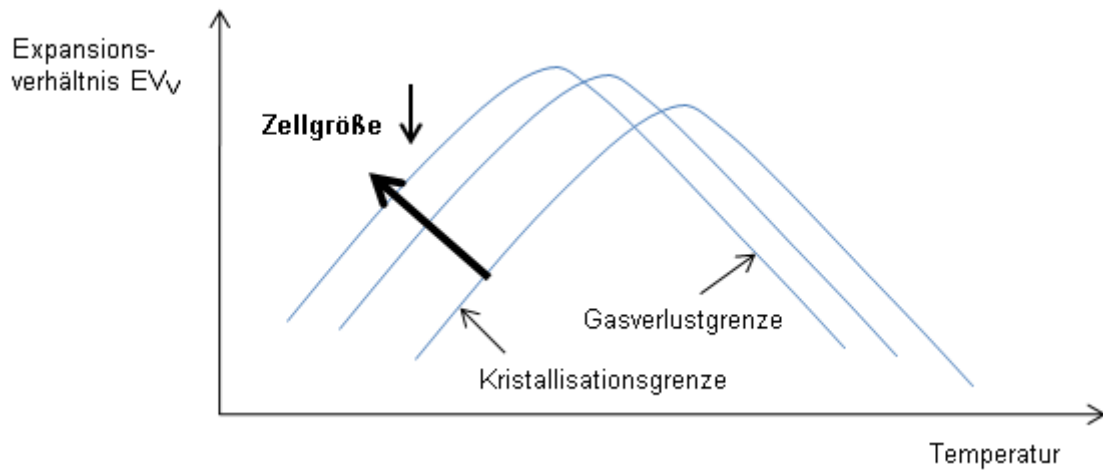


Abbildung 87: Optimale Schäumtemperatur in Abhängigkeit von der Zellgröße. Bei kleineren Zellgrößen, sei es durch Erhöhung der Druckabfallsrate oder des Nukleierungsmittelanteils, verschiebt sich das Expansionsoptimum zu niedrigerer Schäumtemperatur. Bei zu hohen Schäumtemperaturen reduziert sich die Expansion aufgrund des einsetzenden Gasverlust. Bei zu niedrigen Schäumtemperaturen wird die Expansion von der ansteigenden Dehnviskosität aufgrund einsetzender Kristallisation gehemmt.

5.4. Einfluss der Massetemperatur auf die Schäumbarkeit

5.4.1. Versuchsanlage

Abbildung 88 zeigt den Aufbau der Versuchsanlage für diese Versuche. Im Gegensatz zu allen anderen Versuchen, die mit konstanter Massetemperatur von 180°C durchgeführt wurden, war bei diesen Versuchen der Wärmetauscher der Fa. Fluitec zur Reduzierung der Massetemperatur unter 180°C aufgebaut.

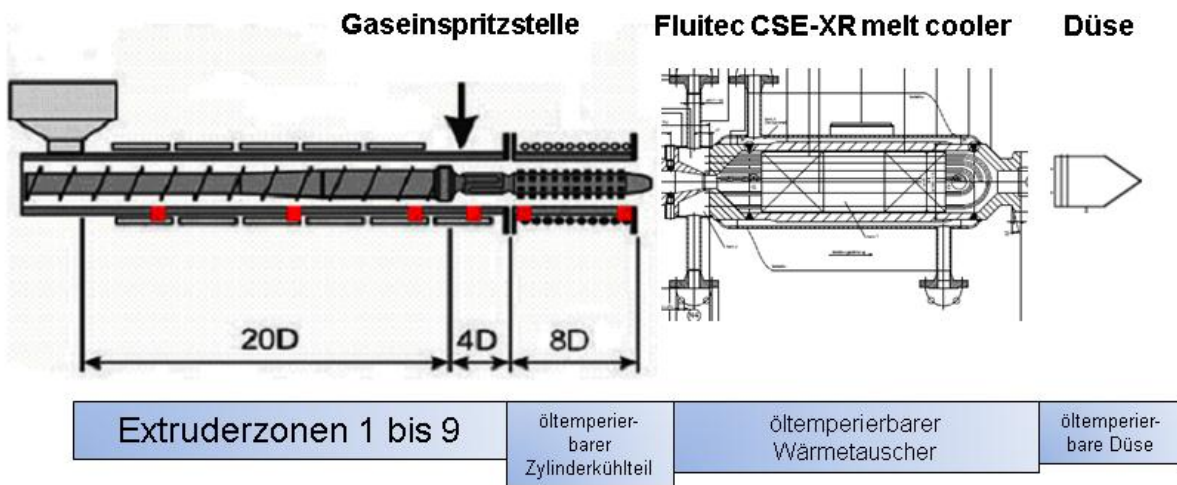


Abbildung 88: Aufbau der Versuchsanlage mit Fluitec CSE-XR Wärmetauscher

5.4.2. Materialien

Für diese Versuche wurde wieder das Polypropylen der Type PPC3640, Total Petrochemicals, verwendet. Zur heterogenen Nukleierung wurden 0,6 Gew.-% Talkumbatch (Hydrocerol NUC 5515) beigemischt. Der CO_2 -Anteil wurde konstant auf 0,5 Gew.-% gehalten.

5.4.3. Versuchsdurchführung

Die Untersuchungen des Einflusses der Massetemperatur wurden mit Rundlochdüse 3 durchgeführt. Während der gesamten Versuchsreihe wurde das in Tabelle 11 angeführte Temperaturprofil vorgegeben. Im CSE-XR Wärmetauscher wurde die Öltemperatur von 205°C schrittweise auf 160°C abgesenkt. Beim Absenken der Massetemperatur stiegen der Druckabfall und die Druckabfallsrate in der Düse an. Somit herrschten unterschiedliche Bedingungen im Extruder zur Lösung des Gases.

Zone	Temperatur [°C]	Zone	Temperatur [°C]
Ext 1	30	Ext 9	200
Ext 2	80	Flansch	190
Ext 3	170	KühlZyl Öl	200
Ext 4	220	Flansch	190
Ext 5	240	CSE-XR	205 - 160
Ext 6	240		
Ext 7	220	Flansch	200
Ext 8	200	Düse Öl	190

Tabelle 11: Temperaturprofil entlang der Schäumenanlage

5.4.4. Ergebnisse

5.4.4.1. Einfluss der Massetemperatur auf die Zellgröße

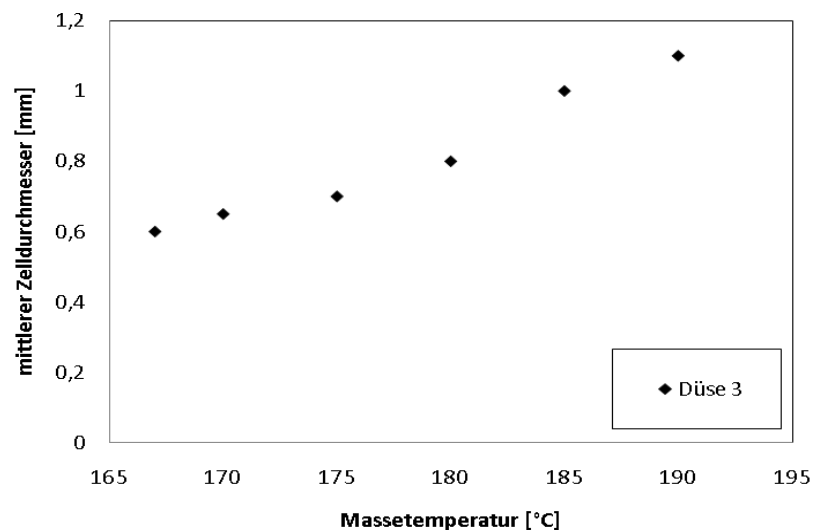


Abbildung 89: Einfluss der Massetemperatur auf die Zellgröße. Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640, 0,5 Gew.-% CO₂ und 0,6 Gew.-% Hydrocerol NUC 5515 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h. Verwendet wurde Düse 3.

5.4.4.2. Einfluss der Massetemperatur auf das Expansionsverhältnis

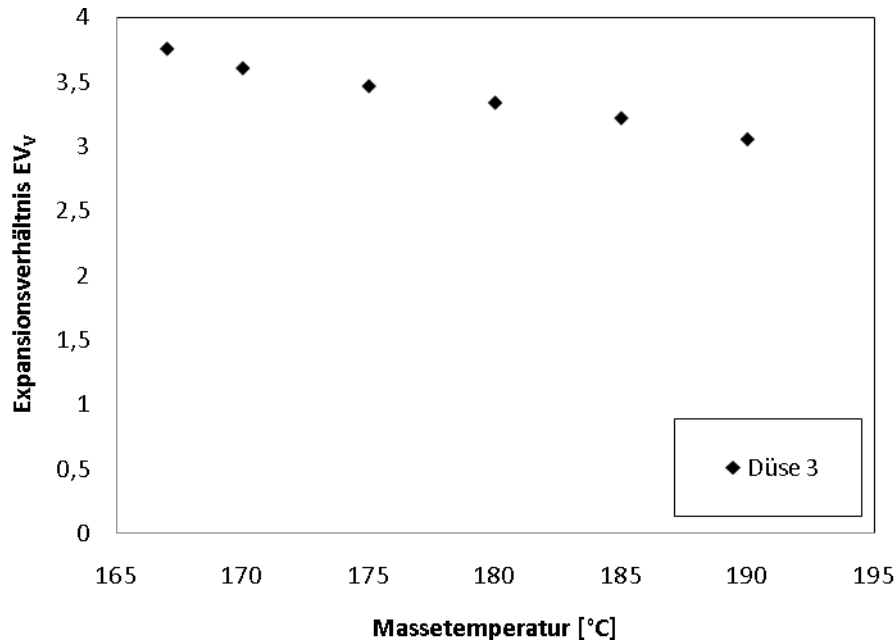


Abbildung 90: Einfluss der Massetemperatur auf das Expansionsverhältnis EV_V . Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640, 0,5 Gew.-% CO_2 und 0,6 Gew.-% Hydrocerol NUC 5515 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h. Verwendet wurde Düse 3.

Bei niedriger Massetemperatur wurden ein kleinerer mittlerer Zelldurchmesser und ein größerer Expansionsgrad erzielt. Höherer Druckabfall und höhere Druckabfallsrate führten bei niedriger Massetemperatur zu einer größeren Anzahl an nukleierten Zellen. Durch die erhöhte Dehnsteifigkeit der Schmelze stabilisierten sich die Zellwände früher, das Zusammenwachsen von Zellen und der Gasverlust wurden bei niedriger Massetemperatur erfolgreich unterbunden. Im Wesentlichen wurden die Darstellungen im theoretischen Teil der Arbeit aus Kapitel 2.5.6 bestätigt.

5.5. Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel wurden unter anderem die Auswirkungen unterschiedlicher Düsenwerkzeuge auf die Schaumdichte, ausgedrückt im Expansionsverhältnis, und die Zellgröße, ausgedrückt durch den mittleren Zelldurchmesser, untersucht.

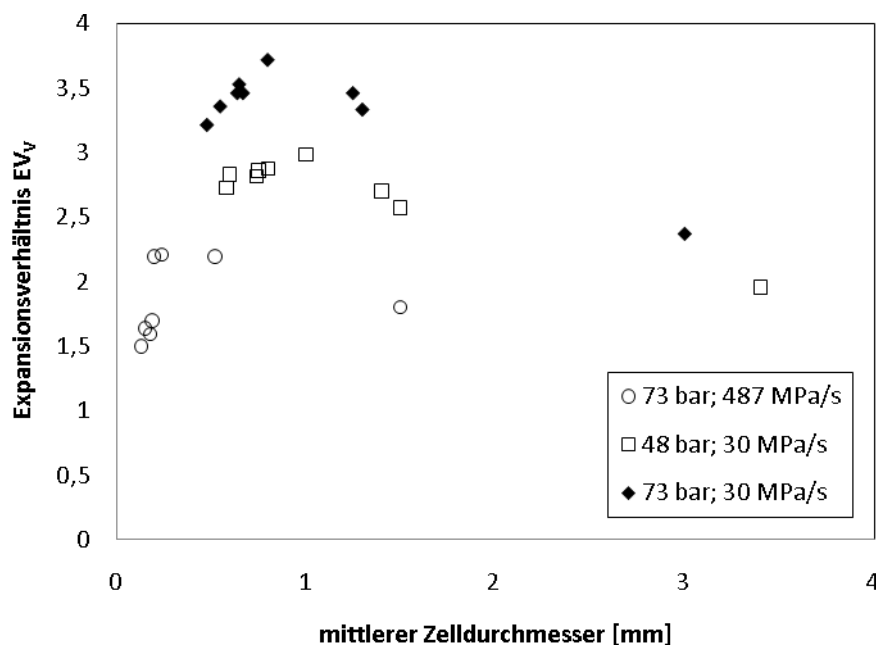


Abbildung 91: Die aufgetragenen Werte stammen aus Versuchen mit PPC3640 und Hydrocerol NUC 5515 und verschiedenen Rundlochdüsen bei 180°C Massetemperatur. Für jede der 3 Düsen sind 9 Messpunkte eingetragen. Sie entsprechen den Dosiermengen 0 Gew.-%, 0,2 Gew.-%, 0,4 Gew.-%, 0,6 Gew.-%, 0,8 Gew.-%, 1 Gew.-%, 1,5 Gew.-%, 2 Gew.-% und 3 Gew.-% des Talkum Batches NUC 5515. Die größte Dosiermenge 3 Gew.-% ergibt dabei bei jeder Düse den kleinsten mittleren Zelldurchmesser.

Düse 1 (Durchmesser 2 mm, Länge 11 mm) -> Druckabfall Δp von 73 bar ->

Druckabfallsrate $\frac{\Delta p}{L} \bar{v}_z$ von 487 MPa/s

Düse 2 (Durchmesser 4 mm, Länge 30 mm) -> 48 bar -> 30 MPa/s

Düse 3 (Durchmesser 4 mm, Länge 45 mm) -> 73 bar -> 30 MPa/s

Abbildung 91 macht deutlich, dass zum Erreichen des Projektziels (Dichte $<300 \text{ kg/m}^3$, was einem Expansionsgrad von >3 entspricht) an der Düse ein Druckabfall von mindestens 73 bar notwendig ist. Mit 48 bar Druckabfall können bei einer Druckabfallsrate von 30 MPa/s Schaumdichten unter 300 kg/m^3 nicht erreicht werden. Für Schaumstrukturen mit $500 \mu\text{m}$ Zelldurchmesser ist bei 180°C Massetemperatur und entsprechendem Anteil an Nukleierungsadditiv eine Druckabfallsrate von 30 MPa/s ausreichend. Höhere Druckabfallsraten führen zwar zu geringeren Zelldurchmessern, aber bei 180°C Massetemperatur vermehrt auch zu Zellkollaps und folglich hohen Schaumdichten. Abbildung 91 zeigt weiters, dass die Rundlochdüse 3 am besten zur Erfüllung der Projektziele geeignet ist. Daraufhin wurde der Multiloch Düseneinsatz der Viellochdüse für die Herstellung der Plattenmuster so ausgelegt, dass bei gleichen Extrusionsbedingungen nahezu der gleiche Druckabfall und die gleiche Druckabfallsrate wie in Rundlochdüse 3 entstehen.

Die in Kapitel 5 angeführten Versuchsergebnisse bestätigen im Prinzip die in der Literatur beschriebenen Auswirkungen von Druckabfall, Druckabfallsrate und Massetemperatur auf die Anzahl der nukleierten Schaumzellen. Mit den Untersuchungen wurde die Größenordnung dieser Prozessparameter bestimmt. Ein Druckabfall von mindestens 73 bar und eine Druckabfallsrate von circa 30 MPa/s zeigten sich als vorteilhaft. In der Folge wird mit einer Massetemperatur von 180°C weitergearbeitet, damit eine gute Verarbeitbarkeit der PP Schmelze gewährleistet ist.

6. Einfluss der Materialrezeptur auf die Schäumbarkeit

6.1. Einleitung und Aufgabenstellung

Beim Schäumen von Thermoplasten werden üblicherweise zusätzlich zur Basispolymermischung und zum Treibmittel weitere Additive verwendet, um die Schaumeigenschaften zu optimieren. Die wichtigsten Additive sind Nukleierungsmittel, die gezielt eingesetzt werden, um hohe Zelldichten und somit feinzellige Schäume zu erreichen.

Die Anzahl der beim Schäumprozess nukleierten Keime, ist neben den zuvor behandelten prozessbezogenen Faktoren von folgenden materialbezogenen Faktoren abhängig:

- PP Grundrezeptur (Dehnviskosität und Schmelzefestigkeit der zu schäumenden Polymere)
- Höhe des gelösten Gasanteils
- Additive zur heterogenen Nukleierung (Talk, endotherme Treibmittel)

Die bis dato in der Literatur angeführten Einflüsse der PP-Grundrezeptur auf die Schäumbarkeit beziehen sich bei Polypropylen im wesentlichen auf Untersuchungen mit HMS („high melt strength“) Polypropylenen und deren Abmischungen mit Standardpolypropylenen. Da die Polymerhersteller heute eine Breite Palette von Polypropylenhomo- und -copolymeren mit unterschiedlichen Molmassenverteilungen und Eigenschaften anbieten, war es Ziel der Arbeit eine Rezeptur aus preisgünstigen Standardpolypropylenen mit hoher Schmelzefestigkeit und Schmelzedehnbarkeit, ähnlich jener der HMS-Polypropylene, zu entwickeln. Der Einsatz von vergleichsweise teurem HMS-PP soll dabei vermieden werden.

Eine große Herausforderung, speziell bei der Herstellung von Schaumprodukten mit großen Querschnitten, stellt das Verhindern des Kollabierens der Schaumzellen und die Stabilisierung feinzelliger Schaumstrukturen dar. Mit den in der Literatur behandelten

Nukleierungsmechanismen von Feststoffpartikeln, wie zum Beispiel Talkum, und chemischen Treibmitteln kann die Herausforderung nur mit sehr niedriger Massetemperatur der zu schäumenden Polymer/Treibmittel-Lösung bewältigt werden. Ziel der Arbeit war es einen Nukleierungsmechanismus zu finden, der die Bildung von feinzelligen Schaumstrukturen auch bei höherer Massetemperatur ermöglicht. Höhere Massetemperatur erleichtert die Prozessführung erheblich.

6.2. Einfluss der Polymermatrix auf die Schäumbarkeit

6.2.1. Rheotensmessungen

Aus den Modellen in der Literatur ist bekannt, dass während des Zellwachstums eine biaxiale Dehnbeanspruchung der Polymerschmelze in den Zellwänden auftritt. Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben ist, können mit Hilfe von Rheotensmessungen Aussagen über die Schmelzefestigkeit in uniaxialer Richtung getroffen werden. Stange [57] konnte in seiner Arbeit zeigen, dass zwischen dem Dehnverfestigungsverhalten bei biaxialer und uniaxialer Dehnung ein qualitativer Zusammenhang besteht, weshalb eine Korrelation zwischen den Ergebnissen der uniaxialen Dehnexperimente und dem Verhalten in der Schaumextrusion angenommen werden kann. Eine hohe Schmelzefestigkeit bei gleichzeitig guten Schmelzedeheigenschaften lässt auf eine gute Schäumbarkeit der Rohmaterialrezeptur schließen. Um diese Zusammenhänge zu verifizieren wurden am IKV-Leoben Rheotensmessungen an diversen PP-Grundrezepturen durchgeführt und anschließend Schäume aus diesen Rezepturen hergestellt.

6.2.1.1. Materialien

Es wurden vier verschiedene Polypropylentypen und einige Blends aus diesen Typen untersucht (MFR in g/10 min nach EN ISO 1133 bei 230°C und 2,16kg):

- PPC3640, TOTAL PETROCHEMICALS, MFR = 1,3
- Daplen BE50, BOREALIS, MFR = 0,25

-
- PPH10060, TOTAL PETROCHEMICALS, MFR = 35
 - Daploy WB130HMS, BOREALIS, MFR = 2,3

Das Material PPC3640 ist ein PP Copolymer, welches für die Rohrextrusion und das Blasformen verwendet wird, sich aber auch im Bereich der Schaumextrusion bewährt hat. Daplen BE50 ist ein hochmolekulares PP-Homopolymer. Die Type PPH10060 ist ein Homopolymer mit einem MFR von 35, welches speziell für den Spritzgießprozess geeignet ist. PPH10060 wurde in dieser Arbeit vorwiegend als eine Art Fließ- bzw. Verarbeitungshilfe verwendet.

Daploy WB130HMS ist ein schmelzesteifes, langkettenverzweigtes PP-Homopolymer, welches von der Firma Borealis eigens für das Schäumen entwickelt wurde und preislich über den anderen Polypropylenen liegt.

6.2.1.2. Messaufbau und Versuchsdurchführung des Rheotenstests

Beim Rheotenstest erfolgt eine uniaxiale Verstreckung eines Schmelzestrangs mit konstanter Beschleunigung. Das Rheotensgerät verstreckt dabei einen mit konstanter Geschwindigkeit extrudierten Schmelzestrang mit Hilfe eines gegenläufigen Räderpaares. Als Schmelzequelle wird in dieser Arbeit ein Hochdruckkapillarrheometer (HKR) verwendet. Eine genaue Beschreibung der Rheotensmessung ist in Kapitel 2.3.1 zu finden.

Zu Beginn der Messung wird der mit konstanter Geschwindigkeit geförderte Schmelzestrang zwischen dem Räderpaar eingeklemmt und die Abzugsgeschwindigkeit genau so eingestellt, dass die Abzugskraft möglichst Null ist. Wenn dieser stationäre Zustand erreicht ist, wird die Messung gestartet und es erfolgt eine konstante Beschleunigung des Räderpaares. Diese Beschleunigung erfolgt solange bis der Schmelzestrang reißt. Zur Auswertung wird häufig die Abzugskraft über der Abzugsgeschwindigkeit aufgetragen. Die entsprechenden Materialkennwerte bei Riss des Stranges werden als Schmelzefestigkeit und maximale Dehnbarkeit bezeichnet [siehe auch 64].

Für die Messungen wurden folgende Geometrien bzw. Parameter verwendet:

- Zylinderdurchmesser HKR: 12 mm
- Stempelgeschwindigkeit HKR: 1,9 mm/s
- Düsengeometrie: D = 2 mm, L = 30 mm, Einlaufwinkel = 180°
- Scheinbare Schergeschwindigkeit in der Düse: 273,6 s⁻¹
- Beschleunigung der Abzugsräder: 60 mm/s²
- Massetemperatur: 190°C und an ausgewählten Proben 200°C

6.2.1.3. Ergebnisse aus dem Rheotenstest

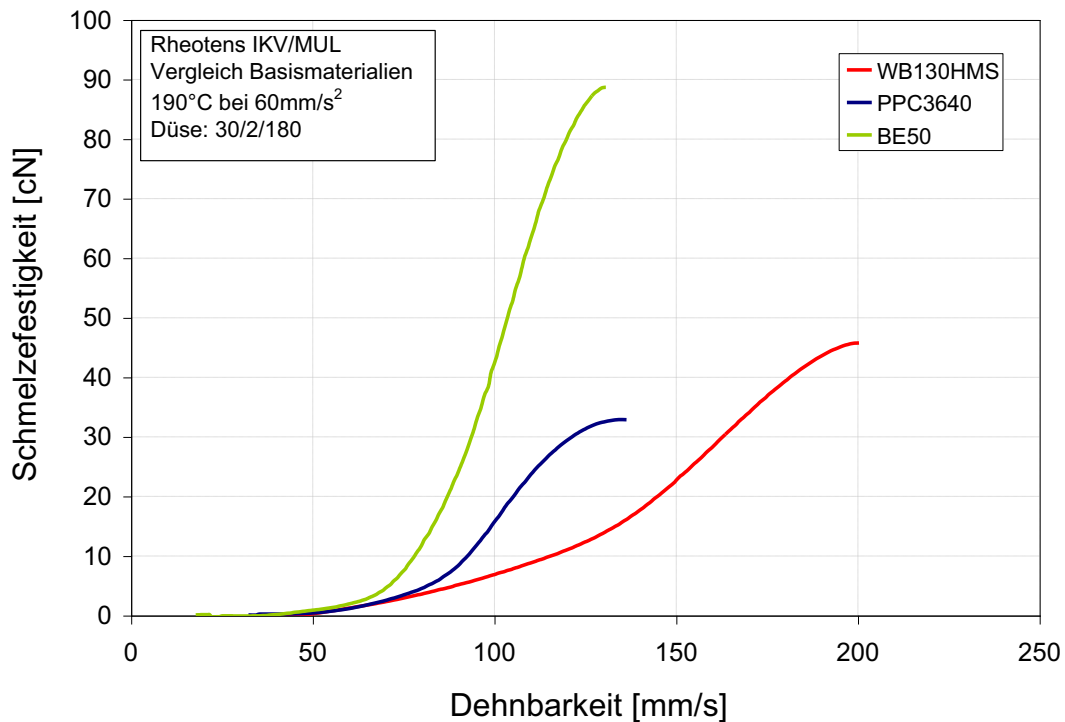


Abbildung 92: Rheotenskurven der Rohmaterialien bei 190°C [siehe auch 64]

Das hochmolekulare BE50 weist eine sehr hohe Schmelzefestigkeit bei geringer Dehnbarkeit auf. PPC3640 zeigt sich wie ein lineares Standardcopolymer. Das langkettenverzweigte WB130HMS zeigt nach einem konstant steigenden Verlauf der Abzugskraft einen plötzlichen Anstieg bei einer Geschwindigkeit von ca. 130 mm/s, was

auf eine Schmelzeverfestigung bei hohen Dehngeschwindigkeiten im Material hindeutet. Das niederviskose Homopolymer PPH10060 konnte mit der vorhandenen Ausstattung des Rheotensgeräts nicht vermessen werden, da es zu einem Anhaften der Schmelze an einem der Räder des Räderpaars kam und der Schmelzestrang aufgewickelt wurde.

Einfluss der HMS - Schaumtype auf Standard PPCopo					
	PPC3640	BE50	PPH10060	WB130HMS	Preis
MFI -->	1,3	0,25	35	2,1	€/t
A	1	100	0	0	1210
	2	80	0	20	1304
	3	60	0	40	1398
	4	40	0	60	1492
	5	20	0	80	1586
	6	0	0	100	1680

Einfluss von PPHomo mit hoher Molmasse auf Standard PPCopo					
	PPC3640	BE50	PPH10060	WB130HMS	Preis
MFI -->	1,3	0,25	35	2,1	€/t
B	1	100	0	0	1210
	2	90	10	0	1214
	3	80	20	0	1218
	4	70	30	0	1222
	5	60	40	0	1226
	6	50	50	0	1230

Tabelle 12: Rezepturen der Versuchsreihen A und B [siehe auch 64]

In den Versuchsreihen A und B (Tabelle 12) wurden Anteile von WB130HMS bzw. BE50 in PPC3640 eingebracht und die Entwicklung der Schmelzefestigkeit aufgrund dieser Beimengung beobachtet. Abbildung 93 zeigt die Ergebnisse. Die Beimengung von BE50 führt dabei zu einer Erhöhung der Schmelzefestigkeit, während die Zugabe von WB130HMS zu einer Erhöhung der Dehnbarkeit der Schmelze führt.

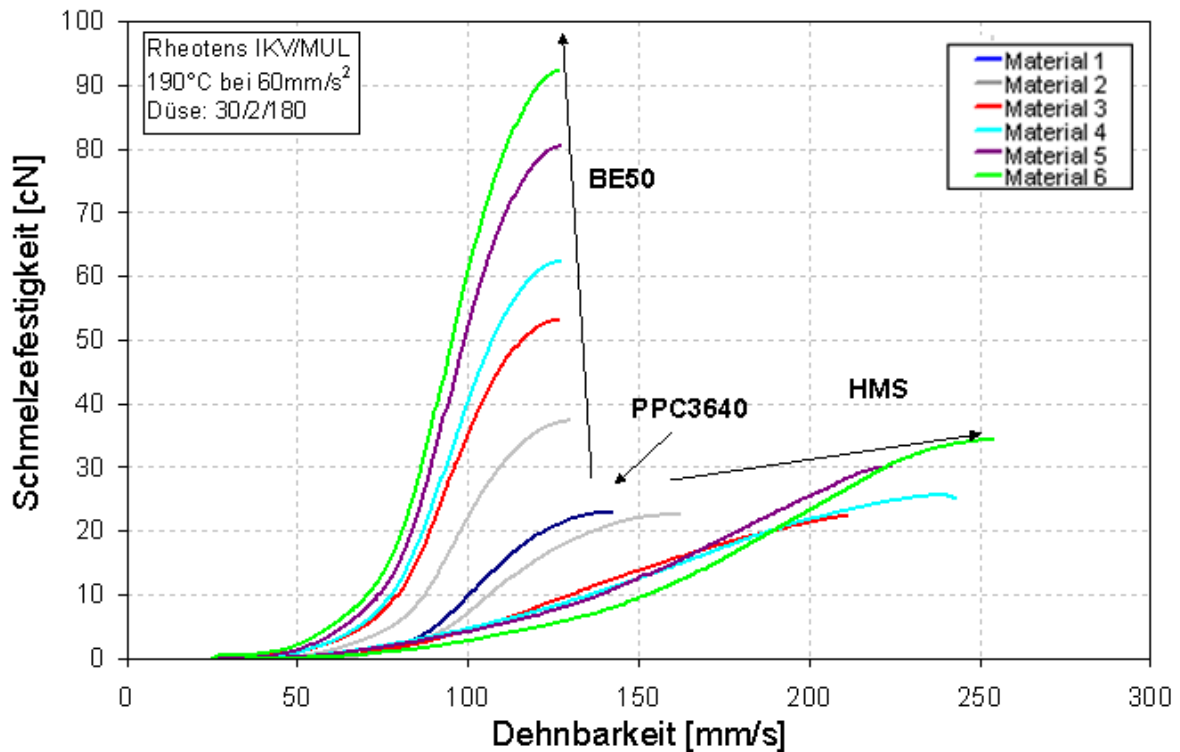


Abbildung 93: Rheotenskurven der Materialien aus den Versuchsreihen A und B im Vergleich, ausgehend von reinem Material PPC3640 bei 190°C [siehe auch 64]

Neben der Rohmaterialrezeptur zeigt auch die Schmelztemperatur einen Einfluss auf die Schmelzfestigkeit. Die Rheotenskurven der Rohmaterialien und der Versuchsreihen A und B wurden auch bei einer Massetemperatur von 200°C bestimmt, um den Einfluss der Temperatur auf die Schmelzestrangqualität zu untersuchen.

Abbildung 94 zeigt die Rheotenskurven der Rohmaterialien bei 200°C. Durch die Temperaturerhöhung von 10°C konnte die Schmelzestrangqualität der hochmolekularen Typen erhöht werden, wodurch es bei den Typen WB130HMS und BE50 zu einem, vergleichsweise zu PPC3640, geringeren relativen Abfall der Schmelzfestigkeit im Vergleich zu den Messungen bei 190°C kommt.

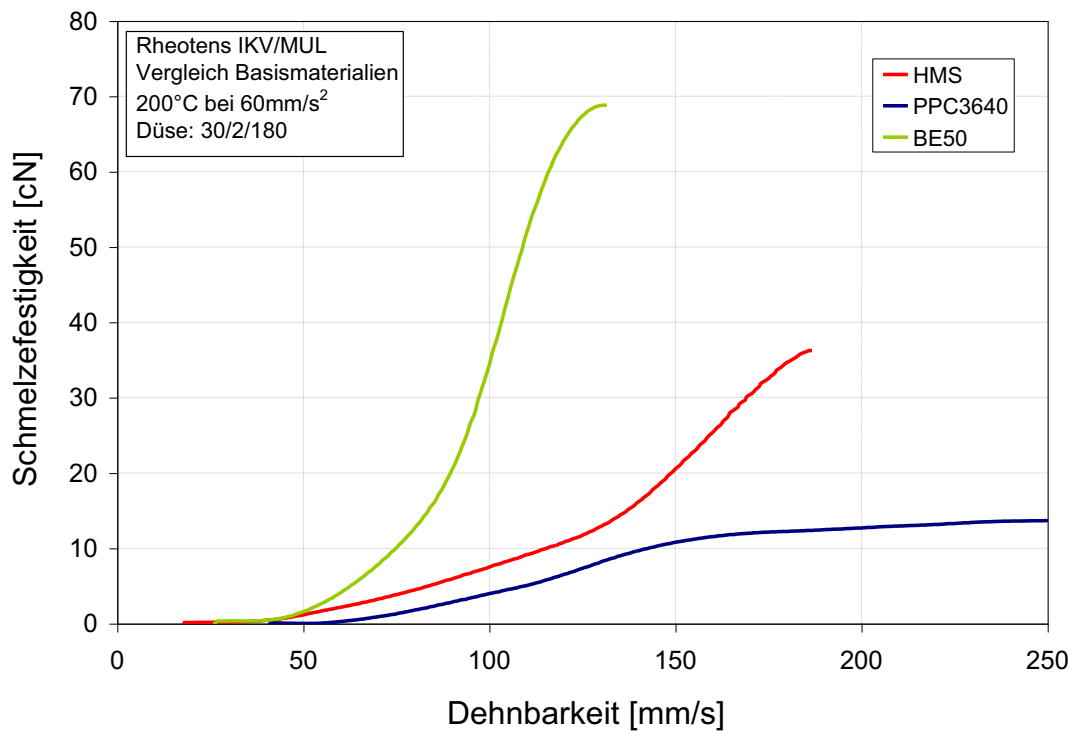


Abbildung 94: Rheotenskurven der Rohmaterialien bei 200°C [siehe auch 64]

Während der Abfall der Schmelzefestigkeit bei den Materialien BE50 bzw. WB130HMS im Vergleich zu den Werten bei 190°C nur ca. 5 bzw. 20 % beträgt, liegt er beim Material PPC3640 bei 50%. Die Schmelzefestigkeit von PPC3640 sank bei 200°C unter jene von WB130HMS. Der für die Dehnverfestigung charakteristische Kurvenverlauf der HMS-Type ist bei 200°C besser ersichtlich. Das und der vergleichsweise geringe Abfall der Schmelzefestigkeit der Typen BE50 und WB130HMS ist auf die verbesserte (gleichmäßigere) Strangqualität bei höherer Massetemperatur zurückzuführen.

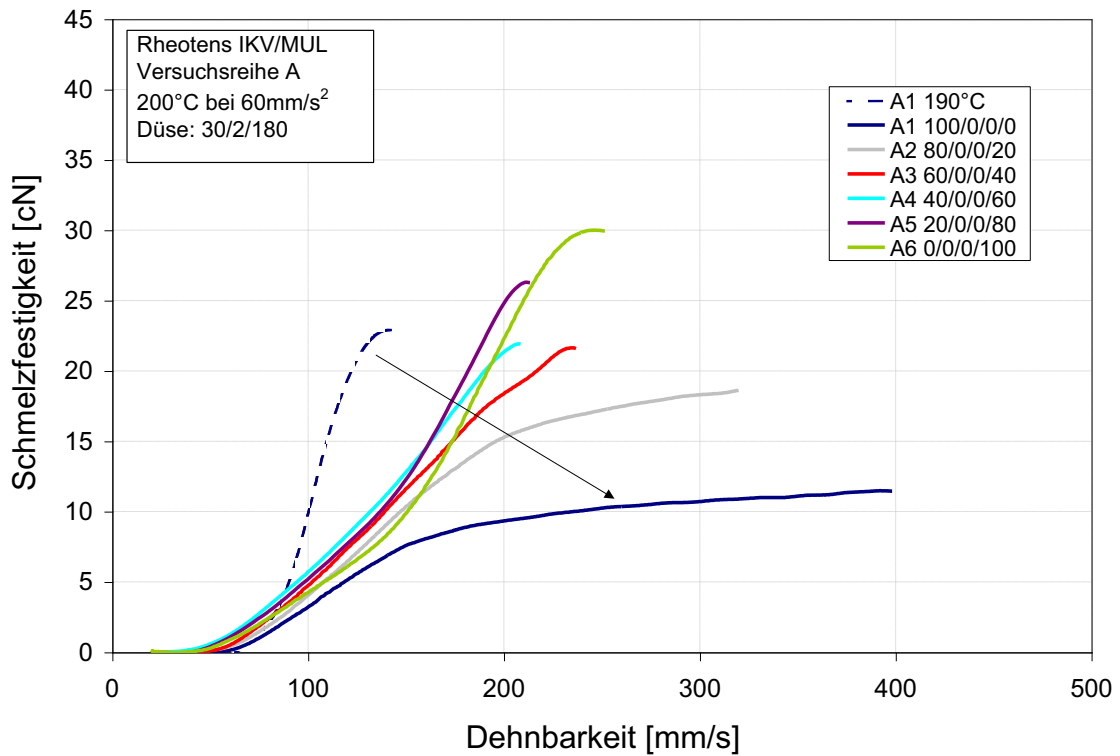


Abbildung 95: Rheotenskurven der Materialien aus Versuchsreihe A bei 200°C [siehe auch 64]

Mit steigendem Anteil der Schaumtype WB130HMS im Blend mit PPC3640 steigt bei Versuchstemperatur 200°C sowohl die Dehnbarkeit als auch die Schmelzfestigkeit. Zusätzlich wird der Effekt der Dehnverfestigung zunehmend sichtbar. Zur Darlegung des Temperatureinflusses ist auch die Kurve des reinen PPC3640 bei 190°C dargestellt.

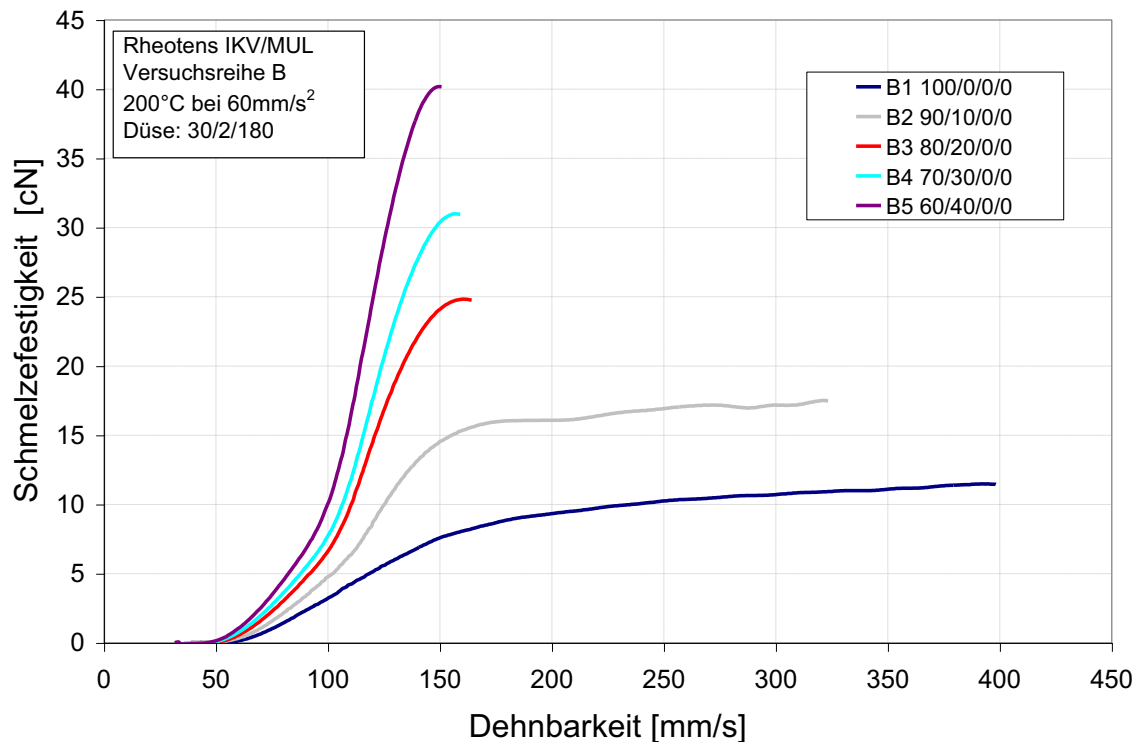


Abbildung 96: Rheotenskurven der Materialien aus Versuchsreihe B bei 200°C [siehe auch 64]

Mit steigendem Anteil der hochmolekularen Type BE50 im Blend mit PPC3640 steigt die Schmelzfestigkeit. Anders als bei den Kurven bei 190°C ist bei den Mischungen B2 bis B5 ein ähnlicher Kurvenverlauf wie bei den HMS-Blends (Versuche A4-A6) gegeben, was auf eine eventuelle Dehnverfestigung im Blend hinweist.

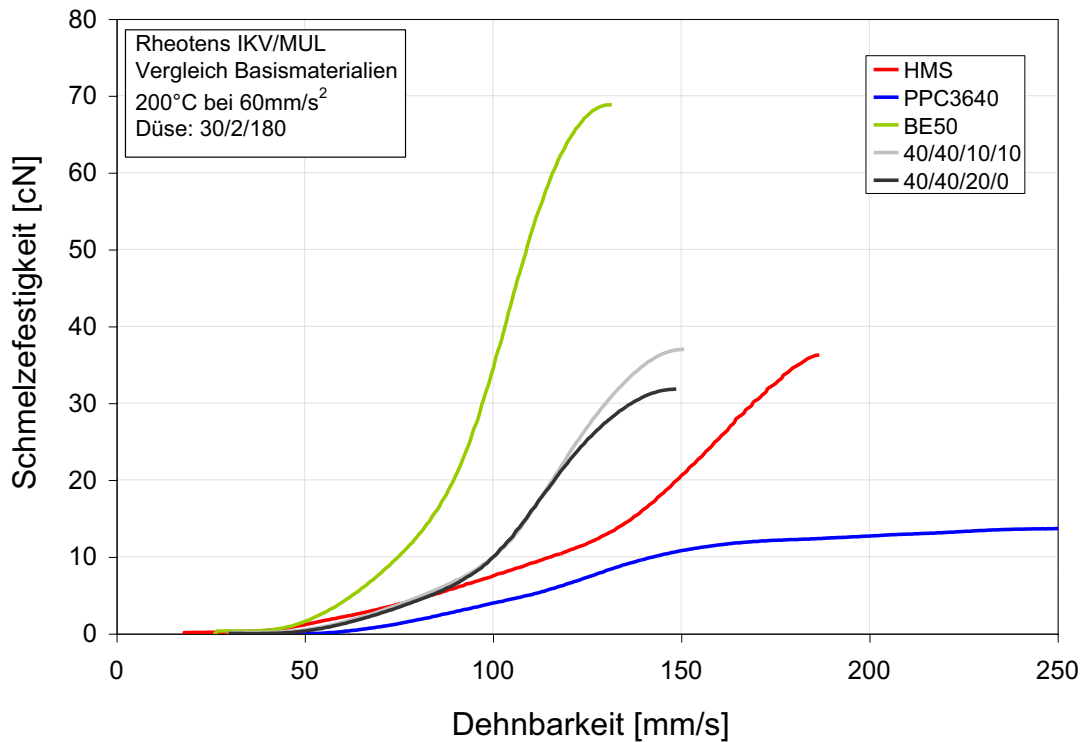


Abbildung 97: Rheotenskurven (200°C) der reinen Materialien WB130HMS, PPC3640, BE50 und zweier Blends im Mischungsverhältnis 40/40/10/10 (PPC3640/BE50/PPH10060/WB130HMS) und 40/40/20/0 [siehe auch 64]

Beide Blends zeigten eine höhere Schmelzfestigkeit als das reine PPC3640 und einen der HMS-Type ähnlichen Kurvenverlauf bei jedoch geringerer Dehnbarkeit. Diese Verbesserung der Schmelzfestigkeit der Blends spiegelte sich auch später bei den Schäumergebnissen wider.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Kurvenverläufe der Versuchsreihen den auf Basis der Rohmaterialien getroffenen Erwartungen entsprechen. Das bedeutet, dass durch die Zugabe der hochmolekularen PP-Type BE50 die Schmelzfestigkeit je nach Anteil in der Mischung erhöht wird und durch Zugabe der niederviskosen Type PPH10060 (Fließhilfe) die Schmelzfestigkeit reduziert wird, was aber eine bessere Verarbeitbarkeit gewährleistet. Durch eine Erhöhung der Massetemperatur von 190 auf

200°C ändern sich nicht nur die Schmelzefestigkeit und die Dehnbarkeit der Materialien, sondern auch die qualitativen Kurvenverläufe.

Aus den obigen Kurvenverläufen und den experimentellen Schäumversuchen sollten sich zweckmäßige Materialfenster (siehe Abbildung 98) in den Rheotensdiagrammen festlegen lassen, wobei drei Kriterien beachtet werden müssen:

- der unterschiedliche Verlauf und die damit verbundene Enddehnung,
- unterschiedliche Endwerte in der Festigkeit,
- die Beeinflussung der Verläufe und Endpunkte durch die Temperatur.

Dabei ist zu beachten, dass das gezeigte Materialfenster zur Erzeugung qualitativ hochwertiger Schäume nur für die jeweils gewählte Messtemperatur am Rheotensgerät (hier 190°C) gilt.

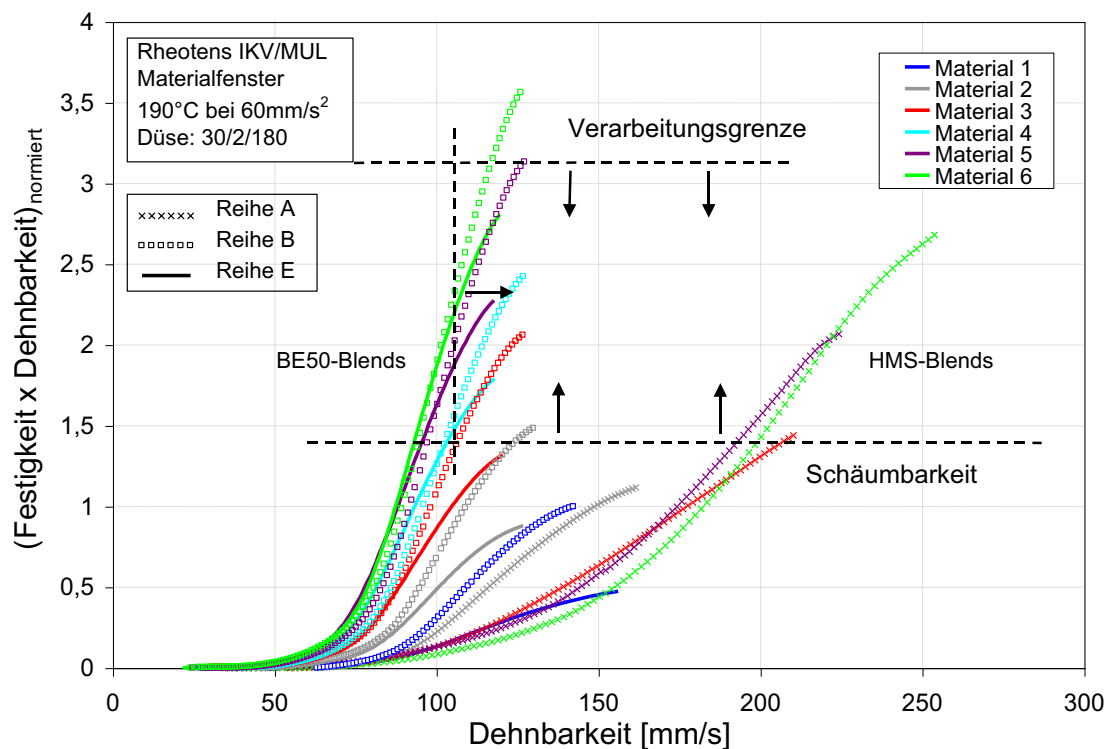


Abbildung 98: Darstellung der Rheotenskurven der Versuchsreihen A, B und E bei einer Massetemperatur von 190°C. Entlang der Ordinate wurde das Produkt aus Abzugskraft und Dehnbarkeit aufgetragen und mit der Schmelzefestigkeit des Materials PPC3640 normiert [siehe auch 64].

Einfluss der Verarbeitungshilfe auf "bimodale" Schaummischung						
	PPC3640	BE50	PPH10060	WB130HMS	Preis	
MFI -->	1,3	0,25	35	2,1	€/t	
E	1	80	0	20	0	1200
	2	70	10	20	0	1204
	3	60	20	20	0	1208
	4	50	30	20	0	1212
	5	40	40	20	0	1216
	6	30	50	20	0	1220

Tabelle 13: Rezepturen der Versuchsreihe E [siehe auch 64]

Materialmischungen, deren Kurvenendpunkte innerhalb des gezeigten Materialfensters liegen, konnten an der Versuchsanlage zu hochwertigen Schäumen verarbeitet werden. Die obere horizontale Linie ist die Grenze der Verarbeitbarkeit, oberhalb dieser Linie waren Mischungen auf Grund zu hoher Viskosität nicht mehr sinnvoll zu verarbeiten. Unterhalb der unteren Verarbeitungslinie (Schäumbarkeitsgrenze) war die Schmelzefestigkeit zu gering; die Blasen kollabierten. Die vertikale Grenzlinie des Verarbeitungsfensters soll eine Mindestdehnbarkeit der Schmelze darstellen. Die Mischung E5 (violette, durchgezogene Linie) liegt innerhalb des Verarbeitungsfensters und zeigte auch gute Schäumergebnisse. In weiterer Folge wird diese Mischung für diverse Versuchsreihen herangezogen.

6.2.2. Schäumergebnisse der im Rheotestest geprüften Materialien

Die folgenden Abschnitte beschreiben die Vorgehensweise bei der Durchführung der Schäumversuche von den im Rheotestest geprüften Materialien und die erzielten Ergebnisse.

6.2.2.1. Schäumergebnisse mit der Viellochdüse

6.2.2.1.1. Versuchsbedingungen

Am Beginn eines jeden Versuchs wurden der Extruder und die Düse auf eine Starttemperatur ($>190^{\circ}\text{C}$) aufgeheizt und die Anlage mit einem reinen Polypropylen der Type PPC3640 und einer Schneckendrehzahl von 20 rpm angefahren. Nach Injizierung des gewünschten Treibmittelanteils wurden die Solltemperaturen von Zylinderverlängerung, Düsenkörper und Düsenlippe auf die gewünschten Werte herabgesetzt und auf das zu untersuchende Material gewechselt. Die Temperaturen entlang des Hauptzylinders wurden bei den Versuchen nicht verändert.

Tabelle 14 zeigt die bei allen Versuchen eingestellten Temperaturwerte entlang des Extruders. Die Temperaturen der mittels Öl temperierten Anlagenteile, wie Zylinderverlängerung, Düsenkörper und Einsatzhalteplatte (Düsenplatte) wurden zur Einstellung der gewünschten Schmelzetemperaturen während der Versuchsdurchführung geändert und je nach Materialmischung variiert bzw. optimiert. Sulzermischer war bei diesen Versuchen keiner aufgebaut.

Zone	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Zone	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
Ext 1	20/50	Ext 9	200
Ext 2	90/110	Ext 10	190
Ext 3	180	Ext 11	200
Ext 4	210	KühlZyl Öl	<150
Ext 5	230	Flansch	210
Ext 6	240	Düsenkörper Öl	180
Ext 7	230	Düseneinsatz Öl	<170
Ext 8	215		

Tabelle 14: Temperaturprofil entlang der Schäumenanlage. Alle eingestellten Werte außer den Temperaturen von Kühlzylinder, Düsenkörper und Düsenlippe wurden während der Messungen konstant gehalten [siehe auch 64].

Nach Erreichen von konstanter Schmelztemperatur und konstantem Schmelzedruck wurde die Temperatur von der Zylinderverlängerung und dem Düseneinsatz weiter reduziert bis der extrudierte Schaum die gewünschte gute Qualität aufwies. Die tatsächliche Schmelztemperatur des Extrudats wurde dann mit Hilfe eines Einstechthermoelements gemessen und alle Prozessparameter (Einstellwerte und tatsächlich gemessene Istwerte) notiert. Die Schaumplatten wurden mittels der in Kapitel 3.3.8 beschriebenen Viellochdüse hergestellt.

Zur Stabilisierung der Schaumplatten wurde in weiterer Folge ein Raupenabzug benutzt. Schließlich wurde die Abzugsgeschwindigkeit so eingestellt, dass die Schaumplatte eine gute Oberflächenqualität und konstante Dimensionen aufwies.

6.2.2.1.2. Auswertung der Versuche

Die Schaumdichte aller Proben wurde über die Masse und das Volumen von quaderförmigen Schaumstücken (ca. 60 x 40 x 12 mm) bestimmt, welche aus den jeweiligen Schaumplatten geschnitten wurden. Für die optische Beurteilung (Zellgröße, Schaumhomogenität) wurde bei der Auswertung dieser Versuche ein Stereomikroskop mit bis zu 64facher Vergrößerung am IKV Leoben verwendet. Sämtliche Aufnahmen wurden direkt über das Mikroskop mittels Digitalkamera gemacht [siehe auch 64].

6.2.2.1.3. Ergebnisse aus den Schäumversuchen

Im Folgenden wird auf die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen eingegangen. Die mikroskopischen Aufnahmen der produzierten Plattenquerschnitte und die wichtigsten Prozessparameter bzw. Materialparameter werden dargestellt. Die beiden Zahlenwerte in der Spalte „Rheotens“ bezeichnen Schmelzefestigkeit und Dehnbarkeit der im Rheotensversuch bei 190°C untersuchten Basismaterialcompounds.

Die Temperaturen T_{Zyl} , T_{DK} , T_{DL} und T_M bezeichnen die am Temperiergerät angezeigten Istwerte der Öltemperatur im Bereich des Zylinders, des Düsenkörpers und der Düsenlippe und die mittels Einstechthermometer gemessene Schmelztemperatur des Extrudats. Die Drücke p_{Ex2} , p_{Gas} , p_{SS} und p_D bezeichnen die gemessenen Drücke an der

Extrudermessstelle 2, vor der Treibmittelinjizierung, im Bereich der Schneckenspitze und im Düsenkörper.

6.2.2.1.4. Versuchsreihe A

In Versuchsreihe A wurde der Anteil der Schaumtype WB130HMS in einer Mischung mit der Standardtype PPC3640 von 0 auf 100 Gew.-% erhöht. Der Nukleierungsmittelanteil (NUC 5532) betrug bei der gesamten Versuchsreihe konstant 0,2 Gew.-%. Aus Tabelle 15 ist ersichtlich, wie mit steigendem Anteil WB130HMS in der Mischung die Prozessdrücke und die erreichbare Schmelzetemperatur T_M sanken. Der Abfall der Prozessdrücke verlief nicht stetig, da es durch die Reduktion der Schmelzetemperatur wieder zu einem Anstieg der Scherviskosität kam.

Bei der Verarbeitung der Proben A1 und A3 kam es zu folgendem Effekt: Die Oberfläche der einzelnen Stränge wurde beim Austritt über die Multilochdüse gekühlt, wodurch die Diffusion des CO_2 aus den Strängen heraus reduziert wurde. Die Blasen innerhalb der Stränge expandierten und durch die zu geringe Schmelzesteifigkeit des Basismaterials rissen wachsende Zellwände auf und bildeten größere Hohlräume innerhalb der Stränge. Außerdem gab es bei Probe A1 gut gekühlte Bereiche nahe der Strangoberflächen, die relativ gut geschäumt waren und weniger gut gekühlte Bereiche in der Strangmitte, die kaum geschäumt waren. Letztere Bereiche traten vor allem bei Strängen auf, die über die innenliegenden Löcher der Multi-Lochdüse austraten. Die Schaumproben A3 wiesen grundsätzlich eine sehr gute Zellstruktur auf, der Anteil an größeren Hohlräumen im Schaum war aber noch relativ hoch. Deshalb werden von diesen beiden Proben auch keine Dichtewerte angegeben, da sie keinen repräsentativen Charakter haben.

Die Proben A4 bis A6 wiesen eine sehr gute Schaumstruktur mit Dichten zwischen 165 und 185 kg/m^3 auf und das Prozessfenster für die Herstellung hochwertiger Schäume wurde mit höherem WB130HMS-Anteil merklich breiter da sowohl die Schmelzefestigkeit als auch die Dehnbarkeit vergleichbar höher waren als bei den ersten beiden Proben.

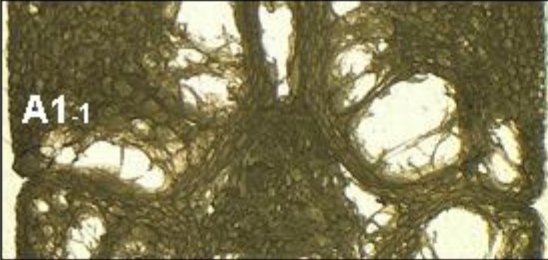
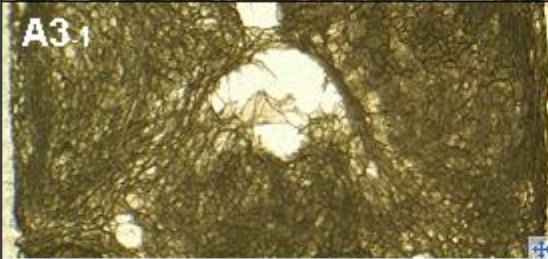
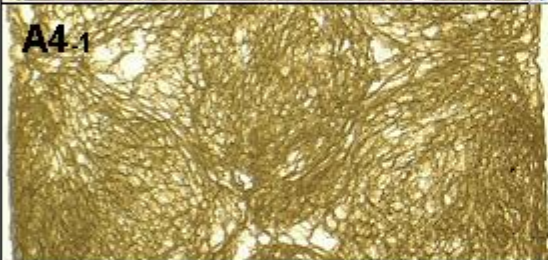
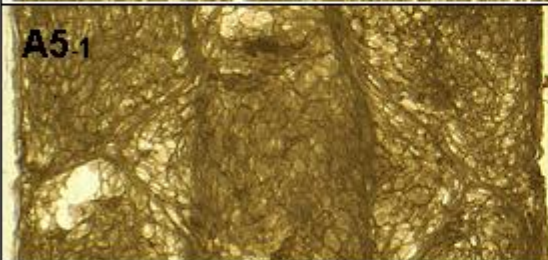
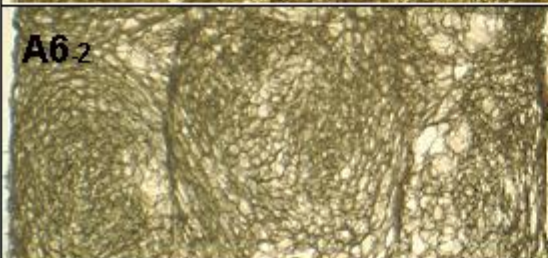
A1.1 	Material	CO ₂ [%]	Rheotens	Dichte
	100/0/0/0	1,1	23/140	-
	T _{Zvl} [°C]	T _{DK} [°C]	T _{DL} [°C]	T _M [°C]
	148	178	172	176,3
A3.1 	Material	CO ₂ [%]	Rheotens	Dichte
	60/0/0/40	0,9	22/215	-
	T _{Zvl} [°C]	T _{DK} [°C]	T _{DL} [°C]	T _M [°C]
	146	171	166	173,2
A4.1 	Material	CO ₂ [%]	Rheotens	Dichte
	40/0/0/60	0,9	26/240	184
	T _{Zvl} [°C]	T _{DK} [°C]	T _{DL} [°C]	T _M [°C]
	147	174	167	171,1
A5.1 	Material	CO ₂ [%]	Rheotens	Dichte
	20/0/0/80	0,9	30/223	165
	T _{Zvl} [°C]	T _{DK} [°C]	T _{DL} [°C]	T _M [°C]
	146	171	166	169,8
A6.2 	Material	CO ₂ [%]	Rheotens	Dichte
	0/0/0/100	0,9	35/250	175
	T _{Zvl} [°C]	T _{DK} [°C]	T _{DL} [°C]	T _M [°C]
	146	171	166	168,4
	p _{Ex2} [bar]	p _{Gas} [bar]	p _{ss} [bar]	p _D [bar]
	377	295	170	122
	p _{Ex2} [bar]	p _{Gas} [bar]	p _{ss} [bar]	p _D [bar]
	350	284	175	132
	p _{Ex2} [bar]	p _{Gas} [bar]	p _{ss} [bar]	p _D [bar]
	284	249	163	117
	p _{Ex2} [bar]	p _{Gas} [bar]	p _{ss} [bar]	p _D [bar]
	236	194	130	100
	p _{Ex2} [bar]	p _{Gas} [bar]	p _{ss} [bar]	p _D [bar]
	220	178	116	90

Tabelle 15: Mikroskopische Aufnahmen der Schaumproben aus Versuchsreihe A. Von oben nach unten steigt der Anteil der PP-Schaumtype WB130HMS von 0 bis 100 Gew.-% in der Mischung mit PPC3640. Die Breite einer Spalte entspricht 12 mm der Schaumplatte (Maßstab 6:1). Die rechte Spalte zeigt die genaue Materialmischung, die dehn rheologischen Kennzahlen, die erzielten Schaumdichten und die optimierten Verarbeitungsparameter [siehe auch 64].

6.2.2.1.5. Versuchsreihe B und E

Aus Versuchsreihe A ist der positive Effekt von HMS Polypropylen auf die Schäumbarkeit ersichtlich. In der Folge wurden jene Mischungen aus den Versuchsreihen B und E, welche aufgrund der Ergebnisse aus dem Rheotest auf gute Schäumbarkeit hinwiesen, zu Platten geschäumt. Ziel war die Erzielung einer ähnlich guten Schaumstruktur wie bei den Mischungen A4 bis A6.

Durch die Zugabe von BE50 wurde die Viskosität bei den Mischungen der Versuchsreihe B zum Teil sehr hoch, was zu Problemen in der Verarbeitung führte. In Versuchsreihe E wurde diese Viskositätssteigerung durch die Zugabe von PPH10060 kompensiert. Die Mischungen wiesen ähnliche Viskosität wie reines PPC3640 auf und ließen sich gut verarbeiten. Die Schaumqualitäten von Versuchsreihe B und E waren, wie Abbildung 99 zeigt, trotz der Zugabe von leichtfließendem PPH10060 ebenfalls sehr gut.

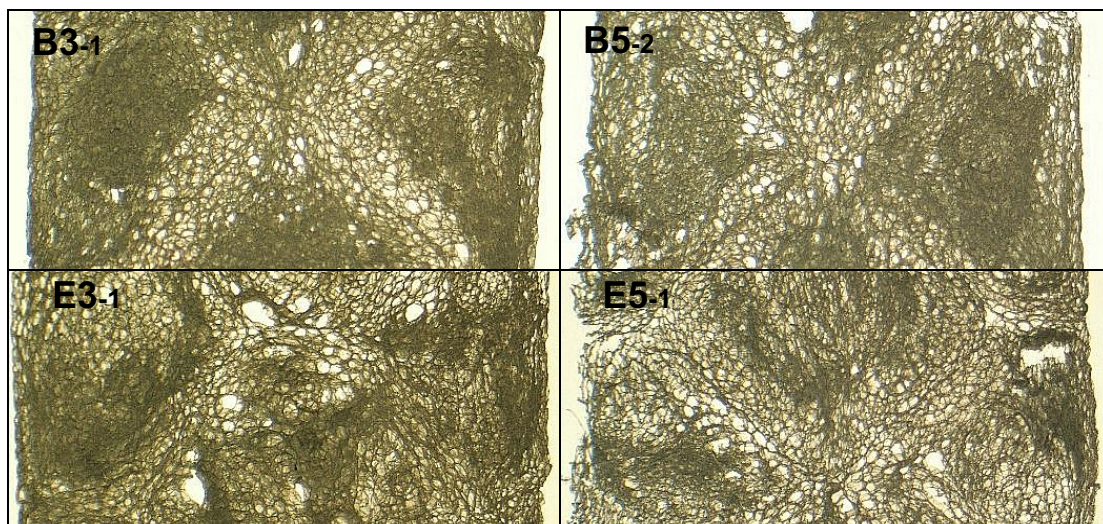


Abbildung 99: Mikroskopische Aufnahmen der Schaumproben aus den Versuchsreihen B (oben) und E (unten). Von oben nach unten steigt der Anteil der niedermolekularen PP-Type PPH10060 von 0 auf 20 Gew.-% auf Kosten der PP-Standardtype PPC3640. Von links nach rechts steigt der Anteil des hochmolekularen PPs BE50 von 20 auf 40 Gew.-%, ebenfalls auf Kosten des PPC3640-Anteils in der Mischung. Die Breite einer Spalte entspricht 12 mm der Schaumplatte (Maßstab 6:1).

Mat. B3	CO ₂ [%]	Rheotens	Dichte	Mat. B5	CO ₂ [%]	Rheotens	Dichte
80/20/0/0	1,3	53/128	-	60/40/0/0	1,1	80/128	-
T _{Zyl} [°C]	T _{DK} [°C]	T _{DL} [°C]	T _M [°C]	T _{Zyl} [°C]	T _{DK} [°C]	T _{DL} [°C]	T _M [°C]
147	180	166	177,6	143	176	173	179
p _{Ex2} [bar]	p _{Gas} [bar]	p _{SS} [bar]	p _D [bar]	p _{Ex2} [bar]	p _{Gas} [bar]	p _{SS} [bar]	p _D [bar]
409	352	215	161	432	374	222	164

Mat. E3	CO ₂ [%]	Rheotens	Dichte	Mat. E5	CO ₂ [%]	Rheotens	Dichte
60/20/20/0	1,3	36/121	180	40/40/20/0	1,3	63/118	170
T _{Zyl} [°C]	T _{DK} [°C]	T _{DL} [°C]	T _M [°C]	T _{Zyl} [°C]	T _{DK} [°C]	T _{DL} [°C]	T _M [°C]
147	180	166	176	146	180	163	176
p _{Ex2} [bar]	p _{Gas} [bar]	p _{SS} [bar]	p _D [bar]	p _{Ex2} [bar]	p _{Gas} [bar]	p _{SS} [bar]	p _D [bar]
304	270	145	125	370	347	211	155

Tabelle 16: Materialmischung, dehnrheologische Kennzahlen, erzielte Schaumdichten und optimierte Verarbeitungsparameter für Materialmischungen aus den Versuchsreihen B und E korrespondierend zu Abbildung 99 [siehe auch 64]

6.2.2.1.6. Diskussion der Schäumversuche

Aus den im vorigen Kapitel behandelten Versuchsreihen können folgende Erkenntnisse gewonnen werden, die für die in dieser Arbeit verwendete Versuchsanlage gelten.

- Die Herstellung von qualitativ hochwertigen Schaumstrukturen und niedrigen Schaumdichten ist auch ohne dem Einsatz von HMS-PP möglich. Dazu sind zumindest 20 Gew.-% einer hochmolekularen Schaumtype (z.Bsp. BE50) notwendig.
- Durch Zugabe von bis zu 20 Gew.-% der niederviskosen PP-Type PPH10060 können Prozessdrücke und erzielbare Schmelzetemperaturen reduziert werden, ohne die dabei erzielten Schaumstrukturen durch verringerte Schmelzefestigkeiten negativ zu beeinflussen.
- Die Schmelzetemperatur hat den größten Einfluss auf die erzielbare Schaumqualität. Die sprunghafte Änderung der Fließfähigkeit mit der

Kristallbildung in der Polymerschmelze führt zu einem schmalen Prozessfenster der Standard-PP-Typen [siehe auch 64].

Das Projektziel, mindestens Schaumdichten von 300 kg/m^3 zu erzielen konnte nicht nur erreicht werden, sondern sogar übertroffen werden. Mit der vorhandenen Prozesstechnik wurden Dichten von 150 bis 250 kg/m^3 erreicht.

6.2.2.2. Schäumergebnisse mit der Rundlochdüse

Die Versuche mit der Viellochdüse zeigten Vorteile des 40/40/20 Blends hinsichtlich Schäumbarkeit. Bei den Versuchen konnten die Prozessbedingungen, im speziellen Massetemperatur und Massedruck, wie die Tabellen 15 und 16 zeigen nicht exakt auf den gleichen Werten gehalten werden. Im folgenden Abschnitt werden Versuche mit der Einlochdüse 3 mit konstanten Prozessbedingungen beschrieben.

6.2.2.2.1. Versuchsanlage

Die Versuche wurden mit der in Abbildung 49 dargestellten Schaumextrusionsanlage am IKV Leoben durchgeführt.

6.2.2.2.2. Materialien

Für diese Versuche wurde die Schäumbarkeit der PP Type PPC3640 (Total Petrochemicals) mit jener der Mischung E5, welche im Rheotest gute Schmelzefestigkeit aufwies, verglichen. Die Mischung E5 besteht aus 40 Gew.-% Polypropylen der Type PPC3640 (Total Petrochemicals), 40 Gew.-% Polypropylen der Type Daploy BE50 (Borealis) und 20 Gew.-% Polypropylen der Type PPH10060 (Total Petrochemicals). Diese beiden Materialkompositionen waren von der Scherviskosität her sehr ähnlich und führten nahezu zum gleichen Druckabfall in der Düse. Insofern konnte der Einfluss von Prozessführungsgrößen, wie Druckabfall und Druckabfallsrate in der Düse, auf die Ergebnisse von Volumenexpansion und Zellgröße vernachlässigt werden.

Der CO₂-Anteil wurde konstant auf 0,5 Gew.-% gehalten. Als Nukleierungsadditiv wurde Hydrocerol NUC 5515 (50 Gew.-% Talkum) verwendet und in der Dosiermenge variiert.

6.2.2.2.3. Versuchsdurchführung

Während der gesamten Versuchsreihe wurde das in Tabelle 17 angeführte Temperaturprofil vorgegeben. Dabei stellte sich bei allen Versuchen beider Materialkompositionen ein stabiler Massedruck von rund 73 bar und eine konstante Massetemperatur in der Düse von 180°C ein.

Zone	Temperatur [°C]	Zone	Temperatur [°C]
Ext 1	30	Ext 9	200
Ext 2	80	Flansch	190
Ext 3	170	KühlZyl Öl	170
Ext 4	220	Flansch	190
Ext 5	240	Sulzer Z1	190
Ext 6	240	Sulzer Z2	190
Ext 7	220	Flansch	200
Ext 8	200	Düse Öl	190

Tabelle 17: Temperaturprofil entlang der Schäumenanlage

Die Versuche wurden mit der Rundlochdüse 3 (Durchmesser 4 mm, Länge 45 mm) durchgeführt. Die folgenden Auswertungen wurden an den frei aufgeschäumten Rundprofilen aus den Versuchen durchgeführt.

6.2.2.2.4. Einfluss der Polymerrezeptur auf die Zellgröße

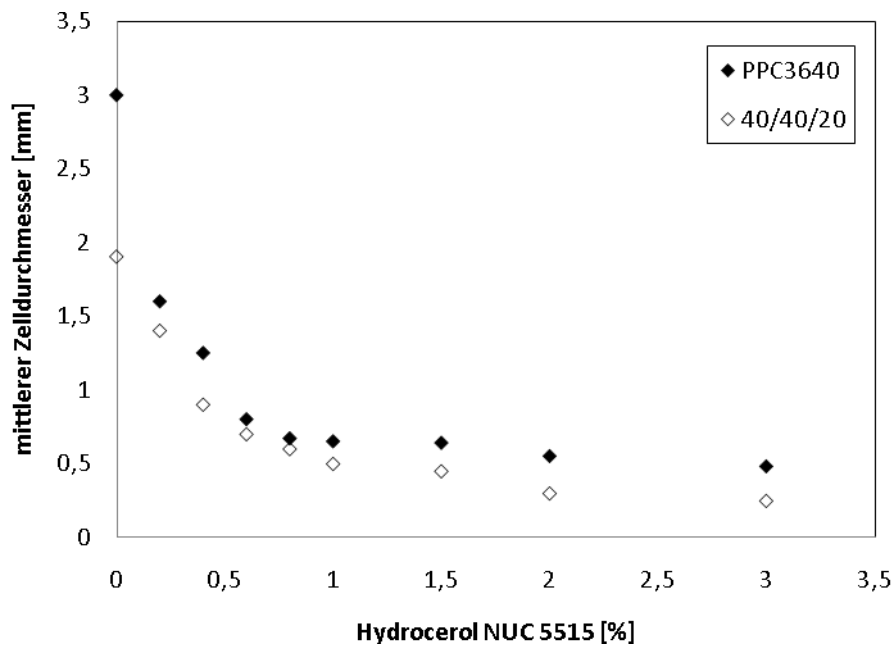
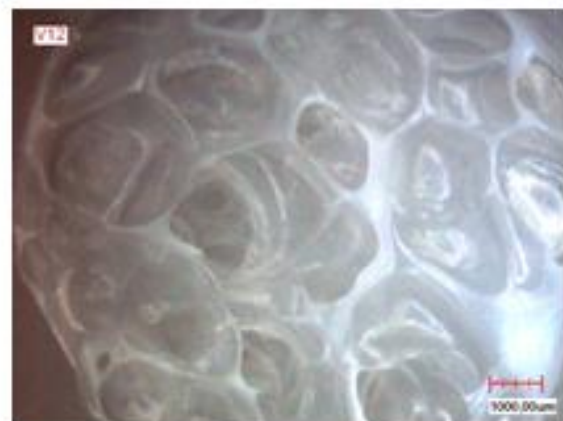


Abbildung 100: Einfluss der Polymerrezeptur auf den mittleren Zelldurchmesser, Vergleich von reinem PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO₂ mit dem Blend 40/40/20 und 0,5 Gew.-% CO₂. Gemessen wurden diese Werte bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Masstemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3. Beide Materialrezepturen haben ähnliche Scherviskosität. Der Druckabfall liegt bei beiden Rezepturen bei ca. 73 bar.



PPC3640



Blend 40/40/20



PPC3640 mit 0,2% NUC 5515



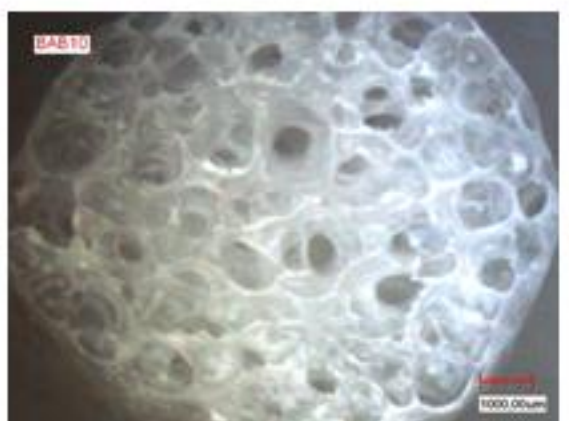
Blend 40/40/20 mit 0,2% NUC 5515



PPC3640 mit 0,6% NUC 5515



Blend 40/40/20 mit 0,6% NUC 5515



PPC3640 mit 1% NUC 5515



Blend 40/40/20 mit 1% NUC 5515



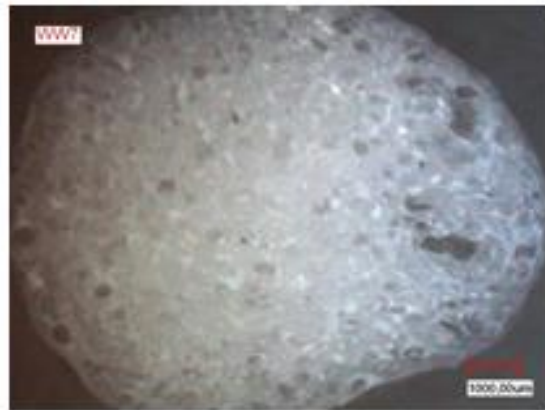
PPC3640 mit 1,5% NUC 5515



Blend 40/40/20 mit 1,5% NUC 5515



PPC3640 mit 2% NUC 5515



Blend 40/40/20 mit 2% NUC 5515

Abbildung 101: Zellstrukturen von PPC3640 verglichen mit dem Blend 40/40/20 bei verschiedenen Anteilen an Nukleierungsmittel (Hydrocerol NUC 5515; 50 Gew.-% Talkum)

Wie schon bei den Ergebnissen der Schaumplatten in Kapitel 6.2.2.1 führte die im Vergleich zu reinem PPC3640 erhöhte Schmelzefestigkeit und -dehnbarkeit des 40/40/20 Polymerblends zu verringertem Aufplatzen von Zellwänden, vermindertem Zusammenwachsen von Zellen und reduziertem Zellkollaps. Mit dem 40/40/20 Blend konnten kleinere mittleren Zelldurchmesser (Abbildung 100) erreicht werden.

Durch gezieltes Abmischen von Polypropylenen können also feinere Schaumstrukturen erreicht werden (Abbildung 101).

6.2.2.2.5. Einfluss der Polymerrezeptur auf das Expansionsverhältnis

Bei Dosierungen unter 0,6 Gew.-% Hydrocerol 5515 wird mit beiden PP-Basisrezepturen in etwa die gleiche Schaumdichte erreicht. Bei höheren Dosiermengen ist aufgrund der kleineren Zellgrößen die Dichte beim 40/40/20 Blend bei 180°C Massetemperatur etwas höher, das Volumenexpansionsverhältnis EV_V also kleiner. Wie zuvor gezeigt führt das 40/40/20 Blend von sich aus zu kleineren Zellgrößen. Deshalb verschiebt sich das optimale Expansionsverhältnis zu geringeren Mengen an dosiertem NUC 5515.

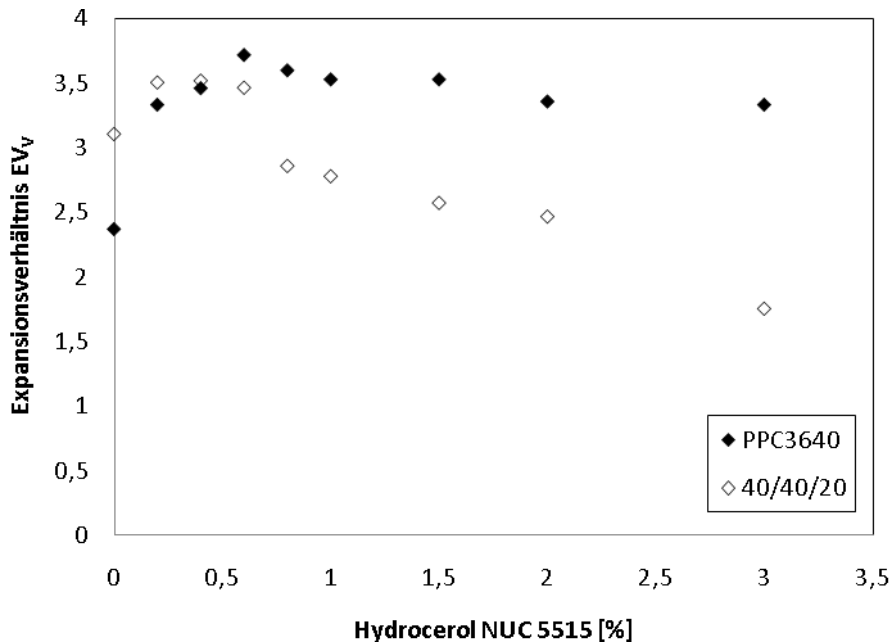


Abbildung 102: Einfluss der Polymermatrix auf das Expansionsverhältnis EV_V . Vergleich von reinem PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO_2 mit dem Blend 40/40/20 und 0,5 Gew.-% CO_2 . Gemessen wurden diese Werte bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Massetemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3. Beide Materialrezepturen haben ähnliche Scherviskosität. Der Druckabfall liegt bei beiden Rezepturen bei ca. 73 bar.

Betrachtet man das Expansionsverhältnis EV_D , das Verhältnis des Durchmessers des geschäumten Rundprofils zum Ausgangsdurchmesser der Runddüse, erkennt man, dass das Schwellverhalten beim 40/40/20 Blend nach Verlassen der Düse höher ist als bei reinem PPC3640. Auch das ist eine Folge der erhöhten Schmelzefestigkeit und Dehnbarkeit der Schmelze des 40/40/20 Blends.

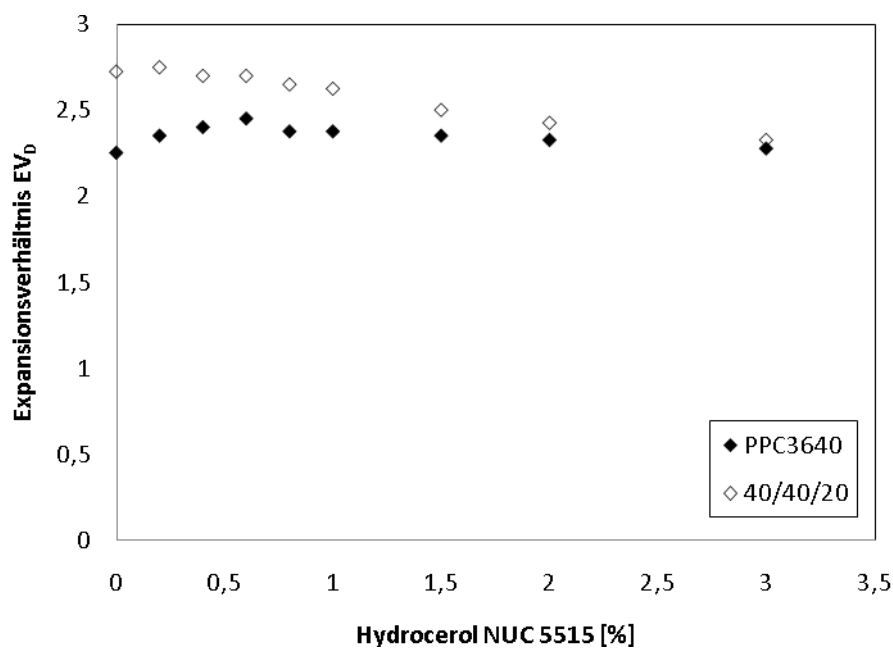


Abbildung 103: Einfluss der Polymermatrix auf das Expansionsverhältnis EV_D . Vergleich von reinem PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO_2 mit dem Blend 40/40/20 und 0,5 Gew.-% CO_2 . Gemessen wurden diese Werte bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Masstemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3. Beide Materialrezepturen haben ähnliche Scherviskosität. Der Druckabfall liegt bei beiden Rezepturen bei ca. 73 bar.

6.3. Einfluss der Höhe des gelösten Gasanteils auf die Schäumbarkeit

6.3.1. Versuchsanlage

Die Versuche wurden mit der in Abbildung 49 dargestellten Schaumextrusionsanlage am IKV Leoben durchgeführt.

6.3.2. Materialien

Diese Versuche wurden mit dem Polypropylenblend 40/40/20 durchgeführt. Der CO₂-Anteil wurde mit 0,5 Gew.-% und 1 Gew.-% variiert. Hydrocerol NUC 5515 wurde als Nukleierungsadditiv verwendet und in der Dosiermenge variiert.

6.3.3. Versuchsdurchführung

Während der gesamten Versuchsreihe wurde das in Tabelle 18 angeführte Temperaturprofil vorgegeben.

Zone	Temperatur [°C]	Zone	Temperatur [°C]
Ext 1	30	Ext 9	200
Ext 2	80	Flansch	190
Ext 3	170	KühlZyl Öl	170
Ext 4	220	Flansch	190
Ext 5	240	Sulzer Z1	190
Ext 6	240	Sulzer Z2	190
Ext 7	220	Flansch	200
Ext 8	200	Düse Öl	190

Tabelle 18: Temperaturprofil entlang der Schäumenanlage

Dabei war der Massedruck bei 1 Gew.-% CO₂ um 4 bar niedriger als bei 0,5 Gew.-% CO₂, was auf die Scherviskositätsreduktion durch das CO₂ in Lösung zurückzuführen ist. Die gemessene Massetemperatur in der Düse wurde konstant auf 180°C gehalten. Die Versuche wurden mit der Rundlochdüse 3 (Durchmesser 4 mm, Länge 45 mm) durchgeführt.

6.3.4. Ergebnisse

6.3.4.1. Einfluss der Höhe des CO₂-Gehalts auf die Zellgröße

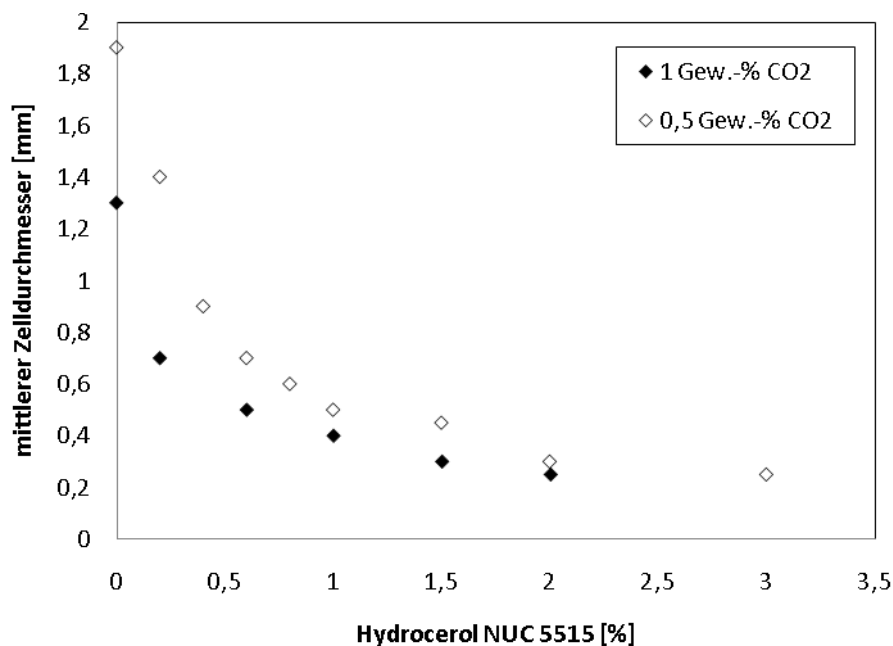
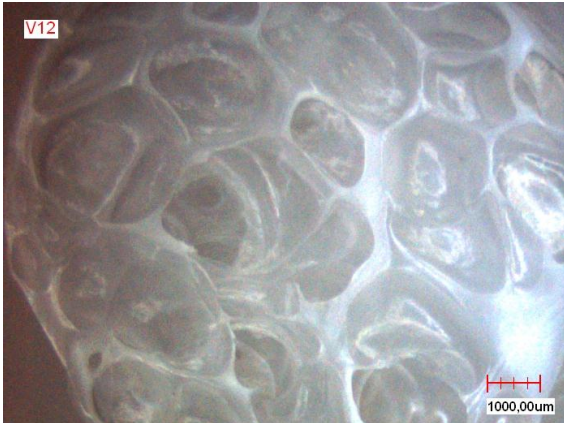
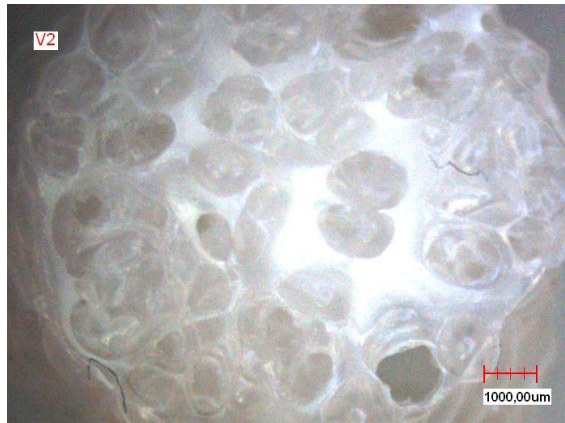


Abbildung 104: Einfluss der Höhe des CO₂-Gehalts auf den mittleren Zelldurchmesser. Gemessen wurden diese Werte beim Blend 40/40/20 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Massetemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3.

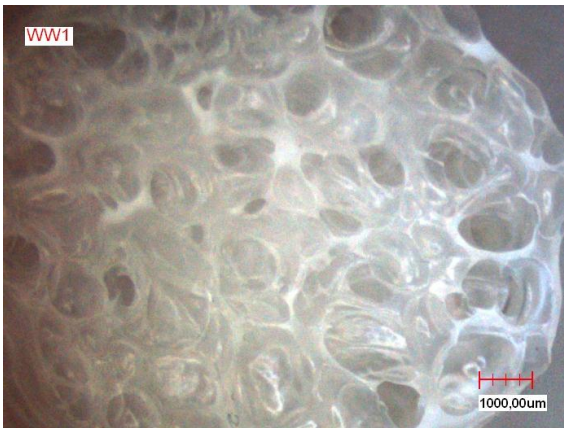
Es zeigte sich der Einfluss des CO₂-Gehalts auf die Zellnukleierung. Bei 1 Gew.-% CO₂ in der Schmelze waren mehr Zonen mit hoher CO₂-Konzentration vorhanden. Es bildeten sich mehr Keime, die Zelldichte war höher und der mittlere Zelldurchmesser kleiner.



Blend 40/40/20 mit 0,5 % CO₂



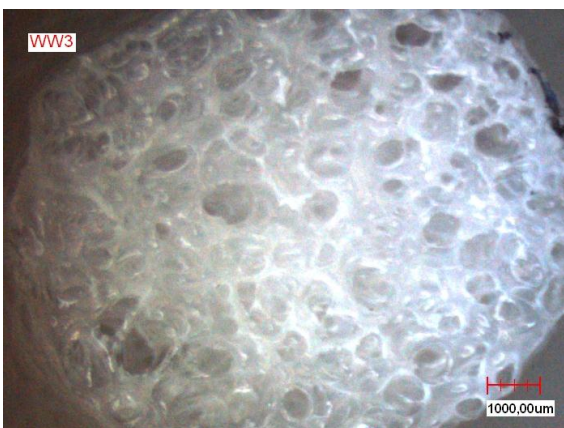
Blend 40/40/20 mit 1% CO₂



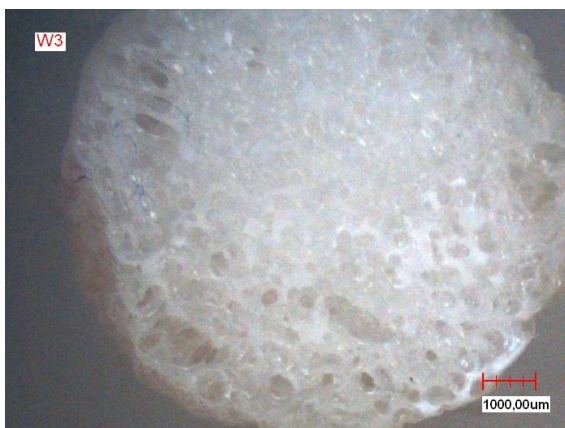
40/40/20 mit 0,2% NUC 5515 (0,5% CO₂)



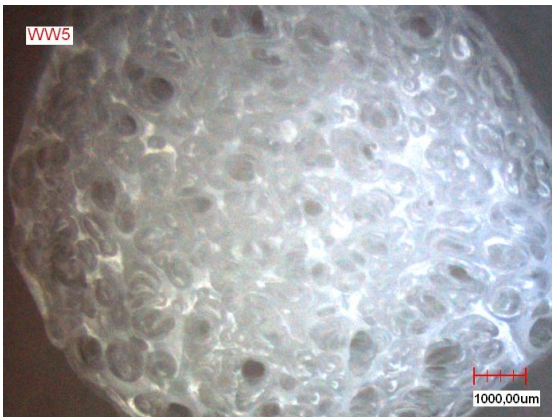
Blend 40/40/20 mit 0,2% NUC 5515 (1% CO₂)



40/40/20 mit 0,6% NUC 5515 (0,5% CO₂)



Blend 40/40/20 mit 0,6% NUC 5515 (1% CO₂)



40/40/20 mit 1% NUC 5515 (0,5% CO₂)



Blend 40/40/20 mit 1% NUC 5515 (1% CO₂)



40/40/20 mit 1,5% NUC 5515 (0,5% CO₂)



Blend 40/40/20 mit 1,5% NUC 5515 (1% CO₂)



40/40/20 mit 2% NUC 5515 (0,5% CO₂)



Blend 40/40/20 mit 2% NUC 5515 (1% CO₂)

Abbildung 105: Zellstrukturen vom Blend 40/40/20 mit verschiedenen Talkumanteilen (Hydrocerol NUC 5515) bei 0,5 Gew.-% und 1 Gew.-% CO₂

6.3.4.2. Einfluss der Höhe des CO₂-Gehalts auf das Expansionsverhältnis

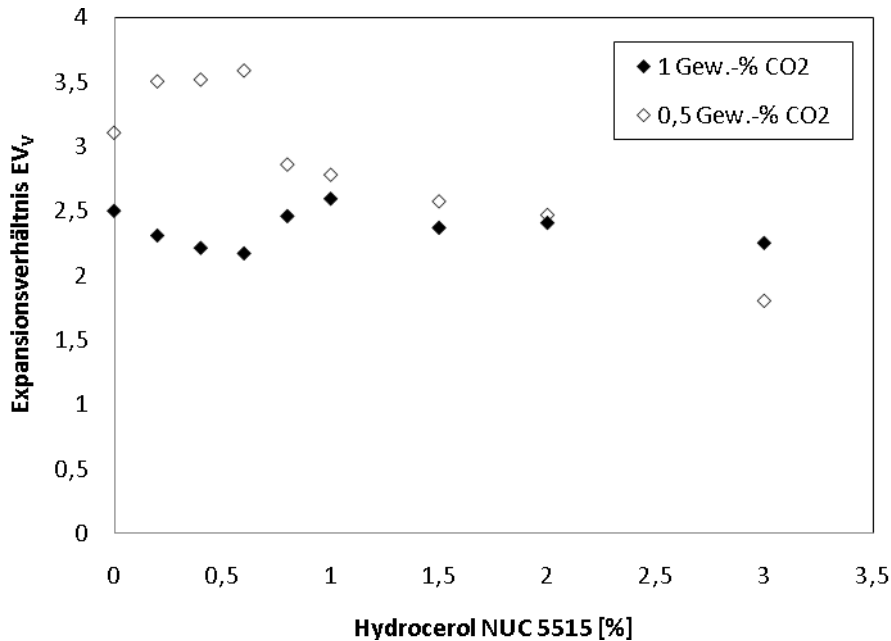


Abbildung 106: Einfluss der Höhe des CO₂-Gehalts auf das Expansionsverhältnis EV_V. Gemessen wurden diese Werte beim Blend 40/40/20 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Masstemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3.

Durch die feinere Zellstruktur bei 1 Gew.-% CO₂-Dosierung verschob sich die optimale Schäumtemperatur auch in diesem Fall wieder zu niedrigeren Temperaturen. Expansionsgrade über 2,5 konnten bei 180°C Masstemperatur nicht erreicht werden. Bei 0,5 Gew.-% CO₂ konnten bei Dosiermengen unter 0,6 Gew.-% Hydrocerol NUC 5515 Expansionsgrade bis über 3,5 erreicht werden.

6.4. Einfluss von Nukleierungsadditiven auf die Schäumbarkeit

Eine große Herausforderung, speziell bei der Herstellung von Schaumprodukten mit großen Querschnitten, stellt das Verhindern des Kollabierens der Schaumzellen und die Stabilisierung feinzelliger Schaumstrukturen dar. Mit den in der Literatur behandelten Nukleierungsmechanismen von Feststoffpartikeln, wie zum Beispiel Talkum, und chemischen Treibmitteln kann die Herausforderung nur mit sehr niedrigen Massetemperaturen bewältigt werden. Wie Abbildung 107 zeigt ist das Erzielen einer optimalen Schaumdichtereduktion bei Erhöhung des Nukleierungsadditivs, und damit der Feinzelligkeit, mit einer Absenkung der Massetemperatur verbunden. Bei der Herstellung von Schaumplatten werden in der Regel sehr hohe Massedurchsätze gefordert. Die Absenkung der Massetemperatur bei hohen Durchsätzen erfordert große Anlagen und hohen Energieaufwand. Mit einem hohen Anlageninvestment und hohen laufenden Energiekosten ist zu rechnen. Außerdem ist die Verarbeitung und die Formgebung bei hochviskosen Schmelzen mit niedriger Massetemperatur sehr schwierig. Deshalb wird in der Arbeit eine Massetemperatur für das Polypropylen von 180°C festgelegt. Ziel der Arbeit ist es nun, einen Nukleierungsmechanismus zu finden, der die Bildung von feinzelligen Schaumstrukturen auch bei einer Massetemperatur von 180°C ermöglicht und dabei den Gasverlust unterbindet. Stabile Zellwände ohne Zellkollaps im Inneren der Schaumplatten sollen mittels eines neuen Nukleierungsmittels geschaffen werden.

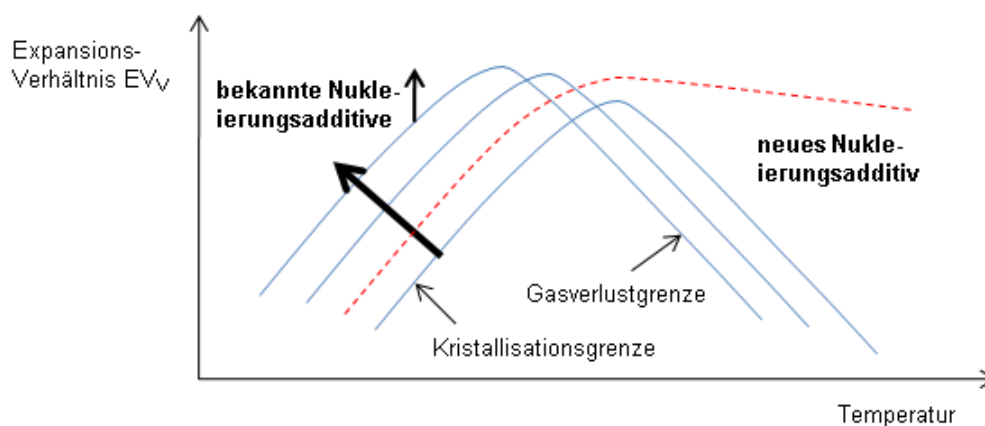


Abbildung 107: Expansionsverhältnis EV_V in Abhängigkeit von der Massetemperatur

Die blauen Linien zeigen das Expansionsverhältnis bei Verwendung der bekannten Nukleierungsmittel, wie Talkum oder chemisches Treibmittel, und deren Empfindlichkeit auf Gasverlust bei höheren Massetemperaturen. Die rote Linie zeigt ein neues Nukleierungsmittel, das auch bei höheren Massetemperaturen hohe Expansionsgrade ermöglicht.

6.4.1. Versuchsanlage

Der Aufbau der Versuchsanlage für diese Versuche ist in Kapitel 3 in Abbildung 49 beschrieben.

6.4.2. Materialien

Für diese Versuche wurde wieder das Polypropylen der Type PPC3640 (Total Petrochemicals) verwendet. Als physikalisches Treibmittel wurde Kohlendioxid (CO₂) der Fa. Linde Gas GmbH mit einer Reinheit von >99,9 Gew.-% verwendet. Der CO₂-Anteil wurde konstant auf 0,5 Gew.-% gehalten. Als Nukleierungsmittel wurde sowohl Hydrocerol NUC 5515, als auch Hydrocerol NUC 5532 und Expancel 950MB120 eingesetzt. Hydrocerol NUC 5532 ist ein Masterbatch bestehend aus Polyethylenträgermaterial und 20 Gew.-% wirksamen endothermem Treibmittel (Natriumbikarbonat und Zitronensäure). Bei Expancel 950MB120 handelt es sich um ein Masterbatch aus EVA Trägermaterial und 65 Gew.-% Microspheres der Type Expancel 950DU120 von EKA Chemicals (ein Unternehmen der Akzo Nobel Gruppe), Schweden.

6.4.3. Versuchsdurchführung

Während der gesamten Versuchsreihe wurde das in Tabelle 19 angeführte Temperaturprofil vorgegeben. Dabei stellte sich bei allen Versuchen ein stabiler Massedruck von rund 73 bar und eine konstante Massetemperatur in der Düse von 180°C ein. Die Versuche wurden mit der Rundlochdüse 3 (Durchmesser 4 mm, Länge 45 mm) durchgeführt.

Zone	Temperatur [°C]	Zone	Temperatur [°C]
Ext 1	30	Ext 9	200
Ext 2	80	Flansch	190
Ext 3	170	KühlZyl Öl	170
Ext 4	220	Flansch	190
Ext 5	240	Sulzer Z1	190
Ext 6	240	Sulzer Z2	190
Ext 7	220	Flansch	200
Ext 8	200	Düse Öl	190

Tabelle 19: Temperaturprofil entlang der Schäumenanlage

6.4.4. Ergebnisse

6.4.4.1. Einfluss von Nukleierungsadditiven auf die Zellgröße

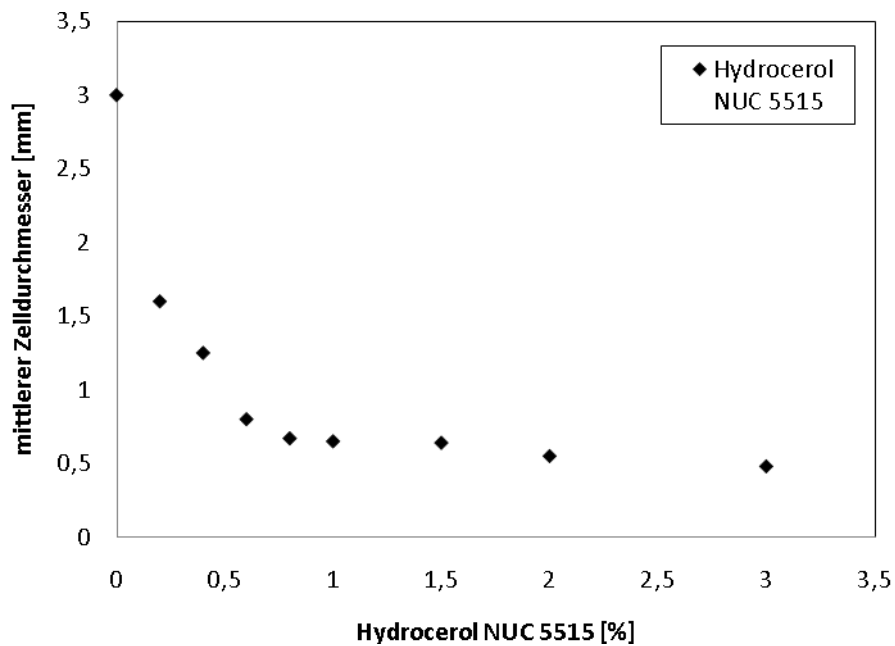
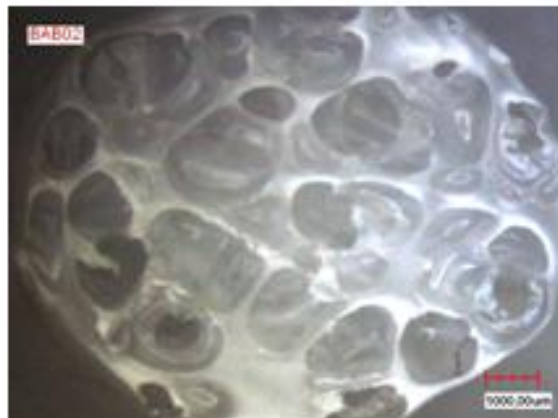


Abbildung 108: Einfluss von Talkum (Hydrocerol NUC 5515; 50 Gew.-% Talkum) auf die Zellgröße. Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO₂ bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Masstemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3.

Bei steigendem Talkumanteil waren mehr „hot spots“ in der Schmelze, die als Nukleierungspunkte für die Bildung von Zellen fungieren konnten. Die Zelldichte stieg und der mittlere Zelldurchmesser wurde kleiner.



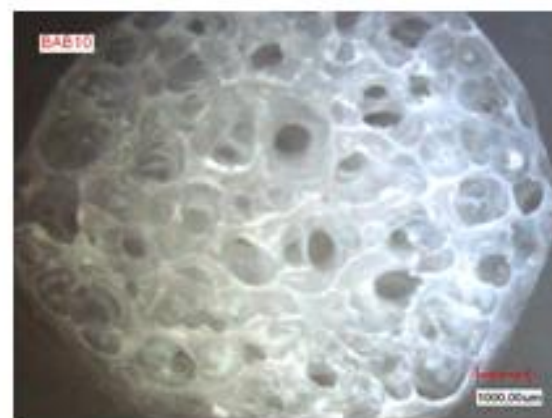
PPC3640



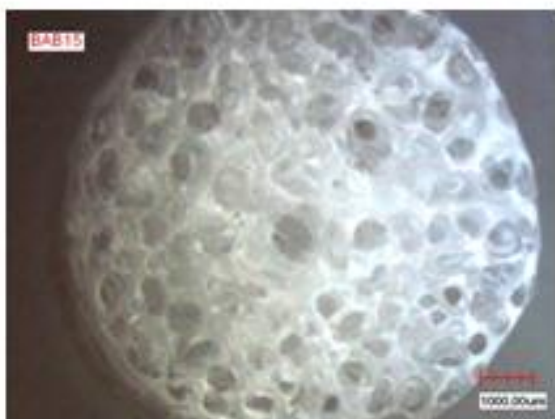
PPC3640 mit 0,2% NUC 5515



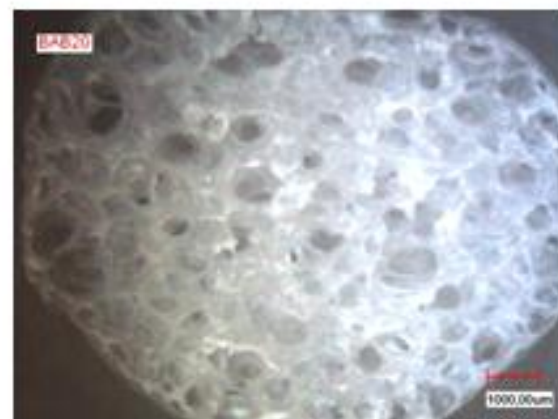
PPC3640 mit 0,6% NUC 5515



PPC3640 mit 1% NUC 5515



PPC3640 mit 1,5% NUC 5515



PPC3640 mit 2% NUC 5515

Abbildung 109: Zellstrukturen von PPC3640 bei steigendem Talkumanteil (Hydrocerol NUC 5515)

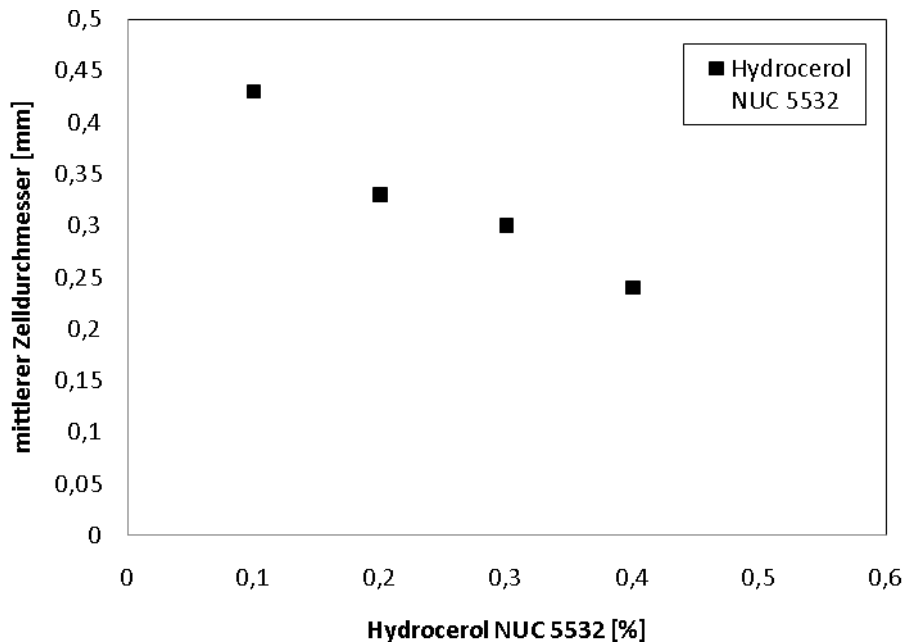


Abbildung 110: Einfluss von endothermem Treibmittel (Hydrocerol NUC 5532; 20 Gew.-% Bikarbonat und Zitronensäure) auf die Zellgröße. Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO_2 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Massetemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3.

Bei steigendem Anteil an endothermem Treibmittel waren mehr „hot spots“ in der Schmelze, die als Nukleierungspunkte für die Bildung von Zellen fungieren konnten. Die Zelldichte stieg und der mittlere Zelldurchmesser wurde kleiner.



PPC3640



PPC3640 mit 0,1% NUC 5532

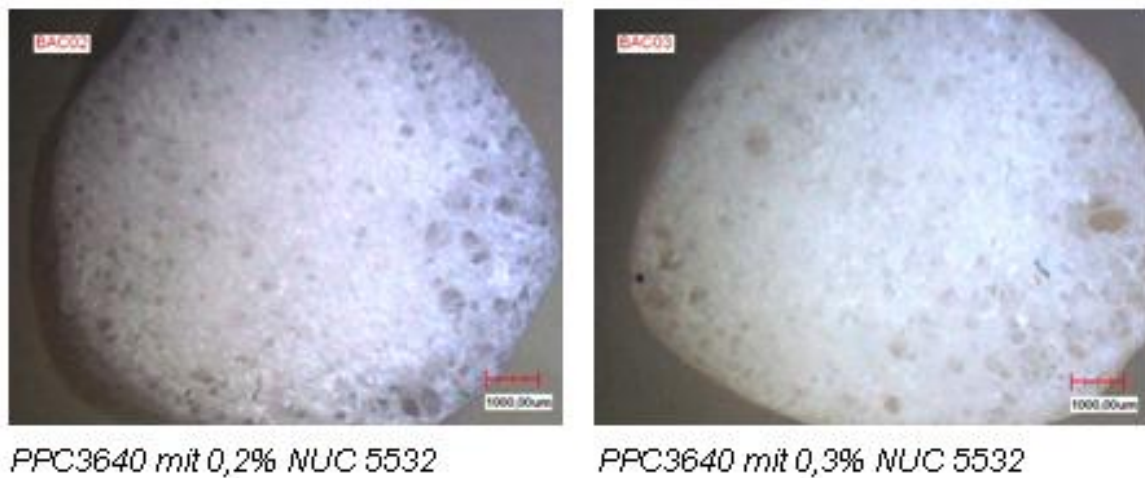


Abbildung 111: Zellstrukturen von PPC3640 bei steigendem Anteil an endothermem Treibmittel (Hydrocerol NUC 5532)

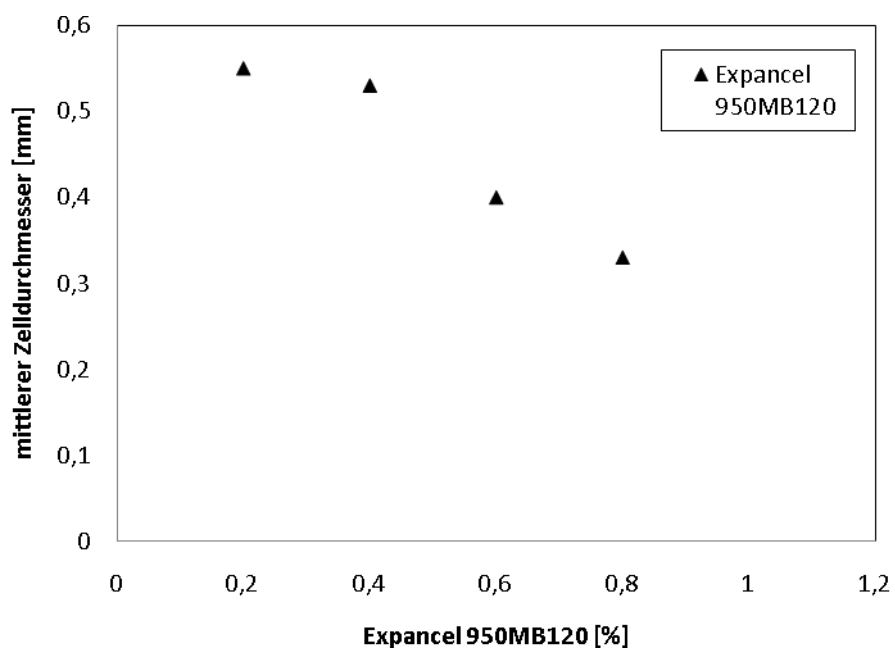
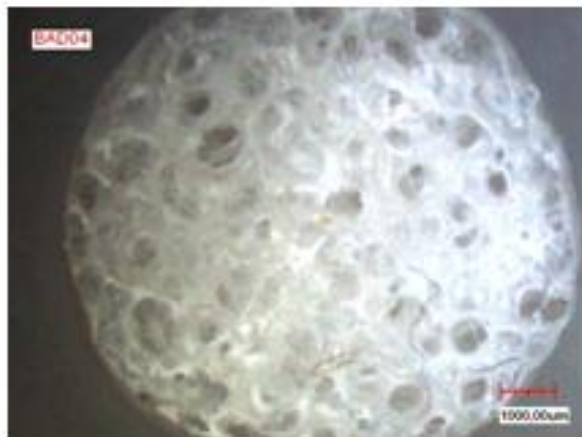


Abbildung 112: Einfluss von Microspheres (Expancel 950MB120; 65 Gew.-% Microspheres) auf die Zellgröße. Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO₂ bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Masstemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3.

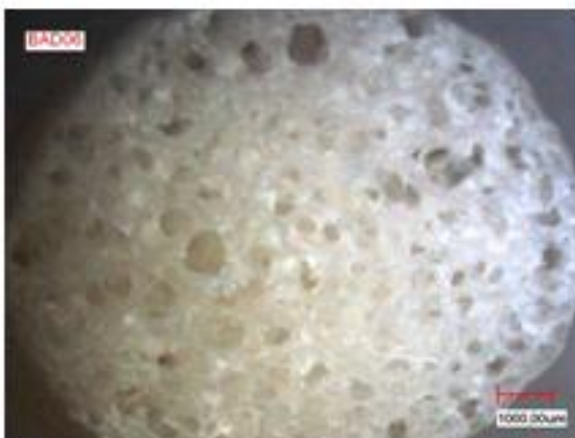
Bei steigendem Anteil an Microspheres waren mehr „hot spots“ in der Schmelze, die als Nukleierungspunkte für die Bildung von Zellen fungieren konnten. Die Zelldichte stieg und der mittlere Zelldurchmesser wurde kleiner.



PPC3640



PPC3640 mit 0,4% 950MB120



PPC3640 mit 0,6% 950MB120



PPC3640 mit 0,8% 950MB120

Abbildung 113: Zellstrukturen von PPC3640 bei steigendem Anteil an Microspheres (Expancel 950MB120)

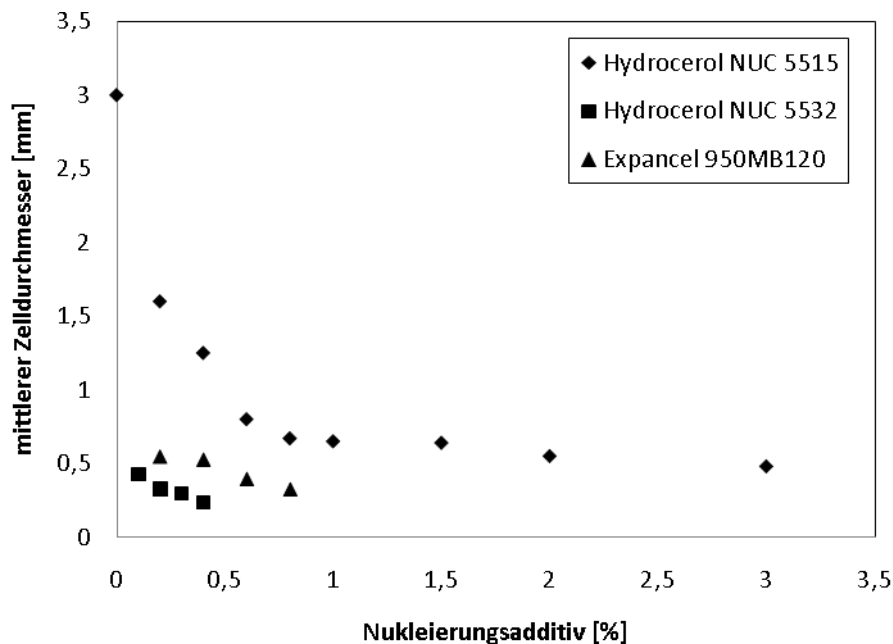


Abbildung 114: Einfluss von verschiedenen Nukleierungsadditiven auf die Zellgröße (Zusammenfassung der Abbildungen 108, 110 und 112)

Mit endothermen Treibmitteln wurden die feinsten Zellstrukturen erzielt, mit Talkum als Nukleierungsadditiv die größten mittleren Zelldurchmesser.

Dabei muss man auch zwischen den unterschiedlichen Nukleierungsmechanismen unterscheiden. Bei Hydrocerol NUC 5515 (50 Gew.-% Talkum) wirken Mikrotalkumpartikel als Nukleierungspunkte. Man spricht dabei von inaktiver oder passiver Nukleierung.

Das endotherme Treibmittel Hydrocerol NUC 5532 (20 Gew.-% Bikarbonat und Zitronensäure) reagiert wie jedes chemische Treibmittel unter Wärmeeinwirkung im Extrusionsprozess und zerfällt in CO_2 und anorganische Zersetzungspartikel im Nanobereich. Diese anorganischen Feststoffpartikel wirken als Nukleierungspunkte. Der durch das endotherme Treibmittel zusätzlich eingebrachte und vorverteilte CO_2 -Anteil bewirkt ebenfalls zusätzliche Nukleierung und natürlich zusätzliche Expansion. Diese Art der Nukleierung wird als aktive Nukleierung bezeichnet.

Aktive Nukleierungsmittel sind im Allgemeinen effizienter und ergeben kleinere und gleichmäßigere Schaumzellen. Aufgrund der höheren Wirksamkeit ist für die

gewünschte Schaumqualität die erforderliche Dosierung aktiver Nukleierungsmittel deutlich geringer als die inaktiver.

Die Nukleierung mit Expancel 950MB120 (65 Gew.-% Microspheres) ist ebenfalls aktiv. Die in der Schmelze verteilten 12 µm großen Mikrosphären dienen dem physikalischen Treibmittel als Nukleierungspunkte. Durch die Acrylathüllen, die praktisch fertige Zellwände sind, beginnen Microspheres erst bei Prozessdrücken unter 20 bar kontrolliert aufzuschäumen und es können so Vorschäumprozesse leicht unterbunden werden. D.h. bei Unterschreitung der 20 bar expandieren die 12 µm großen Mikrosphären zu 40 bis 120 µm großen Schaumzellen und tragen so neben der Nukleierung auch aktiv zum Aufschäumen des Materials bei.

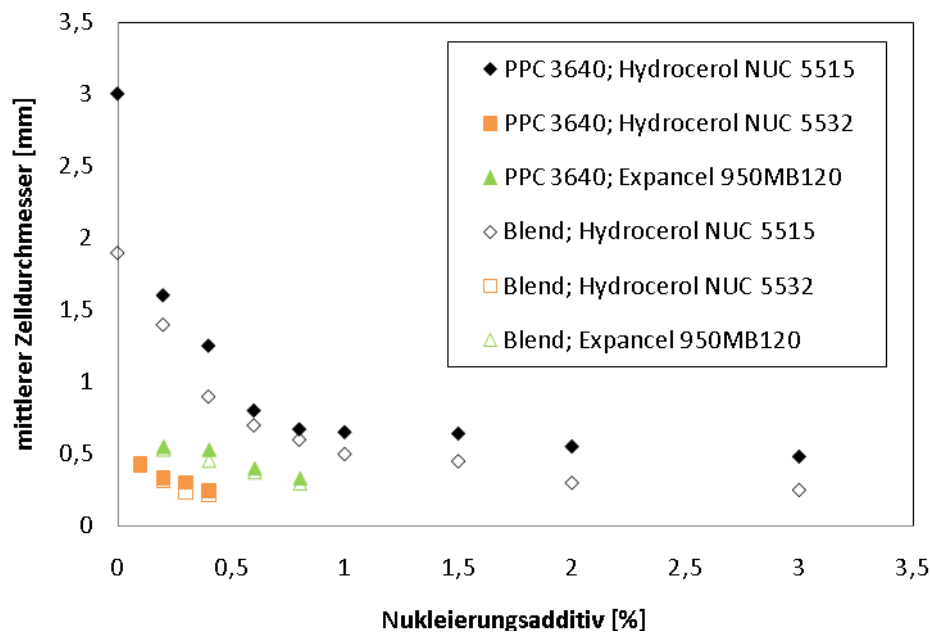


Abbildung 115: Einfluss von verschiedenen Nukleierungsadditiven auf die Zellgröße bei unterschiedlicher PP Grundrezeptur, Vergleich von PPC3640 mit 0,5 Gew.-% und dem 40/40/20 Blend mit 0,5 Gew.-%

Die Abbildung 115 zeigt, dass das 40/40/20 Blend aufgrund seiner erhöhten Schmelzefestigkeit hinsichtlich der Erzielung kleinerer Zellgrößen bei allen Nukleierungsmitteln Vorteile bringt.

6.4.4.2. Einfluss von Nukleierungsadditiven auf das Expansionsverhältnis

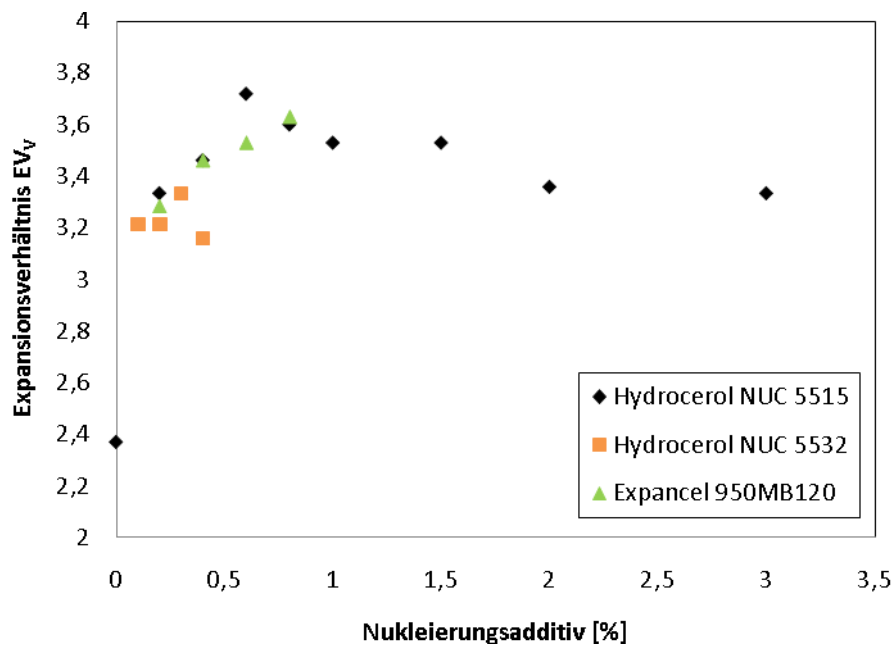


Abbildung 116: Einfluss von verschiedenen Nukleierungsadditiven auf das Expansionsverhältnis EV_V . Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO_2 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Massetemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3.

Bei 180°C Massetemperatur wurde bei 0,6 Gew.-% NUC 5515 das größte Expansionsverhältnis erzielt. Verglichen mit Hydrocerol NUC 5515 waren die erreichten Zellgrößen mit Hydrocerol NUC 5532 viel kleiner. Bei NUC 5532 erfolgte die Zellbildung rascher und die optimale Schäumtemperatur verschob sich zu niedrigeren Temperaturen. Deswegen war bei 180°C Massetemperatur bei Düsenaustritt der Expansionsgrad von mit Hydrocerol NUC 5532 nukleierten Schäumen geringer als jener mit Hydrocerol NUC 5515. Das Optimum an Expansion befand sich bei 180°C Massetemperatur bei einer Dosiermenge von 0,3 Gew.-% Hydrocerol NUC 5532. Bei höherer Dosierung fiel der Expansionsgrad wieder. Die Schäumtemperatur müsste für Dosiermengen über 0,3 Gew.-% abgesenkt werden.

Die Nukleierung mit den Microspheres zeigte keine augenscheinliche optimale Dosiermenge. Bei steigender Dosiermenge werden mehr Microspheres in den Schaum eingebracht, welche mehr Zellen nukleieren und auch zur Expansion beitragen. Höhere Dosiergrade benötigen keine verringerte Massetemperatur. Die Microspheres bilden selbst bei hoher Massetemperatur stabile Zellen aus. Es kommt nur geringfügig zu Gasverlust.

6.5. Zusammenfassung der Ergebnisse

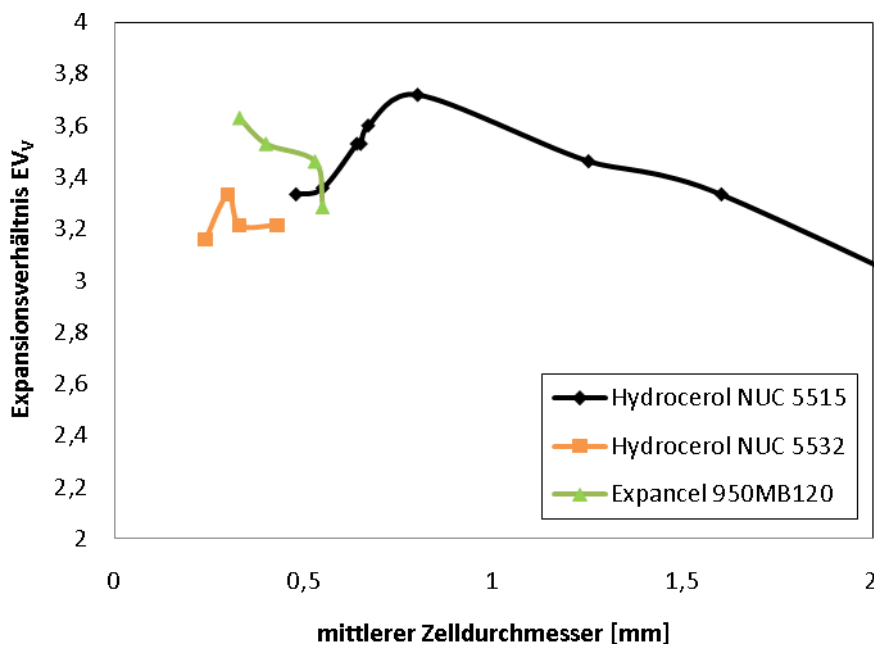


Abbildung 117: Expansionsverhältnis EV_V in Abhängigkeit von der Zellgröße. (Werte aus Abbildung 114 und 116) Die Werte stammen aus den Versuchen mit PPC 3640 und 0,5 Gew.-% CO_2 und verschiedenen Nukleierungsadditiven bei 180°C Massetemperatur. Die neun blauen Wertepaare bilden die Versuche mit 0 Gew.-%, 0,2 Gew.-%, 0,4 Gew.-%, 0,6 Gew.-%, 0,8 Gew.-%, 1 Gew.-%, 1,5 Gew.-%, 2 Gew.-% und 3 Gew.-% Hydrocerol NUC 5515 ab, die 4 grünen Wertepaare jene mit 0,2 Gew.-%, 0,4 Gew.-%, 0,6 Gew.-% und 0,8 Gew.-% Expancel 950MB120 und die orangen jene mit 0,1 Gew.-%, 0,2 Gew.-%, 0,3 Gew.-% und 0,4 Gew.-% Hydrocerol NUC 5532. Die höchste Dosiermenge führt dabei jeweils zu den geringsten Zelldurchmessern.

In den Versuchen mit der Rundlochdüse 3 zeigte sich, dass mit Talkum ein minimaler, mittlerer Zelldurchmesser von ca. 500 μm erreicht werden kann (Abbildung 117). Im vorliegenden Arbeitspaket konnte durch den Einsatz anderer Nukleierungsmechanismen und -additive die Zellgröße weiter minimiert werden. Kleine Zellgrößen sind vor allem für die Erzielung guter mechanischer Eigenschaften von großer Bedeutung ist.

Abbildung 117 zeigt, dass mit den Microspheres Expancel 950MB120 als Nukleierungsmittel die besten Ergebnisse erreicht werden können. Für die bekannten Nukleierungsmittel NUC 5515 und NUC 5532 gibt es eine optimale Dosiermenge. Bei Erhöhung der Dosierung werden zwar die Zelldurchmesser kleiner, der Expansionsgrad reduziert sich allerdings auch, d.h. die Schaumdichte steigt. Zur Erzielung höherer Expansionsgrade auch bei hohen Dosiermengen muss die Massetemperatur abgesenkt werden. Beim Nukleierungsvorgang mit den Microspheres können auch bei hohen Dosiermengen und folglich kleinen Zellgrößen hohe Expansionsgrade bei 180°C Massetemperatur erreicht werden. Da es in der Literatur noch keine Ergebnisse zur Nukleierung von physikalisch geschäumten Polypropylen mittels Microspheres gibt, entsteht im Zuge dieser Arbeit neues Know-How.

Abbildung 118 versucht das mehrmals erwähnte Phänomen des Gasverlusts nochmals zu verdeutlichen. Durch den Gasverlust bedingt, schrumpft der bei Düsenaustritt 180°C heiße Schmelzestrang bevor er durch Kristallisation stabilisiert wird. Eine Erhöhung der Dosierung des Nukleierungsmittels führt zu mehr nukleierten Zellen, kleineren Zellgrößen, kürzeren Diffusionswegen, einem steileren Aufschäumwinkel und letztendlich zu einer Verlängerung der Zeit für die Gasverlustphase bevor der Schaum durch Kristallisation erstarrt. Die bekannten Nukleierungsmittel zeigen eine optimale Dosiermenge und einen dramatischen Gasverlust bei Erhöhung dieser Dosiermenge. Allein die Polymerhüllen der Microspheres sind auch bei höheren Schäumtemperaturen (180°C) stabil und verhindern ein durch Gasverlust verursachtes Schrumpfen des Schmelzestrangs (Abbildung 119). Dadurch können durch Erhöhung der Dosierung mehr Nukleierungspunkte geschaffen, kleinere Zellgrößen erreicht und gleichzeitig die Schaumdichte reduziert werden.

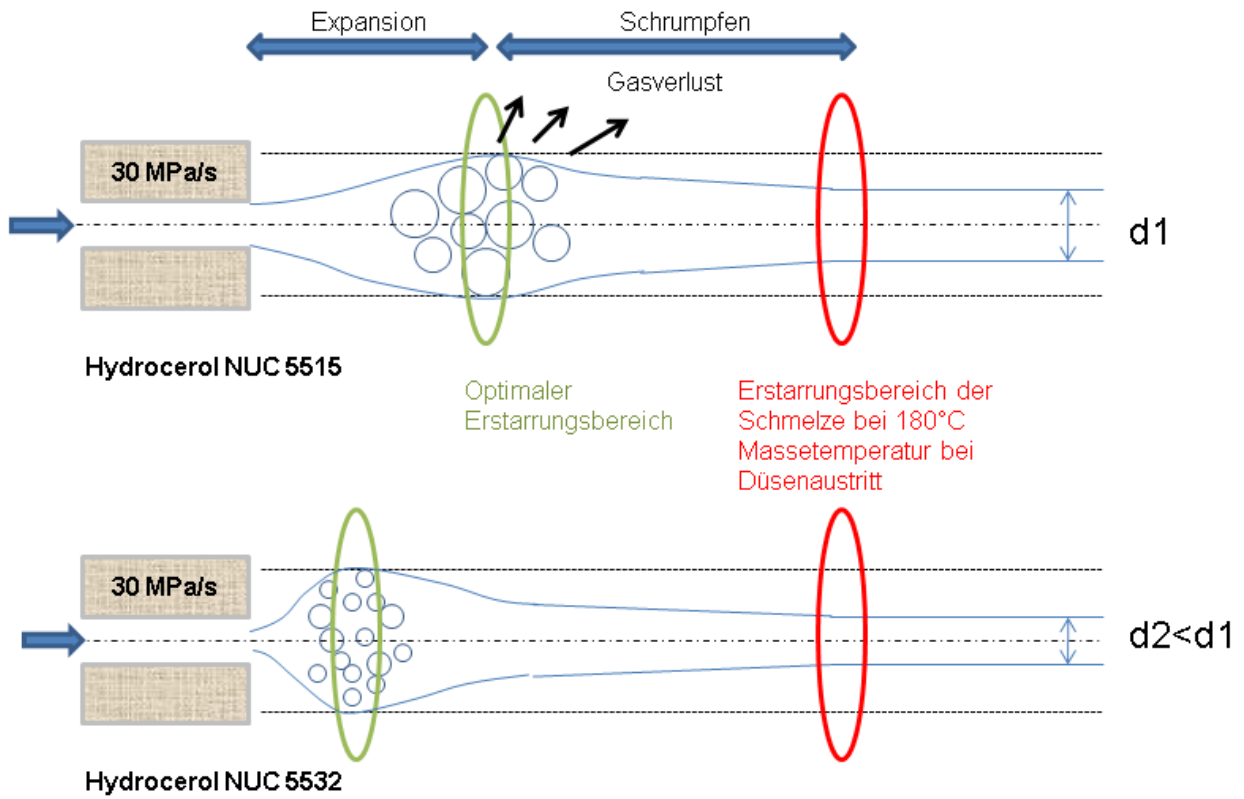


Abbildung 118: Aufschäumverhalten mit NUC 5515 und NUC 5532 als Nukleierungsmittel

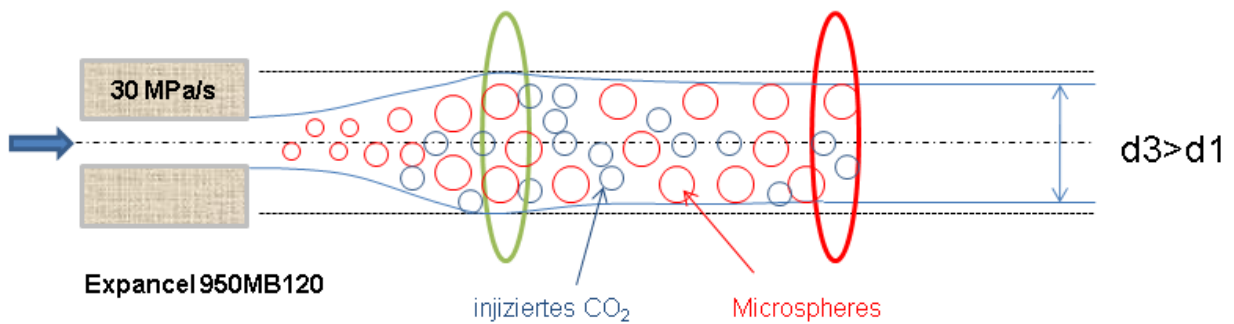


Abbildung 119: Aufschäumverhalten mit 950MB120 als Nukleierungsmittel

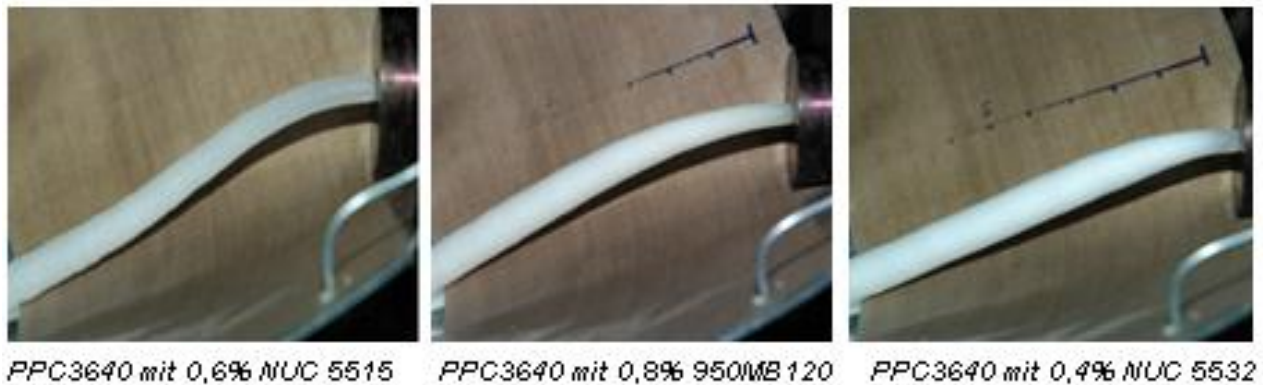


Abbildung 120: Fotografien der Aufschäumergebnisse von PPC3640 mit Hydrocerol NUC 5515, Expancel 950MB120 und Hydrocerol NUC 5532

Während sich größere Zellen langsam ausbilden (Nukleierung mit Hydrocerol NUC 5515), separieren die fein nukleierten Zellen gleich nach Düsenaustritt von der Polymerschmelze und bilden Zellstrukturen, die der Schmelze ein weißliches Erscheinungsbild verleihen. Dabei steigt der Aufschäumwinkel und der maximale Aufschäumgrad nähert sich dem Düsenaustritt. Während der hohe Aufschäumgrad bei einer Nukleierung mit Expancel 950MB120 erhalten bleibt, schrumpft der mit Hydrocerol NUC 5532 nukleierte Schaumstrang hinterher wieder.

Die Polymerhüllen der Microspheres zeichnen sich durch ihre hohe Dehnbarkeit aus. Sie bilden stabile Zellwände, kollabieren nicht und bleiben als geschlossenzellige Schaumstruktur im physikalisch getriebenen, offenzelligen PP Schaum erhalten. Dadurch kann der Gasverlust und das Schrumpfen der gesamten PP Schaummatrix bei hohen Massetemperaturen verringert werden. Der geschlossenzellige Anteil in der Schaummatrix führt auch, wie in Kapitel 8 gezeigt wird, zu verbesserten mechanischen Eigenschaften des Schaums.

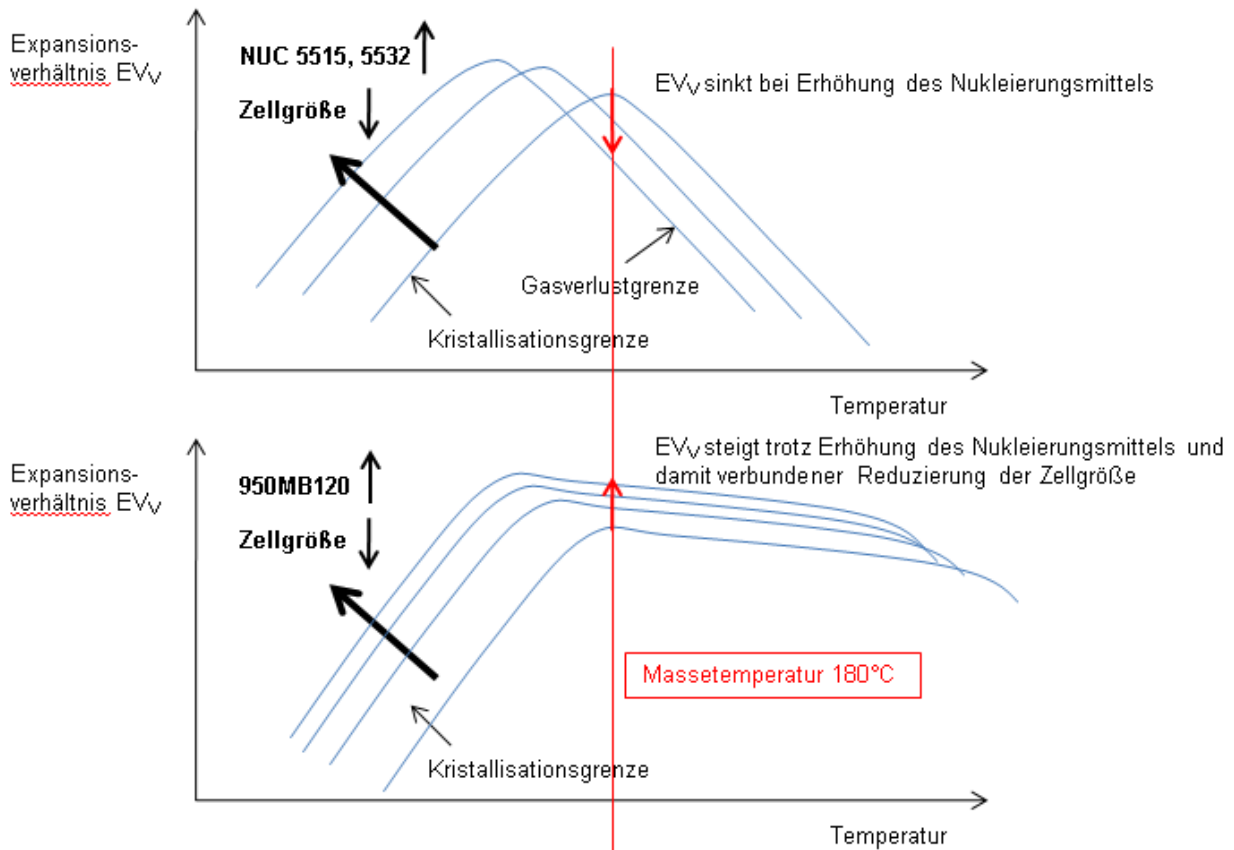


Abbildung 121: Aufschäumverhalten von mit 950MB120 nukleiertem PPC3640

Der Verlauf der optimalen Schäumtemperatur von mit Talkum (NUC 5515) nukleierten Schäumen ist aus der Literatur [58] bekannt (Abbildung 121 oben). Mit Microspheres ist eine optimale Nukleierung prozesstechnisch leichter umzusetzen, da ein breiteres Temperaturfenster zur Verfügung steht. Aufgrund der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wird die in Abbildung 121 unten gezeigte Darstellung der Kurven angenommen. Bei Erhöhung von 950MB120 sinkt die Zellgröße, während der Expansionsgrad weiter ansteigt und die Schaumdichte abnimmt. Bei zunehmender Dosierung wird der Effekt immer schwächer bis eine Grenze erreicht wird, an der das Expansionsverhältnis nicht weiter ansteigt. Abbildung 121 soll das verdeutlichen. Der Abstand der Kurven nach oben hin wird immer kleiner.

7. Herstellung von geschäumten Platten

In Kapitel 5 wurden unter anderem die Auswirkungen unterschiedlicher Düsenwerkzeuge und damit unterschiedlicher Prozessbedingungen auf die Schaumdichte und die Zellgröße untersucht. Aufbauend auf diesen Versuchen mit den Rundlochdüsen hinsichtlich Druckabfall und Druckabfallsrate in der Düse wurde entschieden, die Versuche zur Herstellung und Untersuchung von Schaumplatten mit einer Viellochdüse durchzuführen.

Aufgrund der guten Versuchsergebnisse mit Rundlochdüse 3 wurde der Multiloch Düseneinsatz der Viellochdüse für die Herstellung der Plattenmuster so ausgelegt, dass bei gleichen Extrusionsbedingungen nahezu der gleiche Druckabfall und die gleiche Druckabfallsrate wie in Rundlochdüse 3 entstehen. Die zu Kapitel 5 und 6 korrespondierenden Versuche mit der Viellochdüse werden im vorliegenden Kapitel beschrieben.

7.1. Versuche zur Schaumplattenherstellung

7.1.1. Versuchsanlage

Der Aufbau der Versuchsanlage war entsprechend der Anordnung in Abbildung 49 mit Sulzermischer und Viellochdüse.

7.1.2. Materialien

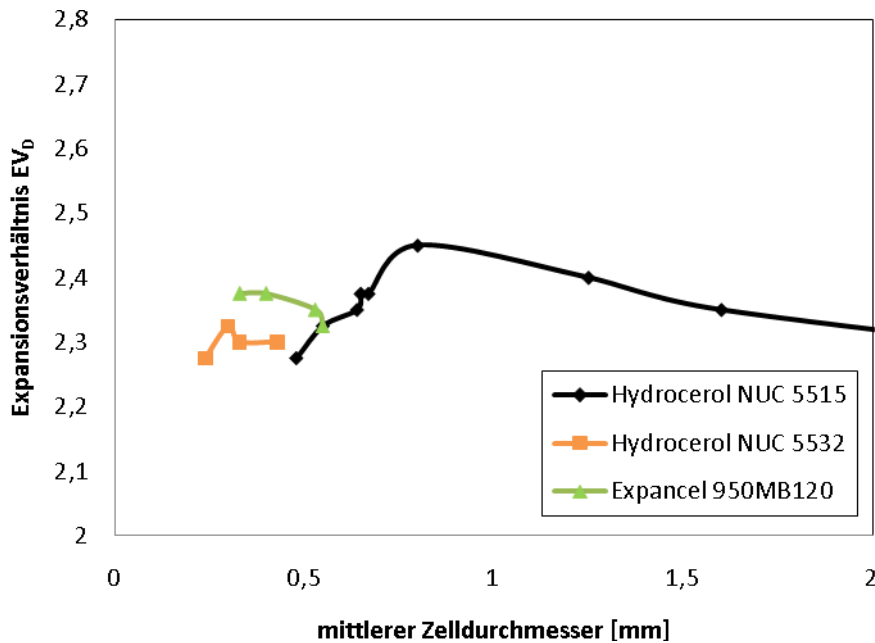


Abbildung 122: Expansionsgrad EV_D , ausgedrückt durch das Verhältnis vom Durchmesser des strangförmigen Schaumprodukts und des Düsendurchmessers, in Abhängigkeit von der Zellgröße. Versuche mit PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO_2 und verschiedenen Nukleierungsadditiven bei 180°C Masstemperatur. Die 9 blauen Messwerte entsprechen den Dosiermengen 0 Gew.-%, 0,2 Gew.-%, 0,4 Gew.-%, 0,6 Gew.-%, 0,8 Gew.-%, 1 Gew.-%, 1,5 Gew.-%, 2 Gew.-% und 3 Gew.-% des Talkum Batches NUC 5515, die 4 orangefarbenen den Dosiermengen 0,1 Gew.-%, 0,2 Gew.-%, 0,3 Gew.-% und 0,4 Gew.-% des chemischen Treibmittels NUC 5532 und die 4 grünen den Mengen 0,2 Gew.-%, 0,4 Gew.-%, 0,6 Gew.-% und 0,8 Gew.-% des Microspheres-batches 950MB120. Die größten Dosiermengen ergeben dabei immer den kleinsten mittleren Zelldurchmesser.

Bei den Versuchen mit der Rundlochdüse 3 kam es zu einer offensichtlichen Erhöhung des Schwellverhaltens durch den Einsatz des 40/40/20 Blends (Abbildung 123).

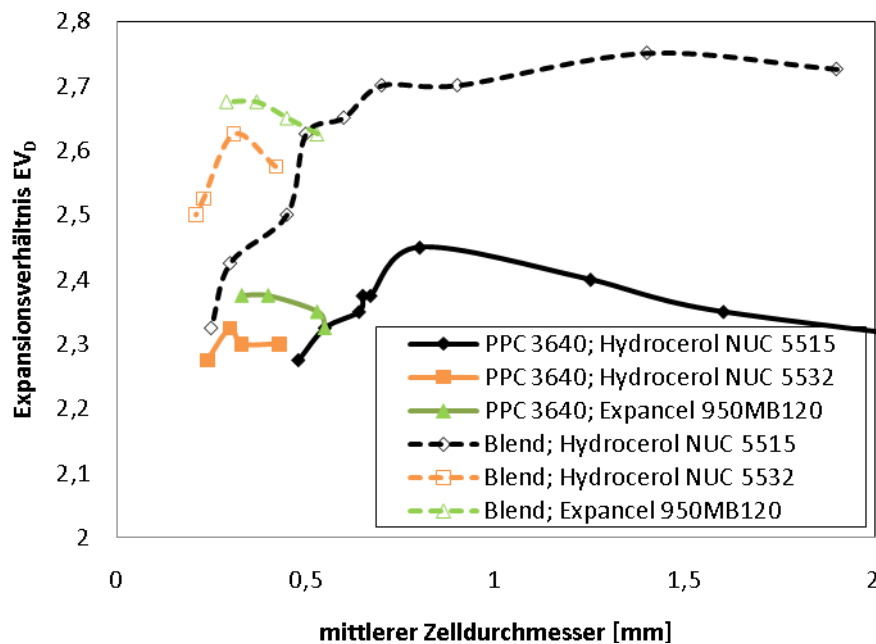


Abbildung 123: Expansionsgrad EV_D in Abhängigkeit von der Zellgröße. Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO_2 und dem 40/40/20 Blend und 0,5 Gew.-% CO_2 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Massetemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3.

Das eigens entwickelte Polymerblend aus verschiedenen Polypropylenen zeigt aufgrund erhöhter Schmelzefestigkeit gute Ergebnisse hinsichtlich Schäumbarkeit, Zellstruktur und auch hinsichtlich Expansionsgrad EV_D .

Die Idee der Schaumplattenherstellung mittels Viellochdüse beruht darauf, dass sich die extrudierten Schmelzestränge nach Düsenaustritt wieder zusammenschweißen, zu einer Platte geformt und abgekühlt werden. Für das Zusammenschweißen der Stränge ist eine ausreichend große Expansion EV_D (sprich Aufschwellen des Stranges) notwendig, welche in den Versuchen nur mit dem 40/40/20 Blend erreicht wurde. Somit wurden alle Versuche mit der Viellochdüse mit der Mischung aus 40 Gew.-% Polypropylen der Type PPC3640 (Total Petrochemicals), 40 Gew.-% Polypropylen der Type Daploy BE50 (Borealis) und 20 Gew.-% Polypropylen der Type PPH10060 (Total Petrochemicals)

durchgeführt. Der CO₂-Anteil wurde konstant auf 0,5 Gew.-% gehalten. Folgende Nukleierungsadditive wurden in unterschiedlichen Dosiermengen eingesetzt:

- Hydrocerol NUC 5515 (Masterbatch aus 50 Gew.-% Talkum und PE-Trägermaterial)
- Hydrocerol NUC 5532 (Masterbatch aus 20 Gew.-% endothermem Treibmittel und PE-Trägermaterial)
- Expancel 950MB120 (Masterbatch aus 65 Gew.-% Microspheres und EVA-Trägermaterial)

7.1.3. Versuchsdurchführung

Während der gesamten Versuchsreihe mit der Viellochdüse wurde das in Tabelle 20 angeführte Temperaturprofil vorgegeben. Dabei stellte sich bei allen Versuchen ein stabiler Massedruck von rund 78 bar und eine konstante Massetemperatur in der Düse von 180°C ein.

Zone	Temperatur [°C]	Zone	Temperatur [°C]
Ext 1	30	Ext 9	200
Ext 2	80	Flansch	190
Ext 3	170	KühlZyl Öl	170
Ext 4	220	Flansch	190
Ext 5	240	Sulzer Z1	190
Ext 6	240	Sulzer Z2	190
Ext 7	220	Flansch	190
Ext 8	200	Viellochdüse Öl	180

Tabelle 20: Temperaturprofil entlang der Schäumenanlage

7.1.4. Ergebnisse

Die Versuche wurden mit der oben beschriebenen Viellochdüse (26 Löcher mit Durchmesser 1,5 mm, Länge 20 mm) durchgeführt. Das Produkt waren extrusionsgeschäumte Platten mit ca. 60 mm Breite und 12 mm Dicke. Mit den in Tabelle 20 angeführten Parametereinstellungen ergaben sich bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h vom Blend 40/40/20 folgender Druck vor der Düse und folgende Druckabfallsrate:

- Viellochdüse (26 Löcher mit Durchmesser 1,5 mm, Länge 20 mm) → 78 bar → 20 MPa/s

Die Versuche sind somit mit jenen mit Rundlochdüse 3 gut vergleichbar:

- Düse 3 (Durchmesser 4 mm, Länge 45 mm) → 73 bar → 30 MPa/s

7.1.4.1. Einfluss von Nukleierungsadditiven auf die Zellgröße

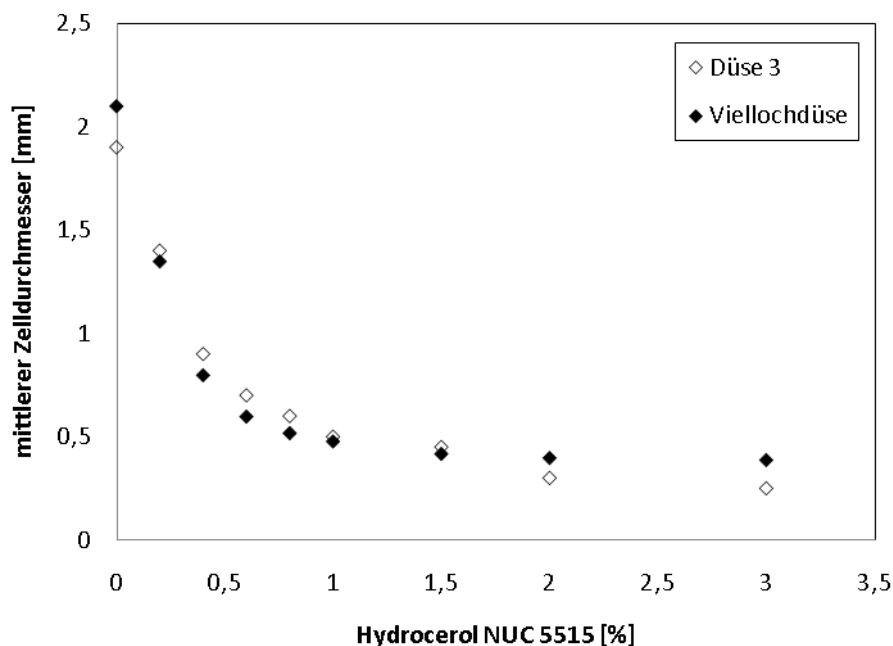
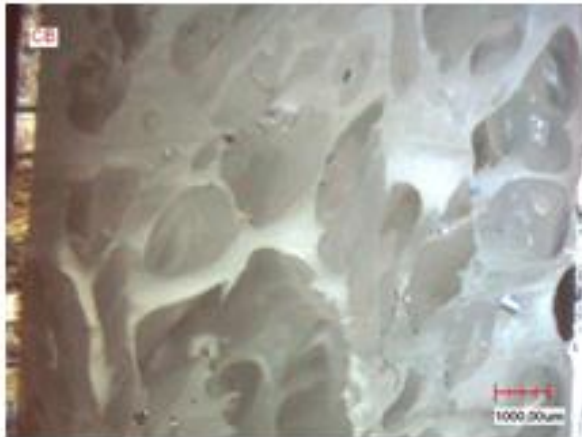


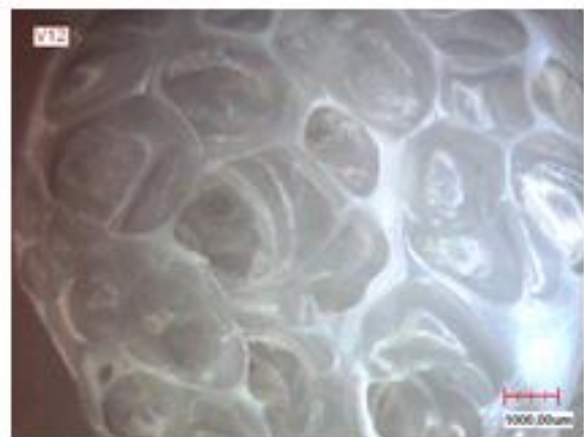
Abbildung 124: Einfluss von Talkum (Hydrocerol NUC 5515) auf die Zellgröße. Vergleich der Ergebnisse mit der Rundlochdüse 3 und der Viellochdüse. Gemessen wurden diese Werte beim 40/40/20 Blend und 0,5 Gew.-% CO₂ bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Massetemperatur von ca. 180°C.

Bei steigendem Talkumanteil sind mehr „hot spots“ in der Schmelze, die als Nukleierungspunkte für die Bildung von Zellen fungieren können. Wie in Kapitel 5 und 6 beschrieben, führt eine erhöhte Bildung von Zellkeimen auch zu einer Verringerung der Zelldurchmesser. Wie die Aufnahmen im Auflichtmikroskop zeigen sind die Ergebnisse beider Düsen vergleichbar.

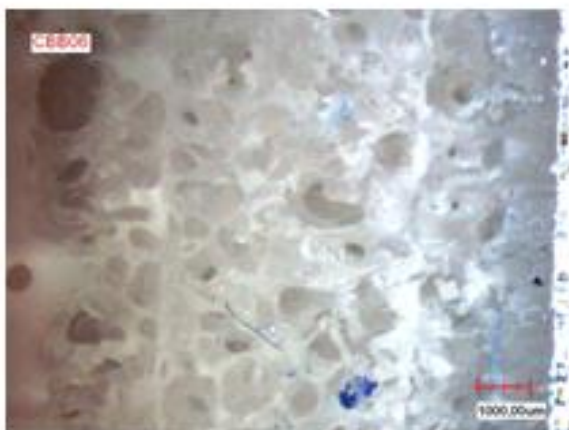
Wenn die Menge an heterogenem Nukleierungsmittel $K_{\text{het}} \uparrow$ erhöht wird, steigt also auch die Nukleierungsdichte $N_{\text{nukl}} \uparrow$ bzw. die Anzahl der nukleierten Zellen. Dies gilt für eine konstante Massetemperatur, welche die Scherviskosität und die Dehnviskosität der Schmelze und folglich die Oberflächenspannung bei der Zellbildung bestimmt.



Multi: Blend 40/40/20



Düse 3: Blend 40/40/20



Multi: Blend 40/40/20 mit 0,6 % NUC 5515



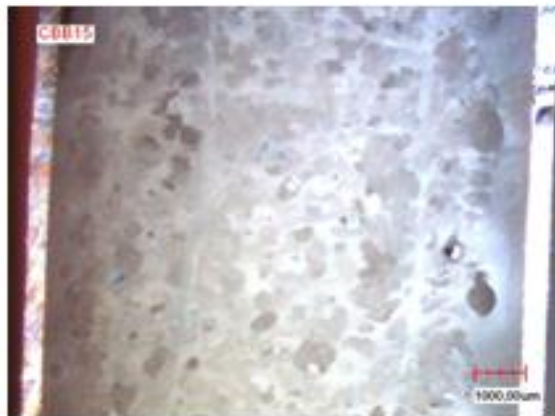
Düse 3: Blend 40/40/20 mit 0,6 % NUC 5515



Multi: Blend 40/40/20 mit 1 % NUC 5515



Düse 3: Blend 40/40/20 mit 1 % NUC 5515



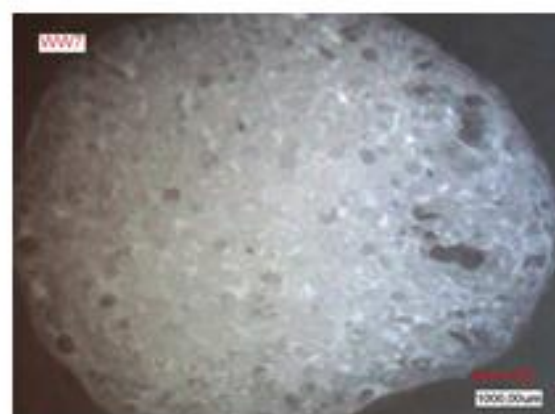
Multi: Blend 40/40/20 mit 1,5 % NUC 5515



Düse 3: Blend 40/40/20 mit 1,5 % NUC 5515



Multi: Blend 40/40/20 mit 2 % NUC 5515



Düse 3: Blend 40/40/20 mit 2 % NUC 5515

Abbildung 125: Zellstrukturen mit der „Multi“-Lochdüse und der Rundlochdüse 3 mit dem Blend 40/40/20 bei verschiedenen Talkumanteilen (Hydrocerol NUC 5515 enthält 50 Gew.-% Talkum)

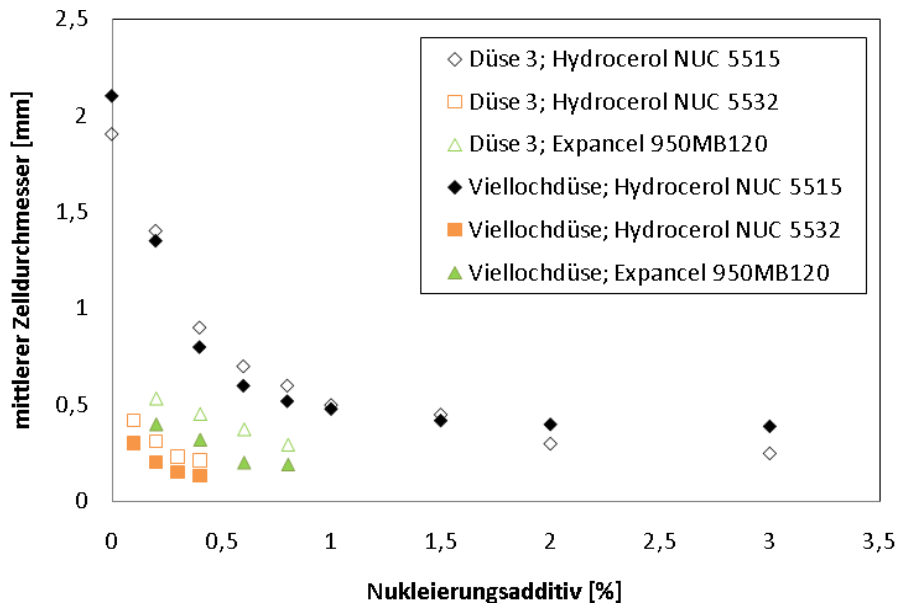


Abbildung 126: Einfluss von verschiedenen Nukleierungsadditiven auf die Zellgröße. Vergleich der Ergebnisse mit der Rundlochdüse 3 und der Viellochdüse. Gemessen wurden diese Werte beim 40/40/20 Blend und 0,5 Gew.-% CO_2 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Masstemperatur von ca. 180°C .

Mit endothermen Treibmitteln werden die feinsten Zellstrukturen erzielt, mit Talkum als Nukleierungsadditiv die größten mittleren Zelldurchmesser. Die gemessenen mittleren Zelldurchmesser sind zumeist bei der Viellochdüse kleiner als bei der Rundlochdüse 3. Eine mögliche Ursache für die feinere Nukleierung in der Viellochdüse kann aus der Abhängigkeit der Nukleierung von der Schergeschwindigkeit abgeleitet werden. Durch die vielen Löcher mit 1,5 mm Durchmesser in der Viellochdüse sind gegenüber der Einlochdüse 3 mit Durchmesser 4 mm mehr Zonen mit hohen Schergeschwindigkeiten. In der Strömung der Viellochdüse sind die Zonen mit hohen und niedrigen Schergeschwindigkeiten gleichmäßig und homogen verteilt. Dadurch kann auch insgesamt eine gleichmäßige und homogene Nukleierung entstehen. Das günstigere Verhältnis des Anteils der Grenzschichtströmung zur Kernströmung beim Unterschreiten des Lösungsdrucks führt daher bei der Viellochdüse, speziell bei aktiver Nukleierung, zu besseren Ergebnissen. Diese Erkenntnis wird später genauer beschrieben.

7.1.4.2. Einfluss von Nukleierungsadditiven auf das Expansionsverhältnis

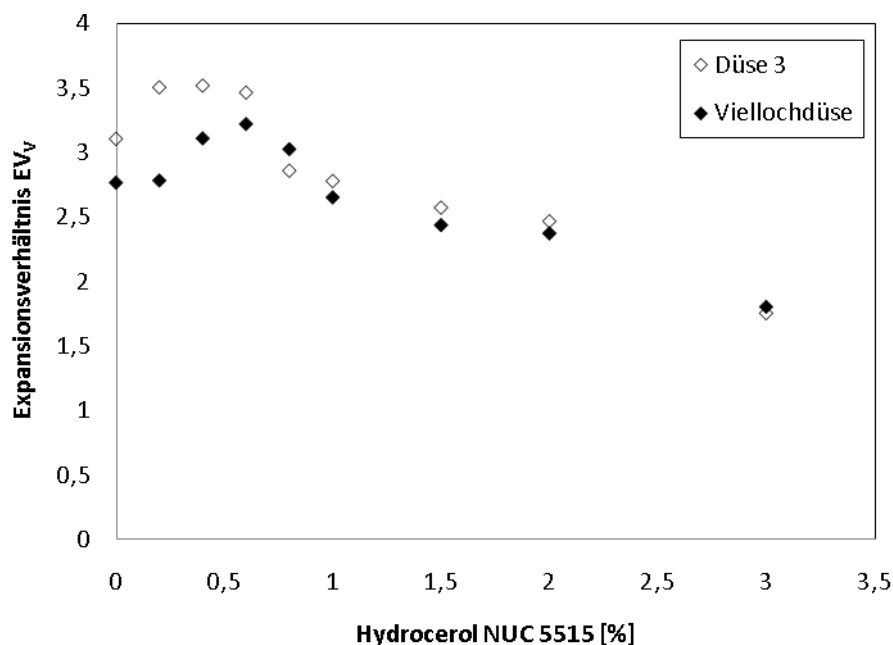


Abbildung 127: Einfluss von Talkum (Hydrocerol NUC 5515; 50 Gew.-% Talkum) auf das Expansionsverhältnis EV_V . Vergleich der Ergebnisse mit der Rundlochdüse 3 und der Viellochdüse. Gemessen wurden diese Werte beim 40/40/20 Blend und 0,5 Gew.-% CO_2 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Masstemperatur von ca. 180°C.

Unabhängig vom Nukleierungsadditiv ist die Dichte des Schaums bei den Platten der Viellochdüse etwas höher als jene der Rundprofile der Rundlochdüse 3. Kleinere Zellgrößen führen bei gleicher Masstemperatur zu einem kleineren Expansionsverhältnis EV_V . Dieses Messergebnis ist aber auch durch die unterschiedliche Behandlung der Schaumsmelze nach Düsenaustritt zu erklären. Während die Rundprofile frei aufschäumten, wurden die Stränge der Viellochdüse in einem Raupenabzug zusammengeführt, zu einer Platte verschweißt, kalibriert und abgezogen. Das war nicht ganz ohne Kompression möglich und hatte demzufolge geringfügig negativen Einfluss auf die Schaumdichte.

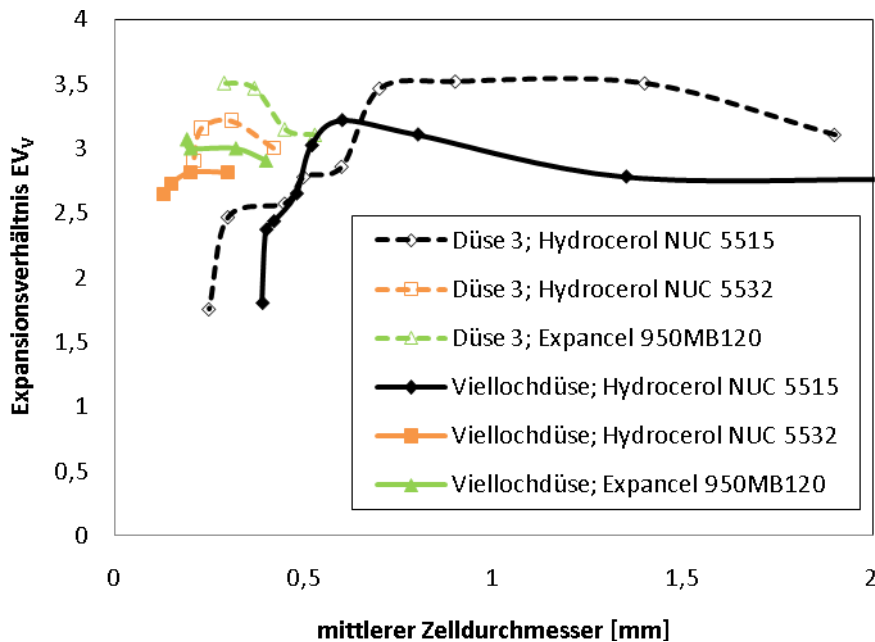


Abbildung 128: Expansionsgrad EV_V in Abhängigkeit von der Zellgröße. Vergleich der Ergebnisse mit der Rundlochdüse 3 und der Viellochdüse. Gemessen wurden diese Werte beim 40/40/20 Blend und 0,5 Gew.-% CO_2 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Massetemperatur von ca. 180°C.

In Summe ergibt sich also das in Abbildung 128 dargestellte Bild. Aufgrund der gleichmäßigeren Verteilung der Zonen mit hohen und niedrigen Schergeschwindigkeiten in der Viellochdüse weisen die Schaumplatten bei aktiver Nukleierung gegenüber den Rundprofilen kleinere mittlere Zellgrößen auf. Hingegen sind die Schaumdichten bei den Platten durch die Formgebung im Raupenabzug etwas höher. Im Allgemeinen lassen sich die Ergebnisse hinsichtlich der erzielten Schaumstrukturen der Viellochdüse mit jenen der Rundlochdüse 3 aber gut vergleichen. Die Nukleierungsmittel NUC 5515 und NUC 5532 zeigen eine optimale Dosiermenge bei 180°C Massetemperatur. Bei höheren Dosiermengen und damit kleineren Zellgrößen sinkt das Expansionsverhältnis wieder. Mit den Microspheres ist es hingegen möglich die Zellgröße zu reduzieren und gleichzeitig das Expansionsverhältnis zu erhöhen.

7.2. Schlussfolgerung aus den Ergebnissen zum Einfluss der Nukleierungsadditive auf Zellgröße und Schaumdichte bei der Verwendung einer Viellochdüse

7.2.1. Faktoren für erfolgreiche Nukleierung

Die Arbeit zeigt, dass die Qualität jeglicher Nukleierung von folgenden Faktoren abhängt:

$$N_{nukl} = f\left(K_{CO_2}, K_{het}, \Delta p, \frac{\Delta p}{L} \bar{v}_z, \tau, e^{-\frac{\Delta G_{hom}}{RT}}\right) \quad 78$$

- der Konzentration K_{CO_2} des gelösten Treibmittels,
- der Konzentration von externen Nukleierungsmitteln K_{het} (gezielte Verunreinigungen in der Schmelze),
- der Höhe des Druckabfalls Δp in der Düse,
- der Druckabfallsrate $\frac{\Delta p}{L} \bar{v}_z$ in der Düse,
- der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ bzw. Schubspannung τ in der Düse und
- der Nukleierungsrate der homogenen Nukleierung $N_{hom} = f_0 c e^{-\frac{\Delta G_{hom}}{RT}}$.

7.2.1.1. Konzentration des gelösten Treibmittels

Xu et al. [66] berichten, dass man mit höheren gelösten Treibmittelkonzentrationen höhere Zelldichten erzielen kann. Dies konnte auch mit den Versuchen in Kapitel 6.3 gezeigt werden. Die Höhe der gelösten Treibmittelkonzentration hängt vom dosierten Gasanteil, der Art des Gases und nach dem Gesetz von Henry von Prozessdruck und Prozesstemperatur ab.

Hoher Prozessdruck und niedrige Schmelztemperatur begünstigen das Lösen von Treibgas im Polymer. Dies führt zu größeren thermodynamischen Instabilitäten bei einem erzeugten Löslichkeitsabfall und somit auch zu hohen Nukleierungsdichten.

7.2.1.2. Externe Nukleierungsmittel

Die am häufigsten gewählte Variante zur Zelldichteerhöhung ist allerdings die heterogene Nukleierung mittels Zugabe von externen Nukleierungsmitteln, wie Talkum oder endothermen Treibmitteln. In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals auch Versuche mit Microspheres als Nukleierungsmittel gemacht.

7.2.1.3. Druckabfall

Ein gewisser Druckabfall in der Düse ist notwendig, damit es zu keinen Vorschäumprozessen in der Düse oder gar in den vorgelagerten Sektionen kommt und das Treibgas zur Gänze im Polymer gelöst werden kann.

7.2.1.4. Druckabfallsrate

$\frac{\Delta p}{L} \bar{v}_z = \frac{\dot{V}}{V} \Delta p$ bedeutet die pro Volumeneinheit im Polymer umgesetzte Entspannungsleistung im Düsenmundbereich. Die Anzahl der nukleierten Zellen und somit die Voraussetzung für eine hohe Zelldichte im Endprodukt steigt bei erhöhter Druckabfallsrate [67]. Diese wird entscheidend von der Düsengeometrie beeinflusst. Ermöglicht wird eine homogene Nukleierung durch eine rasche Reduktion der Löslichkeit des Gases im Polymer. Das System strebt den Zustand niedrigster freier Energie an und Gasmoleküle fallen aus, wodurch erste Keime (Nuklei) nukleieren. Das provozierte thermodynamische Ungleichgewicht der instabilen Polymer/Gas-Lösung führt zum Blasenwachstum an den durch Scherung aktivierten Keimen. Je mehr Zeit für das Blasenwachstum in der Düse vorhanden ist, desto größer werden die Zellen.

7.2.1.5. Scherraten

Bei erhöhten Scherraten steigt die Anzahl der Nuklei an. In Bereichen nahe der Düsenwand, wo hohe Schubspannungen vorhanden sind, werden die Nuklei stark gedehnt und in mehrere CO₂-Cluster getrennt. Aus diesen Clustern entstehen wieder neue Nuklei. Dispersive Mischungsvorgänge werden in diesen, düsenwandnahen Bereichen angenommen. Währenddessen herrschen im Kern der Strömung bei weitem niedrigere Schubspannungen und infolge ist die Nukleierungsdichte geringer. Für τ kann $\tau = \eta_{rep} \dot{\gamma}_{rep}$ geschrieben werden. Die Scherung wird durch den Volumenstrom und die Düsengeometrie (z. Bsp.: R, L, N_{Loch} = Anzahl der Bohrungen) bestimmt. In diesem Punkt zeigt die Viellochdüse Vorteile gegenüber der Einlochdüse.

7.2.1.6. Nukleierungsrate

$$N_{\text{hom}} = f_0 c e^{\frac{-\Delta G_{\text{hom}}}{RT}} \quad \text{mit} \quad \Delta G_{\text{hom}} = \frac{16\pi\sigma_{\alpha\gamma}^3}{3\Delta p_{\alpha\gamma}^2}$$

Die Nukleierungstheorie beschreibt die Abhängigkeit der Nukleierungsrate, die Anzahl der pro Zeit- und Volumeneinheit gebildeten wachstumsfähigen Keime, von der Druckdifferenz $\Delta p_{\alpha\gamma}$ zwischen dem Inneren des Keims und der Polymer/Gas-Lösung, der Grenzflächenspannung $\sigma_{\alpha\gamma}$ zwischen Nukleus (α) und Polymer/Gas-Lösung (γ) und der Temperatur T. Dabei kommt den konkurrierenden Vorgängen von Nukleusbildung und Blasenwachstum große Bedeutung zu. Das Blasenwachstum wird von der Druckdifferenz $\Delta p_{\alpha\gamma}$ zwischen dem Inneren des Keims und der Polymer/Gas-Lösung und von Diffusion von Treibgas in bestehende Zellen bestimmt. Eine Erhöhung der Temperatur T bewirkt aufgrund der stärkeren Molekularbewegung eine Erhöhung des Gasdrucks und eine Beschleunigung der Diffusion.

7.2.2. Zusammenfassende Beschreibung des Expansionsprozesses

Die Anzahl der Nukleierungskeime pro Volumeneinheit, die Nukleierungsdichte N_{nukl} , zeigt die zuvor beschriebene Abhängigkeit:

$$N_{nukl} = f\left(K_{CO_2}, K_{het}, \Delta p, \frac{\Delta p}{L} \bar{v}_z, \tau, e^{-\frac{\Delta G_{hom}}{RT}}\right) \quad 79$$

In der späteren Übertragung auf andere Apparatgrößen muss für eine vergleichbare Schaumqualität hinsichtlich nukleierter Zelldichte gelten:

$$F\left(N_{nukl}, K_{CO_2}, K_{het}, \Delta p, \frac{\Delta p}{L} \bar{v}_z, \tau, e^{-\frac{\Delta G_{hom}}{RT}}\right) = 0 \quad 80$$

Die erreichte Schaumdichte in einem frei aufschäumenden Endprodukt ist von der Anzahl der nukleierten Zellen N_{nukl} , vom Blasenwachstum und der Zellstabilisierung bestimmt. Das Blasenwachstum und die Zellstabilisierung (bzw. der vor der Zellstabilisierung einsetzende Gasverlust) ist, wie zuvor beschrieben, von den dehnreologischen Eigenschaften des Stoffes, der Masse- und der Werkzeugtemperatur abhängig. Es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{\rho_S}{\rho_M} = f\left(N_{nukl}, Stoff, Nu, \frac{\bar{T} - T_W}{T_0}\right) \quad 81$$

Für die Ausbildung und das Wachstum einer Blase sind folgende Stoffgrößen von großer Wichtigkeit:

$$Stoff = f(\eta_E(\dot{\epsilon}, T), c_p, c_v, \alpha, \lambda, T_K) \quad 82$$

$\eta_E(\dot{\epsilon}, T)$ Dehnviskosität

c_p spezifische Wärme bei konstantem Druck

c_v spezifische Wärme bei konstantem Volumen

α Wärmeübergangskoeffizient

λ Wärmeleitfähigkeit

T_K Temperatur, bei der die Kristallisation im Polymer beginnt

Die Schmelzetemperatur, von der Dehn- und Schmelzeviskosität, abhängen, wird durch die mittlere Massetemperatur \bar{T} im Düsenpalt [siehe Gleichung 62 in Kapitel 4.2] beschrieben. Die Nusselt Zahl $Nu = \frac{D\alpha}{\lambda}$ und die Cameron Zahl beschreiben dabei den Wärmeaustausch von der Polymerschmelze mit der Düsenwand.

7.2.3. Vergleich unterschiedlicher Düsenkonzepte

In Abbildung 129 werden die Prozessdaten der Versuche mit der Rundlochdüse 3 jenen der Viellochdüse gegenübergestellt. Mit beiden Düsen wurde ein vergleichbarer Druckabfall erzielt und damit auch nahezu die gleichen Extrusionsbedingungen hinsichtlich Einmischung und Lösung des Treibgases im Extruder erreicht. Die Scherviskositätsdaten basieren auf den EBPR-Messungen.

Bestimmung des Druckabfalls über Rundlochdüse										
Geometrie:	Länge L [mm]	45	Material:	K	1,85E+04	Prozess:	Massefluss [kg/h]	6,6		
	Druchm. D [mm]	4		Potenzansatz	n		0,35	Vol.-strom ges. [cm ³ /s]	2,27	
	Lochanzahl	1			Φ		8,76E-13	Vol.-strom pro Loch [cm ³ /s]	2,27	
				m	2,83					
				spez. Volumen [cm ³ /g] bei T _m	1,24					
Ergebnisse	gamma rep [1/s]	294,89	T _m =180°C				Verhältnis Umfang zu Fläche [1/mm]		1,00	
	eta rep [Pas]	469,38					Produktquerschnitt [mm ²]	95,29		
	Druckabfall [bar]	76,43					Gesamtfläche Löcher [mm ²]	12,60		
	Abfallsrate [MPa/s]	30,6420					Expansionsgrad Fläche EV ₄	7,56		
Bestimmung des Druckabfalls über Viellochdüse										
Geometrie:	Länge L [mm]	20	Material:	K	1,85E+04	Prozess:	Massefluss [kg/h]	6,6		
	Druchm. D [mm]	1,5		Potenzansatz	n		0,35	Vol.-strom ges. [cm ³ /s]	2,27	
	Lochanzahl	26			Φ		8,76E-13	Vol.-strom pro Loch [cm ³ /s]	0,09	
				m	2,83					
				spez. Volumen [cm ³ /g] bei T _m	1,24					
Ergebnisse	gamma rep [1/s]	215,07	T _m =180°C				Verhältnis Umfang zu Fläche [1/mm]		69,33	
	eta rep [Pas]	575,56					Produktquerschnitt [mm ²]	720,00		
	Druckabfall [bar]	81,01					Gesamtfläche Löcher [mm ²]	46,07		
	Abfallsrate [MPa/s]	19,9867					Expansionsgrad Fläche EV ₄	15,63		

Abbildung 129: Prozessdaten der Versuche mit der Rundlochdüse 3 und der Viellochdüse am IKV, Viskositätsdaten aus den Messungen mit dem Bypassrheometer, Berechnung mit repräsentativen Größen

Wie die Versuchsergebnisse im vorigen Kapitel zeigen, hat also die Viellochdüse Vorteile gegenüber der Rundlochdüse hinsichtlich Nukleierung. Dies ist anhand der kleineren Zellgrößen messbar. Der Grund für die feinere Nukleierung und das damit verbundene größere Schwellverhalten der Viellochdüse ist das günstigere Verhältnis des Anteils der Grenzschichtströmung (Zonen mit hohen Schergeschwindigkeiten) zur Kernströmung (Zonen mit niedrigen Schergeschwindigkeiten) beim Unterschreiten des Lösungsdrucks verbunden mit einem größeren Verhältnis von Umfang zu Austrittsfläche der Düsenöffnungen.

Für die Rundlochdüse (RL) gilt:

$$\frac{U_{\text{DüsenöffnungRL}}}{A_{\text{DüsenöffnungRL}}} = \frac{2\pi R}{R^2 \pi} = \frac{2}{R} = 1 \quad 83$$

Für die Viellochdüse (VL) gilt:

$$\frac{U_{\text{DüsenöffnungVL}}}{A_{\text{DüsenöffnungVL}}} = N_{\text{Loch}} \frac{2\pi R}{R^2 \pi} = N_{\text{Loch}} \frac{2}{R} = 69,3 \quad 84$$

Für die Rundlochdüse mit $D = 4$ mm und dem Durchmesser $D_S = 11$ mm des geschäumten Stranges ergibt sich für das Flächenexpansionsverhältnis EV_A :

$$EV_A = \frac{\frac{D_S^2 \pi}{4}}{\frac{D^2 \pi}{4}} = \left(\frac{D_S}{D} \right)^2 = EV_D^2 = 7,56 \quad 85$$

Für die Viellochdüse mit 26 Löcher mit $D = 1,5$ mm und dem Produktquerschnitt von 60 x 12 mm ergibt sich:

$$EV_A = \frac{BH}{N_{\text{Loch}} \frac{D^2 \pi}{4}} = 15,63 \quad 86$$

Das Schwellverhalten der Stränge ist bei der Viellochdüse mit Bohrungsdurchmesser 1,5 mm größer als bei der Rundlochdüse. Die kleineren Zellgrößen führen zu einem größeren Aufschäumwinkel und somit zu einem größeren Schwellverhalten. Aussagen über das Schwellverhalten sind hinsichtlich der Auslegung der Viellochblende und dem Abstand der Löcher von Bedeutung.

7.2.4. Überlegungen hinsichtlich der Auslegung einer Produktionsdüse anhand der Versuchsergebnisse mit der Viellochdüse

Aufbauend auf den Versuchen am IKV soll in der Folge eine Lochblende für eine Produktionsdüse nach dem Konzept der Viellochdüse für einen Produktquerschnitt von 28.000 mm² (Plattenbreite 1.400 mm und Dicke 20 mm) ausgelegt werden. Erweitert man die Geometrie der Lochblende des IKVs (Lochdurchmesser 1,5 mm, EV_A von ca. 15) unter Beibehaltung des Lochdurchmessers und der Lochabstände sind ca. 1.000 Bohrungen notwendig.

Um bei 180°C Masstemperatur gleiche Verhältnisse in der Lochblende hinsichtlich Druckabfall und Druckabfallsrate zu erzielen, muss der gleiche Volumenstrom pro Loch von 0,09 cm³/s wie in den Versuchen am IKV durch jede Bohrung gefördert werden. Infolge ergibt sich ein Durchsatz von lediglich 250 kg/h für die Anlage.

Bestimmung des Druckabfalls einer Produktionsdüse nach dem Viellochkonzept										
Geometrie:	Länge L [mm]	20	Material:	K	1,95E+04	Prozess:	Massefluss [kg/h]	250		
	Druchm. D [mm]	1,5		Potenzansatz	n		0,35	Vol.-strom ges. [cm ³ /s]	86,11	
	Lochanzahl	1000			φ		8,76E-13	Vol.-strom pro Loch [cm ³ /s]	0,09	
				m	2,83					
			spez. Volumen [cm ³ /g] bei T _m		1,24					
Ergebnisse	gamma rep [1/s]	211,81	T _m =180°C			Verhältnis Umfang zu Fläche [1/mm]		2666,67		
	eta rep [Pas]	581,26				Produktquerschnitt [mm ²]		28000,00		
	Druckabfall [bar]	80,57				Gesamtfläche Löcher [mm ²]		1771,88		
	Abfallsrate [MPa/s]	19,5778				Expansionsgrad Fläche EV _A		15,80		

Abbildung 130: Berechnete Prozessdaten für eine Viellochblende aufbauend auf die Geometrie der IKV Viellochblende für eine Produktionsdüse

In der Folge wird eine Viellochblende für den Produktquerschnitt von 28.000 mm² aufbauend auf den Versuchen mit Rundlochdüse 3 ausgelegt. Erweitert man die Geometrie der Rundlochdüse 3 des IKVs unter Beibehaltung des Lochdurchmessers von 4 mm und der Lochlänge von 45 mm und wählt man die Lochabstände entsprechend des Expansionsgrads EV_A von ca. 7 sind 299 Bohrungen notwendig.

Um bei 180°C Masstemperatur gleiche Verhältnisse in der Lochblende hinsichtlich Druckabfall und Druckabfallsrate zu erzielen, muss der gleiche Volumenstrom pro Loch

von 2,27 cm³/s wie in den Versuchen am IKV durch jede Bohrung gefördert werden. Infolge ergibt sich ein Durchsatz von 1.970 kg/h für die Anlage.

Bestimmung des Druckabfalls einer Produktionsdüse nach dem Viellochkonzept										
Geometrie:	Länge L [mm]	45	Material:	K	1,85E+04	Prozess:	Massefluss [kg/h]	1970		
	Druchm. D [mm]	4		Potenzansatz	n		0,35	Vol.-strom ges. [cm ³ /s]	678,56	
	Lochanzahl	299			φ		8,76E-13	Vol.-strom pro Loch [cm ³ /s]	2,27	
				m	2,83					
			spez. Volumen [cm ³ /g] bei T _u		1,24					
Ergebnisse	gamma rep [1/s]	294,86		T _u =180°C			Verhältnis Umfang zu Fläche [1/mm]	298,51		
	eta rep [Pa·s]	469,41					Produktquerschnitt [mm ²]	28000,00		
	Druckabfall [bar]	76,42					Gesamtfläche Löcher [mm ²]	3761,19		
	Abfallsrate [MPa·s]	30,6389					Expansionsgrad Fläche EV _a	7,44		

Abbildung 131: Berechnete Prozessdaten für eine Viellochblende aufbauend auf die Geometrie der Rundlochdüse 3 für eine Produktionsdüse

Für eine Übertragung auf eine Produktionsdüse muss

$$F\left(N_{nukl}, K_{CO_2}, K_{het}, \Delta p, \frac{\Delta p}{L} \bar{v}_z, \tau, e^{-\frac{\Delta G_{hom}}{RT}}\right) = 0 \quad \text{gelten.} \quad \text{Aufgrund der durchgeführten}$$

Untersuchungen soll an der Produktionsanlage die gleiche Materialrezeptur, CO₂-Dosiermenge und heterogene Nukleierung verwendet werden und die Massetemperatur von 180°C beibehalten werden. Somit ist das entscheidende Kriterium die Druckabfallsrate je Bohrung in der Lochblende $\frac{\Delta p}{L} \bar{v}_z = K \frac{\Delta p}{\Delta t}$ von der Versuchsdüse in den Produktionsmaßstab zu übertragen.

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{\dot{V} \Delta p}{V} = \frac{\bar{v}_z A \Delta p}{AL} = \frac{\Delta p}{L} \bar{v}_z = \frac{8\eta_{rep} \bar{v}_z^2}{R^2} = \frac{8\eta_{rep} \dot{V}^2}{R^6 \pi^2} = K \frac{\Delta p}{\Delta t} \quad 87$$

Für den Volumenstrom pro Bohrung \dot{V}_B bedeutet das:

$$\dot{V}_B = \sqrt{\frac{K \frac{\Delta p}{\Delta t} \pi^2 R^6}{8\eta_{rep}}} \quad 88$$

Die Versuche am IKV haben gezeigt, dass die mit den Düsensystemen erreichten Druckabfallsraten von 20 bis 30 MPa/s bei 180°C Masstemperatur zu den besten Schaumergebnissen führen.

$$\frac{\Delta p}{L} \bar{v}_z = K \frac{\Delta p}{\Delta t} = 20 \text{ MPa/s}$$

$$\frac{\Delta p}{L} \bar{v}_z = K \frac{\Delta p}{\Delta t} = 30 \text{ MPa/s}$$

In Abbildung 132 ist der Volumenstrom je Bohrung nach Gleichung 88 für die zwei Fälle $K \frac{\Delta p}{\Delta t} = 20 \text{ MPa/s}$ und $K \frac{\Delta p}{\Delta t} = 30 \text{ MPa/s}$ über dem Durchmesser der einzelnen Bohrung aufgetragen. Es ergibt sich aus der Abbildung 132 ein Verarbeitungsfenster, das den notwendigen Durchsatz je Bohrung und somit in weiterer Folge den Durchsatz, den die Produktionsanlage leisten muss, bestimmt.

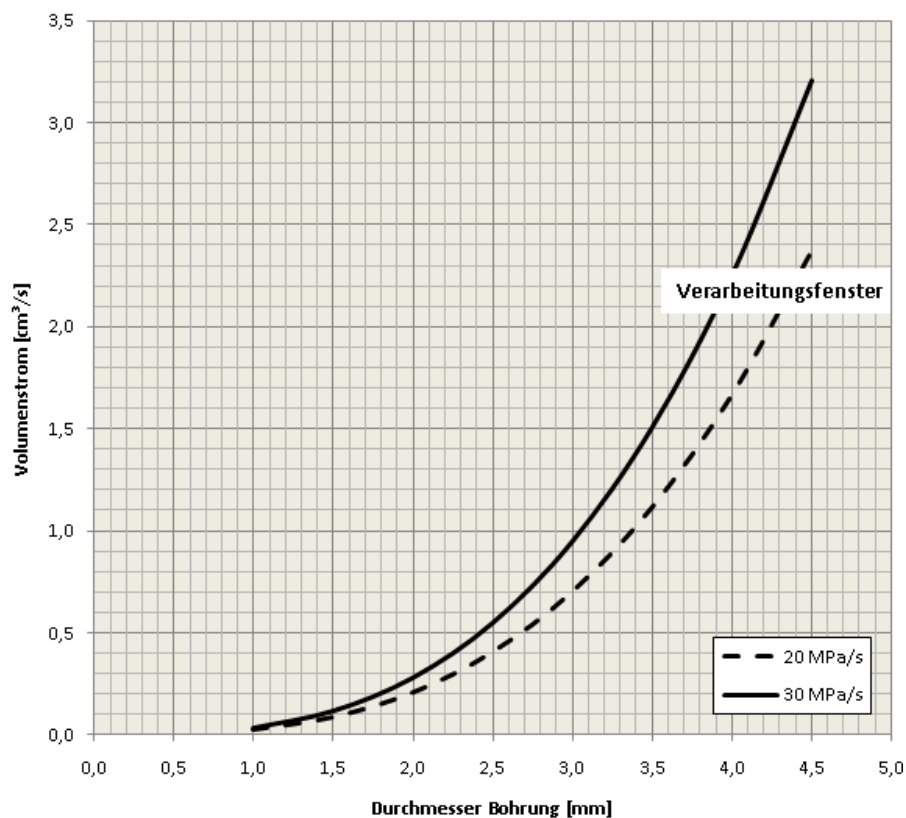


Abbildung 132: Erforderlicher Volumenstrom je Bohrung in Abhängigkeit vom Durchmesser der einzelnen Bohrungen für die Druckabfallsraten von 20 MPa/s und 30 MPa/s. Zugrunde liegen die Viskositätsdaten von PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO₂.

Für den gewählten Bohrungsdurchmesser und den entsprechenden Volumenstrom bei den Druckabfallsraten zwischen 20 und 30 MPa/s kann aus den Versuchsergebnissen der Expansionsgrad EV_A nach Gleichung 86 ermittelt werden – dargestellt in Abbildung 133. Entsprechend diesem EV_A müssen in weiterer Folge die Lochabstände der Viellochdüse gewählt werden.

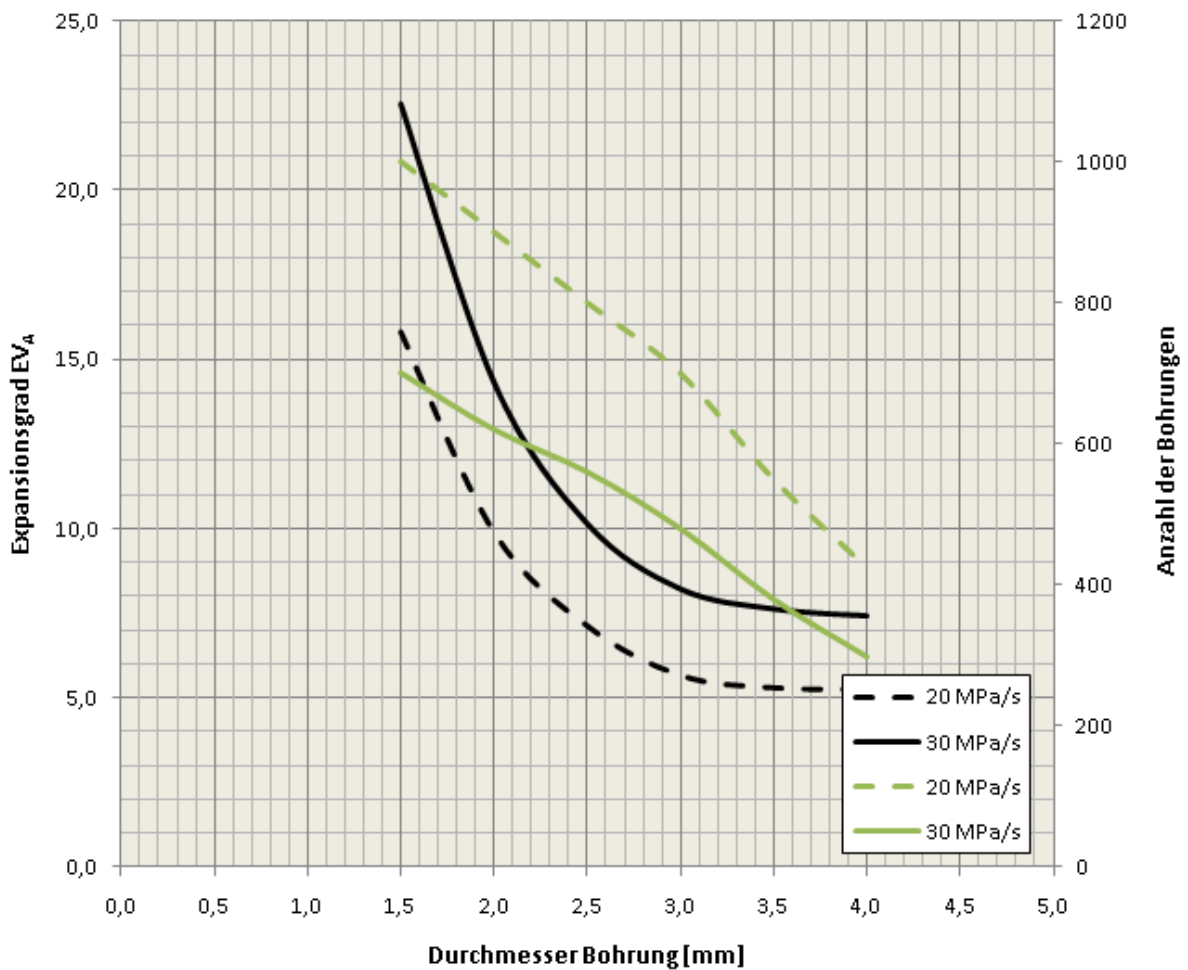


Abbildung 133: Expansionsgrad EV_A in Abhängigkeit vom Durchmesser der einzelnen Bohrungen für die Druckabfallsraten von 20 MPa/s und 30 MPa/s. Zugrunde liegen die Viskositätsdaten von PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO_2 .

8. Herstellung und mechanische Eigenschaften von Sandwichverbundplatten

8.1. Anforderungen an Sandwichverbundplatten

Die wichtigste mechanische Eigenschaft der Sandwichverbundplatte ist die Biegesteifigkeit. Sie wird im Wesentlichen von der Plattendicke und der Steifigkeit der Decklage bestimmt. Der Schaumkern muss im Belastungsfall bestimmte Schubspannungen und Druckspannungen ohne zu Versagen übertragen können.

Die mit den Rundlochdüsen gewonnenen neuen Erkenntnisse zur Erzielung feinzelliger Schaumstrukturen durch eine geeignete Prozessführung der Schaumextrusion und dem Einsatz neuer Nukleierungsmittel, wie den Microspheres, konnten mit einer Viellochdüse zur Herstellung von geschäumten Platten bestätigt werden. In diesem Arbeitsteil wird nun festgestellt, ob sich die mittels Viellochdüse physikalisch geschäumten Platten als Kernmaterialien für Sandwichverbunde eignen. Dazu werden die Schaummuster der Dimension 60 x 12 mm zu Verbunden mit Aluminiumdecklagen weiterverarbeitet und Probekörper für Normuntersuchungen am kurzen Balken hergestellt. In der Folge werden zur Bestimmung der Schub- und Druckeigenschaften des Schaumkerns Biege- und Druckprüfungen durchgeführt. Mit Hilfe der Sandwichtheorie werden aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen Schub- und Druckmoduli bzw. Schub- und Druckfestigkeiten der Schaumkerne berechnet. Die berechneten Schub- und Druckeigenschaften werden in weiterer Folge nach dem Modell von Gibson und Ashby auf die Einflussnahme von Schaumdichte und Schaumstruktur untersucht. Untersuchungen zur Zellgeometrie und Verteilung des Matrixmaterials werden mittels SEM Aufnahmen gemacht und der Schaumstrukturparameter Φ der Gibson Gleichungen festgelegt. Die Untersuchungen sollen folgende Fragen beantworten:

- Wie hoch ist der Einfluss der Schaumdichte auf die mechanischen Eigenschaften?

- Wie hoch ist der Einfluss der Schaumstruktur auf die mechanischen Eigenschaften?
- Können die mechanischen Eigenschaften der Schaumkerne durch gezielte Rezepturauswahl und entsprechender Prozessführung verbessert werden?

8.2. Sandwichverbundplattenherstellung

Im Anschluss an die Schaumplattenherstellung mit der Viellochdüse wurden 0,4 mm dicke Aluminiumbleche beidseitig auf die Schaumproben geklebt und so symmetrische Sandwichverbunde hergestellt.

Dazu wurden 0,4 mm dicke Aluminiumbleche der Fa. Alcoa (Merxheim, Frankreich) der Qualität 3105H48 mit einer Zugfestigkeit von 200 MPa und einem Zugmodul von 60.000 MPa verwendet. Die Aluminiumbleche waren beidseitig mit einem Polyester-Haftlack beschichtet, der bei 170°C Verklebetemperatur eine Haftung zu Polypropylen eingeht. Diese Aluminiumbleche wurden gemeinsam mit den Schaumplattenproben in eine statische Presse eingelegt und bei 200°C und 1 bar zu Sandwichverbunden mit ca. 10 mm Dicke verklebt. Aus den verpressten Verbunden wurden Prüfkörper für die Biegeprüfung nach EN ISO 178 und die Druckprüfung nach EN ISO 604 herausgefräst und nach der Rezeptur der Schaumplatten nach Tabelle 21 beschriftet.



Abbildung 134: Prüfkörper aus den Sandwichplatten

Bsp.: A A A 01

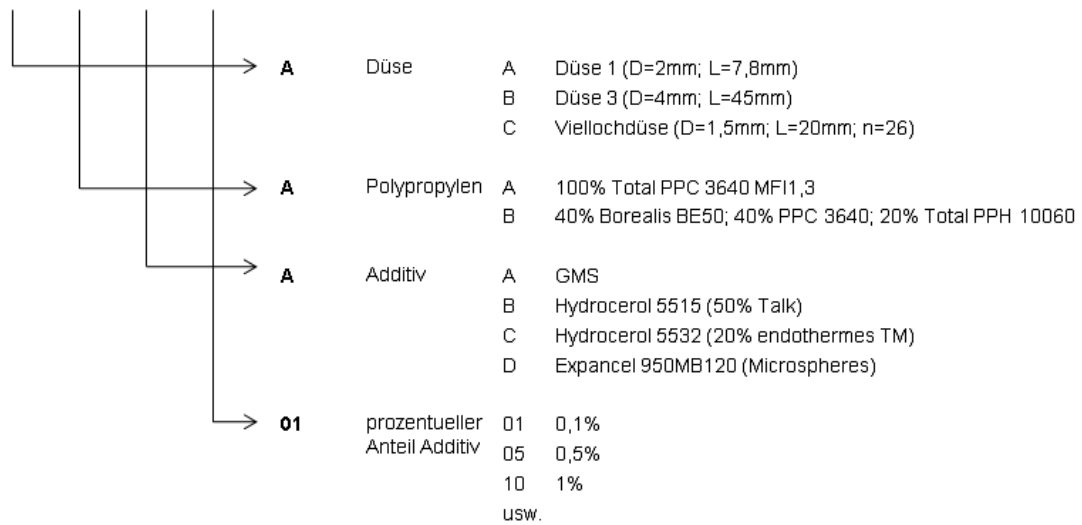


Tabelle 21: Beschriftung der Probekörper für Biege- und Druckprüfung

Alle folgenden Ergebnisse aus den Biege- und Druckprüfungen wurden an den so hergestellten Sandwichverbundplatten aus PP-Schaum und Aluminiumdecklagen ermittelt.

8.3. Die Sandwichtheorie

Das Prinzip einer Sandwichplatte ist es, biegesteife Materialverbunde durch Einbringung eines leichten, druck- und schubfesten Kernmaterials zwischen Decklagen mit hoher Zugfestigkeit zu erzielen. In dieser Arbeit wurden dazu 0,4 mm dicke Aluminiumbleche beidseitig auf die Schaumproben geklebt und so symmetrische Sandwichverbunde hergestellt. Die entscheidenden Vorteile eines Sandwichverbundes sind die hohe Biegesteifigkeit und das gute Verhältnis von Steifigkeit und Gewicht.

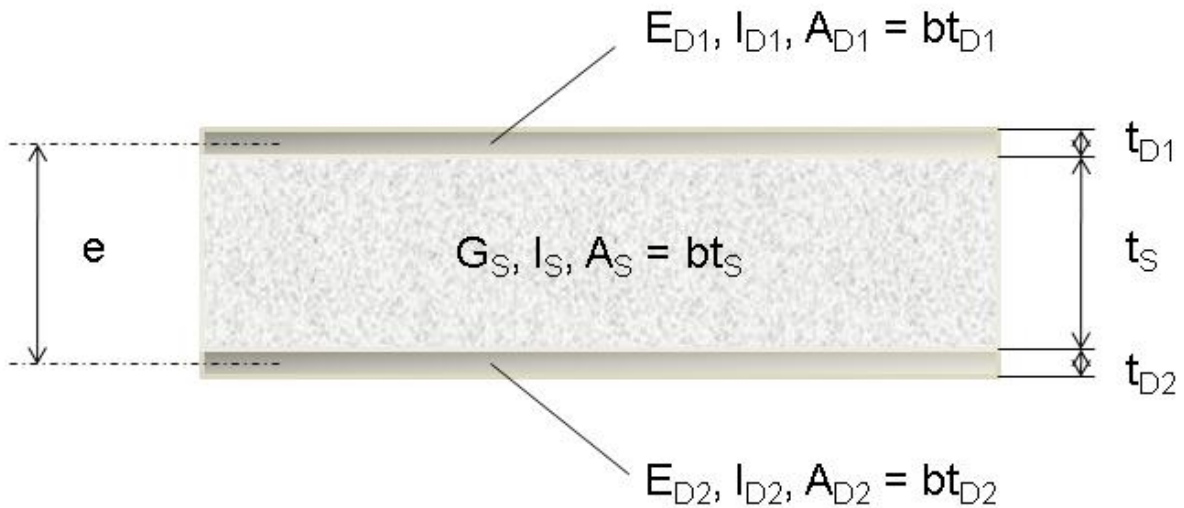


Abbildung 135: Sandwichverbund mit Schaumkern und Aluminiumdecklagen

Die Biegesteifigkeit B_{SW} für den mehrlagigen, symmetrischen Sandwich mit gleich dicken Decklagen ($A_{D1} = bt_{D1} = A_{D2} = bt_{D2} = A_D$) mit gleichem E-Modul ($E_{D1} = E_{D2} = E_D$) an beiden Seiten lässt sich wie folgt ermitteln.

$$B_{SW} = \sum_i E_i I_i \quad 89$$

$$B_{SW} = 2E_D I_D + E_S I_S$$

$$B_{SW} = 2E_D \left(\frac{bt_D^3}{12} + \frac{e^2}{4} bt_D \right) + E_S \frac{bt_S^3}{12}$$

$$B_{SW} = E_D \frac{bt_D^3}{6} + E_D \frac{bt_D e^2}{2} + E_S \frac{bt_S^3}{12}$$

Für dünne Deckschichten ($t_D \ll t_S$) und geringen Kernsteifigkeiten ($E_S \ll E_D$) gilt:

$$B_{SW} = E_D \frac{bt_D e^2}{2} = E_D \frac{A_D e^2}{2} \quad 90$$

$E_{D,S}$ Elastizitätsmodul der Decklage bzw. Schaumkernschicht

$A_{D,S}$ Querschnittsfläche der Decklage bzw. Schaumkernschicht

$I_{D,S}$ Flächenträgheitsmoment der Decklage bzw. Schaumkernschicht

e Abstand der Schwerpunktlinien der Decklagen

b Breite der Platte

$t_{D,S}$ Dicke der Decklage bzw. Schaumkernschicht

Das Schaumkernmaterial dient als Abstandhalter für die zugsteifen Aluminiumdecklagen. Der Abstand der Decklagen geht in 2ter Potenz in die Gleichung für die Biegesteifigkeit ein. Weiters ist das Schaumkernmaterial hauptverantwortlich für das geringe Gewicht des Sandwichverbunds. Die Aluminiumbleche in den Randschichten tragen mit ihrem hohen Elastizitätsmodul zur Biegesteifigkeit des Verbundes bei.

Nach der Norm für Sandwichelemente EN 14509 kann vorausgesetzt werden, dass die Werkstoffe des Kerns und der Decklagen im betrachteten Verformungsbereich linear-elastisch bleiben. Es ist außerdem vorauszusetzen, dass die Dehnsteifigkeit des Kerns (Zugmodul PP Schaum ca. 200 MPa) im Vergleich zu jener der Deckschichten (Zugmodul Aluminium ca. 60.000 MPa) so klein ist, dass der Einfluss von den in Längsrichtung wirkenden Normalspannungen im Kern vernachlässigt werden darf. Die Tragfähigkeit eines Sandwichelements ist nun in zwei Anteile zu unterteilen:

Für Biegemomente:

In einen Momenten-Anteil M_D in den Metaldeckschichten und einen Momenten-Anteil M_S (Sandwichteil), die sich aus den Normalkräften N_{D1} und N_{D2} in den Deckschichten multipliziert mit dem Abstand zwischen den Schwerpunkten e , ergeben.

Für Schubkräfte:

In einen Anteil V_D der Schubkraft in den Deckschichten und einen Anteil V_S der Schubkraft im Sandwichteil des Abschnitts [siehe auch DIN EN 14509].

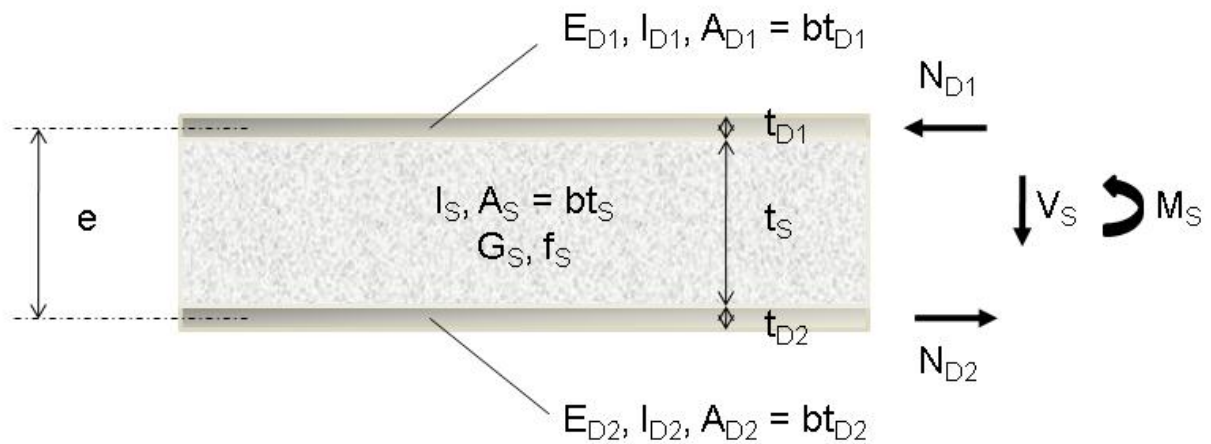


Abbildung 136: Sandwichverbund mit Schaumkern und Aluminiumdecklagen

Sind die Deckschichten eines Sandwichelements dünn, ist die Biegesteifigkeit der Deckschichten ($B_{D1} = E_{D1}I_{D1}$; $B_{D2} = E_{D2}I_{D2}$) klein und ihr Einfluss auf die Spannungsverteilung und Durchbiegung des Elements kann vernachlässigt werden. In diesem Fall ist die Biegesteifigkeit der Deckschichten in der Berechnung zu vernachlässigen ($B_{D1} = B_{D2} = 0$), und die Berechnungen sind ausschließlich auf der Grundlage der Schnittgrößen $M_S = e \times N_{D1} = e \times N_{D2}$ und V_S durchzuführen. M_D kann vernachlässigt werden. Die Schubkräfte V_{D1} und V_{D2} verursachen Schubspannungen in den Deckschichten ohne Verminderung der Biegesteifigkeit und können auch vernachlässigt werden. Die Schubkraft V_S verursacht eine über die Kerndicke konstante Schubspannungsverteilung τ_S , sofern die Druck- und Zugsteifigkeiten der Kernwerkstoffschicht in Längsrichtung vernachlässigt werden [siehe auch DIN EN 14509].

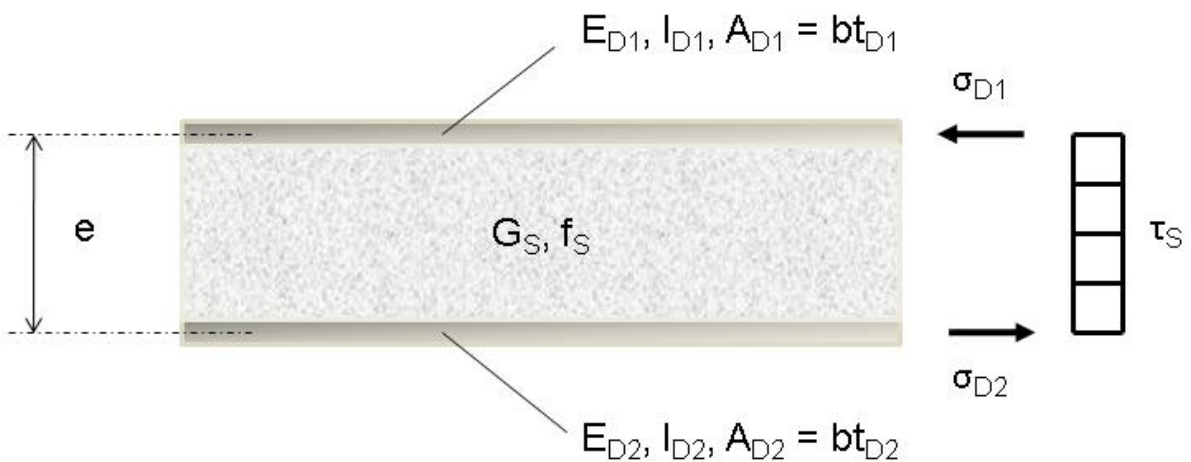


Abbildung 137: Sandwichverbund mit Schaumkern und Aluminiumdecklagen

Die Biegespannungen der Deckschichten werden wie folgt bestimmt:

$$\sigma_{D1} = -\frac{N_{D1}}{A_{D1}} = -\frac{M_S}{eA_{D1}} \quad 91$$

$$\sigma_{D2} = \frac{N_{D2}}{A_{D2}} = \frac{M_S}{eA_{D2}} \quad 92$$

Für die Schubspannung im Kern gilt:

$$\tau_S = \frac{V_S}{eb} \quad 93$$

8.4. Mechanischen Untersuchungen an Sandwichverbundplatten

Die mechanischen Untersuchungen an den Sandwichverbundplatten wurden in Anlehnung an die DIN EN 14509 „Selbsttragende Sandwichelemente mit beidseitigen Metaldeckschichten“ durchgeführt. Zur Schnittgrößenermittlung, Bemessung und Dimensionierung der Sandwichelemente sind unter anderem Materialkennwerte und Festigkeiten der Kernschicht erforderlich. Diese können nur mit Hilfe von Versuchen ermittelt werden. Dazu sieht die Norm Versuche am kurzen Balken vor, die über eine

Last-Verformungskurve die erforderlichen Angaben zur Ermittlung des Schubmoduls und der Schubfestigkeit, beziehungsweise des Elastizitätsmoduls und der Druckfestigkeit, liefern. Schubmodul und Schubfestigkeit wurden in dieser Arbeit mittels 3-Punkt-Biegeversuch nach DIN EN ISO 178, Druckmodul und Druckfestigkeit mittels Druckprüfung nach DIN EN ISO 604 ermittelt.

Ursprünglich sieht die DIN EN 14509 eine 4-Punkt-Biegeprüfung zur Ermittlung des Spannungs-Dehnungs-Diagramms vor. Da die Probengrößen der verklebten Sandwichplatten die empfohlenen Probenabmaße für die 4-Punkt-Biegeprüfung von 1.000 mm x 100 mm nicht erreichten, wurde der 3-Punkt-Biegeversuch gewählt.

8.4.1. 3-Punkt-Biegeprüfung

Zur Ermittlung der Schubeigenschaften des Kernmaterials wurde die 3-Punkt-Biegeprüfung gemäß der Norm EN ISO 178 „Bestimmung der Biegeeigenschaften von thermoplastischen Extrusionsformmassen einschließlich verstärkter Formmassen“ durchgeführt. Geprüft wurde an einer Zwick Prüfmaschine MPM Z020 bei Normalklima. Jeweils 10 Prüfkörper der Dimension 200 x 15 x Dicke (ca. 10 – 12 mm) wurden je Sandwichplattentyp geprüft. Die Ergebnisse wurden mit der Software TestXpert II ausgewertet. Die Prüfmaschine nimmt über eine Kraftmessdose die Kraft F , die bei der Durchbiegung des Prüflings aufgebracht wird, und über einen Wegaufnehmer den Verfahrweg der Druckfinne, welcher der Gesamtdurchbiegung Δw des Prüflings unter der Finne entspricht, auf.

Die Biegeverformung des Prüflings bei der 3-Punkt-Biegeprüfung lässt sich wie folgt herleiten:

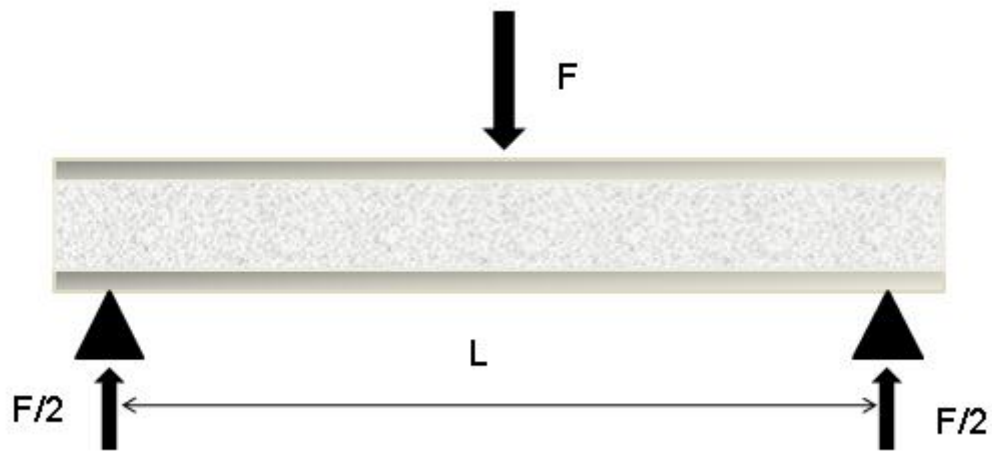


Abbildung 138: Aufbau der 3 Punkt Biegeprüfung für das Sandwichbauelement

$$M_B = \frac{F}{2} x$$

94

$$B_{SW} w_B''(x) = -\frac{F}{2} x$$

$$B_{SW} w_B'(x) = -\frac{F}{2} \frac{x^2}{2} + C_1$$

$$B_{SW} w_B(x) = -\frac{F}{2} \frac{x^3}{6} + C_1 x + C$$

Mit den Randbedingungen $w_B(x=0) = 0$, $w_B'(x = \frac{L}{2}) = 0$ folgt für die Durchbiegung infolge des Biegemoments unter der Druckfinne:

$$w_B(x = \frac{L}{2}) = \frac{FL^3}{48B_{SW}}$$

95

Die Schubverformung w_S infolge der Querkraft V_S lässt sich wie folgt ermitteln:

$$\frac{w_S}{L} = \frac{\tau_S}{G_S} = \frac{V_S}{YG_S eb}$$

96

Der Faktor Y ergibt sich aus der Art der Lastaufbringung. Für die 3 Punkt Biegeprüfung beträgt der Faktor Y für Sandwichbauelemente 3 [68].

Die gesamte Durchbiegung des Balkens, welche im 3-Punkt-Biegeversuch gemessen wird, setzt sich aus der Biege- und der Schubverformung zusammen:

$$\Delta w = \Delta w_B + \Delta w_S \quad 97$$

Aus Gleichung 97 lässt sich für jeden Probekörper die Durchbiegung infolge der Schubverformung Δw_S des Kernwerkstoffs aus der Steigung des linearen Teils der im 3-Punkt-Biegeversuch ermittelten Spannungs-Dehnungs-Kurve $\left[\frac{\Delta F}{\Delta w} \right]$ und der nach Gleichung 95 berechneten Durchbiegung infolge Biegebeanspruchung Δw_B berechnen. Mit Δw_S lässt sich der Schubmodul G_S berechnen:

$$G_S = \frac{\Delta FL}{3\Delta w_S eb} \quad 98$$

Der Grenzwert der Schubfestigkeit f_s des Schaumkernwerkstoffs ist aus der beim Schubversagen maximal erreichten Belastung des Probekörpers wie folgt zu berechnen:

$$f_s = \frac{F_{\max}}{2be} \quad 99$$

In der Sandwichtheorie sind mehrere Versagensmechanismen bekannt:

- Versagen der Deckschicht $\sigma_D = -\frac{N_D}{A_D} = -\frac{M_S}{eA_D}$,
- Versagen des Schaumkerns infolge von Schubbeanspruchung $f_s = \frac{F_{\max}}{2be}$,
- Knicken der Deckschicht $f_D = \frac{F_u}{A}$ aufgrund zu geringer Druckfestigkeit des Schaumkerns oder Delamination der Deckschicht vom Kern.

Das Verhalten bei Versagen wird also nicht nur von den Werkstoffen sondern auch von der Dimensionierung des Sandwiches beeinflusst: Dicke der Decklagen, Abstand der Decklagen, Gesamtdicke und Breite des Sandwiches. Durch die Dimensionierung kann eine Sandwichplatte für einen Anwendungsbereich maßgeschneidert werden. Die Dimensionierung wird in der vorliegenden Arbeit nicht behandelt. In der Folge werden

die für die Dimensionierung wichtigen Eigenschaften des Schaumkernwerkstoffs untersucht.

8.4.1.1. Einflussfaktoren auf Schubmodul und Schubfestigkeit

Die theoretische Grundlage von Gibson [60] und Ashby [61] setzt voraus, dass die mechanischen Eigenschaften des Schaumkerns von dessen Basisrohmaterial, Dichte und Zellstruktur ausgehen.

Der Einfluss unterschiedlicher Rohmaterialien auf die mechanischen Eigenschaften des Schaumkerns wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Die Auswahl der Rohmaterialien wurde alleine nach ihrer Schäumbarkeit getroffen und somit das 40/40/20 Blend für die Versuche ausgewählt. Messungen haben für das Blend einen Elastizitätsmodul von 1.200 MPa und eine Festigkeit von 32 MPa ergeben. In weiterer Folge werden diese Werte für E_M und σ_{yM} verwendet.

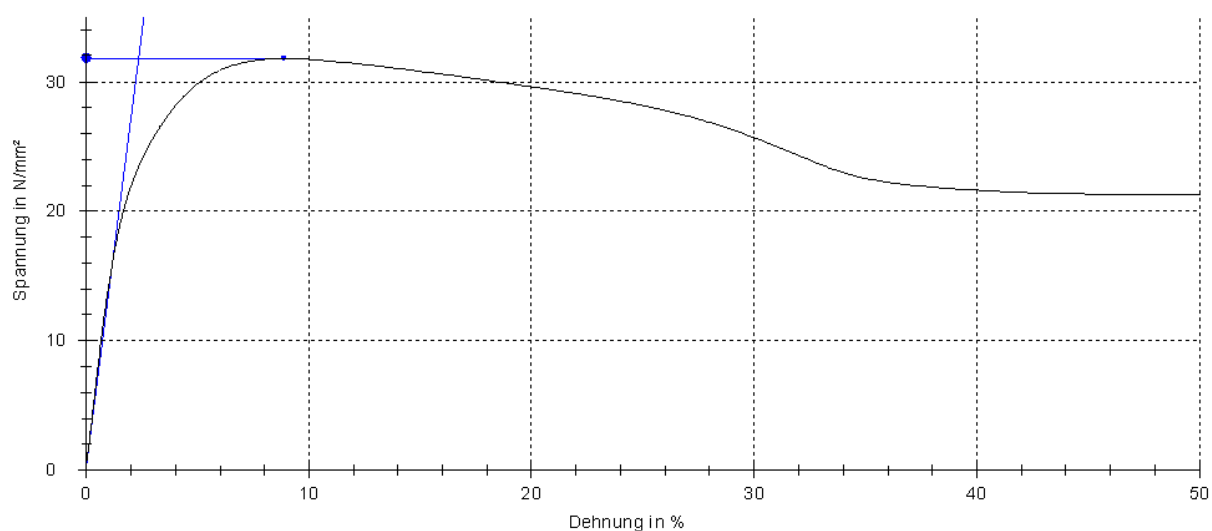


Abbildung 139: Spannungs-Dehnungs-Diagramm aus dem Zugversuch mit dem 40/40/20 Polymerblend; Sekanten-E-Modul = 1.200 MPa; Zugfestigkeit = 32 MPa

Bei den Verklebepvorgängen in der statischen Presse wurden die Oberflächen der Schaumproben bei 200°C leicht angeschmolzen und das haftlackierte Aluminium mit 1 bar möglichst sanft auf den Schaum aufgeklebt. Es konnte dabei allerdings nicht

vermieden werden, dass die Schaumdichte der Kerne durch das Verkleben anstieg und in den Verbunden zwischen 350 und 500 kg/m³ lag (Abbildung 140). Die X-Markierungen zeigen die Schaumdichten der Proben der Viellochdüse und die ausgefüllten Punkte die Kernschaumdichten nach dem Verpressen zu Verbundplatten. Aufgetragen sind die Mittelwerte aus jeweils 10 Prüfkörpern.

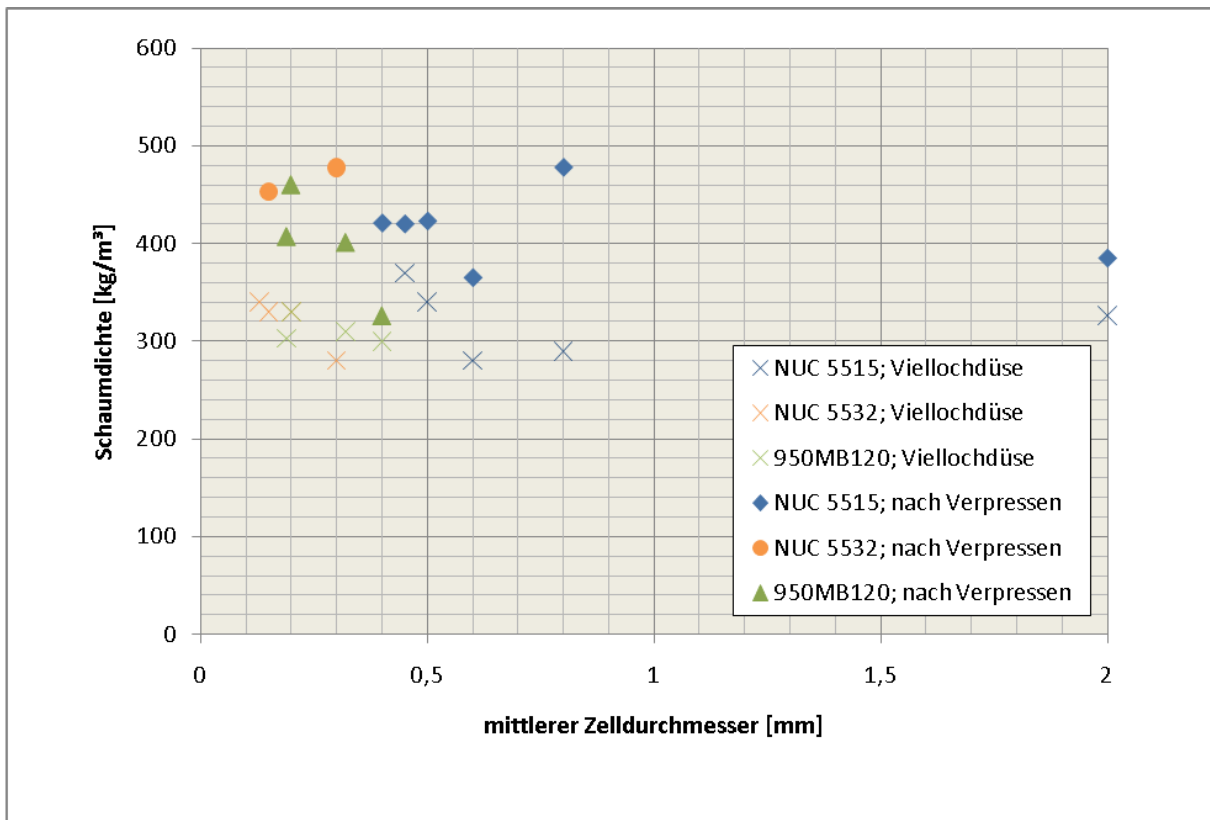


Abbildung 140: Anstieg der Schaumdichte durch das Verpressen zu Sandwichverbunde

Durch das Anschmelzen der Oberfläche beim Verpressen der Verbunde waren die Prüfkörper trotz 10 mm Abstandhalter in der Presse zwischen 9,8 und 11,8 mm dick.

Der Einfluss dieser Unterschiede in der Schaumdichte der Proben sowohl auf Schubmodul und Schubfestigkeit als auch Druckmodul und Druckfestigkeit wird in weiterer Folge dargestellt. Im Anschluss wird der Einfluss der Schaumzellenstruktur eingehend behandelt. Ziel ist eine Darstellung der Abhängigkeit der mechanischen

Eigenschaften von den Eigenschaften der Matrix E_M , σ_{yM} und ρ_M , der Kernschaumdichte ρ_S und der Zellstruktur Φ .

8.4.1.1.1. Einfluss der Schaumdichte und der Schaumstruktur des Kerns auf den Schubmodul

Der Einfluss der Schaumdichte auf den Schubmodul der Sandwichverbunde wird in Abbildung 141 dargestellt. Die mit NUC 5515 nukleierten Proben CBB sind blau, die mit NUC 5532 nukleierten Proben CBC orange und die mit 950MB120 nukleierten Proben CBD grün eingezeichnet. Je Schaumprobentyp CBx sind 3 Werte eingetragen – höchster, niedrigster und Mittelwert der 10 ermittelten Schubmodulwerte. Eine Abhängigkeit des Schubmoduls des Kerns von der Schaumdichte ist eindeutig erkennbar. Höhere Schaumdichten im Kern führen zu höheren Schubmodulen.

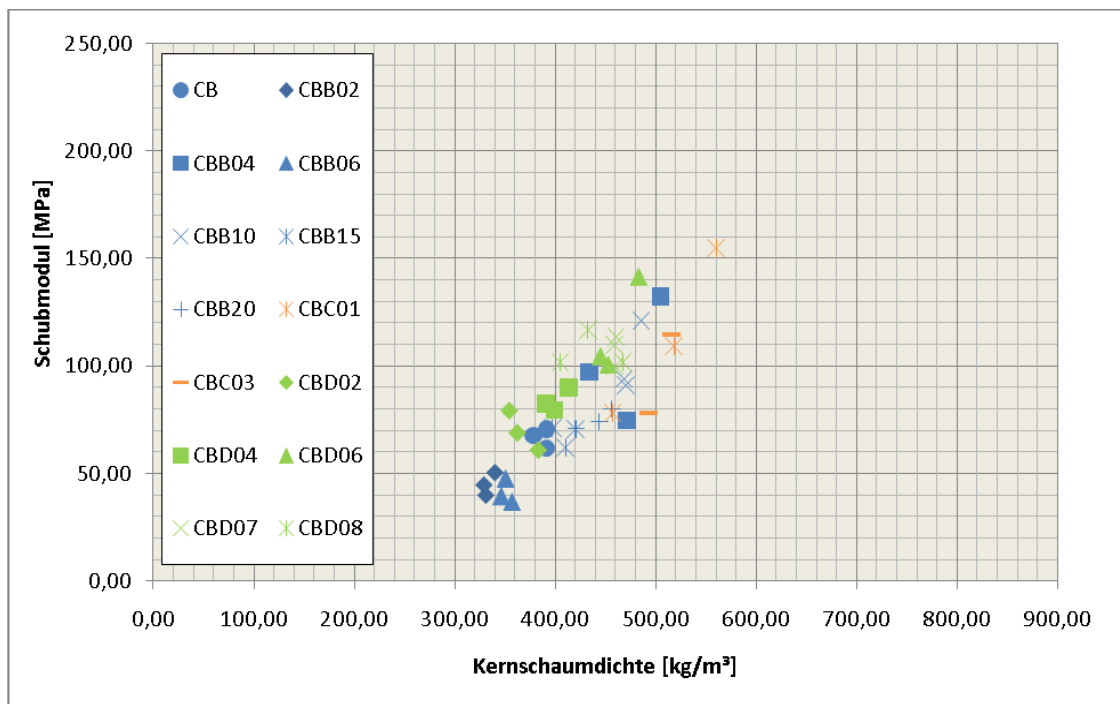
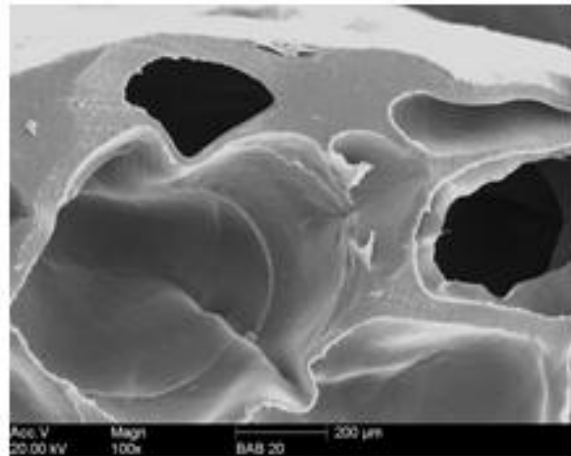
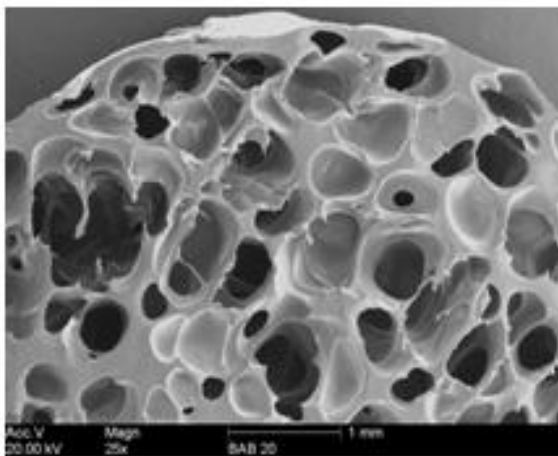


Abbildung 141: Einfluss der Dichte des Schaumkerns auf den Schubmodul

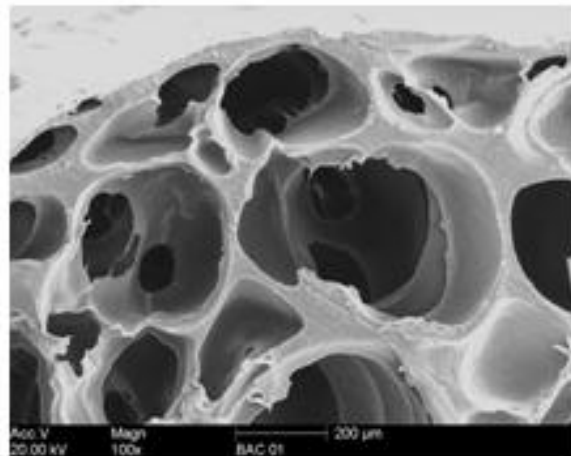
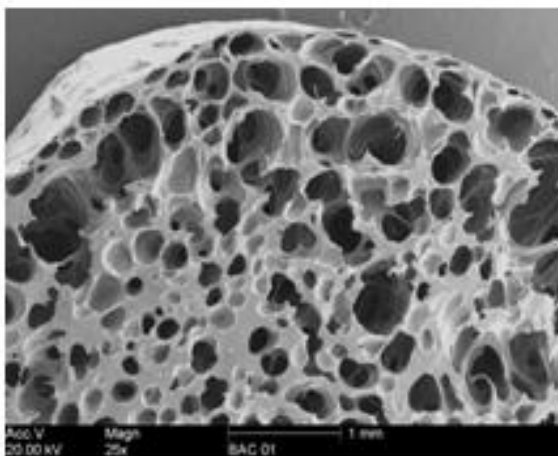
Die vorliegenden Versuchsergebnisse aus dem Dichtebereich von 300 - 600 kg/m³ können mit dem quadratischen Ansatz von Gibson nach Gleichung 100 dargestellt werden.

$$\frac{G_S}{E_M} = C_5 \Phi^2 \left[\frac{\rho_s}{\rho_m} \right]^2 + C'_5 (1 - \Phi) \frac{\rho_s}{\rho_M} \quad 100$$

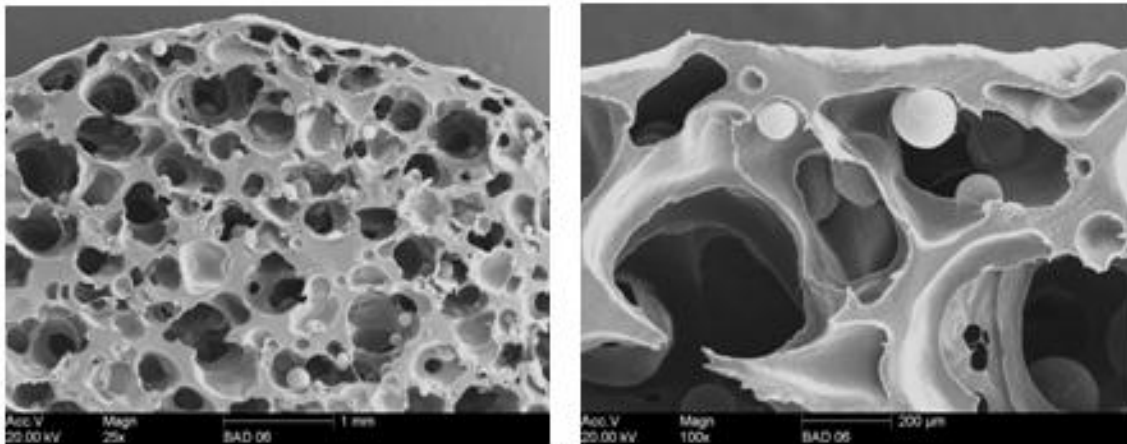
Um die Schaumstruktur hinsichtlich offenen und geschlossenen Zellen und Aufteilung der Rohmaterialmatrix in die Zellkanten bzw. Zellwände zu untersuchen, wurden, zusätzlich zu den Aufnahmen im Auflichtmikroskop, SEM („Scanning Electron Microscope“) Untersuchungen gemacht.



BAB 20 (2% NUC 5515 - Talkum), 25x vergrößert *BAB 20 (2% NUC 5515 - Talkum), 100x vergrößert*



BAC 01 (0,1% NUC 5532 - TiO₂), 25x vergrößert *BAC 01 (0,1% NUC 5532 - TiO₂), 100x vergrößert*



BAD06 (0,6% 950MB 120 - Micro), 25x vergrößert BAD06 (0,6% 950MB 120 - Micro), 100x vergrößert

Abbildung 142: SEM Aufnahmen der Schaumproben aus Total PPC3640 mit 0,5 Gew.-% CO₂ und unterschiedlicher heterogener Nukleierung

Mittels dieser SEM Aufnahmen konnten nun Aussagen über die Aufteilung der Matrix in die Zellkanten und Zellwände und die Gleichmäßigkeit dieser Verteilung getroffen werden. Für jede Schaumtype wurde in der Folge anhand der Bilder ein Schaumstrukturparameter Φ festgelegt. Die mit Talkum nukleierten und blau eingezeichneten Schäume weisen sowohl offene als auch geschlossene Zellen auf, wobei der Volumenanteil der Matrix in den Zellwänden gering ist. Anhand von SEM Bilder an mehreren Stellen in der Schaumstruktur wurde dieser Anteil mit 5 % angesetzt. 95 % der Rohmaterialmatrix befindet sich in den Zellkanten. Somit wird Φ gleich 0,95 gesetzt. Aus den Messwerten ergibt sich für die Proportionalitätskonstanten $C_5 = C_5' = 0,31$.

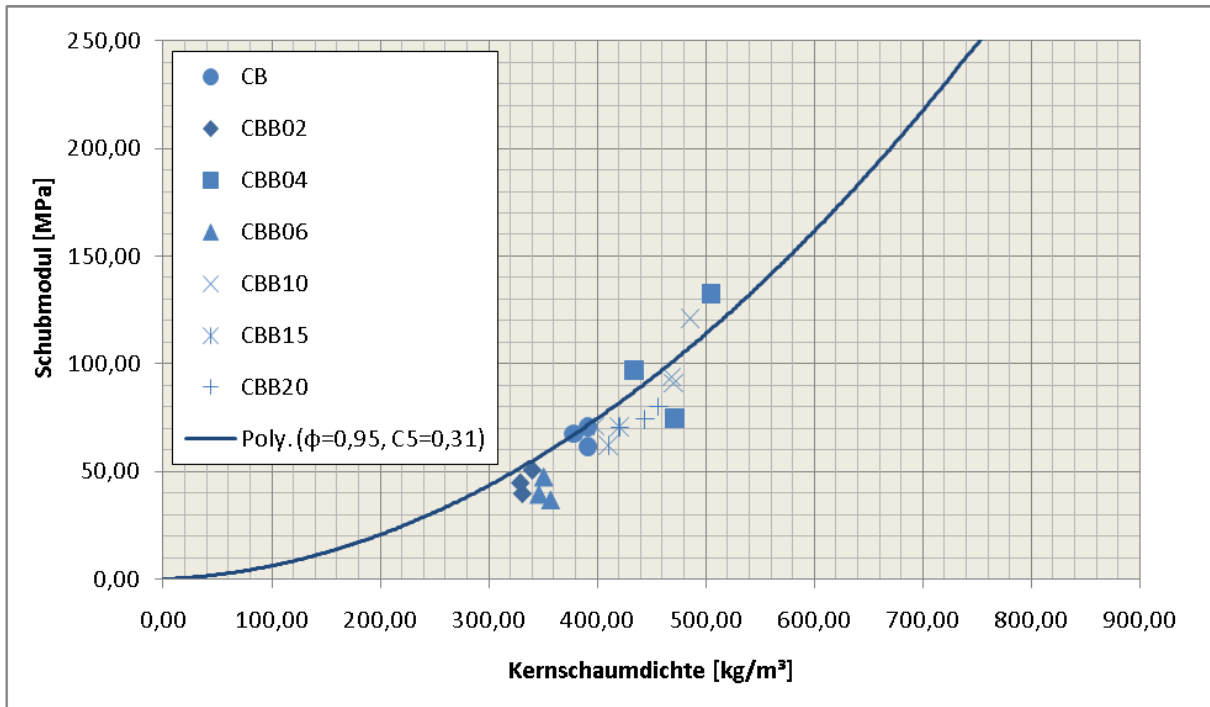


Abbildung 143: Darstellung der Talkum nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 100 mit $\Phi = 0,95$ und $C_5 = C_5' = 0,31$.

Die mit chemischem Treibmittel nukleierten und orange eingezeichneten Schäume weisen kaum geschlossene Zellen auf. Der zusätzliche Treibeffekt des chemischen Treibmittels führt zu sehr geringen Zellgrößen und sehr dünnen Zellwänden, die fast ausschließlich noch während des Schäumprozesses aufreißen. Für diesen Fall wird Φ gleich 0,99 gesetzt. 99 % der Rohmaterialmatrix befindet sich in den Zellkanten. Aus den Messwerten ergibt sich für die Proportionalitätskonstanten $C_5 = C_5' = 0,28$.

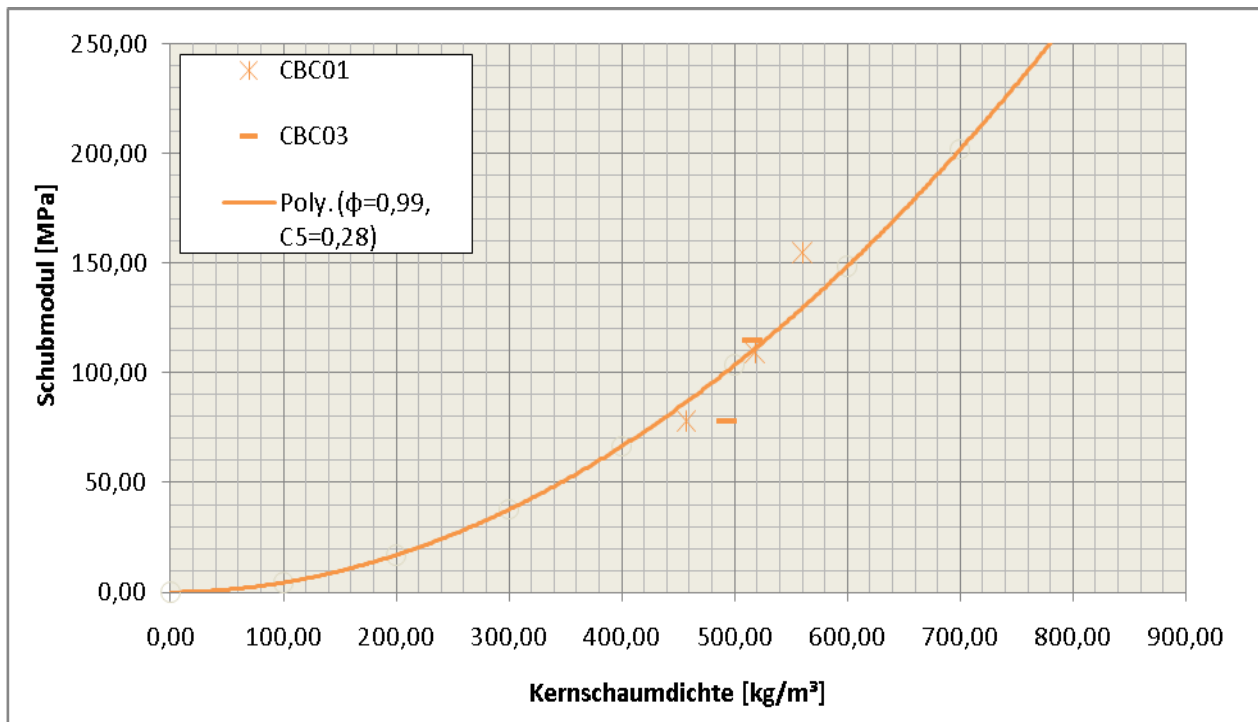


Abbildung 144: Darstellung der mit chemischem Treibmittel nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 100 mit $\Phi = 0,99$ und $C_5 = C_5' = 0,28$.

Die mit Microspheres nukleierten und grün eingezeichneten Schäume weisen eine äußerst interessante Schaumstruktur auf. In den durch das gelöste CO_2 entstandenen Zellen sind expandierte Microspheres mit stabilen Zellwänden eingelagert. Der Volumenanteil der Matrix in den Zellwänden ist höher als bei den anderen Schäumen. Für diesen Fall wird Φ gleich 0,8 gesetzt. 80 % der Rohmaterialmatrix befindet sich in den Zellkanten. Aus den Messwerten ergibt sich für die Proportionalitätskonstanten $C_5 = C_5' = 0,375$.

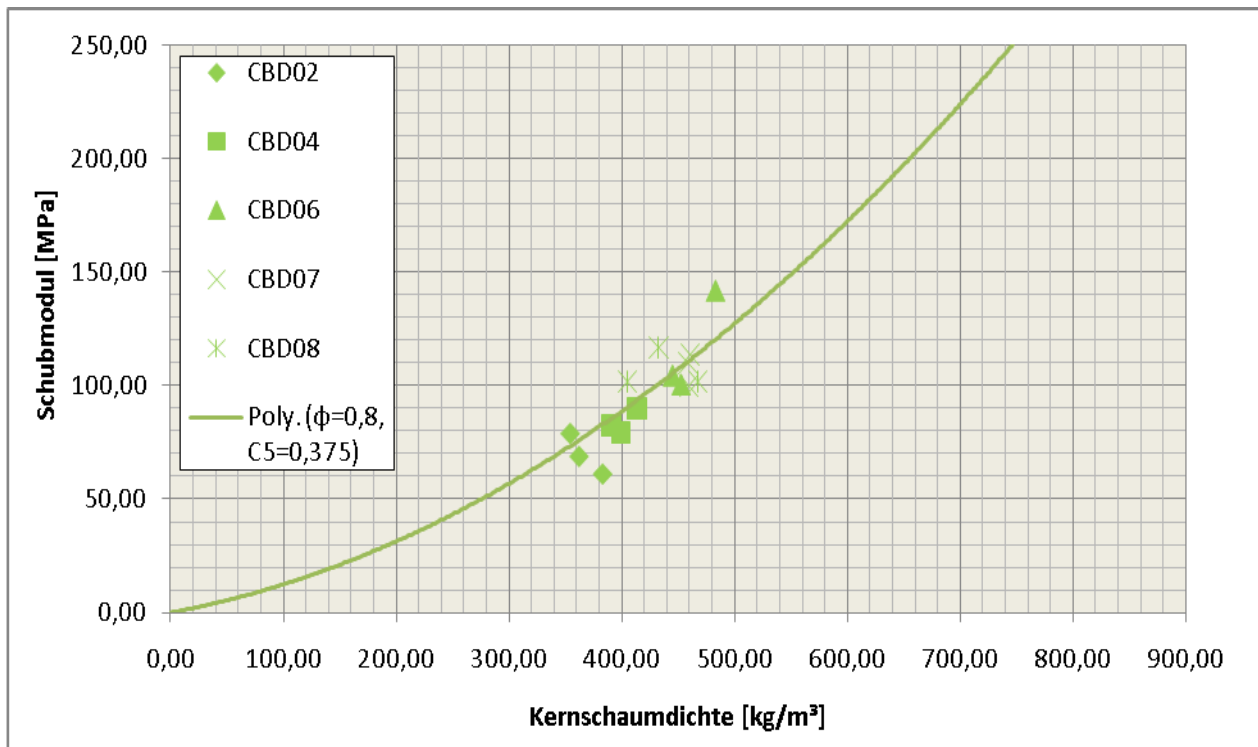


Abbildung 145: Darstellung der mit Microspheres nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 100 mit $\Phi = 0,8$ und $C_5 = C_5' = 0,375$.

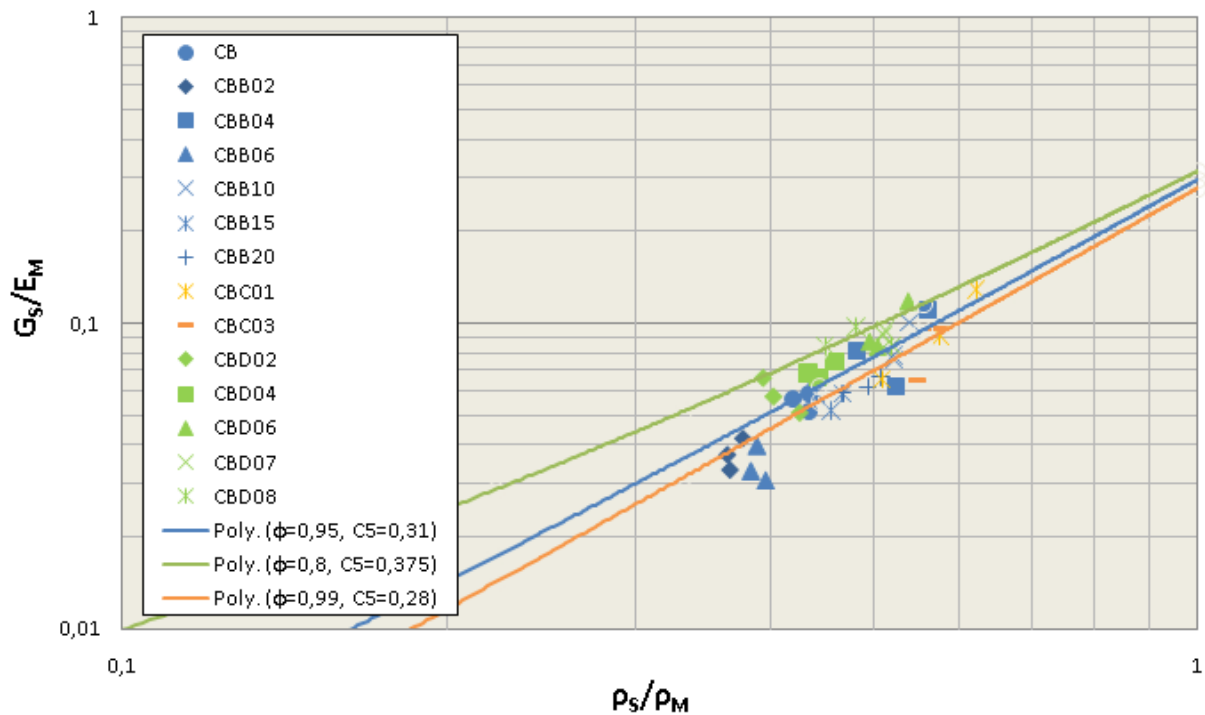


Abbildung 146: Relativer Schubmodul aufgetragen über die relative Dichte. Die durchgehenden Linien repräsentieren die Theorie nach [60] für geschlossenzellige Schäume.

Die Stützzellen der Microspheres verstärken die Zellwände und führen wie Abbildung 146 im logarithmischen Maßstab zeigt zu höheren Schubmodulen G_S des Schaumkerns. Bei Kernschaumdichte von 400 kg/m^3 ist der Schubmodul G_S bei den Proben CBD um ca. 20 % höher als bei den Proben CBB.

Die Theorie von Gibson [60] berücksichtigt also die Kernschaumdichte ρ_S , die Eigenschaften der Matrix E_M und ρ_M , und die Verteilung des Matrixmaterials in den Zellkanten und Zellwänden, ausgedrückt durch den Parameter Φ . Mit Hilfe der SEM Aufnahmen konnte die Offenzelligkeit des Schaums beurteilt und Φ bestimmt werden. Die Versuche zeigten, dass durch die Nukleierung mittels Microspheres Schaumstrukturen entstehen, die bessere mechanische Eigenschaften haben. Dies konnte mit dem Ansatz nach Gleichung 100 auch ausgedrückt werden. Der Ansatz

berücksichtigt zwar die Verteilung der Rohmaterialmatrix in den Zellkanten und Zellwänden, nicht aber die Gleichmäßigkeit dieser Verteilung.

In den Schäumen mit 950MB120, das sind die Proben CBD, (Abbildung 147c) sind vermehrt kugelförmige Zellen zu finden, die von den Microspheres stammen. Diese stabilen, kugelförmigen „Stützzellen“ geben dem Schaum im Vergleich zu den anderen Schäumen die gleichmäßigste und homogenste Struktur (Abbildung 147c), was sich positiv auf die Biegeeigenschaften des Sandwichverbunds auswirkt (Abbildung 146).

Der mit NUC 5532 nukleierte Schaum hat zwar sehr feine und auch gleichmäßig verteilte Zellen innerhalb der extrudierten Stränge und somit auch einen kleinen mittleren Zelldurchmesser, die Stränge lassen sich aber nicht so homogen zu einer Platte zusammenschweißen, wie dies bei den anderen Schäumen der Fall ist. Diese Bereiche mit unregelmäßiger Schaumstruktur wirken sich negativ auf die Mechanik, vor allem bei den Schubeigenschaften, aus. In Abbildung 147b sind die drei Einzelstränge und die Schweißstellen gut erkennbar.

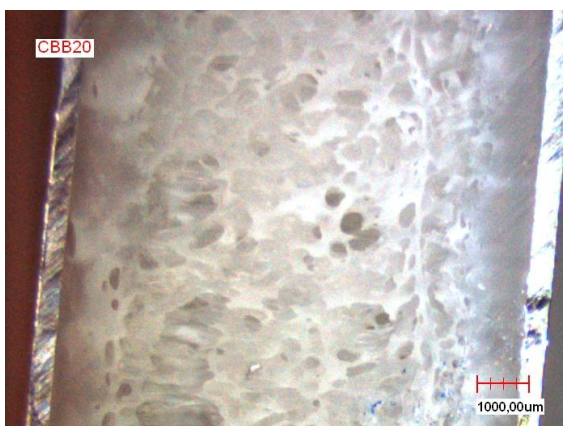


Abbildung 147a: Sandwichverbund mit Schaumkern aus Blend 40/40/20 mit 2 Gew.-% NUC 5515



Abbildung 147b: Sandwichverbund mit Schaumkern aus Blend 40/40/20 mit 0,1 Gew.-% NUC 5532. Die Schweißstellen der Stränge sind erkennbar.

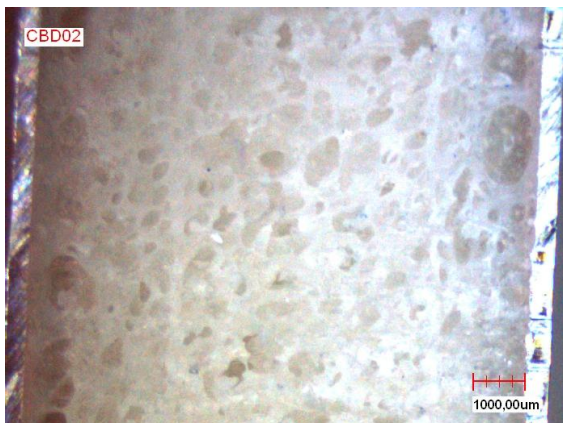


Abbildung 147c: Sandwichverbund mit Schaumkern aus Blend 40/40/20 mit 0,2 Gew.-% 950MB120

Die Verteilung der Zellgrößen und somit auch des Matrixmaterials ist bei den Proben CBB und CBC nicht so gleichmäßig wie bei den Proben CBD. Wie auch die SEM Aufnahmen zeigen, können mit Talkum NUC 5515 auch kleine mittlere Zelldurchmesser erreicht werden. Um Aussagen über die Gleichmäßigkeit der Schaumstruktur machen zu können, wurden die zwei Schaumtypen CBB20 und CBD02 hinsichtlich ihrer Verteilung der Zellgrößen untersucht. Dabei wurden die Durchmesser von je 100 Zellen mit kugelförmiger Form gemessen. Die Auswertung der Messungen ergibt eine Verteilung, die einer gaußschen Glockenkurve entspricht. Die durchschnittliche

Zellgröße liegt bei beiden Schäumen in etwa bei 420 µm. Die Verteilung ist allerdings bei den Microspheres CBD wesentlich enger als mit Talkum CBB.

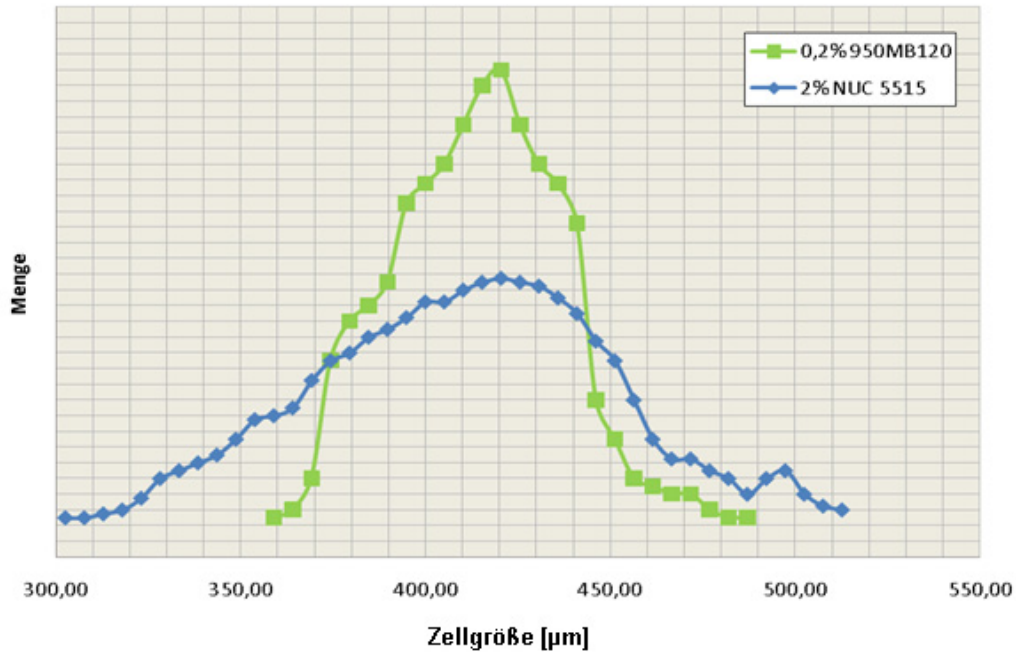


Abbildung 148: Vergleich der Verteilung der Durchmesser der Zellen eines mit Microspheres 950MB120 mit einem mit Talkum NUC 5515 nukleierten Schaums

8.4.1.1.2. Einfluss der Schaumdichte und der Schaumstruktur des Kerns auf die Schubfestigkeit

Der Einfluss der Schaumdichte auf die Schubfestigkeit des Kernwerkstoffs wird in Abbildung 149 dargestellt. Die mit NUC 5515 nukleierten Proben CBB sind blau, die mit NUC 5532 nukleierten Proben CBC orange und die mit 950MB120 nukleierten Proben CBD grün eingezeichnet. Je Schaumprobentyp sind 3 Werte eingetragen – höchster, niedrigster und mittlerer Schubfestigkeitswert. Eine Abhängigkeit der Schubfestigkeit von der Schaumdichte ist eindeutig erkennbar. Höhere Schaumdichten im Kern führen zu höheren Schubfestigkeiten.

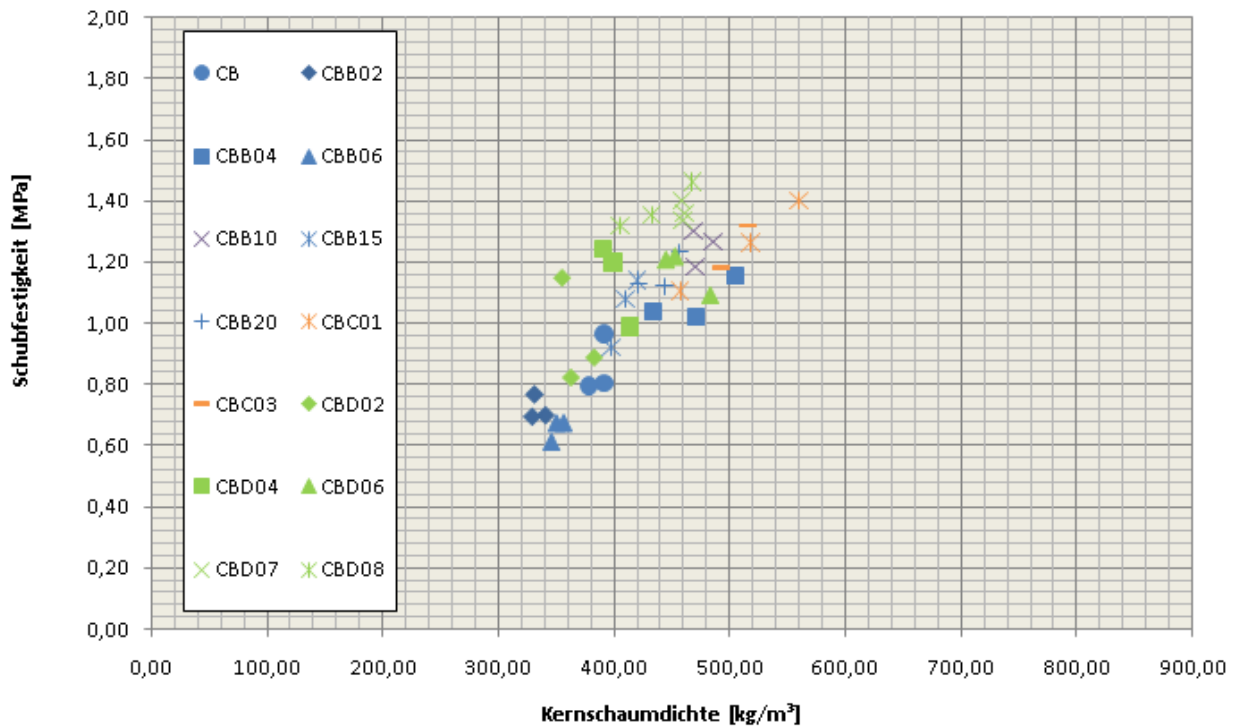


Abbildung 149: Einfluss der Dichte auf die Schubfestigkeit des Schaumkerns

Der Grenzwert der Schubfestigkeit f_s des Schaumkernwerkstoffs ist aus der beim Schubversagen maximal erreichten Belastung des Probekörpers nach Gleichung 101 zu berechnen:

$$f_s = \frac{F_{\max}}{2be} \quad 101$$

Die Schubfestigkeit hängt genauso wie die uniaxiale Festigkeit von der Dichte und Festigkeit der Matrix, der Schaumdichte und von Φ nach Gleichung 102 ab:

$$\frac{f_s}{\sigma_{yM}} = C_6 \left(\Phi \frac{\rho_S}{\rho_M} \right)^{\frac{3}{2}} + C_6' (1 - \Phi) \frac{\rho_S}{\rho_M} \quad 102$$

Mit diesem Ansatz kann die Abhängigkeit der Schubfestigkeit von der Kernschaumdichte über den gesamten Dichtebereich von Dichte 0 bis zur Dichte des kompakten Materials 900 kg/m^3 als Graph abgebildet werden.

Anhand der SEM Aufnahmen wurden die Strukturparameter Φ analog zum vorigen Kapitel bestimmt. Für die mit Talkum nukleierten und blau eingezeichneten Schäume wurde Φ gleich 0,95 gesetzt. Aus den Messwerten ergibt sich für die Proportionalitätskonstanten $C_6 = C_6' = 0,08$.

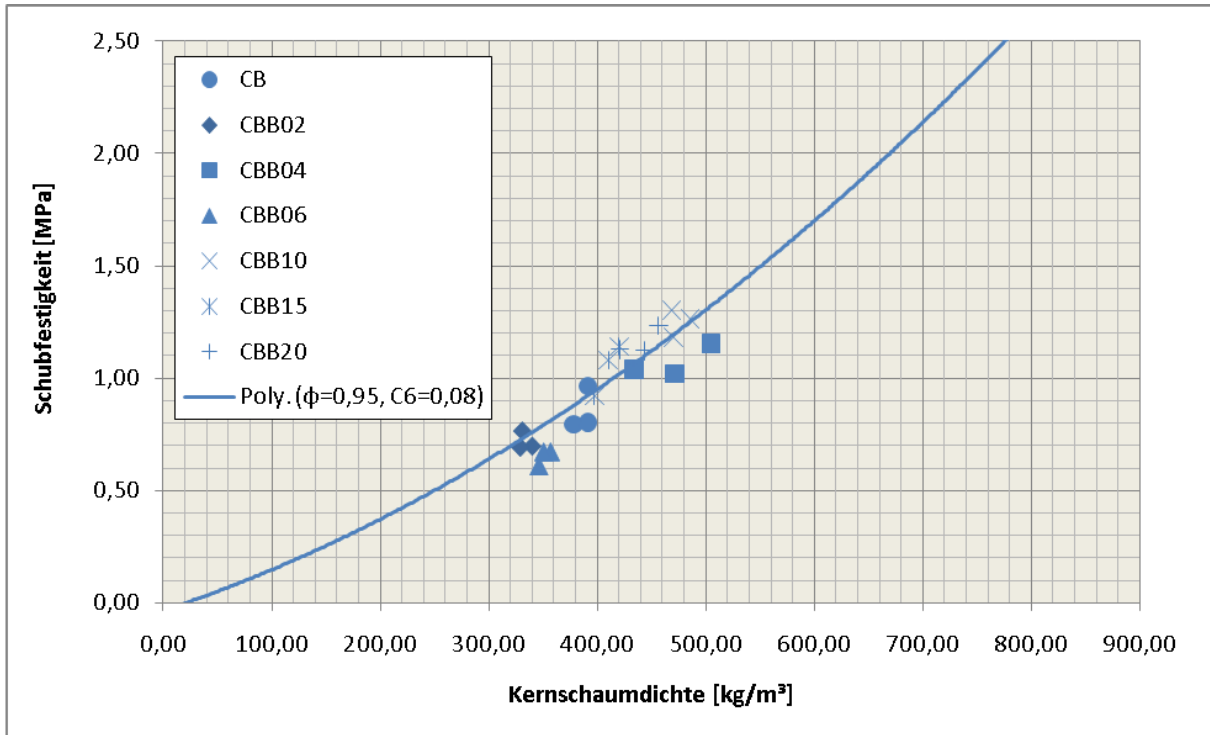


Abbildung 150: Darstellung der Talkum nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 102 mit $\Phi = 0,95$ und $C_6 = C_6' = 0,08$.

Die mit chemischem Treibmittel nukleierten und orange eingezeichneten Schäume weisen kaum geschlossene Zellen auf. 99 % der Rohmaterialmatrix befindet sich in den Zellkanten. Aus den Messwerten ergibt sich für die Proportionalitätskonstanten $C_6 = C_6' = 0,075$.

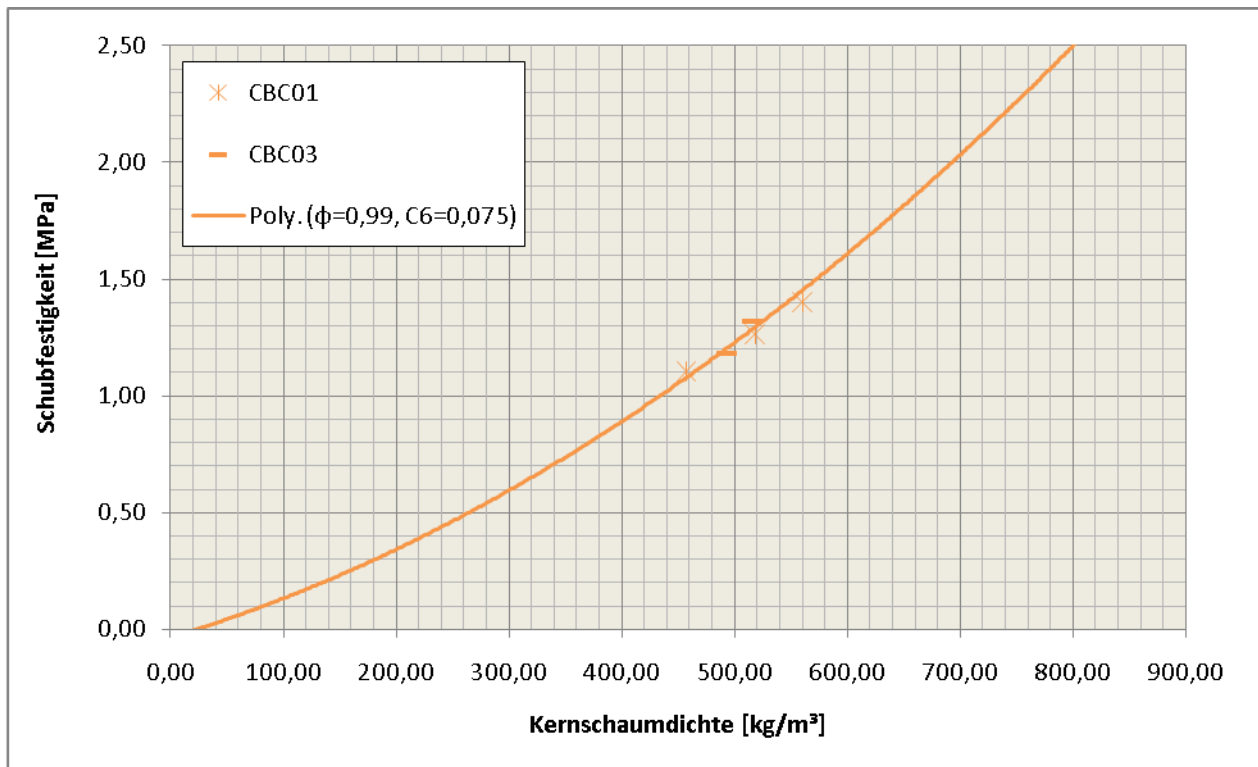


Abbildung 151: Darstellung der mit chemischem Treibmittel nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 102 mit $\Phi = 0,99$ und $C_6 = C_6' = 0,075$.

Für die mit Microspheres nukleierten und grün eingezeichneten Schäume wird Φ gleich 0,8 gesetzt. 80 % der Rohmaterialmatrix befindet sich in den Zellkanten. Aus den Messwerten ergibt sich für die Proportionalitätskonstanten $C_6 = C_6' = 0,09$.

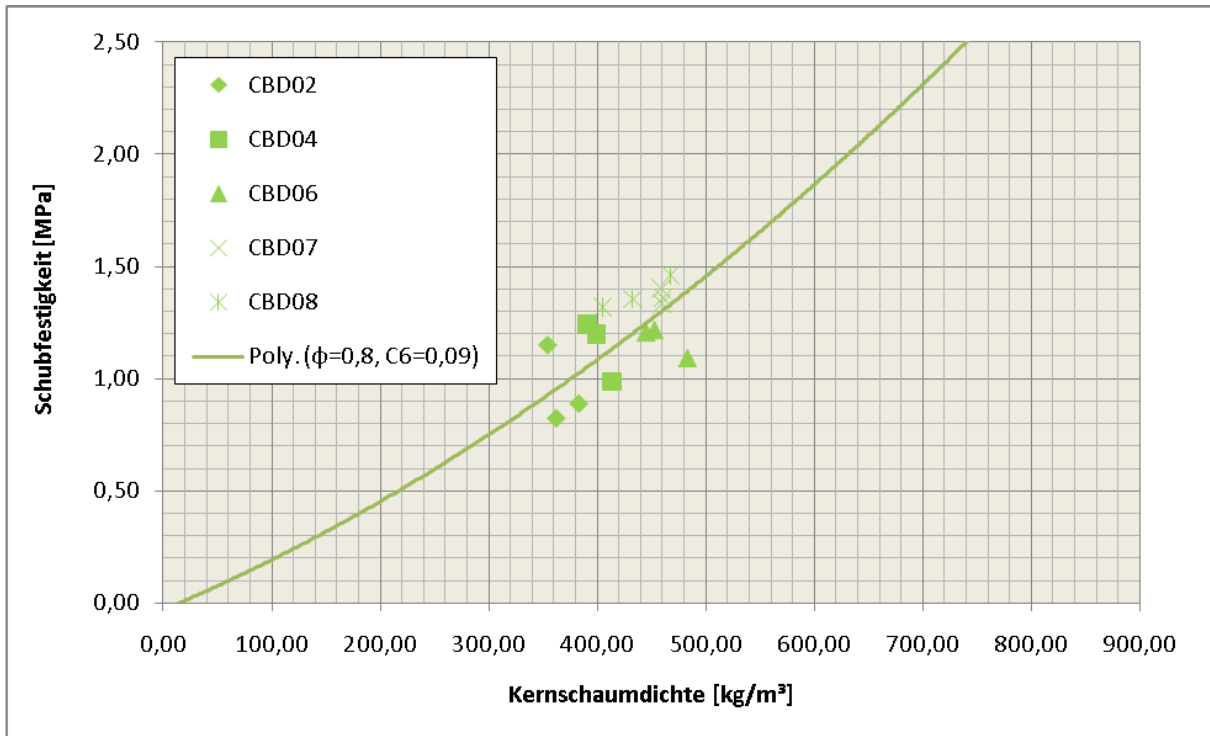


Abbildung 152: Darstellung der mit Microspheres nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 102 mit $\Phi = 0,8$ und $C_6 = C_6' = 0,09$.

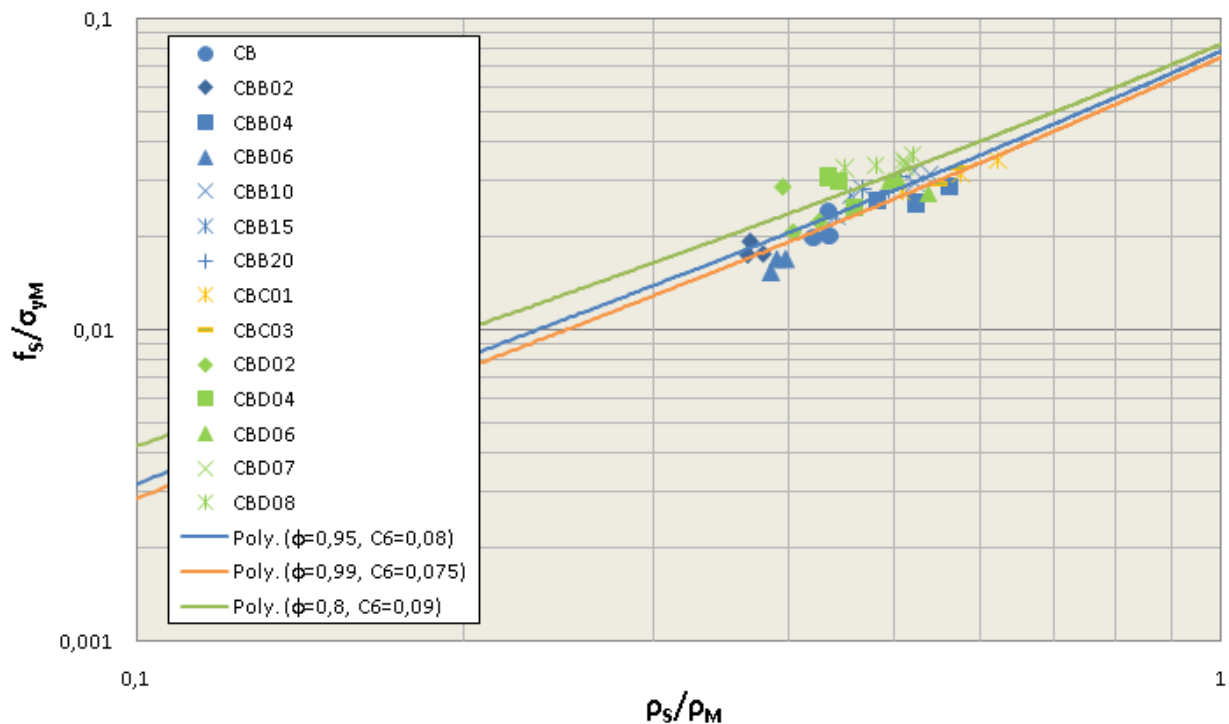


Abbildung 153: Relative Schubfestigkeit aufgetragen über die relative Dichte. Die durchgehenden Linien repräsentieren die Theorie nach [60] für geschlossenzellige Schäume.

Die Stützzellen der Microspheres verstärken die Zellwände und führen, wie Abbildung 153 im logarithmischen Maßstab zeigt, auch zu höheren Schubfestigkeiten des Schaumkerns f_s . Bei Kernschaumdichte von 400 kg/m^3 ist die Schubfestigkeit bei den Proben CBD um ca. 16 % höher als bei den Proben CBB.

Gleichung 102 berücksichtigt also die Kernschaumdichte ρ_s , die Eigenschaften der Matrix σ_{yM} und ρ_M , und die Verteilung des Matrixmaterials in den Zellkanten und Zellwänden ausgedrückt durch den Parameter Φ . Mit Hilfe der SEM Aufnahmen konnte die Offenzelligkeit des Schaums beurteilt und Φ bestimmt werden. Die Versuche zeigten, dass durch die Nukleierung mittels Microspheres Schaumstrukturen entstehen, die bessere mechanische Eigenschaften hinsichtlich Schubmodul und Schubfestigkeit haben. Dies konnte mit dem Ansatz nach Gleichung 102 auch ausgedrückt werden.

8.4.2. Druckprüfung

Die Druckprüfung wurde gemäß der Norm EN ISO 604 „Bestimmung der Druckeigenschaften von thermoplastischen Extrusionsformmassen einschließlich verstärkter Formmassen“ durchgeführt. Geprüft wurde an einer Zwick Prüfmaschine MPM Z020 bei Normalklima. Die Ergebnisse wurden mit der Software TestXpert II ausgewertet. Jeweils 10 Prüfkörper der Dimension 15 x 15 x Dicke (ca. 10 - 12 mm) wurden je Sandwichplattentyp geprüft. Ausgewertet wurde der Druckmodul im linearen Bereich der Kraft- Verformungskurve (Abbildung 154) zwischen 0,05 und 0,25 % Stauchung und die Druckspannung bei 10 % Stauchung.

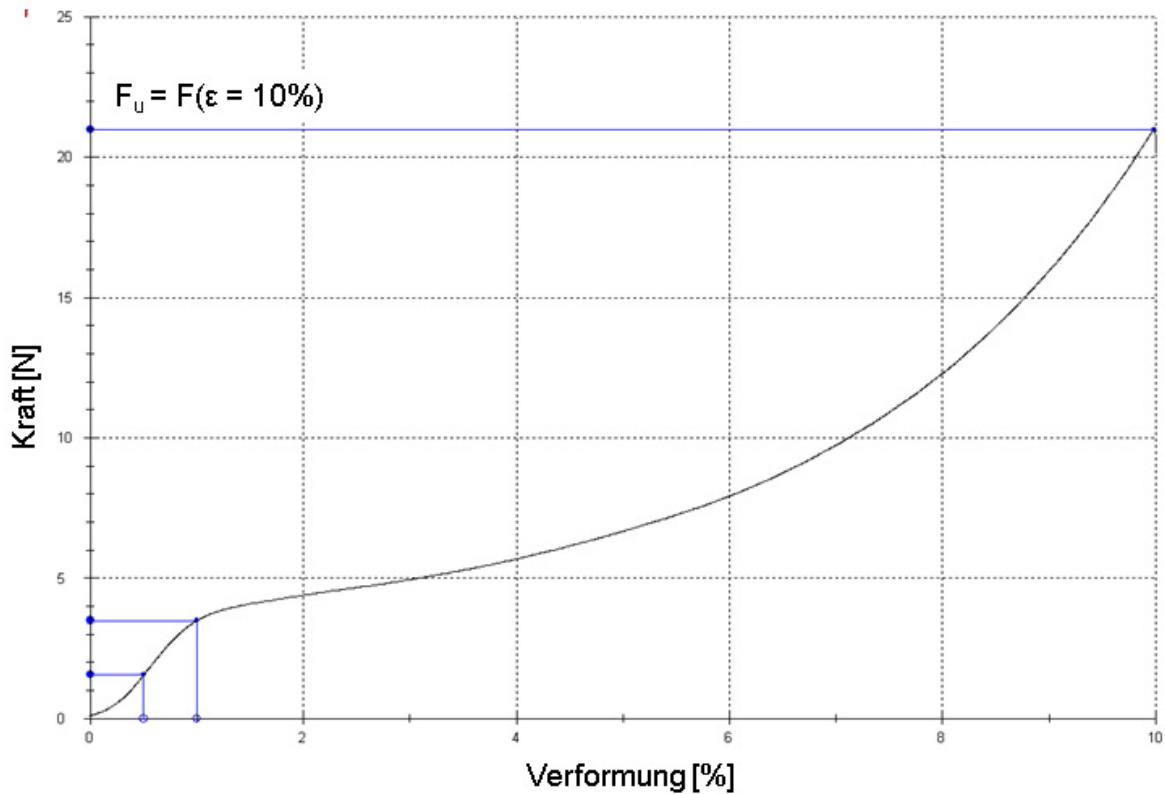


Abbildung 154: Kraft- Verformungskurve der Druckprüfung der Probe CBB10

Die Normalspannung σ_N ergibt sich aus:

$$\sigma_N = \frac{F}{A}$$

Der Elastizitätsmodul E_S des Schaumkerns aus der Druckprüfung gemessen im Bereich von 0,025 % und 0,05 % Verformung ergibt sich aus:

$$E_S = \frac{\sigma_{N0,25} - \sigma_{N0,05}}{0,2} \quad 104$$

Als Druckfestigkeit f_D wird jene Druckspannung bei 10 % Verformung bezeichnet. Sie ergibt sich aus dem Quotienten der Kraft bei 10 % Verformung F_u und der Druckfläche A :

$$f_D = \frac{F_u}{A} \quad 105$$

8.4.2.1. Einflussfaktoren auf Druckmodul und Druckfestigkeit

8.4.2.1.1. Einfluss der Schaumdichte und der Schaumstruktur des Kerns auf den Druckmodul

Beim Verpressvorgang zu Sandwichplatten entstanden Druckproben mit Schaumdichten zwischen 300 und 550 kg/m³. Bei den Messwerten der Druckmoduli zeigte sich ebenfalls eine Abhängigkeit von der Dichte des Schaumkerns, dargestellt in Abbildung 155. Die mit NUC 5515 nukleierten Proben CBB sind blau, die mit NUC 5532 nukleierten Proben CBC orange und die mit 950MB120 nukleierten Proben CBD grün eingezeichnet.

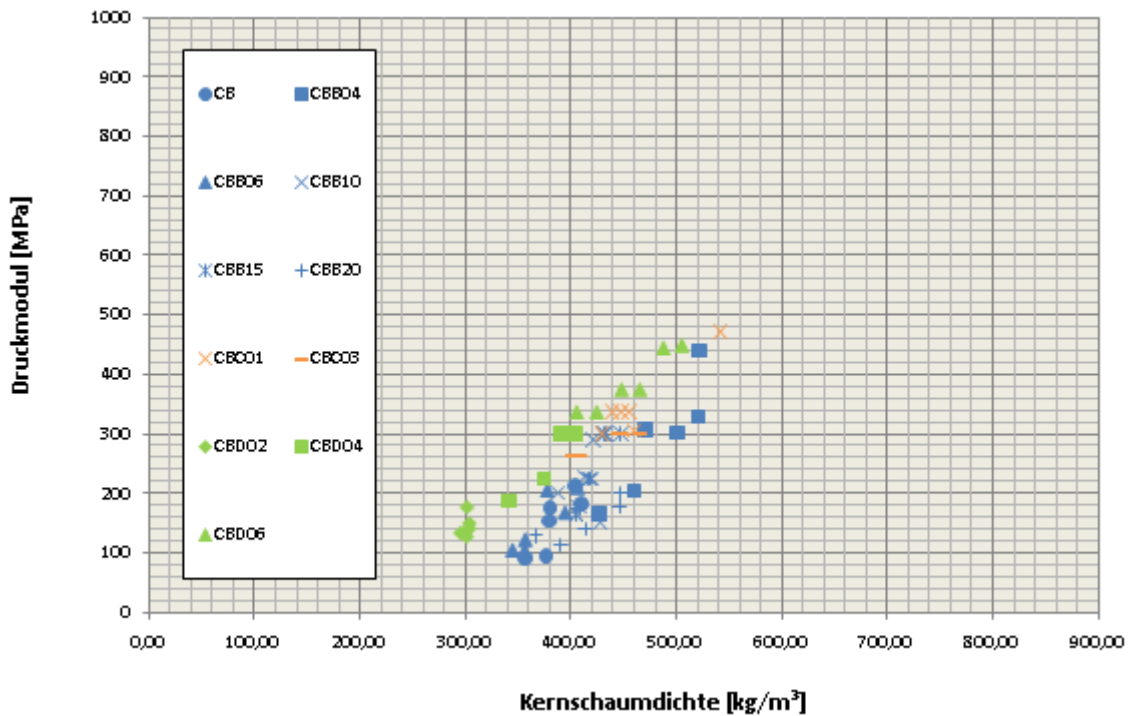


Abbildung 155: Einfluss der Dichte des Schaumkerns der Sandwichverbunde auf den Druckmodul

Mit Gleichung 106 kann die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Kernschaumdichte ρ_s , den Eigenschaften der Matrix E_M und ρ_M , und der Aufteilung des Matrixmaterials in die Zellkanten und Zellwände, ausgedrückt durch den Parameter Φ , beschrieben werden.

$$\frac{E_S}{E_M} = C_4 \Phi^2 \left[\frac{\rho_s}{\rho_m} \right]^2 + C_4' (1 - \Phi) \frac{\rho_s}{\rho_M} \quad 106$$

Für den Strukturparameter Φ wurden die gleichen Werte wie im vorhergehenden Kapitel gewählt. Für die mit Talkum nukleierten und blau eingezeichneten Schäume wurde Φ gleich 0,95 gesetzt. Aus den Messwerten ergibt sich für die Proportionalitätskonstanten $C_4 = C_4' = 0,85$.

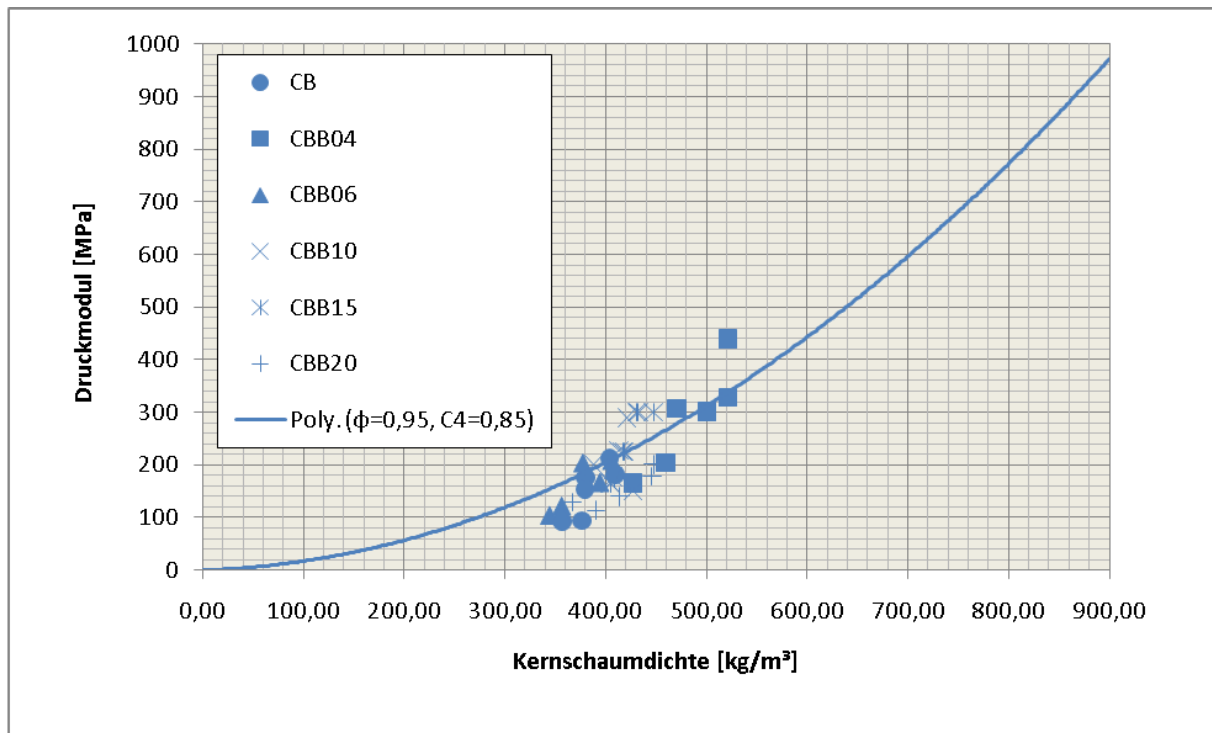


Abbildung 156: Darstellung der Talkum nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 106 mit $\Phi = 0,95$ und $C_4 = C_4' = 0,85$.

Die mit chemischem Treibmittel nukleierten und orange eingezeichneten Schäume weisen kaum geschlossene Zellen auf. 99 % der Rohmaterialmatrix befindet sich in den Zellkanten. Aus den Messwerten ergibt sich für die Proportionalitätskonstanten $C_4 = C_4' = 1,05$.

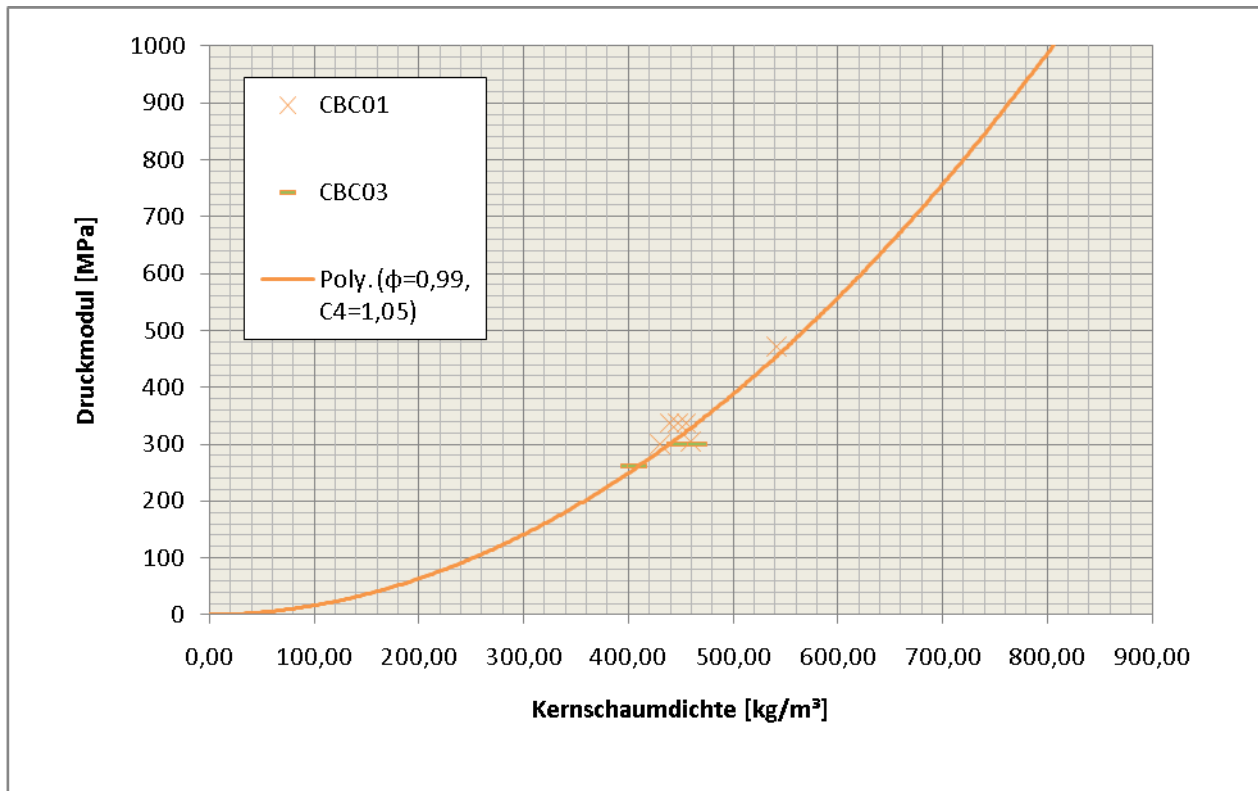


Abbildung 157: Darstellung der mit chemischem Treibmittel nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 106 mit $\Phi = 0,99$ und $C_4 = C_4' = 1,05$.

Für die mit Microspheres nukleierten und grün eingezeichneten Schäume wird Φ gleich 0,8 gesetzt. 80 % der Rohmaterialmatrix befindet sich in den Zellkanten. Aus den Messwerten ergibt sich für die Proportionalitätskonstanten $C_4 = C_4' = 1,1$.

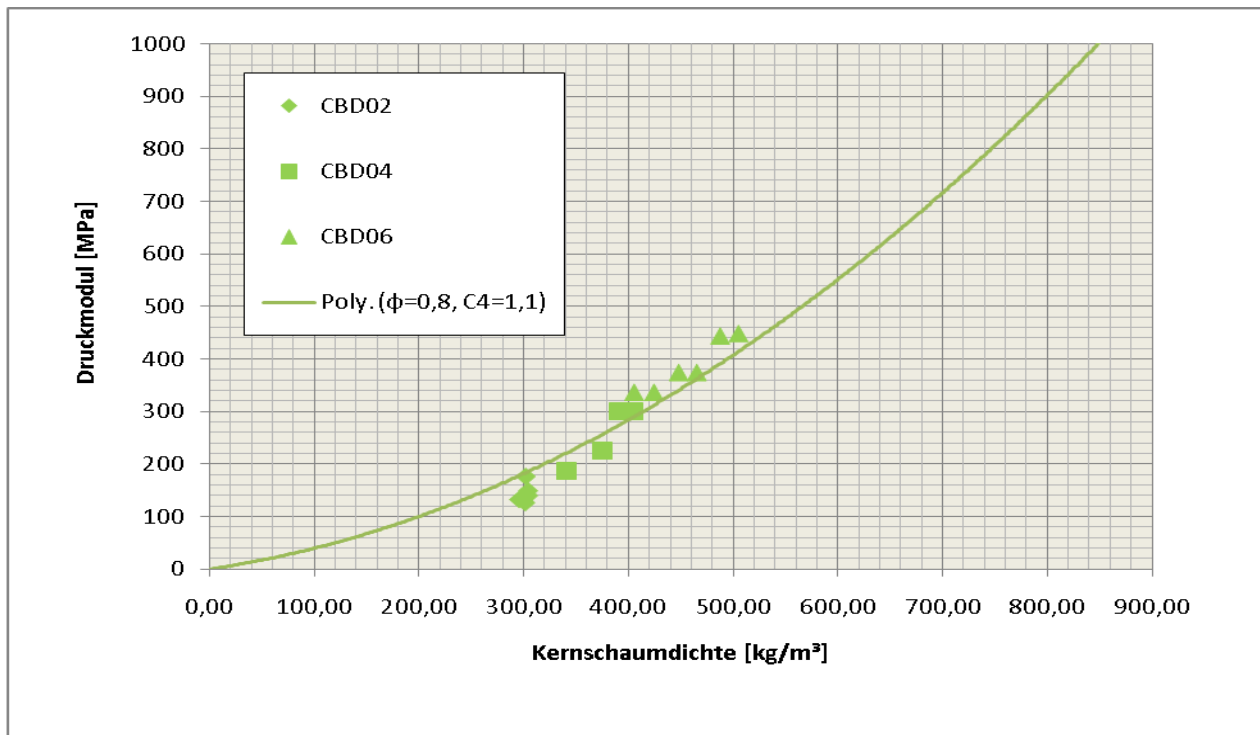


Abbildung 158: Darstellung der mit Microspheres nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 106 mit $\Phi = 0,8$ und $C_4 = C_4' = 1,1$.

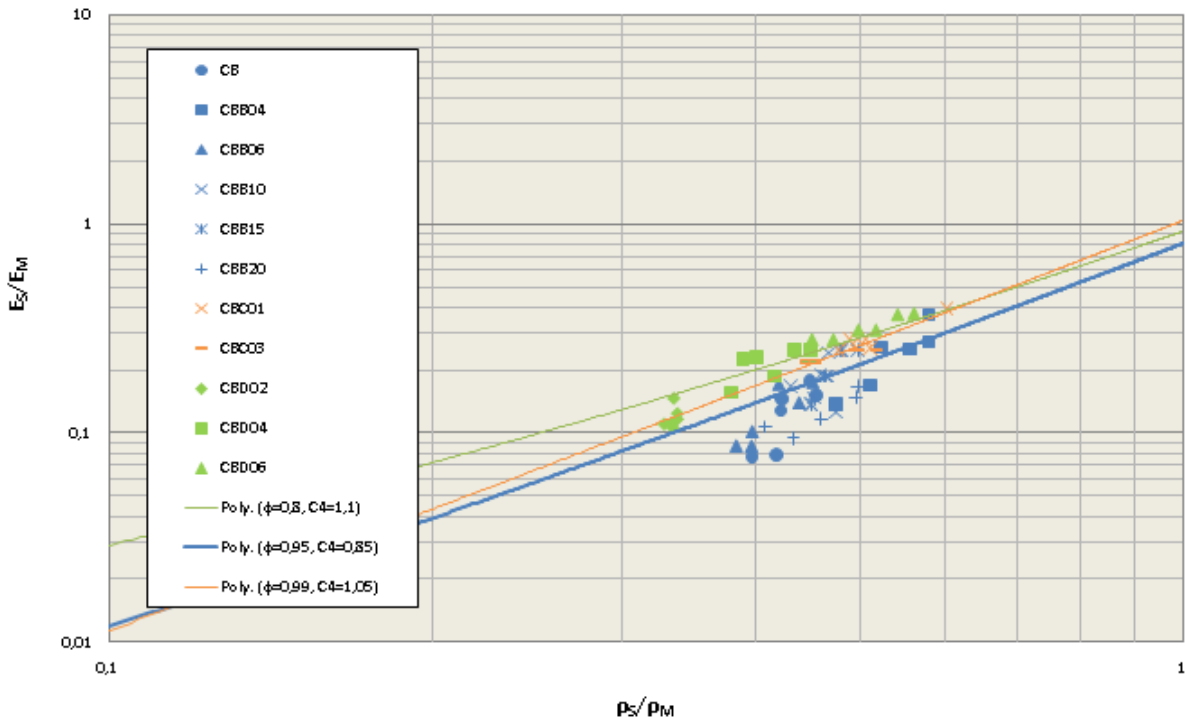


Abbildung 159: Relativer Elastizitätsmodul der Druckprüfung aufgetragen über die relative Dichte. Die durchgehenden Linien repräsentieren die Theorie für geschlossenzellige Schäume.

Die Stützzellen der Microspheres verstärken die Zellwände und führen wie Abbildung 159 im logarithmischen Maßstab zeigt auch zu einem höheren Elastizitätsmodul des Schaumkerns E_S . Bei Kernschaumdichte von 400 kg/m^3 ist der Druckmodul E_S bei den Proben CBD um ca. 27 % höher als bei den Proben CBB.

Gleichung 106 berücksichtigt also die Kernschaumdichte ρ_S , die Eigenschaften der Matrix E_M und ρ_M , und die Verteilung des Matrixmaterials in den Zellkanten und Zellwänden ausgedrückt durch den Parameter Φ . Mit Hilfe der SEM Aufnahmen konnte die Offenzelligkeit des Schaums beurteilt und Φ bestimmt werden. Die Versuche zeigten, dass durch die Nukleierung mittels Microspheres Schaumstrukturen entstehen, mit denen höhere Druckmoduli erzielt werden. Dies konnte mit dem Ansatz nach Gleichung 106 auch ausgedrückt werden.

8.4.2.1.2. Einfluss der Schaumdichte und der Schaumstruktur des Kerns auf die Druckspannung bei 10 % Stauchung

Der Einfluss der Schaumdichte auf die Druckspannung bei 10 % Stauchung, im Weiteren als Druckfestigkeit bezeichnet, wird in Abbildung 160 dargestellt. Die mit NUC 5515 nukleierten Proben CBB sind blau, die mit NUC 5532 nukleierten Proben CBC orange und die mit 950MB120 nukleierten Proben CBD grün eingezeichnet. Es sind jeweils 6 Werte je Probe in den Diagrammen der Druckprüfung eingezeichnet. Eine Abhängigkeit der Druckfestigkeit der Verbunde von der Schaumdichte ist eindeutig erkennbar. Höhere Schaumdichten im Kern führen zu höheren Druckfestigkeiten.

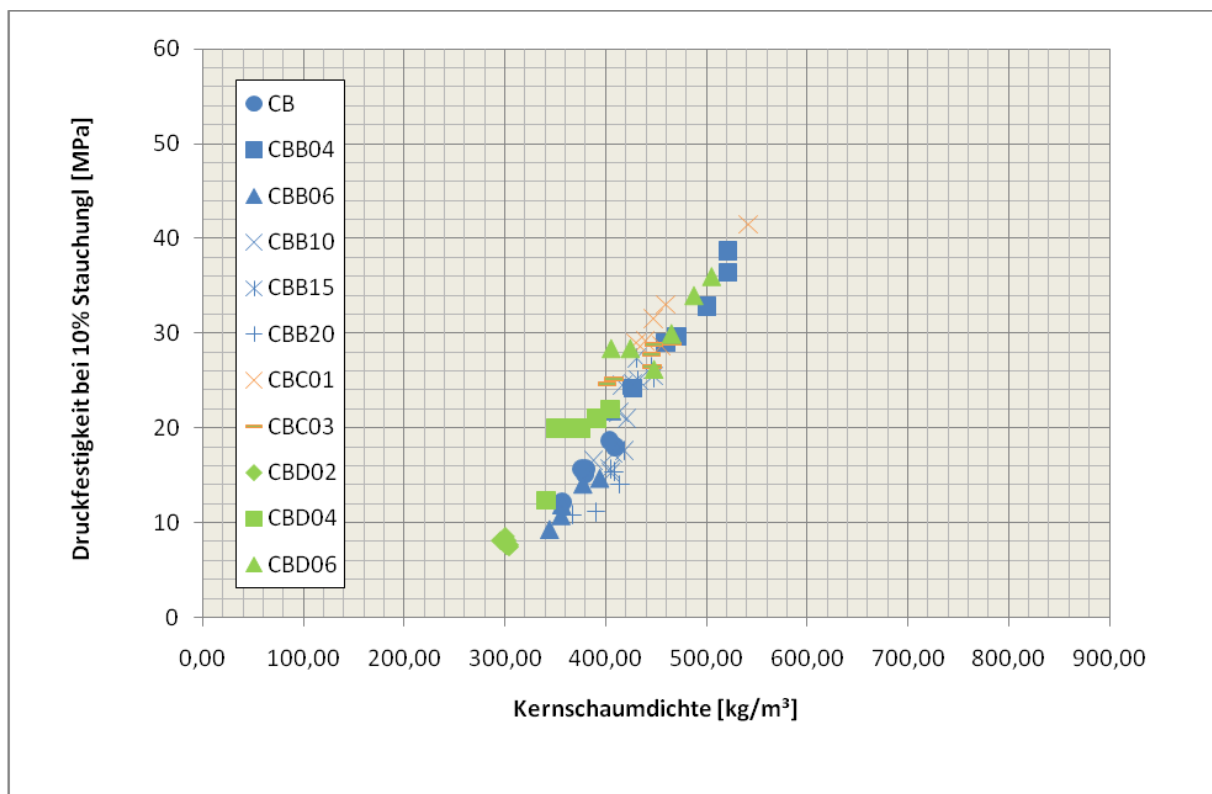


Abbildung 160: Einfluss der Dichte des Schaumkerns auf die Druckfestigkeit der Sandwichverbunde

Mit Gleichung 107 kann die Abhängigkeit der Druckfestigkeit von der Kernschaumdichte ρ_S , den Eigenschaften der Matrix σ_{yM} und ρ_M , und der Aufteilung des Matrixmaterials in

die Zellkanten und Zellwände, ausgedrückt durch den Parameter Φ , beschrieben werden.

$$\frac{f_D}{\sigma_{yM}} = C_6 \left(\Phi \frac{\rho_S}{\rho_M} \right)^{\frac{3}{2}} + C_6' (1 - \Phi) \frac{\rho_S}{\rho_M} \quad 107$$

Für den Strukturparameter Φ wurden die gleichen Werte wie im vorhergehenden Kapitel gewählt. Für die mit Talkum nukleierten und blau eingezeichneten Schäume wurde Φ gleich 0,95 gesetzt. Aus den Messwerten ergibt sich für die Proportionalitätskonstanten $C_6 = C_6' = 2,5$.

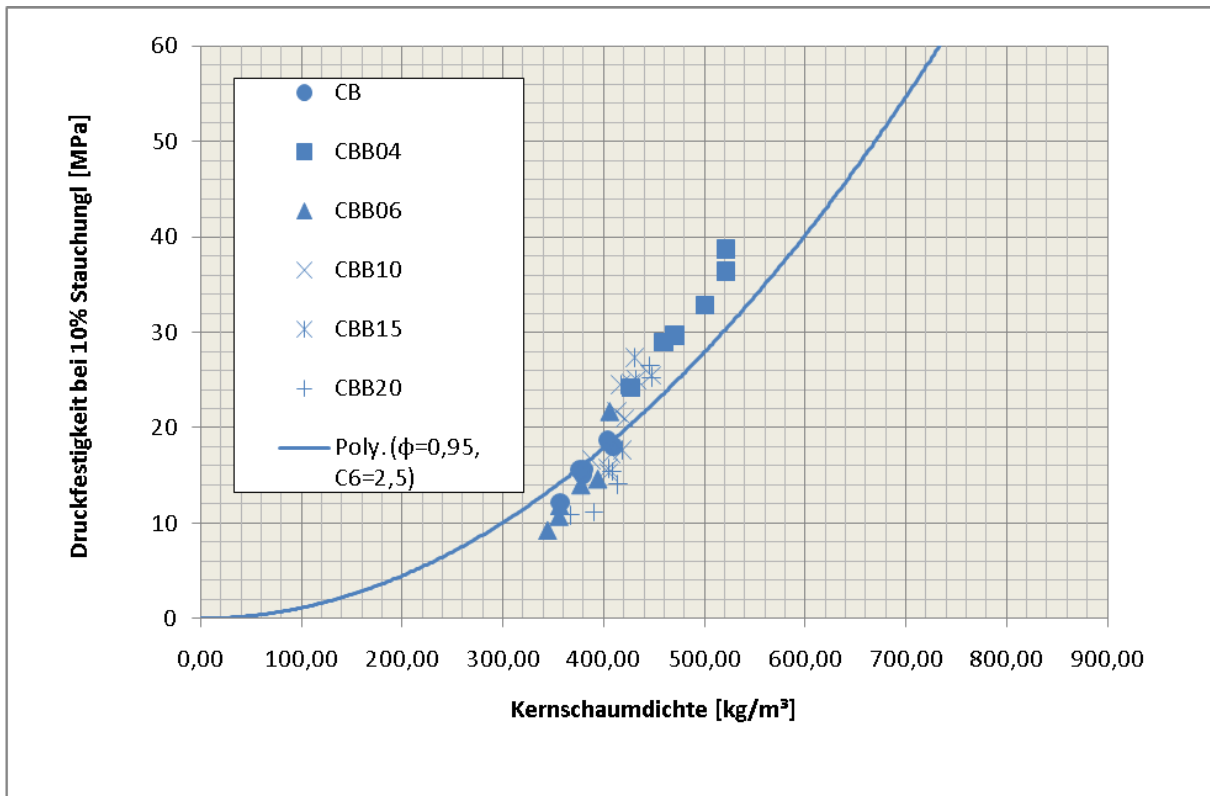


Abbildung 161: Darstellung der Talkum nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 107 mit $\Phi = 0,95$ und $C_6 = C_6' = 2,5$.

Die mit chemischem Treibmittel nukleierten und orange eingezeichneten Schäume weisen kaum geschlossene Zellen auf. 99 % der Rohmaterialmatrix befindet sich in den

Zellkanten. Aus den Messwerten ergibt sich für die Proportionalitätskonstanten $C_6 = C_6' = 3$.

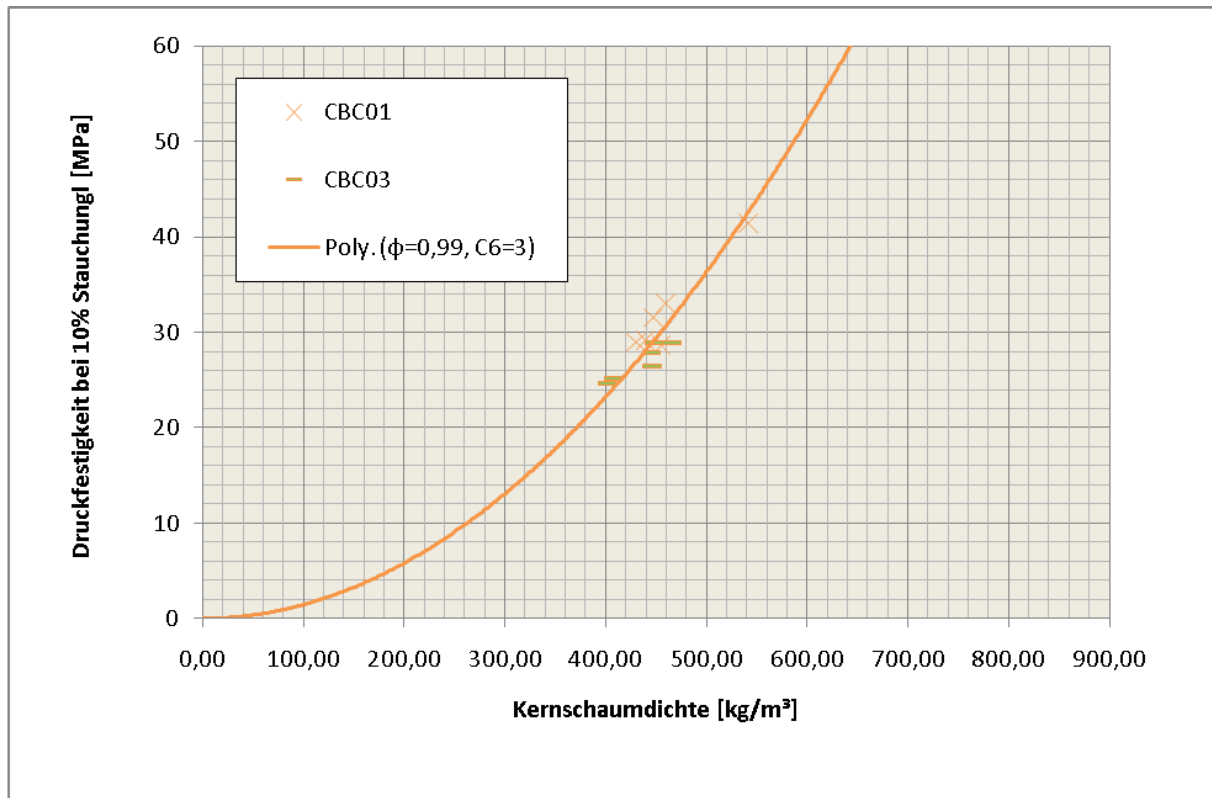


Abbildung 162: Darstellung der mit chemischem Treibmittel nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 107 mit $\Phi = 0,99$ und $C_6 = C_6' = 3$.

Für die mit Microspheres nukleierten und grün eingezeichneten Schäume wird Φ gleich 0,8 gesetzt. 80 % der Rohmaterialmatrix befindet sich in den Zellkanten. Aus den Messwerten ergibt sich für die Proportionalitätskonstanten $C_6 = C_6' = 4,5$.

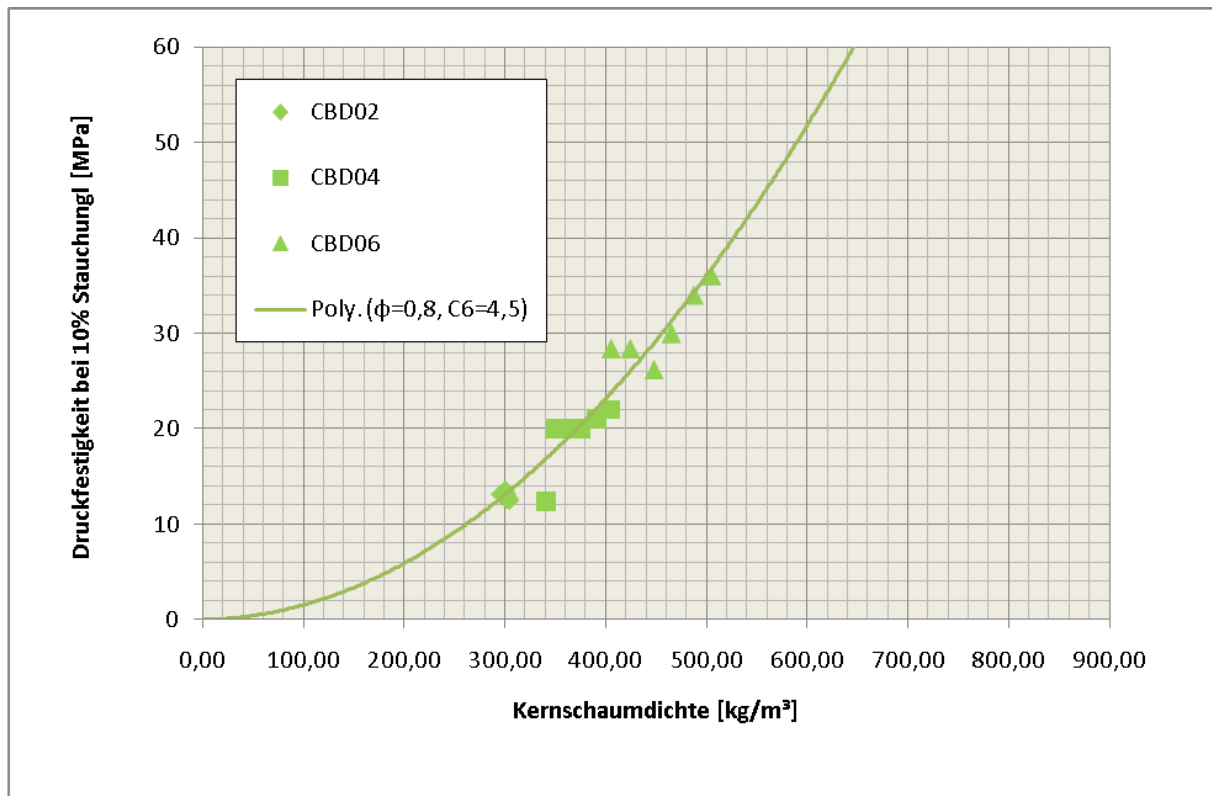


Abbildung 163: Darstellung der mit Microspheres nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 107 mit $\Phi = 0,8$ und $C_6 = C_6' = 4,5$.

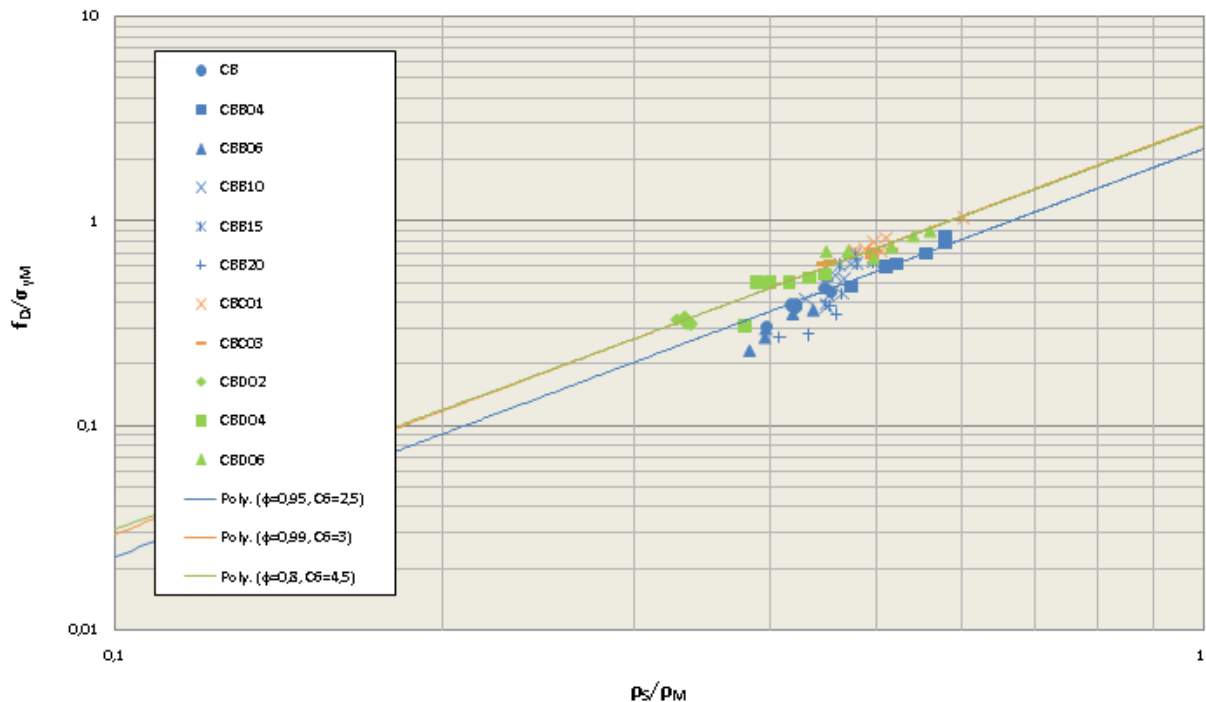


Abbildung 164: Relativer Druckfestigkeit bei 10 % Stauchung aufgetragen über die relative Dichte. Die durchgehenden Linien repräsentieren die Theorie für geschlossenzellige Schäume.

Die Stützzellen der Microspheres verstärken die Zellwände und führen, wie Abbildung 164 im logarithmischen Maßstab zeigt, auch zu einer höheren Druckfestigkeit des Schaumkerns f_D . Bei Kernschaumdichte von 400 kg/m^3 ist die Druckfestigkeit f_S bei den Proben CBD um ca. 20 % höher als bei den Proben CBB.

Gleichung 107 berücksichtigt also die Kernschaumdichte ρ_S , die Eigenschaften der Matrix σ_{yM} und ρ_M , und die Verteilung des Matrixmaterials in Zellkanten und Zellwände ausgedrückt durch den Parameter Φ . Mit Hilfe der SEM Aufnahmen konnte die Offenzelligkeit des Schaims beurteilt und Φ bestimmt werden. Die Versuche zeigten, dass durch die Nukleierung mittels Microspheres Schaumstrukturen entstehen, die bessere mechanische Eigenschaften hinsichtlich Druckmodul und Druckfestigkeit haben. Dies konnte mit dem Ansatz nach Gleichung 107 auch ausgedrückt werden.

8.4.3. Vergleich der Ergebnisse der Biege- mit jenen der Druckprüfung

In Abbildung 165 sind der relative Schubmodul und der relative Elastizitätsmodul, gemessen in der Druckprüfung, über die relative Dichte aufgetragen. Sowohl im Bezug auf die Biege-, wie auch auf die Druckeigenschaften, konnten mit den Microspheres (grüne Proben CBD) in der Schaumrezeptur die besten Ergebnisse erzielt werden. Warum das so ist, wurde mittels SEM Aufnahmen und Messungen zur Gleichmäßigkeit der Zellgrößen erklärt und über die Bestimmung des Parameters Φ und der Konstanten C_4 , C_5 und C_6 durch den Gibson Ansatz dargestellt.

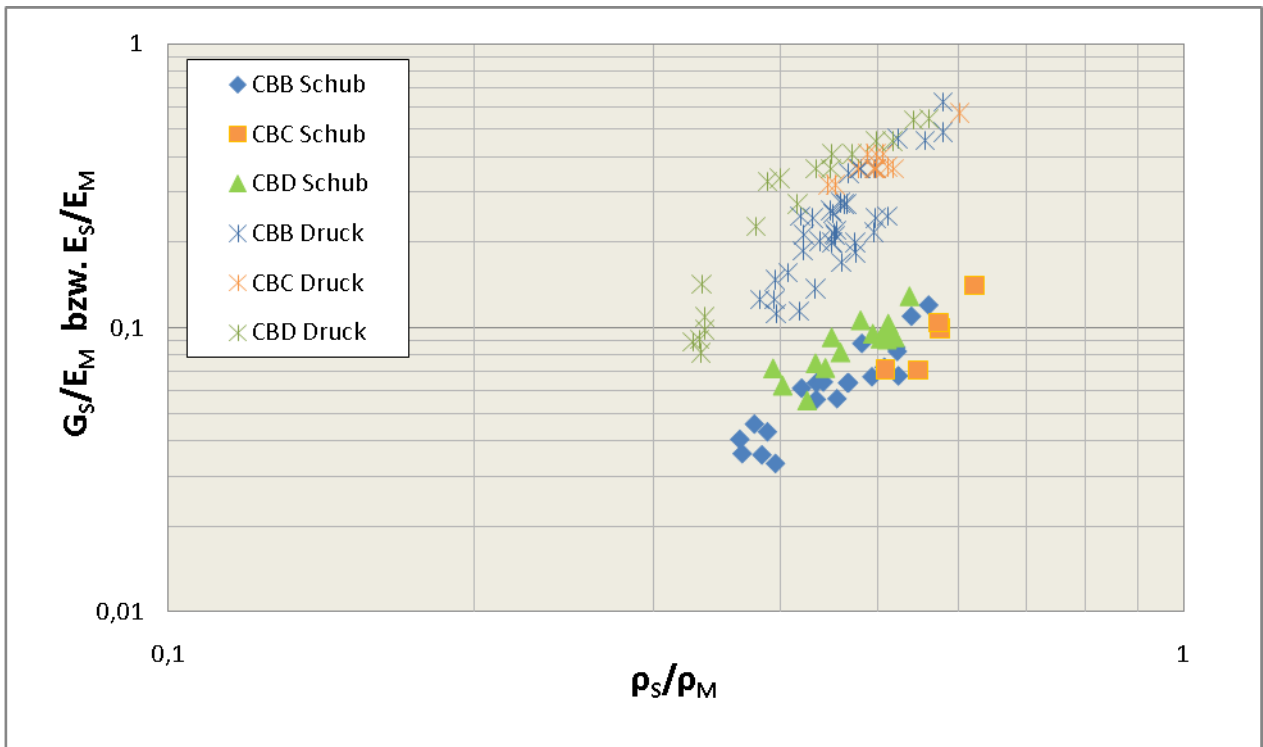


Abbildung 165: Relativer Schubmodul und relativer Elastizitätsmodul aufgetragen über die relative Dichte

Aus dem Zusammenhang

$$G_s = \frac{E_s}{2(1+\nu)}$$

und folglich

$$\nu = \frac{C_4}{2C_5} - 1$$

109

ergeben sich die in Tabelle 22 eingetragenen Poisson Zahlen für die Schäume.

Probe	Nukleierung	C ₄	C ₅	ν
CBB	Talkum	0,85	0,320	0,33
CBC	chemisches Treibmittel	1,05	0,280	0,88
CBD	Microspheres	1,10	0,375	0,47

Tabelle 22: Nach Gleichung 109 berechnete Poisson-Zahlen der Schaumtypen

Die Poisson-Zahl der Schäume CBB, bei denen der gängigste Nukleierungsstoff Talkum verwendet wurde, entspricht mit 0,33 der Größenordnung jener Schäume, die von Gibson und Ashby untersucht wurden. Die mit Microspheres nukleierten Schäume CBD haben aufgrund ihrer Vorteilhaftigkeit, die sich sowohl in den verbesserten Schubeigenschaften aber noch mehr in den gesteigerten Druckeigenschaften zeigen, eine höhere Poisson-Zahl als die talkumnukleierten Schäume.

Die durch das schlechte Verschweißen der Stränge hervorgerufenen Inhomogenitäten bei den mit chemischem Treibmittel nukleierten, orange eingezeichneten Proben CBC, zeigen negativen Einfluss auf die Schubeigenschaften des Schaumkerns. Die Druckeigenschaften der Proben CBC liegen durchaus im Bereich jener der Proben CBD und über jenen der Proben CBB (Abbildung 165 und 166). Durch den hohen Elastizitätsmodul bei gleichzeitig kleinem Schubmodul ergibt sich für die Schäume CBC eine ungewöhnlich hohe Poisson-Zahl.

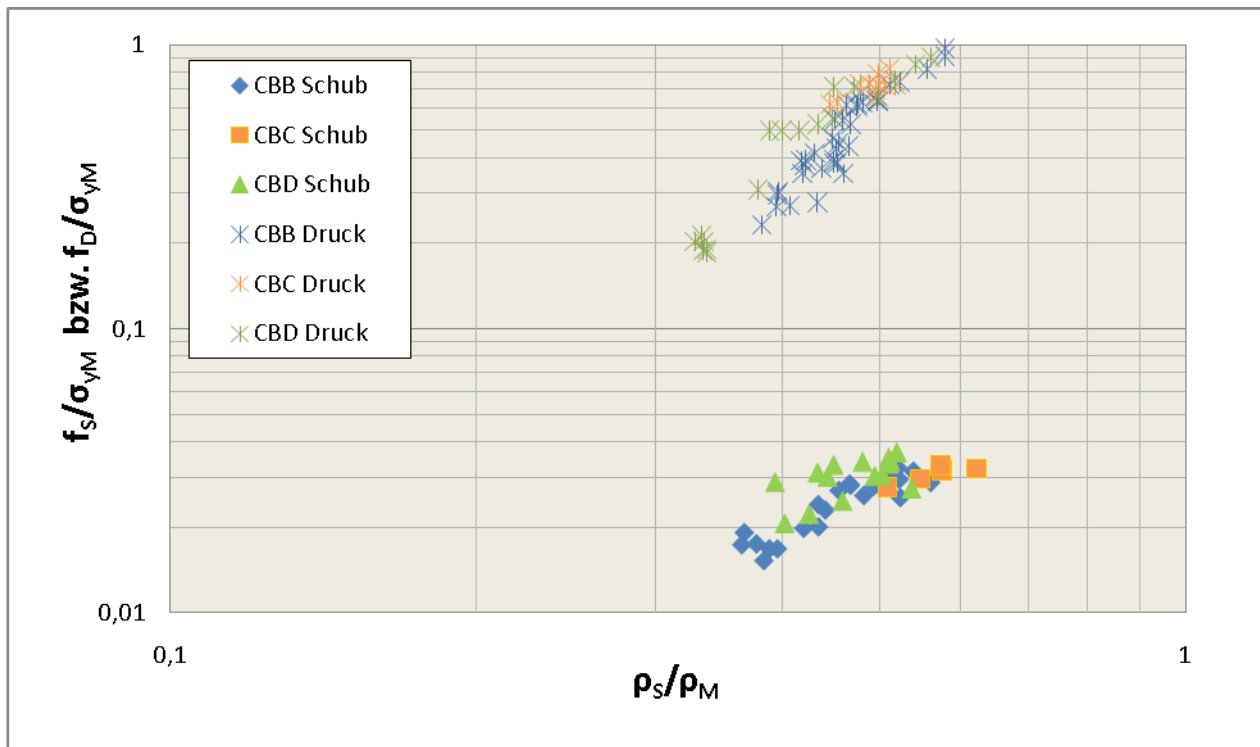


Abbildung 166: Relative Schubfestigkeit und relative Druckfestigkeit aufgetragen über die relative Dichte

8.5. Wirtschaftlicher Aspekt

Das kontinuierliche Herstellverfahren einer extrusionsgeschäumten Polypropylenplatte, der Laminierung von Decklagen und der anschließenden Formgebung dieses Sandwichaufbaus in einer Doppelbandpresse ist von der Firma Isosport Verbundbauteile GmbH (Eisenstadt / Österreich) durch die Patente EP0985519 [69] und EP2197667 [70] geschützt. Zurzeit besteht an der Produktionsanlage der Firma Isosport jedoch nicht die Möglichkeit einer CO₂-Direktbegasung, so wie sie am IKV Leoben bei den beschriebenen Versuchen verwendet wurde. Aus diesem Grund wird aktuell mit einer Mischung aus mehreren chemischen Treibmitteln und Microspheres geschäumt. Der Schaum weist aufgrund der hohen Konzentration an Microspheres eine durchschnittliche Zellgröße von ca. 500 µm mit relativ gleichmäßiger Verteilung und weitestgehend geschlossenzelliger Struktur auf. LaminaeX ist die Produktbezeichnung des Polypropylenschaums der Firma Isosport. Der LaminaeX-Schaum hat in

Standardprodukten eine Dichte von 600 kg/m^3 und kann nur mit großem wirtschaftlichem Aufwand bis zu einer Dichte von 460 kg/m^3 geschäumt werden.

Aufgrund der hohen Dichte und des hohen Preises bleibt der LaminaeX-Schaumplatte der Zugang zu vielen interessanten Möglichkeiten am Markt verwehrt. Diese Chancen könnten durch einen Umstieg der Schäumtechnologie und dem dadurch ermöglichten Einsatz von günstigem CO_2 als Treibmittel und geringem Microspheresanteil als Nukleierungsmittel genutzt werden.

Das Kalkulationsheet in Abbildung 169 zeigt den preislichen Vorteil der physikalischen Schäumtechnologie gegenüber der derzeit verwendeten Technologie. Verglichen wird eine 20 mm dicke Platte mit $400 \mu\text{m}$ dicken Aluminiumdecklagen an beiden Seiten mit einem physikalisch geschäumten Kern der Dichte 400 kg/m^3 mit der aktuell am Markt befindlichen LaminaeX AL Platte – ebenfalls eine 20 mm dicke Platte mit $400 \mu\text{m}$ dicken Aluminiumdecklagen an beiden Seiten – mit einer Kernschaumdichte von 600 kg/m^3 .

Die physikalisch geschäumte Platte bringt folgende wirtschaftlichen Vorteile mit sich:

- das 40/40/20 Blend führt zu einem preislichen Vorteil gegenüber dem beim LaminaeX Schaum eingesetzte PP Blend (1,30 vs. 1,4 E/kg),
- die Materialrezeptur ist aufgrund der preisgünstigeren Polymer/Treibmittel-Rezeptur wirtschaftlicher (1,32 vs. 1,64 E/kg),
- die CO_2 -geschäumte 20 mm Platte ist leichter ($9,84$ vs. $13,68 \text{ kg/m}^2$),
- die Anlage kann bei 1.000 kg/h Ausstoß schneller laufen ($1,45$ vs. $1,04 \text{ m/min}$), somit sind auch die Fertigungskosten geringer,
- unterm Strich bleiben eindeutig niedrigere Herstellkosten ($28,62$ vs. $40,38$).

Kalku CBD AL				Kalku LaminaeX AL					
		€/kg	€/m ²			€/kg	€/m ²		
Dicke [mm]	Breite [mm]			Dicke [mm]	Breite [mm]				
20	1370			20	1370				
PP Blend		99,30%	1,30	PP Blend		97,00%	1,40		
CO ₂		0,50%	0,63	chem. Treibmittel		1,00%	4,00		
Expancel 950MB120		0,20%	12,00	Expancel 950MB120		2,00%	12,00		
PP-Schaum gesamt		100,00%	1,32	PP-Schaum gesamt		100,00%	1,64		
PP-Schaum 400kg/m ³	7,68 kg/m ²	1,32	10,12	PP-Schaum 600kg/m ³	11,52 kg/m ²	1,64	18,87		
Alublech 0,4	2,16 kg/m ²	5,10	11,02	Alublech 0,4	2,16 kg/m ²	5,10	11,02		
Verbund	9,84 kg/m ²	2,15	21,14	Verbund	13,68 kg/m ²	2,18	29,89		
Randabfall	10,0%	0,21	2,11	Randabfall	10,0%	0,22	2,99		
MGK	4%	0,09	0,93	MGK	4%	0,10	1,31		
Material		2,46	24,18	Material		2,50	34,19		
	€/h	kg/h			€/h	kg/h			
Stundensatz Maschine	450	997	0,45	4,44	Stundensatz Maschine	450	994	0,45	6,19
	m/min				m/min				
Produktionsgeschwindigkeit	1,45			Produktionsgeschwindigkeit	1,04				
Fertigung		0,45	4,44	Fertigung		0,45	6,19		
Herstellkosten		2,91	28,62	Herstellkosten		2,95	40,38		

Abbildung 167: Kalkulation einer 20 mm Sandwichplatte mit Aluminiumdecklagen. Im linken Kalkulationssheet wird ein mit neuer CO₂-Schaumtechnologie geschäumter Kernwerkstoff verwendet, während das rechte Sheet auf dem aktuellen LaminaeX Schaum der Firma Isosport basiert.

9. Zusammenfassung

Das kontinuierliche Herstellverfahren einer extrusionsgeschäumten Polypropylenplatte und der Laminierung von Decklagen ist von der Firma Isosport Verbundbauteile GmbH (Eisenstadt / Österreich) durch Patente geschützt. Im Zuge dieser Dissertation wurden wissenschaftliche Arbeiten zur Verbesserung der Schaumqualität von extrudiertem Polypropylen hinsichtlich Porengröße und Schaumdichte durchgeführt.

Aufbauend auf dem Stand der Technik beinhaltet die Arbeit neue Erkenntnisse im Bereich des Schäumens von Polypropylenplatten. Kriterien, wie die Dimensionierung einer Düse zur Erzielung von feinzelligen Schaumstrukturen mit geringer Dichte und der Einsatz einer Materialrezeptur mit Nukleierungsadditiven, die auch bei einer Massetemperatur von 180°C zu guten Schaumergebnissen führt, werden näher untersucht. In der Regel können bei Massetemperaturen nahe der Kristallisationstemperatur des Polymers die besten Schaumergebnisse erzielt werden. Bei der Herstellung von Schaumplatten mit großen Querschnitten bedeutet die Abkühlung der Polymerschmelze im Extrusionsprozess einen hohen technischen Aufwand und hohen Energieaufwand. Weiters ist die Verarbeitung einer Polymermasse mit niedriger Massetemperatur sehr schwierig. Die Arbeit zeigt, dass auch bei 180°C Massetemperatur – ein Temperaturbereich, in dem die Verarbeitung von Polypropylen problemlos erfolgen kann – gute Schaumstrukturen erzielt werden können.

In der Düse finden für das Schäumen wichtige Vorgänge statt. Der Druck fällt unter den Löslichkeitsdruck des Treibmittels, Zellkeime entstehen und die Vorbereitungen für die Ausbildung einer guten Schaumstruktur werden getroffen. Der Druckabfall in der Düse und die Druckabfallsrate sind wesentliche Faktoren bei der Bildung von Schaumstrukturen.

Bei Untersuchungen an Rundlochdüsen wurde festgestellt, dass mit dem Polypropylen PPC3640, Total Petrochemicals, und Talkum als Nukleierungsmittel an der Düse ein Druckabfall von mindestens 73 bar und eine Druckabfallsrate von 30 MPa/s notwendig sind, um die Projektziele (Dichte < 300 kg/m³ und durchschnittlichem Zelldurchmesser von < 500 µm bei 180°C Massetemperatur) zu erreichen.

Ausgehend von den Ergebnissen mit den Rundlochdüsen wurde für die Herstellung von Schaumplatten das Konzept der Viellochdüse gewählt. Das Nukleierungsverhalten in der PP-Schmelze bei dieser Düse wurde studiert und die Ergebnisse mit jenen der Rundlochdüsen verglichen. Die Einflussgrößen auf den Expansionsprozess in der Viellochdüse (Druckabfall und Druckabfallsrate in den einzelnen Bohrungen, Schergeschwindigkeiten in den Bohrungen und Schwellverhalten der expandierenden Schmelze, Abstand der Bohrungen in der Viellochleiste, Konzentration an CO₂ und heterogenem Nukleierungsmittel) wurden näher untersucht. Auf der Basis dieser Ergebnisse kann eine Düse im Produktionsmaßstab zur Herstellung von Schaumplatten mit einer Dichte unter 300 kg/m³ und einer Zellgröße unter 500 µm ausgelegt werden.

Die Untersuchungen in der Literatur hinsichtlich einer gut schäumbaren Rohmaterialrezeptur beziehen sich bei Polypropylen im Wesentlichen auf den Einsatz von HMS- (high melt strength) PP. In dieser Arbeit wird die Entwicklung einer Rohmaterialrezeptur aus Standardpolypropylenen ohne den Einsatz von teuren, langkettenverzweigten HMS-PP Typen beschrieben. Verschiedene Standardpolypropylene und Blends davon wurden mittels Rheotest auf deren Schmelzfestigkeit und uniaxiale Dehnbarkeit untersucht. Im Anschluss wurden die gleichen Materialien zu Platten und Rundprofilen geschäumt. Dabei zeigt sich, dass einige Materialrezepturen eine besonders gute Verträglichkeit für das Schäumen mit CO₂ aufweisen. Eine Korrelation der im Rheotest ermittelten Schmelzfestigkeiten und Dehnbarkeiten mit den Schäumergebnissen ist zu finden. Ein Blend aus 40 Gew.-% linearem Polypropylen Copolymer (PPC3640, Total Petrochemicals), 40 Gew.-% hochmolekularem Polypropylen Homopolymer (Daplen BE50, Borealis) und 20 Gew.-% niedrigviskosem Polypropylen Homopolymer (PPH 10060, Total Petrochemicals) zeigt dabei die besten Schäumergebnisse. Bei vergleichbaren Versuchsbedingungen kann der durchschnittliche Zelldurchmesser durch den Einsatz dieses Blends und Talkum als Nukleierungsmittel von 500 µm auf 300 µm reduziert werden.

In der Literatur werden die Einflüsse von Talkum und chemischen Treibmitteln als Nukleierungsmittel beschrieben. Die Effekte von Expansionsrückgang durch Gasverlust

und Expansionshemmung durch Kristallisation definieren den Bereich der optimalen Schäumtemperatur. Für die bekannten Nukleierungsmittel gibt es eine optimale Einsatzmenge, bei der der größte Expansionsgrad erzielt wird. Bei höherer Dosierung sinkt durch einsetzenden Gasverlust der Expansionsgrad wieder. Erst durch eine Reduzierung der Massetemperatur kann der Aufschäumgrad wieder erhöht werden.

Ziel dieser Arbeit war es, das PP-Blend mit den besten Schäumeigenschaften mit einem Nukleierungsmittel auszustatten, welches auch bei 180°C Schäumtemperatur zu guten Schaumstrukturen führt. Der Einfluss verschiedener heterogener Nukleierungsmittel auf die Schaumstruktur wurde anhand von mikroskopischen Untersuchungen studiert. Mit Talkum und chemischen Treibmitteln als Nukleierungsmittel kann eine Zellgröße von <500 µm erzielt werden. Der Aufschäumgrad ist bei 180°C aufgrund von Gasverlust aber niedrig. In der Viellochdüse kann mit Talkum (Hydrocerol NUC 5515) ein Aufschäumgrad von 3 erzielt werden (siehe Abbildung 128). Eine Erhöhung der Talkumdosierung führt zwar zu kleineren Zellgrößen aber zugleich auch zu einer Reduzierung des Aufschäumgrades. Microspheres (Expancel 950MB120) sind das einzige Nukleierungsmittel, mit dem die Zellgrößen auf 300 µm reduziert und gleichzeitig der Expansionsgrad auf 3,5 erhöht werden kann. Microspheres sind also als Nukleierungsmittel für die CO₂-Begasung besonders gut geeignet sind. Diese Art der Nukleierung war bis dato in der Literatur nicht bekannt und ergibt einen noch nicht näher erforschten Nukleierungsmechanismus, der auch bei hohen Massetemperaturen zu guten Schaumstrukturen führt. Vergleiche mit anderen, üblichen Nukleierungsmitteln zeigen, dass die Microspheres die Prozessführung erheblich vereinfachen und den Gasverlust nach Düsenaustritt und den damit verbundenen Rückgang der Expansion, welcher bei Polypropylen und CO₂ als Treibmittel meist sehr groß ist, reduzieren.

Die geschäumten Platten wurden im Anschluss durch das Aufkleben von Aluminiumdecklagen an den Oberflächen zu Sandwichverbundplatten weiterverarbeitet. Die aufgrund der verschiedenen Nukleierungsmittel unterschiedlichen Schaumstrukturen wurden auf ihre Eignung als Kernwerkstoff für Sandwichverbundplatten untersucht. Zur Ermittlung der Schub- und Druckeigenschaften wurden der 3-Punkt-Biegeversuch nach EN ISO 178, der Druckversuch nach EN ISO 604 und die Berechnungsmethoden der

Sandwichtheorie verwendet. In der Folge wurde der Zusammenhang von der Schaumdichte und der Schaumstruktur der Kerne mit den mechanischen Eigenschaften der Sandwichverbundplatte näher untersucht. Zur Darstellung der Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Schaumdichte und der Schaumstruktur wurde der Ansatz von Gibson und Ashby herangezogen. Die erzielten Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen hinsichtlich Schub- und Druckeigenschaften konnten mit diesem Ansatz gut beschrieben werden.

Die mechanischen Untersuchungen an den Sandwichplatten mit unterschiedlicher Zellstruktur, hervorgerufen durch den Einsatz unterschiedlicher Rohmaterialien und Nukleierungsadditive, zeigen, dass eine gezielte Rezepturauswahl bei den Schaumkernen (40/40/20 Blend mit Microspheres als Nukleierungsadditiv) zu besseren Ergebnissen führen. Gleichmäßige Schaumstrukturen mit kugelförmigen „Stützzellen“ und enger Verteilung der Zellgröße, wie sie mit Microspheres als Nukleierungsmittel erreicht werden, führen zu 20 % höheren Festigkeiten der Schaumkerne.

Ausblick

Die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen beschäftigen sich mit der Prozessführung und der Materialauswahl bei der Herstellung von geschäumten Platten, die eine Funktion als Kernwerkstoff in Sandwichverbunden hinreichend erfüllen sollen. Mittels geeigneter Materialrezepturauswahl können die Schäumergebnisse erheblich beeinflusst werden. Diese Materialrezeptur wurde mittels Rheotensversuchen, der Ermittlung von Materialkennwerten (Scherviskosität, pvT-Daten) und Extrusionsversuche an der Schaumanlage am IKV Leoben entwickelt. Um das Verständnis für Schäumvorgänge weiter zu vertiefen, ist es zielführend physikalische Modelle zu den Einflussgrößen auf die Schäumbarkeit von Polymeren zu erstellen. Neben der Bestimmung von Materialkennwerten und der Schmelzefestigkeit der Polymerschmelze ist es auch notwendig gute Messmethoden zur Bestimmung der Treibmittelaufnahme von Materialrezepturen weiter zu verfolgen. Mit dem MSB (magnetic suspension balance) von der Firma Rubotherm GmbH (Bochum) kann die Sättigungskonzentration von Treibmitteln in einer Polymerschmelze gemessen werden. Mit Hilfe von

Materialkenndaten, insbesondere der Dehnviskosität, und der Ermittlung der Treibmittelaufnahme sollte eine präzise Vorhersage über die Schäumbarkeit von unterschiedlichen PP/Treibmittel-Kombinationen künftig möglich sein.

Im Bereich der Nukleierung wurde im Zuge der Arbeit ein Effekt festgestellt, der die Prozessführung bei der Plattenherstellung wesentlich vereinfacht und in der Literatur noch nicht bekannt war. Der Einsatz von Microspheres bei der physikalischen Begasung von Polymerschmelzen sollte noch weiter untersucht werden. Die Ergebnisse der Arbeit stellen eine interessante Basis für die Herstellung von physikalisch geschäumten, mit Microspheres nukleierten Schaumplatten mit großen Querschnitten dar.

10. Literatur

[1] Klempner, D.; Sendjarevic, V.; Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology, 2nd Edition (2004); Carl Hanser Verlag, München; S. 233-293 und 505-547

[2] Bruder Müller, M.; BASF; Kunststoff Pressekonferenz Frankenthal 2010; Daten aus Plastics Europe 2010 und China Plastics Processing Industry Association 2010

[3] Fachverband Schaumkunststoffe und Polyurethane e. V.; Aussendung anlässlich der K Messe 2010

[4] Cheung, L. K., Park, C. B., Behravesh, H.; Effect of Branched Structure on the Cell Morphology of Extruded Polypropylene Foams I: Cell Nucleation; ANTEC 96 (1996); S.1941-1947

[5] Reichelt, N., Stadlbauer, M., Folland, R., Park, C. B., Wang, J.; PP-Blends with Tailored Foamability and Mechanical Properties; Blowing Agents and Foaming Processes 2003, Conference Proceedings, München, Germany (2003)

[6] Schumacher, H.; Grundlagen des Schäumens von Thermoplasten mit physikalischen Treibmitteln; IKV Seminar Aachen: Kunststoffschäume – Neues aus Spritzgießen und Extrusion; Aachen (2006)

[7] Detrois, C.; Untersuchungen zur Dehnrheologie und Verarbeitbarkeit von Halbzeugen beim Thermoformen sowie Simulation und Optimierung der Umformphase; Dissertation am IKV, RWTH Aachen (2001)

[8] Michaeli, W.; Beurteilung der Verschäumbarkeit von Polymeren anhand des biaxialen Spannungs-/Dehnungsverhaltens; Schlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13188 N, Institut für Kunststoffverarbeitung, Aachen (2004)

[9] Lee, S.-T.; Foam Extrusion, Principles and Practice; Technomic Publishing Company, Inc. (2000)

[10] Braker, W.; Mossman, A.; Matheson Gas Data Book, 5th Ed.; Matheson Gas Products: East Rutherford, N.J.; a Division of Will Ross, Inc., Milwaukee (1971)

[11] Kuchta, J.M.; Investigation of Fire and Explosion Accidents in the Chemical, Mining, and Fuel-Related Industries – A Manual, Bulletin 680; Bureau of Mines, United States Department of Interior (1985)

[12] Genetron 245fa Material Safety Data Sheet GRTN-0037; Honeywell, Morristown, N.J. (2000)

[13] Solkane 365mfc Material Safety Data Sheet FDS/P 10262 Solvay Flour and Derivate GmbH, Hannover (2001)

- [14] Throne, J. L.; Thermoplastic Foams; Hinkley, Ohio, Sherwood Publishers, (1996)
- [15] Pontiff, T. P.; Physical Foaming Agents: Structure, Properties and Performance; Blowing Agents '99 Conference, Rapra Technology, Manchester; Dezember (1999)
- [16] Stadlbauer, M.; Polypropylen Foam; Cellular Metals and Polymers; Fürth; Oktober (2004)
- [17] Li, G.; Wang, J.; Park, C. B.; Simha, R.; Measurement of Gas Solubility for PP/Blowing-Agent Mixtures; Foams (2004)
- [18] Vachon, C.; Research on Alternative Blowing Agents; In: Thermoplastic Foam Processing: Principles and Development (ed. Gendron, R.); Boca Raton (FL); USA: CRC Press, (2005); S.141-193
- [19] Van Krevelen, D.; Properties of Polymers; Elsevier Sciences Publishers; Amsterdam, (1990)
- [20] Habibi-Naini, S.; Neue Verfahren für das Thermoplastschaumspritzgießen; Dissertation an der RWTH Aachen, (2004)
- [21] Gouw, T. H.; Jentoft, R. E.; Supercritical Fluid Chromatography; Journal of Chromatography 68 (1972); S. 303-323
- [22] Hurnik, H.; Facklam, T.; Chemische Treibmittel, Kunststoffe 86 (1996); S.997-1001
- [23] Shina, N.; Tsuchiya, M.; Nakae, H.; Jpn. Plast. Dec. (1972); S.37
- [24] Reed, R.A.; Plastic Progress; Ilife and Sons, Ltd., London (1955); S.51
- [25] Trageser, D.A.; Radiat. Phys. Chem. (1977)); S.261
- [26] Rowland, D.G.; Paper presented at the 131st meeting of the Rubber Div. of Am. Chem. Society; Montreal ACS: Washington, D.C. (1987)
- [27] Hunter, B.A.; Blowing Agents; Bulletin ASP-4455; Uniroyal Chemical Co. Inc.; Naugatuck, Conn. (1985)
- [28] Lasman, H.R.; Modern Plastics Encyclopedia 66; McGraw-Hill Book Co., New York (1965); S.394
- [29] Bathgate, R.j.; Collington, K.T.; Ann. Tech. Conf.; Soc. Plast. Eng.; Brookfield, Conn. (1981); S.856
- [30] Rosskothén, K. R.; Expancel Mikrosphären – das etwas andere Treibmittel zum Schäumen von thermoplastischen Kunststoffen; IKV Seminar Aachen: Kunststoffschäume – Neues aus Spritzgießen und Extrusion; September (2006)

-
- [31] Park, C. B.; Suh, N. P.; Filamentary extrusion of microcellular polymers using a rapid decompressive element; *Polymer Engineering and Science* 36 (1996) 1; S.34-48
- [32] Overath, F.; Extrusionsschäumen von Thermoplasten – Prozessbetrachtungen aus der Anwendersicht; IKV Seminar Aachen: Kunststoffschäume – Neues aus Spritzgießen und Extrusion; September (2006)
- [33] Pfannschmidt, L. O.; Herstellung resorbierbarer Implantate mit mikrozellulärer Schaumstruktur; Dissertation an der RWTH Aachen, (2002)
- [34] Menges, G.; *Werkstoffkunde Kunststoffe*; 4. Auflage; Carl Hanser Verlag, München, Wien, (1998)
- [35] Vieth, W.R.; *Diffusion in and through polymers: principles and applications*; Hanser Publishers, München, Wien, New York, Barcelona, (1991)
- [36] Durril, P.; Griskey, R.; Diffusion and solution of gases in thermally softened or molten polymers: Part II. Relation of diffusivities and solubilities with temperature pressure and structural characteristics, *A. I. Ch. E. Journal* 15 (1969): S.106-110
- [37] Park, C. B.; Baldwin, D. F.; Suh, N. P.; Effect of the Pressure Drop Rate on Cell Nucleation in Continuous Processing of Microcellular Polymers, *Polymer Science and Engineering* (1995); S.432-440
- [38] Baldwin, D. F.; Park, C. B.; Suh, N. P.; An Extrusion System for the Processing of Microcellular Polymer Sheets: Shaping and Cell Growth Control, *Polymer Engineering and Science* (1996); S.1425-1435
- [39] Kropp, D.; Extrusion thermoplastischer Schäume mit alternativen Treibmitteln; Dissertation an der RWTH Aachen, (1999)
- [40] Kropp D.; Extrusion mit CO₂ als Treibmittel, *Plastics-Specials*, 5 (1996); S.14-18
- [41] Lee, M.; Park, C. B.; Tzoganakis, C.; Naguib, H. E.; Comparison of Various Viscosity Models For PS/CO₂ Solutions; *SPE Antec Technical Papers*, Vol. 45 (1999); S.1241-1426
- [42] Lee, M.; Park, C. B.; Tzoganakis, C.; Measurements and Modeling of PS/Supercritical CO₂ Solution Viscosities; *Polymer Engineering and Science*, 39(1) (1999); S.99-109
- [43] Leitner, T.; Viskositätsmessung an PVC-P und einem halogenfreien flammhemmend ausgerüsteten (HFFR) PE-Compound mittels By-Pass-Extrusions- und Hochdruckkapillarrheometrie, Diplomarbeit am Institut für Kunststoffverarbeitung, Montanuniversität Leoben (1996)

- [44] Gendron, R.; Champagne, M. F.; Effect of Physical Foaming Agents on the Viscosity of Various Polyolefin Resins; ANTEC 2003, Conference Proceedings (2003); S.1747-1751
- [45] Wang, J.; Park, C. P.; Pressure Profile in annular die using PP/CO₂ solution viscosity; University of Toronto
- [46] Wurnitsch, C.; Wörndle, R.; Spiegl, B.; Steinbichler, G.; Egger, P.; Thermoplastische Träume durch Schäume; Kunststoffe (2001), 91(5); S.64-67
- [47] Park, C. B.; Cheung, L. K.; Song, S.-W.; The Effect of Talc on Cell Nucleation in Extrusion Foam Processing of Polypropylene with CO₂ and Isopentane; Cellular Polymers, 17(4) (1998); S.221-251
- [48] Clariant Corporation Produktinformation; Hydrocerol Chemical Foaming and Nucleating Agents (2007)
- [49] Heinz, R.; Prozessoptimierung bei der Extrusion thermoplastischer Schäume mit CO₂ als Treibmittel; IKV – Berichte aus der Kunststoffverarbeitung, Band 131, Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen, D (2002)
- [50] Naguib, H. E.; Park, C. P.; Lee, P. C.; Xu, D.; A Study on the Foaming Behaviors of PP Resins with Talc as Nucleating Agent; Microcellular Plastics manufacturing Laboratory, University of Toronto
- [51] Habibi-Naini, S.; Optifoam – Neue Verfahren und Anwendungen; IKV Seminar Aachen: Kunststoffschäume – Neues aus Spritzgießen und Extrusion; September 2006
- [52] Eckardt, H.; Thermoplastische Schaumstoffe – Märkte und wirtschaftliche Perspektiven; IKV Seminar Aachen: Kunststoffschäume – Neues aus Spritzgießen und Extrusion; September 2006
- [53] Wiley, F.E.; De Bell, F.D.; De Bell, J.M.; U.S. Pat. 3 573 152 (1971) (to Foster Grant Co.)
- [54] Malone, B.A.; U.S. Pat. 4 824 720 (1989) (to Dow Chemical Co.)
- [55] Barlow, E. J.; Langlois, W. E.; Diffusion of gas from a liquid into an expanding bubble, IBM Journal 6 (1962): S.329-337
- [56] Koopmanns, R. J.; den Doelder, J. C. F.; Paquet, A. N.; Modeling foam growth in thermoplastics; Advanced Materials 12 (2000); S.1873-1880
- [57] Stange, J.; Einfluss rheologischer Eigenschaften auf das Schäumverhalten von Polypropylen unterschiedlicher molekularer Struktur; Dissertation an der Universität Erlangen-Nürnberg; (2006)

-
- [58] Naguib, H. E.; Park, C. B.; Reichelt, N.; Fundamental Foaming Mechanism Governing the Volume Expansion of Extruded Polypropylene Foams; *Journal of Applied Polymer Science*, 91 (2004); S.2661-2668
- [59] Arefmanesh, A.; Advani, S. G.; Michaelides, E. E.; A numerical study of bubble growth during low pressure structural foam molding process; *Polymer Engineering and Science* 30 (1990); S.1330-1337
- [60] Gibson, L., J.; *Cellular Solids: structure and properties*; 2. Ed.; Cambridge Univ. Press; (1997)
- [61] Ashby, M. F.; *Werkstoffe 2: Metalle, Keramiken und Gläser, Kunststoffe und Verbundwerkstoffe*; 3. Auflage; Elsevier; (2005)
- [62] Reichelt, N.; Stadlbauer, M.; Folland, R.; Park, C. B.; Wang, J.; PP-Blends with Tailored Foamability and Mechanical Properties; *Blowing Agents and Foaming Processes 2003, Conference Proceedings, München, Germany* (2003)
- [63] Zitzenbacher, C.; Auslegung einer Extrusionschnecke für das physikalische Schäumen von Polypropylen; *Institut für Kunststoffverarbeitung an der Montanuniversität Leoben* (2004)
- [64] Stadler, M.; Langecker, G. R.; Friesenbichler, W.; Herstellung physikalisch begaster feinzelliger Halbzeuge – Einflüsse der Prozessführung und Materialeigenschaften, Bericht zum PCCL Projekt 3.3 2 Förderperiode (2006/07); *Montanuniversität Leoben*
- [65] Rois, G.; Finite Elemente Berechnung von Extrusionswerkzeugen; *Dissertation Montanuniversität Leoben*; (1993); S.271-280
- [66] Xu, X.; Park, C. P.; Xu, D.; Pop-Iliev, R.; *Blowing Agents and Foaming Processes 2002; Rapra Conference Heidelberg Germany* (2002)
- [67] Park, C. P.; Baldwin, D. F.; Suh, N. P.; *Polymer Engineering Science*, 35, 5 (1995); S.432-440
- [68] Berner, K.; Raabe, O.; *Auswertung von Schubversuchen*; *Institut für Sandwichtechnik, Mainz* (2004)
- [69] Erhardt, G.; Krenn, K.; EP0985519 Method for the fabrication of thermoplastic sheets reinforced with natural fibres as well as their use for the production of parts; *Prioritätsdatum 1998-09-07*
- [70] Braun, A.; Mikats, G.; EP2197667 Composite board having expanded microspheres; *Prioritätsdatum 2007-10-11*

11. Verwendete Abkürzungen und Symbole

ADC	azodicarbonamide
CO ₂	Kohlendioxid
DSC	differential scanning calorimetry
EBPR	Extrusionsbypassrheometer
EG	Europäische Gemeinschaft
EN ISO	European Norm of International Organization of Standardization
EPP	expandable polypropylene
EPS	expandable polystyrene
EVA	Ethylenvinylacetat
Ext	Extruderzone
FCKW (CFC)	Fluorchlorkohlenwasserstoffe (chlorofluorocarbons)
FKW (HFC)	Fluorkohlenwasserstoffe (hydrofluorocarbons)
FSK	Fachverband für Schaumkunststoffe
Gew.-%	Gewichtsprozent
GMS	Glycerol Monostearat
H ₂ O	Wasser
HKR	Hochdruckkapillarrheometer
HMS-PP	high melt strength polypropylene (hochschmelzfestes Polypropylen)
IKV	Institut für Kunststoffverarbeitung
KühlZyl	Kühlzylinder
KW (HC)	Kohlenwasserstoffe (hydrocarbons)
L/D Verhältnis	Verhältnis der Länge zum Durchmesser einer Extruderschnecke
LDPE	low density polyethylene (Polyethylen niedriger Dichte)
LIC	liquid CO ₂ (flüssiges CO ₂)

MFI	melt flow index
MUL	Montanuniversität Leoben
MSB	magnetic suspension balance
N ₂	Stickstoff
PC	Polykarbonat
PCCL	Polymer Competence Center Leoben
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
PPC	Polypropylen Copolymer
PPH	Polypropylen Homopolymer
PS	Polystyrol
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
PVC-U	Hart PVC
REM	raster electron microscope (Rasterelektronen- mikroskop)
RL	Rundlochdüse
RMS	Rotations-Schwingungs-Rheometer
RWTH	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule
SCC	supercritical CO ₂ (superkritisches CO ₂)
SEM	scanning electron microscope
TGA	thermo gravimetric analysis
TMA	Thermomechanischen Analyse
VL	Viellochdüse
VOC	volatile organic compound
WR	Weissenberg-Rabinowitsch-Korrektur
Z	Zone

Symbol	SI Einheit	Bezeichnung
A	[Pa*s]	Konstante des Carreau Ansatzes
A	[m ²]	Querschnittsfläche
A_D	[m ²]	Querschnittsfläche der Decklage im Sandwichverbund
A_S	[m ²]	Querschnittsfläche der Schaumkernschicht im Sandwichverbund
A_Z	[m ²]	Querschnittsfläche einer Zugprobe
A_α	[m ²]	Oberfläche eines Nukleus
a_{KCO_2}		Gaskonzentrationsfaktor
a_T		Temperaturverschiebungsfaktor
α	[W/(m ² *K)]	Wärmeübergangskoeffizient
B	[s]	Konstante des Carreau Ansatzes
B_D	[Nm ²]	Biegesteifigkeit der Decklage des Sandwiches
B_{SW}	[Nm ²]	Biegesteifigkeit des Sandwiches
b	[m]	Breite der Schaumplatte
C		Konstante des Carreau Ansatzes
C		Sättigungskonzentration, bei den jeweiligen herrschenden Bedingungen maximal lösliche Menge im Polymer
Ca		Cameron Zahl
c	[mol/m ³]	Anzahl der Treibgasmoleküle in Lösung
c_p	[J/(kg*K)]	spezifische Wärme bei konstanten Druck
c_v	[J/(kg*K)]	spezifische Wärme bei konstantem Volumen
$\frac{\partial c}{\partial x}$	[mol/m ⁴]	Konzentrationsgefälle
D	[m]	Durchmesser Bohrung Rundlochdüse
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient

\underline{D}		Dehngeschwindigkeitstensor
D_0	[m ² /s]	auf eine unendliche Temperatur extrapolierter Diffusionskoeffizient
D_S	[m]	Durchmesser des extrudierten Strangs
δ	[m]	Durchbiegung
E_D	[N/m ²]	Elastizitätsmodul der Decklage im Sandwichverbund
ΔE_D	[J/mol]	Aktivierungsenergie der Diffusion
E_M	[N/m ²]	Elastizitätsmodul der Polymermatrix
E_S	[N/m ²]	Elastizitätsmodul des Schaums
EV_A		Expansionsverhältnis flächenbezogen
EV_D		Expansionsverhältnis durchmesserbezogen
EV_V		Expansionsverhältnis volumenbezogen
e		Eulersche Zahl
e	[m]	Abstand der Decklagen beim Sandwichverbund
e_0		Konstante für die Berechnung der repräsentativen Schergeschwindigkeit einer Rohrströmung
ε		Dehnung
$\dot{\varepsilon}$	[1/s]	Dehngeschwindigkeit
$\dot{\varepsilon}_0$	[1/s]	konstante Dehngeschwindigkeit
$\dot{\varepsilon}_{11}, \dot{\varepsilon}_{22}, \dot{\varepsilon}_{33}$	[1/s]	Komponenten des Dehngeschwindigkeits- tensors
ε_H		Hencky-Dehnung
F	[N]	Kraft
ΔF	[N]	Kraftänderung
$F(x)$		Funktion
F_1		erste Normalspannungsfunktion

F_2		zweite Normalspannungsfunktion
F_{\max}	[N]	Maximalkraft
F_u	[N]	Kraft bei 10 % Stauchung
F_Z	[N]	Zugkraft
f_0	[1/s]	Frequenz, mit der sich Gasmoleküle an Keime anlagern
f_D	[N/m ²]	Druckfestigkeit
f_S	[N/m ²]	Schubfestigkeit des Schaums
Φ		Volumenanteil der Schaummatrix in den Zellkanten
Φ	[1/(Pa ^{1/n} *s)]	Konstante des Potenzansatzes
ΔG	[J/mol]	freie Energie
ΔG_{het}	[J/mol]	freie Energie der heterogenen Nukleierung
ΔG_{het}^*	[J/mol]	heterogene Nukleierungsenergie
ΔG_{hom}	[J/mol]	freie Energie der homogenen Nukleierung
ΔG_{hom}^*	[J/mol]	homogene Nukleierungsenergie
G_S	[N/m ²]	Schubmodul Schaum
g		Konzentrationsfaktor
γ		Scherung
$\dot{\gamma}$	[1/s]	Schergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_{nevt}$	[1/s]	newtonsche Schergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_{rep}$	[1/s]	repräsentative Schergeschwindigkeit
H	[m]	Dicke der Schaumplatte
ΔH_L	[J/mol]	molare Lösungsenthalpie
η	[Pa*s]	Viskosität
η^*	[Pa*s]	komplexe Viskosität
η_E	[Pa*s]	Dehnaviskosität

η_{rep}	[Pa*s]	repräsentative Viskosität
I	[m ⁴]	Flächenträgheitsmoment
I_D	[m ⁴]	Flächenträgheitsmoment der Decklage im Sandwichverbund
I_S	[m ⁴]	Flächenträgheitsmoment der Schaumkernschicht im Sandwichverbund
J	[mol/(m ² s)]	Teilchenstromdichte
K	[Pa*s ⁿ]	Parameter des Potenzansatzes
K_{CO_2}		Konzentration des gelösten Treibgases in Prozent
K_{het}		Konzentration des Nukleierungsmittels in Prozent
k		Faktor
L	[m]	Düsenlänge
l	[m]	Länge
l_0	[m]	Ausgangslänge
\ln		natürlicher Logarithmus
λ	[W/(m*K)]	Wärmeleitfähigkeit
M_D, M_S	[Nm]	Moment
M_p	[Nm]	plastisches Moment
m		Parameter des Potenzansatzes
m_E		Dehnmomenparameter
N_D, N_S	[Nm]	Normalkräfte
N_{Loch}		Anzahl der Löcher der Viellochblende
N_{hom}	[mol/(m ³ s)]	homogene Nukleierungsrate
N_{nukl}	[mol/(m ³)]	Nukleierungsdichte
Nu		Nusselt-Zahl
n		Anzahl

n		Exponent Potenzansatz
ν		Poisson Zahl
p	[Pa]	Druck
Δp	[Pa]	Druckabfall, Druckdifferenz
$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	[Pa/s]	Druckabfallsrate
p_0	[Pa]	Ausgangsdruck
p_D	[Pa]	Massedruck im der Düse
p_{Ex2}	[Pa]	Massedruck im Extruder
p_{Gas}	[Pa]	Massedruck an der Treibmittelinjizierung
p_m	[Pa]	mittlerer Massedruck
p_{SS}	[Pa]	Massedruck an der Schneckenspitze
p_α	[Pa]	Druck im Inneren einer Gasblase
p_γ	[Pa]	Druck im der Gasblase umgebenden, viskoelastischen Medium
$\Delta p_{\alpha\gamma}$	[Pa]	Druckdifferenz zwischen dem Inneren des Nukleus und der Umgebung
π		mathematische Konstante
θ	[°]	Aufschäumwinkel
R	[m]	Radius
$R(t)$	[m]	zeitabhängiger Radius
R	[J/(mol*K)]	universelle Gaskonstante
r	[m]	Radius
r^*	[m]	kritischer Radius
r_s	[m]	repräsentativer Radius
ρ	[kg/m ³]	Dichte
ρ_{CO_2}	[kg/m ³]	Dichte von CO ₂
ρ_g	[kg/m ³]	Dichte Treibgas

ρ_M	[kg/m ³]	Dichte der Polymermatrix
ρ_S	[kg/m ³]	Dichte des Schaums
ρ_γ	[kg/m ³]	Dichte des viskoelastischen Mediums, welches die Gasblase umgibt
S	[g _{gas} /(g _{polymer} ·Pa)]	Sorptionsgleichgewichtskonstante
$S(t)$	[m]	zeitabhängiger Radius der vom Blasenwachstum beeinflussten Region
S_0	[g _{gas} /(g _{polymer} ·Pa)]	auf unendliche Temperatur extrapolierter Löslichkeitskoeffizient
S_e	[N/m ²]	Steifigkeit der Zellkante
σ	[N/m ²]	Spannung (Zug, Druck)
σ_D	[N/m ²]	Biegespannung der Decklage des Sandwiches
σ_N	[N/m ²]	Normalspannung
σ_{pIS}	[N/m ²]	Festigkeit des Schaums
$\sigma_{\alpha\gamma}$	[N/m]	Grenzflächenspannung Nukleus/Polymer
$\sigma_{\gamma M}$	[N/m ²]	Streckgrenze der Polymermatrix
T	[°C]	Temperatur
\bar{T}	[°C]	mittlere Temperatur
ΔT	[°C]	Temperaturdifferenz
T_0	[°C]	Masseintrittstemperatur, Bezugstemperatur
T_{DK}	[°C]	Temperatur des Düsenkörpers
T_{DL}	[°C]	Temperatur der Düsenlippe
T_g	[°C]	Glasübergangstemperatur
T_K	[°C]	Kristallisationstemperatur
T_M	[°C]	Massetemperatur
T_m	[°C]	Schmelztemperatur
T_w	[°C]	Wandtemperatur

T_{Zyl}	[°C]	Temperatur im Extruderzylinder
t	[m]	Dicke
t	[s]	Zeit
Δt	[s]	Zeitraum
t_D	[m]	Dicke der Decklage im Sandwichverbund
t_e	[m]	Dicke der Zellkante
t_f	[m]	Dicke der Zellwand
t_S	[m]	Dicke der Schaumkernschicht im Sandwichverbund
τ	[N/m ²]	Schubspannung
τ_{rep}	[N/m ²]	repräsentative Schubspannung
τ_S	[N/m ²]	Schubspannung im Schaumkern
U	[m]	Umfang
ΔU	[J/mol]	Aktivierungsenergie
V	[m ³]	Volumen
\dot{V}	[m ³ /s]	Volumendurchsatz
V_0	[m ³]	Bezugsvolumen
V_B	[m ³]	Volumen des Probenhalters bei der Messung der Löslichkeit von CO ₂ in Polymerschmelzen
\dot{V}_B	[m ³ /s]	Volumenstrom in einer Düsenbohrung
V_D, V_S	[N]	Schubkräfte
V_f	[m ³]	Volumen der Polymermatrix in den Zellwänden
V_M	[m ³]	Volumen der Polymermatrix
$V_{M'}$	[m ³]	Volumen des Polymers
V_S	[m ³]	Volumen des Schaums
$V_{S'}$	[m ³]	Volumen des Polymers samt gelöstem Treibmittel

V_α	[m ³]	Volumen Nukleus
v	[m ³ /kg]	spezifisches Volumen
\bar{v}_z	[m/s]	mittlere Strömungsgeschwindigkeit
W	[kg]	Gewicht
W_g	[kg]	Gewichtsanteil der gelösten Gasmenge
w	[m]	Gesamtverformung
w_B	[m]	Verformung infolge Biegebeanspruchung
w_S	[m]	Verformung infolge Schubbeanspruchung
X_M		mechanische Eigenschaft Polymermatrix
X_S		mechanische Eigenschaft Schaum
x_1, x_2, x_3		kartesische Koordinate
x, y, z		kartesische Koordinate
ψ		Faktor der Konzentration des Treibgases bei der vertikalen Verschiebung der Viskositätskurve um den Gaskonzentrationsfaktor a_{KCO_2}

12. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1a: Globaler Verbrauch an Kunststoffen [2].....	6
Abbildung 1b: Werkstoffanteile der Schaumkunststoffe in Deutschland 2009 [3]	6
Abbildung 2: Verarbeitungsbereiche beim Schäumen amorpher und teilkristalliner Thermoplaste [6].....	11
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Deformation eines Zylinders unter einer uniaxialen Dehnbeanspruchung	12
Abbildung 4: Messprinzip des Membrane-Inflation-Rheometers [7]	14
Abbildung 5: Biaxiale Spannungs/Dehnungs-Kurven von Mischungen unterschiedlicher PP-Typen bei 160°C Massetemperatur und ein Dehngeschwindigkeit von 5 s ⁻¹ [6]	15
Abbildung 6: Funktionsprinzip eines Rheotensgeräts. Die Kraft wird indirekt über die Verschiebung des Wägebalkens bestimmt.....	16
Abbildung 7: Typische Rheotensmesskurve für ein Polypropylen	17
Abbildung 8: Löslichkeit verschiedener Treibgase (N ₂ , CO ₂ , Butan, Isobutan) in PP [16]	23
Abbildung 9: Apparatur zur Messung der Löslichkeit von Treibgasen in Polymeren [17]	24
Abbildung 10: Phasendiagramm von CO ₂ [20]	25
Abbildung 11: Charakteristik der expandierbaren Microspheres [30]	33
Abbildung 12: Verlauf des Expansionsprozesses der Expancel Type 009-80 nach der TMA Messmethode (Thermomechanische Analyse) [30]	35
Abbildung 13: SEM Aufnahmen des LaminaeX-Schaums mit Dichte 600 kg/m ³ bei einem Treibmittelanteil von 2 Gew.-% Microspheres	36
Abbildung 14: Schematischer Verfahrensablauf beim Schäumen mit physikalischen Treibmitteln [31].....	37
Abbildung 15: Expansionsprozess bei der Schaumextrusion	39
Abbildung 16: Prinzipskizze zum Extrusionsschäumen [32].....	40
Abbildung 17: Anlagenvarianten und Produktbeispiele [32].....	40
Abbildung 18: Tandemanlage [32].....	41
Abbildung 19: Temperatur- und Druckeinfluss auf die Treibfluidphase [33].....	42

Abbildung 20: Temperatureinfluss auf die Polymerphase [33].....	43
Abbildung 21: Aufenthaltsvolumina innerhalb eines Polymer/Treibfluid-Systems [33]...	44
Abbildung 22: Einfluss des Drucks auf die Anzahl der absorbierten Fluidmoleküle [33]	45
Abbildung 23: Einfluss der Temperatur auf die Anzahl absorbiertes Treibfluidmoleküle [33].....	46
Abbildung 24: Sättigungskonzentration von CO ₂ in PP als Funktion des Drucks bei verschiedenen Temperaturen. Die Werte bei 188°C (ausgefüllte Quadrate) wurden mit dem von Durril und Griskey angegebenen Löslichkeitskoeffizienten für CO ₂ in PP von $4,45 \cdot 10^{-4}$ [g _{gas} /(g _{polymer} ·Pa)] ermittelt. Die Löslichkeitskoeffizienten für die anderen Temperaturen wurden mit der Lösungsenthalpie von -3350 J/mol berechnet [36].....	47
Abbildung 25: Viskositätsreduktion in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil des physikalischen Treibmittels (physical foaming agent, PFA) [44]	52
Abbildung 26: Scherviskosität von WB130HMS bei 160°C und verschiedenen CO ₂ -Anteilen, korrigiert nach Rabinowitch [45].....	53
Abbildung 27: Notwendige Aktivierungsenergie G^*_{hom} und kritische Nukleierungskeimgröße r^* in der klassischen Nukleierungstheorie [37]	56
Abbildung 28: Vergleich von homogener und heterogener Hohlräumbildungsarbeit [37]	57
Abbildung 29: Aktive und passive Nukleierungsmechanismen [48].....	58
Abbildung 30: Schaumdichte in Abhängigkeit des Nukleierungsmittelanteils [49]	59
Abbildung 31: Einfluss der Talkzugabe zur Nukleierung auf das Prozessfenster [50] ...	60
Abbildung 32: Erscheinungsbilder bei Düsenaustritt von begasten Thermoplastschmelzen mit zugesetztem Talkum [50].....	61
Abbildung 33 links: Statischer Mischer der Fa. Sulzer Chemtech, Winterthur, Schweiz rechts: Temperaturverteilung mit und ohne statischem Mischer [51]	62
Abbildung 34: Schlauchfoliensäumen [32]	64
Abbildung 35: Platten- /Flachfoliensäumen mittels Breitschlitzdüse [37]	64
Abbildung 36: Freie Verschäumung [52]	65
Abbildung 37: Celuka-Verfahren [52].....	66

Abbildung 38: Dichteverteilung über die Dicke gemessen an 10 mm dicken PVC-U Platten, Vergleich von freier Aufschäumung (linkes Bild) mit dem Celuka Verfahren (rechtes Bild) [52]	66
Abbildung 39: Verfahren der partiellen Aufschäumung. a) Düse, b) Kalibriereinheit, c) Polymerschaum [52]	67
Abbildung 40: Viellochdüse (engl: „multi hole die“) [37]	68
Abbildung 41: Schematische Darstellung einer wachsenden Gasblase mit dem Radius $R(t)$, die von einer ebenfalls wachsenden Hülle an beeinflusster Polymerschmelze mit dem Radius $S(t)$ umgeben ist. In dem Diagramm ist der Verlauf der Gaskonzentration $K_{CO_2}(r,t)$ in der Hülle schematisch dargestellt, wobei C der Sättigungskonzentration des Gases in der Polymerschmelze entspricht [nach 58].	70
Abbildung 42: Blasen mit umliegenden Zonen geringer gelöster Gaskonzentration K_{CO_2} , wo keine weitere Nukleierung stattfinden kann. Ist der Abstand benachbarter Zellen (Gasblasen) größer als die niederkonzentrierten Zonen, kommt es weiterhin zu Zellnukleierung. Anderenfalls ist das Zellwachstum der Nukleierung bevorzugt [38].	72
Abbildung 43: Einfluss der Druckabfallsrate auf die Keimbildung [48]	73
Abbildung 44: Darstellung des Einflusses der Schmelztemperatur auf die Expansionsrate beim Düsenaustritt [58]	76
Abbildung 45: Einflussfaktoren auf die mechanischen Eigenschaften des Schaums, Modell von Gibson und Ashby [16, 62]	79
Abbildung 46: Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Kunststoffschaums bei Druckbelastung [60]	79
Abbildung 47: Kubisches Modell eines offenzelligen Schaums und die Zellkantendurchbiegung („cell edge bending“) während linear-elastischer Verformung [60]	80
Abbildung 48: Kubisches Modell eines geschlossenzelligen Schaums [60]	83
Abbildung 49: Prinzipielle Darstellung des Anlagenkonzeptes	89
Abbildung 50: Einzugszone und Kompressionszone der doppelgängigen Schaumschnecke	91
Abbildung 51: Meteringzone und Blisterring der doppelgängigen Schaumschnecke	91
Abbildung 52: Blisterring und Maddockscherteil	92

Abbildung 53: Schematische Darstellung der Gasdosierstation [Linde Gas].....	93
Abbildung 54: Mischteil.....	94
Abbildung 55: Simulation des Temperaturprofils in [°C] mit Polyflow S vor und nach der Mischsektion in der Zylinderverlängerung bei Kühlung über den öltemperierten Zylindermantel [63].....	95
Abbildung 56: Mischelement des SMR-Mischers der Fa. Sulzer, bzw. Zylinderteil mit integrierten Mischelementen und 2 Heizzonen [Sulzer Chemtech]	96
Abbildung 57: Mischzustand von mehreren Materialkomponenten nach 4, 6 und 8 Mischelementen [Sulzer Chemtech]	96
Abbildung 58: Rohrbündel des CSE-XR Wärmetauschers der Fa. Fluitec [Fluitec].....	97
Abbildung 59: Kopie der Werkstattzeichnung des kompletten Fluitec Wärmetauschersystems CSE-XR, Rohrbündel und Doppelmantel, beide öltemperierbar [Fluitec] ..	98
Abbildung 60: Entwicklung der Massetemperatur von Daploy WB130HMS (Borealis) in [°C] bei 3 Mischsektionen im Rohrbündel. Die Simulation der Fa. Fluitec bestätigt die hohe Kühlleistung des Wärmetauschers. Bereits nach einem Segment ist die Masse von 220°C auf 160°C abgekühlt [Fluitec].....	98
Abbildung 61: Auftrag der tatsächlichen Massetemperatur über der Temperatur des Temperiermediums Öl im dynamischen Mischteil der 8D Zylinderverlängerung und im CSE-XR Mischer.....	99
Abbildung 62: Skizze der Rundlochdüsen mit der Länge L und dem Durchmesser D.	101
Abbildung 63: Kopie der Zusammenstellungszeichnung der Viellochdüse: (1) öltemperierbarer Düsenkörper, (2) Düsenkanal, (3) Flansch, (4, 5, 6) Dichtringe, (7) öltemperierbare Düsenlippenplatte, (9) integrierte Vielloch-Blende, (8, 10) Fixierungsschlitze für die Blende	102
Abbildung 64: Detail 9: Vielloch-Düseneinsatz; Durchmesser der Löcher 1,5 mm, Länge 20 mm. Der horizontale Mittelpunktabstand beträgt 7 mm, der vertikale 4 mm.	103
Abbildung 65: Spezifisches Volumen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur aus pvT-Messung mit isobarer Abkühlung	105
Abbildung 66: Die stationäre Scherviskosität (Rotationsmodus) und die komplexe Viskosität (Schwingungsmodus) von PPC3640 als Funktion der Schergeschwindigkeit bzw. Kreisfrequenz. Im Bereich bis $1 \text{ s}^{-1} = 1 \text{ rad/s}$ stimmen die	

Viskositäten aus den unterschiedlichen Messmethoden überein, d.h. es gilt die Cox-Merz-Regel [siehe auch 64].....	107
Abbildung 67: Viskosität von PPC3640 als Funktion der Kreisfrequenz im Schwingungsversuch am Kegel-Platte-Rheometer, gemessen am IKV Leoben und im Vergleich dazu, die vom Rohmaterialhersteller gemessenen Daten [siehe auch 64].....	107
Abbildung 68: Viskositätskurve von PPC3640 aus Messungen am Kegel-Platte-Rheometer (offene Symbole) und am HKR (volle Symbole). Die Kurven folgen dem Carreau-Ansatz bestimmt für 200°C und 210°C [siehe auch 64].....	109
Abbildung 69: Prinzipdarstellung des Extrusionsbypassrheometers am IKV-MUL. Wichtige Bestandteile sind neben der Rheometerstrecke mit den 4 Bohrungen für die Druck- und Temperaturmessung im Spalt die 3 Drosseln zur Einstellung des Masse-flusses über die Rheometerstrecke und konstanter Druckniveaus im gesamten System.	110
Abbildung 70: Skizze der Rheometerdüse mit den Messstellen für die Massetemperatur, T , und für den Rheometerein- und Rheometerausgangsdruck, p_1 und p_2 . Des weiteren sind die Positionen der Endmaße bei der Kalibrierung der Spalthöhe und die Haupt- und Zusatzspindeln dargestellt, die für eine planparallele Ausrichtung des Stempels garantieren.....	111
Abbildung 71: Darstellung der Temperaturkorrektur des Materials PPC3640 ohne gelöstem Treibmittel auf eine Bezugstemperatur von 200°C. Die Werte im Diagramm geben die tatsächlich gemessene Schmelzetemperatur im Rheometerspalt bei einer eingestellten Werkzeugtemperatur von 200°C an [siehe auch 64].	113
Abbildung 72: Viskositätskurven des Materials PPC 3640 bei einer Temperatur von 175°C und einem CO ₂ -Gewichtsanteil von 0, 1 und 2 %.....	114
Abbildung 73: Viskositätskurven des Materials PPC 3640 bei einer Temperatur von 180°C und einem CO ₂ -Gewichtsanteil von 0, 1, 2 und 4 %.....	115
Abbildung 74: Viskositätskurven des Materials PPC 3640 bei einer Temperatur von 190°C und einem CO ₂ -Gewichtsanteil von 0, 1, 2 und 4 %.....	115
Abbildung 75: Viskositätskurven des Materials PPC 3640 bei einer Temperatur von 200°C und einem CO ₂ -Gewichtsanteil von 0, 1 und 2 %.....	116

Abbildung 76: Temperaturinvariante Viskositätskurve für PPC3640 bei einer Bezugstemperatur von 190°C. Die Symbole repräsentieren verschobene Messpunkte und die Linie die temperaturinvariante Viskositätskurve nach dem Potenzansatz nach Ostwald/de Waele [siehe auch 64].	117
Abbildung 77: Temperaturinvariante Viskositätskurve der reinen Schmelze reduziert um einen Gaskonzentrationsfaktor a_{KCO_2} .	119
Abbildung 78: Scherviskositätskurven aus Versuchen am Kegel-Platte-Rheometer, Hochdruckkapillarrheometer und Extrusionsbypassrheometer der unbegasten Schmelze PPC3640 bei 200°C. Beim Vergleich der Viskositätsdaten wird der Einfluss der Vorscherung auf die Schmelzeviskosität ersichtlich [siehe auch 64].	120
Abbildung 79: Entwicklung des Temperaturprofils im Rundkanal	122
Abbildung 80: Bestimmung der Viskosität aus „repräsentativer“ Schergeschwindigkeit und Schubspannung in einem Rohr	124
Abbildung 81: Einfluss der Höhe des Druckabfalls auf den mittleren Zelldurchmesser. Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO ₂ bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Massetemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurden Düse 3 mit einem Druckabfall von 73 bar und Düse 2 mit einem Druckabfall von 48 bar. Die Druckabfallsrate lag bei beiden Düsen bei 30 MPa/s.	133
Abbildung 82: Einfluss der Höhe des Druckabfalls auf den Expansionsgrad EV_V . Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO ₂ bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Massetemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurden Düse 3 mit einem Druckabfall von 73 bar und Düse 2 mit einem Druckabfall von 48 bar. Die Druckabfallsrate lag bei beiden Düsen bei 30 MPa/s.	134
Abbildung 83: Einfluss der Druckabfallsrate auf den mittleren Zelldurchmesser bei unterschiedlichen Nukleierungsmittelanteilen. Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO ₂ bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Massetemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurden Düse 3 mit einer Druckabfallsrate von 30 MPa/s und Düse 1 mit einer Druckabfallsrate von 487 MPa/s. Der Druckabfall lag bei beiden Düsen bei 73 bar.	137
Abbildung 84: Mikroskopische Aufnahmen der Zellstrukturen bei verschiedenen Druckabfallsraten und der Verwendung von Hydrocerol NUC 5515.	138

-
- Abbildung 85 : Einfluss der Druckabfallsrate $\frac{\Delta p}{L} \bar{v}_z$ und der Dosiermenge von NUC 5515 auf das optimale Volumenexpansionsverhältnis EV_V . Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO_2 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Massetemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurden Düse 3 mit einer Druckabfallsrate von 30 MPa/s und Düse 1 mit einer Druckabfallsrate von 487 MPa/s. Der Druckabfall lag bei beiden Düsen bei 73 bar. 139
- Abbildung 86: Aufschäumverhalten von fein- und grobporigen Schäumen 140
- Abbildung 87: Optimale Schäumtemperatur in Abhängigkeit von der Zellgröße. Bei kleineren Zellgrößen, sei es durch Erhöhung der Druckabfallsrate oder des Nukleierungsmittelanteils, verschiebt sich das Expansionsoptimum zu niedrigerer Schäumtemperatur. Bei zu hohen Schäumtemperaturen reduziert sich die Expansion aufgrund des einsetzenden Gasverlust. Bei zu niedrigen Schäumtemperaturen wird die Expansion von der ansteigenden Dehnviskosität aufgrund einsetzender Kristallisation gehemmt. 141
- Abbildung 88: Aufbau der Versuchsanlage mit Fluitec CSE-XR Wärmetauscher..... 142
- Abbildung 89: Einfluss der Massetemperatur auf die Zellgröße. Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640, 0,5 Gew.-% CO_2 und 0,6 Gew.-% Hydrocerol NUC 5515 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h. Verwendet wurde Düse 3. 143
- Abbildung 90: Einfluss der Massetemperatur auf das Expansionsverhältnis EV_V . Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640, 0,5 Gew.-% CO_2 und 0,6 Gew.-% Hydrocerol NUC 5515 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h. Verwendet wurde Düse 3. 144
- Abbildung 91: Die aufgetragenen Werte stammen aus Versuchen mit PPC3640 und Hydrocerol NUC 5515 und verschiedenen Rundlochdüsen bei 180°C Massetemperatur. Für jede der 3 Düsen sind 9 Messpunkte eingetragen. Sie entsprechen den Dosiermengen 0 Gew.-%, 0,2 Gew.-%, 0,4 Gew.-%, 0,6 Gew.-%, 0,8 Gew.-%, 1 Gew.-%, 1,5 Gew.-%, 2 Gew.-% und 3 Gew.-% des Talkum Batches NUC 5515. Die größte Dosiermenge 3 Gew.-% ergibt dabei bei jeder Düse den kleinsten mittleren Zelldurchmesser. 145
- Abbildung 92: Rheotenskurven der Rohmaterialien bei 190°C [siehe auch 64] 150

Abbildung 93: Rheotenskurven der Materialien aus den Versuchsreihen A und B im Vergleich, ausgehend von reinem Material PPC3640 bei 190°C [siehe auch 64].	152
Abbildung 94: Rheotenskurven der Rohmaterialien bei 200°C [siehe auch 64]	153
Abbildung 95: Rheotenskurven der Materialien aus Versuchsreihe A bei 200°C [siehe auch 64].....	154
Abbildung 96: Rheotenskurven der Materialien aus Versuchsreihe B bei 200°C [siehe auch 64].....	155
Abbildung 97: Rheotenskurven (200°C) der reinen Materialien WB130HMS, PPC3640, BE50 und zweier Blends im Mischungsverhältnis 40/40/10/10 (PPC3640/BE50/PPH10060/WB130HMS) und 40/40/20/0 [siehe auch 64]	156
Abbildung 98: Darstellung der Rheotenskurven der Versuchsreihen A, B und E bei einer Massetemperatur von 190°C. Entlang der Ordinate wurde das Produkt aus Abzugskraft und Dehnbarkeit aufgetragen und mit der Schmelzefestigkeit des Materials PPC3640 normiert [siehe auch 64].	157
Abbildung 99: Mikroskopische Aufnahmen der Schaumproben aus den Versuchsreihen B (oben) und E (unten). Von oben nach unten steigt der Anteil der niedermolekularen PP-Type PPH10060 von 0 auf 20 Gew.-% auf Kosten der PP-Standardtype PPC3640. Von links nach rechts steigt der Anteil des hochmolekularen PPs BE50 von 20 auf 40 Gew.-%, ebenfalls auf Kosten des PPC3640-Anteils in der Mischung. Die Breite einer Spalte entspricht 12 mm der Schaumplatte (Maßstab 6:1).	163
Abbildung 100: Einfluss der Polymerrezeptur auf den mittleren Zelldurchmesser, Vergleich von reinem PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO ₂ mit dem Blend 40/40/20 und 0,5 Gew.-% CO ₂ . Gemessen wurden diese Werte bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Massetemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3. Beide Materialrezepturen haben ähnliche Scherviskosität. Der Druckabfall liegt bei beiden Rezepturen bei ca. 73 bar.	167
Abbildung 101: Zellstrukturen von PPC3640 verglichen mit dem Blend 40/40/20 bei verschiedenen Anteilen an Nukleierungsmittel (Hydrocerol NUC 5515; 50 Gew.-% Talkum).....	169

-
- Abbildung 102: Einfluss der Polymermatrix auf das Expansionsverhältnis EV_V . Vergleich von reinem PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO_2 mit dem Blend 40/40/20 und 0,5 Gew.-% CO_2 . Gemessen wurden diese Werte bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Masstemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3. Beide Materialrezepturen haben ähnliche Scherviskosität. Der Druckabfall liegt bei beiden Rezepturen bei ca. 73 bar. 170
- Abbildung 103: Einfluss der Polymermatrix auf das Expansionsverhältnis EV_D . Vergleich von reinem PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO_2 mit dem Blend 40/40/20 und 0,5 Gew.-% CO_2 . Gemessen wurden diese Werte bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Masstemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3. Beide Materialrezepturen haben ähnliche Scherviskosität. Der Druckabfall liegt bei beiden Rezepturen bei ca. 73 bar. 171
- Abbildung 104: Einfluss der Höhe des CO_2 -Gehalts auf den mittleren Zelldurchmesser. Gemessen wurden diese Werte beim Blend 40/40/20 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Masstemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3. 173
- Abbildung 105: Zellstrukturen vom Blend 40/40/20 mit verschiedenen Talkumanteilen (Hydrocerol NUC 5515) bei 0,5 Gew.-% und 1 Gew.-% CO_2 175
- Abbildung 106: Einfluss der Höhe des CO_2 -Gehalts auf das Expansionsverhältnis EV_V . Gemessen wurden diese Werte beim Blend 40/40/20 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Masstemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3. 176
- Abbildung 107: Expansionsverhältnis EV_V in Abhängigkeit von der Masstemperatur 177
- Abbildung 108: Einfluss von Talkum (Hydrocerol NUC 5515; 50 Gew.-% Talkum) auf die Zellgröße. Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO_2 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Masstemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3. 180
- Abbildung 109: Zellstrukturen von PPC3640 bei steigendem Talkumanteil (Hydrocerol NUC 5515)..... 181
- Abbildung 110: Einfluss von endothermem Treibmittel (Hydrocerol NUC 5532; 20 Gew.-% Bikarbonat und Zitronensäure) auf die Zellgröße. Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO_2 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Masstemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3. 182

Abbildung 111: Zellstrukturen von PPC3640 bei steigendem Anteil an endothermem Treibmittel (Hydrocerol NUC 5532).....	183
Abbildung 112: Einfluss von Microspheres (Expancel 950MB120; 65 Gew.-% Microspheres) auf die Zellgröße. Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO ₂ bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Masstemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3.....	183
Abbildung 113: Zellstrukturen von PPC3640 bei steigendem Anteil an Microspheres (Expancel 950MB120).....	184
Abbildung 114: Einfluss von verschiedenen Nukleierungsadditiven auf die Zellgröße (Zusammenfassung der Abbildungen 108, 110 und 112).....	185
Abbildung 115: Einfluss von verschiedenen Nukleierungsadditiven auf die Zellgröße bei unterschiedlicher PP Grundrezeptur, Vergleich von PPC3640 mit 0,5 Gew.-% und dem 40/40/20 Blend mit 0,5 Gew.-%	186
Abbildung 116: Einfluss von verschiedenen Nukleierungsadditiven auf das Expansionsverhältnis EV_V . Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO ₂ bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Masstemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3.	187
Abbildung 117: Expansionsverhältnis EV_V in Abhängigkeit von der Zellgröße. (Werte aus Abbildung 114 und 116) Die Werte stammen aus den Versuchen mit PPC 3640 und 0,5 Gew.-% CO ₂ und verschiedenen Nukleierungsadditiven bei 180°C Masstemperatur. Die neun blauen Wertepaare bilden die Versuche mit 0 Gew.-%, 0,2 Gew.-%, 0,4 Gew.-%, 0,6 Gew.-%, 0,8 Gew.-%, 1 Gew.-%, 1,5 Gew.-%, 2 Gew.-% und 3 Gew.-% Hydrocerol NUC 5515 ab, die 4 grünen Wertepaare jene mit 0,2 Gew.-%, 0,4 Gew.-%, 0,6 Gew.-% und 0,8 Gew.-% Expancel 950MB120 und die orangen jene mit 0,1 Gew.-%, 0,2 Gew.-%, 0,3 Gew.-% und 0,4 Gew.-% Hydrocerol NUC 5532. Die höchste Dosiermenge führt dabei jeweils zu den geringsten Zelldurchmessern.....	188
Abbildung 118: Aufschäumverhalten mit NUC 5515 und NUC 5532 als Nukleierungsmittel.....	190
Abbildung 119: Aufschäumverhalten mit 950MB120 als Nukleierungsmittel	190

-
- Abbildung 120: Fotografien der Aufschäumergebnisse von PPC3640 mit Hydrocerol NUC 5515, Expancel 950MB120 und Hydrocerol NUC 5532 191
- Abbildung 121: Aufschäumverhalten von mit 950MB120 nukleiertem PPC3640..... 192
- Abbildung 122: Expansionsgrad EV_D , ausgedrückt durch das Verhältnis vom Durchmesser des strangförmigen Schaumprodukts und des Düsendurchmessers, in Abhängigkeit von der Zellgröße. Versuche mit PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO_2 und verschiedenen Nukleierungsadditiven bei 180°C Massetemperatur. Die 9 blauen Messwerte entsprechen den Dosiermengen 0 Gew.-%, 0,2 Gew.-%, 0,4 Gew.-%, 0,6 Gew.-%, 0,8 Gew.-%, 1 Gew.-%, 1,5 Gew.-%, 2 Gew.-% und 3 Gew.-% des Talkum Batches NUC 5515, die 4 orangefarbenen den Dosiermengen 0,1 Gew.-%, 0,2 Gew.-%, 0,3 Gew.-% und 0,4 Gew.-% des chemischen Treibmittels NUC 5532 und die 4 grünen den Mengen 0,2 Gew.-%, 0,4 Gew.-%, 0,6 Gew.-% und 0,8 Gew.-% des Microspheres-batches 950MB120. Die größten Dosiermengen ergeben dabei immer den kleinsten mittleren Zelldurchmesser. 194
- Abbildung 123: Expansionsgrad EV_D in Abhängigkeit von der Zellgröße. Gemessen wurden diese Werte bei PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO_2 und dem 40/40/20 Blend und 0,5 Gew.-% CO_2 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Massetemperatur von ca. 180°C. Verwendet wurde Düse 3..... 195
- Abbildung 124: Einfluss von Talkum (Hydrocerol NUC 5515) auf die Zellgröße. Vergleich der Ergebnisse mit der Rundlochdüse 3 und der Viellochdüse. Gemessen wurden diese Werte beim 40/40/20 Blend und 0,5 Gew.-% CO_2 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Massetemperatur von ca. 180°C..... 197
- Abbildung 125: Zellstrukturen mit der „Multi“-Lochdüse und der Rundlochdüse 3 mit dem Blend 40/40/20 bei verschiedenen Talkumanteilen (Hydrocerol NUC 5515 enthält 50 Gew.-% Talkum)..... 199
- Abbildung 126: Einfluss von verschiedenen Nukleierungsadditiven auf die Zellgröße. Vergleich der Ergebnisse mit der Rundlochdüse 3 und der Viellochdüse. Gemessen wurden diese Werte beim 40/40/20 Blend und 0,5 Gew.-% CO_2 bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Massetemperatur von ca. 180°C..... 200
- Abbildung 127: Einfluss von Talkum (Hydrocerol NUC 5515; 50 Gew.-% Talkum) auf das Expansionsverhältnis EV_V . Vergleich der Ergebnisse mit der Rundlochdüse 3

und der Viellochdüse. Gemessen wurden diese Werte beim 40/40/20 Blend und 0,5 Gew.-% CO ₂ bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Masstemperatur von ca. 180°C.....	201
Abbildung 128: Expansionsgrad EV_V in Abhängigkeit von der Zellgröße. Vergleich der Ergebnisse mit der Rundlochdüse 3 und der Viellochdüse. Gemessen wurden diese Werte beim 40/40/20 Blend und 0,5 Gew.-% CO ₂ bei einem Durchsatz von 6,6 kg/h und einer Masstemperatur von ca. 180°C.	202
Abbildung 129: Prozessdaten der Versuche mit der Rundlochdüse 3 und der Viellochdüse am IKV , Viskositätsdaten aus den Messungen mit dem Bypassrheometer, Berechnung mit repräsentativen Größen.....	207
Abbildung 130: Berechnete Prozessdaten für eine Viellochblende aufbauend auf die Geometrie der IKV Viellochblende für eine Produktionsdüse	209
Abbildung 131: Berechnete Prozessdaten für eine Viellochblende aufbauend auf die Geometrie der Rundlochdüse 3 für eine Produktionsdüse	210
Abbildung 132: Erforderlicher Volumenstrom je Bohrung in Abhängigkeit vom Durchmesser der einzelnen Bohrungen für die Druckabfallsraten von 20 MPa/s und 30 MPa/s. Zugrunde liegen die Viskositätsdaten von PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO ₂	211
Abbildung 133: Expansionsgrad EV_A in Abhängigkeit vom Durchmesser der einzelnen Bohrungen für die Druckabfallsraten von 20 MPa/s und 30 MPa/s. Zugrunde liegen die Viskositätsdaten von PPC3640 und 0,5 Gew.-% CO ₂	212
Abbildung 134: Prüfkörper aus den Sandwichplatten	214
Abbildung 135: Sandwichverbund mit Schaumkern und Aluminiumdecklagen.....	216
Abbildung 136: Sandwichverbund mit Schaumkern und Aluminiumdecklagen.....	218
Abbildung 137: Sandwichverbund mit Schaumkern und Aluminiumdecklagen.....	219
Abbildung 138: Aufbau der 3 Punkt Biegeprüfung für das Sandwichbauelement.....	221
Abbildung 139: Spannungs-Dehnungs-Diagramm aus dem Zugversuch mit dem 40/40/20 Polymerblend; Sekanten-E-Modul = 1.200 MPa; Zugfestigkeit = 32 MPa	223
Abbildung 140: Anstieg der Schaumdichte durch das Verpressen zu Sandwichverbunde	224

Abbildung 141: Einfluss der Dichte des Schaumkerns auf den Schubmodul.....	225
Abbildung 142: SEM Aufnahmen der Schaumproben aus Total PPC3640 mit 0,5 Gew.- % CO ₂ und unterschiedlicher heterogener Nukleierung	227
Abbildung 143: Darstellung der Talkum nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 100 mit $\Phi = 0,95$ und $C_5 = C_5' = 0,31$...	228
Abbildung 144: Darstellung der mit chemischem Treibmittel nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 100 mit $\Phi = 0,99$ und $C_5 = C_5' = 0,28$	229
Abbildung 145: Darstellung der mit Microspheres nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 100 mit $\Phi = 0,8$ und $C_5 = C_5' = 0,375$	230
Abbildung 146: Relativer Schubmodul aufgetragen über die relative Dichte. Die durchgehenden Linien repräsentieren die Theorie nach [60] für geschlossenzellige Schäume.	231
Abbildung 147a: Sandwichverbund mit Schaumkern aus Blend 40/40/20 mit 2 Gew.-% NUC 5515.....	232
Abbildung 148: Vergleich der Verteilung der Durchmesser der Zellen eines mit Microspheres 950MB120 mit einem mit Talkum NUC 5515 nukleierten Schaums	234
Abbildung 149: Einfluss der Dichte auf die Schubfestigkeit des Schaumkerns	235
Abbildung 150: Darstellung der Talkum nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 102 mit $\Phi = 0,95$ und $C_6 = C_6' = 0,08$...	236
Abbildung 151: Darstellung der mit chemischem Treibmittel nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 102 mit $\Phi = 0,99$ und $C_6 = C_6' = 0,075$	237
Abbildung 152: Darstellung der mit Microspheres nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 102 mit $\Phi = 0,8$ und $C_6 = C_6' = 0,09$	238
Abbildung 153: Relative Schubfestigkeit aufgetragen über die relative Dichte. Die durchgehenden Linien repräsentieren die Theorie nach [60] für geschlossenzellige Schäume.	239
Abbildung 154: Kraft- Verformungskurve der Druckprüfung der Probe CBB10	240

Abbildung 155: Einfluss der Dichte des Schaumkerns der Sandwichverbunde auf den Druckmodul	242
Abbildung 156: Darstellung der Talkum nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 106 mit $\Phi = 0,95$ und $C_4 = C_4' = 0,85$...	243
Abbildung 157: Darstellung der mit chemischem Treibmittel nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 106 mit $\Phi = 0,99$ und $C_4 = C_4' = 1,05$	244
Abbildung 158: Darstellung der mit Microspheres nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 106 mit $\Phi = 0,8$ und $C_4 = C_4' = 1,1$	245
Abbildung 159: Relativer Elastizitätsmodul der Druckprüfung aufgetragen über die relative Dichte. Die durchgehenden Linien repräsentieren die Theorie für geschlossenzellige Schäume.	246
Abbildung 160: Einfluss der Dichte des Schaumkerns auf die Druckfestigkeit der Sandwichverbunde	247
Abbildung 161: Darstellung der Talkum nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 107 mit $\Phi = 0,95$ und $C_6 = C_6' = 2,5$	248
Abbildung 162: Darstellung der mit chemischem Treibmittel nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 107 mit $\Phi = 0,99$ und $C_6 = C_6' = 3$	249
Abbildung 163: Darstellung der mit Microspheres nukleierten Proben. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Theorie nach Gleichung 107 mit $\Phi = 0,8$ und $C_6 = C_6' = 4,5$	250
Abbildung 164: Relativer Druckfestigkeit bei 10 % Stauchung aufgetragen über die relative Dichte. Die durchgehenden Linien repräsentieren die Theorie für geschlossenzellige Schäume.	251
Abbildung 165: Relativer Schubmodul und relativer Elastizitätsmodul aufgetragen über die relative Dichte	252
Abbildung 166: Relative Schubfestigkeit und relative Druckfestigkeit aufgetragen über die relative Dichte	254

Abbildung 167: Kalkulation einer 20 mm Sandwichplatte mit Aluminiumdecklagen. Im linken Kalkulationsheet wird ein mit neuer CO₂-Schaumtechnologie geschäumter Kernwerkstoff verwendet, während das rechte Sheet auf dem aktuellen LaminaeX Schaum der Firma Isosport basiert..... 256

13. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Organische und anorganische physikalische Treibmittel [1]	21
Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften von CO ₂ im gasförmigen, flüssigen und überkritischen Zustand [21]	26
Tabelle 3: Permeabilität in Low-Density Polyethylen (0,920 g/cm ³) von organischen und anorganischen Treibgasen [1]	27
Tabelle 4: Strukturformeln einiger organischer Treibmittelcompounds [23]	32
Tabelle 5: Unexpandierte Microspheres in Pulverform [Angaben vom Hersteller, der Firma Expancel].....	34
Tabelle 6: Parameter für den Schmelzbereich für das Material PPC3640 nach Menges	105
Tabelle 7: Parameter des Careau-Ansatzes für das Material PPC3640 bei 200 und 210°C.....	108
Tabelle 8: Errechnete Temperaturerhöhung in den Rundlöchern der Düsen	123
Tabelle 9: Temperaturprofil entlang der Schäumenanlage	132
Tabelle 10: Temperaturprofil entlang der Schäumenanlage	136
Tabelle 11: Temperaturprofil entlang der Schäumenanlage	143
Tabelle 12: Rezepturen der Versuchsreihen A und B [siehe auch 64]	151
Tabelle 13: Rezepturen der Versuchsreihe E [siehe auch 64].....	158
Tabelle 14: Temperaturprofil entlang der Schäumenanlage. Alle eingestellten Werte außer den Temperaturen von Kühlzylinder, Düsenkörper und Düsenlippe wurden während der Messungen konstant gehalten [siehe auch 64].	159
Tabelle 15: Mikroskopische Aufnahmen der Schaumproben aus Versuchsreihe A. Von oben nach unten steigt der Anteil der PP-Schaumtype WB130HMS von 0 bis 100 Gew.-% in der Mischung mit PPC3640. Die Breite einer Spalte entspricht 12 mm der Schaumplatte (Maßstab 6:1). Die rechte Spalte zeigt die genaue Materialmischung, die dehnreologischen Kennzahlen, die erzielten Schaumdichten und die optimierten Verarbeitungsparameter [siehe auch 64].	162

Tabelle 16: Materialmischung, dehnrheologische Kennzahlen, erzielte Schaumdichten und optimierte Verarbeitungsparameter für Materialmischungen aus den Versuchsreihen B und E korrespondierend zu Abbildung 99 [siehe auch 64]	164
Tabelle 17: Temperaturprofil entlang der Schäumenanlage	166
Tabelle 18: Temperaturprofil entlang der Schäumenanlage	172
Tabelle 19: Temperaturprofil entlang der Schäumenanlage	179
Tabelle 20: Temperaturprofil entlang der Schäumenanlage	196
Tabelle 21: Beschriftung der Probekörper für Biege- und Druckprüfung	215
Tabelle 22: Nach Gleichung 109 berechnete Poisson-Zahlen der Schaumtypen.....	253

14. Anhang

TOTAL PETROCHEMICALS

Polypropylene PPC 3640

Technical data sheet
Polypropylene – Heterophasic Copolymer
Produced in Europe

Description

Polypropylene PPC 3640 is a nucleated heterophasic copolymer with a Melt Flow Index of 1.3 g/10 min. Polypropylene PPC 3640 is characterized by improved stiffness, creep resistance and high impact resistance.

Polypropylene PPC 3640 has been developed specifically for the extrusion of corrugated cardboard, corrugated and twin walled pipes, conduit pipe and other extrusion applications.

Characteristics

	Method	Unit	Typical Value
Rheological properties			
Melt Flow Index 230°C/2.16 kg	ISO 1133	g/10 min	1.3
Mechanical properties			
Tensile Strength at Yield	ISO 527-2	MPa	27
Elongation at Yield	ISO 527-2	%	6
Tensile modulus	ISO 527-2	MPa	1350
Flexural modulus	ISO 178	MPa	1300
Izod Impact Strength (notched)	ISO 180	kJ/m ²	
at 23°C			>50
at -20°C			7
Charpy Impact Strength (notched)	ISO 179	kJ/m ²	
at 23°C			>50
at -20°C			8
Hardness Rockwell - R-scale	ISO 2039-2		82
Thermal properties			
Melting Point	ISO 3146	°C	165
Vicat Softening Point	ISO 306	°C	
50N-50°C per hour			75
10N-50°C per hour			150
Heat Deflection Temperature	ISO 752	°C	
1.80 MPa - 120°C per hour			52
0.45 MPa - 120°C per hour			92
Other physical properties			
Density	ISO 1183	g/cm ³	0.905
Bulk Density	ISO 1183	g/cm ³	0.525

Handling and storage

Please refer to the safety data sheet (SDS) for handling and storage information. It is advisable to convert the product within one year after delivery provided storage conditions are used as given in the SDS of our product. SDS may be obtained from the website: www.totalpetrochemicals.biz

Polypropylene

Description

Polypropylene PPH 10060 is homopolymer with a Melt Flow Index of 35 g/10 min.

Polypropylene PPH 10060 is characterized by high fluidity and is particularly suitable for injection moulding applications. The material provides a good balance between stiffness and impact and allows reduced injection pressure, even for thin walled articles.

Characteristics

	Method	Unit	Typical Value
Rheological properties			
Melt Flow Index 230°C/2.16 kg	ISO 1133	g/10 min	35
Mechanical properties			
Tensile Strength at Yield	ISO 527-2	MPa	32
Elongation at Yield	ISO 527-2	%	9
Tensile modulus	ISO 527-2	MPa	1600
Flexural modulus	ISO 178	MPa	1500
Izod Impact Strength (notched) at 23°C	ISO 180	kJ/m ²	2.5
Charpy Impact Strength (notched) at 23°C	ISO 179	kJ/m ²	3
Hardness Rockwell - R-scale	ISO 2039-2		96
Thermal properties			
Melting Point	ISO 3146	°C	165
Vicat Softening Point	ISO 306	°C	
50N-50°C per hour			89
10N-50°C per hour			153
Heat Deflection Temperature	ISO 752	°C	
1.80 MPa - 120°C per hour			55
0.45 MPa - 120°C per hour			100
Other physical properties			
Density	ISO 1183	g/cm ³	0.905
Bulk Density	ISO 1183	g/cm ³	0.525

Handling and storage

Please refer to the safety data sheet (SDS) for handling and storage information. It is advisable to convert the product within one year after delivery provided storage conditions are used as given in the SDS of our product. SDS may be obtained from the website: www.totalpetrochemicals.biz

An Injection Moulding troubleshooting guide is available upon request.



Polypropylene

BE50-7032

Polypropylene Homopolymer for non-pressure pipes and extruded sheets

Description

BE50-7032 is a high molecular weight, low melt flow rate polypropylene homopolymer characterised by high stiffness, high heat distortion temperature and high resistance to thermal ageing.

The material is coloured grey based on RAL 7032.

Applications

BE50-7032 is recommended for non-pressure pipes and fittings, extruder sheets, solid rods, filter plates and other extrusion applications.

Industrial
Non-pressure pipe systems

Sheets and profiles

Physical Properties

Property	Typical Value	Test Method
	<small>Data should not be used for specification work</small>	
Density	905 kg/m ³	ISO 1183
Melt Flow Rate (230 °C/2,16 kg)	0,30 g/10min	ISO 1133
Melt Flow Rate (190 °C/5,0 kg)	0,60 g/10min	ISO 1133
Tensile Modulus (1 mm/min)	1.650 MPa	ISO 527
Tensile Strain at Yield (50 mm/min)	10 %	ISO 527-2
Tensile Stress at Yield (50 mm/min)	38 MPa	ISO 527-2
Vicat softening temperature B50, (50 N)	95 °C	ISO 306
Charpy Impact Strength, notched (23 °C)	7 kJ/m ²	ISO 179/1eA
Charpy Impact Strength, notched (-20 °C)	2 kJ/m ²	ISO 179/1eA

Processing Techniques


The actual conditions will depend on the type of equipment used. They will also depend on size and wall thickness of the pipe produced. Following parameters should be used as guidelines:

Extrusion

Following parameters should be used as guidelines:

Cylinder	190 - 230 °C
Head	200 - 230 °C
Die	200 - 230 °C
Melt temperature	200 - 230 °C

Specific recommendations for processing conditions can be determined only when the application and type of equipment are known. Please contact your local Borealis representative for such particulars.



Polypropylene
Daploy™ WB130HMS
 Polypropylene Homopolymer

Description

Daploy WB130HMS is a structurally isomeric modified propylene homopolymer.

It is a long chain branched homopolymer

Applications

Foamed insulation for pipes

Special features

Daploy WB130HMS is optimised to deliver:

Excellent processability
 High stiffness

High service temperature
 Foamability in foam extrusion processes

Physical Properties

Property	Typical Value	Test Method
	<small>Data should not be used for specification work</small>	
Melt Flow Rate (230 °C/2,16 kg)	2,0 g/10min	ISO 1133
Tensile Modulus	2.000 MPa	ISO 527-2

Application Related Properties

Property	Typical Value	Test Method
	<small>Data should not be used for specification work</small>	
Melt strength	31 c N	Borealis Method
Melt Extensibility	250 mm/sec	Borealis Method

Storage

Daploy WB130HMS should be stored in dry conditions at temperatures below 50°C and protected from UV-light. Improper storage can initiate degradation, which results in odour generation and colour changes and can have negative effects on the physical properties of this product.

More information on storage is found in our "Safety data sheet" / "Product safety information sheet".

Technical Product Information
HYDROCEROL[®] NUC 5515
Treib- & Nukleierungsmittel

Allgemeines	Chemische Substanzen, die unter Wärmeeinwirkung reagieren und bei der Zersetzung Gas abspalten, werden als „Chemische Treibmittel“ bezeichnet. In Direktbegasungs-Prozessen können diese „Chemischen Treibmittel“ als Nukleierungsmittel eingesetzt werden, um besonders feine und gleichmäßige Zellstrukturen zu erreichen.
Beschreibung	HYDROCEROL [®] NUC 5515 ist ein Nukleierungsmittel beim physikalischen Aufschäumen thermoplastischer Kunststoffe. Wirksame Bestandteile: 50%
Physikalische Form	Weißes Granulat
Technische Daten	
Anwendungen	Zellnukleierung in direktbegasteten PE- und PS-Schäumen. Besonders geeignet für PE-Anwendungen
Vorteile	Leicht zu dosieren
Dosierung	1,0 - 3,0 %: Direktbegasung (Nukleierung und Zellregulierung)
Bemerkungen	Das Material sollte kühl und trocken gelagert und nicht dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt werden.
Verpackungseinheit	20 kg Sack

Technical Product Information

HYDROCEROL[®] NUC 5532

Treib- & Nukleierungsmittel

Allgemeines	Chemische Substanzen, die unter Wärmeeinwirkung reagieren und bei der Zersetzung Gas abspalten, werden als „Chemische Treibmittel“ bezeichnet. In Direktbegasungs-Prozessen können diese „Chemischen Treibmittel“ als Nukleierungsmittel eingesetzt werden, um besonders feine und gleichmäßige Zellstrukturen zu erreichen.
Beschreibung	HYDROCEROL [®] NUC 5532 ist ein Chemisches Treib- und Nukleierungsmittel zum Aufschäumen thermoplastischer Kunststoffe. Wirksame Bestandteile: 20%.
Physikalische Form	Weisses Granulat, endothermes Chemisches Treibmittel-Masterbatch
Technische Daten	Beginn der Zersetzung: 160°C. Um Gasverluste in der Einzugszone zu vermeiden, sollte hier die Temperatur im Rahmen des Verarbeitungsfensters des Kunststoffs möglichst niedrig sein (z.B. 160 - 180°C). Um eine optimale Gasausbeute zu erreichen, sollte die Verarbeitungstemperatur mindestens 220°C betragen.
Anwendungen	Zellnukleierung in direktbegasteten PE- und PS- Schäumen
Vorteile	Leicht zu dosieren Ungiftige Zersetzungsprodukte Breites Einsatzspektrum
Dosierung	0,5 - 3,0 %: Direktbegasung (Nukleierung und Zellregulierung))
Bemerkungen	Das Material sollte kühl und trocken gelagert und nicht dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt werden.
Verpackungseinheit	20 kg Sack, 25 kg Karton

EXPANCEL[®] Microspheres

Product Specification

EXPANCEL MB

Masterbatch with Unexpanded Microspheres

EXPANCEL	Grade of Microsphere	Concentration of Microspheres	Carrier	Height of ¹⁾ foaming (mm)	Bulk density (g/l)
092 MB 120	092-120	65 ± 1	EVA*	90 - 140 (200°C)	400 - 400
930 MB 120	930-120	65 ± 1	EVA*	100 - 150 (200°C)	370 - 450
950 MB 80	950-80	65 ± 1	EVA*	80 - 130 (210°C)	420 - 500
950 MB 120	950-120	65 ± 1	EVA*	80 - 130 (210°C)	420 - 500

Not all grades available in all locations. Check local sales office for availability.

* EVA = Copolymer of ethylene vinylacetate

1) Analytical Method QMS-56