



Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung

Dissertation

Abschätzung der Schaumeigenschaften
durch Messung der rheologischen
Materialeigenschaften und gezielte
Beeinflussung der Schaummorphologie
durch Anpassung der
Materialformulierungen und
Düsengeometrie in der Schaumextrusion

Dipl.-Ing. Matthias Walluch, BSc

Jänner 2019

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.

Datum

Unterschrift

*Wer von Anfang an schon sicher weiß,
wohin sein Weg führen wird,
wird es nicht sehr weit bringen.*
- Napoleon Bonaparte

Danksagung

Die vorliegende Forschungsarbeit wurde im COMET-Projekt „Physically gassed semi-finished parts – influence of process and materials on foam structure and properties“ (Projekt-Nr.: V-2.02) bzw. „Process scale up and realization of a new die concept for physical foam extrusion“ (VI-2.04) an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms COMET des Bundesministeriums für Digitalisierung und Wirtschaftsstandort und des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie unter Beteiligung des Lehrstuhls für Kunststoffverarbeitung an der Montanuniversität Leoben erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark, Niederösterreich und Oberösterreich gefördert.

Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Clemens Holzer, Vorstand des Lehrstuhls für Kunststoffverarbeitung, gilt mein besonderer Dank für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit, die laufende Unterstützung und die wertvollen konstruktiven Anregungen. Für die laufende wissenschaftliche Betreuung und die ständige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sowie für die zahlreichen gewinnbringenden Denkanstöße und Diskussionen bedanke ich mich bei Herrn em. Univ. Prof. Dr.-Ing. Günter R. Langecker ganz besonders.

Bei den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Kunststoffverarbeitung, im Speziellen bei Dipl.-Ing. Stephan Schuschnigg, möchte ich mich für die laufende Unterstützung bei der Lösung von technischen und mathematischen Problemen bedanken.

Für den ständigen fachlichen Austausch, der zur Lösung zahlreicher kleiner und mittlerer Probleme beigetragen und mich auf den finalen Weg gebracht hat, sowie für die vielen weniger fachlichen Diskussionen, die zur Steigerung der Motivation und Arbeitsmoral beigetragen haben, bin ich allen meinen Kolleginnen und Kollegen am PCCL und dem Department für Kunststofftechnik sehr dankbar. Besonders möchte ich hier Anna Kaltenegger-Uray, Roman Kerschbaumer, Michael Fasching, Thomas Hutterer, Matthias Haselmann, Alexander Eder, Sabrina Winkler, Julia Roitner, Ivica Duretek, Rudolf Schatzer sowie Bernd Geißler hervorheben.

Schließlich möchte ich mich herzlich bei meiner Familie, allen voran bei meiner lieben Frau Andrea Walluch-Gamweger, für die Unterstützung und den Rückhalt in allen Lebenslagen auch während der Auf und Abs beim Verfassen dieser Arbeit bedanken. Für einen großen Motivationsschub auf der Zielgeraden ist mein kleiner Sohn Simon verantwortlich, für den ich auch sehr dankbar bin.

Kurzfassung

Bei der Herstellung von extrudierten Kunststoffschäumen mittlerer und hoher Dichte stehen grundsätzlich zwei unterschiedliche Möglichkeiten der Treibgaszufuhr zur Verfügung: Das physikalische und das chemische Schäumen. Beim physikalischen Schäumen wird das Treibmittel in gasförmigen oder superkritischen Zustand in den Extruder gepumpt und beim chemischen Schäumen wird das benötigte Treibgas durch die Zersetzung eines chemischen Treibmittels (CBA) in der Schmelze bereitgestellt. Die erreichbare Schaumstruktur ist von vielen Faktoren wie unterschiedlichen Verarbeitungsparametern und der Zusammensetzung der geschäumten Materialformulierung abhängig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedenen Materialformulierungen physikalisch und chemisch geschäumt, um die unterschiedlichen Einflüsse der Matrixpolymere, der Art und Menge des eingesetzten Nukleierungsmittels und der Treibmittelmenge zu untersuchen. Des Weiteren wurden bei den Schäumversuchen unterschiedliche Runddüsen eingesetzt, um den Einfluss der in die Schmelze eingebrachten Scher- und Dehndeformationsarbeit auf die Zellnukleierung zu untersuchen.

Die als Matrix eingesetzten Polymere und Polymerblends wurden hinsichtlich ihres Scher- und Dehnverhaltens rheologisch charakterisiert. Dazu wurden Frequenztests und Kriech-Entspannungsversuche auf einem Kegel/Platte-Rheometer und Dehnviskositätsmessungen mittels eines SER-Moduls (Sentmanat Extensional Rheometer) durchgeführt. Zusätzlich zu diesen geläufigen Messungen kam in dieser Arbeit ein neuartiges Online Dehnrheometer zum Einsatz, mit dem es möglich ist die Kunststoffschmelze direkt während der Produktion am Extruder zu charakterisieren. Mit Hilfe dieses Rheometers wurden die Scher- und Dehnviskositäten der verarbeiteten Polymere unter Prozessbedingungen analysiert. Des Weiteren wurde der Einfluss des eingesetzten Treibgases und des chemischen Treibmittels auf die viskoelastischen Eigenschaften der Polymere untersucht. Eine Gegenüberstellung der unterschiedlichen rheologischen Daten mit den erzielten Schaumstrukturen soll dabei helfen die Zusammenhänge zwischen dem Materialverhalten des Matrixpolymers und der Schaumeigenschaften besser zu verstehen.

Die Gegenüberstellung der mittels physikalischer und chemischer Schaumextrusion hergestellten Schaumstrukturen zeigt, dass sich Erkenntnisse von einem Schäumprozess nicht ohne weiteres auf den anderen übertragen lassen. Die physikalische Schaumherstellung ist zwar wesentlich komplexer, bietet dem Anwender jedoch weit mehr Freiheiten zur Regelung der Schaumeigenschaften. Das chemische Schäumen bietet hingegen einen wesentlich einfacheren Prozess, welcher gegenüber zahlreichen Einflüssen, sei es die Materialformulierung als auch die Prozessführung betreffend, weitaus unempfindlicher ist. Die Möglichkeiten zur gezielten Steuerung der Schaumeigenschaften sind dadurch wesentlich geringer als beim physikalischen Schäumen.

Abstract

In the production of extruded plastic foams of medium and high density there are basically two different ways of supplying the blowing agent: Physical and chemical foam extrusion. In physical foaming, the gas is injected into the extruder in a gaseous or supercritical state. In chemical foaming, the required foaming agent is provided by the decomposition of a chemical blowing agent in the extruder. The achievable structures of such polymer foams depends on many different factors such as various processing parameters and the composition of the used material formulation.

In this thesis different material formulations were physically and chemically foamed to investigate the various influences of the matrix polymer, the type and amount of nucleating agent used and the amount of blowing agent. Furthermore, different round dies were used in the foaming experiments to investigate the influence of the shear and elongation deformation work introduced into the melt on the cell nucleation.

The polymers and polymer blends used as matrix were rheologically characterized with respect to their shear and elongation behavior. For this purpose frequency sweep tests and creep and recovery tests on a cone/plate rheometer and extensional viscosity measurements using a SER module (Sentmanat Extensional Rheometer) were performed. In addition to these standard measurements, a novel online elongation rheometer was used to characterize the polymer melts online at the extruder during the process. Using this measuring device, the shear and extensional viscosities of the extruded polymers were analyzed under process conditions. Furthermore, the influence of the used physical and the chemical blowing agents on the viscoelastic material behavior of the polymers were investigated. A comparison of the different rheological data with the achieved foam structures should lead to a better understanding of the relationships between the material behavior of the matrix polymer and the foam properties.

The comparison of the foam structures produced by physical and chemical foam extrusion shows that findings from one foaming process cannot easily be transferred to the other. Although the physical foam extrusion is much more complex, it offers the user far more freedom to control the foam properties. Chemical foaming, on the other hand, offers a much simpler process which is far less sensitive to numerous influences, both in terms of material formulation and process control. However, the possibilities for targeted control of the foam properties are therefore considerably smaller than with physical foaming.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	FRAGESTELLUNG UND ZIELSETZUNG	3
3	THEORETISCHE HINTERGRÜNDE	6
3.1	POLYMERSCHÄUME.....	6
3.1.1	Einteilung von Polymerschäumen.....	6
3.1.2	Verarbeitungsmethoden	7
3.2	MATERIALIEN FÜR DIE SCHAUMEXTRUSION.....	8
3.2.1	Matrixpolymere.....	8
3.2.2	Treibmittel	10
3.2.2.1	Physikalische Treibmittel	10
3.2.2.2	Chemische Treibmittel	12
3.2.2.3	Microspheres	14
3.2.3	Nukleierungsmittel	15
3.2.3.1	Anorganische Füllstoffe als passive Nukleierungsmittel.....	16
3.2.3.2	Chemische Treibmittel als aktive Nukleierungsmittel	17
3.3	DIE EINPHASENMISCHUNG AUS POLYMER UND TREIBMITTEL	18
3.3.1	Löslichkeit	19
3.3.2	Einfluss gelöster Gase auf die Schmelzeviskosität	23
3.3.3	Diffusion	24
3.4	PHASENTRENNUNG.....	26
3.4.1	Klassische Nukleierungstheorie	27
3.4.1.1	Homogene Nukleierung.....	27
3.4.1.2	Heterogene Nukleierung	29
3.4.2	Einfluss von Scher- und Dehndeformationen auf die Nukleierung.....	32
3.4.3	Berechnung von Scher- und Dehndeformationen in Runddüsen	33
3.5	ZELLWACHSTUM	35
3.6	SCHAUMSTABILISIERUNG	38
3.7	RHEOLOGISCHE GRUNDLAGEN.....	40
3.7.1	Scherrheologie	43
3.7.1.1	Messungen am Kegel/Platte-Rheometer bei oszillatorischer Scherung.....	45
3.7.1.2	Kriech- und Entspannungsmessungen	46
3.7.2	Dehnrheologie	48
3.7.3	Online- und Inline-Rheologie	51
3.8	SCHAUMEXTRUSIONSANLAGEN	54
3.9	DÜSENAUSLEGUNG.....	56
3.9.1	Anforderungen an Düsen für die Schaumextrusion.....	57
3.9.2	Konventionelle Breitschlitzdüsen	58
3.9.3	Konzept des dynamischen Staubalkens	60
4	EXPERIMENTELLES	62
4.1	MATERIALAUSWAHL	62
4.1.1	Polymere und Polymerblends.....	62
4.1.2	Nukleierungsmittel	63
4.1.3	Treibmittel	63
4.1.4	Materialformulierungen für die durchgeführten Schäumversuche	65
4.2	VERWENDETE ANLAGEN UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG.....	66

Inhaltsverzeichnis

4.2.1	Einschneckenextrusionsanlage.....	66
4.2.1.1	Schäumversuche	68
4.2.1.2	Inline-Viskositätsmessung: Scher- und Dehnrheologie	69
4.2.2	Offline-Rheometer	71
4.2.2.1	Scherrheologische Materialanalyse	71
4.2.2.2	Messung der Dehnviskosität mittels SER.....	72
4.2.3	Schaumcharakterisierung	72
4.2.3.1	Dichtemessung	72
4.2.3.2	Zellgrößenvermessung	73
4.2.3.3	Bestimmung der mittleren Zelldichte	73
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	74
5.1	PHYSIKALISCHE SCHAUMEXTRUSION	74
5.1.1	Einfluss der Materialformulierung auf die Zellmorphologie	77
5.1.2	Einfluss der Düsengeometrie auf die Zellmorphologie.....	82
5.2	CHEMISCHE SCHAUMEXTRUSION	87
5.2.1	Einfluss der Materialformulierung auf die Zellmorphologie	90
5.2.2	Einfluss der Düsengeometrie auf die Zellmorphologie.....	94
5.3	ERGEBNISSE DER RHEOLOGISCHEN MATERIALANALYSEN.....	101
5.3.1	Scherrheologische Materialeigenschaften	101
5.3.1.1	Scherviskositäten	101
5.3.1.2	Kriech- und Entspannungsverhalten	103
5.3.2	Dehnrheologische Materialeigenschaften.....	105
5.3.3	Einfluss des eingesetzten Treibgases auf die viskoelastischen Materialeigenschaften	106
5.3.4	Abschätzbarkeit der erreichbaren Schaummorphologie über die rheologischen Eigenschaften des Matrixpolymers	109
5.4	GEGENÜBERSTELLUNG VON PHYSIKALISCHER UND CHEMISCHER SCHAUMEXTRUSION	110
6	WEITERFÜHRENDE KONZEPTE FÜR DIE SCHAUMEXTRUSION.....	112
6.1	DÜSENKONZEPT MIT EINEM DYNAMISCHEN STAUBALKEN ZUR GEZIELTEN BEEINFLUSSUNG DER SCHAUMSTRUKTUR.....	112
6.2	KONZEPT EINES PROZESS SCALE-UP FÜR DIE SCHAUMEXTRUSION.....	113
6.2.1	Dimensionslose Kennzahlen.....	113
6.2.2	Erfassung der wesentlichen Prozess- und Materialdaten	115
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	118
8	LITERATUR	121
9	ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	129
10	TABELLENVERZEICHNIS	136
11	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	138
12	ANHANG	143

1 Einleitung

Das Schäumen von Kunststoffen ist eine wichtige und immer weiter verbreitete Technologie mit der die wachsenden Ansprüche, die an technische Bauteile und andere Produkte gestellt werden, erfüllt werden sollen. Ein zentraler Vorteil von geschäumten Polymerprodukten ist die Reduktion des Produktgewichts, was vor allem im Bereich von Mobilität und Transport von größtem Interesse ist. Das Schäumen von Kunststoffen ermöglicht, je nach Anforderungsprofil und Produkt, eine weitere Absenkung der bereits vergleichsweise geringen Dichte von Polymeren um bis zu 80 % der Ausgangsdichte. Das Schäumen bewirkt neben der Gewichtsreduktion eines Bauteils eine beachtliche Material- und somit auch eine Kostenersparnis. Das macht den Schäumprozess für nahezu alle Massenprodukte aus Kunststoff wirtschaftlich interessant.

Durch den Einsatz unterschiedlicher Matrixpolymere und die Anpassung der Verarbeitungsbedingungen, des Schäumgrades und der Schaumstruktur lassen sich außerdem die unterschiedlichsten Produkteigenschaften erzielen, welche mit einem soliden Bauteil nicht zu erreichen wären. Für Anwendungen bei denen beispielsweise eine gute Schalldämmung besonders wichtig ist werden Schäume mit möglichst großen und offenen Zellen angestrebt. Solche Schäume bieten zwar ein großes Potential zur Gewichtsreduktion, haben aufgrund ihrer Struktur und des geringen Polymeranteils nur sehr begrenzte mechanische Eigenschaften. Des Weiteren weisen solche Schäume eine hohe Permeabilität von Gasen und Dämpfen auf. Werden für ein Bauteil jedoch Eigenschaften wie eine gute Wärmeisolation oder eine hohe mechanische Dämpfung angestrebt, kommen Schäume mit einem möglichst großen Anteil an geschlossenen Zellen zum Einsatz [102]. Auch für Anwendungen im Elektrobereich, wie zum Beispiel als Dielektrikum von Koaxialkabeln, sind Schäume mit möglichst kleinen und geschlossenen Zellen vorteilhaft. Geschäumte Polymere mit kleineren mittleren Zelldurchmessern weisen des Weiteren in der Regel größere Bruchdehnungen und eine höhere Zugfestigkeit als Schäume mit größeren Zellen oder auch als kompakte Materialien auf.

Um den unterschiedlichen Anforderungen, die an geschäumte Kunststoffbauteile gestellt werden, gerecht zu werden, kommen für die unterschiedliche Anwendungen und Produkte verschiedene Matrixpolymere, Additive und Verarbeitungsprozesse zum Einsatz. Für das Erreichen der optimalen Schaumeigenschaften für eine bestimmte Anwendung ist neben einer richtigen Materialauswahl auch eine optimale Prozessführung von großer Bedeutung. Die große Anzahl an Wechselwirkungen zwischen den eingesetzten Materialien und den Prozessparametern sowie deren Einfluss auf die erzielbaren Schaumeigenschaften erschweren die Herstellung von Schäumen mit den gewünschten Schaummorphologien. Aufgrund des engen Prozessfensters von nur wenigen Grad Kelvin ist das Schäumen von teilkristallinen Thermoplasten besonders anspruchsvoll. Die große Komplexität des Schäumprozesses hat zu intensiven Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet geführt, deren Schwerpunkt ganz klar im Bereich des physikalischen Schäumens liegt. Viele der gewonnenen Erkenntnisse dieser Arbeiten und die darin getroffenen Aussagen und Rückschlüsse sind teilweise jedoch relativ widersprüchlich, was sich auf die Vielzahl der Einflussparameter beim Schäumen zurückführen lässt. Beispiele hierfür sind die Auswahlkriterien für ein „optimales“ Nukleierungsmittel oder Nukleierungswirkung durch Scher- und Dehndeformationen der Schmelze. Unterschiedliche

Kombinationen von Düsengeometrien, Materialien und/oder Prozessbedingungen können sich hier gegenseitig unterschiedlich stark beeinflussen und somit teilweise zu signifikanten Wechselwirkungen führen, was die unterschiedlichen Ergebnisse und die daraus resultierenden Widersprüche bei den gezogenen Rückschlüssen erklärt.

Im Bereich der chemischen Schaumextrusion liegen im Vergleich zum physikalischen Schäumen von Polymeren verhältnismäßig wenige wissenschaftliche Veröffentlichungen vor. Das hat zur Folge, dass viele Annahmen zur Materialauswahl und Prozessführung einfach von der physikalischen Schaumextrusion übernommen wurden, ohne jedoch die Unterschiede der Prozesse und der unterschiedlichen auftretenden Mechanismen zu hinterfragen. Werden die Schaummorphologien von ähnlichen Materialformulierungen, die unter vergleichbaren Prozessbedingungen physikalisch und chemisch geschäumt wurden, verglichen, zeigen sich jedoch teilweise deutliche Unterschiede bei den Schaumeigenschaften. Auch der Einfluss von Veränderungen bei den Prozessbedingungen scheint bei den beiden Arten Schäume herzustellen unterschiedlich stark zu sein. Das führt zu dem Schluss, dass sich bekannte Zusammenhänge und allgemein gültige Annahmen nicht ohne weiteres von der physikalischen auf die chemische Schaumextrusion übertragen lassen. Eine bedeutende Rolle spielt dabei unter anderem der Einfluss von Treibmitteln auf die Viskosität der Schmelze oder auch der Mechanismus bei der Zellnukleierung, welcher einen ganz bedeutenden Einfluss auf die erreichbare Schaumstruktur hat. Die Forschung auf dem Gebiet der chemischen Schaumextrusion wird jedoch dadurch erschwert, dass bei diesem Prozess üblicherweise kommerziell erhältliche Treibmittelmasterbatches eingesetzt werden, deren Zusammensetzungen von den Herstellern nicht im Detail bekannt gegeben wird. Die eingesetzte(n) reaktive(n) Substanz(en), das Trägerpolymer, weitere enthaltene Zuschlagstoffe und auch deren Partikelgrößen und -verteilung können jedoch entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften des geschäumten Polymers haben. Somit ist ein Vergleich von unterschiedlichen Studien im Bereich des chemischen Schäumens nur bedingt möglich.

Die Untersuchung einzelner Parameter, wie der Deformation der Schmelze in der Düse und ein Vergleich von identen Materialformulierungen, die chemisch und physikalisch geschäumt werden, können wertvolle Erkenntnisse für die Herstellung chemisch geschäumter Produkte liefern. Untersuchungen zur Scher- und Dehnviskosität der Schmelze während der Schaumextrusion und des Einflusses des Treibgases sollen außerdem zu einem besseren Verständnis für beide Formen der Schaumextrusion und die Unterschiede zwischen diesen Prozessen führen.

2 Fragestellung und Zielsetzung

Ein zentrales Ziel dieser Arbeit war ein verbessertes Verständnis der physikalischen sowie der chemischen Schaumextrusion. Ein Hauptaugenmerk sollte dabei auf den Einfluss der rheologischen Materialeigenschaften der Polymermatrix auf die erzielbare Schaumstruktur gelegt werden. So werden die dehn- und Scherrheologischen Messkurven und Kennwerte der unterschiedlichen Materialformulierungen und die jeweilige Schäumbarkeit gegenübergestellt. Damit soll eine vorherige Abschätzung der Schäumbarkeit von unterschiedlichen Matrixpolymeren ermöglicht werden. Die rheologischen Kennwerte wurden über Frequenz-Tests und Kriech-Erholungs-Versuchen mit Hilfe eines Kegel/Platte-Rheometers bzw. mit Dehnversuchen bei unterschiedlichen Dehnraten mit Hilfe eines SER-Moduls (Sentmanat Extensional Rheometer) ermittelt. Die Scher- und Dehnaviskosität sind Materialeigenschaften, die einen signifikanten Einfluss auf das Zellwachstum und die Blasenstabilität und somit auf die resultierende Schaumstruktur haben.

Neben diesen gebräuchlichen Untersuchungen der Matrixpolymere wurden im Rahmen dieser Arbeit auch die rheologischen Eigenschaften der Polymere und der Materialformulierungen (gasbeladene Schmelzen) direkt bei der Verarbeitung, online (bzw. inline) gemessen. Dazu kam ein neuartiges Online- bzw. Inline-Rheometer (in weiterer Folge als Online-Rheometer bezeichnet) der Firma *Leistritz* zum Einsatz. Dieses Messinstrument ermöglicht eine Messung der Dehn- und Scherrheologischen Materialeigenschaften über einen relativ breiten und prozessrelevanten Scher- und Dehngeschwindigkeitsbereich direkt unter den auftretenden Verarbeitungsbedingungen, mit und ohne Schmelzerückführung. Somit ist es möglich die tatsächlich im Extruder herrschenden Fließeigenschaften der Schmelze zu erfassen. Durch die Gegenüberstellung der mit Hilfe des SER und Kegel/Platte-Rheometers ermittelten Kurven und den inline gemessenen Viskositäten wurde das Materialverhalten genau dokumentiert und die Beeinflussung der viskoelastischen Materialeigenschaften durch Verarbeitungsbedingungen untersucht. Mit diesem Online-Rheometer war es weiters auch möglich gasbeladene Schmelzen zu analysieren. Somit konnte der Einfluss des in der Schmelze gelösten Treibgases auf das viskoelastische Materialverhalten während des physikalischen und chemischen Schäumprozesses ebenfalls erfasst und quantifiziert werden. Eine Gasbeladung der Schmelze führt unter anderem aufgrund des größer werdenden Leerstellenvolumens zu einer Reduktion der Scherviskosität [41, 68]. Die genaue Reduktion ist jedoch von zahlreichen Parametern wie z.B. den eingesetzten Materialien (Polymer, Treibgas), der Temperatur und den herrschenden Drücken abhängig. Eine Abschätzung der, bei der Schaumherstellung tatsächlich herrschenden, Viskositätsverhältnisse ist somit kaum möglich. Es ist nicht nur mit einer Abnahme der Scher- sondern auch der Dehnaviskosität zu rechnen, der genaue Einfluss einer Gasbeladung auf das Dehnverhalten von Polymerschmelzen ist bis jetzt im Detail jedoch nicht bekannt. Dieser sollte im Rahmen dieser Arbeit erforscht werden. Mit Hilfe der, aus den inline gemessenen rheologischen Materialeigenschaften gewonnenen Erkenntnissen, soll eine weitere Verbesserung der Abschätzbarkeit der Schaummorphologie erreicht werden können.

Die Scher- und Dehnbeanspruchungen spielen nicht nur bei der Expansion der Schaumzellen in der Polymermatrix nach der Phasentrennung eine bedeutende Rolle, sondern sind auch bei der Zellnukleierung von großer Bedeutung [16, 17, 143]. Der Einfluss unterschiedlicher Düsengeometrien auf physikalisch und chemisch geschäumte Proben wurde in dieser Arbeit mit Hilfe unterschiedlicher Runddüsen untersucht. Vor allem ein Vergleich des Einflusses der

Deformationen in der Düse auf die Zellstrukturen bei den beiden Arten der Schaumherstellung ist von großem Interesse.

Basierend auf der Erkenntnis, dass Scher- und Dehndeformationen eine wesentliche Rolle bei der Zellnukleierung spielen, wurde, basierend auf den grundlegenden Überlegungen von Prof. Langecker, vom Polymer Competence Center Leoben (PCCL) ein innovatives Düsenkonzept mit einem dynamischen Staubalken für die Schaumextrusion von Flachfolien zum Patent angemeldet [70]. Die grundlegenden Überlegungen zu diesem Düsenkonzept werden hier kurz vorgestellt und diskutiert. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollten bei der Abschätzung der Möglichkeiten zur Beeinflussung der Zellmorphologie beim physikalischen und chemischen Schäumen als Anhaltspunkt dienen. An einer technischen Umsetzung einer entsprechenden Extrusionsdüse mit dynamischem Staubalken wird zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit noch gearbeitet, daher liegen noch keine Versuchsergebnisse vor, welche in dieser Arbeit diskutiert werden können.

Da ein Großteil der wissenschaftlichen Literatur im Bereich des Schäumens sich mit physikalisch geschäumten Polymeren beschäftigt, sind einige Zusammenhänge beim chemischen Schäumen noch nicht genau bekannt oder zumindest nicht veröffentlicht. Hier wird daher oft von ähnlichen Vorgängen und Mechanismen wie beim physikalischen Schäumen ausgegangen, was, wie Versuche am PCCL und der Montanuniversität Leoben gezeigt haben, wohl nur teilweise richtig ist. Im Rahmen dieser Arbeit sollte unter anderem auch aufgezeigt werden, dass Faktoren wie die Viskosität des Matrixpolymers, die Beimengung von Zuschlagsstoffen wie Kreide oder Talkum und der Einsatz unterschiedlicher Düsengeometrien, je nachdem ob physikalisch oder chemisch geschäumt wird, unterschiedliche Auswirkungen auf die erzielbaren Zellgrößen bzw. Zelldichten haben.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Fragestellungen lassen sich in folgende Bereiche bzw. mit folgenden Hypothesen zusammenfassen:

1. Rheologische Materialeigenschaften:
 - a Mit Hilfe einer Kombination unterschiedlicher rheologischer Eigenschaften, die inline und offline ermittelt werden, lässt sich die Eignung eines Polymers für die Schaumherstellung mittels physikalischer oder chemischer Schaumextrusion tendenziell abschätzen.
 - b Die Beladung einer Polymerschmelze mit Stickstoff als physikalisches Treibmittel hat einen deutlichen Einfluss auf die Scher- und Dehnaviskosität. Dieser Effekt ist bei der chemischen Schaumextrusion deutlich geringer.
 - c Die Zellmorphologie von physikalisch geschäumten Proben ist grundlegend vom eingesetzten Matrixpolymer und dessen scher- und dehn-rheologischen Verhalten abhängig. Die Zellstruktur von chemisch geschäumten Proben wird durch eine Veränderung des Matrixpolymers deutlich schwächer beeinflusst.

2. Einfluss des Nukleierungsmittels auf die Schaumstruktur:
 - a Die Zellmorphologie von physikalisch geschäumten Polymeren ist signifikant von der Art und der Menge des eingesetzten Nukleierungsmittels abhängig.

- b Da bei der chemischen Schaumextrusion durch das Nukleierungsmittelmasterbatch ausreichend Nukleierungsstellen zur Verfügung gestellt werden, haben zusätzliche mineralische Nukleierungsmittel keinen bedeutenden Einfluss auf die erreichbare Zellstruktur. Die Zellmorphologie von chemisch geschäumten Kunststoffen wird auch durch vermeintlich schlechtere Nukleierungsmittel wie Kreide nicht bedeutend größer.
3. Einfluss von Scher- und Dehndeformation der Schmelze in der Düse:
- a Durch eine Veränderung der Düsengeometrie und somit der Scher- und Dehndeformation in dem für die Zellnukleierung relevanten Bereich, können die Schaumeigenschaften von physikalisch geschäumten Proben signifikant beeinflusst werden.
 - b Bei chemischen Treibmitteln wird ebenfalls eine Verbesserung der Zellmorphologie durch eine höhere eingebrachte Schmelzedeformation erwartet, jedoch in einem etwas geringeren Ausmaß gegenüber dem physikalischen Schäumen.

3 Theoretische Hintergründe

3.1 Polymerschäume

Es gibt zahlreiche Gründe Kunststoffe zu schäumen. Durch die Variation der Polymermatrix, des Treibmittels, der Verarbeitungsmethode und der Prozessparameter ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten Produkteigenschaften zu variieren, einzustellen und so das Optimum für eine spezielle Anwendung zu erreichen. Diese Variabilität führt dazu, dass geschäumte Kunststoffe inzwischen sehr weit verbreitet sind und ein sehr breites Anwendungsspektrum vorweisen können. Neben der Möglichkeit über die Polymermatrix und die Schaumstruktur bestimmte Eigenschaften, wie zum Beispiel die thermischen Dämmeigenschaften, die mechanische Dämpfung oder auch akustische oder dielektrische Produkteigenschaften einstellen zu können, spielen natürlich auch wirtschaftliche und ökologische Gründe eine wesentliche Rolle für die Bedeutung von Polymerschäumen in unterschiedlichen industriellen Anwendungen. Durch das Schäumen von Kunststoffen lässt sich die Dichte eines Produktes je nach Einsatzgebiet und die an das Bauteil gestellten Anforderungen signifikant auf deutlich unter die Hälfte des reinen Polymers reduzieren. Das führt einerseits zu einem niedrigeren Bauteilgewicht, was vor allem im Mobilitätssektor von großem Interesse ist. Andererseits kann durch das Aufschäumen Material gespart werden, was eine direkte Kostenreduktion zur Folge hat.

Neben den Vorteilen bei den Bauteileigenschaften und den niedrigeren Materialkosten, ermöglicht der Schäumprozess die Fertigung von komplexen Bauteilgeometrien im Spritzgussprozess, die mit einem kompakten Polymer nicht herstellbar wären. Der Grund dafür liegt in der Absenkung der Viskosität des Polymers durch das gelöste Gas. Dieser Effekt wurde in zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten mehrerer Arbeitsgruppen [7, 46, 47, 68, 80] für unterschiedliche Kombinationen von Polymeren und Treibgasen gezeigt. Außerdem lassen sich mittels Schaumspritzguss Einfallstellen an der Rückseite von Materialansammlungen, wie diese zum Beispiel bei Rippen auftreten, vermeiden oder in extremen Fällen zumindest reduzieren.

3.1.1 Einteilung von Polymerschäumen

Die Unterteilung von geschäumten Kunststoffen kann unter unterschiedlichen Gesichtspunkten erfolgen. Zum einen werden Schaumstoffe nach der erreichten Dichte eingeteilt. Unterschieden wird zwischen Schäumen hoher Dichte, mit einer Materialdichte höher als 500 kg/m^3 , Schäumen mittlerer Dichte, deren Dichte sich im Bereich zwischen 200 kg/m^3 und 500 kg/m^3 bewegt und Schäumen niedriger Dichte, deren Dichte geringer als 200 kg/m^3 ist. [73]. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist die mittlere Zellgröße. Hier unterscheidet man zwischen nanozellularen Schäumen mit Zellengrößen unter $1 \mu\text{m}$, mikrozellularen Schäumen, deren Zellgrößen im Bereich zwischen $1 \mu\text{m}$ und $100 \mu\text{m}$ liegen und allgemeinen Schäumen mit mittleren Zelldurchmessern über $100 \mu\text{m}$ [73]. Außerdem ist die Schaumstruktur der Zellen ein Unterscheidungsmerkmal. Je nach gewünschten Produkteigenschaften werden Schäume mit offenen, geschlossenen oder einer Mischung aus offenen und geschlossenen Zellen angestrebt. Allgemein wird zwischen offenzelligen und geschlossenzelligen Schäumen unterschieden. Neben diesen allgemein gültigen Einteilungen gibt es noch weitere weniger gebräuchliche oder auf spezielle Produktgruppen limitierte Schaumkategorien. Beispiele hierfür

sind die Dimension von geschäumten Folien (Bord: dicker als 2 cm, dicke Folie: 1-2 cm und dünne Folie: <1 cm) [73], oder die Verteilung der Zellen im Bauteil. Hier wird zwischen Integralschäumen, deren Dichte von außen nach innen kontinuierlich abnimmt und Schäumen mit homogener Dichte und Zellverteilung im Bauteil unterschieden. Aufgrund der bei der Herstellung auftretenden Abkühlbedingungen weisen diese beiden Arten von Schäumen, zumindest ohne Nachbearbeitung, generell eine mehr oder weniger dünne kompakte Außenschicht auf.

3.1.2 Verarbeitungsmethoden

Zur Herstellung von Produkten aus geschäumten Thermoplasten können unterschiedliche kontinuierliche sowie diskontinuierliche Verfahren eingesetzt werden (siehe dazu Tabelle 1). Diese unterschiedlichen Verarbeitungsmethoden variieren zwar prinzipiell stark in der jeweiligen Prozessführung, die grundsätzlichen Schritte zur Schaumerzeugung sind jedoch für alle Schäumprozesse dieselben [5]: Zuerst muss eine Einphasenmischung aus Polymer und Gas erreicht werden. In einem zweiten Schritt wird die Trennung der Gas- und Polymerphase durch ein thermodynamisches Ungleichgewicht angestrebt. Das Gas beginnt zu diesem Zeitpunkt Hohlräume (Blasen) in der Polymermatrix zu bilden. Der dritte Schritt bei der Schaumherstellung ist das Zellwachstum. Am Ende des Schäumprozesses muss die Schaumstruktur stabilisiert bzw. fixiert oder eingefroren werden. Diese einzelnen Schritte werden an einer späteren Stelle in dieser Arbeit in den Kapiteln 3.3 bis 3.6 detailliert beschrieben.

Tabelle 1: Übersicht der gängigen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren zur Herstellung geschäumter Kunststoffprodukte nach [35].

Kontinuierliche Schäumprozesse	Diskontinuierliche Schäumprozesse
Schaumextrusion	Schaumspritzguss
1. Schäume hoher Dichte	4. MuCell®
2. Schäume mittlerer Dichte	5. Cellmold®
3. Schäume niedriger Dichte	6. Gasbeladene Pellets
	Festkörperschäumverfahren
	Partikelschäumverfahren
	Rotationsformen
	Festkörperschäumverfahren
	Semikontinuierliches Festkörperschäumverfahren [66]
	Extrusionsblasformen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Experimente im Bereich der Extrusion von Polymerschäumen mittlerer und hoher Dichte durchgeführt. Die nachfolgenden theoretischen

Grundlagen besitzen zwar generell auch für den Großteil der anderen Verfahren der Schaumherstellung aus Tabelle 1 ihre Gültigkeit, der Fokus der Beschreibungen liegt jedoch auf der Extrusion geschäumter Thermoplaste. Ausnahmen und Unterschiede bei anderen Verarbeitungsmethoden werden in dieser Arbeit nicht gesondert beschrieben.

3.2 Materialien für die Schaumextrusion

Um geschäumte Thermoplaste mit einer möglichst gleichmäßigen Schaumstruktur zu extrudieren, werden in der Regel drei Komponenten benötigt:

1. Ein thermoplastisches Polymer, welches die Matrix des Schaums bildet,
2. ein physikalisches oder chemisches Treibmittel
3. und ein Nukleierungsmittel um eine möglichst gleichmäßige Zellnukleierung an einer möglichst großen Zahl an Nukleierungsstellen zu erreichen.

Jede einzelne dieser Komponenten hat großen Einfluss auf den Schäumprozess und die erreichbaren Produkt- und Schaumeigenschaften. Da sich die unterschiedlichen Komponenten auch gegenseitig beeinflussen und in Wechselwirkung zueinander stehen, ist eine sorgfältige Materialauswahl und ein entsprechendes Hintergrundwissen auf dem Weg zu qualitativ hochwertigen geschäumten Produkten mit den gewünschten Eigenschaften von großer Bedeutung. Die einzelnen Komponenten und deren Einflüsse auf den Prozess und die Produkteigenschaften werden in den nachfolgenden Kapiteln besprochen.

3.2.1 Matrixpolymere

Das eingesetzte Matrixpolymer ist maßgeblich für die erreichbaren Produkt- und Schaumeigenschaften verantwortlich. Die Polymermatrix stellt je nach Schäumgrad und Zellstruktur das mehr oder weniger starke, tragende Gerüst des geschäumten Bauteils dar. Bei der Wahl des Kunststoffes sind, gleich wie bei kompakten Materialien, die später benötigten Bauteileigenschaften, wie die mechanischen, thermischen oder elektrischen Materialeigenschaften, von zentraler Bedeutung. Verglichen mit kompakten Bauteilen gibt es jedoch noch weitere Faktoren, die zu berücksichtigen sind. Die Kristallinität hat sowohl auf die erreichbare Schaumstruktur, als auch auf den Schäumprozess einen großen Einfluss. Wie aus Abbildung 1 ersichtlich wird, ist der Temperaturbereich für eine erfolgreiche Verarbeitung in der Schaumextrusion stark von der Kristallinität des Polymers abhängig. Das Engerwerden des Prozessfensters für die Schaumextrusion von Polymeren mit zunehmender Kristallinität hat mehrere Gründe: Zum einen senkt die Gasbeladung der Schmelze die Kristallisationstemperatur, was wiederum das Kristallisationsverhalten und die Kristallisationsgeschwindigkeit verändert und somit in weiterer Folge auch das Verarbeitungsfenster beeinflusst [40]. Des Weiteren weisen teilkristalline Polymere, abhängig vom Kristallisationsgrad, eine geringe Schmelzestefigkeit und eine vergleichbar niedrige Viskosität auf. Der optimale Temperaturbereich in dem die Schmelze stabil genug ist, um kleine Schaumblasen zu bilden, das Gas in der Schmelze gelöst vorliegen kann und die Matrix nicht vorzeitig einfriert ist dementsprechend vergleichsweise eng. Eine geeignete Temperaturführung ist also bei der Schaumextrusion von teilkristallinen Thermoplasten von noch größerer Bedeutung als das bei amorphen Kunststoffen schon ohnehin der Fall ist.

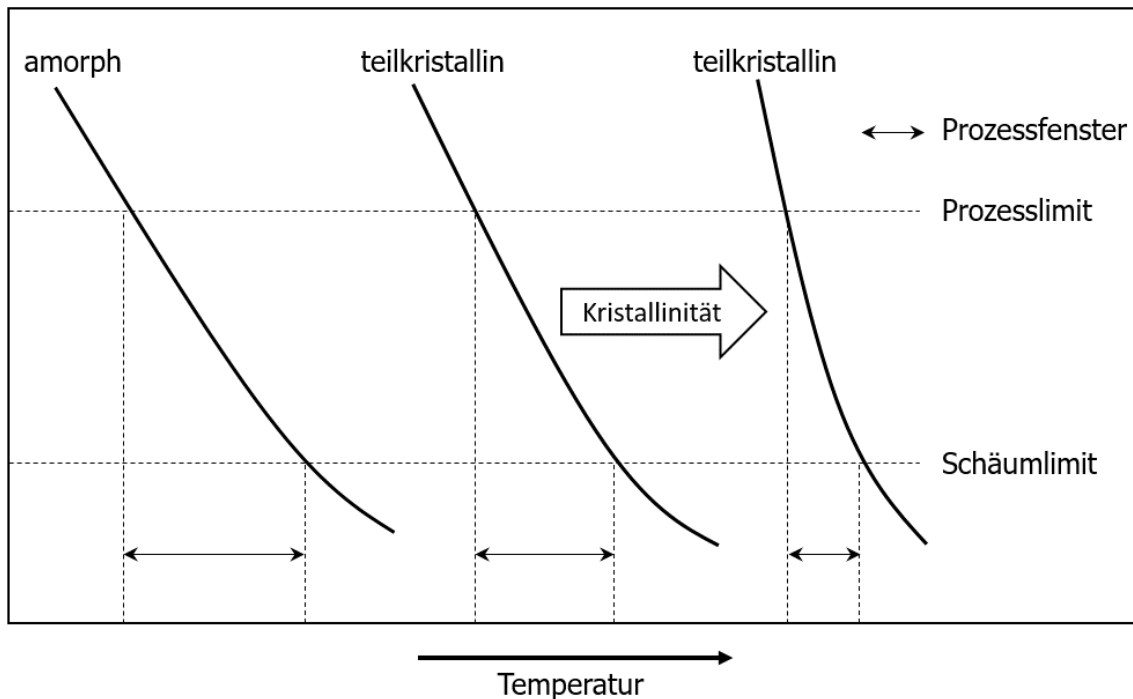


Abbildung 1: Prozessfenster von amorphen sowie von teilkristallinen Thermoplasten mit niedrigem und hohem kristallinen Anteil in der Schaumextrusion, nach Lee [73].

Neben der Kristallinität sind die rheologischen Materialeigenschaften, wie die Dehn- und Scherviskosität, die Schmelzsteifigkeit sowie das Kriech- und Relaxationsverhalten der Polymermatrix von großer Bedeutung. Diese können die Schäumbarkeit und die erreichbare Schaumstruktur des geschäumten Bauteils maßgeblich beeinflussen.

Einige Polymere bringen gute mechanische Eigenschaften mit sich, lassen sich jedoch aufgrund ihrer inneren Struktur nur bedingt schäumen. Bei Standardtypen von Polypropylen, die optimale Eigenschaften für die Anwendung in der Verpackungsindustrie aufweisen, verhindert die geringe Schmelzfestigkeit schon bei relativ geringer Dichtereduktion die Herstellung von Schäumen mit kleinen geschlossenen Zellen, da die Zellwände schon bei geringen Dehnungen in der Schmelze kollabieren [10, 11]. Die geringe Schmelzsteifigkeit ist auf die Linearität der Polymere zurückzuführen. Mit einer Zunahme an Verzweigungen der Seitenketten weisen Polymere eine stärkere Neigung zur Dehnungsverfestigung und eine höhere Schmelzfestigkeit auf. Um der nachteilige Molekülstruktur von Polypropylen entgegenzuwirken wurden spezielle PP-Typen mit einer hohen Schmelzfestigkeit, sogenannte HMS-PP (High molecular strength Polypropylen) entwickelt. Diese Polymere weisen, vergleichbar mit LDPE, eine Schmelzverfestigung unter Dehnbeanspruchung auf [11, 91]. Basierend auf diesen Entwicklungen in der Mitte der 1980er Jahre wurden auch andere Polymere wie HDPE [31] oder PET [3, 9, 58] mit erhöhter Schmelzfestigkeit entwickelt. Diese modifizierten Polymere sind jedoch signifikant teurer als Standardpolymere, was dem Kostenvorteil von geschäumten Produkten gegenübersteht und diesen meist neutralisiert oder sogar zu einem höheren Produktpreis führen kann. Ein alternativer Ansatz zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften in Hinblick auf deren Schäumbarkeit und der Schmelzfestigkeit schwer schäumbarer Polymere ist das Blenden. Dabei wird das schlechter schäumbare Basispolymer

mit einem zweiten Polymer, welches eine Neigung zur Dehnverfestigung aufweist, wie zum Beispiel LDPE, gemischt.

3.2.2 Treibmittel

Um geschäumte Bauteile herzustellen und die Dichte von kompakten Polymeren zu reduzieren muss eine zweite, gasförmige Phase in die Schmelze eingebracht werden. Dazu gibt es zwei unterschiedliche Ansätze: Das physikalische und chemische Schäumen von Kunststoffen. Der Einsatz von Microspheres oder Glashohlkugeln führt zwar zu einer Reduktion der Produktdichte und somit des Bauteilgewichts, kann jedoch eigentlich nicht zum klassischen Schäumen gezählt werden, da kein Treibgas in der Schmelze gelöst wird und in weitere Folge keine Blasen in der Schmelze bildet. Diese stellen somit in einem Grenzbereich dar. Der Vollständigkeit halber werden Microspheres an dieser Stelle erwähnt und in Kapitel 3.2.2.3 kurz beschrieben, in der weiteren Arbeit spielen diese jedoch keine Rolle mehr.

3.2.2.1 Physikalische Treibmittel

Physikalische Treibmittel sind Substanzen, die in gasförmigem oder superkritischem Aggregatzustand dem Polymer bzw. der Schmelze unter Druck beigemischt werden. Diese Gase können in drei unterschiedliche Gruppen (siehe Tabelle 2) eingeteilt werden. Die Einteilung basiert auf deren chemischer Zusammensetzung und den damit verbundenen Eigenschaften. Die Gase der Gruppe 1 weisen eine sehr hohe Löslichkeit (von bis zu 90 %) und eine äußerst geringe Diffusionsgeschwindigkeit in Polymeren auf. Dadurch haben diese Gase eine sehr lange Verweilzeit im Produkt, die durchaus die gesamte Lebensdauer überdauern kann. Diese Gase weisen außerdem eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf, was solche Schäume für den Einsatz als Wärmeisolierungen prädestiniert. Das Montreal-Protokoll zum Schutz der Ozonschicht, das 1989 in Kraft trat, verbietet zum einen den Einsatz von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) und schreibt eine schrittweise Reduktion von halogenierten Kohlenwasserstoffen (H-FKW), welche FCKWs in manchen Anwendungen ersetzen können, vor. Aufgrund ihres hohen Ozonabbaupotentials (ODP) und ihres Treibhauspotential (GWP) verloren die Treibgase der Gruppe 1 trotz ihrer hervorragenden Schäumeigenschaften immer mehr an Bedeutung.

Physikalische Treibmittel der Gruppe 2 werden aufgrund ihrer sehr guten Löslichkeit in Kunststoffen hauptsächlich für die Herstellung von Schäumen niedriger Dichte eingesetzt. Diese Gase sind in der Regel jedoch leicht entzündlich, was zum einen bei der Verarbeitung berücksichtigt werden muss. Um einen Bauteilbrand zu vermeiden, muss des Weiteren sichergestellt werden, dass sich das Treibgas bei der Anwendung des Bauteils nicht mehr im Produkt befindet. Das Diffusionsverhalten in Kunststoffen der Gase der zweiten Gruppe macht eine Lagerung der geschäumten Bauteile von rund sechs Monaten vor deren Einsatz notwendig. Eine solche benötigte Lagerzeit kann aus betriebswirtschaftlicher Sicht problematisch sein, da dadurch die Flexibilität in der Produktion verloren geht und außerdem Lagerplatz über einen langen Zeitraum beansprucht wird.

Treibgase der dritten Gruppe haben aufgrund der Entwicklungen rund um das Montreal-Protokoll und das steigende Umweltbewusstsein der Gesellschaft stark an Bedeutung gewonnen. Die Vorteile dieser Gase sind neben der besseren Umweltverträglichkeit, deren

kurze Verweilzeit im Schaum, welche auf die schnellere Diffusion dieser Gase aus der Matrix zurückzuführen ist sowie der vergleichbar niedrigeren Preise dieser Gase. Durch die schlechte Löslichkeit der Treibmittel der dritten Gruppe gestaltet sich deren Verarbeitung jedoch weitaus schwieriger als jede der anderen beiden Gruppen. Die erreichbaren Schaummorphologien und Dichtereduktionen sind, abhängig von der eingesetzten Schäumtechnologie, eingeschränkt.

Tabelle 2: Einteilung von physikalischen Treibmitteln in drei Gruppen und deren chemische Summenformeln.

	Bezeichnung	Chemische Summenformel
Gruppe 1	Trichlorfluormethan (R11)	CCl_3F
	Dichlordifluormethan (R12)	CCl_2F_2
	Dichlorfluormethan (R22)	CHCl_2F
	Dichlorodifluoroethylene (R114)	$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$
	Tetrafluorethan (R134a)	CH_2FCF_3
Gruppe 2	Propan	C_3H_8
	n-Butan	C_4H_{10}
	i-Butan	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$
	n-Pentan	C_5H_{12}
	i-Pentan	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
	Cyclopentan	C_5H_{10}
Gruppe 3	Luft	-
	Stickstoff	N_2
	Kohlendioxid	CO_2
	Wasserdampf	H_2O
	Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Für eine bessere Übersicht der Eigenschaften der drei Treibmittelgruppen sind die jeweiligen Vor- und Nachteile in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile der drei unterschiedlichen physikalischen Treibmittelgruppen.

Kriterium	Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 3
Löslichkeit	Sehr gut	Gut	Schlecht
Diffusionsgeschwindigkeit	Niedrig	Mittel	Hoch
Brennbarkeit	Nicht brennbar	Brennbar	Nicht brennbar
Verarbeitbarkeit	Einfach	Einfach	Schwierig
ODP	Schlecht	Gut	Gut
GWP	Schlecht	Gut	Gut
Preis	Hoch	Mittel	Niedrig

Für die physikalische Schaumextrusion von Thermoplasten auf einem konventionellen Extruder sind gewisse Anpassungen der Anlage notwendig. Zunächst wird eine Dosiervorrichtung, mit deren Hilfe das Treibgas in die Schmelze gepumpt werden kann, benötigt. Des Weiteren muss eine Schneckengeometrie gewählt werden mit der zum einen ein geeignetes Druckprofil im Extruder erreicht werden kann und zum anderen eine Homogenisierung der Gas/Polymer-Mischung zu einer Einphasenmischung gewährleistet werden kann. Dazu ist eine gewisse Restlänge des Extruders nach der Gasinjektionsstelle zur ausreichenden Durchmischung und Erlangung einer homogenen Temperierung der Schmelze nötig. Außerdem ist der Einsatz eines statischen Mischers oder einer Schmelzekühlung empfehlenswert. Eine Umstellung von einem kompakten auf ein physikalisch geschäumtes Produkt kann somit aus maschinentechnischer Sicht relativ aufwendig und auch kostspielig sein. Auch der Weg zu einem geschäumten Produkt mit den gewünschten Schaumeigenschaften und konstanter hoher Qualität ist auf Grund der großen Anzahl an Einflussparametern beim physikalischen Schäumen relativ komplex und verlangt bei der Prozessauslegung weit größeres Fachwissen als die Herstellung kompakter oder auch chemisch geschäumter Kunststoffprodukte.

3.2.2.2 Chemische Treibmittel

Als chemische Treibmittel (CBA) kommen Substanzen zum Einsatz, die beim Überschreiten einer gewissen Temperatur chemisch reagieren und dabei Gase wie Stickstoff oder Kohlendioxid freisetzen. Die Art und Menge der freigesetzten Gase, die Initiationstemperatur der chemischen Reaktion sowie der energetische Reaktionsverlauf, also ob diese entweder endotherm oder exotherm abläuft, hängen von der eingesetzten reaktiven Substanz ab. Einige häufig eingesetzte chemische Treibmittel und deren wesentlichen Merkmale sind in Tabelle 4 aufgelistet. Bei einigen chemischen Treibmitteln kann es auch sein, dass neben Gasen auch andere, für die späteren Produkteigenschaften relevante Reaktionsprodukte entstehen. Ein Beispiel hierfür ist das häufig eingesetzte Azodicarbonamid bei dessen Zersetzung neben den Gasen Stickstoff und Kohlenmonoxid unter anderem auch Ammoniak und Semicarbazid freigesetzt werden. Aufgrund solcher Reaktionsprodukte ist der Einsatz mancher CBA zum Beispiel in Lebensmittelverpackungen nicht gestattet. Bei einigen anderen Treibmitteln wird Wasser freigesetzt, was für manche Matrixpolymere (Polykondensations-Polymere)

problematisch sein kann. Bei exothermen Treibmitteln ist zu berücksichtigen, dass die durch die Reaktion freigesetzte Energie zu einem lokalen Temperaturanstieg führt. Beim Einsatz solcher Stoffe ist eine gute Temperaturhomogenisierung besonders wichtig, um sogenannte „Hotspots“ zu vermeiden und gleichmäßige Produkteigenschaften zu erzielen.

Tabelle 4: Übersicht häufig eingesetzter chemischer Treibmittel und deren wesentlichen Eigenschaften nach [120].

	Chemisches Treibmittel	Zersetzungstemperatur (°C)	Freigesetzte Gasmenge (cm³/g)	Freigesetzte Treibgase
Exotherm	Azodicarbonamid	200-230	220-245	N ₂ , CO, CO ₂ , O ₂
	4,4-Oxibis(benzensulfonylhydrazid) (OBSh)	150-160	120-125	N ₂ , H ₂ O
	p-Toluenesulfonylhydrazide (TSH)	110-120	110-115	N ₂ , H ₂ O
	p-Toluenesulfonylsemicarbazid (TSS)	215-235	120-140	N ₂ , CO ₂
	Dinitrosopentamethylenetetramin	195	190-200	N ₂ , NH ₃ , HCHO
	Polyphenylensulfoxid (PPSO)	300-340	80-100	N ₂ , CO, CO ₂
	5-Phenyltetrazol	240-250	190-210	N ₂
Endotherm	Natriumbikarbonat	120-150	130-170	CO ₂ , H ₂ O
	Zinkkarbonat			CO ₂
	Zitronensäurederivate	200-220	110-150	CO ₂ , H ₂ O
	Hydrocerol®	160-210	110-160	CO ₂ , H ₂ O

Prinzipiell liegen chemische Treibmittel in Pulverform vor. Aufgrund der leichteren Dosierung, saubereren Verarbeitbarkeit (Staubentwicklung) und der Möglichkeit weitere Zuschlagstoffe wie zum Beispiel Aktivatoren mitverarbeiten zu können, werden jedoch meist fertige Treibmittelmasterbatches eingesetzt. Diese setzen sich, wie in Abbildung 2 schematisch dargestellt, aus mehreren unterschiedlichen Komponenten zusammen. In einem niedermolekularen Trägerpolymer sind eine gewisse Menge einer oder mehrerer Aktivsubstanzen, unterschiedliche Additive wie Aktivatoren, mineralische Füllstoffe und andere Zuschlagstoffe eingearbeitet.

Die Art, Menge, Partikelgröße und Partikelverteilung, sowie die viskoelastischen Eigenschaften des Trägerpolymers haben wiederum alle Einfluss auf die späteren Schaumeigenschaften im fertigen Produkt. Durch den Einsatz fertiger Masterbatches ist die Dosierung und Verarbeitung chemischer Treibmittel vergleichsweise einfach und die große Anzahl an Einflussgrößen und möglichen Anpassungen in einem chemischen Treibmittelmasterbatch bietet viele Möglichkeiten um einen maßgeschneiderten CBA Masterbatch herzustellen. In der Regel werden aufgrund von wirtschaftlichen Überlegungen jedoch meist Standardprodukte

eingesetzt. Aus wissenschaftlicher Sicht ist das etwas problematisch, da die genauen Zusammensetzungen der Masterbatches von den Herstellern nicht bekannt gegeben werden. Somit ist es schwierig die Unterschiede in den erreichten Schaumstrukturen einzelnen Faktoren, wie zum Beispiel dem Trägerpolymer oder der Partikelgröße zuzuordnen. Ein Vergleich ähnlicher Treibmittelmasterbatches unterschiedlicher Hersteller ist daher nur schwer bis gar nicht möglich.

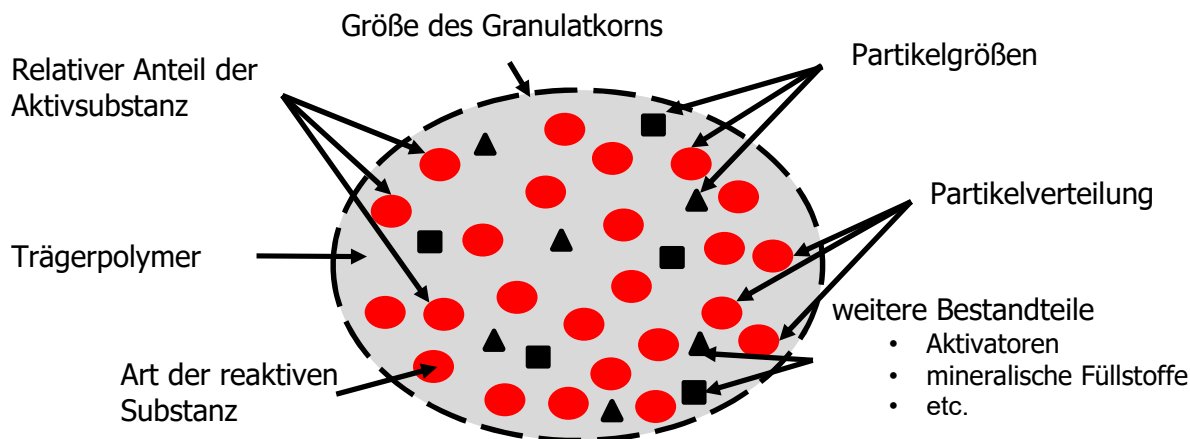


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines CBA Masterbatch Granulatkorns mit seinen Bestandteilen und Einflussfaktoren auf die Schaumeigenschaften.

Ein großer Vorteil des chemischen Schäumens ist, dass es, gerade in der Extrusionstechnik, keiner oder nur geringer Anpassungen der Anlage bedarf, um die Produktion von einem kompakten auf ein geschäumtes Produkt umzustellen. Außerdem ist es durch die kommerziell erhältlichen Treibmittelmasterbatches und die, verglichen zum physikalischen Schäumen, einfache Prozessführung auch ohne allzu tiefgehendes Fachwissen im Bereich des Schäumens möglich Produkte mit einer guten Schaummorphologie und konstanter Qualität herzustellen. Nachteile des Schäumens mit chemischen Treibmitteln sind die Limitierung der erreichbaren Dichtereduktion auf Schäume mittlerer und hoher Dichte sowie die limitierten Informationen über die Inhaltstoffe der unterschiedlichen Treibmittelmasterbatches. Außerdem sind, verglichen mit der physikalischen Schaumextrusion, nur vergleichsweise wenige wissenschaftlich belegte Informationen über Einflüsse von unterschiedlichen Materialformulierungen und Prozessbedingungen verfügbar. Finanziell stehen bei einem Vergleich von physikalischer und chemischer Schaumextrusion die höheren Anschaffungs- bzw. Adaptierungskosten der Extrusionsanlage beim physikalischen Schäumen und die höheren Materialkosten bei den chemischen Treibmitteln gegenüber.

3.2.2.3 Microspheres

Bei der Verarbeitung von Microspheres treten das Treibmittel und das Matrixpolymer nicht in Interaktion. Somit kommt es auch zu keiner Einphasenmischung oder einer späteren Phasentrennung. Das Wichtigste bei der Verarbeitung von Microspheres ist ihre gute und homogene Verteilung in der Polymermatrix. Somit zählt deren Verarbeitung streng genommen auch nicht zum Bereich der Schaumextrusion, sondern gehört eher in den Bereich des

Compoundierens. Aufgrund ihres Potentials zur Gewichtsreduktion und der schaumähnlichen Struktur der Produkte, die durch ihren Einsatz erreicht werden kann, sind sie an dieser Stelle der Vollständigkeit halber erwähnt.

Microspheres sind kleine, mit Gas gefüllte Polymerkugeln, die primär zur Gewichtsreduktion von Kunststoffprodukten eingesetzt werden. Unter Hitzeeinwirkung expandiert das Gas innerhalb der Kügelchen und die duktile Außenhülle wird dabei, ohne zerstört zu werden, gedehnt, sodass sich das Volumen der Microspheres vervielfachen kann (siehe Abbildung 3). Durch das gleichmäßige Expansionsverhalten der einzelnen Microspheres ergeben sich eine Vielzahl an uniformen, mit gasgefüllten Hohlräume in der Polymermatrix, welche bei homogener Verteilung zu sehr gleichmäßigen Produkteigenschaften führen. Aufgrund unterschiedlicher Kombinationen aus elastischer Hülle und expandierendem Gas sind Microspheres sehr flexibel einsetzbar und kommen daher in den unterschiedlichsten Anwendungsfeldern von der Bau- bis hin zur Lebensmittelverpackungsindustrie zum Einsatz [2].

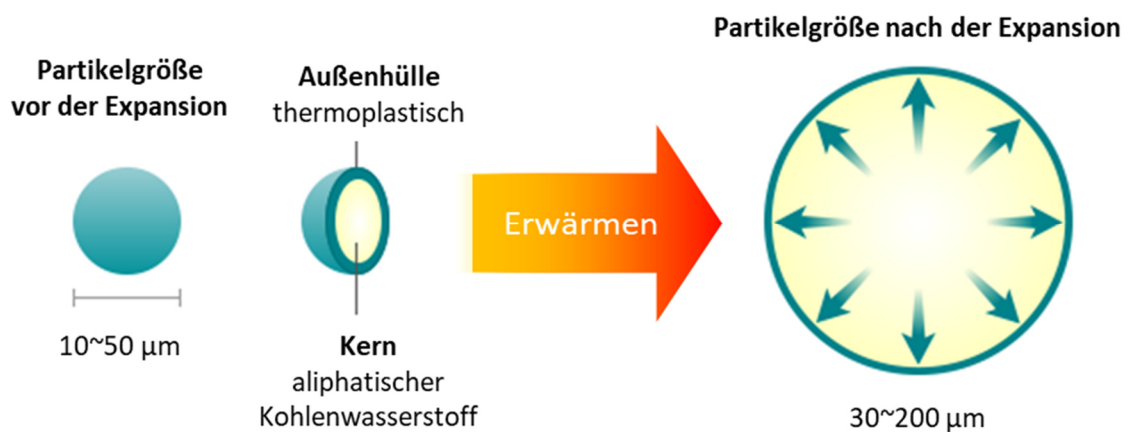


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Expansion von Microspheres nach [67].

3.2.3 Nukleierungsmittel

Nukleierungsmittel sind Additive bzw. Füllstoffe, welche dem Matrixpolymer häufig hinzugefügt werden um eine höhere Zellnukleierungsrate und somit eine feinere Schaumstruktur mit einer höheren Zelldichte, geringeren Zelldurchmessern und gleichmäßigeren Blasen zu erreichen. Der Hintergrund für den Einsatz solcher Zusatzstoffe ist, dass nach der klassischen Nukleierungstheorie die freie Energiebarriere für die Zellnukleierung bei der heterogenen Nukleierung deutlich niedriger als bei der homogenen Zellnukleierung ist. Darauf wird im Abschnitt zur Phasentrennung (Kapitel 3.4) detaillierter eingegangen. Prinzipiell unterscheidet man zwischen zwei Arten von Nukleierungsmitteln: den aktiven und den passiven Nukleierungsmitteln. Aktive Nukleierungsmittel sind reaktive Substanzen die unter Hitzeeinwirkung reagieren und Gas freisetzen. Passive, sogenannte klassische Nukleierungsmitteln, sind diverse anorganische Füllstoffe, die der Polymermatrix beigemischt werden. Die Zugabe von Nukleierungsmitteln erfolgt in der Regel nur beim physikalischen Schäumen. Beim chemischen Schäumprozess werden keine zusätzlichen Additive als Nukleierungshilfsmittel benötigt. Das hat zum einen damit zu tun, dass in der Regel

Treibmittelmaterbatches eingesetzt werden, welche gewöhnlich nukleierende Additive beinhalten und zusätzlich beim Zerfall von der Aktivsubstanz Feststoffe gebildet werden, welche ebenfalls als Nukleierungsstellen dienen können. Somit sind in chemisch geschäumten Polymerschmelzen auch ohne den Zusatz von Nukleierungsmitteln ausreichend Nukleierungsstellen vorhanden.

Die Forschungen zur Wirksamkeit unterschiedlicher Nukleierungsmittel im Schäumprozess begann bereits in den 1960er Jahren mit der Arbeit von Hansen und Martin [52]. Seither beschäftigen sich zahlreiche Forscher und Arbeitsgruppen mit unterschiedlichen Additiven als Nukleierungsmittel und deren Wirksamkeit in Kombination mit unterschiedlichen Matrixpolymeren, Treibgasen und unterschiedlichen Schäumprozessen. Der Einfluss von neun unterschiedlichen Nukleierungsmitteln auf LDPE wurde von Yang et. al [147] untersucht, Colton [22] beschäftigte sich in einer seiner Arbeiten mit der Wirksamkeit von Talk und Natriumbenzoat als Nukleierungshilfsmittel für mikrozelluläre PP-Schäume. Die Arbeit von Chen et al. [15] beschäftigt sich wiederum mit dem Einfluss der Partikelgröße unterschiedlicher Nukleierungsmittel auf die erreichbare Schaummorphologie von HDPE. Park et al. [103] untersuchten den Einfluss von Talk auf die Zellnukleierung bei der Schaumextrusion von PP mit CO₂ und Isopentan als Treibmittel. Diese Vielzahl an Arbeiten, von denen hier nur ein paar exemplarisch erwähnt werden um die Breite der unterschiedlichen Forschungsansätze in diesem Bereich zu veranschaulichen, zeigt, dass die Auswahl eines geeigneten Nukleierungsmittels für den Einsatz bei dem Schäumen von Polymeren sehr komplex ist. In seiner Arbeit über die Designkriterien für ideale Schaumnukleierungsmittel hat McClurg [84] die grundlegenden Eigenschaften, die ein Nukleierungsmittel mit sich bringen sollte, erarbeitet. Die wichtigsten Erkenntnisse aus dieser Arbeit sind, dass ideale Nukleierungsmittel den folgenden vier wesentlichen Kriterien entsprechen sollten:

- Die Nukleierung am idealen Nukleierungsmittel muss gegenüber der homogenen Nukleierung energetisch und kinetisch vorteilhaft sein.
- Die Partikel von idealen Nukleierungsmitteln weisen eine gleichmäßige Größe, Form und konstante Oberflächeneigenschaften auf.
- Ideale Nukleierungsmittel lassen sich gut und gleichmäßig in der Polymerschmelze dispergieren.
- Die Nukleierungsmittelkonzentration muss ausreichend hoch sein um sicherzustellen, dass die Zellnukleierung an keinem anderen Orten als an den Nukleierungsmittelpartikeln erfolgt.

3.2.3.1 Anorganische Füllstoffe als passive Nukleierungsmittel

Prinzipiell kann jeder Phasenübergang als Nukleierungsstelle für Schaumzellen dienen. Daher kann eigentlich jeder Füllstoff im weitesten Sinn als Nukleierungsmittel angesehen werden. Die Wirksamkeit jedes einzelnen Nukleierungsmittels für die Schaumextrusion ist jedoch von vielen Faktoren abhängig. Der von McClurg aufgestellte Anforderungskatalog [84] gibt eine Richtung bei der Auswahl des Nukleierungsmittels vor. Es zeigt sich jedoch aus den anderen bereits erwähnten und auch aus einer Vielzahl von Arbeiten auf diesem Gebiet, dass die Auswahl des „richtigen“ Nukleierungsmittels noch von zahlreichen weiteren Faktoren abhängt. Geißler [35] hat in seiner Arbeit gezeigt, dass die Partikelform und Partikelgröße wesentliche

Auswirkungen auf die zu erwartende Schaumstruktur haben. Aus seinen Versuchen lässt sich schließen, dass kubische Partikel, die beispielsweise bei Kreide vorliegen, vergleichsweise schlechte Nukleierungseigenschaften haben, plättchen- oder faserförmige Partikel sich hingegen wesentlich besser zu Nukleierung von Schaumzellen eignen. Ebenso zeigt die Partikelgröße und Größenverteilung einen Einfluss auf die zu erreichende Schaumstruktur. Ausgehend von den Resultaten der Arbeit von Chen et al. [15] liegt die Vermutung nahe, dass eine möglichst geringere Partikelgröße des Nukleierungsmittels zu den besten Schaumeigenschaften, also geringerer Dichte, kleineren Zellen und einer höheren Zelldichte, führt. Diese Annahme lässt sich mit der Zunahme des Oberfläche-zu-Gewichtsverhältnis bei kleiner werdenden Partikeln erklären. Der Anstieg der Oberfläche des Nukleierungsmittels in der Schmelze führt zu einem Anstieg der Grenzflächen in der Schmelze, welche wiederum als Nukleierungsstellen für Schaumzellen dienen. Es gibt zahlreiche Arbeiten, die zeigen, dass unterschiedlich Nanopartikel wie Nanoclay [57, 74, 113], Nanosilica [24, 113] oder Nanozellulose [65] gute Nukleierungsmittel für den physikalischen Schäumprozess sind. Jedoch bringt die Verarbeitung von Nanopartikeln das Problem mit sich, dass diese nur dann ihre optimalen Eigenschaften entfalten können, wenn sie auch gut dispergiert werden können. Je höher die Dosierung solcher Partikel ist, desto größer ist das Risiko, dass es zu Agglomerationen kommt. In einem solchen Fall sind die zu erreichenden Schaummorphologien oftmals schlechter als jene von Partikeln mit Abmessungen im Mikrometerbereich. Somit ist die Wahl des geeigneten Nukleierungsmittels auch eine Frage der Verarbeitung und der eingesetzten Maschinenteknik. In der Arbeit von Geißler [35] hat sich gezeigt, dass sich für die Herstellung von Schäumen mittlerer Dichte auf einer genuteten Einschneckenextrusionsanlage eine mittlere Partikelgröße des Nukleierungsmittels im zweistelligen Mikrometerbereich am besten eignet.

3.2.3.2 Chemische Treibmittel als aktive Nukleierungsmittel

Eine Alternative zu den klassischen Nukleierungsmitteln, wie zum Beispiel dem häufig eingesetzten Talkum, ist der Einsatz von geringen Mengen an chemischen Treibmitteln (siehe dazu auch Kapitel 3.2.2.2). Diese werden in der Regel, wie auch bei deren klassischem Einsatz als Treibmittel, in Form eines Masterbatches dosiert. Zusätzlich zu den, in solchen Masterbatches enthaltenen nukleierungsfördernden Stoffen, wird beim thermischen Abbau der Aktivsubstanz außerdem weiteres Treibgas freigesetzt. Dieses zusätzliche Gas, kann das Schäumergebnis positiv beeinflussen. Die gute Nukleierungswirkung von aktiven Nukleierungsmitteln wurde auch schon in zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten aufgezeigt und dokumentiert. In einigen Arbeiten, wie jener von Geißler [35], der in seiner Arbeit unter anderem den Einfluss unterschiedlicher Nukleierungsmittel auf das Schäumverhalten von Polystyrol (PS) mit CO₂ als physikalisches Treibmittel untersuchte oder jener von Yang et al. [40, 147] welche die Nukleierungswirkung von neun unterschiedlichen passiven sowie auch aktiven Nukleierungsmittel gegenüberstellen, wurden die Nukleierungswirkung von unterschiedlichen aktiven und passiven Nukleierungsmitteln verglichen. Auch Champagne et al. [14] untersuchten die Nukleierungswirkung von Azodicarbonamid auf mit CO₂ geschäumte Polyolefine. Die besten Resultate für die erreichbare Dichtereduktion wurden bei Champagnes Untersuchungen mit Azodicarbonamid und einer reduzierten CO₂-Dosis erzielt. Hier zeigt sich, dass bei der Erstellung der Materialrezeptur auch das beim Zerfall des aktiven

Nukleierungsmittels zusätzlich freigesetzte Gas berücksichtigt werden muss, um ein mögliches Übersäumen zu vermeiden.

3.3 Die Einphasenmischung aus Polymer und Treibmittel

Das Erreichen einer homogenen Einphasenmischung aus dem Polymer und dem Treibgas ist ein ganz wesentlicher Schritt bei der Herstellung von physikalisch geschäumten Kunststoffprodukten. Das Konzept zur Erlangung einer solchen Mischung im Schaumextrusionprozess ist in Abbildung 4 dargestellt und geht in dieser Form auf die Arbeiten von Park [100] zurück.

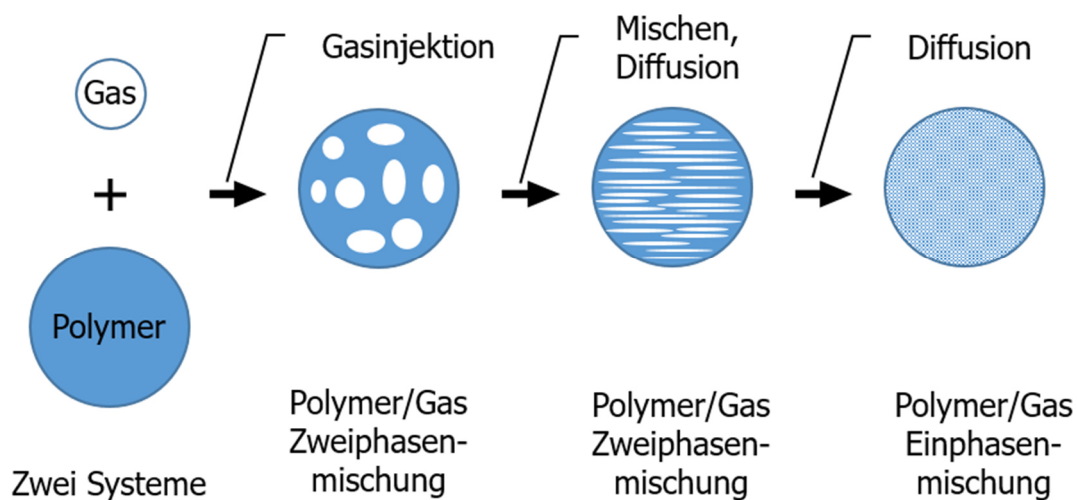


Abbildung 4: Schematisches Modell zur Bildung einer Einphasenmischung nach Park [100].

Es zeigt die wesentlichen Schritte und Zwischenstufen, die das Polymer und das Gas im Extruder durchlaufen. Zunächst wird das Polymer aufgeschmolzen und das gasförmige Treibmittel unter Druck in den Extruder und somit in die Schmelze gepumpt. Im ersten Augenblick liegen die beiden Stoffe in zwei separaten Phasen vor. Das Gas bildet nach der Injektion größere Blasen in der Schmelze. Durch die Scher- und Mischwirkung der Extruderschnecke werden die Gasblasen deformiert, verkleinert und gleichmäßiger in der Schmelze verteilt. Welche Deformation bei der Verarbeitung eines solchen Gemisches nötig ist wird durch die kritische Weberzahl (Gleichung (1)) beschrieben. Die dimensionslose Weberzahl beschreibt das Verhältnis von deformierenden Trägheitskräften und stabilisierenden kohäsiven Kräften.

$$We \cong \frac{\dot{\gamma} d_b \eta_{\text{Polymer}} f_k}{2\sigma} \quad (1)$$

Hier ist $\dot{\gamma}$ die Schergeschwindigkeit, d_b steht für den Durchmesser einer Gasblase, η_{Polymer} ist die Viskosität der kontinuierlichen Phase, also des Polymers, σ beschreibt die Oberflächenspannung und f_k ist das Verhältnis der Viskosität der dispergierten Phase und des Matrixmaterials:

$$f_k = \frac{\eta_{\text{Treibmittel}}}{\eta_{\text{Polymer}}} \quad (2)$$

Überschreitet die Deformationsenergie, welche auf die Gasblase einwirkt, jene Kräfte, die diese Blase zusammenhalten, dann ist die kritische Weberzahl erreicht und eine Aufspaltung der Blase ist energetisch vorteilhaft. Der Verlauf der kritischen Weberzahl in Abhängigkeit von dem Viskositätsverhältnis der beiden Phasen ist in Abbildung 5 dargestellt. Hier zeigt sich deutlich, dass die Art der Beanspruchung einen signifikanten Einfluss auf die kritische Weberzahl und somit auf die Dispergierbarkeit hat.

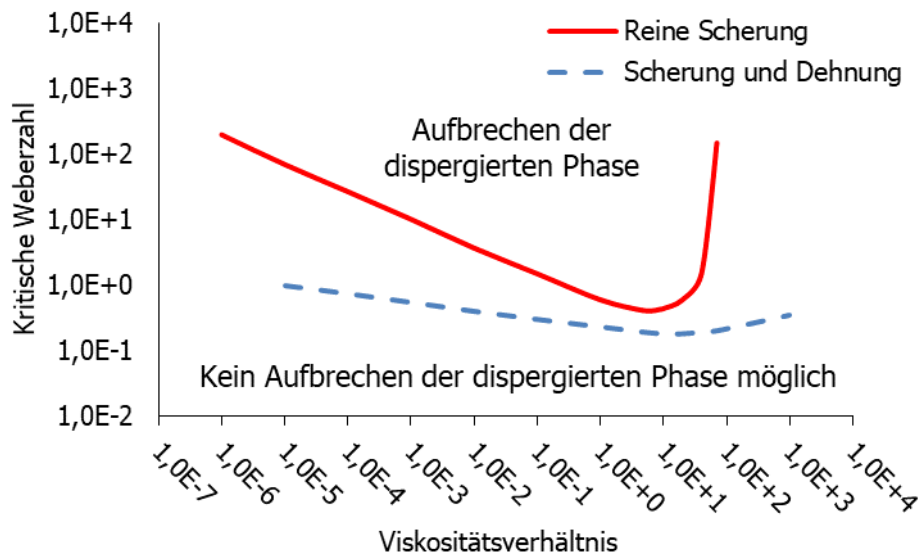


Abbildung 5: Kritische Weberzahl in Abhängigkeit vom Viskositätsverhältnis der beiden zu mischenden Phasen bei unterschiedlichen Beanspruchungen nach Kirchhoff [62].

Eine zusätzlich zur Scherbeanspruchung eingebrachte Dehndeformation führt also zu einer Reduktion der zum Aufreißen der dispergierten Phase benötigten Kräfte [62].

Die Diffusion des Treibmittels in die Schmelze ist ein weiterer wesentlicher Vorgang bei der Schaumextrusion. Diese läuft zu Beginn, aufgrund des anfänglich ungünstigen Oberflächen-zu-Volumenverhältnisses und der damit verbundenen langen Diffusionswege, noch relativ langsam ab. Sind die großen Gasdomänen einmal aufgebrochen und homogen in der Schmelze verteilt, führt die Diffusion mit zunehmender Verweilzeit im Extruder zur Ausbildung einer Einphasenmischung. Das ist jedoch nur dann möglich, wenn die in die Schmelze injizierte Gasmenge auch vollständig gelöst werden kann. Die Löslichkeit und das Diffusionsverhalten hängen von unterschiedlichen Faktoren wie der Temperatur, dem Druck und den eingesetzten Materialien ab. Diese werden in den beiden nachfolgenden Abschnitten detaillierter beschrieben.

3.3.1 Löslichkeit

Die Löslichkeit eines Treibmittels in der Polymerschmelze wird üblicher Weise als volumetrische Gasaufnahme pro gewichtsmäßiger Flüssigkeitsmenge bei Standardtemperatur und -druck in

cm^3 (STP)/g angegeben und ist eine ganz wesentliche Größe in der Schaumextrusion. Denn nur wenn das in die Schmelze gepumpte Gas vollständig gelöst ist, kann von einer Einphasenmischung, welche für einen kontrollierten Schäumprozess zwingend nötig ist, gesprochen werden.

Die Löslichkeit eines Gases in einem Polymer wird maßgeblich von deren individuellen Eigenschaften der eingesetzten Materialien und deren Kompatibilität bestimmt. Das freie Volumen, Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen und andere molekulare Kräfte haben maßgeblichen Einfluss auf die Fähigkeit eines Polymers Gase zu lösen. Somit beeinflusst der molekulare Aufbau, das Vorhandensein von sperrigen Seitenketten, oder von polaren Gruppen das Lösungsvermögen eines Polymers stark. Außerdem zeigt sich, dass ähnliche Stoffe besser verträglich sind. Dadurch weisen Kohlenwasserstoff haltige Gase, wie bereits in Kapitel 3.2.2.1 erwähnt, eine weit höhere Löslichkeitsrate auf als atmosphärische Gase wie Stickstoff (N_2) oder Kohlendioxid (CO_2). Vor allem die inzwischen nicht mehr zugelassenen Fluorchlorkohlenwasserstoffe weisen eine sehr gute Löslichkeit in unterschiedlichen Polymeren auf (Abbildung 6).

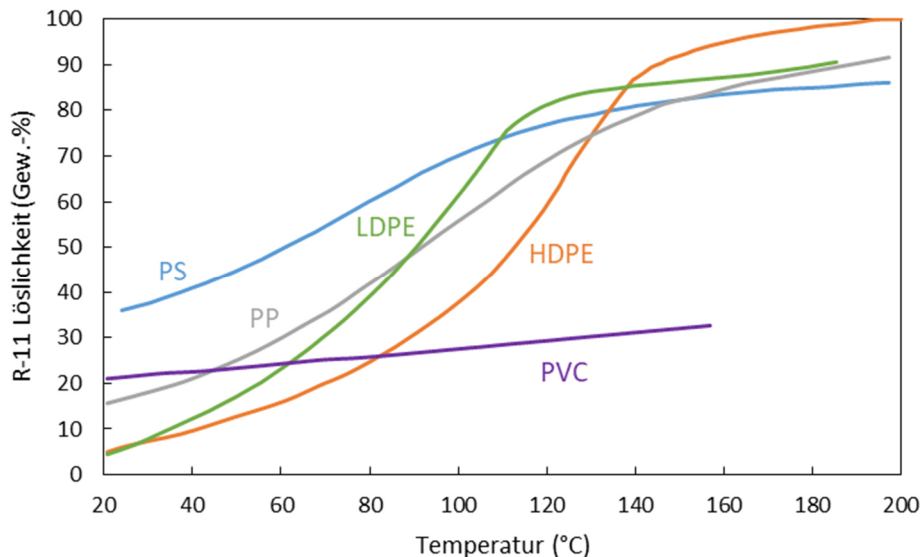


Abbildung 6: Temperaturabhängige Löslichkeit von Trichlorfluormethan (R11) in unterschiedlichen Polymeren, nach [127].

Neben der Verträglichkeit von Treibmittel und Polymermatrix haben auch die Prozessbedingungen (Druck und Temperatur) einen großen Einfluss auf die Löslichkeit eines Gases im Polymer. Die generelle Abhängigkeit der Löslichkeit von CO_2 in den meisten Polymeren ist in Abbildung 7 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Löslichkeit mit steigendem Druck annähernd linear zunimmt, mit steigender Temperatur jedoch abnimmt.

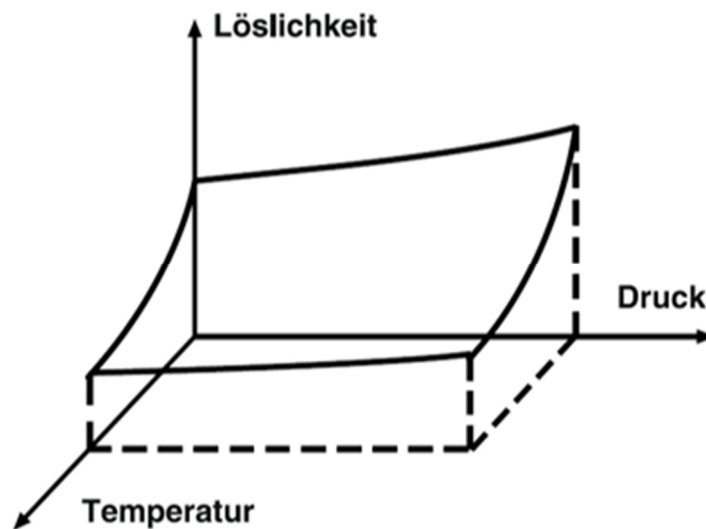


Abbildung 7: Allgemeiner Zusammenhang der CO_2 -Löslichkeit in Polymeren in Abhängigkeit von den Prozessparametern Temperatur und Druck [35].

Andere Polymer/Gas-Kombinationen können sich jedoch teilweise völlig anders verhalten. In Abbildung 8 zeigt sich der gegensätzliche Trend der Löslichkeit von Stickstoff in Polystyrol und HDPE bei Erhöhung der Temperatur. Stickstoff zeigt eine solche Trendumkehr bei erhöhter Temperatur in Kombination mit einigen Polymeren, wie zum Beispiel bei Naturkautschuk [132], PS [116], PP [78]. Dieses gegenläufige Verhalten ist auf die unterschiedliche Bedeutung von freiem Volumen und molekularen Wechselwirkungen bei diesen Polymer/Gas-Kombinationen zurückzuführen.

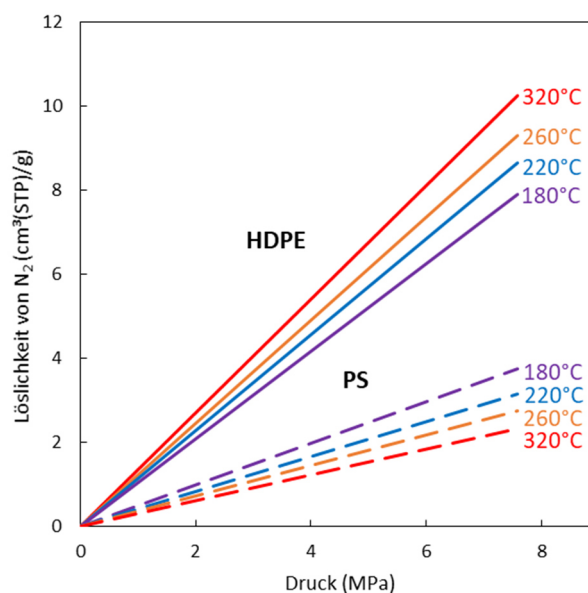


Abbildung 8: Löslichkeit von Stickstoff in HDPE bzw. PS in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, nach [127].

Die Löslichkeit von Gasen in Kunststoffschmelzen lässt sich nach Han [45] mit dem Henry'schen Gesetz vereinfacht beschreiben:

$$c = Sp \quad (3)$$

In dieser Formel steht c für die Konzentration des gelösten Treibmittels im Polymer in $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$, S für die Löslichkeitskonstante, die in $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g bar}$ angegeben wird und p für den Partialdruck des Gases. Die Löslichkeitskonstante steht in Abhängigkeit zu der gewählten Verarbeitungstemperatur, was sich auf die Temperaturabhängigkeit des freien Volumens in Polymeren zurückführen lässt. Um die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeitskonstante beschreiben zu können, kann auf den Arrhenius-Ansatz zurückgegriffen werden [123]:

$$S(T) = S_0 e^{-\frac{\Delta H_L}{RT}} \quad (4)$$

Für die temperaturabhängige Löslichkeitskonstante steht hier $S(T)$, S_0 ist der auf theoretisch unendliche Temperatur extrapolierte Löslichkeitskoeffizient in $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g bar}$, ΔH_L repräsentiert die Lösungsenthalpie in J/mol , R ist die universelle Gaskonstante in $\text{J}/(\text{mol K})$ und T steht für die Verarbeitungstemperatur in K . Tabelle 5 zeigt die von Durrill et al. [28] gemessenen, teilweise signifikanten Unterschiede der Löslichkeitskonstanten verschiedener Treibgase in unterschiedlichen Polymerschmelzen bei einer einheitlichen Verarbeitungstemperatur von $188\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 5: Löslichkeitskonstante für einige Gase in geschmolzenen Polymeren bei $188\text{ }^\circ\text{C}$ nach [27].

Polymer	Gas	S(T = 188 °C)
PE	N ₂	0,11
	CO ₂	0,27
	Chlorfluormethan	0,43
PP	N ₂	0,13
	CO ₂	0,23
	Chlorfluormethan	0,49
PIB	N ₂	0,06
	CO ₂	0,21
PS	N ₂	0,05
	CO ₂	0,22
	Chlorfluormethan	0,87
PMMA	N ₂	0,04
	CO ₂	0,26

Die Tatsache, dass die Lösungsenthalpie (ΔH_L) für die meisten Polymer/Gasgemische negativ ist (siehe Tabelle 6), erklärt warum eine Erhöhung der Temperatur zu einer positiven Beeinflussung der Löslichkeit führt.

Tabelle 6: Lösungsenthalpie (ΔH_L) und Aktivierungsenergie der Diffusion (E_D) für Stickstoff und Kohlendioxid in geschmolzenen Polymeren, nach Durrill [29].

Polymer	Gas	Temperaturbereich (°C)	ΔH_L (kJ/mol)	E_D (kJ/mol)
PE	N ₂	125 – 188	3,97	8,40
PE	CO ₂	188 – 224	-3,35	18,41
PP	CO ₂	188 – 224	-7,11	13,00
PS	N ₂	120 – 180	-7,11	42,26

3.3.2 Einfluss gelöster Gase auf die Schmelzeviskosität

Die rheologischen Materialeigenschaften sind für die Auslegung eines Kunststoffverarbeitungsprozesses von großer Bedeutung. Besonders die Schaumextrusion bietet ein großes Potential zur Prozessoptimierung, da hier Prozessparameter wie die Verarbeitungstemperatur einen signifikanten Einfluss auf die spätere Produktqualität haben. Ein wesentlicher Faktor ist die Tatsache, dass die Viskosität einer Kunststoffschmelze durch ein darin gelöstes Gas stark abgesenkt wird. Der Grund für die Reduktion der Viskosität liegt an der Zunahme des freien Volumens in der Schmelze, wodurch die Kettenbeweglichkeit stark erhöht wird [32, 40, 78, 131]. Erstmals wurde der Einfluss von in Polymerschmelzen gelösten Gasen auf das viskoelastische Materialverhalten von LDPE in der Arbeit von Blyler und Kwei [7] wissenschaftlich untersucht und dokumentiert. Hier wurde die gemessene Viskositätsabnahme über eine modifizierte Doolittle-Gleichung [27] mit der freien Volumentheorie verknüpft. Ausgehend von der Doolittle-Gleichung [27], welche zur Beschreibung des Verhältnisses von freiem Volumen und der Viskosität zahlreicher Flüssigkeiten wie auch von geschmolzenen Polymeren [139] herangezogen werden kann, wurde eine Gleichung aufgestellt, mit welcher das Verhalten eines Polymer/Gas-Gemisches beschreiben werden können.

Die Wirkungsweise von einem in einer Schmelze gelösten Gas ist vergleichbar mit der eines Weichmachers. Wie stark sich die Beladung einer Schmelze mit einem Treibgas auf die viskoelastischen Schmelzeigenschaften auswirkt, hängt signifikant von der Polymer/Gas-Kombination und der Gasmenge ab. Generell lässt sich sagen, dass ein geringeres Molekulargewicht des Treibmittels zu einer stärkeren Absenkung der Viskosität führt. Bei amorphen Polymeren führt ein gelöstes Gas zur Absenkung der Glasübergangstemperatur (T_g), wodurch eine Verarbeitung nahe dieser Temperatur möglich wird. Bei teilkristallinen Polymeren sind die Auswirkungen des gelösten Treibmittels auf die Viskosität bzw. die Verarbeitungstemperatur etwas geringer. Ein Grund dafür liegt darin, dass das gelöste Gas auch die Kristallisation beeinflusst. Durch diese Veränderungen in dem Verhalten der Schmelze

verschiebt sich das Verarbeitungsfenster im Vergleich zum reinen Polymer. Das gelöste Gas hat einen vergleichbaren Effekt auf die Viskosität der Polymerschmelze wie eine Erhöhung der Verarbeitungstemperatur [42]. Für das Erreichen einer ansprechenden Schaumstruktur ist somit eine Anpassung der Prozessführung notwendig. Um einen besonders hohen Schäumgrad und mikrozelluläre Schäume herstellen zu können, wird oft mit einem Tandemextruder gearbeitet, wobei der zweite Extruder nur zur Kühlung der gasbeladenen Schmelze dient. Auf die unterschiedlichen Bauformen von Extrusionsanlagen wird in Kapitel 3.8 noch genauer eingegangen.

3.3.3 Diffusion

Wie bereits in Abbildung 4 (Seite 18) gezeigt wurde, spielt neben der Löslichkeit die Diffusion eine bedeutende Rolle bei der Ausbildung einer Einphasenmischung aus Matrixpolymer und Treibmittel. Das Treibgas wird an einer Stelle im Extruder in die Schmelze gepumpt und beginnt sich in der Schmelze zu lösen. Die gesamte Gasmenge wäre jedoch zu groß um direkt in der Schmelze gelöst zu werden. Ohne Diffusion würde sich neben der flüssigen Polymerphase aufgrund der zu hohen Treibmittelkonzentration eine zweite, gasförmige Phase ausbilden bzw. bestehen bleiben. Da sich das Gas jedoch in der Schmelze weiterbewegen kann, also durch diese durchdiffundieren kann, ist es möglich, dass sich eine homogene Einphasenmischung ausbildet. Die treibende Kraft hinter der Diffusion ist der Abbau von Gaskonzentrationsunterschieden in der Schmelze. Weitere Faktoren, die die Diffusionsneigung und die Diffusionsgeschwindigkeit beeinflussen sind Temperaturgradienten, Unterschiede der vorliegenden Partialdrücke, sowie das freie Volumen im Polymer bzw. die Molekülgröße des eingesetzten Treibmittels. Durch die Deformationen, welche die Schmelze und die gasförmige Phase im Extruder erfahren, werden die großen Gasblasen zerkleinert. Das führt zu einer Verkürzung der Diffusionswege und hat die schnellere Ausbildung einer homogenen Mischung zur Folge.

Eine mathematische Beschreibung von Diffusionsvorgängen gelöster Teilchen bzw. die Teilchenstromdichte J in $\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$, welche vergleichbar mit der Wärmeleitung auf molekularen Bewegungen basieren, ist mit dem 1. Fick'schen Gesetz möglich:

$$J = -D \frac{\delta c}{\delta x} \quad (5)$$

D steht in dieser Formel für den Diffusionskoeffizienten, der in m^2/s angegeben wird, c ist die Stoffmengenkonzentration in mol/m^3 und x gibt die Richtung des Konzentrationsgefälles an.

Über die zeitliche Konzentrationsvariation (Gleichung (6)) gelangt man zum 2. Fick'schen Gesetz (Gleichung (7)), welches die zeitlichen und örtlichen Konzentrationsunterschiede in Relation setzt.

$$\frac{\delta c}{\delta t} = -\frac{\delta J}{\delta x} = \frac{\delta}{\delta x} \left(D \frac{\delta c}{\delta x} \right) \quad (6)$$

$$\frac{\delta c}{\delta t} = -D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad (7)$$

Weiters kann der Massestrom (in g/s) in Richtung des Konzentrationsgefälles (x -Koordinate) mit folgender Gleichung beschrieben werden [123]:

$$\frac{\delta \dot{m}}{\delta t} = DA\rho \frac{\delta c}{\delta x} \quad (8)$$

In dieser Gleichung beschreibt A die Querschnittsfläche und ρ die Dichte. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante D ist vergleichbar mit jener der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Löslichkeitskonstante und lässt sich so wie diese mit dem Arrhenius-Ansatz beschreiben:

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (9)$$

D_0 ist, analog zum Löslichkeitskoeffizient S_0 bei der Löslichkeit, ein auf unendliche Temperatur extrapolierter Diffusionskoeffizient (in m^2/s) und E_D beschreibt die Aktivierungsenergie für die Diffusion [123]. In Tabelle 6 (auf Seite 23) ist die Diffusionsaktivierungsenergie für einige Polymer/Gas-Kombinationen aufgeführt. Weitere Werte für E_D und D_0 können aus zahlreichen Veröffentlichungen wie jener von Durrill und Griskey [29] oder von Sato et al. [115] entnommen werden. Genau wie die Löslichkeit, ist auch das Diffusionsverhalten zwar stark, aber nicht ausschließlich von der Temperatur abhängig; es gibt zahlreiche weiteren Faktoren, wie den molekularen Aufbau des Polymers, die Konzentration und die Eigenschaften des diffundierenden Gases und weitere Wechselwirkungen zwischen Polymer und Gas, sowie auch die herrschenden Druckverhältnissen, die das Diffusionsverhalten beeinflussen [54]. Ebenso hat der freie Volumenanteil großen Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit, da ein größeres Leerstellenvolumen die Platzwechsellvorgänge eines gelösten Gases begünstigen. Bei teilkristallinen Polymeren hingegen wirkt ein größerer Anteil an kristallinen Bereichen der Diffusion entgegen.

Es muss berücksichtigt werden, dass für den Schaumextrusionsprozess eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit nicht ausschließlich positive Auswirkungen hat. In der Schaumwachstums- und Stabilisierungsphase (Abschnitte 3.5 und 3.6) kann es durch Diffusionsvorgänge zu Gasverlusten kommen, welche sich negativ auf den Schäumgrad des Produktes auswirken. Die Wahl der Verarbeitungstemperatur ist somit maßgeblich für die erreichbare Schaumstruktur verantwortlich. Ist die Temperatur zu niedrig, kann das Gas schlechter gelöst und auch schlechter in der Schmelze verteilt werden. Wird die Temperatur hingegen zu hoch gewählt, kann es zu signifikanten Gasverlusten und damit zu einem Anstieg der Produktdichte, aber auch zu Zellzusammenschlüssen kommen. In Abbildung 9 ist der Zusammenhang zwischen Temperatur und Expansionsverhältnis des Schaumes schematisch dargestellt. Hier zeigt sich, dass im niedrigen Temperaturbereich die Viskosität bzw. die Glasübergangstemperatur und die Kristallitschmelztemperatur für die Expansion maßgeblich sind. Im höheren Temperaturbereich ist hingegen die Diffusion der maßgebende Faktor.

Wie bereits in Kapitel 3.2.2.1 diskutiert wurde, kann das Diffusionsverhalten bzw. die Diffusionsgeschwindigkeit auch bei der Wahl des Treibmittels von großer Bedeutung sein. Bei brennbaren Treibmitteln, wie zum Beispiel bei dem häufig eingesetzten Isobutan, muss das geschäumte Produkt solange gelagert werden, bis das brennbare Gas aus dem Bauteil herausdiffundiert ist, um im Brandfall nicht als Brandbeschleuniger zu dienen. In diesem Zusammenhang ist die Diffusionsgeschwindigkeit also auch ein bedeutender Kostenfaktor. Je schneller das Gas aus dem Produkt herausdiffundieren kann, desto kürzer muss dieses gelagert und desto eher kann es verkauft und eingesetzt werden.

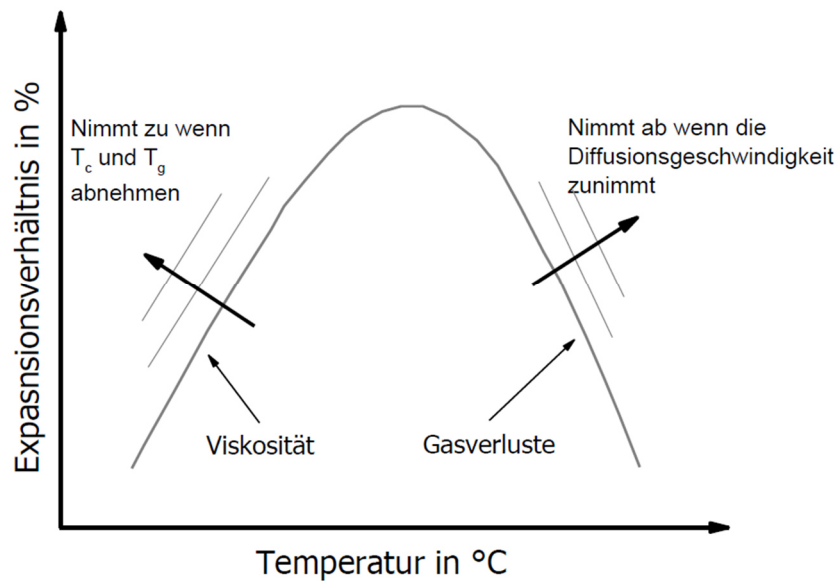


Abbildung 9: Zusammenhang der Schaumexpansion und der Temperatur bei thermoplastischen Schäumen [35].

Bei Produkten aus Schäumen mit niedriger Dichte kann es aufgrund von Konzentrationsunterschieden zur Gasdiffusion zwischen dem geschäumten Bauteil und der Umgebungsluft kommen. Das kann, wie Nauta [95] in seiner Arbeit zeigt, auch Auswirkungen auf die Produktabmessungen solcher Schäume haben.

3.4 Phasentrennung

Der zweite wesentliche Schritt beim Schäumen von Polymeren ist die Trennung der gelösten Gasphase vom schmelzflüssigen Polymer. Dazu muss die Löslichkeit des Gases im Polymer gesenkt werden, damit die Ausbildung einer zweiten Phase energetisch sinnvoll ist. Dies geschieht durch ein rasch eingebrachtes thermodynamisches Ungleichgewicht, welches entweder durch eine starke Temperaturerhöhung oder einen starken Druckabfall verursacht werden kann. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen wäre die Herangehensweise über eine Temperaturerhöhung physikalisch kaum möglich, außerdem wäre ein starker Temperaturanstieg der Schmelze auch für die spätere Stabilisierung des Schaumes kontraproduktiv. Somit wird die Phasentrennung beim Schäumen von Kunststoffen über einen raschen Druckabfall am Ende des Verarbeitungsprozesses eingeleitet.

Bei der Phasentrennung kommt es zur Ausbildung von Gasbläschen in der Schmelze. Damit Schaumzellen entstehen können, müssen zunächst wachstumsfähige Zellkeime gebildet werden. Dieser Vorgang wird Zellnukleierung genannt. Die Zellnukleierung wird von mehreren Faktoren wie der Anwesenheit von Verunreinigungen in der Schmelze oder der in die Schmelze eingebrachten Scher- und Dehndeformation während des Verarbeitungsprozesses beeinflusst.

3.4.1 Klassische Nukleierungstheorie

Die klassische Keimbildungs- oder Nukleierungstheorie basiert auf der Arbeit von Gibbs [43] und umfasst die homogene Nukleierungstheorie, welche von einem völlig homogenen Matrixmaterial ausgeht, und die heterogene Keimbildungstheorie, bei welcher Verunreinigungen bzw. Phasengrenzen in der Matrix auftreten [76, 145]. Im Falle der chemischen Schaumextrusion kann immer von einer heterogenen Nukleierung ausgegangen werden, da beim Zerfall des chemischen Treibmittelmasterbatches neben dem freigesetzten Gas auch Feststoffpartikel gebildet werden, welche als Nukleierungsstelle wirken.

Die klassische Nukleierungstheorie ist eine gute Basis, um die Vorgänge bei der Keimbildung zu beschreiben und zu erklären. Sie weist jedoch bei der Beschreibung einiger Vorgänge beim Schäumen wie zum Beispiel bei der Herstellung nanozellulärer Schäumen Schwächen auf [61]. Auch bei der Herstellung von Schäumen mit größeren Zellen wird die Zellnukleierung von zahlreichen weiteren Faktoren, die in der klassischen Keimbildungstheorie nicht berücksichtigt werden, beeinflusst. Die sogenannte Pseudo-klassische Nukleierungstheorie geht auf Arbeiten von Harvey et al. [53] und Dean [26] in den 1940er Jahren zurück. Aufbauend auf dieser Theorie, welche die Bedeutung von vorhandenen Kavitäten bei der Zellnukleierung unterstreicht, wurden von einigen Arbeitsgruppen Untersuchungen durchgeführt, deren wesentliche Erkenntnisse von Jones et al. [59] zusammengefasst wurden. Weitere in der klassischen Nukleierungstheorie nicht berücksichtigte Einflüsse sind unter anderem die der Form, die Oberflächenbeschaffenheit, die Größe und die Größenverteilung, sowie die Art der eingesetzten Nukleierungsmittelpartikel und auch eventuelle Modifizierungen oder Beschichtungen der Partikeloberflächen.

Auch die Dispergierbarkeit der Partikel in der Schmelze und die Art des Schäumprozesses, die Verarbeitungsbedingungen und Prozessparameter haben einen maßgeblichen Einfluss auf die Nukleierung von Polymerschäumen. Die unterschiedlichen Einflüsse von Faktoren wie diesen wurden von mehreren Arbeitsgruppen untersucht und in zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten wie zum Beispiel [15, 33, 35, 60, 75, 125, 130, 140] im Detail beschrieben und diskutiert. Im Rahmen dieser Arbeit ist es jedoch weder möglich noch zielführend diesen großen Umfang an Aspekten der Zellnukleierung zu beleuchten, daher wird an dieser Stelle auf eine tiefergehende Erläuterung dieser Einflüsse abgesehen und auf weiterführenden Literaturstellen verwiesen. Der Einfluss von Scherung und Dehnung auf die Keimbildung spielt hingegen in dieser Arbeit, allem voran bei den Überlegungen zu dem Konzept für eine neuartige Breitschlitzdüse mit dynamischem Staubalken (Kapitel 6.1), eine wesentliche Rolle und wird daher im Anschluss an die klassische Nukleierungstheorie, in Kapitel 3.4.2 diskutiert.

3.4.1.1 Homogene Nukleierung

Bei der homogenen Nukleierung ist das Gas in einer homogenen Kunststoffschmelze ohne jegliche Verunreinigungen oder Additive gelöst. Beim unterschreiten des Lösungsdrucks, kommt es zu einem partiellen Druckunterschied zwischen der Polymer- und der Gasphase. Dieses führt in der Regel zu einer Phasentrennung. Jedoch wird auch zur Bildung einer neuen Phase Energie benötigt. Das bedeutet, dass eine geringfügige Unterschreitung des Lösungsdrucks noch nicht ausreichen muss, um eine Phasentrennung einzuleiten und somit nicht automatisch zur Ausbildung einer Gasphase in der Schmelze führt. In diesem Fall bildet

das Polymer-Gas-Gemisch ein instabiles System. Dieser Zustand ist mit jenem, der beim Siedeverzug von destilliertem Wasser auftritt, vergleichbar. Destilliertes Wasser kann auf 100 °C erhitzt werden, ohne dass es zu kochen beginnt. Der Grund dafür ist, dass in destilliertem Wasser keine Keime, welche die Ausbildung einer Gasphase energetisch vorteilhaft machen würden, vorhanden sind. Erst das Einbringen einer zusätzlichen Phase oder von Energie - zum Beispiel in Form von Erschütterungen - hat eine abrupte Trennung der gasförmigen und der flüssigen Phase zur Folge [79].

Um die Entstehung von wachstumsfähigen und stabilen Keimen zu ermöglichen ist eine Veränderung der freien Energie des Systems ΔG notwendig. Mit folgender Gleichung kann diese für die homogene Nukleierung ΔG_{hom} beschrieben werden:

$$\Delta G_{hom} = -V\Delta p + A_0\gamma_s \quad (10)$$

Der Unterschied der Partialdrücke des Gases und des Polymer-Gas-Gemisches wird hier als Δp bezeichnet. A_0 steht für die Gasblasenoberfläche und γ_s beschreibt die Grenzflächenspannung, die zwischen dem Polymer und der Gasblase herrscht. Das Volumen einer Gasblase, welches auf Grund der geringsten Oberflächenenergie die Form einer Kugel annimmt, wird als V bezeichnet. Berücksichtigt man diese Kugelgeometrie, lässt sich Formel (10) folgendermaßen umformen:

$$\Delta G_{hom} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta p + 4\pi r^2 \gamma_s \quad (11)$$

Durch das Einsetzen des Kugelvolumens zeigt sich der Einfluss des Blasenradius r auf die freie Energie. Die Abhängigkeit der freien Energie vom Blasenradius für die homogene Nukleierung ist in Abbildung 10 dargestellt. Überschreitet der Blasenradius den kritischen Radius R_{kr} , wird die Freie-Energie-Barriere G_{hom}^* überschritten und ein Weiterwachsen der Blase ist energetisch vorteilhaft. Um den kritischen Radius zu berechnen, muss die erste Ableitung von Gleichung (11) gebildet und null gesetzt werden. Daraus ergibt für den kritischen Radius

$$R_{kr} = \frac{2\gamma_s}{\Delta p} \quad (12)$$

Die mathematische Beschreibung der für die homogene Keimbildung nötigen Energie kann Gleichung (13) entnommen werden.

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16\pi\gamma_s^3}{3\Delta p^2} \quad (13)$$

Nach Colton [22] lässt sich die Nukleierungsrate N_{hom} für die homogene Zellnukleierung basierend auf der Nukleierungsenergie mittels Arrhenius-Ansatz folgendermaßen berechnen:

$$N_{hom} = f_0 N_g e^{-\frac{\Delta G_{hom}^*}{RT}} \quad (14)$$

Hierbei handelt es sich um die Anzahl der wachstumsfähigen Keime, die sich in der Schmelze pro Zeit und Volumeneinheit bilden können. In der Formel beschreibt der Faktor f_0 die Frequenz der Anlagerungen der Gasmoleküle an einen Keim und N_g gibt die Anzahl der Moleküle des sich in Lösung befindlichen Gases an.

Um eine möglichst hohe Nukleierungsrate erzielen zu können, ist eine möglichst geringe Energiebarriere notwendig. Aus den vorangehenden Gleichungen ergibt sich somit, dass ein großer Unterschied zwischen den Partialdrücken (Δp) und eine möglichst geringe Oberflächenspannung (γ_s) der Schmelze, sowie eine größere Gasmenge in der Lösung und eine hohe Temperatur zu einer Erhöhung der Nukleierungsrate beiträgt.

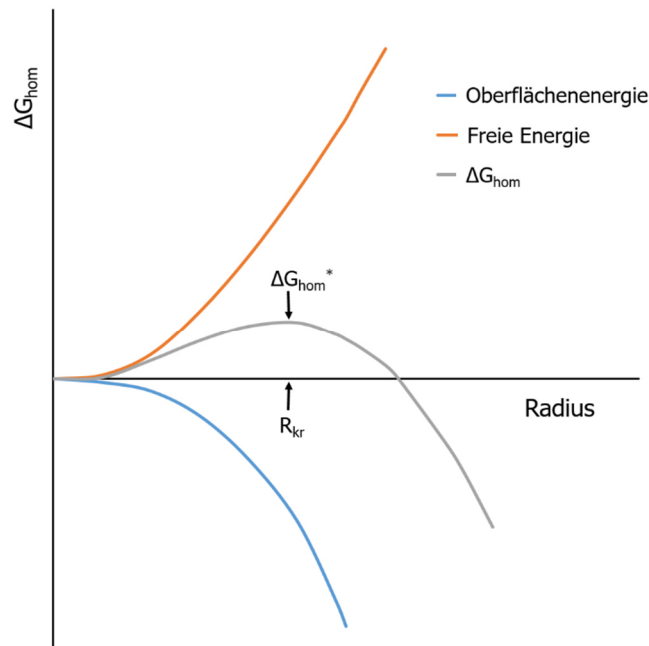


Abbildung 10: Oberflächenenergie, freie Energie und ΔG bei homogener Zellnukleierung in Abhängigkeit von Radius der Gasblase in der Schmelze nach Colton und Suh [23].

3.4.1.2 Heterogene Nukleierung

In der heterogenen Nukleierungstheorie werden Zellnukleierungsmechanismen beschrieben, welche in einer nicht homogenen Schmelze stattfinden [76, 145]. Solche Inhomogenitäten können durch Verunreinigungen der Schmelze oder die Zugabe von festen Additiven wie zum Beispiel Talkumpartikeln oder anderen Nukleierungsmitteln, aber auch durch das Untermischen einer zweiten flüssigen Phase [144], wie zum Beispiel einer zweiten Polymerschmelze, entstehen. Diese Inhomogenitäten führen dazu, dass in der Schmelze Phasengrenzen (flüssig/fest oder flüssig/flüssig) auftreten, welche die Freie-Energie-Barriere senken und somit als Nukleierungsstellen wirken können. Eine Gegenüberstellung der Freien-Energie-Barriere bei homogener und bei heterogener Nukleierung ist in Abbildung 11 schematisch dargestellt.

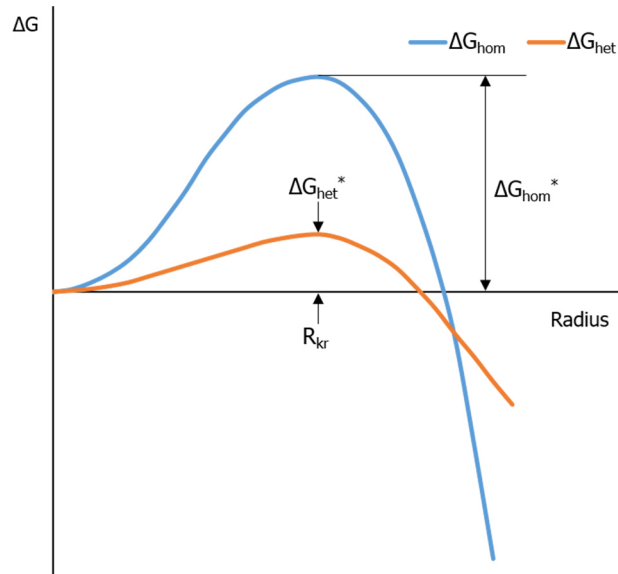


Abbildung 11: Gegenüberstellung der Freien-Energie-Barriere bei homogener und bei heterogener Nukleierung, nach Colton und Suh [23].

Die Verringerung der Freien-Energie-Barriere bei der heterogenen Nukleierung in Gleichung (15) gegenüber jener bei der homogenen Nukleierung in Gleichung (13) wird durch eine Funktion $g(\Theta)$ beschrieben. Diese Funktion, die in Gleichung (16) beschrieben und in Abbildung 12 grafisch dargestellt ist, beschreibt die Abhängigkeit des Energiereduzierungsfaktors g vom Kontaktwinkel des Gases an der Oberfläche der Phasengrenze.

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16\pi\gamma_s^3}{3\Delta p^2} g(\theta) \quad (15)$$

Die Abhängigkeit von $g(\Theta)$ von dem Kontaktwinkel kann folgendermaßen berechnet werden:

$$g(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos \theta)(1 - \sin \theta)^2 \quad (16)$$

Die Funktion $g(\Theta)$ kann, wie aus Abbildung 12 ersichtlich wird, nur Werte zwischen null und eins annehmen. Die Freie-Energiebarriere für die heterogene Nukleierung ist somit stets niedriger oder maximal gleich jene der homogenen Nukleierung. Folglich ist diese gegenüber der homogenen Nukleierung energetisch bevorzugt und führt generell zu einer höheren Nukleierungsrate. Die Werte des Energiereduzierungsfaktors $g(\Theta)$ aus Gleichung (16) nehmen mit steigendem Kontaktwinkel bzw. schlechterer Benetzung (siehe Abbildung 13), zu. Daraus folgt, dass kleine Kontaktwinkel zu kleineren Nukleierungsenergien führen, was wiederum einer höheren Nukleierungsrate zur Folge hat. Die Energiereduzierung bzw. der Kontaktwinkel ist stark von der Oberflächengeometrie der Nukleierungsstelle abhängig. Darauf basierend wurden von einigen Forschungsgruppen weitere mathematische Berechnungsmodelle erstellt, welche in der Arbeit von Leung [77] zusammengefasst und beschrieben werden. Ein bekanntes Modell, welches von einer glatten und ebenen Nukleierungsfläche ausgeht, ist das Modell von Fischer und Turnbull [128]. In Abbildung 13 ist

die Nukleierung einer Gasblase an einem solchen Nukleierungsmittelpartikel für einen kleinen und einen großen Kontaktwinkel schematisch dargestellt. Ein alternatives Modell, das von der Zellnukleierung in einer konischen Kavität in der Oberfläche des Nukleierungsmittelpartikels ausgeht, wurde von Wang et al. [136] beschrieben.

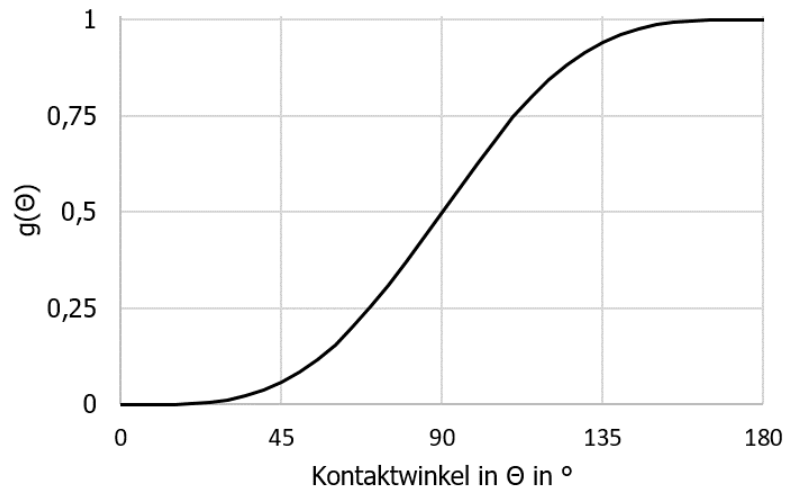


Abbildung 12: Abhängigkeit des Energiereduzierungsfaktors g in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel entsprechend der Gleichung (59).

Äquivalent zur homogenen Nukleierung (Gleichung (14)), lässt sich auch bei der heterogenen Nukleierung die Nukleierungsrate N_{het} mit Hilfe des Arrhenius-Ansatzes berechnen [22]:

$$N_{het} = c_{het} f_1 e^{-\frac{\Delta G_{het}^*}{RT}} \quad (17)$$

Die Konzentration des Nukleierungsmittels wird durch den Faktor c_{het} in der Gleichung berücksichtigt. Der Faktor f_1 repräsentiert, vergleichbar mit dem Faktor f_0 bei der homogenen Nukleierungstheorie, die Frequenz der Anlagerung von Gasmolekülen an den Nukleierungskeim.

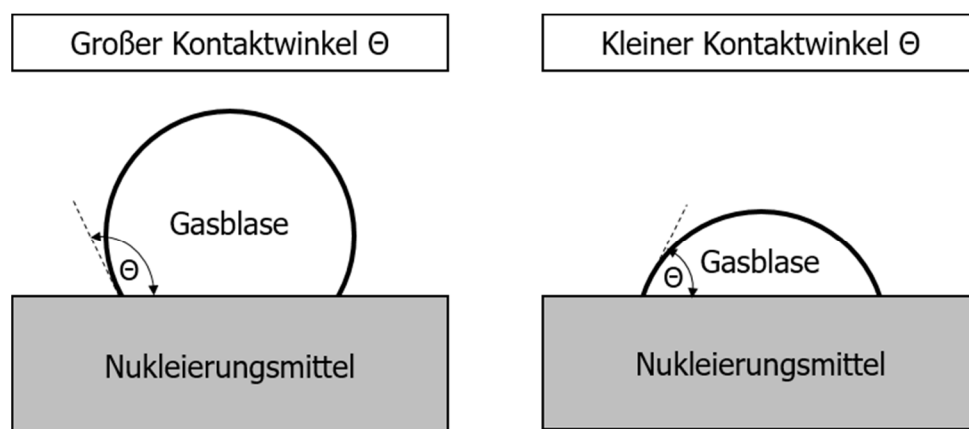


Abbildung 13: Nukleierung einer Gasblase an der Oberfläche eines Nukleierungsmittelpartikels mit großem bzw. kleinem Kontaktwinkel.

3.4.2 Einfluss von Scher- und Dehndeformationen auf die Nukleierung

Beim Verlassen des Extruders durchfließt das geschmolzene Polymer eine Düse. Dabei wird die Schmelze abhängig von der Düsengeometrie unterschiedlich stark deformiert, gedehnt und geschert. Das geschieht durch das viskoelastische Materialverhalten von Polymerschmelzen und deren Neigung zum Wandhaften. In zahlreichen Studien konnte belegt werden, dass dieses Scher- und Dehnbeanspruchungen einen großen Einfluss auf die Zellnukleierung bei der Herstellung von Polymerschäumen haben. Bereits 1978 konnte von Han und Villamizar [48, 134] mit Hilfe einer transparenten Düse die Vorgänge bei der Zellnukleierung bei der Schaumextrusion beobachtet werden. Mithilfe dieser neuen Beobachtungsmöglichkeiten wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. Basierend auf den so gewonnenen Erkenntnissen stellten Han und Yoo die Theorie auf, dass die Beanspruchungen, die die Schmelze in der Düse erfährt, maßgeblich zur Zellnukleierung in Kunststoffschmelzen beitragen [49]. In einer späteren Studie zeigten Han und Han [50], dass die Scherbeanspruchungen in wandnahen Bereichen der Düse und die Strömungen in der Kanalmitte zur Ausbildung von Nukleierungsstellen führen können (siehe Abbildung 14). Auch Lee zeigte in seiner Arbeit [72], dass sowohl die Scherrate, als auch die Scherenergie zur Zellnukleierung beitragen. Er begründet den Anstieg der Zelldichte mit der Umwandlung der mechanischen Scherenergie in die zur Zellnukleierung notwendigen Nukleierungsenergie.

Untersuchungen von Chen et al. [16] haben gezeigt, dass die Scherung bzw. die eingebrachten Scherenergie mit abnehmender Treibmittelkonzentration an Bedeutung gewinnt. Das lässt sich damit erklären, dass die Freie-Energie-Barriere bei geringerer Gassättigung der Schmelze schwieriger zu überwinden ist.

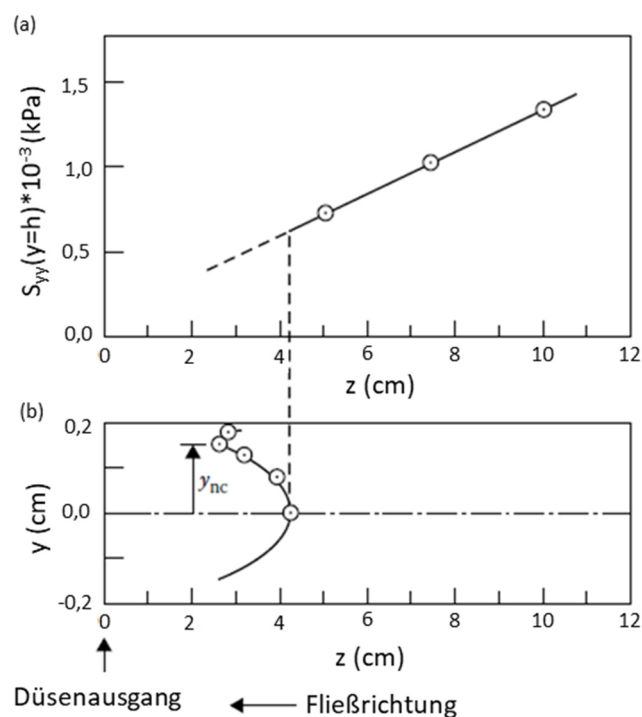


Abbildung 14: (a) Druckprofil in einer Extrusionsdüse und (b) Nukleierungsstellen im Querschnitt des Fließkanals einer Schlitzdüse. [50]

Neben den in der Düse auftretenden Scher- und Dehnbeanspruchungen kommt es auch beim Blasenwachstum durch die Deformation der Schmelze in Zellnähe zu einer Dehnbeanspruchung der geschäumten Schmelze. Diese und die daraus resultierenden Änderungen in der lokalen Gassättigung und der lokalen Drücke führt zur Bildung von sekundären Mikroschaumzellen (Abbildung 15).

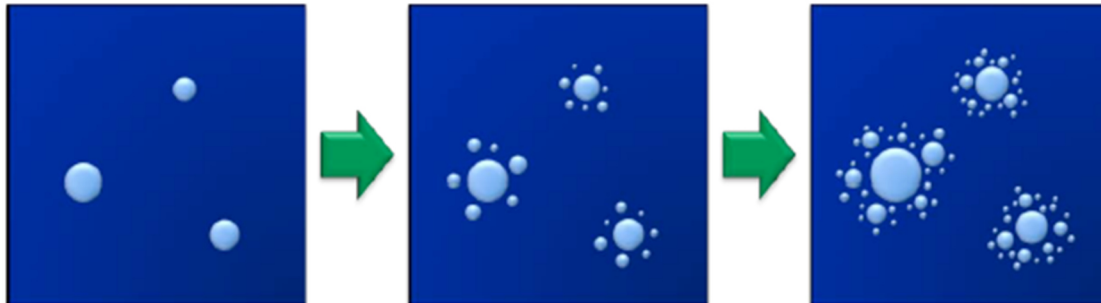


Abbildung 15: Durch das Zellwachstum ausgelöste Ausbildung von sekundären Mikroschaumzellen in der Polymerschmelze. [142]

3.4.3 Berechnung von Scher- und Dehndeformationen in Runddüsen

Die in diesem Abschnitt durchgeführten Herleitungen basieren auf dem Untersuchungsbericht zur Deformation in Düseneinsätze für die Schaumextrusion von Schuschnigg und Langecker [117]. Die Herleitung von Strömungsverhältnissen in Runddüsen mit konstanten Durchmessern ist basierend auf der Bewegungsgleichung in z-Richtung in einem zylindrischen Koordinatensystem möglich [124]. Die Herleitung wird für Newtonsche Fluide und unter der Annahme laminarer Strömungen, bei denen keine Wirbel auftreten, durchgeführt:

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial z} - \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rz}) \right) \quad (18)$$

Wird hier die Navier-Stokes Gleichung unter Berücksichtigung der zulässigen Vereinfachungen

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial z} + \eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \right) \quad (19)$$

eingesetzt und unter den Randbedingungen $\frac{\partial v(r=0)}{\partial r} = 0$ und $v(r=R) = 0$ zweimal integriert, kann das Geschwindigkeitsprofil folgendermaßen angeschrieben werden:

$$v_z(r) = \frac{R^2}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial z} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad (20)$$

Wird die Gleichung für das Geschwindigkeitsprofil erneut integriert kann unter Berücksichtigung der Dichte ρ der Massestrom berechnet werden:

$$\dot{m} = \rho \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{\partial p}{\partial z} \quad (21)$$

Formt man diese Gleichung auf den Druckgradient um und setzt diesen in Gleichung (20) ein, ergibt sich für die Geschwindigkeit in Abhängigkeit von r:

$$v_z(r) = \frac{2\dot{m}}{\pi\rho R^2} \frac{\partial p}{\partial z} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \quad (22)$$

Mit einer Ableitung der Geschwindigkeit ergibt sich für die Schergeschwindigkeit

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{4\dot{m}}{\pi\rho R^4} r \quad (23)$$

Um mit repräsentativen Größen weiterrechnen zu können, setzt man den repräsentativen Abstand für Runddüsen $e_0 \approx 0,815$ ein und erhält

$$\bar{\gamma}(r) = \frac{4\dot{m}}{\pi\rho R^3} \quad (24)$$

Eine weitere Ableitung der Gleichung (23) ergibt

$$\frac{\partial \dot{\gamma}}{\partial r}(r) = \frac{4\dot{m}}{\pi\rho R^4} \quad (25)$$

Die Berechnung des Druckverbrauchs erfolgt über die repräsentative Viskosität.

Der Radius von sich verjüngenden Düsen in Abhängigkeit von der Position in z-Richtung ist mit

$$r = r_0 - \frac{r_0 - r_1}{L} z \quad (26)$$

definiert. Hier ist r_0 der Ausgangsradius, r_1 der Radius am Ende der Verjüngung und L die Gesamtlänge der Düse.

Der in solchen Düsen auftretende Druck an der Stelle z kann aus dem Integral des Druckgradienten aus der Gleichung für den Massestrom (21) unter der Randbedingung, dass der Druck am Düsenausgang null ist ($p(z = L) = 0$) berechnet werden:

$$p(z) = \frac{8\dot{m}\eta L}{3\pi(r_0 - r_1)} \left(\frac{1}{\left(r_0 - \frac{r_0 - r_1}{L} z\right)^3} - \frac{1}{r_1^3} \right) \quad (27)$$

Der Druck wird somit über den Düsenquerschnitt als konstant angenommen. Mit dieser Näherung soll die Deformationsarbeit, die bei den in dieser Arbeit eingesetzte Runddüsen auftritt, berechnet werden.

Für die Scherdeformationsarbeit ergibt sich basierend auf der Herleitung von Langecker [69]

$$W_s = \int_{t_v} \int_V \eta_{s,rep} \dot{\gamma}^2 dV dt_v \quad (28)$$

Mit $\eta_{s,rep}$ für die repräsentative Scherviskosität, V für das Volumen und der Verweilzeit t_v . Die geschwindigkeitsabhängige Verweilzeit würde aufgrund der Randbedingung, dass die Geschwindigkeit $v(r \rightarrow 0)$ gegen null geht, unendlich werden, daher muss hier mit einer mittleren Verweilzeit gerechnet werden:

$$dt_v = \frac{dV}{\dot{m}} \quad (29)$$

Die Berechnung des Volumens in Zylinderkoordinaten erfolgt über

$$V = \int_0^z \int_0^{r(z)} \int_0^{2\pi} r d\varphi dr dz \quad (30)$$

$$dV = 2\pi r dr dz \quad (31)$$

Die hier getätigte Herleitung wurde unter der Annahme einer konstanten Viskosität und einer konstanten Dichte der Schmelze getätigt. Für die Scherdeformationsarbeit ergibt sich unter Berücksichtigung der gezeigten Zusammenhänge:

$$W_s = \int_{t_v} \int_V \eta_{s,rep} \left(\frac{4\dot{m}}{\pi\rho R^4} r \right)^2 (2\pi r dr dz)^2 \frac{1}{\rho} \quad (32)$$

Und in weiterer Folge

$$W_s = \frac{32 \dot{m} \eta_{s,rep}}{15 \rho} \frac{L^2}{(r_0 - r_1)^2} \ln \left(\frac{r_0}{r_1} \right) \quad (33)$$

Aufgrund der geometrischen Vorgabe, dass der Einlaufradius r_0 größer als der Auslaufradius r_1 ist, ergibt sich für die Scherdeformationsarbeit ein positiver Wert.

Analog dazu kann auch die Dehndeformationsarbeit W_D in der Düse berechnet werden:

$$W_D = \int_{t_v} \int_V \eta_D \dot{\epsilon}_D^2 dV dt_v \quad (34)$$

$$W_D = \int_{t_v} \int_V \eta_D \frac{16\dot{m}}{\pi^2 \rho^2} \left(\frac{r_0 - r_1}{L} \right)^2 \left(\frac{1}{R^3} - \frac{2r^2}{R^5} \right)^2 4\pi^2 r^2 \frac{\rho}{\dot{m}} dr dz dr dz \quad (35)$$

$$W_D = \frac{48\eta_D \dot{m}}{35\rho} \ln \left(\frac{r_0}{r_1} \right) \quad (36)$$

Mit den gegebenen Voraussetzungen bezüglich der Radien ergeben sich auch für die Dehnarbeit ausschließlich positive Werte. Je geringer die Differenz zwischen r_0 und r_1 desto kleiner wird die Dehndeformationsarbeit.

3.5 Zellwachstum

Nachdem ein wachstumsfähiger Keim gebildet wurde, beginnt mit der Wachstumsphase der Schaumzellen die dritte, für die Schaumstruktur wesentliche Phase bei der Herstellung von Polymerschäumen. Das Zellwachstum ist ein physikalisch komplexer Vorgang, mit dem sich zahlreiche Forschungsgruppen, die unterschiedliche Modelle zur Beschreibung und Berechnung der Vorgänge erstellten, beschäftigen (Überblick in [109]). Die große Anzahl der unterschiedlichen Ansätze kann im Rahmen dieser Arbeit nicht im Detail erläutert werden. An dieser Stelle sollen nur die prinzipiellen Vorgänge und maßgeblichen Einflussgrößen beim Zellwachstum, sowie die unterschiedlichen Phasen dieses Prozesses allgemein beschrieben werden. Eine gute Übersicht mit Verweisen auf weiterführende Literatur zu dieser Thematik wird in der Arbeit Ramesh [109] gegeben.

Zu Beginn des Zellwachstums können die einzelnen Schaumzellen als voneinander unabhängige Systeme betrachtet werden, welche sich gegenseitig noch nicht beeinflussen. In diesem Stadium ist der Grund für das Zellenwachstum in der Differenz der Partialdrücke im Inneren der Blase und der sie umgebenden Schmelze zu finden. In der ersten Wachstumsphase wird die Wachstumsgeschwindigkeit noch nicht von der Diffusion des Gases in der Schmelze, sondern ausschließlich von den rheologischen Materialeigenschaften und Oberflächenspannung der Polymerschmelze bestimmt [127]. Da das Zellwachstum erst einsetzt, wenn die Schmelze den Extruder verlässt, hat die Scherung keinen Einfluss auf die Wachstumsgeschwindigkeit der Schaumzellen. Die Dehnviskosität und die Dehnrates sind hingegen durchaus von Bedeutung [123]. Bei dem Wachstum von Schaumzellen wird die Schmelze gedehnt. In Abbildung 16 ist ersichtlich, dass es durch die Ausdehnung der Blase zu Zugbeanspruchungen in den Zellwänden kommt, welche einer biaxialen Beanspruchung entsprechen. Zwar ist die Schmelze während des Zellwachstums noch gasbeladen, was die viskoelastischen Eigenschaften, also auch die Dehnviskosität, des Polymers beeinflusst (siehe Abschnitt 3.3.2), nach Gendron und Daigneault ist dieser Einfluss jedoch zu vernachlässigen, da die Gaskonzentration nach Verlassen des Extruders sehr rasch absinkt [42]. Demnach ist hier also nur die Dehnviskosität der reinen Schmelze relevant.

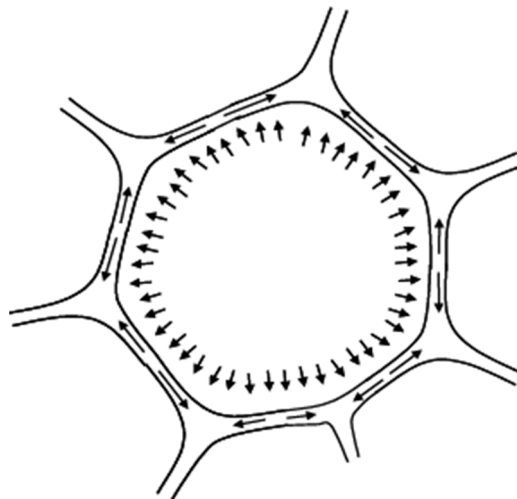


Abbildung 16: Schnittdarstellung der, beim Zellwachstum, in einer Blase und den Zellwänden auftretenden Kräfte. [123]

Ab einer gewissen Blasengröße kann das weitere Zellenwachstum nicht mehr durch das Gas, welches sich in direkter Blasennähe befindet, aufrecht erhalten werden [126]. Ab diesem Zeitpunkt ist es notwendig, dass zusätzliches Gas aus größeren Entfernungen zur Blase hin diffundieren und somit ein Weiterwachsen der Blase gewährleistet werden kann. Somit hängt die Zellwachstumsgeschwindigkeit in dieser Phase direkt von der Diffusionsgeschwindigkeit des Treibmittels in der Polymerschmelze ab. Zu diesem Zeitpunkt kann eine einzelne Gasblase zwar noch unabhängig von den anderen in der Schmelze vorhandenen Schaumzellen betrachtet werden, jedoch muss in diesem Stadium des Zellwachstums auch die nähere Blasenumgebung in die Betrachtungen mit einbezogen werden. Das Modell in Abbildung 17 zeigt das für das Zellwachstum an dieser Stelle relevante System aus Gasblase und der blasennahen Umgebung in der gasbeladenen Schmelze. Aufgrund der Treibmitteldiffusion in

die Schaumzelle hinein, nimmt die Gaskonzentration, je näher man der Phasengrenze zwischen Gas und Polymer kommt, im Einphasengemisch ab. Während des Wachstums der Blase nimmt auch die Größe des relevanten Umgebungsbereichs entsprechend zu.

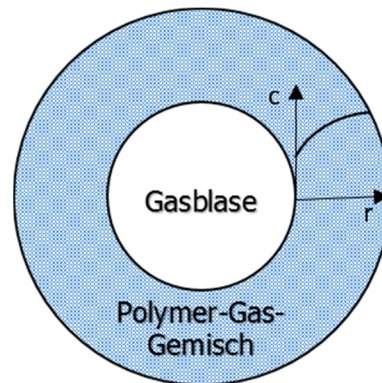


Abbildung 17: Schematische Darstellung einer Gasblase umgeben von dem für das Zellwachstum relevanten Bereich der Polymer-Gas-Einphasenmischung und der vom Abstand zur Gasblase abhängigen Gaskonzentration nach [4].

Durch das laufende Wachstum einer Vielzahl von Blasen in der Schmelze kommt es dazu, dass sich die Abstände zwischen den einzelnen Blasen immer weiter reduzieren. Es wird somit mit fortlaufendem Wachstum unausweichlich, dass sich die Blasen in ihrer weiteren Ausdehnung gegenseitig beeinflussen. In einem idealen Modell wären die Nukleierungsstellen völlig homogen in der Schmelze verteilt und hätten somit alle denselben Abstand zueinander. Des Weiteren würden sämtliche Blasen zum selben Zeitpunkt nukleiert und gleich schnell wachsen. Somit würde sich eine völlig gleichmäßige Schaumstruktur ausbilden. In der Realität ist es jedoch so, dass die Zellen zu unterschiedlichen Zeitpunkten gebildet werden und die Abstände zwischen den Nukleierungsstellen nicht ident sind. Daher sind Blasen, deren Einflussbereiche sich überschneiden, in der Regel nicht exakt gleich groß. Aus energetischer Sicht ist im Fall, dass eine große und eine kleine Blase aufeinander treffen, die Diffusion des Gases aus der kleinen in die große Blase begünstigt. Der Grund dafür ist, dass für das Wachstum einer kleinen Zelle ein größerer Partialdruck in der Blase benötigt wird, als in einer großen Blase. Mathematisch lässt sich das ausgehend von einem Gleichgewicht zwischen den Kräften, welche die Blase zusammenhalten, also dem Wachstum entgegen wirken, und jener Kraft, die durch den Gasdruck zum Wachstum der Blase führt, begründen [123]:

$$\gamma_s dA_0 = p_1 dV \quad (37)$$

Hier ist γ_s die Oberflächenenergie, die aufgebracht werden muss, um eine Zelle mit der Blasenoberfläche A_0 wachsen zu lassen. Der Gasdruck in der Blase mit dem Volumen V entspricht p_1 . Bei Modellen im Bereich des Schäumens geht man in der Regel von runden Schaumzellen aus. Setzt man nun für das Volumen der Zelle ein Kugelvolumen mit dem Radius r und für die Oberfläche entsprechend die Kugeloberfläche ein, dann erhält man folgende Gleichung:

$$\gamma_s 8\pi r dr = p_1 4\pi r^2 dr \quad (38)$$

Umgeformt, ergibt sich ein Zusammenhang zwischen dem Innendruck in einer Blase, der Oberflächenenergie und dem Radius der Zelle.

$$p_1 = \frac{2\gamma_s}{r} \quad (39)$$

Aus Gleichung (39) ist ersichtlich, dass der Druck in einer Schaumzelle mit zunehmendem Blasenradius abnimmt, wenn von einer konstanten Oberflächenspannung ausgegangen werden kann. Somit ergibt sich ein Druckgradient von der kleineren zur größeren Blasen, wodurch das Wachstum der größeren Blase gefördert wird. Ähnliches gilt für Zellzusammenschüsse, bei denen sich zwei oder mehrere kleine Blasen zu einer größeren Blase zusammenschließen. Bei einer solchen vollständigen Vereinigung mehrerer Blasen spricht man von Koaleszenz von Schaumzellen. Dabei nimmt die Oberfläche der großen neu gebildeten Blase im Vergleich zu zwei einzelnen Blasen ab, was wiederum energetisch gesehen vorteilhaft ist. Ein weiterer Grund für Zellkoaleszenz ist das Reißen von Zellwänden. Dazu kommt es dadurch, dass die Zellwände, also jene Bereiche die zwei Blasen voneinander trennen, infolge des Zellwachstums immer weiter gedehnt werden und daher immer dünner werden. Weist das Matrixpolymer jedoch eine zu geringe Dehnbarkeit bzw. Schmelzefestigkeit auf, kommt es zum Aufreißen der Zellwand und somit zum Zellzusammenschluss. Je nach der Schmelztemperatur kann sich so eine neue, größere runde Blase bilden oder die ursprüngliche Form der beiden Blasen wird annähernd beibehalten und die beiden Zellen sind lediglich durch die offene Zellwand verbunden. Solche Effekte werden bei der Herstellung von offenzelligen Schäumen angestrebt, bei geschlossenzelligen Schäumen sollten sie hingegen nach Möglichkeit verhindert werden. Durch eine zu große Anzahl an Zellzusammenschlüssen in geschlossenzelligen Schäumen werden zahlreiche Eigenschaften, wie zum Beispiel die mechanischen Belastbarkeit, oder auch die Isolierungseigenschaften negativ beeinflusst.

Da der Gasdruck in den Schaumzellen größer ist als der Umgebungsdruck außerhalb des Extruders, sind in der Zellwachstumsphase auch Gasverluste in die Umgebung zu berücksichtigen. Wie bereits im Abschnitt über die Diffusion (Kapitel 3.3.3) erläutert, werden solche Gasverluste maßgeblich durch die Temperatur bestimmt. Daher sollte die Schmelztemperatur beim Verlassen des Extruders möglichst gering sein bzw. eine geeignete Kühlung in einer Nachfolgeeinheit des Extruders gewählt werden.

3.6 Schaumstabilisierung

Das Einfrieren der Matrix bzw. die Schaumstabilisierung ist die vierte und letzte wesentliche Phase in der Schaumherstellung. Beim Einfrieren der Schmelze wird jene Temperatur unterschritten bei der die Viskosität des Matrixpolymers so stark ansteigt, dass die Zellwände nicht weiter deformiert werden können. Unterhalb dieser Temperatur verändert sich die Zellstruktur also nicht weiter.

In der Schaumextrusion wachsen die Schaumzellen nach dem Verlassen der Extrusionsdüse somit solange weiter bis die Schmelze eingefroren ist. Die Zusammenhänge zwischen der Temperatur und der Schaumexpansion sowie der Einfluss der Düsentemperatur auf die Schaumstruktur sind in Abbildung 18 schematisch dargestellt.

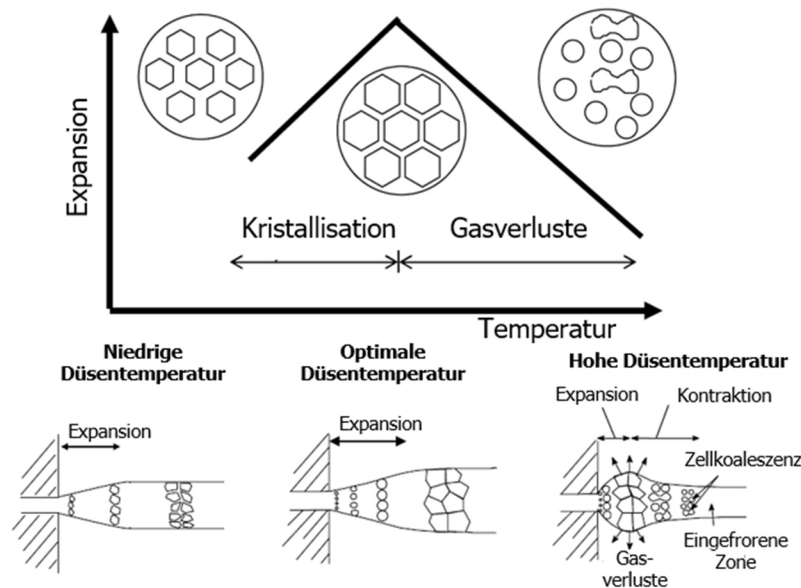


Abbildung 18: Zusammenhänge zwischen der Expansion und der Temperatur sowie der Einfluss der Düsentemperatur auf die erreichbare Schaumstruktur bei der Schaumextrusion von Polymeren, nach Naguib [92].

Wird beim chemischen Schäumen ein exothermes Treibmittel, wie zum Beispiel Azodicarbonamid, eingesetzt, muss bedacht werden, dass bei der Zersetzung zusätzliche Wärme freigesetzt wird, welche bei der Schaumstabilisierung ebenfalls abgeführt werden muss. Beim Schäumen von teilkristallinen Thermoplasten muss des Weiteren beachtet werden, dass das in der Schmelze gelöste Gas die Kristallisationstemperatur der Polymere beeinflusst [51, 90, 93, 133, 149]. Der Grund dafür ist, dass das Treibmittel das freie Volumen und somit die Beweglichkeit der Polymerketten erhöht. Somit ist die Menge des gelösten Gases maßgeblich für diesen Effekt verantwortlich. Die Löslichkeit des jeweiligen Gases in der Schmelze (siehe dazu auch Kapitel 3.2.2.1 und Kapitel 3.3.1) ist für die Absenkung der Kristallisationstemperatur von großer Bedeutung. Das besser lösliche Kohlendioxid hat somit einen größeren Einfluss auf die Kristallisationstemperatur als der schlechter lösliche Stickstoff. Die Wirkung des Treibmittels nimmt jedoch mit fortschreitendem Zellwachstum ab, da die Menge an gelöstem Gas dadurch laufend abnimmt. Der Einsatz von chemischen Treibmittel kann jedoch auch eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur zur Folge haben. Der Grund dafür ist, dass beim chemischen Zerfall des Treibmittels neben dem Gas auch feste Partikel gebildet werden, welche auch als Nukleierungsstellen für kristalline Strukturen dienen können. Analog dazu verhalten sich auch feste Additive wie zum Beispiel Talkum, welche für die Zellnukleierung zur Rezeptur hinzugefügt werden. Neben ihrer eigentlichen Funktion als Nukleierungsmittel für Schaumzellen können solche Partikel zusätzlich auch als Nukleierungsstellen für Kristalle in teilkristallinen Polymeren wirken [90, 93, 133]. Die Vorgänge bei der Nukleierung von kristallinen Strukturen können mit jenen bei der Zellnukleierung (siehe dazu auch Abschnitt 3.4) verglichen werden. Die Anwesenheit von nukleierungsfördernden Partikeln in teilkristallinen Schmelzen führt zu einem Anstieg der Kristallisationstemperatur. Das ist in der Phase der Schaumstabilisierung von großer

Bedeutung, da den Zellen dadurch eine geringere Zeitspanne zur Verfügung steht um wachsen zu können. Dieser Effekt kann ein nicht vollständiges Aufschäumen von teilkristallinen Polymeren zur Folge haben. Weiters zu berücksichtigen ist, dass wie auch bei der Zellnukleierung, Scher- und Dehnbeanspruchungen die Nukleierungsenergie senken können und somit die Kristallbildung fördern [8, 55, 87, 137].

Mit der eingesetzten Kühl- und Abzugsvorrichtung kann die Schaumstruktur auch nach Verlassen des Extruders noch maßgeblich beeinflusst werden. Ein zu rasches Abkühlen kann dazu führen, dass die Schaumstruktur nicht voll entwickelt ist. Hier spielt bei teilkristallinen Kunststoffen, wie bereits erwähnt, die Kristallisationskinetik eine wichtige Rolle. Wird die Schmelze nicht gekühlt, kann das hingegen aufgrund der langen Zeitspanne zwischen der Zellnukleierung und dem Einfrieren der Schmelze zu einem unkontrollierten Zellwachstum führen. Das resultiert, je nach Matrixpolymer, in sehr große Zellen bzw. in Zellzusammenschlüssen und kann auch zu großen Gasverlusten an die Umgebung führen. In der Regel wird ein extrudiertes Produkt nach dem Verlassen des Extruders durch eine Nachfolgeeinrichtung abgezogen. Bei der Einstellung der Abzugsgeschwindigkeit ist zu bedenken, dass diese ebenfalls einen Einfluss auf die Schaumstruktur haben kann. Bei einer zu hohen Abzugsgeschwindigkeit werden die Schmelze und damit auch die Blasenstruktur deformiert und die Schaumzellen werden länglich bzw. oval statt der angestrebten runden Form. Bei der Herstellung geschäumter Flachfolien ist darauf zu achten, dass das Gas und somit die Schaumstruktur durch das Walzwerk nicht aus der noch nicht eingefrorenen und somit stabilisierten Folie herausgedrückt wird.

3.7 Rheologische Grundlagen

Die Rheologie ist jene Wissenschaft, die sich mit der Beschreibung des Fließ- und Deformationsverhaltens von Stoffen auseinandersetzt. Mit ihrer Hilfe soll das Stoffverhalten unterschiedlicher fließfähiger (z.B. Schmelzeförmiger) Werkstoffe unter dem Einwirken von äußeren Beanspruchungen wie Dehnung oder Scherung beschrieben werden. Jedes Material lässt sich mit den drei rheologischen Grundgrößen Viskosität, Elastizität und Plastizität, die von Material zu Material unterschiedlich stark ausgeprägt sind, beschreiben. Die Viskosität, der Widerstand gegen das Fließen eines Stoffes, ist eine wesentliche Materialeigenschaft, welche in der Kunststoffverarbeitung eine zentrale Rolle spielt. Sie ist von der Beanspruchungsart (Dehn- oder Scherbelastung), -intensität und -geschwindigkeit, der Dauer der Belastung sowie von der Temperatur abhängig. Unterschiedliche Materialien lassen sich anhand ihres viskoelastischen Verhaltens in unterschiedliche Gruppen einteilen. Typische Fließdiagramme, also das Verhältnis von Schubspannung und Schergeschwindigkeit, verschiedener Flüssigkeiten sind in Abbildung 19 dargestellt, Abbildung 20 zeigt die Viskositätskurven verschiedener Flüssigkeiten.

Die Zähigkeit von Kunststoffschmelzen nimmt mit steigender Scherbeanspruchung ab, somit weisen sie ein strukturviskoses Verhalten auf. Dieses Verhalten wird in den Diagrammen in Abbildung 19 und Abbildung 20 durch die roten Kurven dargestellt.

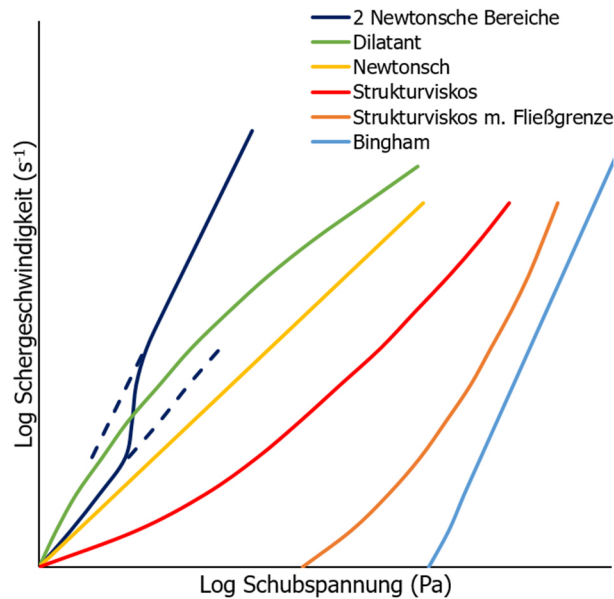


Abbildung 19: Unterschiedliche Materialverhalten und deren typische Fließkurven.

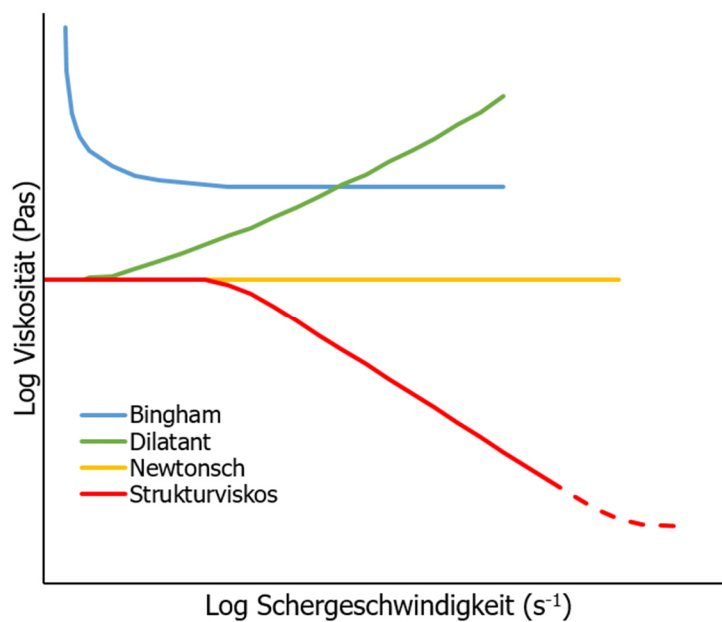


Abbildung 20: Viskositätskurven unterschiedlicher Materialien

Das viskoelastische Materialverhalten von Kunststoffschmelzen ist bei der Materialauswahl und auch für die Prozessauslegung von zentraler Bedeutung. So sind die rheologischen Anforderungen an ein Polymer, das zum Beispiel im Spritzgussprozess verarbeitet werden soll, völlig andere als jene, die an den Rohstoff für Folienanwendungen gestellt werden. Auch bei der Auslegung von Extrusionsdüsen oder der Herstellung von Mehrschichtfolien muss das viskoelastische Verhalten der Schmelze berücksichtigt werden.

Aufgrund der großen Bedeutung der Rheologie für die Kunststoffverarbeitung und der von Verarbeitungsmethode zu Verarbeitungsmethode variablen Prozessgrößen stehen zahlreiche unterschiedliche rheometrische Charakterisierungsmethoden zur Verfügung um das Materialverhalten möglichst prozessnah beschreiben zu können. Die verschiedenen Rheometerbauarten unterscheiden sich in der Art der Beanspruchung, also Scherung oder Dehnung sowie dem Bereich der Beanspruchungsgeschwindigkeit. In Abbildung 21 sind die Arbeitsbereiche von Rotations- und Kapillarrheometer, die Scherbeanspruchungsbereiche unterschiedlicher Prozesse in der Kunststoffverarbeitung sowie eine schematische Viskositätskurve eines thermoplastischen Kunststoffes dargestellt.

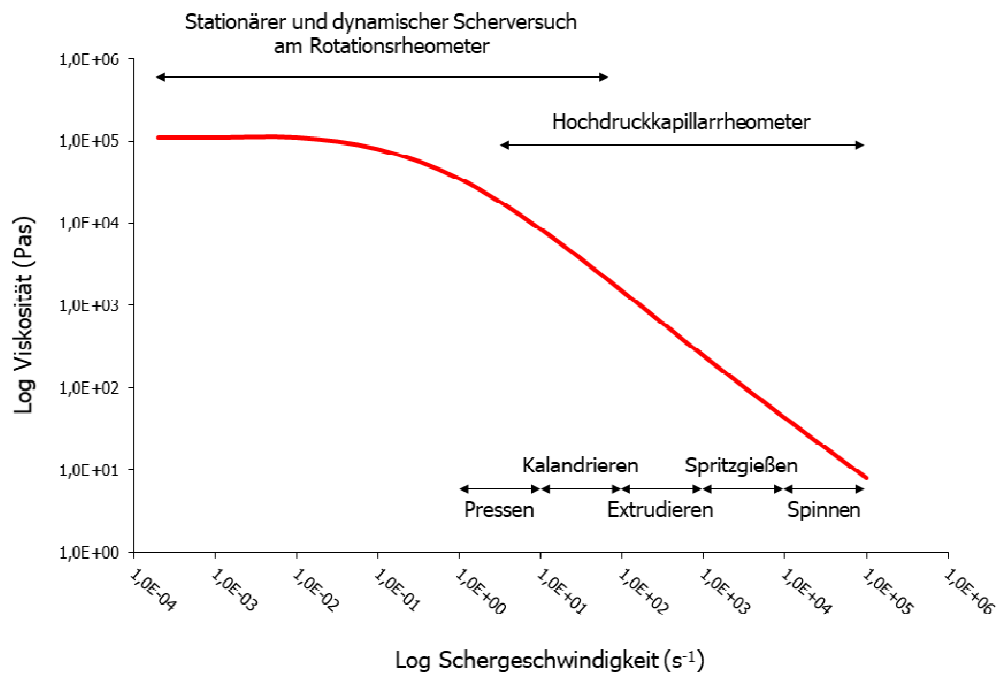


Abbildung 21: Schematische Darstellung einer Viskositätskurve eines thermoplastischen Polymeren mit den groben Schergeschwindigkeitsbereichen unterschiedlicher, typischer Verarbeitungsverfahren und den Einsatzbereichen unterschiedlicher Rheometer. In Anlehnung an

In den beiden nachfolgenden Kapiteln werden die Grundlagen zur Messung der scher- und dehnreologischen Materialeigenschaften von Polymerschmelzen behandelt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf jenen Methoden, die auch bei den Untersuchungen zu dieser Arbeit zum Einsatz kamen. Nach den Ausführungen zu den offline Methoden zur Bestimmung der scher- und dehnreologischen Eigenschaften wird in Kapitel 3.7.3 auf die Funktionsweise und die theoretischen Hintergründe des neuartigen Online-Rheometers, welches eine Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften von Schmelzen direkt während der Verarbeitung im Extruder unter Prozessbedingungen ermöglicht [64], eingegangen.

3.7.1 Scherrheologie

Zur Ermittlung des scherrheologischen Materialverhaltens stehen unterschiedliche Messaufbauten zur Verfügung. Die am häufigsten eingesetzten Rheometertypen zur Ermittlung der Scherviskosität von Kunststoffschmelzen sind Platte/Platte-Rheometer, Kegel/Platte-Rheometer und Kapillarrheometer. Schematische Darstellungen dieser unterschiedlichen Bauformen sind in Abbildung 22 gezeigt.

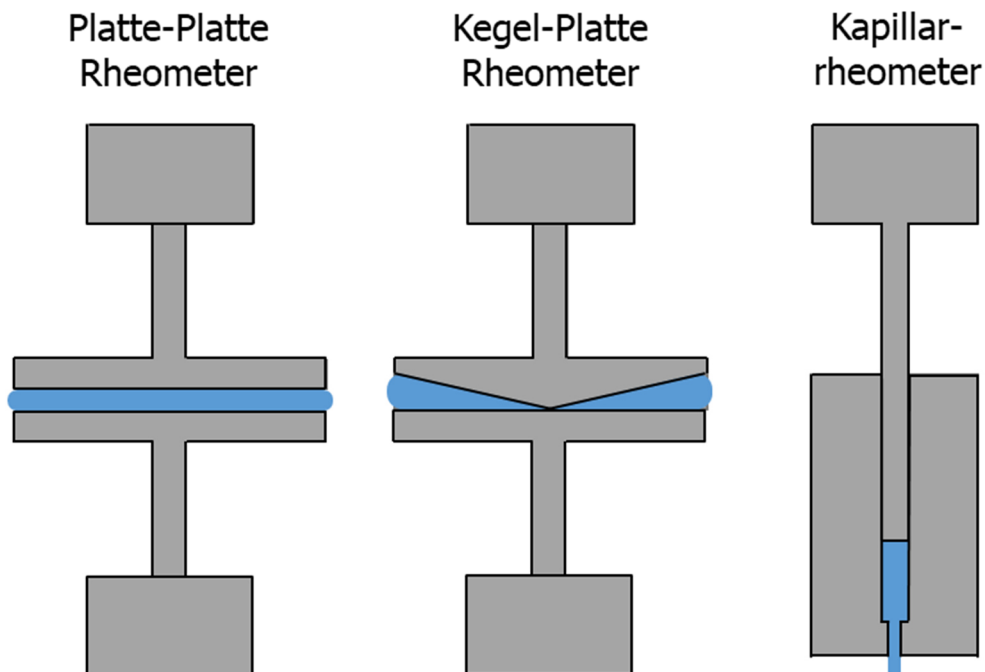


Abbildung 22: Schematische Darstellung der vorwiegend eingesetzten Rheometer zur Ermittlung der scherrheologischen Materialcharakteristika von Kunststoffen.

Da in dieser Arbeit zur offline Ermittlung der Scherviskosität ausschließlich ein Kegel/Platte-Rheometer eingesetzt wurde, wird von einer weiteren Beschreibung der übrigen Messgeräte an dieser Stelle abgesehen. Eine detailliertere Erläuterung unterschiedlicher rheologischer Messaufbauten und deren Messprinzipien ist der weiterführenden Fachliteratur [81, 88, 118] zu entnehmen.

Das Kegel/Platte-Rheometer ist der am weitesten verbreitete Torsionsrheometertyp [99]. Die Kombination aus koaxial angeordnetem Kegel und Platte ermöglicht es die zu analysierende Probe über den gesamten Messspalt mit einer konstanten Schergeschwindigkeit zu beanspruchen. Das Messprinzip und die während der Messung auftretende Scherdeformation sind in Abbildung 23 gezeigt. Die in solchen Messgeräten eingesetzten Kegel weisen sehr kleine Öffnungswinkel α , üblicher Weise im Bereich zwischen $0,3^\circ$ und 5° ($\tan \alpha \approx \alpha$), auf. Dadurch haben die Fläche der Platte und die Oberfläche des Kegels annähernd die gleiche Oberfläche, was dazu führt, dass die Schubspannungen an Kegel und Platte als gleich angenommen werden können.

Mathematisch lässt sich die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ im Messspalt eines Kegel/Platte-Rheometers mit kleinen Kegelöffnungswinkeln folgendermaßen beschreiben:

$$\dot{\gamma} \approx \frac{v_\varphi}{h} = \frac{R \cos(\alpha) \Omega}{R \sin(\alpha)} = \frac{\Omega}{\tan(\alpha)} \approx \frac{\Omega}{\alpha} \quad (40)$$

v_φ beschreibt hier die Geschwindigkeit in Fließrichtung, R ist der Radius der Platte bzw. des Kegels, Ω gibt die Winkelgeschwindigkeit des Kegels oder der Platte (das kann bei unterschiedlichen Bauformen variieren) an und α ist der Kegelwinkel. Die Annahme, dass der Tangens eines kleinen Winkels dem Winkel entspricht, ist aufgrund der Kleinwinkelnäherung zulässig. Die Homogenität der Schergeschwindigkeitsverteilung bringt eine ortsunabhängige Schubspannung τ im Spalt mit sich.

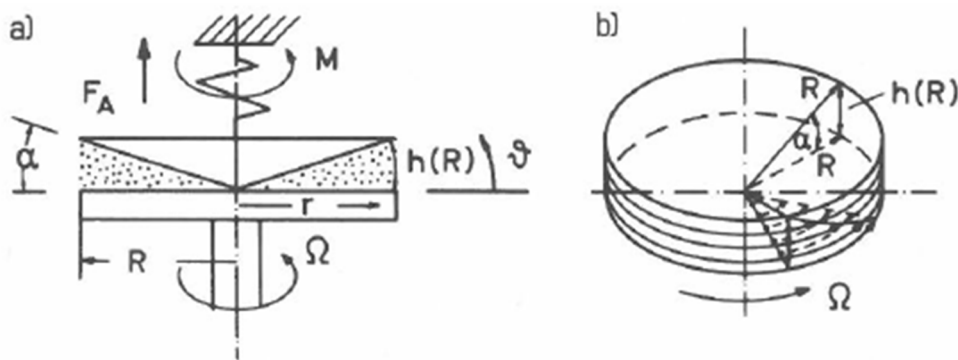


Abbildung 23: Darstellung des Scherspalt bei einem Kegel/Platte-Rheometer (a) und der während der Messung auftretenden Scherdeformationen (b) [99]

Zur Bestimmung der bei der Messung auftretenden Schubspannungen und der Viskosität einer Probe wird das am Rheometer wirkende Drehmoment aufgezeichnet. Aufgrund des Gegenwirkungsprinzips (3. Newtonsches Axiom) kann zur Berechnung der Schubspannung das auf den Kegel und die Platte wirkende Moment gleichgesetzt werden. Die Übertragung des Drehmoments erfolgt bei der Messung über die zu analysierende Probe. Das im Rheometer auftretende Drehmoment M entspricht:

$$M = \frac{2\pi R^3}{3} \tau \quad (41)$$

Umgeformt ergibt sich für die Schubspannung:

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (42)$$

Somit lässt sich mit der vorgegeben Messgeschwindigkeit Ω und mit dem gemessenen Moment M sowohl die Schergeschwindigkeit (Gleichung (40)) als auch die auftretende Schubspannung (Gleichung (42)) bestimmen. Mit diesen beiden Größen lässt sich wiederum die Viskosität η der Probe berechnen:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{3M \tan(\alpha)}{2\pi R^3 \Omega} \quad (43)$$

Sehr häufig werden, wie auch in dieser Arbeit, jedoch mit dem Kegel/Platte-Rheometer keine Rotationsversuche, sondern Oszillationsversuche oder auch andere Messungen durchgeführt. Die in dieser Arbeit angewendeten Messmethoden werden in den beiden nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

3.7.1.1 Messungen am Kegel/Platte-Rheometer bei oszillatorischer Scherung

Generell lässt sich sagen, dass oszillatorische Messungen am Rheometer im Vergleich zu Messungen bei konstanter Scherung einige Vorteile mit sich bringen. Aufgrund dessen, dass derartigen Messungen mit sehr kleinen Auslenkungen des Kegels durchgeführt werden, wird die Ausgangsstruktur des Polymers nicht verändert. Des Weiteren lassen sich mit diesen Messungen neben der Viskosität noch weitere Kenngrößen zur Beschreibung des viskoelastischen Materialverhaltens, wie der Speicher- und den Verlustmodul und auch Relaxationszeitspektren bestimmen. Mit Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen lässt sich außerdem eine Masterkurve konstruieren und der Temperaturverschiebungsfaktor a_T bestimmen.

Bei der Durchführung von oszillatorischen Messungen wird eine geringe Deformation in Form einer Sinus-Schwingung mit der Frequenz ω in die Schmelze eingebracht. Die Scherung in Abhängigkeit von der Zeit $\gamma(t)$ kann mit folgendem mathematischen Zusammenhang beschrieben werden:

$$\gamma(t) = \gamma_A \sin(\omega t) \quad (44)$$

Die Scheramplitude bei der die Messung durchgeführt wird, wird mit γ_A angegeben. Bei einem eingeschwungenen System ergibt sich für die zeitabhängige Schubspannung $\tau(t)$ bei einer bekannten Spannungsamplitude τ_A

$$\tau(t) = \tau_A \sin(\omega t + \delta) \quad (45)$$

Der Phasenwinkel δ gibt hier die Verschiebung der Deformation zur Schwingung an. Setzt man die Amplituden der Scherung γ_A und der Spannung τ_A in Verhältnis zueinander, ergibt sich der Absolutwert des komplexen dynamischen Moduls:

$$|G^*(\omega)| = \frac{\tau_A}{\gamma_A} = \sqrt{[G'(\omega)]^2 + [G''(\omega)]^2} \quad (46)$$

Dieser lässt sich wiederum mit dem Speichermodul G' und den Verlustmodul G'' definieren. Diese beiden Kennwerte geben wertvolle Informationen zum viskoelastischen Materialverhalten der Kunststoffschmelze. Die in die gemessene Probe eingebrachte Energie wird bei viskoelastischem Materialverhalten zu einem Teil in Form von reversibler Deformation im Material gespeichert und die restliche Energie geht in irreversible Deformation bzw. in Wärme an die Umgebung verloren. Somit beschreibt der Speichermodul G' das elastische und der Verlustmodul G'' das viskose Materialverhalten von viskoelastischen Materialien. Das Verhältnis dieser beiden Moduln wird mit dem Verlustfaktor $\tan \delta$ beschrieben. Dieser Wert ist somit ein Maß für den Energieverlust oder die Dämpfung pro Schwingungsperiode:

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (47)$$

Trägt man die Kurven des Speichermoduls und des Verlustmoduls in Abhängigkeit von der Schwingungsfrequenz, wie in Abbildung 24, gegeneinander auf, so ergibt sich in der Regel ein Schnittpunkt der Kurven. Dieser Schnittpunkt wird als Crossover-Point bezeichnet und gibt Aufschluss über die Molmassenverteilung M_w des untersuchten Thermoplasts.

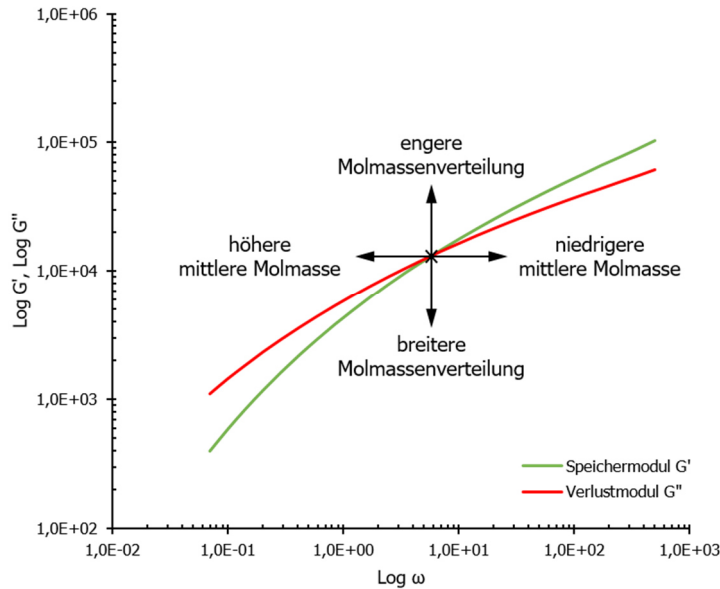


Abbildung 24: Speicher- und Verlustmodul von LDPE sowie Crossover-Point und dessen Zusammenhang mit der mittleren Molmasse und der Molmassenverteilung.

Neben den Werten des Speicher- und Verlustmoduls, kann wie anfangs schon erwähnt, aber auch die Viskosität der Schmelze bestimmt werden. Wird diese in einer oszillatorischen Messung ermittelt, dann spricht man von der komplexen Viskosität η^* . Diese kann wiederum als Quotient der zeitabhängigen Schubspannung und Schergeschwindigkeit ermittelt werden:

$$\eta^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} \quad (48)$$

Ihr Betrag in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz lässt sich wiederum als Quotient des Betrages des dynamischen Moduls und ω anschreiben:

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{|G^*(\omega)|}{\omega} \quad (49)$$

Den Annahmen der Cox-Merz-Regel [25] folgend entspricht dieser Betrag im linearen Bereich der stationären Scherviskosität $\eta(\dot{\gamma})$. Voraussetzung dafür ist, dass die Kreisfrequenz mit der Schergeschwindigkeit übereinstimmt.

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma}) \quad \text{für} \quad \omega = \dot{\gamma} \quad (50)$$

3.7.1.2 Kriech- und Entspannungsmessungen

Kriech- und Entspannungsmessungen sind eine weitere Methode, um das viskoelastische Materialverhalten von Polymerschmelzen zu beschreiben. Diese Messungen setzen sich aus

zwei Teilen zusammen. Im ersten Messabschnitt wird die Probe mit einer konstanten Schubspannung τ_0 beaufschlagt und deformiert. Die resultierende Deformation γ wird während der gesamten Messzeit t aufgezeichnet. Aus diesen Werten lässt sich dann die zeitabhängige Kriechnachgiebigkeit, auch creep compliance genannt, berechnen:

$$J_0(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0} \quad (51)$$

Die Kriechnachgiebigkeit von Polymeren kann nach Schwarzl [118] in drei Komponenten aufgeteilt werden:

$$J(t) = J_0 + \psi(t) + \frac{t}{\eta_0} \quad (52)$$

Der erste Term J_0 steht für den rein elastischen Anteil der Nachgiebigkeit, der zweite, $\psi(t)$, für die Kriechfunktion, die das viskoelastische Materialverhalten beschreibt und der letzte Term repräsentiert den rein viskosen Anteil der Nachgiebigkeit. Betrachtet man die Kriechnachgiebigkeit im stationären Belastungsfall, dann lässt sich Gleichung (52) folgendermaßen umformen:

$$J(t) = J_e + \frac{t}{\eta_0} \quad (53)$$

Die Variable J_e beschreibt hier den rein elastischen und stationären Anteil der Kriechnachgiebigkeit. Wird der Kriechversuch bei stationären Bedingungen durchgeführt, dann wird dieser Anteil verglichen mit dem viskosen Anteil sehr klein. Diese Tatsache erlaubt die Ermittlung der Nullviskosität aus solchen Messungen:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t}{J(t)} = \eta_0 \quad (54)$$

Im zweiten Abschnitt der Messung wird die Schubspannung Null gesetzt, damit sich die zu analysierende Probe entspannen kann. Nach der Entlastung wirkt die während des Kriechvorganges im Polymer gespeicherte Dehnenergie rückformend auf die Probe. Da es sich bei Kunststoffen um viskoelastische und nicht um idealelastische Werkstoffe handelt, geht ein Teil der eingebrachten Deformationsenergie in Form von irreversibler Deformation „verloren“ bzw. wird in Wärme umgewandelt. Dies ist auf den viskosen Anteil des Polymerverhaltens zurückzuführen. Somit lässt sich mit Hilfe solcher Messungen die Rückdeformation der Schmelze, also der elastische Deformationsanteil γ_e , leicht bestimmen. Bei bekannter Gesamtdeformation γ , lässt sich auch die bleibende viskose Deformation γ_v leicht bestimmen [110].

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_v \quad (55)$$

Abbildung 25 zeigt eine schematische Darstellung einer Kriech-Entspannungskurve. Hier ist die gemessene Deformation über die Zeit aufgetragen. Alternativ wird auch häufig die berechnete Kriechcompliance (J_e^0) in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die in Abbildung 25 in blau dargestellte Kriechkurve zeigt den linearen Anstieg, welcher Aufschluss über die Nullviskosität des Materials gibt, bis zur maximalen Gesamtdeformation. Ein flacher Kurvenverlauf zeugt von einem hohen Widerstand gegen die Deformation, was auf ein hohes Niveau der Nullviskosität schließen lässt. Nach dem Ende der Kriechphase, wird die Probe im Rheometer entlastet und

die orange eingezeichnete Entspannungsphase beginnt. Nach ausreichender Entspannungszeit hat sich die Probe um den gesamten elastischen Deformationsanteil γ_e zurückgeformt und die verbleibende Deformation, der viskose Anteil γ_v bleibt für die restliche Dauer der Messung und darüber hinaus unverändert. Neben der viskosen und elastischen Deformation sowie der Nullviskosität lässt sich, wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts erwähnt, die Kriechnachgiebigkeit ermitteln. Die Kriechnachgiebigkeit in Bezug auf die reine elastische Deformation ist die sogenannte Gleichgewichtsnachgiebigkeit J_e^0 .

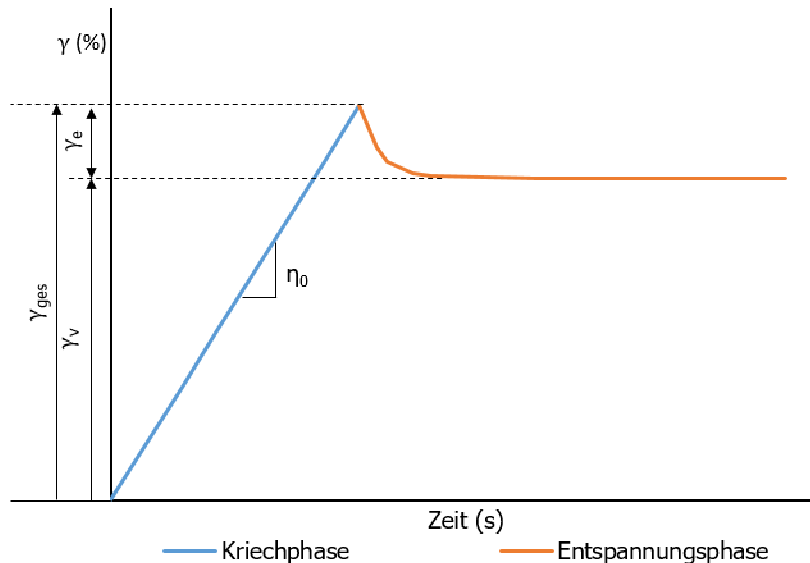


Abbildung 25: Kriech-/Entspannungskurven mit elastischer und viskoser Deformation und der entsprechenden Nullviskosität des Materials.

Die Gleichgewichtsnachgiebigkeit ist somit ein Kennwert für das elastische Materialverhalten von Kunststoffen. Je höher diese ist, desto elastischer verhält sich die Schmelze. J_e^0 kann mit einer analogen Beziehung wie die Kriechnachgiebigkeit in Gleichung (51) angeschrieben werden [34]:

$$J_e^0 = \frac{\gamma_e}{\tau_0} \quad (56)$$

Über die Multiplikation von Nullviskosität und Gleichgewichtsnachgiebigkeit lässt sich die Relaxationszeit τ_{rel} der zu analysierten Probe berechnen [99, 110]:

$$\tau_{rel} = \eta_0 J_e^0 \quad (57)$$

Mit den Kriech- und Erholungsmessung lässt sich somit eine Vielzahl an Informationen über das viskoelastische Materialverhalten von Kunststoffschmelzen ermitteln.

3.7.2 Dehnrheologie

Neben den scherrheologischen Materialeigenschaften von Kunststoffen spielt in vielen Bereichen der Kunststoffverarbeitung auch das Dehnverhalten der Polymere eine bedeutende

Rolle. Die dehnreologische Charakterisierung von Kunststoffschmelzen ist im Bereich der Schaumextrusion besonders sinnvoll, da bei solchen Messungen Unterschiede in der molekularen Strukturen, wie zum Beispiel Langkettenverzweigungen, besonders gut nachgewiesen werden können. Das ist darauf zurückzuführen, dass Molekülorientierungen, die bei einer Dehnbeanspruchung des Materials auftreten, mit klassischen scherrheologischen Messungen nicht vollständig erfasst werden können.

Die Ermittlung der dehnreologischen Eigenschaften von Polymeren ist jedoch eine herausfordernde Aufgabe, für die zahlreiche Messmethoden und Prüfanordnungen entwickelt wurden. Meissner war einer der ersten, der die Bedeutung des Dehnverhaltens von Kunststoffschmelzen erkannte und Ende der 1960er Jahre Dehnrheometer bzw. Dehnungstester entwickelte [85, 86]. Bei Meissners Dehnrheometer wird eine strangförmige Kunststoffprobe mittels rotierender Klemmen (Zahnradpaare) in einem Silikonölbad bei konstanter Dehngeschwindigkeit gedehnt [85]. Bei dem sogenannten Rheotensmessgerät (Varianten davon werden allgemein als Dehnungstester bezeichnet [44]) handelt es sich um ein Zahnradpaar, welches unter der Düse eines Kapillarrheometers angebracht wird. Mit den Zahnrädern wird der aus dem Rheometer austretende Schmelzestrag abgezogen und uniaxial gedehnt. Diese Methode ist im Zusammenhang mit der Materialauswahl zur Schaumherstellung weit verbreitet [94, 111], hat jedoch den Nachteil, dass sie keine konkreten Informationen über das viskoelastische Materialverhalten liefert. Mit der benötigten Abzugskraft lässt sich in weiterer Folge das Dehnverhalten der Schmelze bestimmen [86]. Mit der Ermittlung der Dehnviskosität aus Einlaufströmungen verfolgten Cogswell [18, 19], Binding [6] und Obendrauf [96] einen alternativen Ansatz.

Eine weitere, etwas neuerer Messmethode zur Ermittlung der Dehnviskosität wurde 2004 von Sentmanat vorgestellt [119]. Bei dem sogenannten „Sentmanat extensional rheometer“, kurz SER, handelt es sich um ein Messmodul, welches auf einem handelsüblichen Rotationsviskosimeter eingesetzt werden kann. Da zur Offlineermittlung der Dehnviskositäten in dieser Arbeit ein SER-Modul zum Einsatz kam, wird dieses Messsystem hier ausführlicher beschrieben.

Bei einem SER-Messsystem handelt es sich primär um eine Apparatur zur Ermittlung des Dehnverhaltens von Thermoplasten und Elastomeren. Es ermöglicht jedoch auch noch weitere Messungen, wie zum Beispiel Peel/Adhäsions-Tests oder dynamische Reibwertmessungen. In Abbildung 26 ist ein solches SER-Modul schematisch dargestellt.

Für die SER-Messung wird ein rechteckiger Streifen als Probekörper (in Abbildung 26 mit H gekennzeichnet) aus einer gepressten Kunststoffplatte ausgeschnitten. Die Probekörper für SER-Messungen sollten rund 15 bis 20 mm lang, zwischen 1 und 12,7 mm breit sein. Die Dicke der Proben sollte 1 mm nicht überschreiten. Der Streifen wird an zwei gegeneinander rotierenden Walzen (A und B) mit einem Radius $R_0 = 5,155$ mm mit Hilfe von Befestigungsklammern (I) fixiert und von diesen, ausgehend von einer Ausgangslänge $L_0 = 12,72$ mm, gedehnt. Bei Materialien, die gut an den Walzen haften, ist die Verwendung der Befestigungsklammern nicht zwingend nötig [1].

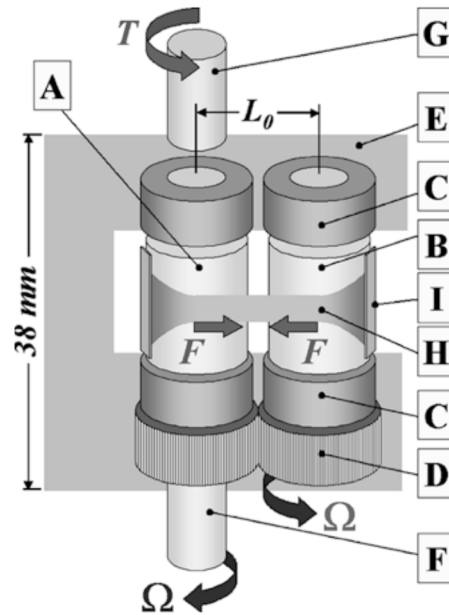


Abbildung 26: Schematische Darstellung eines SER-Moduls: A: Angetriebene Walze, B: Sekundärwalze, C: Lagerung, D: Antriebszräder, E: Gehäuse, F: Antriebswelle, G: Messwelle, H: Prüfkörper, I: Befestigungsklammern. Weitere Abkürzungen: L_0 : Ausgangslänge, Ω : Drehzahl, T : Drehmoment, F : Tangentialkraft [119].

Die Dehnviskosität η_E entspricht dem Verhältnis der Zugspannung σ_z zur Hencky-Dehnrates $\dot{\epsilon}_H$:

$$\eta_E(t) = \frac{\sigma_z}{\dot{\epsilon}_H} \quad (58)$$

Bei konstanter Drehzahl Ω der Walzen entspricht die Hencky-Dehnrates $\dot{\epsilon}_H$ der Probe mit der Ausgangslänge L_0 , welche dem Abstand der Klammern von 12,72 mm entspricht:

$$\dot{\epsilon}_H = \frac{2\Omega R_0}{L_0} \quad (59)$$

R_0 entspricht hier dem Walzenradius von 5,155 mm. Bei der Dehnung der Probe tritt die Zugspannung σ_z auf, welche sich mit der auftretenden Kraft F und der zeitabhängigen Probenquerschnittsfläche berechnen lässt:

$$\sigma_z = \frac{F(t)}{A(t)} \quad (60)$$

Die Tangentialkraft F wird mit Hilfe des während der Messung ermittelten Drehmoments M bestimmt.

$$M = 2R_0 F(t) \quad (61)$$

Umgeformt ergibt sich so für die Tangentialkraft F zum Zeitpunkt t :

$$F(t) = \frac{M}{2R_0} \quad (62)$$

Während des Dehnvorgangs nimmt die Querschnittsfläche $A(t)$ des Prüfkörpers ausgehend vom Ausgangsquerschnitt A_0 exponentiell ab:

$$A(t) = A_0 e^{-\dot{\epsilon}_H t} \rho_{korrr} \quad (63)$$

Aufgrund der Wärmeausdehnung des Prüfkörpers ist es notwendig einen Korrekturfaktor für die Dichte ρ_{korrr} einzuführen. Dieser lässt sich wie folgt aus der Materialdichte bei Raumtemperatur ρ_{RT} und jener bei der Prüftemperatur ρ_{PT} berechnen:

$$\rho_{korrr} = \left(\frac{\rho_{PT}}{\rho_{RT}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (64)$$

Setzt man diese Zusammenhänge in Formel (58) ein, dann lässt sich die Dehnviskosität $\eta_E(t)$ wie folgt berechnen:

$$\eta_E(t) = \frac{\sigma_z}{\dot{\epsilon}_H} = \frac{M}{2R\dot{\epsilon}_H A_0 e^{-\dot{\epsilon}_H t} \left(\frac{\rho_{PT}}{\rho_{RT}} \right)^{\frac{3}{2}}} \quad (65)$$

Bei geringen Hencky-Dehnraten, wie sie bei SER-Messungen auftreten, gilt die auf die Forschungen von Trouton [129] zurückgehende Beziehung, die besagt, dass die transiente Dehnviskosität μ_0 der dreifachen Nullviskosität aus Scherversuchen $\eta_0(t)$ entspricht:

$$\mu_0(t) = 3\eta_0(t) \quad (66)$$

$\mu_0(t)$ entspricht der linearen viskoelastischen Grenze der Dehnströmung [1]. Diese Beziehung ist auch als das Trouton-Verhältnis bekannt.

Eine detailliertere Beschreibung der Funktionsweise des Dehnviskosimeters nach Sentmanat ist in der Veröffentlichung von Sentmanat [119] zu finden.

3.7.3 Online- und Inline-Rheologie

Um die Materialdaten möglichst prozessnah ermitteln zu können und den Einfluss von unterschiedlichen Prozessparametern zu erfassen, wurden unterschiedliche Online- bzw. Inline-Rheometer entwickelt. Der Unterschied zwischen dem Online- und dem Inline-Betrieb ist, dass die Schmelze bei Inline-Rheometern nach der Messung mittels Bypass dem Prozess wieder zugeführt wird und bei der Online-Bauweise keine Schmelzerückführung stattfindet. Bei temperaturempfindlichen Thermoplasten ist eine Online- einer Inline-Lösung vorzuziehen. Die meisten Extrusionsrheometer, wie jene von Göttfert oder Dynisco, arbeiten mit einer festgelegten Kapillargeometrie und einer vorgegebenen Durchsatzrate, was nur die Messung eines Einzelpunktes der Scherviskosität ermöglicht [141]. Zur prozessnahen Messung der Dehnviskosität wurde Anfang der 1990er Jahre von Pabedinskas et al. [98] ein Online-Dehnrheometer vorgestellt, bei dem die Dehnraten jedoch aufgrund der Düsengeometrie nicht genau definiert werden konnten. In weiteren Arbeiten [20, 21, 97, 122] wurde das Konzept überarbeitet und für unterschiedliche Fluide alternative Düsenkonzepte entwickelt. Basierend auf diesen Arbeiten wurde von der Johannes Kepler Universität Linz und der Firma *Leistritz*, Nürnberg, ein neues Extrusionsrheometerkonzept entwickelt, welches die Ermittlung von Dehn- und Scherrheologischen Materialeigenschaften von Kunststoffschmelzen während der Produktion ermöglicht [64]. Dieses Rheometer, welches sowohl die Möglichkeit zur Inline- wie

auch zur Online-Messung bietet, wurde in dieser Arbeit zur prozessnahen Materialdatenermittlung eingesetzt.

Das Online-Rheometer, das direkt in die Extrusionslinie integriert wird, ist entsprechend der schematischen Darstellung in Abbildung 27 aufgebaut. Die Schmelzepumpe (A) ist direkt an das Rheometer und die Rheometersteuerung integriert. Das Rheometer besteht aus zwei Schlitzabschnitten (B und D in Abbildung 27), in denen die Scherviskositäten bei definierten Schergeschwindigkeiten ermittelt werden, einem parabolischen, sich verjüngenden Abschnitt (in der Darstellung mit C bezeichnet), welcher zur Ermittlung der Dehnviskosität benötigt wird, sowie einem Temperatur- und vier Drucksensoren.

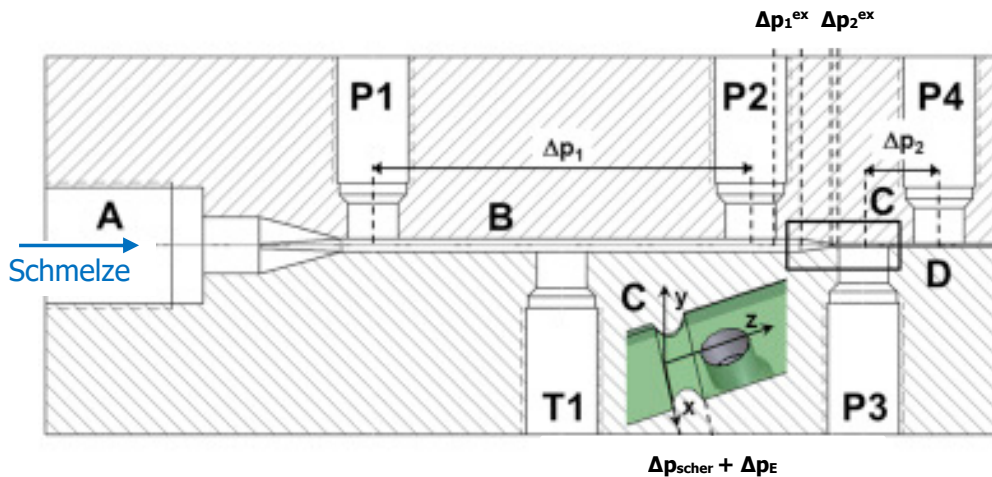


Abbildung 27: Aufbau des Online-/Inline-Rheometers zur Bestimmung von Dehn- und Scherviskosität. [64] A: Anschluss an die Schmelzepumpe; B: erster Schlitzabschnitt mit dem Druckverlust Δp_1 ; C: sich verjüngender Übergang zwischen den beiden Schlitzanschnitten mit den Druckverlusten Δp_{scher} und Δp_E ; D: zweiter Schlitzabschnitt mit dem Druckverlust Δp_2 ; P1-P4: Drucksensoren, T1: Temperatursensor

Die Berechnung der Scherviskosität erfolgt über die gemessenen Druckdifferenzen in den Schlitzdüsenabschnitten B und D bei unterschiedlichen Volumenströmen. Der Volumenstrom lässt sich über die Drehzahl der Schmelzepumpe regeln, was die Aufnahme mehrerer Viskositätswerte bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten ermöglicht. Somit kann eine Viskositätskurve über einen relativ breiten Schergeschwindigkeitsbereich aufgezeichnet werden.

Für das Verhältnis der Schubspannung τ in einer Schlitzkapillare mit der Höhe H , der Länge L und Druckdifferenz Δp gilt der Zusammenhang:

$$\tau = \frac{\Delta p H}{2L} \quad (67)$$

Die scheinbare Schergeschwindigkeit ($\dot{\gamma}_{\text{schein}}$) in solchen Kapillaren entspricht:

$$\dot{\gamma}_{\text{schein}} = \frac{6\dot{V}}{BH^2} \quad (68)$$

Wobei hier B für hier der Kapillarbreite steht. Für die Gültigkeit dieser Zusammenhänge wird eine breite Spaltgeometrie ($B:H > 10$) vorausgesetzt. Um aus der scheinbaren die wahre Schergeschwindigkeit berechnen zu können, wird die Weissenberg-Rabinowitsch-Korrektur angewandt:

$$\dot{\gamma}_{wahr} = \frac{1}{3} \left(2 + \frac{\partial \log \dot{\gamma}_{schein}}{\partial \log \tau} \right) \dot{\gamma}_{schein} \quad (69)$$

Daraus ergibt sich für die Scherviskosität:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_{wahr}} \quad (70)$$

Die Berechnung der Dehnraten, der Druckgradienten und der Dehnviskosität können anhand der Geometriedaten der einzelnen Abschnitte mit Hilfe der nachfolgenden Gleichungen (71) bis (76) durchgeführt werden [64]:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{V}}{L} \left(\frac{1}{B_2 H_2} - \frac{1}{B_1 H_1} \right) \quad (71)$$

Hier entspricht $\dot{\epsilon}$ der Dehnrates, \dot{V} dem Volumenstrom, L der Länge des Überganges zwischen den beiden Schlitzabschnitten, H_1 und H_2 den Schlitzhöhen und B_1 und B_2 den Schlitzbreiten der Schlitzquerschnitte. Die Druckabfallsrate in der Übergangszone setzt sich aus einem Scher- und einem Dehnanteil zusammen. Der Beitrag der Scherung zum Druckabfall Δp_{scher} über die Länge des Überganges (z) kann unter Annahme der Gültigkeit des Potenzgesetzes für breite Spalte ($B:H > 10$) [89] folgendermaßen bestimmt werden:

$$\frac{\Delta p_{scher}}{z} = \left(\frac{2^{m+1} (m+2) \dot{V}}{B(z) H(z)^{m+2} \Phi} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (72)$$

Die Faktoren Φ und m sind entsprechend dem Potenzgesetz die Fluidität Φ bzw. der Fließindex m . Die Breite und die Höhe des Spaltes in Abhängigkeit von der z -Koordinate des Übergangs lassen sich folgendermaßen berechnen:

$$B(z) = B_1 - \frac{B_1 - B_2}{L} z \quad (73)$$

bzw.

$$H(z) = H_1 - \frac{H_1 - H_2}{L} z \quad (74)$$

Der gesamte gemessene Druckabfall im Rheometer (Δp_{mess}) lässt sich in drei Teile unterteilen:

- Druckabfall durch Scherströmung (Δp_{scher})
- Druckabfall durch Dehnströmung (Δp_{dehn})
- Druckabfall durch Elastizität der Schmelze (Δp_{elast})

$$\Delta p_{mess} = \Delta p_{scher} + \Delta p_{dehn} + \Delta p_{elast} = \Delta p_{scher} + \Delta p_E \quad (75)$$

Wie in Gleichung (75) gezeigt, entspricht der Einlaufdruckverlust Δp_E der Summe aus den Druckverlusten durch Dehnung und Elastizität der Schmelze. Somit ergibt sich für die Dehnviskosität η_E bei bekanntem Druckverlust durch Scherung (Gleichung (72)):

$$\eta_E = \frac{\Delta p_E}{\dot{\varepsilon}} = \frac{\Delta p_{mess} - \Delta p_{scher}}{\dot{\varepsilon}} \quad (76)$$

Die Dehnrates $\dot{\varepsilon}$ lässt sich über die Geschwindigkeit der dem Rheometer vorgeschalteten Schmelzepumpe einstellen und variieren.

3.8 Schaumextrusionsanlagen

Die Auswahl einer geeigneten Extrusionsanlage zur Herstellung geschäumter Polymere richtet sich nach mehreren Kriterien. Ein wesentliches Kriterium ist ob das Polymer mit Hilfe eines physikalischen oder eines chemischen Treibmittels geschäumt werden soll. Die Ansprüche an die Anlagentechnik für das chemische Schäumen sind aufgrund der Tatsache, dass das Gas nicht in den Extruder gepumpt werden muss, geringer. Ein weiteres Auswahlkriterium sind die angestrebten Schaumeigenschaften wie Dichte oder Zellgröße des geschäumten Produktes.

Im Wesentlichen gibt es drei unterschiedliche maschinenbauliche Ansätze für Extruder die zur Schaumherstellung eingesetzt werden: Einschnecken- und Doppelschneckenextruder sowie Tandemextruder, also die Serienschaltung von zwei voneinander unabhängigen Extrudern (siehe Abbildung 28). Bei den für die Schaumherstellung eingesetzten Doppelschneckenextrudern handelt es sich im Regelfall um gleichläufige Doppelschneckenextruder mit parallelen Schnecken. Bei Tandemextrudern dient der erste Extruder zum Aufschmelzen des Polymers und der Dosierung des Gases, der zweite Extruder wird zur Kühlung und zur Homogenisierung der Schmelze benötigt. Die Vor- und Nachteile sowie die für Schäumenwendungen gebräuchlichen Länge-zu-Durchmesser-Verhältnisse sind in Tabelle 7 gegenübergestellt.

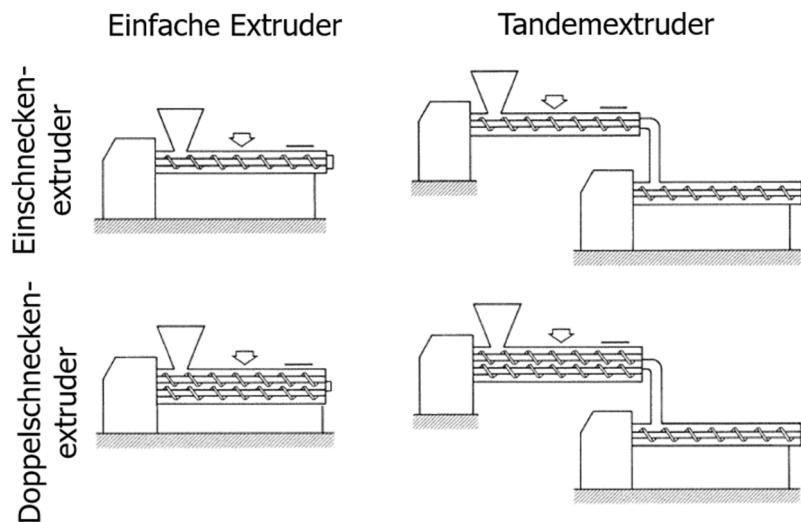


Abbildung 28: Schematische Darstellung häufig zur Schaumherstellung eingesetzter Extruderbauformen, nach Kolosow [63].

Die geringsten Anforderungen an die Anlagentechnik stellt die chemische Schaumextrusion bei der üblicherweise Einschneckenextruder zum Einsatz kommen. Das Treibgas bildet sich beim

Zerfall des chemischen Treibmittels und muss somit nicht von außen in den Extruder und die Schmelze gepumpt werden. Die wesentliche Aufgabe des Extruders ist es die Schmelze bzw. das Polymer/Gas-Gemisch ausreichend zu homogenisieren um eine gleichmäßige Schaumstruktur erzielen zu können. Beim physikalischen Schäumen hingegen sind die Anforderungen an den Extruder weit höher. Das Polymer und das Nukleierungsmittel werden über den Trichter gemeinsam dosiert und müssen bis zur Gasdosierungsstelle homogenisiert werden um eine gleichmäßige Nukleierung erzielen zu können. Das Gas wird mit Hilfe einer Pumpe unter Druck in den Extruder gepumpt und muss dann in Lösung gebracht werden. Die dabei wesentlichen Vorgänge wurden bereits in Kapitel 3.3 besprochen. Hier spielt das im Extruder vorherrschende Druckprofil eine wesentliche Rolle, da vermieden werden muss, dass das injizierte Gas gegen die Extrusionsrichtung zurück zur Einzugszone gelangt und dort entweicht. Um das zu erreichen, muss der Druck an der Stelle der Gasdosierung in Düsenrichtung ab- und in Richtung der Aufschmelzzone zunehmen. Ein solches Druckprofil kann in einem konventionellen Einschneckenextruder durch eine spezielle Schneckengeometrie erreicht werden. Alternativ bietet sich der Einsatz eines Nutbuchsenextruders, der ohnehin mit einem entsprechenden Druckprofil arbeitet, an.

Tabelle 7: Vor- und Nachteile der häufig eingesetzten Extruderbauformen zur Schaumextrusion, nach Martelli [83].

Extruderbauart	Vorteile	Nachteile
Lange Einschneckenextruder L/D: 38 – 42	<ul style="list-style-type: none"> + Geringerer Anzahl an möglichen undichten Stellen + Kostengünstig 	<ul style="list-style-type: none"> - Limitierte Kontrolle des Aufschmelzens und Kühlens der Schmelze - Gute Schneckenauslegung nötig - Lange Schnecken nötig
Tandemextruder L/D: 24 - 32 und 28 – 30	<ul style="list-style-type: none"> + Unabhängige Kontrolle von Aufschmelzen und Kühlung der Schmelze + High-Melt-Polymere können besser verarbeitet werden 	<ul style="list-style-type: none"> - Größere Anzahl an möglichen undichten Stellen - Hohe Anschaffungskosten - Hoher Energieverbrauch
Gleichläufige Doppelschneckenextruder L/D: ~25	<ul style="list-style-type: none"> + Einfache Handhabung + Gute Homogenisierung + Gute Wärmeübertragung 	<ul style="list-style-type: none"> - Limitierte Kühlmöglichkeit - Enger Temperaturbereich für das Aufschmelzen und Kühlen

Der Durchsatz von einzelnen Extrudern zur Schaumherstellung ist jedoch aufgrund der mit steigender Scheckendrehzahl sinkenden Verweilzeit und der geringeren verfügbaren Zeit zur Homogenisierung und Kühlung der Schmelze begrenzt. Mit dem Einsatz von Tandemextrusionsanlagen kann diesem Problem entgegengewirkt werden. Bei solchen Anlagen ist der erste Extruder, der für das Fördern, Schmelzen und die Kompression der Schmelze benötigt wird, mit einer kleineren Schnecke, die sich mit einer höheren Drehzahl

dreht ausgestattet. Im nachgeschalteten Extruder, dessen Aufgabe die Schmelzekühlung und weitere Homogenisierung ist, kommt in der Regel eine Schnecke mit größerem Durchmesser, die sich entsprechend langsamer dreht, zum Einsatz. Mit solchen Systemen können Durchsatzraten von bis zu 750 kg/h erreicht werden [63]. Neben den größeren Durchsätzen bieten Tandemextruder auch die Möglichkeit Schäume mit geringeren Dichten und kleineren Zellen zu extrudieren. Durch die höhere Verweilzeit, die bessere Homogenisierbarkeit und die Möglichkeit die Schmelze effektiver zu kühlen, ist es möglich größere Gasmengen zu dosieren und vollständig in der Schmelze in Lösung zu bringen. So können Gasverluste, die bei konventionellen Anlagen auftreten würden, vermieden werden.

Doppelschneckenextruder bieten im Vergleich zu Einschneckenextrudern den Vorteil, dass sie vom Schneckendesign aufgrund des modularen Aufbaus sehr flexibel sind und so die Scherung und Beanspruchung der Schmelze gut beeinflusst werden kann. Das kann bei der Verarbeitung von scher- oder temperaturempfindlichen Materialien von Bedeutung sein. Außerdem haben gleichläufige Doppelschneckenextruder eine bessere Mischwirkung als Einschneckenextruder. Diese Tatsache erklärt die vergleichsweise kurze Baulänge solcher Extruder bei Schäumenwendungen (siehe Tabelle 7).

3.9 Düsenauslegung

Extrusionsdüsen dienen in erster Linie der Formgebung des Extrudats. Jedoch ist die Auslegung solcher Werkzeuge je nach Produktgeometrie und Anwendung mehr oder weniger komplex. Neben den maschinenbaulichen Anforderungen - auf die in dieser Arbeit nicht eingegangen wird - wie die Werkzeugtemperierung oder die Materialauswahl für die Düsenfertigung und eventuell benötigten gehärteten oder beschichteten Werkzeugoberflächen, ist vor allem die Auslegung des Schmelzekanals und eventuell benötigter Schmelzeverteiler von zentraler Bedeutung. Die Dimensionierung einer Extrusionsdüse ist maßgeblich von den viskoelastischen Materialeigenschaften des zu verarbeitenden Kunststoffes sowie von den geplanten Massedurchsätzen und der eingesetzten Extrusionsanlage abhängig. Da der Entwurf, die Entwicklung, Berechnung und Auslegung von Extrusionswerkzeugen relativ aufwändige Prozesse sind und, wie bereits angedeutet, zahlreiche Faktoren berücksichtigt werden müssen, sei an dieser Stelle für detailliertere Ausführungen auf entsprechende Fachliteratur wie das Werk von Michaeli [89] verwiesen. Um die notwendigen Schritte bei der Düsenentwicklung und -auslegung in groben Zügen aufzuzeigen ist in Abbildung 29 ein allgemeiner Ablauf der Entwicklung einer neuen Extrusionsdüse dargestellt.

Dieser Vorgang lässt sich nach Michaeli [89] grob in sieben Abschnitte unterteilen:

- I Identifizierung der Ausgangs- und Zielgrößen
- II Auswahl und Design des Schmelzekanals, sowie Berechnung der Druckverluste basierend auf den Eingangsdaten aus I
- III Basisdimensionierung der Düse
- IV Exaktes Düsendesign mit Kontrollrechnung (wenn benötigt)

- V Herstellung der Düse
- VI Erstinbetriebnahme der Düse unter Einsatzbedingungen mit eventuell nötigen Korrekturen bzw. Überarbeitungen
- VII Abnahme der Düse nach erfolgreicher Beendigung des Abschnittes VI

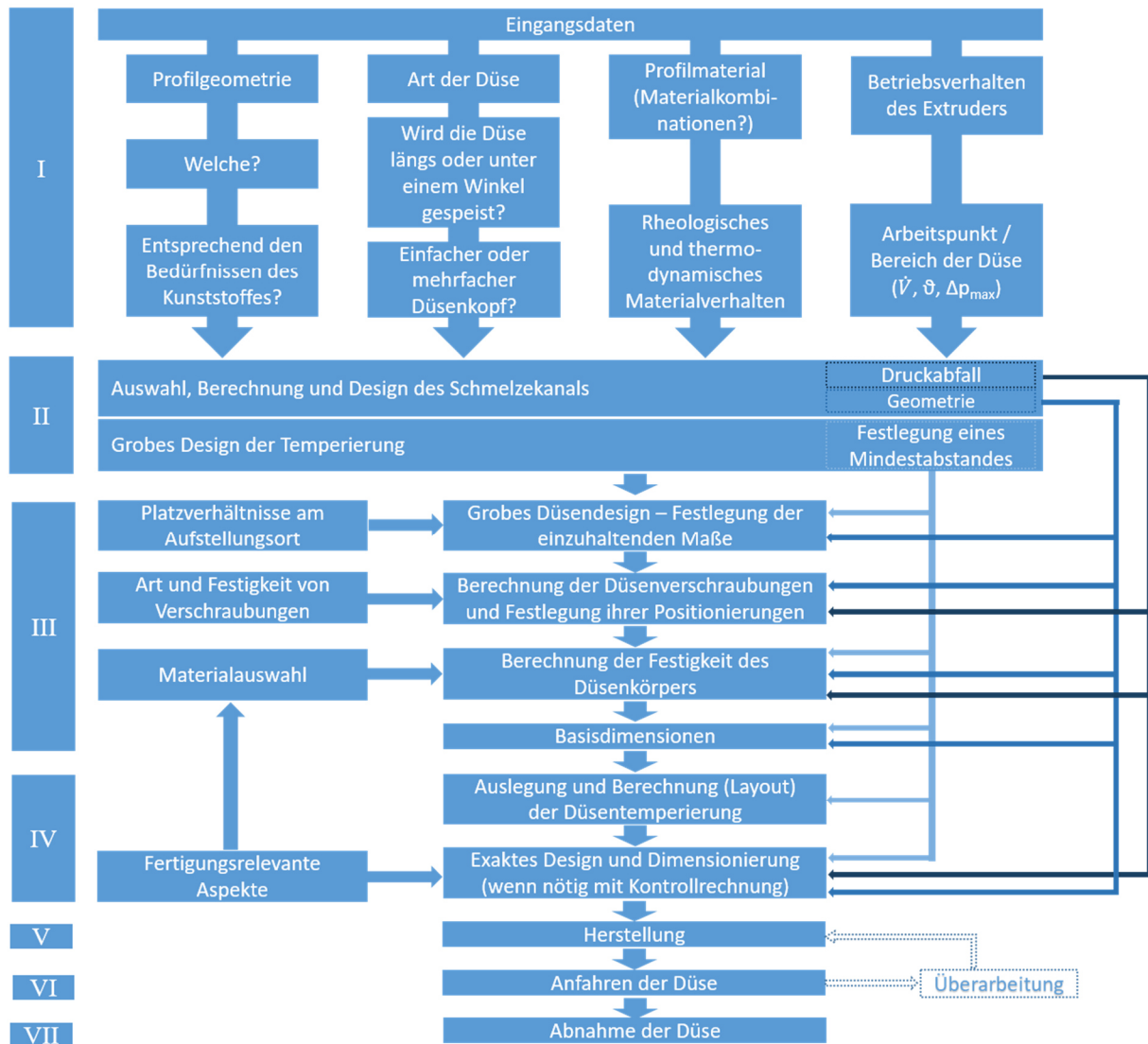


Abbildung 29: Ablauf der Entwicklung einer Extrusionsdüse nach Michaeli [89].

3.9.1 Anforderungen an Düsen für die Schaumextrusion

Neben den Anforderungen, die an herkömmliche Extrusionsdüsen gestellt werden, sind bei Düsen für die Schaumextrusion weitere wichtige Aspekte zu beachten. Wie bereits in Kapitel 3.4 besprochen wurde, spielen bei der Phasentrennung und der Zellnukleierung die Einbringung eines thermodynamischen Ungleichgewichtes sowie die auftretende Scherung und Dehndeformationen eine zentrale Rolle. Diese Faktoren stehen in direktem Zusammenhang mit der Geometrie der Extrusionsdüse. In mehreren wissenschaftlichen Arbeiten wie jenen von

Lee et al. [71], Park et al. [101] oder auch von Xu et al. [146] wurde der Einfluss der Düsengeometrie auf die Zellstruktur von extrudierten Schäumen unterschiedlicher Polymer/Gaskombinationen untersucht. Die wesentlichen Erkenntnisse all dieser Arbeiten, unabhängig von dem eingesetzten Polymere oder Treibmittel ist, dass die zeitliche Druckabfallsrate in der Düse den wesentlichsten Einflussfaktor darstellt. Mit einem möglichst raschen Druckabfall lässt sich bei sonst gleichbleibenden Bedingungen die höchste Zelldichte erzielen. Limitierungen sind hier nach Park et al. [101] vorrangig maschinenbaulicher Natur.

Das Druckniveau vor der Düse hat nach Lee et al. [71] einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Schaumstruktur, solange der Druck vor dem Druckabfall größer dem Lösungsdruck ist und somit kein vorzeitiges Aufschäumen stattfinden kann.

Wie in Kapitel 3.4.2 erläutert wurde, haben auch Scher- und Dehndeformationen eine nukleierungsfördernde Wirkung. Diese werden im Wesentlichen von der Geometrie des Schmelzekanals und den dort auftretenden Verjüngungen bestimmt und können somit über das Düsendesign bis zu einem gewissen Grad gesteuert werden. Auf dieser Überlegung fußt das Konzept des, von Prof. Langecker am Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung der Montanuniversität Leoben entwickelten und vom PCCL patentierten, dynamischen Staubalkens in Breitschlitzdüsen [70] für die Schaumextrusion, auf welches in den Kapiteln 3.9.3 und 6.1 detaillierter eingegangen wird.

3.9.2 Konventionelle Breitschlitzdüsen

Die im Extruder aufbereitete Schmelze wird in einer Breitschlitzdüse von einem meist runden Eintrittsquerschnitt in einen flachen, schlitzförmigen Austrittsquerschnitt überführt. Um eine gute Folien- oder Plattenqualität zu erreichen muss die Düse acht wesentlichen Anforderungen erfüllen [138]:

1. Der Schmelzestrom soll gleichmäßig über den Austrittsquerschnitt verteilt werden.
2. Die Temperatur der Schmelze soll homogen sein.
3. Die Schmelze sollte eine möglichst geringe Verweilzeit in der Düse aufweisen, und die Verweilzeitverteilung sollte möglichst eng sein.
4. Der Druckabfall in der Düse sollte moderat gestaltet sein.
5. Die Schmelzeoberfläche soll glatt, riefen- und markierungsfrei sein.
6. Der Schmelzedruck soll zu möglichst geringen Düsenaufweitungen führen.
7. Es wird eine ausreichende mechanische Festigkeit der Düse vorausgesetzt.

Die hier angestrebte moderate Druckabfallsrate (4) steht mit dem, für die Phasentrennung in der Schaumextrusion gewünschten steilen Druckgradient, in Konflikt. Breitschlitzdüsen können je nach den Anforderungen an die zu erzeugende Folie bzw. Platte, an die Produktqualität und an die Materialeigenschaften des zu verarbeitenden Polymers unterschiedlich ausgeführt werden. In Abbildung 30 ist eine Skizze einer Breitschlitzdüse mit Kleiderbügelverteiler dargestellt.

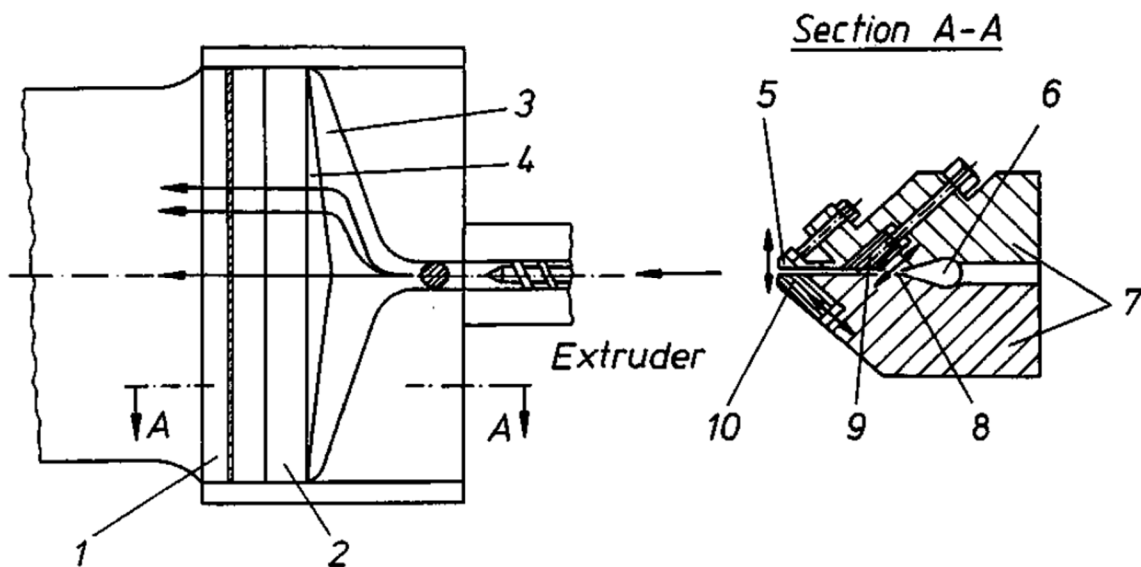


Abbildung 30: Breitschlitzdüse mit einem Kleiderbügelverteiler: 1: Düsenlippe, 2 bzw. 9: Staubalken, 3 bzw. 6: Schmelzeverteilerkanal, 4 bzw. 8: Insel, 5: flexible obere Düsenlippe, 7: obere und untere Düsenhälften, 10: untere Düsenlippe [89].

Verteilerkanäle in Breitschlitzdüsen sind oft auf das rheologische Materialverhalten der hauptsächlich verarbeiteten Materialien abgestimmt, sodass eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Schmelze erfolgen kann. Mit Kleiderbügelverteilern lassen sich die besten Folienqualitäten erzielen, sie sind jedoch von der Auslegung und auch in der Herstellung aufwendiger und somit auch kostenintensiver als andere Verteilersysteme. Die Geometrien eines Kleiderbügelverteilers und der alternativen Bauweisen, des T-Verteilers und des Fischschwanzverteilers, sind in Abbildung 31 schematisch dargestellt.

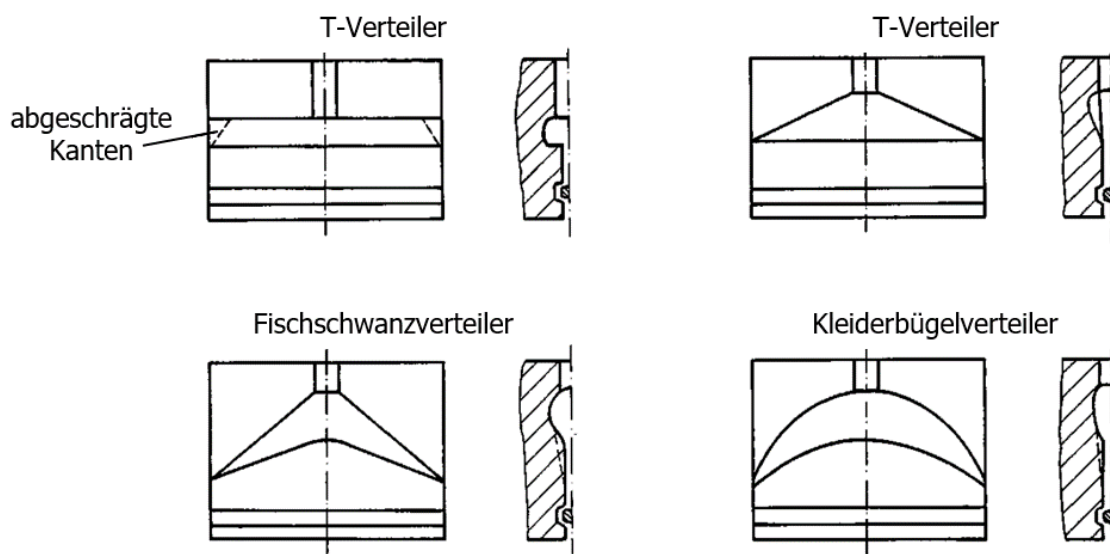


Abbildung 31: Unterschiedliche Ausführungen von Schmelzeverteilersystemen in Breitschlitzdüsen nach Michaeli [89].

T- und Fischschwanzverteiler haben den bedeutenden Nachteil, dass die Schmelze nicht so gleichmäßig wie bei dem Kleiderbügelverteiler über die gesamte Düsenbreite verteilt werden kann. Somit kommt es zu einem ungleichmäßigen Massefluss, unterschiedlichen Drücken und auch relativ großen Unterschieden bei der Verweilzeit über die Düsenbreite.

Zur Beeinflussung der Folien- bzw. Plattendicke und der Dickenverteilung über die Breite sind Breitschlitzdüsen mit flexiblen Düsenlippen ausgestattet, die je nach Ausführung, mit Druck- oder Druck-Zug-Schrauben manuell verstellbar sind. Alternativ gibt es auch Düsen, die mit automatischen Systemen, welche in Kombination mit einer Inline-Dickenmessung für eine gleichmäßige Foliendicke sorgen.

Der Staubalken ist ein weiteres Werkzeug mit dem der Schmelzefluss in der Breitschlitzdüse beeinflusst werden kann. Er ist in der Regel manuell verschiebbar und dient zur Adjustierung der Höhe des Schmelzkanals. Je nach Position verändern sich die Druckverhältnisse, Durchsatzgeschwindigkeit und Verweilzeiten in der Düse, sowie die Scher- und Dehnbeanspruchung der Schmelze. Da Staubalken zu sogenannten „toten Zonen“ – Regionen in denen die Schmelze nur sehr langsam bewegt (hohe Verweilzeit) – in der Düse führen, können diese bei der Verarbeitung von thermisch empfindliche Materialien (wie z.B. PVC) nicht eingesetzt werden.

Für umfassendere und tiefere Erläuterungen zu unterschiedlichen Ausführungen von Breitschlitz- und anderen Extrusionsdüsen sowie deren Auslegung wird an dieser Stelle auf die entsprechende Fachliteratur wie zum Beispiel Michaeli [89] oder Wefelmeier [138] verwiesen.

3.9.3 Konzept des dynamischen Staubalkens

Dieses neuartige Düsenkonzept, mit welchem gezielt Scher- und Dehndeformationen in eine Schmelze eingebracht werden soll, wurde von Prof. Langecker am Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung der Montanuniversität Leoben entwickelt und am PCCL patentiert [70]. Das Konzept der Düse ist in Abbildung 32 dargestellt.

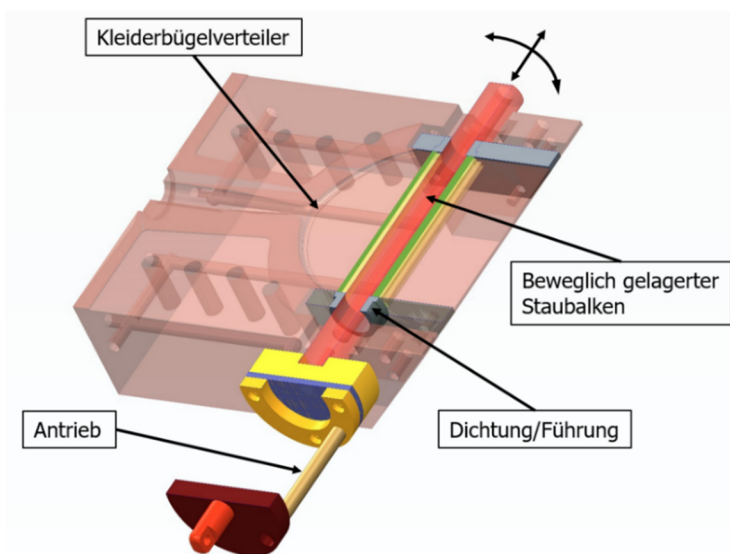


Abbildung 32. Konzept einer Breitschlitzdüse mit Kleiderbügelverteiler und dynamischem Staubalken. Unveröffentlichte Konstruktionszeichnung, Schatzer [135].

Der rot dargestellte dynamische Staubalken ist sowohl axial als auch rotatorisch beweglich gelagert um unterschiedliche Deformationen in die Schmelze einzubringen. Die axiale Bewegung soll die Randeinflüsse auf die Folienqualität und die Schaumeigenschaften reduzieren. Über die Rotation des Staubalkens soll die Nukleierung von Schaumzellen von geschäumten Thermoplastfolien gezielt beeinflusst werden (siehe dazu auch Kapitel 3.4.2). Je nach Betriebsart lässt sich der zylindrische Balken in oder gegen die Extrusionsrichtung rotieren oder alternativ dazu auch mit oszillatorischer Bewegung betreiben. Über die eingestellte Bewegungsgeschwindigkeit des Balkens bzw. über den Auslenkwinkel bei oszillatorischem Betrieb, lässt sich die Deformation und die in die Schmelze eingebrachte Energie steuern. Zusätzlich zu der über die Bewegung des Balkens in die Schmelze eingebrachte Deformation wird die Schmelze durch eine Verjüngung des Schmelzkanals über dem Staubalken (siehe Abbildung 33) gedehnt. Diese Dehndeformation hat ebenfalls eine nukleierungsfördernde Wirkung (Kapitel 3.4.2).

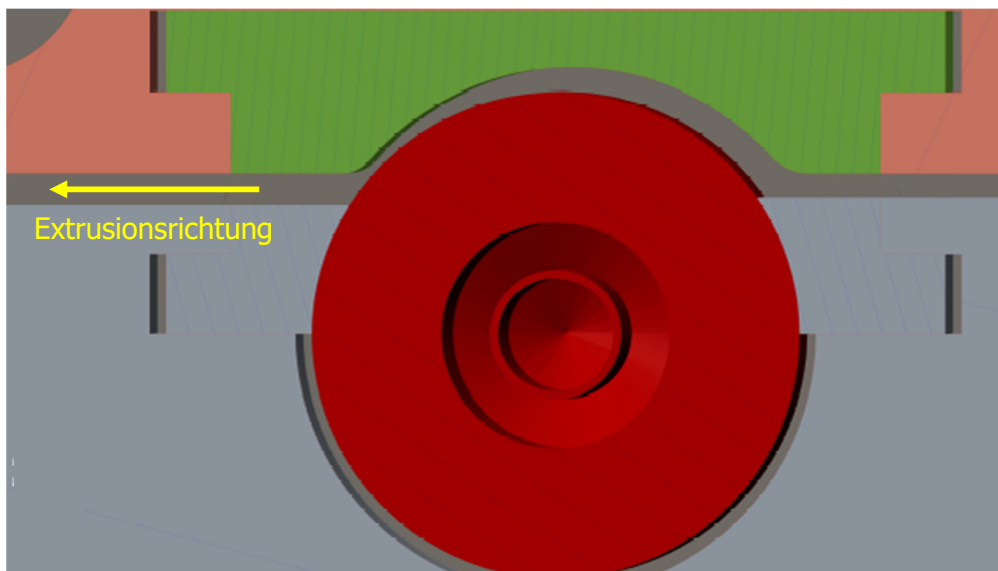


Abbildung 33: Sich verjüngender Schmelzkanal über dem dynamischen Staubalken zur Einbringung zusätzlicher Dehndeformationen in die Schmelze.
Unveröffentlichte Konstruktionszeichnung, Schatzer [135].

Abbildung 33 zeigt den Querschnitt des Schmelzkanals in der Region des dynamischen Staubalkens. Die Darstellung ist so zu verstehen, dass die Schmelze vom Betrachter aus von rechts nach links durch die Düse fließt. Der Düsenkörper ist in der Abbildung grau, der Staubalken rot dargestellt. Das grün dargestellte Element über dem Staubalken ist austauschbar um über unterschiedliche Dimensionierung dieses Elements den Spalt über dem Balken und somit die Dehndeformation der Schmelze gezielt variieren zu können.

4 Experimentelles

In den nachfolgenden Kapiteln werden die eingesetzten Polymere, Nukleierungs- und Treibmittel sowie die zur Herstellung und Analyse der Schäume benötigte Anlagentechnik beschrieben. Des Weiteren wird auf die Abläufe und Prozessparameter bzw. Prüfeinstellungen bei den Schäumversuchen, den unterschiedlichen rheologischen Analysen sowie der Untersuchung der Schaumstrukturen eingegangen.

4.1 Materialauswahl

Die in dieser Arbeit eingesetzten Materialrezepturen setzten sich, wie in der Schaumextrusion üblich, aus einer Polymermatrix, einem physikalischen oder einem chemischen Treibmittel und einem passiven Nukleierungsmittel zusammen. Im Fall der chemischen Schäumversuche wurde Proben mit und ohne zusätzlichem Nukleierungsmittel hergestellt. In den nachfolgenden Unterkapiteln wird zunächst die Auswahl der Einzelkomponenten besprochen und abschließend die daraus zusammengestellten Materialformulierungen.

4.1.1 Polymere und Polymerblends

Für die zentralen Untersuchungen in dieser Arbeit wurden zwei Matrixpolymere, jeweils eine PP- und eine LDPE-Type (Tabelle 8) ausgewählt:

Tabelle 8: Für die zentralen Untersuchungen eingesetzte Basispolymere mit ihrer Schmelzflussrate. Detailliertere Angaben zu den Materialeigenschaften sind den entsprechenden Materialdatenblättern im Anhang zu entnehmen.

Polymer	Hersteller	Type	MFR (g/10 min)
PP	Borealis	HC205TF	4,0 (@230 °C; 2,16kg)
LDPE	DOW Chemicals	310E	0,75 (@190 °C, 2,16kg)

Die beiden Polymere wurden rein und in Form von Blends, wie in Tabelle 9 angegeben, eingesetzt.

Tabelle 9: Zusammensetzung der fünf eingesetzten Matrixformulierungen

Polymer	Matrix 1	Matrix 2	Matrix 3	Matrix 4	Matrix 5
PP	100 %	75 %	50 %	25 %	0 %
LDPE	0 %	25 %	50 %	75 %	100 %

Die Blends bei Matrix 2 bis Matrix 4 wurden vor der Verarbeitung gründlich trocken gemischt. Dazu wurden die jeweils benötigten Mengen der beiden Polymere, der Rezeptur entsprechend, eingewogen und in einem Kübel solange gemischt bis eine gleichmäßige und homogene Trockenmischung vorlag.

4.1.2 Nukleierungsmittel

Bei der Auswahl eines geeigneten Nukleierungsmittels bietet sich ein breites Feld an Möglichkeiten. Basierend auf vorangegangenen Untersuchungen an anderen Polymeren [35–39] wurden jeweils eine gut verarbeitbare Talkumtype und eine Kreidetype ausgewählt (Tabelle 10).

Tabelle 10: Übersicht der in dieser Arbeit eingesetzten Nukleierungsmittel und deren mittlere Partikelgrößen.

Nukleierungsmittel	Hersteller	Bezeichnung	D ₅₀	Oberer Schnitt
Talkum	Imery's Talc	Mistrocell M90	3,3 µm	16 µm (D ₉₅)
Kreide	Mühlendorfer Kreidefabrik	Triton T20	1,8µm	8 µm (D ₉₈)

Detailliertere Informationen zu den Nukleierungsmitteln sind den jeweiligen Datenblättern im Anhang dieser Arbeit zu entnehmen.

Die Auswahl dieser beiden mineralischen Füllstoffe als Nukleierungsmittel erfolgte um eine Gegenüberstellung der Nukleierungswirkung von einem, für die physikalische Schaumextrusion, gut geeigneten Nukleierungsmitteln (Talkum) und einem tendenziell schlechteren Nukleierungsmittel (Kreide), zu ermöglichen. Der Hintergrund hierfür ist, dass die Beeinflussung der erreichbaren Zellstruktur durch zwei unterschiedlich gut geeignete passive Nukleierungsmittel im physikalischen und im chemischen Schäumprozess untersucht und verglichen werden sollte.

4.1.3 Treibmittel

Als physikalisches Treibmittel wurde 99,98 % reiner Stickstoff (*Linde Gas*, Österreich) eingesetzt.

Für die chemischen Schäumversuche wurde mit der Type Maxithen 05TR ein endothermes Treibmittel mit LDPE als Trägerpolymer und einem geringen aktiven Anteil von lediglich 5 % von der Firma Gabriel Chemie (Gumpoldskirchen, Österreich) eingesetzt. Wie bereits im Abschnitt zu den chemischen Treibmitteln (Kapitel 3.2.2.2), erläutert gibt es bei solchen Masterbatches eine große Anzahl an Einflussfaktoren. Die Dosierung der aktiven Substanz im CBA Masterbatch ist einer davon. Eine Gegenüberstellung von Schaummorphologien, die mit unterschiedlichen Masterbatches, welche sich lediglich im enthaltenen Anteil der Aktivsubstanz unterschieden, hergestellt wurden, hat gezeigt, dass mit geringeren Aktivsubstanzanteilen im CBA-Masterbatch bessere Schaumstrukturen erzielt werden können. Die mittleren Zelldurchmesser und die erzielten Dichtewerte in Abbildung 34 zeigen die entsprechenden Ergebnisse für chemisch geschäumtes PP/LDPE Blend (10 M.-% LDPE) unter dem Einsatz von Masterbatches mit einem aktiven Anteil von 5 %, 20 % bzw. 40 %. Um eine Vergleichbarkeit der Schäume gewährleisten zu können wurde die Rezepturen jeweils so angepasst, dass auf die gesamte Rezeptur gerechnet dieselbe Menge an Aktivsubstanz zur Verfügung steht (0,2 bzw. 0,4 %) und somit die gleiche Gasmenge gebildet werden konnte. Die entsprechenden Rezepturen sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Rezepturen zur Ermittlung des Einflusses des aktiven Anteils in CBA Masterbatches.

CBA-MB	Aktivanteil	CBA-Dosierung (%)	Polymer (%)	Aktivsubstanz gesamt (%)
CBA 1	5 %	4	98	0,2
		8	92	0,4
CBA 2	20 %	1	99	0,2
		2	98	0,4
CBA 3	40 %	0,5	99,5	0,2
		1	99	0,4

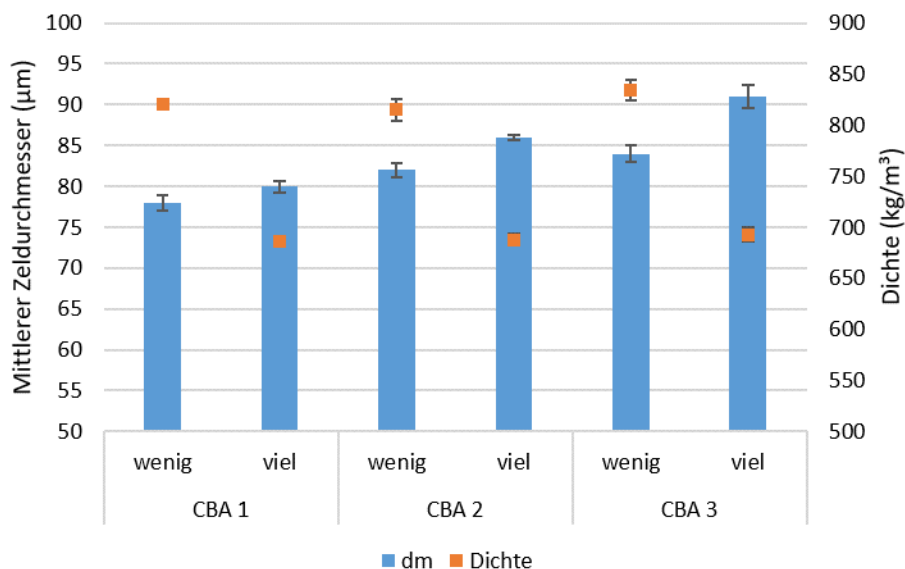


Abbildung 34: Einfluss der Dosierung der aktiven Substanz im chemischen Treibmittelmasterbatch. CBA 1 verfügt über den geringsten Aktivanteil, CBA 3 über den höchsten.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Zellen von jenen Schäumen, die mit CBA 1 und somit mit der geringsten Menge an Aktivanteil im Masterbatch geschäumt wurden, die kleinsten Durchmesser aufweisen. Jene Schäume, bei denen CBA 3 zum Einsatz kam haben hingegen die größten Zellen. Der Grund dafür dürfte in einer besseren. Die Tatsache, dass die Dichte bei gleicher Menge an Aktivsubstanz unabhängig von dem Treibmittelmasterbatch konstant bleibt, zeigt, dass dieselbe Menge an Gas zum Schäumen zur Verfügung stand und es auch zu keinen Gasverlusten gekommen ist.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde das Treibmittel CBA 1, Maxithen 05TR, mit dem niedrigsten Aktivanteil für die Untersuchungen in dieser Arbeit ausgewählt.

4.1.4 Materialformulierungen für die durchgeführten Schäumversuche

Die Polymere und Polymerblends aus Tabelle 9 dienen als Basis für die Rezepturen in Tabelle 12, die in Rahmen dieser Arbeit geschäumt und analysiert wurden.

Tabelle 12: Übersicht über die Materialformulierungen für jeweils eine Polymermatrix.

	Talkum (M.-%)	Kreide (M.-%)	CBA (M.-%)	N ₂ (M.-%)
Physikalische Schäume	2	0	0	0,05
	2	0	0	0,10
	4	0	0	0,05
	4	0	0	0,10
	0	2	0	0,05
	0	2	0	0,10
	0	4	0	0,05
	0	4	0	0,10
Chemische Schäume	0	0	4	0
	0	0	8	0
	2	0	4	0
	2	0	8	0
	4	0	4	0
	4	0	8	0
	0	2	4	0
	0	2	8	0
	0	4	4	0
	0	4	8	0

In Summe ergeben sich für jede der fünf Polymermatrizes (siehe Tabelle 9) acht physikalisch und zehn chemisch geschäumte Proben, die jeweils mit zwei unterschiedlichen Düsen geschäumt wurden. Eine vollständige Aufstellung aller Materialformulierungen ist in Tabelle 22 im Anhang ab Seite 149 zu finden.

Um bei der Schaumherstellung eine gleichmäßige Dosierung der pulverförmigen Nukleierungsmittel in den Extruder zu gewährleisten, wurden Masterbatches mit 40 Masseprozent (M.-%) des jeweiligen Füllstoffes auf dem Doppelschneckenextruder *ZSK25* (Schneckendurchmesser: 25 mm) von *Coperion/Werner & Pfleiderer* (Stuttgart, Deutschland) hergestellt. Als Trägerpolymere wurden die beiden Basispolymere (Tabelle 9) gewählt. Dadurch konnte eine Verunreinigung der Proben mit Fremdpolymeren, die Schaumeigenschaften beeinflussen könnten, vermieden werden. Bei der Berechnung der nötigen Polymermengen für die einzelnen Rezepturen wurde das Trägerpolymer des

eingesetzten Masterbatches berücksichtigt. Das Treibgas N_2 wurde aufgrund der geringen Menge beim Einwiegen der Rezeptur (Matrix und Nukleierungsmittel) hingegen nicht berücksichtigt, sondern zu der Gesamtmenge von 100 % zudosiert.

4.2 Verwendete Anlagen und Versuchsdurchführung

In diesem Abschnitt wird zunächst der für die Schaumextrusion eingesetzte Extruder und das für die Schaum- und Materialanalyse benötigte Equipment vorgestellt. Außerdem werden die Prozessführung und die eingestellten Prozessparameter während der Schaumherstellung sowie die durchgeführten Analysen an den eingesetzten Polymeren und den hergestellten Schäumen detailliert beschrieben.

4.2.1 Einschneckenextrusionsanlage

Für die Herstellung der geschäumten Proben wurde die genutete Einschneckenextrusionsanlage *RE45* von *Rosendahl Nextrom GmbH* (Pischelsdorf, Österreich) eingesetzt. Diese Anlage ist für Schnecken mit einem Durchmesser D von 45 mm konzipiert und verfügt im Originalzustand über eine Länge von 24 D . Für die bessere Eignung bei der Herstellung von chemisch, aber vor allem von physikalisch geschäumten Kunststoffen wurde die Anlage erweitert und adaptiert. Generell eignen sich Nutbuchsenextruder aufgrund des in solchen Anlagen herrschenden Druckprofils gut für die Herstellung von physikalischen Schäumen, da ein Entweichen des injizierten Gases durch den Dosiertrichter verhindert wird. Zum Erreichen von homogenen Schäumen sind jedoch noch weitere Faktoren wie die Verweilzeit, die Schneckenengeometrie und die Homogenisierung der Schmelze von großer Bedeutung. Daher wurde die Anlage mit einer öltemperierten Zylinderverlängerung um 8 D auf eine Gesamtschneckenlänge von 32 D verlängert. Zusätzlich ist die Extrusionsanlage mit einem statischen Mischer der Type *SMB-R* der *Firma Sulzer AG* (Winterthur, Schweiz) ausgestattet. Durch den Einsatz eines solchen statischen Mixers wird die Verweilzeit im Extruder verlängert, was zu einer Verbesserung der Einphasenmischung beiträgt, und die Schmelze besser homogenisiert. Eine detaillierte Beschreibung der Extrusionsanlage und der eingesetzten Schnecke ist der Dissertation von Braun [12] zu entnehmen. Die einzigen Unterschiede im Aufbau der Anlage in dieser Arbeit und jener von Braun sind, dass das beschriebene Schmelzekühlsystem hier nicht zum Einsatz kam und dass statt der semiindustriellen Gasdosierung von *Maximator* eine kleinere Gasdosiereinheit verwendet wurde. Für die geringen Gasmengen, die für die Herstellung physikalisch geschäumter Polymere mittlerer und hoher Dichte benötigt werden, eignet sich die in dieser Arbeit verwendete Labor-Hochdruckpumpe *Syringe Pump 260 D* von *Teledyne Isco Ltd* (Lincoln (NE), USA) wesentlich besser. Diese Pumpe ermöglicht es selbst geringe Gasmengen in einem relativ breiten Druckspektrum exakt zu fördern und ist somit ideal für den Einsatz bei der physikalischen Schaumextrusion im Labormaßstab. Mit dieser Pumpe lässt sich das Gas entweder volumenstrom- oder druckgeregelt dosieren. Zur Berechnung der korrekten Dosierung des Gases in der Gesamtmaterialformulierung wird jedoch die gravimetrische Menge des dosierten Gases benötigt. Zur Umrechnung zwischen volumetrischer und gravimetrischer Gasmenge wird die Dichte des Gases bei den vorherrschenden Bedingungen (Druck und Temperatur) benötigt. Diese kann über einfache Zustandsgleichungen wie jener nach Sanchez-Lacombe [114] oder komplexe Gleichungssysteme wie jenem nach Span und Wagner [121]

berechnet werden. Für die Berechnungen der benötigten Treibmittelmengen wurden nach dem Ansatz von Sanchez-Lacombe vorgegangen.

Für die Inline-Bestimmung der rheologischen Materialeigenschaften wurde das von der Firma *Leistritz* (Nürnberg, Deutschland) zur Verfügung gestellte Online-Dehnrheometer (siehe dazu Kapitel 3.7.3) an Stelle des statischen Mixers in die Anlage eingebaut.

Als Extrusionsdüsen wurde ein Runddüsenwerkzeug (Abbildung 35) mit zwei unterschiedlichen Runddüseneinsätzen (Abbildung 36) eingesetzt. Die Abmessungen der einzelnen Düsenabschnitte aus Abbildung 36 der beiden gewählten Runddüsen sind in Tabelle 13 aufgelistet.

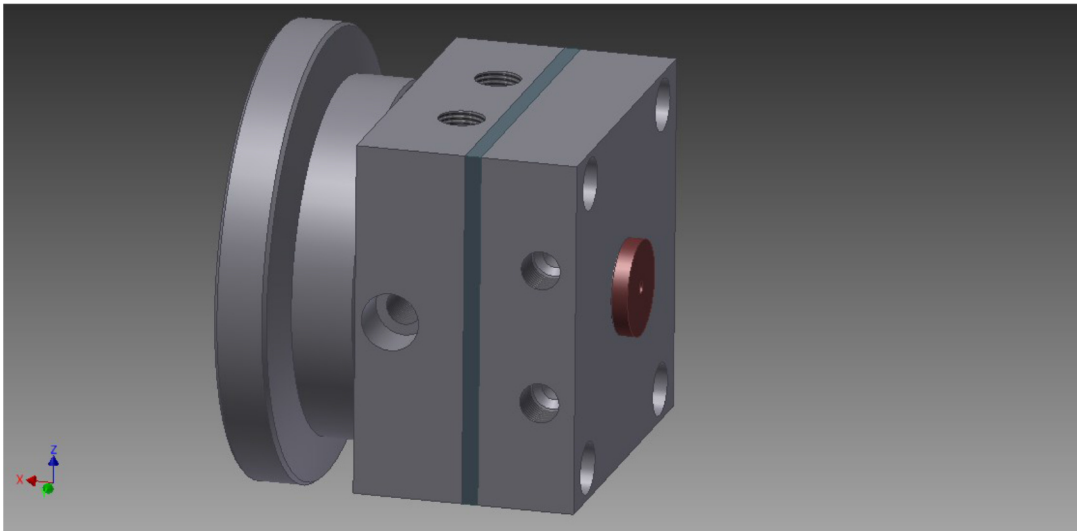


Abbildung 35: Düsenkörper Runddüse [35].

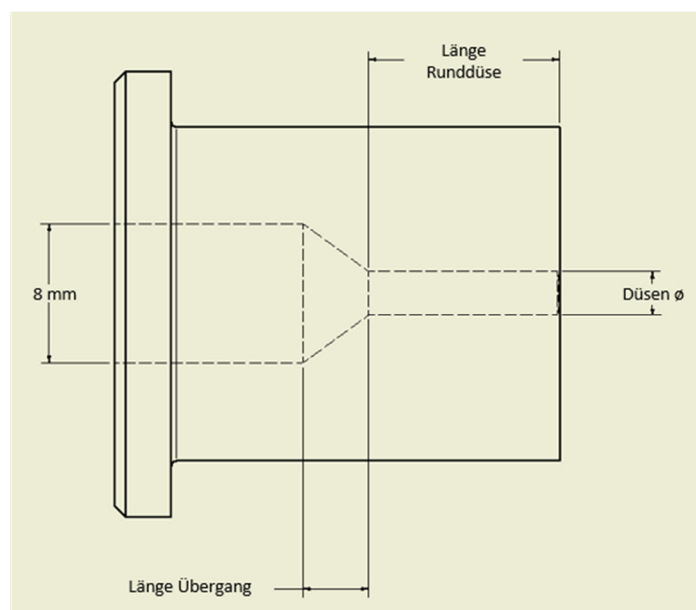


Abbildung 36: Allgemeine Darstellung des Runddüseninsertes.

Tabelle 13: Abmessungen der eingesetzten Runddüsen.

	Durchmesser (mm)	Länge Übergang (mm)	Länge Runddüse (mm)
Düse 1	2,0	5,0	7,8
Düse 2	4,0	2,0	40,0

Durch die beiden unterschiedlichen Düsengeometrien wird die Schmelze unterschiedlich stark deformiert bzw. unterschiedlich geschert und gedehnt. Entsprechend der Formeln (33) und (36) wird bei konstanter Prozessführung (Massedurchsatz) und konstantem Material (Viskosität und Dichte) durch einen Wechsel von Düse 2 auf Düse 1 die Scherdeformationsarbeit um einen Faktor 5,5 und die Dehndeformationsarbeit um einen Faktor 2 erhöht. Mit dieser starken Änderung der Schmelzdeformation sollten die Einflussmöglichkeiten durch die Wahl einer optimierten Düse auf die Nukleierung (Kapitel 3.4.2) von physikalisch und chemisch geschäumten Kunststoffen untersucht werden.

4.2.1.1 Schäumversuche

Bei der Durchführung der Schäumversuche wurden zunächst das Matrixpolymer bzw. im Falle von Blends die beiden Matrixpolymere entsprechend der Rezeptur in Tabelle 22 (Anhang, ab Seite 149) eingewogen und in einem Kübel trocken gemischt. Danach wurde die entsprechende Menge des eingesetzte Nukleierungsmittelmaterbatches (Tabelle 22) und bei chemisch geschäumten Proben auch das CBA-Masterbatch entsprechend der Materialformulierung hinzugefügt und homogen untergemischt.

Die Trockenmischung wurde anschließend in den Trichter des Extruders gefüllt und bei einer konstanten Drehzahl von 10 rpm verarbeitet. Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse der erzielten Schaumstrukturen gewährleisten zu können, wurden die Schäumversuche bei konstanten Prozessparametern durchgeführt. Das eingestellte Temperaturprofil ist Tabelle 14 zu entnehmen.

Tabelle 14: Eingestelltes Temperaturprofil bei den Extrusionsversuchen zur physikalischen und chemischen Schaumextrusion.

Zone	Einzug	1	2	3	4	5-9	10	Düse
Temperatur	40 °C	140 °C	160 °C	180 °C	190 °C	210 °C	200 °C	200 °C

Zur Ermittlung der benötigten Gasmenge für die physikalisch geschäumten Proben wurde zunächst der Massedurchsatz der ungeschäumten Materialformulierung bestimmt. Mit diesem und mit den herrschenden Verarbeitungsbedingungen (Druck und Temperatur) unter denen das Treibgas in die Schmelze injiziert wird, lässt sich die benötigte Gasmenge in ml/min berechnen. Die Gastemperatur in der Pumpe wurde bei 15 °C konstant gehalten, der jeweilige benötigte Druck wurde in Abhängigkeit von den im Extruder vorherrschenden Druckverhältnissen an der Pumpe eingestellt. Die bei der Herstellung der Schäume erzielten

Massedurchsätze und die benötigten Drücke zur Gasinjektion sowie die Gasmengen in ml/min sind Tabelle 23 im Anhang ab Seite 152 zu entnehmen. Nach dem Start der Gaszufuhr wurde gewartet bis das Treibgas kontinuierlich gefördert, homogen in der Schmelze gelöst war und das Druckprofil im Extruder sich über einige Minuten auf einem konstanten Niveau befand. Unter diesen Voraussetzungen kann von stationären Prozessbedingungen ausgegangen werden. Zur Probenentnahme wurden pro geschäumter Probe drei Stränge ohne jegliche Abzugsvorrichtung ins Freie extrudiert und mit Hilfe eines Blechs entnommen. So kühlten die Proben nach Verlassen des Extruders in der Umgebungsluft gleichmäßig ab. Durch den Verzicht auf eine Abzugsvorrichtung wurde vermieden, dass die Proben und somit die Schaumstruktur unterschiedlich stark gedehnt werden – es wirkt auf allen Proben lediglich die Erdanziehungskraft – oder die Schaumstruktur deformiert oder gar zerstört wird. Um reproduzierbare Werte zu erhalten und sicherzustellen, dass der Prozess stabil läuft wurde zwischen der Entnahme der einzelnen Probe jeweils ca. 3 Minuten gewartet.

4.2.1.2 Inline-Viskositätsmessung: Scher- und Dehnrheologie

Sämtliche Viskositätsmessungen mit dem Leistritz Online-Rheometer die in dieser Arbeit besprochen werden, wurden im Inline-Modus durchgeführt. Das bedeutet, dass die Schmelze nach der Viskositätsmessung wieder dem Schmelzestrom im Extruder zugeführt wird. Der Grund dafür ist, dass es im Onlinemodus aufgrund der Variation der Drehzahl der Schmelzepumpe während der Aufnahme der Viskositätskurve zu Veränderungen des Druckniveaus im Extruder kommt. Solche Druckänderungen gilt es jedoch bei physikalischen Schaumextrusion zu vermeiden, da so keine konstante Treibmitteldosierung gewährleistet werden kann.

Die Inline-Viskositätsmessungen wurden bei demselben Temperaturprofil wie die Schäumversuche (siehe Tabelle 14) durchgeführt. Als Schneckendrehzahl am Extruder wurden 5 rpm für die ungeschäumten und chemisch geschäumten Proben bzw. 7 rpm für die physikalisch geschäumten Proben gewählt. Eine höhere Drehzahl hat ein höheres Druckniveau im Extruder zur Folge, welches beim physikalischen Schäumen eine stabilere Prozessführung ermöglicht.

Die in Abbildung 37 gegenübergestellten Viskositätskurven zeigen in doppelt logarithmischer Auftragung eine gute Übereinstimmung zwischen den mit 5 und 10 Scheckenumdrehungen pro Minute aufgenommenen Viskositäten. Ein Vergleich der gemessenen Zahlenwerte zeigt, dass sich die Messwerte maximal 2,7 % unterscheiden (Siehe Tabelle 26, Seite 161). Die gemessenen Abweichungen lassen sich auf die Schwankung der einzelnen, gemittelten Messwerte zurückführen und sind nicht signifikant.

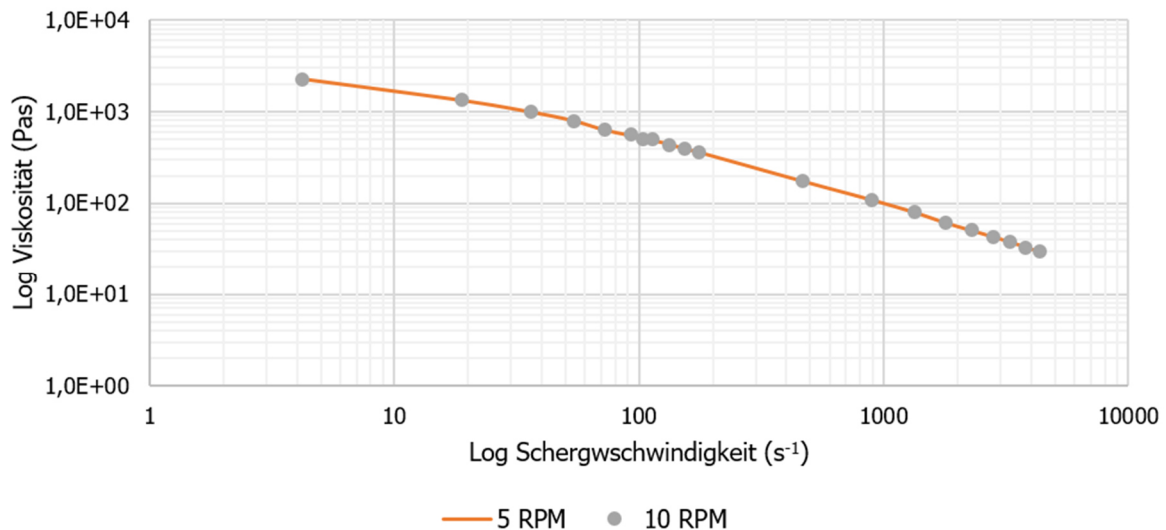


Abbildung 37: Inline ermittelte Viskositätskurven von PP (Borealis HC205TF, Matrix 1) bei einer Extruderschneckendrehzahl von 5 min⁻¹ (orange Linie) bzw. 10 min⁻¹ (graue Punkte).

Zur Ermittlung der Materialdaten bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten muss der Volumenstrom durch das Rheometer über die Drehzahl der Schmelzpumpe variiert werden. Die in dieser Arbeit besprochenen Messungen wurden mit den Einstellungen aus Tabelle 15 durchgeführt.

Tabelle 15: Einstellungen am Extrusionsrheometer zur Ermittlung der Scher- und Dehnviskositäten der eingesetzten Materialien.

Drehzahl (min ⁻¹)	Messpunkte ()	Schrittweite (min ⁻¹)	Einschwingzeit (s)	Messzeit (s)	Speicherrate (s ⁻¹)
1 – 50	15	3,5	30	60	1

Die Einstellungen wurden so gewählt, dass der komplette Drehzahlbereich der Schmelzpumpe - von einer bis zu 50 Umdrehungen pro Minute - ausgeschöpft wurde. Es wurden 15 Messungen (das ergibt eine Schrittweite zwischen den Schergeschwindigkeiten von 3,5 Umdrehungen) zu je 60 Sekunden durchgeführt, in denen jede Sekunde ein Wert gespeichert wurde. Aus diesen 60 Werten wurde dann von der Gerätesoftware der Mittelwert gebildet und ausgegeben. Die Ausgabe einer Standardabweichung ist mit der aktuellen Gerätesoftware noch nicht möglich. Messungen über einen bei konstanter Schergeschwindigkeit haben jedoch gezeigt, dass sich diese im Bereich von etwa 1 bis 3 % bewegt. Um eine homogene Messung unter stationären Bedingungen zu gewährleisten, wurde bevor mit der Datenspeicherung begonnen wurde für jede Schmelzumpengeschwindigkeit eine Einschwingzeit von 30 Sekunden abgewartet.

4.2.2 Offline-Rheometer

Für die offline Ermittlung der scher- und dehnreologischen Eigenschaften wurde das Rotationsrheometer *MCR501* von der Firma *Anton Paar GmbH* (Graz, Österreich) eingesetzt. Dieses Rheometer ermöglicht die Durchführung der unterschiedlichsten rheologischen Analysen und den Einsatz unterschiedlicher Messwerkzeuge. In dieser Arbeit wurde für die scherrheologische Charakterisierung eine Kegel/Platte-Konfiguration gewählt, die Dehnviskosität wurde mit einem SER-Modul gemessen.

Die für die rheologische Analyse der Materialien benötigten Prüfkörper wurden mit der Vakuumpresse *P 200 PV* von *Dr. Collin GmbH* (Ebersberg, Deutschland) hergestellt. Dazu wurden aus den fünf Polymermatrizen (PP, LDPE und drei Blends, siehe Tabelle 9) Platten mit einer Dicke von 2 mm (Kegel/Platte-Rheometer) und 1 mm (SER) gepresst. Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 16 angegeben und wurden für alle Materialien konstant gehalten.

Tabelle 16: Prozessparameter der Vakuumpresse zur Herstellung der Prüfkörper für die rheologische Charakterisierung der fünf Matrixpolymere

	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Phase 5
Temperatur	210 °C	210 °C	210 °C	210 °C	30 °C
Druck	1 bar	70 bar	120 bar	120 bar	120 bar
Zeit	5 min	3 min	2 min	1 min	5 min

4.2.2.1 Scherrheologische Materialanalyse

Zur Durchführung der Frequenztests und der Kriech-Entspannungs-Messungen wurde eine Kegel/Platte-Konfiguration gewählt. Der eingesetzte Messkegel hat einen Durchmesser von 25 mm und einen Kegelöffnungswinkel von 5°. Die Messkammer wurde während aller Messungen mit Stickstoff gespült. Als Prüftemperatur wurden 210 °C gewählt, da dieser Wert etwa der Massetemperatur der Schmelze im Extruder bei den Schäumversuchen entspricht.

Für die frequenzabhängigen Messungen an den fünf Matrixpolymeren wurde jeweils ein Frequenzbereich von $0,1 \text{ s}^{-1}$ bis 500 s^{-1} gewählt. Um aussagekräftige Resultate zu gewährleisten, wurden von jeder Messung mindestens drei Wiederholungsmessungen mit jeweils neuen Proben durchgeführt.

Die Kriech-und-Entspannungs-Analysen sind zweiphasige Messungen, die vom Rheometer nach den vom Benutzer vorgegeben Parametern automatisch in Serie durchgeführt werden. In der ersten Phase wurden die Proben über einen Zeitraum von 300 Sekunden mit einer konstanten Schubspannung von 200 Pa belastet. Die Auslenkung des Kegels bzw. die Deformation der Probe wird dabei vom Rheometer bzw. der Software aufgezeichnet. Nach dieser Belastungsphase wird die Schubspannung auf null gesetzt, die Probe also wieder entlastet. Ab diesem Zeitpunkt kann sich die Probe wieder bis zu einem gewissen Grad, entsprechend der Elastizität des analysierten Polymers, zurückverformen. Um die erreichte Rückstellung der Probe vollständig zu erfassen, wird die Messung über einen Zeitraum von

700 Sekunden durchgeführt. Auch diese Messungen wurden für sämtliche Polymere mindestens dreimal (Minimum zwei Wiederholungsmessungen) mit jeweils neuen Proben durchgeführt.

Die Auswertung der Messungen erfolgte, basierend auf den in Abschnitt 3.7.1 beschriebenen Grundlagen, direkt über die Rheometersoftware.

4.2.2.2 Messung der Dehnviskosität mittels SER

Zur Ermittlung der Dehnviskosität wurde das Sentmanat Dehntool (SER) von *Anton Paar, Graz*, eingesetzt. Dieses kann, wie auch der Kegel/Platte-Aufbau am MCR501 montiert werden. Die Temperierung der Probe erfolgt bei diesem Aufbau über eine Konvektionsheizung, mit der ebenfalls Messungen unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden können. Die Messgeschwindigkeit kann in einem relativ weiten Bereich stufenlos eingestellt werden. Für diese Arbeit wurden Dehnraten von $0,5$ bis $2,0 \text{ s}^{-1}$ in $0,5 \text{ s}^{-1}$ Schritten gewählt.

Für die Messungen wurden aus den gepressten Platten Streifen mit einer Breite von 10 mm und einer Länge von 15 mm herausgeschnitten. Es wurde darauf geachtet, dass die Prüfkörper in ihren Abmessungen möglichst gleichmäßig waren, da die Geometrie das Messergebnis signifikant beeinflussen kann. Vor dem Start der Messung wurde die Temperierkammer auf die Messtemperatur von 190 °C geheizt. Diese Temperatur wurde bewusst etwas niedriger als die Verarbeitungstemperatur gewählt, da gerade das LDPE zum Durchhängen neigt, was die gemessene Dehnviskosität beeinflusst und somit einen Vergleich mit weniger durchhängenden Materialien erschwert. Als nächstes wurde die Probe auf den Messtrommeln (ohne Klammern) platziert. Auch hier ist es wichtig exakt zu arbeiten, da eine schief platzierte Prüfkörper zu einer Veränderung des Messergebnisses führt und eine zu lange Öffnung der Messkammer einen großen Temperaturverlust zur Folge hätte. Nach dem Platzieren der Prüfkörper an den Trommeln wurde die Prüfkörper temperiert und die Messung gestartet. Auch hier wurden von jedem Material bei jeder Messgeschwindigkeit mindestens drei Messungen durchgeführt, um aussagekräftige Resultate zu gewährleisten.

Über das bei den Messungen ermittelte Drehmoment lässt sich entsprechend der Formeln in Abschnitt 3.7.2 die Dehnviskosität berechnen. Auch hier erfolgt die Auswertung automatisch über die Gerätesoftware von Anton Paar.

4.2.3 Schaumcharakterisierung

Zur Beschreibung der Schaumeigenschaften werden die mittleren Zelldurchmesser und die Dichte der geschäumten Proben gemessen. Aus diesen beiden Schaumeigenschaften lässt sich gemeinsam mit der Dichte der ungeschäumten Matrixpolymere die mittlere Zelldichte berechnen. Das zur Analyse der Schaummorphologien verwendete Equipment sowie die Messmethoden werden in den nächsten Unterkapiteln beschrieben.

4.2.3.1 Dichtemessung

Die Ermittlung der Dichte von den geschäumten Proben und den ungeschäumten Matrixpolymere erfolgte mit der Präzisionswaag *Excellence XS Analyse Waage* von *Mettler*

Toledo (Greifensee, Schweiz), die mit einem Dichtemesskit des selben Hersteller ausgerüstet war.

Zur Ermittlung der Dichte werden zunächst von den extrudierten Probesträngen drei etwa gleich große Stücke abgeschnitten. Diese wurden zunächst an der Umgebungsluft und anschließend in Wasser bei bekannter Temperatur gewogen. Im Falle von den meisten Kunststoffen und von geschäumten Proben ist die Dichte niedriger als 1 g/cm^3 und somit niedriger als jene von Wasser. Bei solchen Proben wird der Auftrieb gemessen. Die Berechnung der Dichte (ρ in g/cm^3) erfolgt direkt an der Waage. Die Berechnung der Dichte ρ der Probe erfolgt nach folgender Formel:

$$\rho = \frac{w_L}{w_L - w_W} (\rho_W - \rho_L) + \rho_L \quad (77)$$

w_L und w_W stehen in dieser Formel für das Probengewicht in der Umgebungsluft bzw. im Wasser und ρ_L bzw. ρ_W für die entsprechenden Dichtewerte.

4.2.3.2 Zellgrößenvermessung

Zur Bestimmung der Zellgröße wurde von jedem geschäumten Probenstrang (drei Stränge pro Materialformulierung) eine Probe genommen und mittels Lichtmikroskop analysiert. Dazu wurde mit dem Mikroskop Alicona Infinite Focus (Alicona Imaging GmbH, Raaba/Graz, Österreich) Bilder aufgenommen. Auf den Mikroskopiebildern wurden mit Hilfe der mit dem Messgerät mitgelieferten Software die einzelnen Schaumzellen markiert und vermessen. Je Strang wurden mindesten 20 Zellen und somit mindesten 60 Zellen pro Materialformulierung vermessen und der repräsentative mittlere Zelldurchmesser berechnet. Die Zellen waren zwar in der Regel etwas deformiert und somit elliptisch, näherungsweise werden diese jedoch als kreisrund angesehen. Der Durchmesser $d_{z,Kreis}$ einer Blase kann somit aus der gemessenen Fläche der Schaumzelle A_z mit Hilfe der folgenden Formel berechnet werden:

$$d_{z,Kreis} = \sqrt{\frac{4A_z}{\pi}} \quad (78)$$

Die Berechnung des mittleren Zelldurchmessers d_m erfolgt durch Mittelwertbildung der analysierten Schaumzellen. Um die Reproduzierbarkeit der Proben zu gewährleisten, wurde zunächst jeder Probenstrang für sich betrachtet und dann der Mittelwert aus allen vermessenen Schaumzellen berechnet.

4.2.3.3 Bestimmung der mittleren Zelldichte

Die mittlere Zelldichte N_b (Zellen pro cm^3) lässt sich mittels der Dichte des ungeschäumten Matrixpolymers ρ_M (g/cm^3), der Dichte des Schaumes ρ_F (g/cm^3) und der mittleren Zelldurchmesser d_m (cm) folgendermaßen berechnen [148]:

$$N_b = \frac{1 - \frac{\rho_F}{\rho_M}}{\frac{\pi}{6} d_m^3} \quad (79)$$

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Physikalische Schaumextrusion

In diesem Abschnitt und den folgenden beiden Unterkapiteln werden die erzielten Schaumstrukturen der physikalisch geschäumten Proben gezeigt und diskutiert. In Tabelle 17 sind die physikalisch geschäumten Materialformulierungen aufgelistet und farblich so markiert, dass sie in den Diagrammen leichter identifiziert werden können und die Abbildungen somit übersichtlicher werden. In Abbildungen in denen eine optische Unterscheidung der Matrixpolymere sinnvoll ist, sind diese farblich so wie in Tabelle 17 dargestellt: Rot steht für Matrix 1 (reines PP) und stellt die Mischungen 1 bis 8 dar. Matrix 2 (75 % PP/25 % LDPE) sind in kräftigem Grün dargestellt (Mischung 19 bis 26), Matrix 3 (50 % PP/50 % LDPE) umfasst die Mischungen 37 bis 44 und sind in blassem Grün dargestellt, Matrix 4 (25 % PP/ 75 % LDPE) sind Graublau (Mischung 55 bis 62). Die Mischungen 73 bis 80 haben reines LDPE als Matrixpolymer und sind blau dargestellt.

Tabelle 17: Materialformulierungen für die physikalische Schaumextrusion. Die fünf Matrices entsprechen den in Tabelle 9 angegebenen Zusammensetzungen.

Formulierung Nr.					Talkum	Kreide	N ₂
1	2	3	4	5	(M.-%)	(M.-%)	(M.-%)
1	19	37	55	73	2	0	0,05
2	20	38	56	74	2	0	0,10
3	21	39	57	75	4	0	0,05
4	22	40	58	76	4	0	0,10
5	23	41	59	77	0	2	0,05
6	24	42	60	78	0	2	0,10
7	25	43	61	79	0	4	0,05
8	26	44	62	80	0	4	0,10

Für die Übersichtsdarstellungen (Abbildung 38 bis Abbildung 40) ist eine farbliche Unterscheidung nach Nukleierungsmittel gewählt worden. So ist auf einen Blick ersichtlich bei welchen Schäumen Talkum (Grün) bzw. Kreide (Gelb) als Nukleierungsmittel eingesetzt wurden. Die Dosierung wird in diesen Diagrammen über die Intensität der Farbe (blass entspricht 2 M.-% und kräftiger 4 M.-%) sichtbar gemacht. Bei den Zelldichten wird hier und auch in weiterer Folge keine Standardabweichung angegeben, da sich dieser Wert, wie aus Gleichung (79) ersichtlich ist, aus drei gemessenen Größen (Dichte der geschäumten und der ungeschäumten Probe und dem mittleren Zelldurchmesser) mit jeweils einer eigenen Standardabweichung berechnet wird.

Die Zahlenwerte zu den erzielten Schaummorphologien (Dichte, Zelldichte und mittlerer Zelldurchmesser), die in den folgenden Abbildungen zu sehen sind, sind in Tabelle 24 im Anhang ab Seiten 155 zu finden.

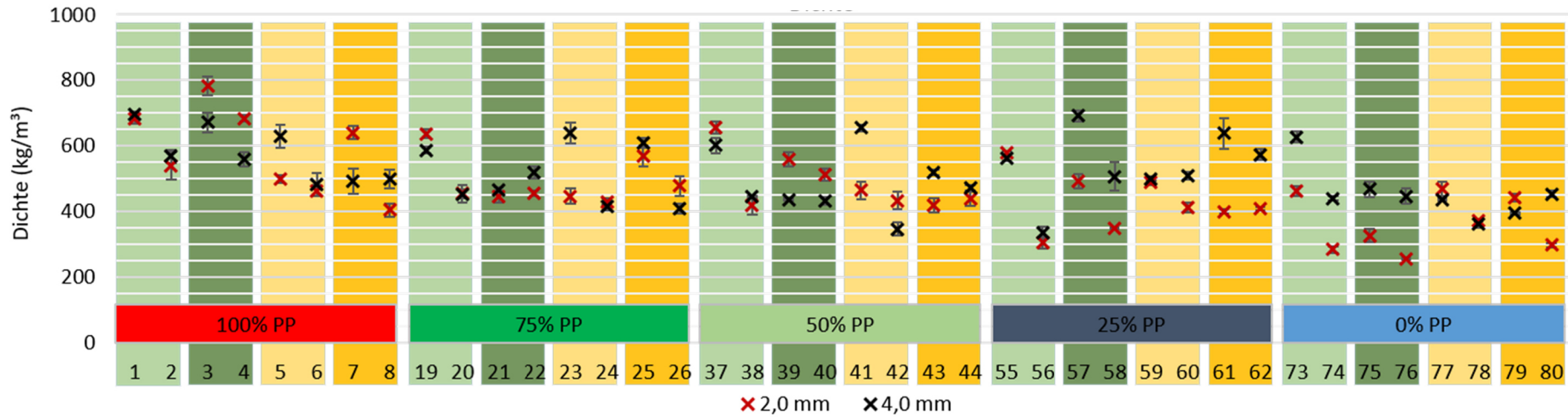


Abbildung 38: Übersicht über die erzielten Dichtewerte der physikalisch geschäumten Proben.

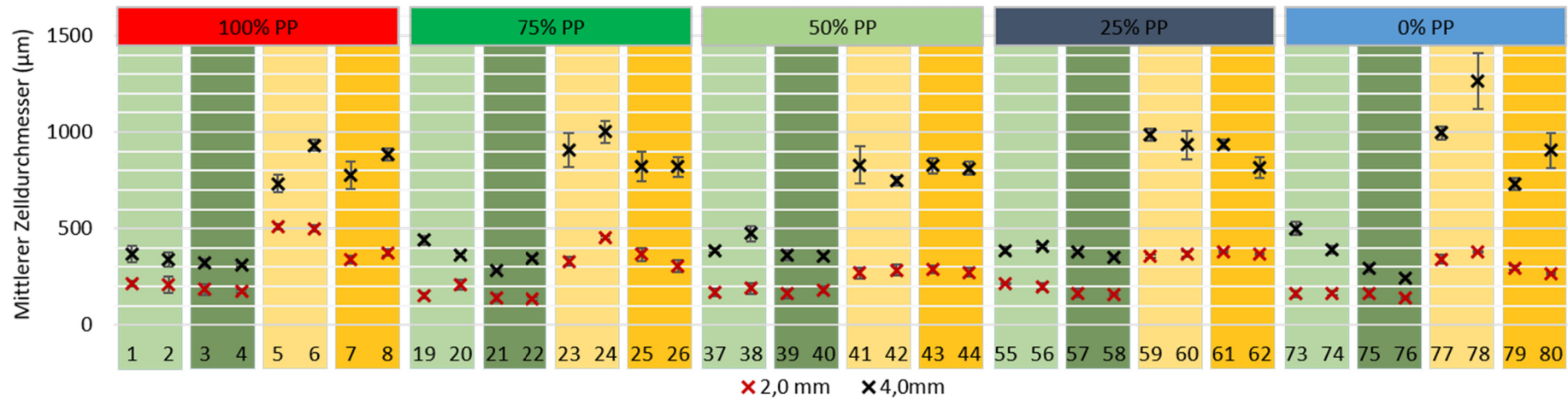


Abbildung 39: Übersicht über die erzielten mittleren Zelldurchmesser der physikalisch geschäumten Proben.

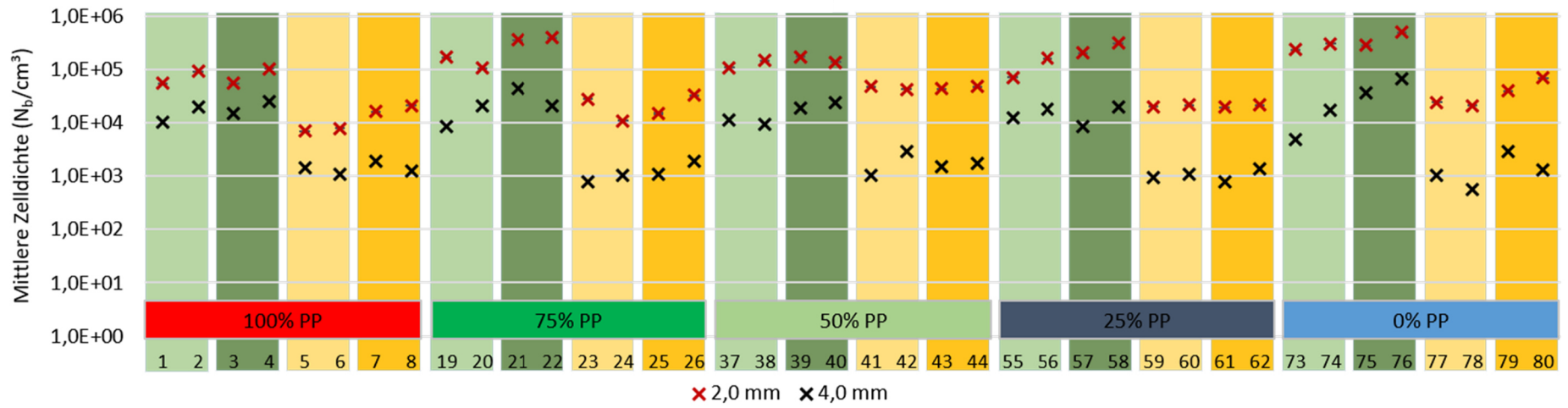


Abbildung 40: Übersicht über die erzielten mittleren Zelldichten der physikalisch geschäumten Proben.

Aus den Übersichtsabbildungen lassen sich schon einige Effekte, die sich durch die Variation der Rezepturen bzw. durch die beiden unterschiedlichen Düsengeometrien ergeben, erkennen. Die Unterschiede zwischen einzelnen Schaumstrukturen sind teilweise beachtlich, so beträgt der größte mittlere Zelldurchmesser (Probe 78) 1265 μm , der kleinste von Probe 22 hingegen lediglich 135 μm . Diese großen Unterschiede zwischen den Schaumstrukturen führen dazu, dass in den Übersichtsbildern Tendenzen zwar sehr gut sichtbar werden, aber Details kaum zu erkennen sind. In den beiden Folgeabschnitten wird detaillierter auf die Auswirkungen der veränderten Rezepturen und der unterschiedlichen Düsengeometrien eingegangen.

Wie zu erwarten war, nimmt die Dichte der geschäumten Proben mit einem höheren Gasanteil tendenziell ab. Abweichungen davon sind auf Gasverluste und methodenbedingter Messungenauigkeiten (z.B. auf das Eindringen von Wasser in aufgerissene Zellen während der Dichtemessung) zurückzuführen. Tendenziell ist auch eine Abnahme der Dichte mit zunehmendem LDPE-Anteil zu erkennen. In Abbildung 39 lässt sich der starke Einfluss der eingesetzten Nukleierungsmittel bei allen Matrixpolymeren deutlich erkennen. Jene Proben bei denen Kreide zum Einsatz kam (gelb hinterlegt) weisen wesentlich größere Zellen auf als jene, bei denen Talkum als Nukleierungshilfe verwendet wurde. Auch der Einfluss der Düsengeometrie auf die mittleren Zelldurchmesser ist bei allen Materialkombinationen erkennbar. Die Proben, die mit der 2 mm Düse geschäumt wurden, weisen eine feinere Zellstruktur auf, als jene, bei denen die 4 mm Runddüse zum Einsatz kam.

Diese Trends lassen sich auch an der Zelldichte (Abbildung 40), die sich entsprechend Gleichung (79) aus der Dichte und der mittleren Zellgröße ergibt, ablesen.

5.1.1 Einfluss der Materialformulierung auf die Zellmorphologie

Die Materialformulierung bietet in dem in dieser Arbeit untersuchten Versuchsplan mit der Variation des Matrixpolymers, der Art und Menge des Nukleierungsmittels und der Dosierung des Treibgases einige Möglichkeiten zur Beeinflussung der Morphologie der physikalisch geschäumten Proben.

In Abbildung 41 bis Abbildung 44 sind die mittleren Zelldurchmesser und die Zelldichten aller physikalisch geschäumten Materialformulierungen für beide Düsen separat dargestellt. Es zeigt sich, dass die auftretenden Unterschiede zwischen den Materialformulierungen im Allgemeinen für beide Düsen gelten, sich die Größenordnung der Zellen jedoch mit der Wahl der Düse ändert. Darauf wird im folgenden Unterkapitel (5.1.2) genauer eingegangen.

In Abbildung 41 und Abbildung 43 ist der große Einfluss des gewählten Nukleierungsmittels offensichtlich. Bei den mit Kreide nukleierten Schäumen sind die mittleren Zelldurchmesser annähernd doppelt so groß wie bei jenen, bei denen Talkum zum Einsatz kam. Dementsprechend ergeben sich für die mit Kreide nukleierten Proben geringere mittlere Zelldichten (Abbildung 42 und Abbildung 44). Diese Ergebnisse decken sich mit jenen aus der Arbeit von Geißler [35] bei der unter anderem der Einfluss unterschiedlicher Nukleierungsmittel auf die Zellstruktur eines SBC-Blends (Styrol-Butadien Compound) untersucht wurde.

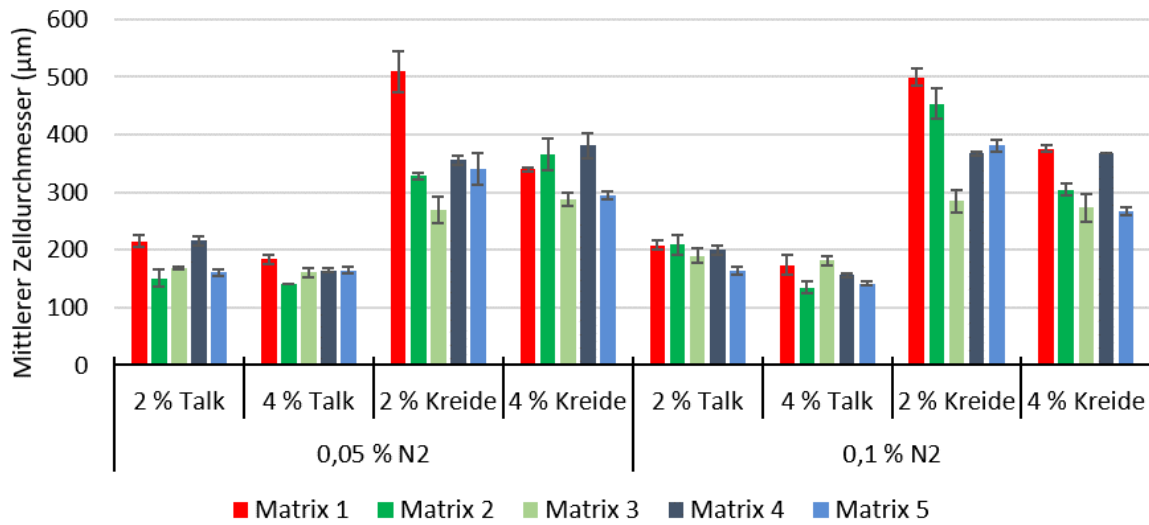


Abbildung 41: Mittlere Zelldurchmesser in µm der mit der 2 mm Runddüse physikalisch geschäumten Proben.

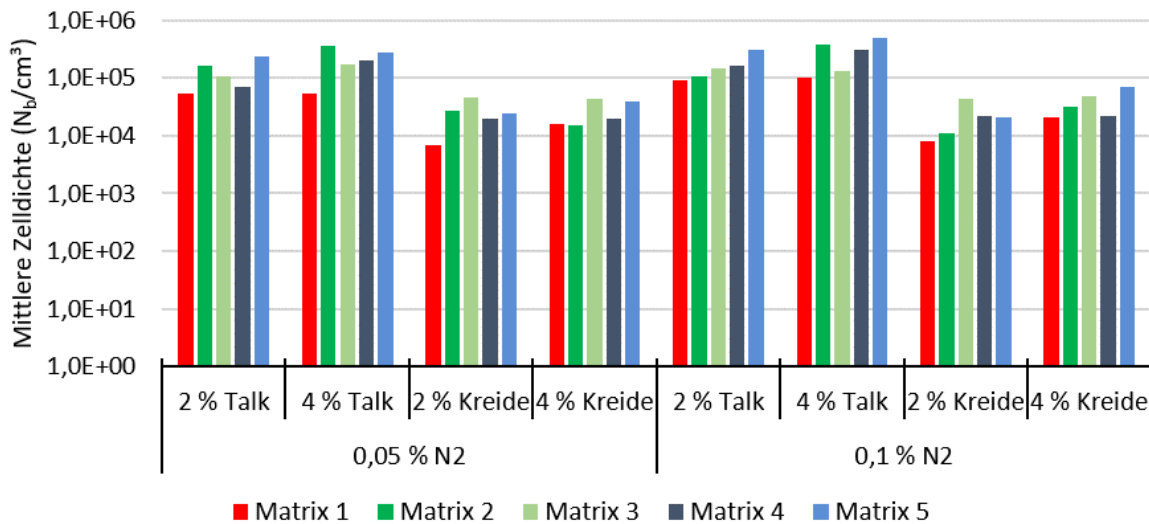


Abbildung 42: Mittlere Zelldichten (in Zellen pro cm^3) der mit der 2 mm Runddüse physikalisch geschäumten Proben.

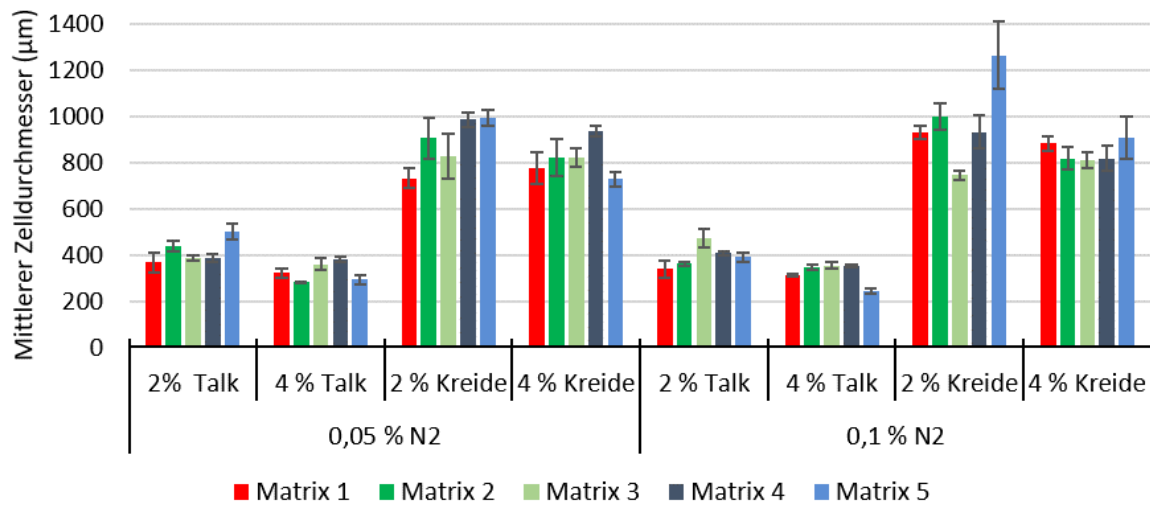


Abbildung 43: Mittlere Zelldurchmesser in μm der mit der 4 mm Runddüse physikalisch geschäumten Proben.

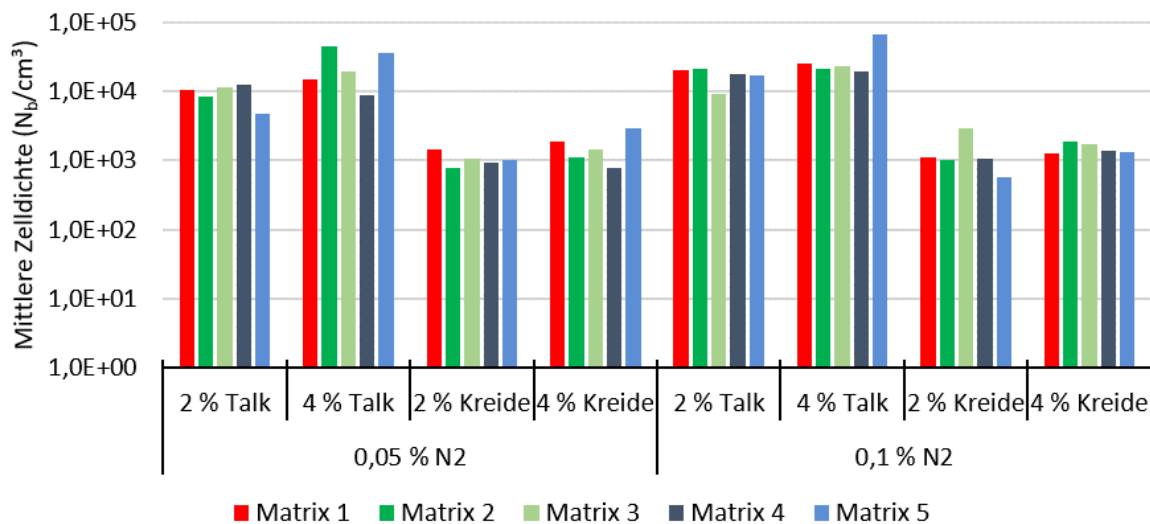


Abbildung 44: Mittlere Zelldichten (in Zellen pro cm^3) der mit der 4 mm Runddüse physikalisch geschäumten Proben.

Des Weiteren zeigt sich, dass eine größere Menge an Talkum in der Materialformulierung in der Regel zu einer feineren Schaumstruktur mit einer höheren Zelldichte führt. Bei Kreide ist mit einer Erhöhung der eingesetzten Nukleierungsmittelmenge bei den mit 0,1 M.-% N_2 geschäumten Proben tendenziell eine leichte Erhöhung der Zelldichte zu erkennen. Das ist aufgrund der größeren Anzahl an verfügbaren Nukleierungsstellen auch so zu erwarten gewesen.

Aus den beiden Übersichtsabbildungen (Abbildung 41 und Abbildung 43) lässt sich kaum ein Einfluss der Treibmittelmenge auf die mittlere Zellgröße der Schäume erkennen. Exemplarisch sind daher in Abbildung 45 bis Abbildung 47 die Schaumeigenschaften der auf Matrix 3 (50 % PP und 50 % LDPE) basierenden Schäume unter Verwendung der 4 mm Düse gegenübergestellt. Diese Matrix wurde gewählt um die Einflüsse beider Polymere widerspiegeln zu können. Ungerade Probennummern wurden mit einem Treibmittelanteil von 0,05 M.-% N_2 und gerade Probennummern mit 0,1 M.-% N_2 geschäumt, grün dargestellte Proben wurden mit Talkum, gelbe mit Kreide nukleiert (hell entspricht jeweils 2 M.-%, dunkler 4 M.-%). Es zeigt sich in der direkten Gegenüberstellung der mittleren Zelldurchmesser, dass eine Erhöhung des Treibmittelanteils generell zu keiner signifikanten Veränderung der Zellgröße führt. Lediglich die Differenz der mittleren Zelldurchmesser von Probe 37 und Probe 38 ist leicht über den Standardabweichungen.

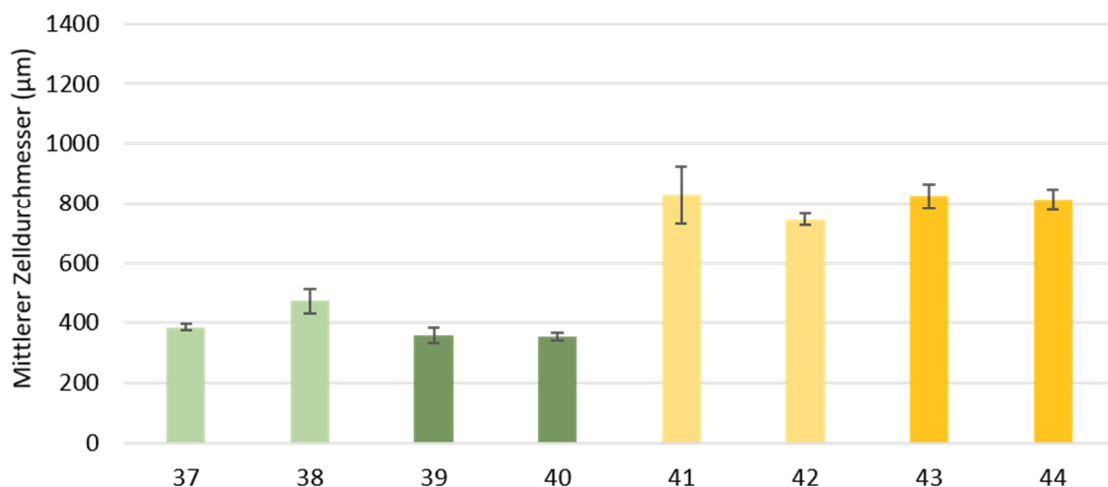


Abbildung 45: Mittlere Zelldurchmesser (μm) der auf Matrix 3 basierenden Proben unter Verwendung der 4 mm Runddüse.

Wenn man die Werte der Schaumdichte in Abbildung 46 vergleicht zeigt sich, dass eine größere Menge an Stickstoff in den Proben zu einem höheren Schäumgrad, das heißt zu Schäumen mit einer geringeren Probendichte führt. Daraus ergibt sich entsprechend Gleichung (79), dass die Zelldichten der stärker geschäumten Proben in der Regel größer sind, was auch in Abbildung 47 sichtbar wird. Dieser Zusammenhang ist nur jedoch nur gültig, wenn bei den Proben keine starken Gasverluste oder Zellzusammenschlüsse auftreten.

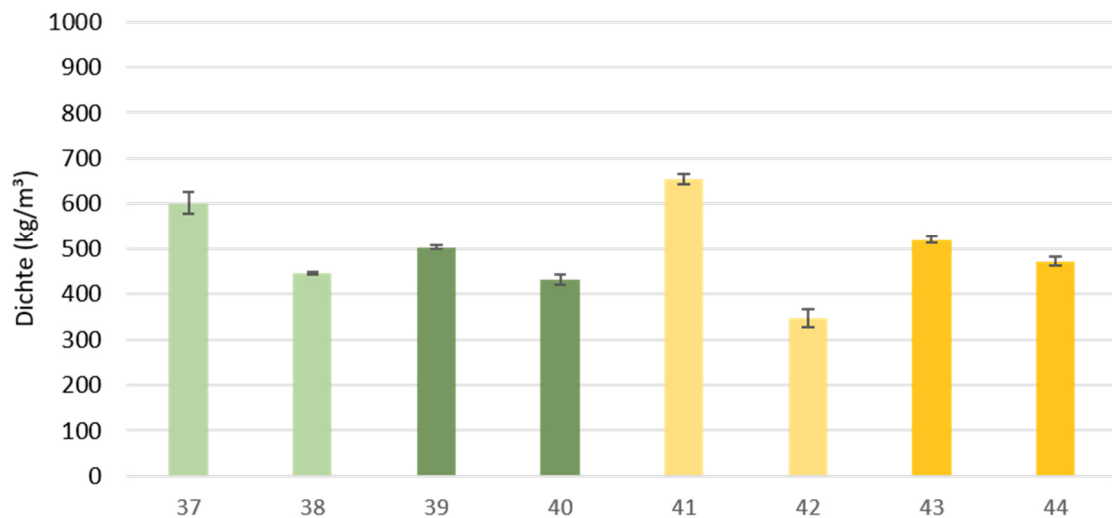


Abbildung 46: Erzielte Dichtewerte (kg/m^3) der auf Matrix 3 basierenden Proben unter Verwendung der 4 mm Runddüse.

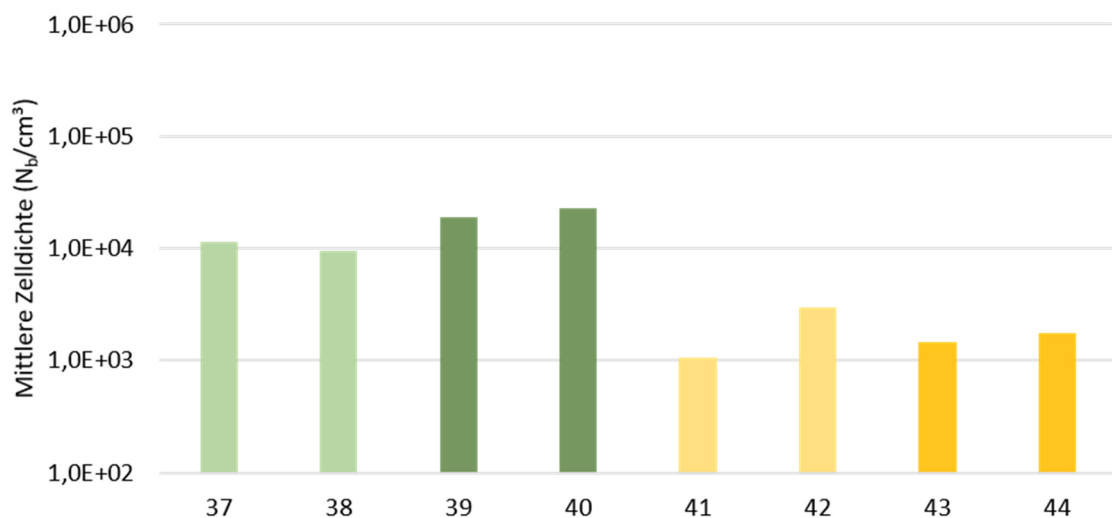


Abbildung 47: Berechnete Zelldichten (N_b/cm^3) der auf Matrix 3 basierenden Proben unter Verwendung der 4 mm Runddüse.

Die Schaumeigenschaften der auf den anderen vier Matrixpolymeren basierenden Proben weisen, ebenso wie die mit der 2 mm Runddüse extrudierten Schäumen, vergleichbare Tendenzen auf.

Bei diesen Ergebnissen ist zu beachten, dass die Treibgasmengen für diese Versuche in einem moderaten Bereich gewählt wurden. Eine weitere Steigerung der Stickstoffmenge kann dazu führen, dass es zu einem Überschäumen der Proben kommt. Das kann sich durch größere Schaumzellen, einer hohen Rate an Zellzusammenschlüssen oder stark schwankenden Dichtewerten führen. Wie sich ein Überschäumen auswirkt, ist stark von den rheologischen

Eigenschaften des Matrixpolymers abhängig. Ein Polymer mit hoher Schmelzfestigkeit neigt dazu zahlreiche große, sich teilweise verbindende Zellen auszubilden. Solche Schäume weisen dann in der Regel verhältnismäßig geringe Dichten auf. Polymere mit geringer Schmelzfestigkeit hingegen weisen beim Überschäumen wenige sehr große, meist verbundene Zellen in der Probenmitte auf. Zellen am Probenrand kollabieren in der Regel und es entweicht das meiste Treibgas in die Umgebung. Somit weisen solche Schäume stark schwankende, meist relativ hohe Dichtewerte auf.

5.1.2 Einfluss der Düsengeometrie auf die Zellmorphologie

In den Darstellungen in diesem Unterabschnitt werden dieselben Werte wie in den davor behandelten Diagrammen gegenübergestellt, die Werte sind jedoch für eine bessere Übersichtlichkeit in einer anderen Anordnung abgebildet.

Neben den bereits im letzten Abschnitt beschriebenen Effekten, die sich aufgrund der Materialformulierung ergeben, zeigen die Abbildung 48 bis Abbildung 51 auch einen deutlichen Einfluss der Düsengeometrien auf die mit den unterschiedlichen Rezepturen hergestellten Schäume und deren Eigenschaften. Bei der Gegenüberstellung der mittleren Zelldurchmesser der mit der niedrigeren Gasmenge geschäumten Proben in Abbildung 48 sieht man einen deutlichen Einfluss der eingesetzten Düse. Bei sämtlichen Formulierungen sind die mit der 2 mm Düse hergestellten Schäume feinzelliger als jene, die mit der 4 mm Düse geschäumt wurden. Die mittlere Zellgröße erhöht sich bei einem Wechsel von der 2 mm Düse auf die 4 mm Düse um rund einen Faktor 2. Hier wird der positive Einfluss der größeren Schmelzedeformation und der Scher- und Dehnbeanspruchung der Schmelze in der Düse auf die Zellnukleierung sichtbar. Ein weiterer Faktor der die Nukleierungsrate in der 2 mm Runddüse begünstigt ist der steilere Druckgradient in dieser Düse (siehe dazu auch 3.9.1).

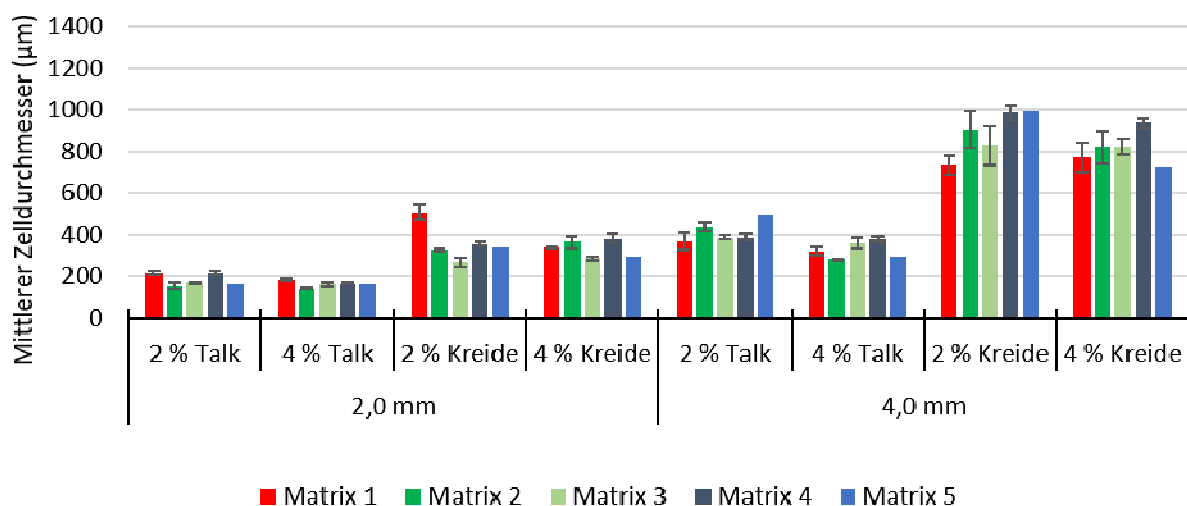


Abbildung 48: Gegenüberstellung der mittleren Zelldurchmesser (µm) der mit 0,05 M.-% N₂ geschäumten Proben bei den beiden Runddüsengeometrien.

Aus den geringeren Zelldurchmessern der 2 mm Proben ergeben sich, wie in Abbildung 49 dargestellt, für diese Düse auch größere Zelldichtewerte. In dieser Abbildung wird die schlechtere Nukleierungswirkung der Kreide und der 4 mm Düse deutlich.

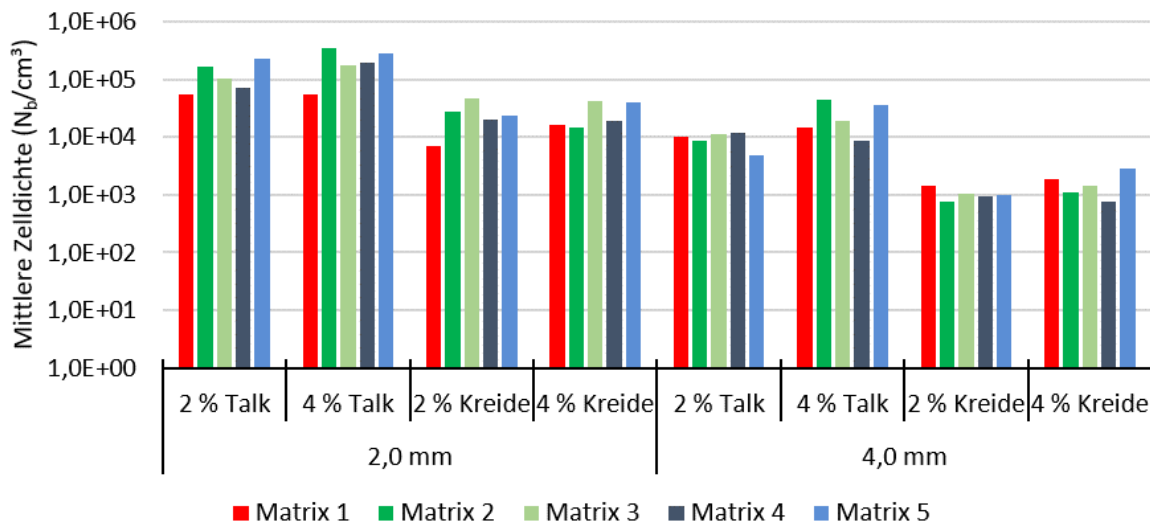


Abbildung 49: Gegenüberstellung der mittleren Zelldichten (Zellen pro cm^3) der mit 0,05 M.-% N_2 geschäumten Proben bei den beiden Runddüsengeometrien.

Für die Schaumstrukturen, die mit der höheren Gaskonzentration hergestellt wurden (Abbildung 50 und Abbildung 51), gilt allgemeine dasselbe wie für jene, die mit 0,05 M.-% Stickstoff geschäumt wurden. Auch hier verdoppelt sich die mittlere Zellgröße der geschäumten Proben, wenn statt der 2 mm Düse die 4 mm Düse zum Einsatz kommt. Bei den mit Kreide geschäumten Proben ist der Unterschied teilweise noch größer. Die besonders großen Zellen, die mit Kreide und der 4 mm Düse hergestellt wurden lassen sich durch die Kombination der geringeren Nukleierungswirkung der Kreide und der Düse erklären. Hier wird abermals deutlich, dass sowohl das eingesetzte Nukleierungsmittel als auch die Scher- und Dehnbeanspruchung in der Düse einen signifikanten Einfluss auf die Größe der nukleierten Zellen hat.

Abbildung 51 zeigt, dass die Zelldichten der Schäume, die mit der Düse in der höhere Deformationen auf die Schmelze wirken, höher sind als jene, die mit der 4 mm Düse erzielt werden konnten. Durch die höhere Nukleierungsrate in der 2 mm Düse ist die mittlere Zelldichte bei diesen Proben etwa um eine Zehnerpotenz höher als jene, die mit der 4 mm Düse hergestellt wurden. Die Größenordnung des Effekts der unterschiedlichen eingesetzten Düsengeometrien auf die Zelldichte mit jenem durch der unterschiedlichen Nukleierungsmittel vergleichbar ist. Die Schäume die mit der 2 mm Düse und Kreide als Nukleierungsmittel hergestellt wurden, weisen vergleichbare mittlere Zelldurchmesser (Abbildung 50) bzw. mittlere Zelldichten (Abbildung 51) auf wie jene, die mit Talkum unter Verwendung der 4 mm Düse hergestellt wurden. Die schlechte Nukleierungswirkung der Kreide konnte somit durch die höhere eingebrachte Deformation kompensiert werden.

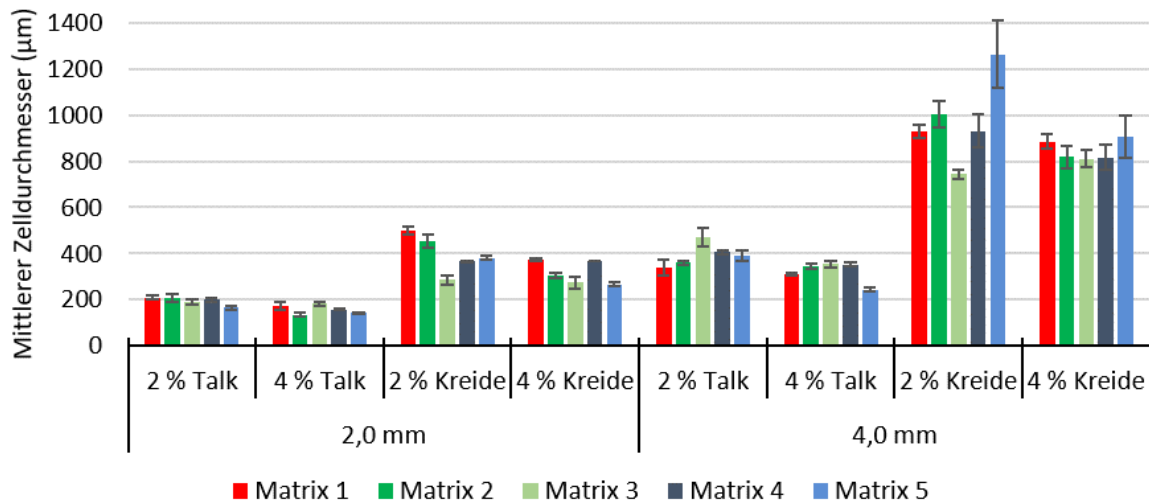


Abbildung 50: Gegenüberstellung der mittleren Zelldurchmesser (µm) der mit 0,1 M.-% N₂ geschäumten Proben bei den beiden Runddüsengeometrien.

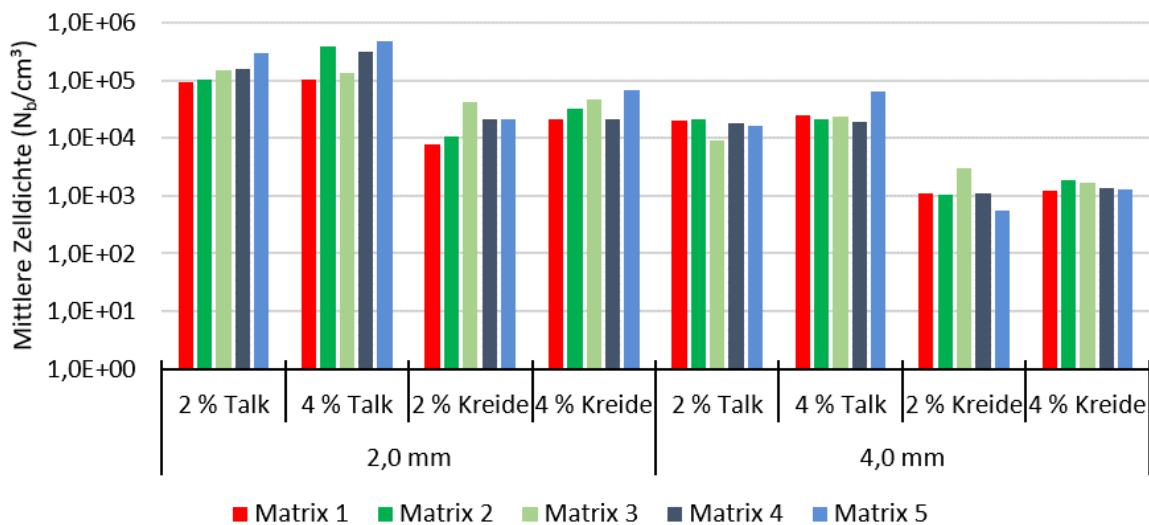


Abbildung 51: Gegenüberstellung der mittleren Zelldichten (Zellen pro cm³) der mit 0,1 M.-% N₂ geschäumten Proben bei den beiden Runddüsengeometrien.

Eine exemplarische Gegenüberstellung des Einflusses der Düsengeometrie auf die Schaummorphologie und die Wechselwirkungen mit dem Nukleierungsmittel erfolgt wie auch im vorangegangenen Abschnitt mit dem Matrixpolymer 3. Für den Vergleich sind in Abbildung 52 bis Abbildung 54 jene Proben dargestellt, die bei einer niedrigeren Gasdosierung (weniger Zellzusammenschlüsse) hergestellt wurden.

Bei einem Vergleich der mittleren Zelldurchmesser zeigt sich in Abbildung 52, dass jene Zellen die mit der 4 mm Düse und Talkum geschäumt wurden, etwa um den Faktor zwei größer sind als jene, bei denen in der Düse eine größere Scher- und Dehndeformation eingebracht wurde. Bei jenen Proben, bei denen Kreide als Nukleierungshilfsmittel eingesetzt wurde, ist der Unterschied noch deutlicher. Die mittleren Durchmesser der Zellen, die mit der 2 mm Düse hergestellten wurden, sind etwa ein Drittel von jenen die mit der 4 mm Düse erzielt werden konnten. Stellt man die mittleren Zelldurchmesser von Probe 39 bei Verwendung der 2 mm Düse ($d_m = 160,77 \pm 8,66 \mu\text{m}$) und jene von Probe 43 bei Verwendung der 4 mm Düse ($d_m = 824,55 \pm 40,12 \mu\text{m}$) gegenüber, wird deutlich, dass eine Kombination von zwei für die Zellnukleierung ungünstigen Faktoren einen ganz deutlichen und signifikanten Anstieg der Blasengröße zur Folge hat.

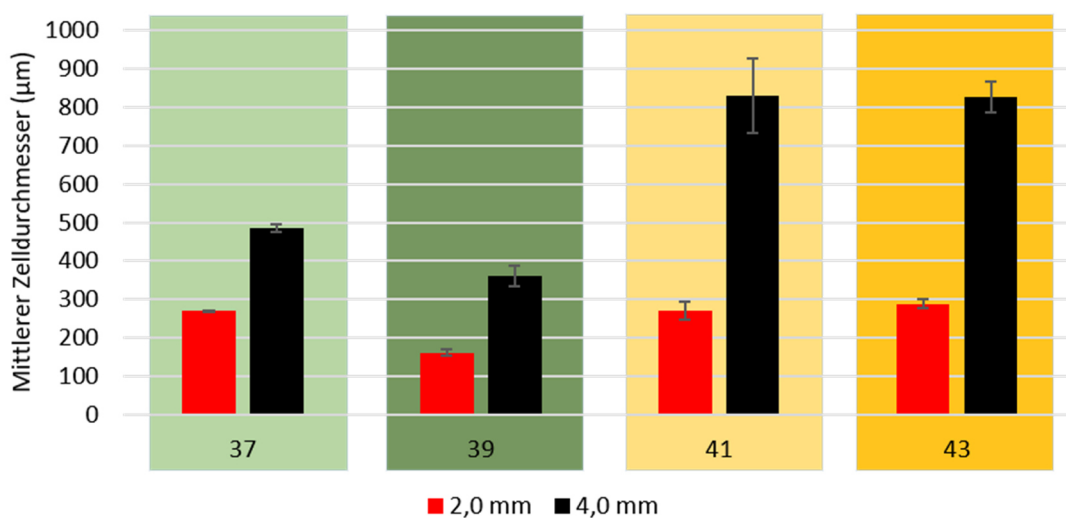


Abbildung 52: Einfluss der Düsengeometrie auf die mittleren Zelldurchmesser (μm) der auf Matrix 3 basierenden Proben mit einem Treibgasgehalt von 0,05 M.-%.

Bei dem Vergleich der erzielten Dichtereduktion in Abbildung 53 fällt vor allem der Anstieg der Dichte von Probe 41 und Probe 43 mit zunehmendem Düsendurchmesser auf. Dieser ist dadurch zu erklären, dass es durch den deutlichen Anstieg der Zellgröße von rund $300 \mu\text{m}$ auf etwa $850 \mu\text{m}$ zu größeren Gasverlusten kommt. So große Zellen sind vor allem am Probenrand problematisch, da die Zellwände solcher Zellen häufig einreißen und dadurch kollabieren. Das in diesen Zellen enthaltene Treibmittel entweicht dann in die Umgebung und die Dichte des Produkts steigt.

Die Ergebnisse für die berechneten Zelldichten in Abbildung 54 ergeben sich abermals aus den beiden vorangegangenen Werten für die mittleren Zelldurchmesser und die Dichte. Durch den deutlichen Anstieg der Zelldurchmesser mit der größeren Düse (Faktor 2 bis 3) ergeben sich für die 4 mm Düse teilweise deutlich geringere Zelldichten. Vor allem die Kombination aus schlechterem Nukleierungsmittel und größerem Düsendurchmesser zeigt hier deutliche Auswirkungen. Zwischen der Probe mit der höchsten Zelldichte, die mit Matrix 3 und einem Stickstoffanteil von 0,05 M.-% erreicht werden konnte (Probe 39, 4 M.-% Talkum) und jener

die mit derselben Menge an Kreide und der 4 mm Düse hergestellt wurde (Probe 43) liegen zwei Zehnerpotenzen.

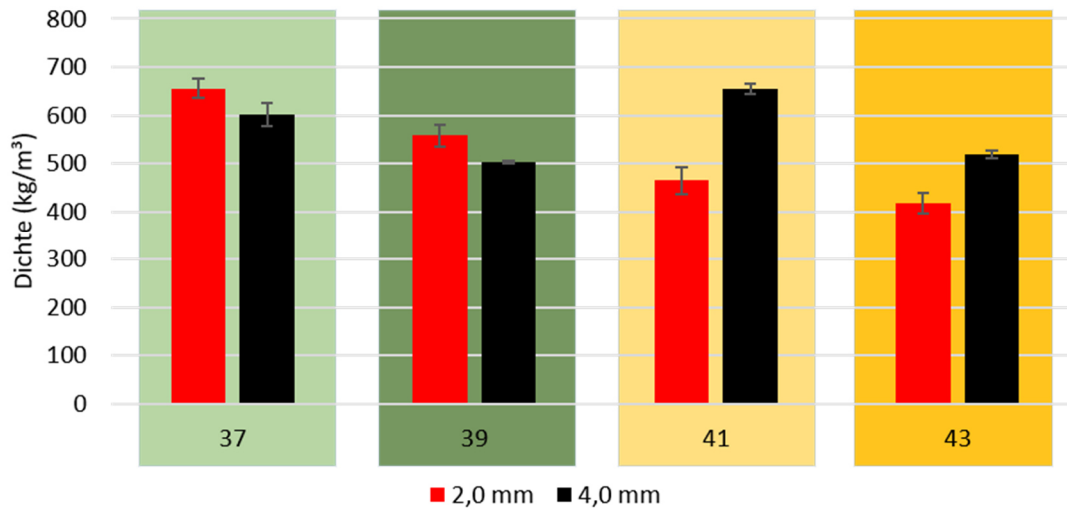


Abbildung 53: Einfluss der Düsengeometrie auf die erzielten Schaumdichtewerte (kg/m^3) der auf Matrix 3 basierenden Proben bei einem Treibgasgehalt von 0,05 M.-%.

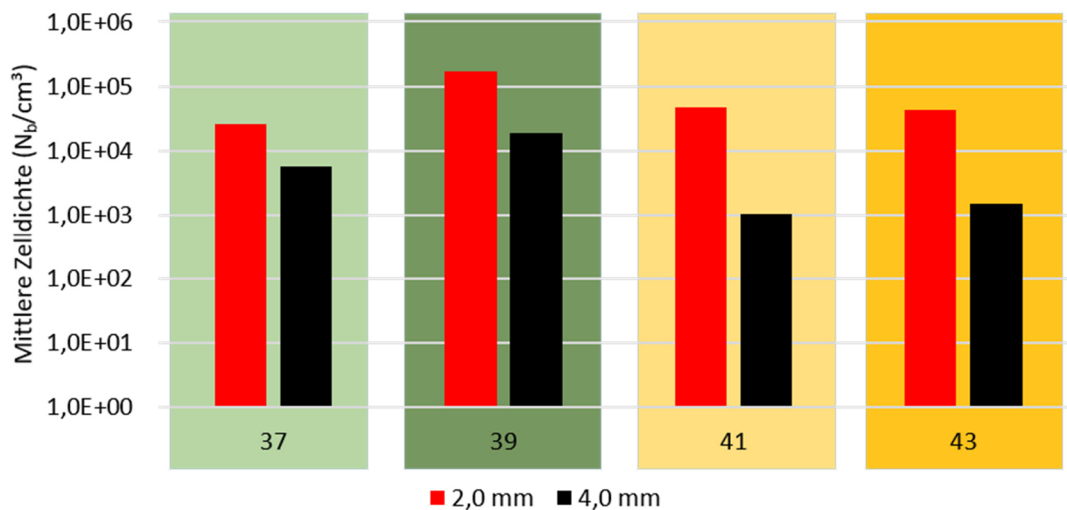


Abbildung 54: Einfluss der Düsengeometrie auf die berechneten mittleren Zelldichten (Zellen pro cm^3) der auf Matrix 3 basierenden Proben bei einem Treibgasgehalt von 0,05 M.-%.

Diese Ergebnisse zeigen, wie groß der Einfluss der Düsengeometrie und somit der bei der Zellnukleierung eingebrachten Scher- und Dehndeformation in der physikalischen Schaumextrusion ist. Für eine Verbesserung der Schaummorphologie eines Produktes ist es somit von großer Bedeutung nicht nur im Bereich der Materialformulierung Änderungen in Betracht zu ziehen, sondern das werkzeugseitige Optimierungspotential zu berücksichtigen.

5.2 Chemische Schaumextrusion

In diesem Abschnitt und den folgenden beiden Unterkapiteln werden die erzielten Schaumstrukturen der chemisch geschäumten Proben gezeigt und diskutiert. In Tabelle 18 sind die chemisch geschäumten Materialformulierungen aufgelistet und farblich so markiert, dass sie in den Diagrammen leichter identifiziert werden können und die Abbildungen somit übersichtlicher werden. In Abbildungen in denen eine optische Unterscheidung Matrixpolymere sinnvoll ist, sind diese farblich so wie in Tabelle 18 dargestellt: Rot steht für Matrix 1 (reines PP) und stellt die Mischungen 9 bis 18 dar. Matrix 2 (75 % PP/25 % LDPE) sind in kräftigem Grün dargestellt (Mischung 27 bis 36), Matrix 3 (50 % PP/50 % LDPE) umfasst die Mischungen 45 bis 54 und sind in blassem Grün dargestellt, Matrix 4 (25% PP/ 75 % LDPE) sind Graublau (Mischung 63 bis 72). Die Mischungen 81 bis 90 haben reines LDPE als Matrixpolymer und sind blau dargestellt.

Tabelle 18: Materialformulierungen für die chemische Schaumextrusion. Die fünf Matrizen entsprechen den in Tabelle 9 angegebenen Zusammensetzungen.

Formulierung Nr.					Talkum (M.-%)	Kreide (M.-%)	CBA (M.-%)
1	2	3	4	5			
9	27	45	63	81	0	0	4
10	28	46	64	82	0	0	8
11	29	47	65	83	2	0	4
12	30	48	66	84	2	0	8
13	31	49	67	85	4	0	4
14	32	50	68	86	4	0	8
15	33	51	69	87	0	2	4
16	34	52	70	88	0	2	8
17	35	53	71	89	0	4	4
18	36	54	72	90	0	4	8

Für die Übersichtsdarstellungen (Abbildung 55 bis Abbildung 57) ist eine farbliche Unterscheidung nach Nukleierungsmittel gewählt worden. So ist auf einen Blick ersichtlich bei welchen Schäumen Talkum (Grün) bzw. Kreide (Gelb) als Nukleierungsmittel eingesetzt wurden. Die Dosierung wird in diesen Diagrammen über die Intensität der Farbe (heller entspricht 2 M.-% und kräftiger 4 M.-%) sichtbar gemacht. Bei den Violett hinterlegten Proben wurde kein zusätzliches Nukleierungsmittel eingesetzt.

Die Zahlenwerte zu den erzielten Schaummorphologien (Dichte, Zelldichte und mittlerer Zelldurchmesser), die in den folgenden Abbildungen zu sehen sind, sind in Tabelle 24 im Anhang ab Seite 155 zu finden.

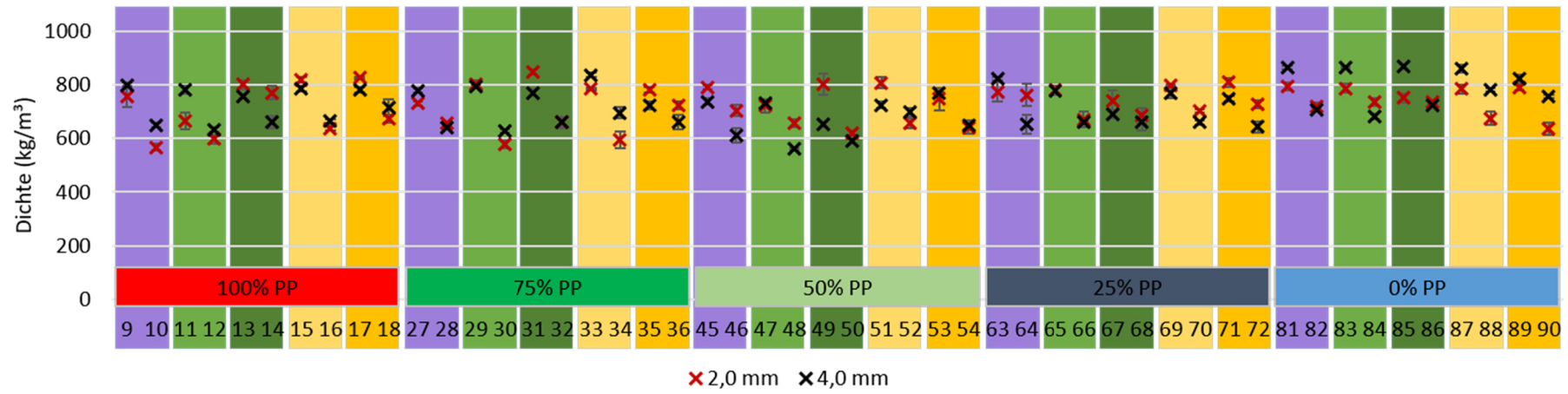


Abbildung 55: Übersicht über die erzielten Dichtewerte der chemisch geschäumten Proben.

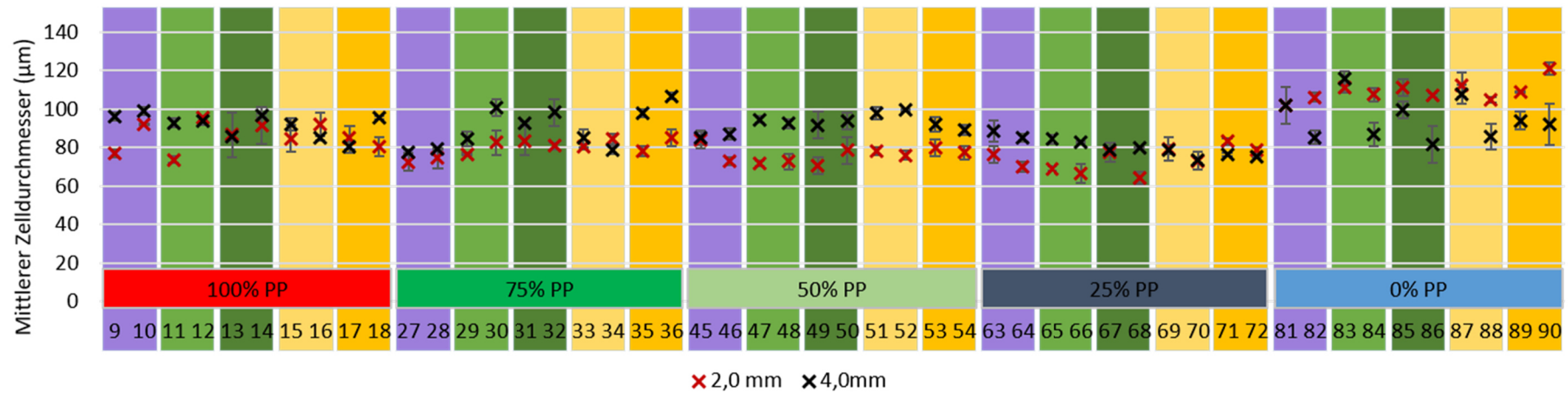


Abbildung 56: Übersicht über die erzielten mittleren Zelldurchmesser der chemisch geschäumten Proben.

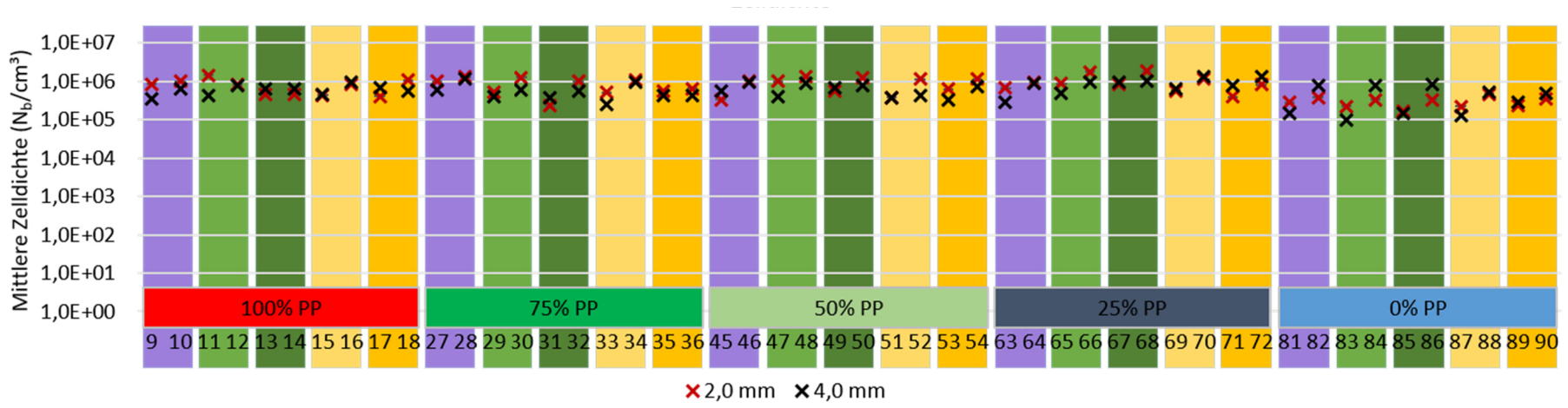


Abbildung 57: Übersicht über die erzielten mittleren Zelldichten der chemisch geschäumten Proben.

Aus den Übersichtsbildungen für die chemisch geschäumten Proben zeigt sich, dass die auftretenden Effekte, die sich durch die Variation der Rezepturen bzw. durch die beiden unterschiedlichen Düsengeometrien ergeben, deutlich geringer sind, als jene bei den physikalisch geschäumten Proben. Die Werte für die mittleren Zelldurchmessern bewegen sich zwischen rund 64 μm (Probe 68) und 121 μm (Probe 90). Somit unterscheiden sich die „beste“ und die „schlechteste“ Schaumstruktur in Bezug auf deren Zellgröße lediglich um rund ein Faktor zwei. Beim physikalischen Schäumen ergaben sich hingegen deutlich größere Unterschiede zwischen den einzelnen Proben. Die Probe mit den kleinsten Zellen (Probe 22) weist einen d_m von 135 μm auf, Probe 78 hat mit 1265 μm etwa neunmal so große Zellen.

Bei den chemisch geschäumten Proben nimmt die Dichte aller Materialformulierungen mit einem höheren Treibmittelanteil ab. Es kommt somit aufgrund der geringeren freigesetzten Gasmengen zu keinen offensichtlichen Gasverlusten.

Mit der Ausnahme von Matrix 5 (reines LDPE), bei dem sich tendenziell etwas größere Zellen ausbilden, verhalten sich alle Matrixpolymere ähnlich. Bei dem reinen LDPE fällt auch auf, dass sich der Einfluss der Düsengeometrie auf die Zelldurchmesser ändert. Die mit der 4 mm Runddüse geschäumten Proben weisen etwas kleinere, aber unregelmäßigere Zellen auf, als jene die mit der 2 mm Runddüse hergestellt wurden.

Aus allen drei Abbildungen geht hervor, dass sowohl der Einfluss des eingesetzte Nukleierungsmittels, als auch der Düsengeometrie deutlich geringer ausfällt als bei den physikalisch geschäumten Proben. Besonders bei dem Vergleich der mittleren Zelldichte Abbildung 57 zeigt sich, dass das Schäumergebnis vor allem durch den CBA-Gehalt in der Rezeptur beeinflusst wird. Eine Ausnahme bildet hier wiederum Matrix 5, wo die Zelldichten generell etwas niedriger und breiter gestreut sind als bei den anderen vier Matrixformulierungen.

5.2.1 Einfluss der Materialformulierung auf die Zellmorphologie

Wie auch bei der physikalischen Schaumextrusion bietet die Zusammensetzung der Materialformulierung auch beim chemischen Schäumen zahlreiche Möglichkeiten zur Beeinflussung der Zellmorphologie der hergestellten Schäume. Im Rahmen dieser Arbeit wurden, wie auch beim physikalischen Schäumen, das Trägerpolymer, der Treibmittelgehalt, sowie das Nukleierungsmittel variiert. Da es bei der chemischen Schaumextrusion nicht zwingend nötig ist Nukleierungshilfsmittel einzusetzen um akzeptable Schaumstrukturen erzielen zu können, wurden neben den Proben mit 2 und 4 M.-% Talkum bzw. Kreide auch Proben ohne weitere Zuschlagstoffe hergestellt.

In Abbildung 58 bis Abbildung 60 sind die mittleren Zelldurchmesser und die Zelldichten der mit der 2 mm Runddüse chemisch geschäumten Materialformulierungen dargestellt. Eine Gegenüberstellung mit den Resultaten der 4 mm Düse erfolgt im folgenden Unterkapitel.

Es zeigt sich, dass die auftretenden Unterschiede zwischen den einzelnen Materialformulierungen vergleichsweise gering sind. Der Zusatz von Nukleierungsmitteln hat weder auf den Zelldurchmesser (Abbildung 58) noch auf die Zelldichte (Abbildung 60) einen gravierenden Einfluss. Die Tatsache, dass sich die Zellmorphologie auch durch eine größere Menge an zugesetztem Nukleierungsmittel nicht ändert, lässt darauf schließen, dass die beim Zerfall des chemischen Treibmittels gebildeten Feststoffpartikel ausreichend

Nukleierungsstellen in der Schmelze zur Verfügung stellen und vom Treibgas keine weiteren Nukleierungsstellen zur Bildung stabiler Schaumzellen genutzt werden können. Bei den geringen freigesetzten Gasmengen ist mit keinen nennenswerten Gasverlusten zu rechnen. Das wird auch durch die geringeren Dichtewerte der Proben, die mit dem höheren Treibmittelanteil geschäumt wurden, (Abbildung 59) bestätigt.

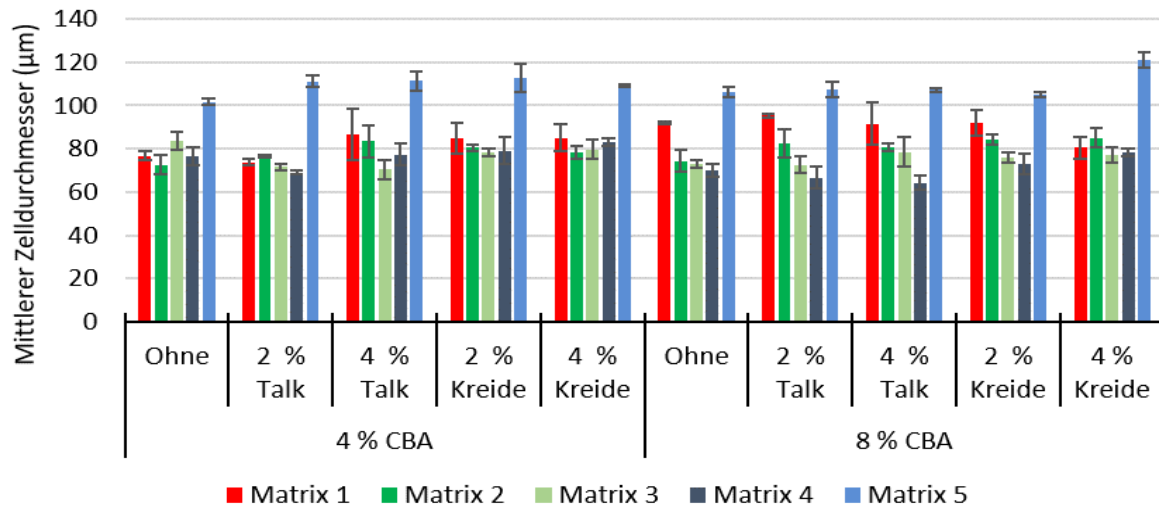


Abbildung 58: Mittlere Zelldurchmesser (µm) der mit der 2 mm Runddüse chemisch geschäumten Proben.

Dass durch die zusätzliche Beimengung von Additiven keine weiteren stabilen Zellen gebildet werden, erklärt auch, warum der Einsatz von Kreide keine negativen Auswirkungen auf die Schaumstruktur hat. Diese Erkenntnis ist vor allem für Anwendungen und Produkte, bei denen aus anderen fertigungstechnischen Gründen Kreide beigemischt wird von Interesse. Sollen solche Produkte z.B. zur Gewichts- oder Materialreduktion geschäumt werden, ist es somit nicht zwingend nötig die Rezeptur komplett zu verändern und die enthaltene Kreide durch alternative Zuschlagstoffe zu substituieren.

Die Ergebnisse zeigen jedoch auch, dass die Schaummorphologie, zwar in geringerem Maß, aber durchaus merklich, durch Veränderungen der Materialformulierung beeinflusst werden kann. Eine Erhöhung des Treibmittelgehalts führt zu einer Senkung der Probendichte (Abhängig von Probenrezeptur und eingesetzter Düse zwischen 11 % und 18 %), die Zellgröße verändert sich jedoch nicht signifikant. Somit kommt es bei einer Erhöhung des chemischen Treibmittelanteils in allen untersuchten Rezepturen zu einem Anstieg der Zelldichte.

Bei der Verwendung von reinem LDPE (Matrix 5) lässt sich im Vergleich zu den Proben der übrigen vier Matrixpolymere eine deutliche Verschlechterung der Zellstruktur erkennen. Bei den geschäumten LDPE-Proben bilden sich deutlich größere Zellen aus, was auch ein Absinken der mittleren Zelldichte (Zellen/cm³) zur Folge hat. Die Probendichte (kg/m³) wird durch den Einsatz von reinem LDPE als Matrix deutlich weniger beeinflusst.

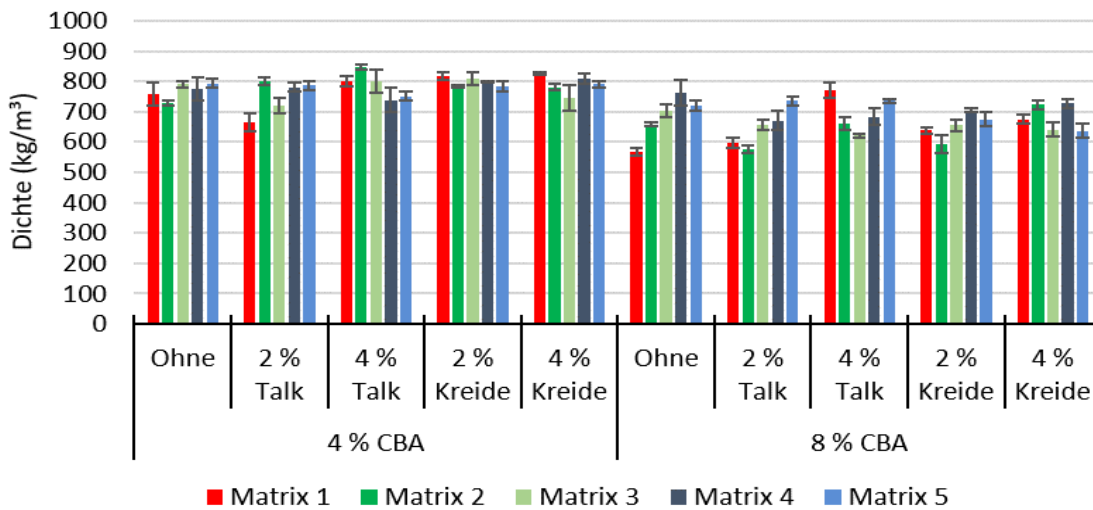


Abbildung 59: Ermittelte Dichtewerte (kg/m^3) der mit der 2 mm Runddüse chemisch geschäumten Proben.

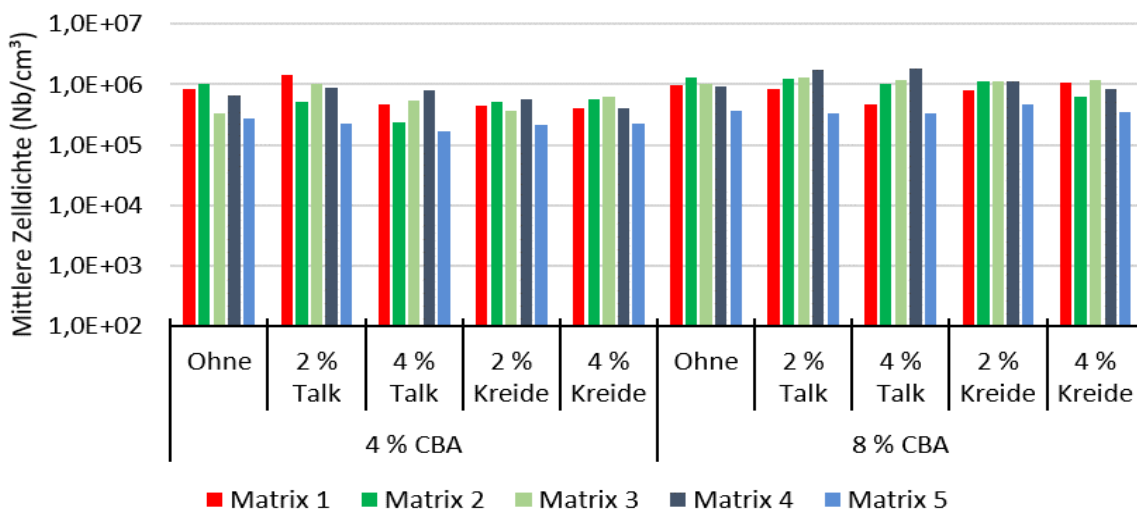


Abbildung 60: Mittlere Zelldichten (Zellen pro cm^3) der mit der 2 mm Runddüse physikalisch geschäumten Proben.

Bei den Proben, die auf reinen PP (Matrix 1) basieren, führt eine Erhöhung des chemischen Treibmittelanteils in der Rezeptur zur Ausbildung deutlich größerer Zellen. Das lässt sich mit der geringeren Schmelzfestigkeit dieses Polymers, die zu einem geringeren Widerstand der Matrix gegen das Zellwachstum führt, erklären.

Um die beschriebenen Auswirkungen deutlicher zu machen sind in Abbildung 61 bis Abbildung 63 die Zelldurchmesser, die Dichte sowie die mittlere Zelldichte der auf Matrix 3 (50 % PP und 50 % LDPE) basierenden Proben, welche mit der 4 mm Düse hergestellt wurden gegenübergestellt. Diese Diagramme sind, mit Ausnahme von Matrix 5, für alle

Matrixmaterialien und beide Düsen repräsentativ. Bei Matrix 5 zeigen sich, wie bereits erwähnt, durch die Variation der Düsengeometrie Unterschiede im Vergleich zu den übrigen Materialien. Diese werden im folgenden Unterkapitel (Kapitel 5.2.2, Abbildung 71 bis Abbildung 73) diskutiert.

In den folgenden Abbildungen stehen ungerade Probennummern für jene Proben, die mit einem chemischen Treibmittelanteil von 4 M.-% geschäumt wurden und gerade Probennummern für jene die 8 M.-% CBA enthalten. Violette dargestellte Proben enthalten kein zusätzliches Nukleierungsmittel, grüne Proben wurden mit Talkum, gelbe mit Kreide nukleiert (hell entspricht jeweils 2 M.-%, dunkler 4 M.-%).

Die direkte Gegenüberstellung der mittleren Zelldurchmesser in Abbildung 61 macht deutlich, dass eine Erhöhung des chemischen Treibmittelanteils in der Rezeptur bei keiner Probe Auswirkungen auf die mittlere Zellgröße hat.

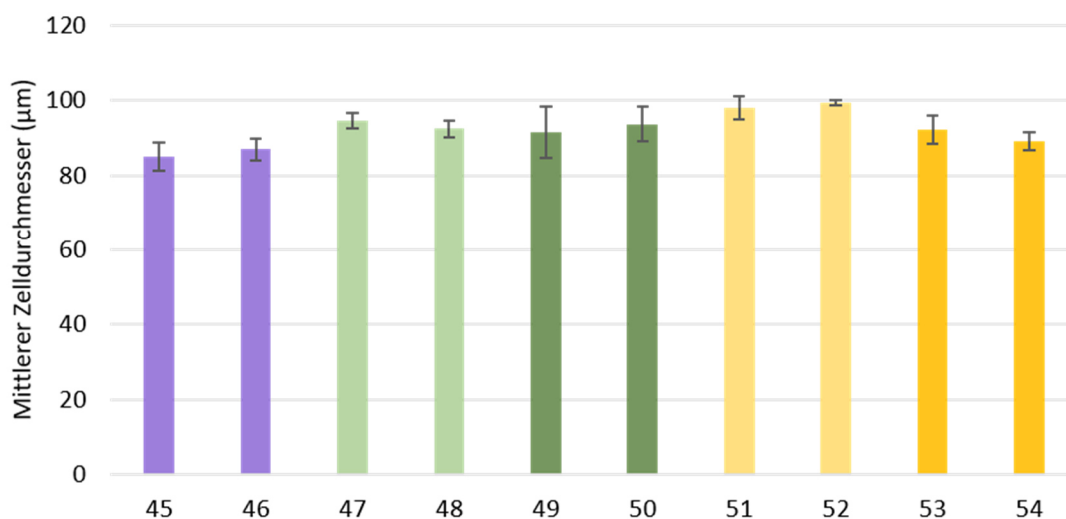


Abbildung 61: Mittlere Zelldurchmesser (μm) der auf Matrix 3 basierenden Proben unter Verwendung der 4 mm Runddüse.

Der Einsatz von zusätzlichen nukleierungsfördernden Additiven hat unabhängig von Art und Menge nur geringe Auswirkungen auf die Zellgrößen. Bei den in Abbildung 61 gegenübergestellten Proben steigt der mittlere Zelldurchmesser durch die Zugabe von Kreide oder Talk, abhängig von Art und Menge des Zuschlagstoffs, um ca. 2 bis 9 μm an. Die in Abbildung 62 gegenübergestellten Probendichten zeigen, dass mit einem höheren CBA-Anteil für alle Proben ein höherer Schäumgrad, also eine stärkere Dichtereduzierung (um rund 15 bis 20 %), erzielt werden konnte. Die Ausnahme stellt hier der geringere Unterschied von Probe 51 zu Probe 52 dar. Aus den geringeren Dichtewerten ergibt sich – in Abhängigkeit von den Zellgrößen – für die Proben mit dem höheren chemischen Treibmittelanteil eine entsprechende Steigerung der Zelldichtewerte (siehe Abbildung 63)

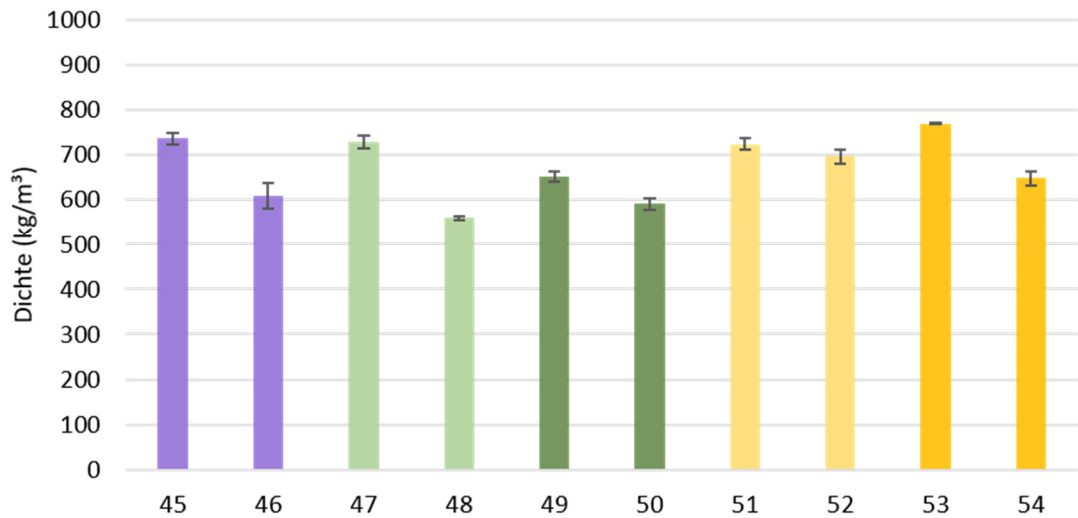


Abbildung 62: Erzielte Dichtewerte (kg/m^3) der auf Matrix 3 basierenden Proben unter Verwendung der 4 mm Runddüse.

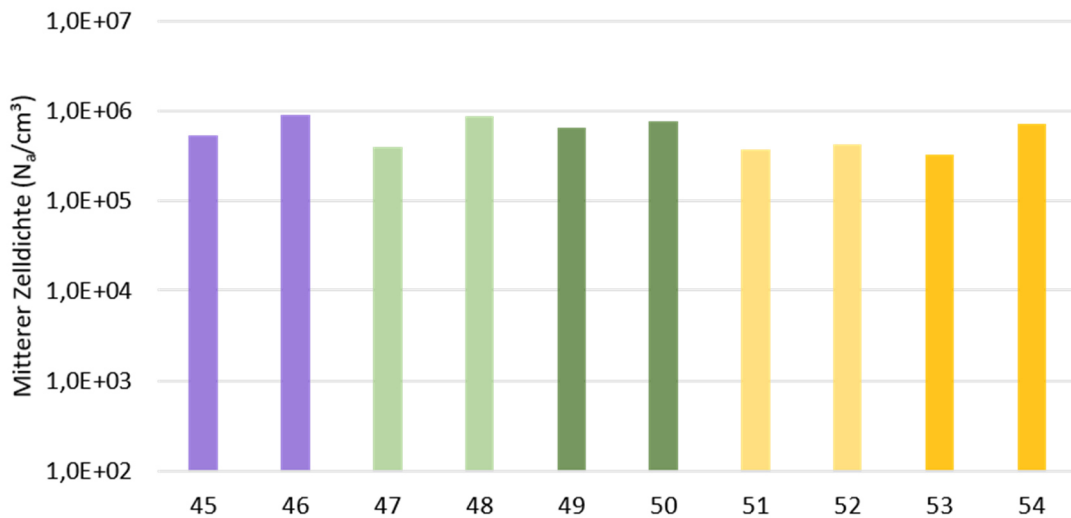


Abbildung 63: Berechnete Zelldichten (N_b/cm^3) der auf Matrix 3 basierenden Proben unter Verwendung der 4 mm Runddüse.

5.2.2 Einfluss der Düsengeometrie auf die Zellmorphologie

In den Darstellungen in diesem Unterabschnitt werden dieselben Werte wie in den davor behandelten Diagrammen gegenübergestellt, die Werte sind jedoch für eine bessere Übersichtlichkeit in einer anderen Anordnung abgebildet.

Neben den bereits im letzten Abschnitt beschriebenen Effekten, die sich aufgrund der Materialformulierung ergeben, werden an dieser Stelle auf die Auswirkungen einer veränderten Düsengeometrie eingegangen. In Abbildung 64 bis Abbildung 67 werden die entsprechenden Schaumeigenschaften der unterschiedlichen chemisch geschäumten Materialformulierungen für die beiden Düsen gegenübergestellt.

Sowohl die Gegenüberstellung der mittleren Zelldurchmesser der mit der niedrigeren CBA-Menge (Abbildung 64) als auch jene mit dem höheren chemischen Treibmittelanteil (Abbildung 66) geschäumten Proben zeigen eine leichte Zunahme des mittleren Zelldurchmessers mit dem Wechsel von der 2 mm auf die 4 mm Runddüse. Diese Zunahme variiert bei der in Abbildung 64 dargestellten niedrigeren CBA-Dosierung abhängig von der Materialformulierung im Bereich von rund 10 μm bis 15 μm . Eine Ausnahme bilden, wie schon im vorherigen Abschnitt erwähnt, die auf Matrix 5 (reines LDPE, blau dargestellt) basierenden Proben. Hier weisen die Schäume die durch die 2 mm Düse extrudiert wurden vergleichsweise wesentlich größere Zellen auf (plus 20 μm bis 40 μm) als jene, die auf den anderen vier Matrixpolymeren basieren. Der Wechsel der Extrusionsdüse hat bei dieser Treibmitteldosierung keine signifikanten Auswirkungen auf die Schaummorphologie der chemisch geschäumten LDPE-Schäume.

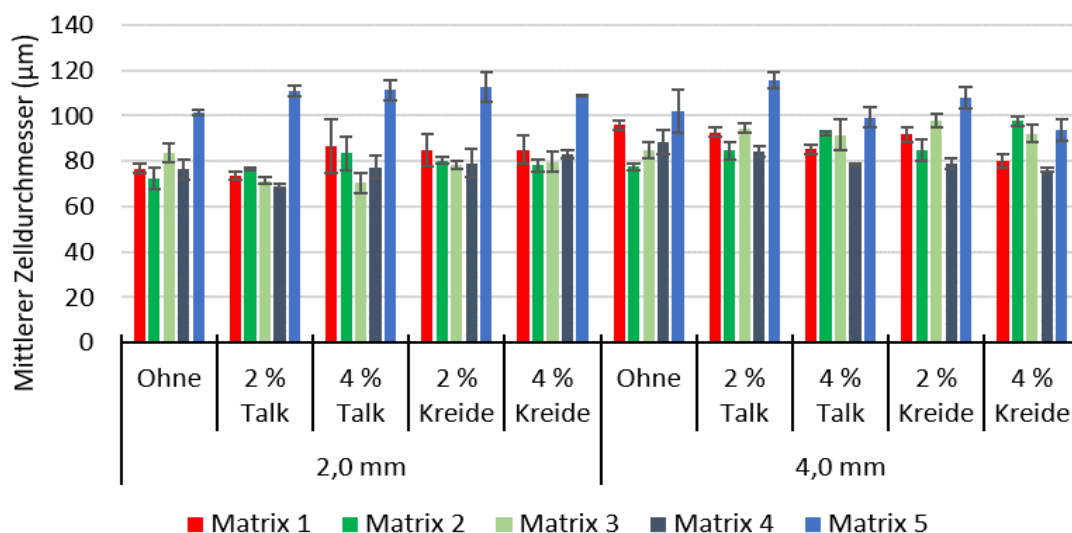


Abbildung 64: Gegenüberstellung der mittleren Zelldurchmesser (μm) der mit 4 M.-% CBA geschäumten Proben bei den beiden Runddüsengeometrien.

Die in Abbildung 65 gegenübergestellten Zelldichten bewegen sich alle auf demselben Niveau und variieren nur geringfügig. Durch die Veränderung der eingesetzten Extrusionsdüse ist kein nennenswerter Einfluss auf die Zelldichten der Proben, die mit 4 M.-% CBA geschäumt wurden, erkennbar.

Der Einfluss der Extrusionsdüse und somit der unterschiedlichen Scher- und Dehnbeanspruchung bzw. der unterschiedlichen Schmelzedeformationen auf die Schaumeigenschaften der Proben bei denen eine höher Treibmitteldosierung gewählt wurde wird in Abbildung 66 und Abbildung 67 gezeigt. Für Matrix 1 bis 4 gilt hier ähnliches wie bei

der geringeren Gasdosierung, die Schäume mit Matrix 5 als Basis verhalten sich hingegen etwas anders. Hier bewirkt der Wechsel der Düse eine Verringerung der mittleren Zellgrößen.

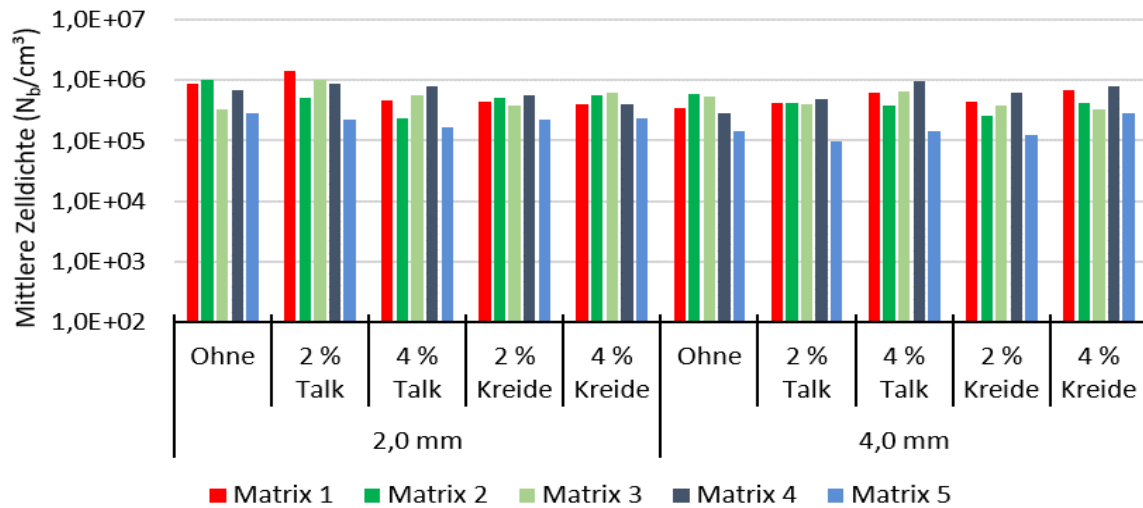


Abbildung 65: Gegenüberstellung der mittleren Zelldichten (Zellen pro cm³) der mit 4 M.-% CBA geschäumten Proben bei den beiden Runddüsengeometrien.

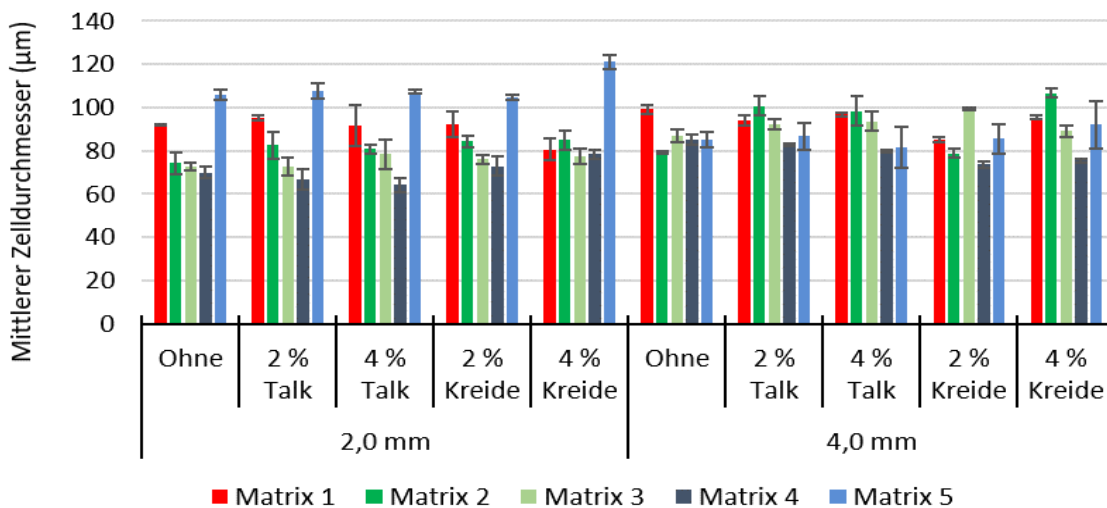


Abbildung 66: Gegenüberstellung der mittleren Zelldurchmesser (µm) der mit 8 M.-% CBA geschäumten Proben bei den beiden Runddüsengeometrien.

Auch in Bezug auf die mittleren Zelldichten sind die Tendenzen mit jenen Proben, die mit geringerem chemischen Treibmittelanteil geschäumt wurden, vergleichbar. Die Unterschiede zwischen den beiden Düsen verglichen mit jenen, die bei der physikalischen Schaumextrusion zu beobachten waren (Vergleich Abschnitt 5.1.2), gering. Die durchschnittliche mittlere

Zelldichte der Proben, die mit der 2 mm Düse hergestellt wurden beläuft sich auf rund $9,4 \cdot 10^5$ Zellen pro cm^3 , jene der Proben, die mit der 4 mm Düse extrudiert wurden auf $7,94 \cdot 10^5$ Zellen pro cm^3 .

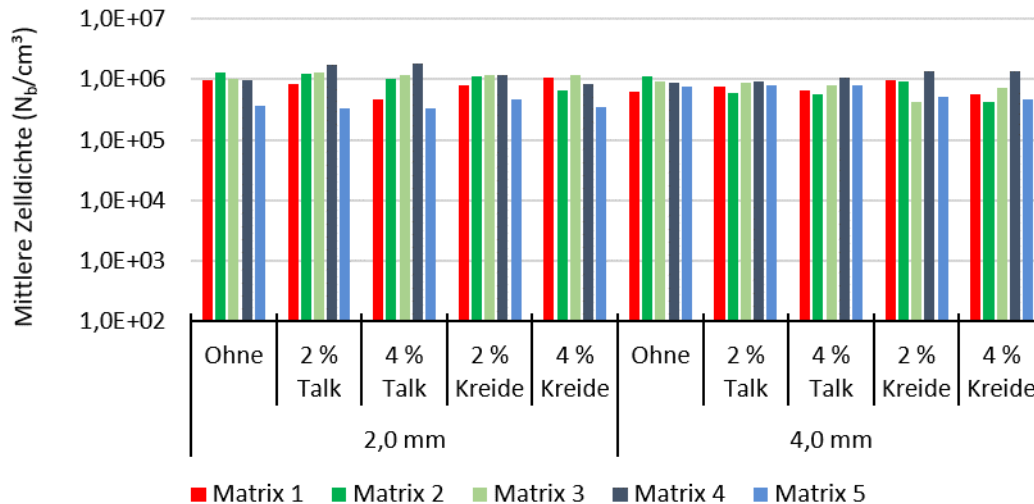


Abbildung 67: Gegenüberstellung der mittleren Zelldichten (Zellen pro cm^3) der mit 8 M.-% CBA geschäumten Proben bei den beiden Runddüsengeometrien.

Eine exemplarische Gegenüberstellung des Einflusses der Düsengeometrie auf die Schaummorphologie und mögliche Wechselwirkungen mit dem Nukleierungsmittel erfolgt, wie auch in den vorangegangenen Abschnitten, anhand der auf Matrixpolymer 3 basierenden Proben. Für den Vergleich sind in Abbildung 68 bis Abbildung 70 jene Schäume dargestellt die mit einem höheren chemischen Treibmittelanteil geschäumt wurden.

Der Vergleich der mittleren Zelldurchmesser in Abbildung 68 zeigt, dass jene Zellen die mit der 4 mm Düse geschäumt wurden um etwa $20 \mu\text{m}$ größer sind als jene bei deren Herstellung die 2 mm Runddüse zum Einsatz kam. Somit ergibt sich eine durchschnittliche Veränderung des mittleren Zelldurchmessers von rund 15 %. Es zeigt sich somit auch bei der chemischen Schaumextrusion ein positiver Einfluss der in der Düse eingebrachten Scher- und Dehndeformationen auf die Zellmorphologie der Proben. Dieser fällt jedoch weit geringer aus als beim physikalischen Schäumen wo sich die ermittelten Unterschiede der Zelldurchmesser zwischen den beiden Düsen in der Größenordnung eines Faktors von zwei und darüber bewegen.

Der Vergleich der erzielten Probendichten in Abbildung 69 zeigt, dass jene Probe, die ohne zusätzliches Nukleierungsmittel (Probe 46) und jene die mit einer geringen Menge an Talkum (Probe 48) geschäumt wurden bei der 4 mm Düse etwas Dichtewerte (minus ca. 14 %) aufweisen, als die Vergleichsprobe die mit der 2 mm Düse hergestellt wurden. Bei den übrigen Proben bewegt sich die Dichteänderung im Bereich von ca. 1 % bis 6 %. Diese Änderungen sind unter Berücksichtigung der Standardabweichungen nicht signifikant.

Vergleicht man die Dichtewerte der übrigen Proben (siehe Tabelle 25 im Anhang) lässt sich kein klarer Trend erkennen. Die durchschnittliche Dichte, die mit der 2 mm Düse erreicht

wurde belüftet sich auf $725,4 \text{ kg/m}^3$, die Proben die mit der 4 mm Düse hergestellt wurden haben hingegen eine durchschnittliche Dichte von $722,9 \text{ kg/m}^3$. Somit unterscheiden sich die mittleren Dichtewerte um weniger als 0,4 %. Das und die Annahme, dass bei Schäumgraden in dieser Größenordnung mit keinen signifikanten Gasverlusten zu rechnen ist, lässt darauf schließen, dass diese Unterschiede auf einer Kombination aus Messungenauigkeiten und Dichteschwankungen bei diesen Schäumen zurückzuführen sind.

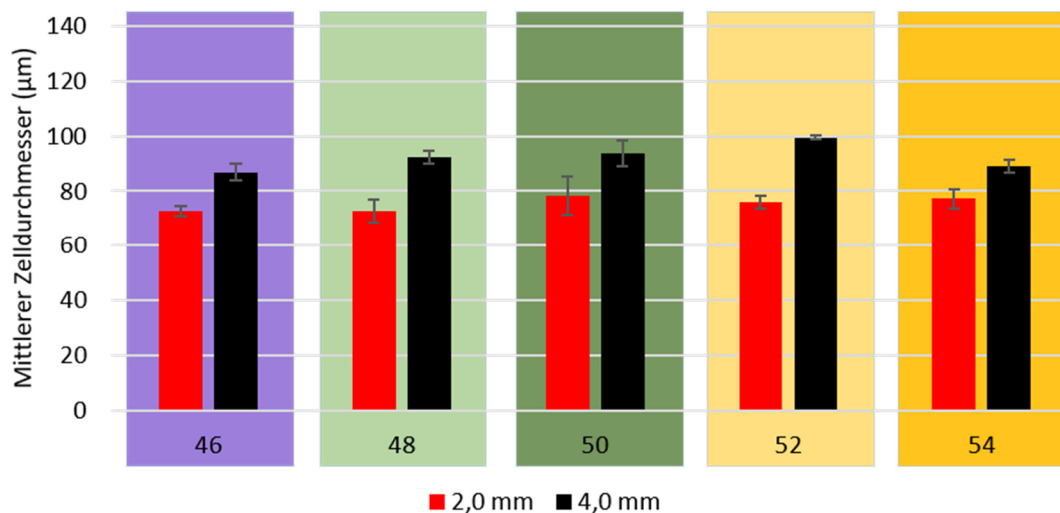


Abbildung 68: Einfluss der Düsengeometrie auf die mittleren Zelldurchmesser (μm) der auf Matrix 3 basierenden Proben bei einem chemischen Treibmittelgehalt von 8 M.-%.

Aus den etwas größeren Zellen und den annähernd konstanten Dichtewerten ergibt sich, dass die mittleren Zelldichten bei einem Einsatz der 4 mm Runddüse im Vergleich zu der 2 mm Düse etwas reduziert wird (Abbildung 70). Die Zelldichten bewegen sich jedoch für alle Materialien bei beiden Düsen im selben Größenordnungsbereich und die Unterschiede sind somit bei weitem nicht so signifikant wie bei der physikalischen Schaumextrusion.

Vergleicht man die Eigenschaften der Schäume die basierend auf Matrix 5 mit der höheren CBA-Dosierung hergestellt wurden (Abbildung 71 bis Abbildung 73) zeigt sich der zuvor beschriebene gegenläufige Trend (Abnahme der Zellgröße bei einem Wechsel von der 2 mm auf die 4 mm Düse). Was jedoch auch deutlich wird, ist dass die Schwankungsbreite der Zellgrößen deutlich zunimmt (Abbildung 71). Es werden somit zwar kleinere aber unregelmäßigere Zellen gebildet. Es liegt nahe, den Grund dafür in der höheren Schmelzsteifigkeit des reinen LDPE zu suchen. Die dem Zellwachstum entgegenwirkenden Kräfte sind vergleichsweise groß (siehe dazu auch Kapitel 3.5, Abbildung 16), somit wirkt sich eine höhere Gasbildung (höherer Partialdruck des Gases) positiv auf die Ausbildung und das Wachstum von Zellen aus, die gebildeten Zellen sind jedoch weniger stabil und wachsen ungleichmäßiger bzw. neigen dazu zu koalieren.

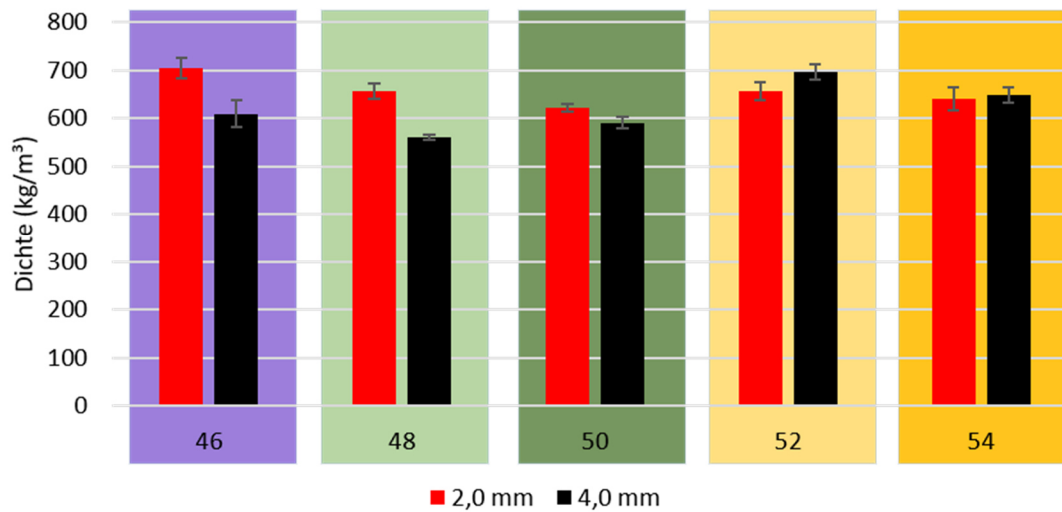


Abbildung 69: Einfluss der Düsengeometrie auf die erzielten Schaumdichtewerte (kg/m^3) der auf Matrix 3 basierenden Proben bei einem chemischen Treibmittelgehalt von 8 M.-%.

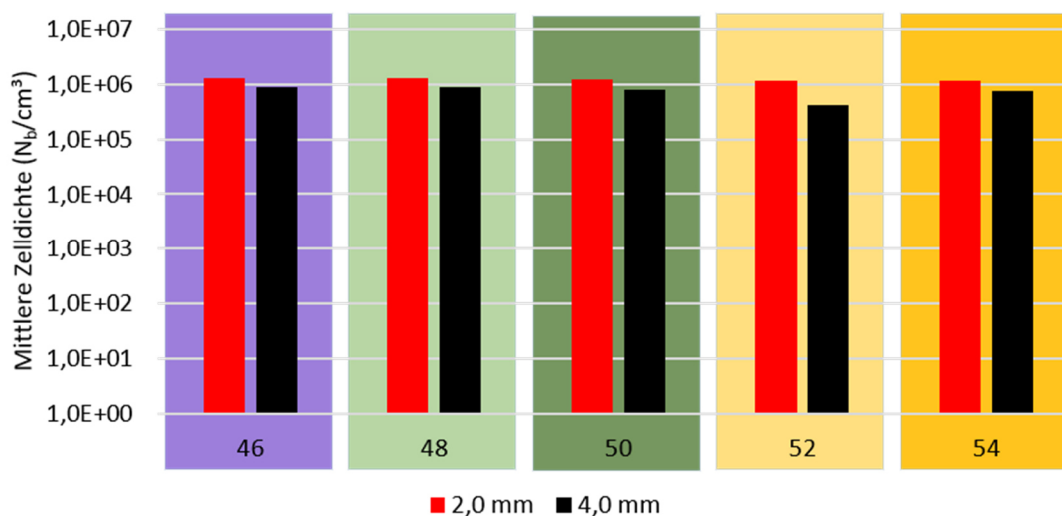


Abbildung 70: Einfluss der Düsengeometrie auf die berechneten mittleren Zelldichten (Zellen pro cm^3) der auf Matrix 3 basierenden Proben bei einem chemischen Treibmittelgehalt von 8 M.-%.

Die Dichtewerte in Abbildung 72 zeigen, dass die Düse kaum einen Einfluss auf den Schäumgrad dieser Proben hat, lediglich jene Proben, die Kreide enthalten, weisen einen leichten Anstieg der Dichtewerte beim Einsatz der 4 mm Düse auf.

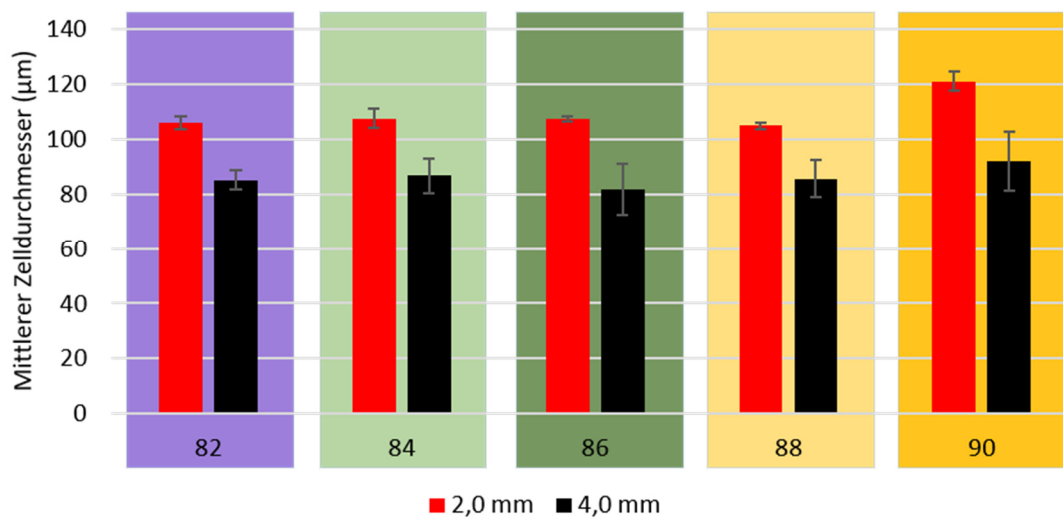


Abbildung 71: Einfluss der Düsengeometrie auf die mittleren Zelldurchmesser (μm) der auf Matrix 5 basierenden Proben bei einem chemischen Treibmittelgehalt von 8 M.-%.

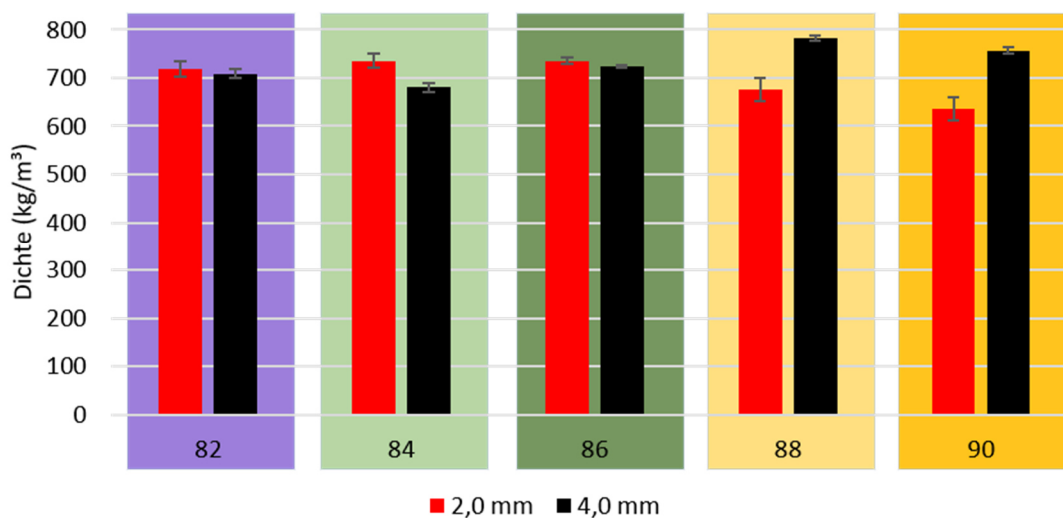


Abbildung 72: Einfluss der Düsengeometrie auf die erzielten Schaumdichtewerte (kg/m^3) der auf Matrix 5 basierenden Proben bei einem chemischen Treibmittelgehalt von 8 M.-%.

Aus den etwas geringeren Zellgrößen und den ähnlichen Dichtewerten ergeben sich für die Schäume der Matrix 5, wie in Abbildung 73 dargestellt, etwas größere Zelldichtewerte beim Einsatz der 4 mm Düse.

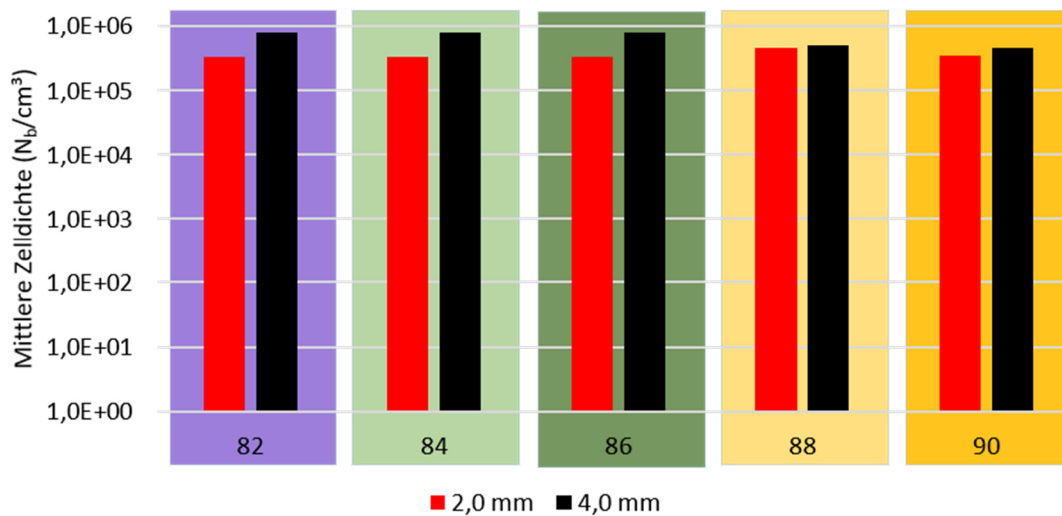


Abbildung 73: Einfluss der Düsengeometrie auf die berechneten mittleren Zelldichten (Zellen pro cm^3) der auf Matrix 5 basierenden Proben bei einem chemischen Treibmittelgehalt von 8 M.-%.

5.3 Ergebnisse der rheologischen Materialanalysen

In diesem Abschnitt werden die mittels Kegel/Platte-Rheometer bzw. SER-Modul offline und die mittels Online-Rheometer während des Verarbeitungsprozesses ermittelten viskoelastischen Materialeigenschaften der Matrixpolymere analysiert. Sämtliche hier diskutierte Viskositäten sind Mittelwerte aus mehreren Wiederholungsmessungen (Kegel/Platte) bzw. aus mehreren Messpunkten über einen Zeitraum von 60 Sekunden (inline). Details zur Versuchsdurchführung sind den Abschnitten 4.2.1.2 und 4.2.2 zu entnehmen. Zunächst werden die gemessenen Daten der Scherviskositätsmessungen und jene der Dehnviskositätsmessungen diskutiert. In den anschließenden Abschnitten wird auf den gemessenen Einfluss der Treibmittel eingegangen und abschließend werden die rheologischen Charakteristika der Matrixpolymere und die erzielten Schaummorphologien gegenübergestellt.

5.3.1 Scherrheologische Materialeigenschaften

Die Scherrheologischen Materialeigenschaften umfassen die am Kegel/Platte-Rheometer und inline am Extrusionsrheometer gemessenen Scherviskositäten sowie das am Kegel/Platte-Rheometer ermittelten Kriech- und Entspannungsverhalten der Polymere.

5.3.1.1 Scherviskositäten

Die Scherviskositäten der fünf geschäumten Polymere sind in Abbildung 74 gegenübergestellt. Die durchgezogenen Linien im niedrigeren Schergeschwindigkeitsbereich geben die am Kegel/Platte Rheometer gemessenen Viskositätskurven wieder, die gestrichelten Kurven wurden inline gemessen. In dieser Darstellung sind für eine bessere Übersichtlichkeit die inline gemessenen Viskositäten im ganz niedrigen Schergeschwindigkeitsbereich (jeweils der erste

Messpunkt bei einer Scherrate von ca. 2 s^{-1}) nicht dargestellt, da diese stark schwanken, nicht reproduzierbar sind und somit keine Aussagekraft besitzen.

Die Viskositäten der eingesetzten Polymere unterscheiden sich vor allem im niedrigen Schergeschwindigkeitsbereich. Die höchste Viskosität weist Matrix 5 (das LDPE) auf, bei Matrix 4 ist der Einfluss des LDPE auch hauptsächlich bei geringen Schergeschwindigkeiten ersichtlich, bei höheren Beanspruchungen wird der PP Einfluss immer dominanter. Die beiden Blends mit 50 % und 25 % LDPE Anteil verhalten sich bei Dehnbeanspruchung ähnlich dem PP aus Matrix 1, welches die niedrigsten Viskositäten aufweist.

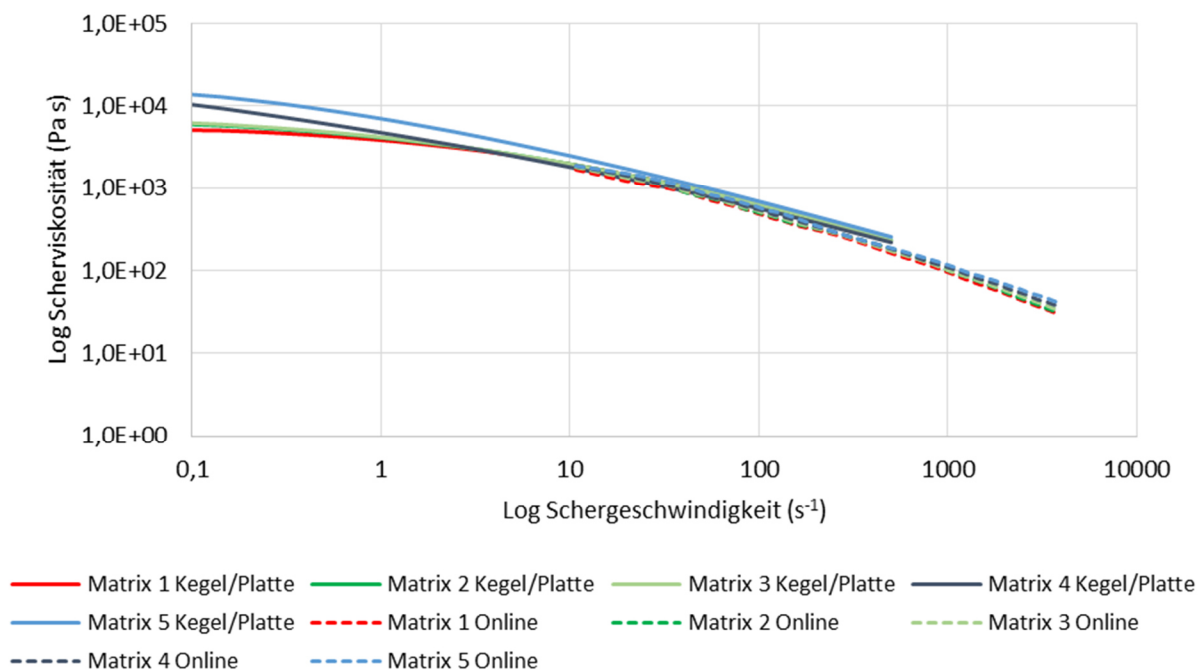


Abbildung 74: Scherviskositätskurven der fünf Matrixpolymere.

Die in Abbildung 74 gegenübergestellten Kurven zeigen, dass die Messungen mit Kegel/Platte und Online-Rheometer gut kompatibel sind und sich aufgrund der unterschiedlichen Schergeschwindigkeitsbereiche gut ergänzen. Um dies zu verdeutlichen sind die vollständigen (inklusive dem in Abbildung 74 nicht dargestellten Bereich) erfassten Viskositätskurven vom reinen PP (Matrix 1), welches im Zuge der Arbeiten am Online-Rheometer besonders intensiv untersucht wurde, in Abbildung 75 gegenübergestellt. Die Kurven der übrigen vier Matrixpolymere, unabhängig ob es sich um ein reines Polymer oder ein Blend handelt, verhalten sich vergleichbar zu den gezeigten Messungen am Polypropylen und sind daher nicht mehr gesondert dargestellt.

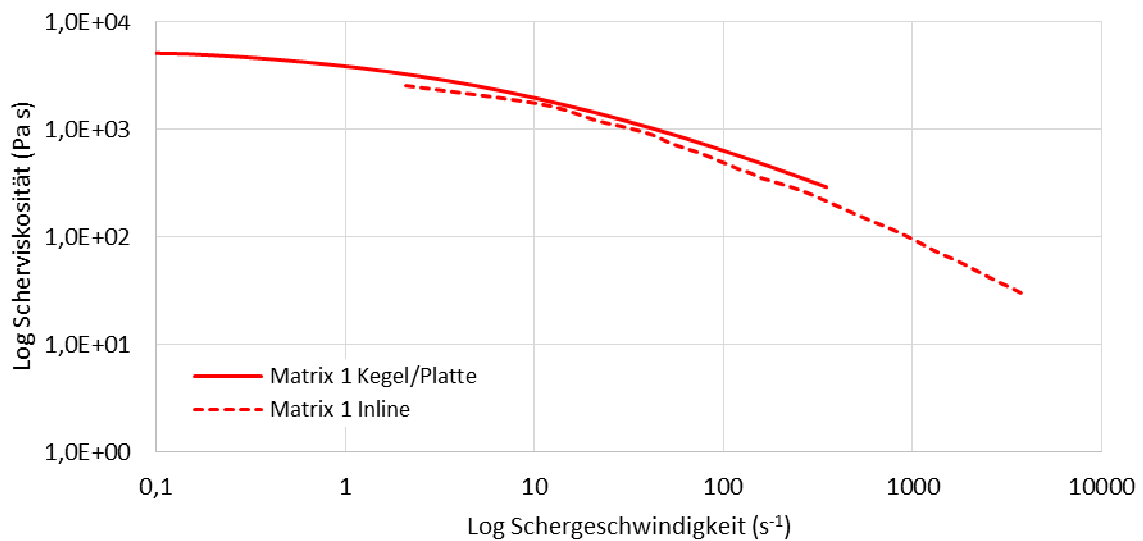


Abbildung 75: Gegenüberstellung der mittels Kegel/Platte- und Inline-Rheometer gemessenen Viskositätskurven von Matrix 1.

Vor allem im mittleren Schergeschwindigkeitsbereich in dem sich die mit den beiden Messmethoden ermittelten Kurven überlappen ist eine gute Übereinstimmung der Viskositätswerte ersichtlich. Im Bereich von 10s^{-1} liegt die inline gemessene Viskosität etwa 5 % niedriger als, die mit Kegel/Platte-Rheometer ermittelten Werte, im Bereich von 100s^{-1} sind es etwa 15 %. Je höher die Scherrate wird, desto größer werden die Unterschiede zwischen den ermittelten Viskositätswerten. Diese Unterschiede sind auf die unterschiedlichen Messmethoden zurückzuführen. Die Vergleichbarkeit von Kegel/Platte-Rheometer und Hochdruckkapillarrheometer (vergleichbare Viskositätsbestimmung) ist auch nur in einem begrenzten Schergeschwindigkeitsbereich gegeben. Auch eine mögliche Schererwärmung der Schmelze im Messspalt des Inline-Rheometers kann zu einem Absinken der Viskosität beitragen.

5.3.1.2 Kriech- und Entspannungsverhalten

Die Steigung der in Abbildung 76 dargestellten Kriech- und Entspannungscurven, welche von der Nullviskosität des analysierten Polymers abhängt, bestätigen die im Frequenztest ermittelten Daten. Die größten Deformationen wurden bei Matrixpolymer 1 gemessen, was auf die geringste Nullviskosität hinweist. Mit zunehmendem LDPE-Anteil steigt der Widerstand gegen die Verformung, die Deformation nimmt bei konstanter Beanspruchung ab und die Nullviskosität steigt. Eine Übersicht der im Kriechversuch ermittelten Nullviskositäten bietet Abbildung 77.

Somit stimmen die Erkenntnisse aus den Kriechversuchen mit den Rückschlüssen, die aus den Frequenztests gezogen wurden überein. Der Einfluss des LDPE bei niedrigen Scherbeanspruchungen wird bei einem höheren Anteil deutlich. Bei einem PP-Anteil von 50 M.-% ist das Fließverhalten von PP noch deutlich dominant

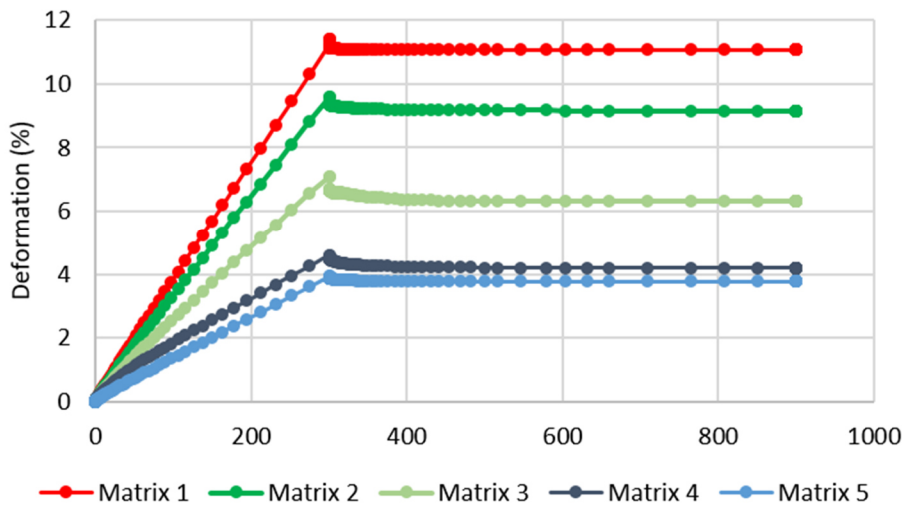


Abbildung 76: Kriech- und Entspannungskurven der fünf eingesetzten Matrixpolymere.

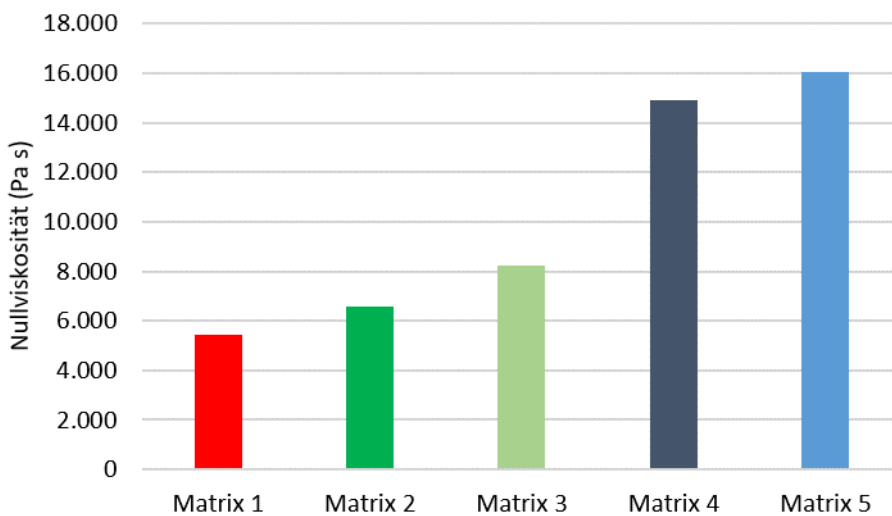


Abbildung 77: Ermittelte Nullviskositäten der fünf Matrixpolymere.

Der Vergleich der gemessenen Gleichgewichtsnachgiebigkeiten in Abbildung 78 zeigt, dass die elastische Probendeformation bei Matrix 3 am höchsten ist, jene der reinen Polymere am geringsten.

Somit wirkt sich der LDPE-Anteil in Matrixpolymer 3 nur geringfügig auf die Viskosität der Schmelze aus, der Einfluss auf das elastische Verhalten und die Deformation bei Scherbeanspruchung ist jedoch deutlich messbar.

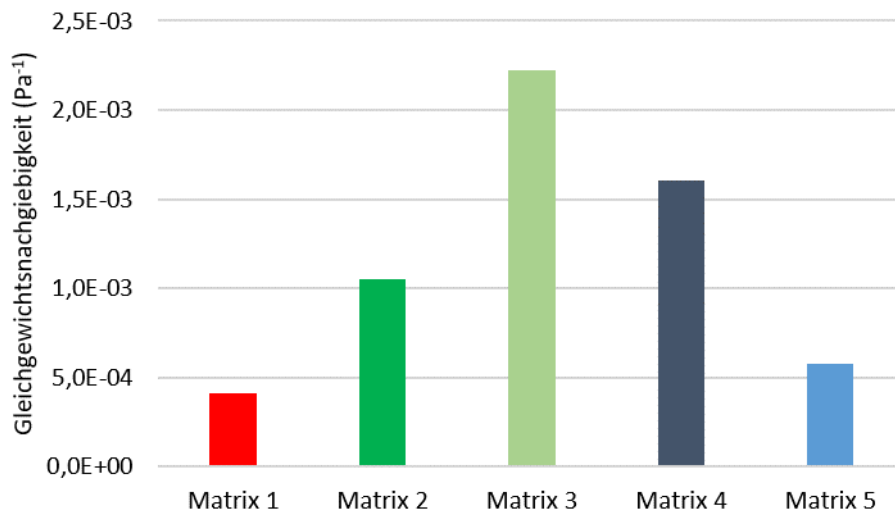


Abbildung 78: Ermittelte Gleichgewichtsnachgiebigkeiten der fünf Matrixpolymere.

5.3.2 Dehnrheologische Materialeigenschaften

Die Dehnaviskositäten der fünf untersuchten Matrixpolymere sind in Abbildung 79 dargestellt. Der Bereich der niedrigen Dehnraten wird von den SER-Messungen (runde Markierungen) abgedeckt, die höheren Dehngeschwindigkeiten (mit Kreuzmarkierungen) wurden inline mit dem Extrusionsrheometer gemessen. Es zeigt sich, dass die Dehnaviskositäten die mit dem SER-Modul gemessen wurden, sich auf einem deutlich niedrigeren Niveau (ca. minus 30 %) bewegen als jene die während der Extrusion aufgenommen wurden. Des Weiteren ist der bei den inline gemessene klare Trend, dass die Dehnaviskosität mit steigendem LDPE-Anteil im Blend ansteigt, bei den SER-Messwerten nicht so deutlich zu erkennen. Der bei solchen Messungen zu erwartende lineare Abfall der Dehnaviskosität im doppellogarithmischen Maßstab zeigt sich bei den inline gemessenen Viskositäten bei vier von fünf Polymeren. Einzig bei Polypropylen (Matrix 1) kommt es zu stärkeren Abweichungen von diesem Trend. Mit steigender Dehnrates wird jedoch auch hier der Trend „glatter“. Bei den SER-Messungen kann weder ein klarer Trend von einem Blend zum anderen erkannt werden, noch ist bei der Mehrzahl der Proben eine lineare Abnahme der Dehnaviskosität mit zunehmender Dehnrates zu erkennen. Das ist vorwiegend auf die aufgenommenen SER-Kurven dieser Proben zurückzuführen. Mit steigendem PP-Anteil werden die gemessenen Dehnrates ungleichmäßiger sowie schlechter reproduzierbar, was die ohnehin etwas ungenaue Auswertung dieser Messungen weiter erschwert. Außerdem sind SER-Messungen sehr empfindlich gegenüber möglichen Querschnittsveränderung beim sogenannten Durchhängen der Probe und unpräziser Probenplatzierung vor der Messung.

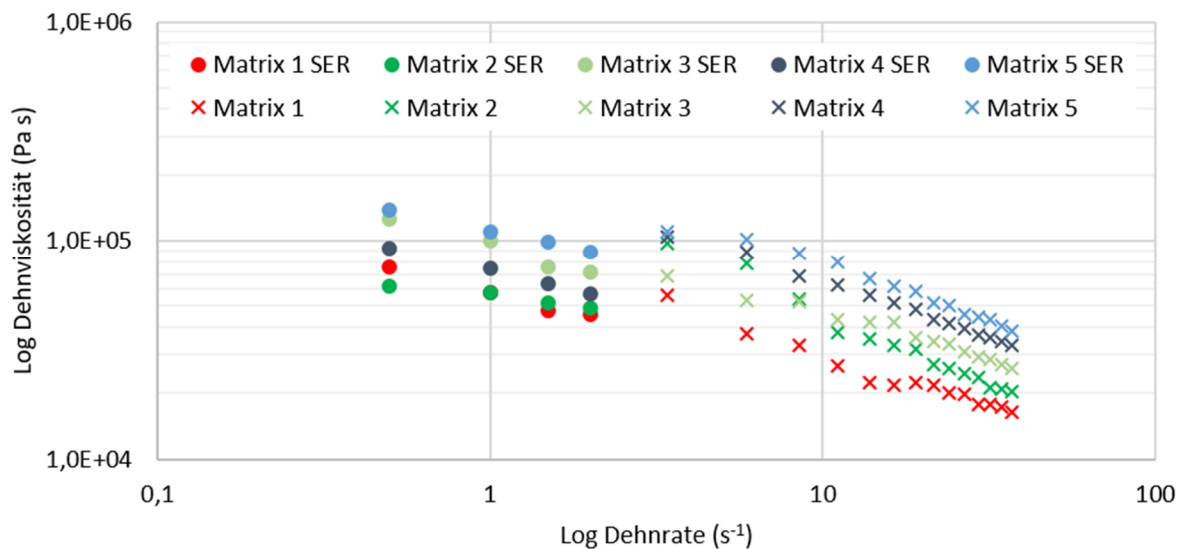


Abbildung 79: Gegenüberstellung der mittels SER und Online-Extrusionsrheometer gemessenen Dehnaviskositäten der fünf Matrixpolymere.

5.3.3 Einfluss des eingesetzten Treibgases auf die viskoelastischen Materialeigenschaften

Der Einfluss von Treibmitteln auf die Viskosität von Polymeren während des Schäumprozesses ist ein häufig diskutiertes Thema. Für die Schaumextrusion von Schäumen mittlerer und hoher Dichte gibt es jedoch kaum verfügbare Daten.

Wie die Untersuchungen am Online-Extrusionsrheometer in den nachfolgenden Abbildungen zeigen, ist der Einfluss der gewählten Dosierungen der physikalischen und chemischen Treibmittel auf die Viskositäten relativ gering. Daher wurde bei sämtlichen in diesem Kapitel dargestellten Messungen die höhere Treibmittelbeladung (physikalisch: 0,1 M.-% Stickstoff und chemisch: 8 M.-% CBA) gewählt.

Abbildung 80 zeigt eine Gegenüberstellung der gemessenen Scherviskositätskurven von reinem LDPE (Matrix 5) ohne Treibmittelzusatz (durchgezogene Linie) und jenen Kurven die bei physikalischer (Rauten) und chemischer (Dreiecke) Treibmittelbeladung gemessen wurden.

Die dargestellten Messwerte zeigen eine geringe Absenkung der Scherviskosität durch die Zugabe der Treibmittel. Der beigemengte Stickstoff führt zu einer durchschnittlichen Viskositätsreduktion von rund 4 %, das chemische Treibmittel senkt die Scherviskosität um rund 8 % im Vergleich zur reinen Schmelze. Diese Effekte sind in vergleichbaren Größenordnungen bei allen fünf Polymeren zu beobachten (siehe Tabelle 19).

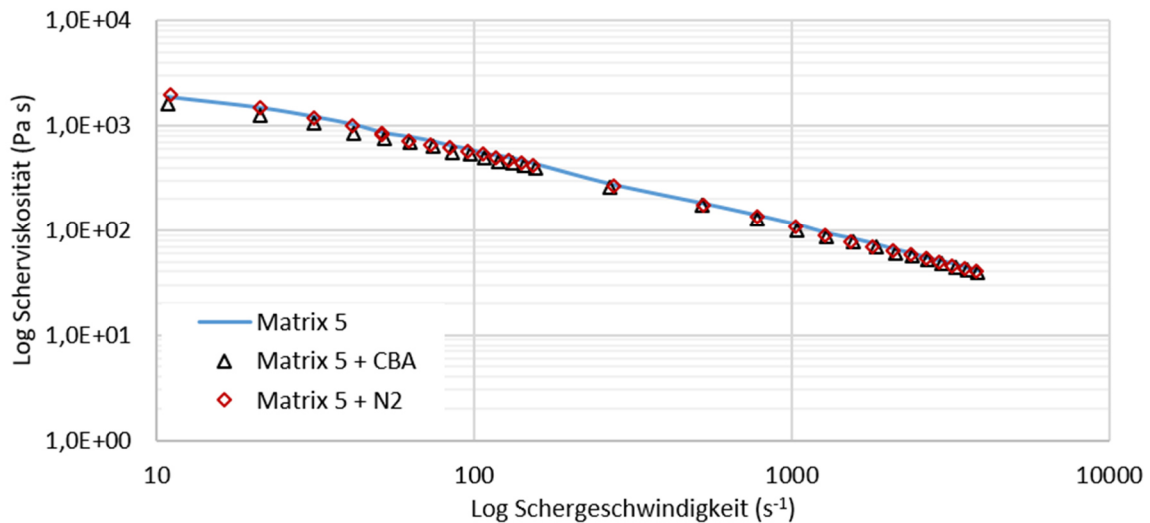


Abbildung 80: Auswirkungen von physikalischer (0,1 M.-% Stickstoff) und chemischer (8 M.-% 05TR) Treibmittelbeladung auf die Scherviskosität von Matrix 5.

Tabelle 19: Veränderung der gemessenen Scherviskositäten der fünf Matrixpolymere durch die Beimengung von Stickstoff bzw. chemischem Treibmittel im Vergleich zum Matrix ohne Treibmittel.

Treibmittel	Matrix 1	Matrix 2	Matrix 3	Matrix 4	Matrix 5
8 % CBA	-5 %	-6 %	-3 %	-5 %	-8 %
0,1 % N₂	-4 %	-5 %	-2 %	-4 %	-4 %

In Abbildung 81 und Abbildung 82 ist der Einfluss der beiden eingesetzten Treibmittel auf die Dehnviskosität der beiden reinen, ungeblendeten Polymere dargestellt. Hier lässt sich kein klarer Trend erkennen wie stark das Treibmittel die Dehnviskosität beeinflusst. Bei Matrix 5 scheint es durch das chemische Treibmittel zu einer leichten Reduktion der Dehnviskosität zu kommen, bei Matrix 1 ist hingegen keine Regelmäßigkeit des Einflusses zu erkennen. Die geringen Unterschiede liegen etwa im Bereich der Messgenauigkeit des Rheometers. Eine gesicherte Aussage über den tatsächlichen Einfluss der Treibmittel auf die Dehnviskosität ist aus diesen Messungen nicht möglich. Eine Übersicht der inline gemessenen Dehnviskositäten aller fünf Matrixpolymere mit und ohne chemischen Treibmittel ist in Abbildung 87 im Anhang auf Seite 165 zu finden.

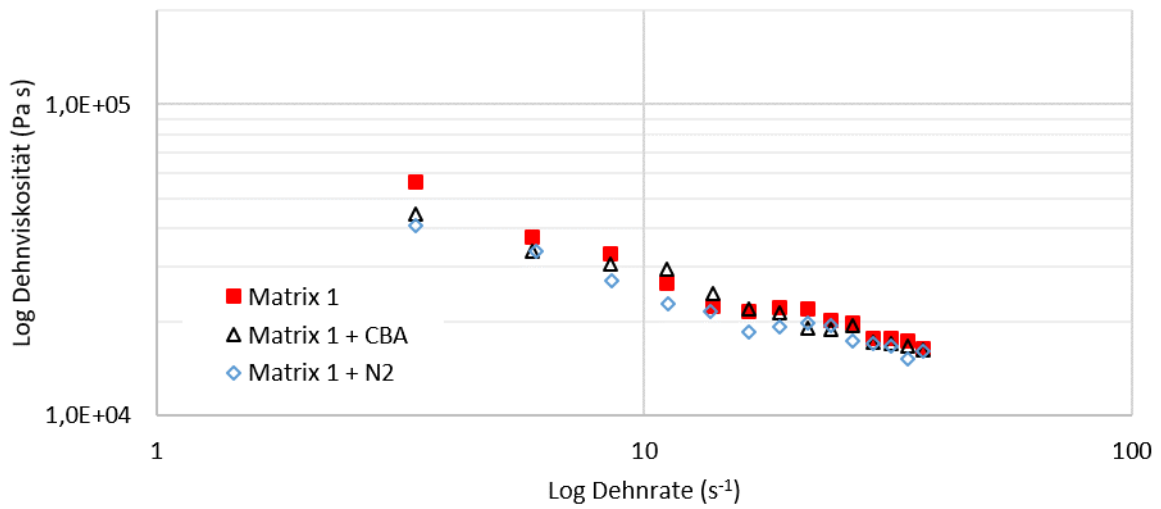


Abbildung 81: Auswirkungen von physikalischer (0,1 M.-% Stickstoff) und chemischer (8 M.-% CBA) Treibmittelbeladung auf die Dehnviskosität von Matrix 1.

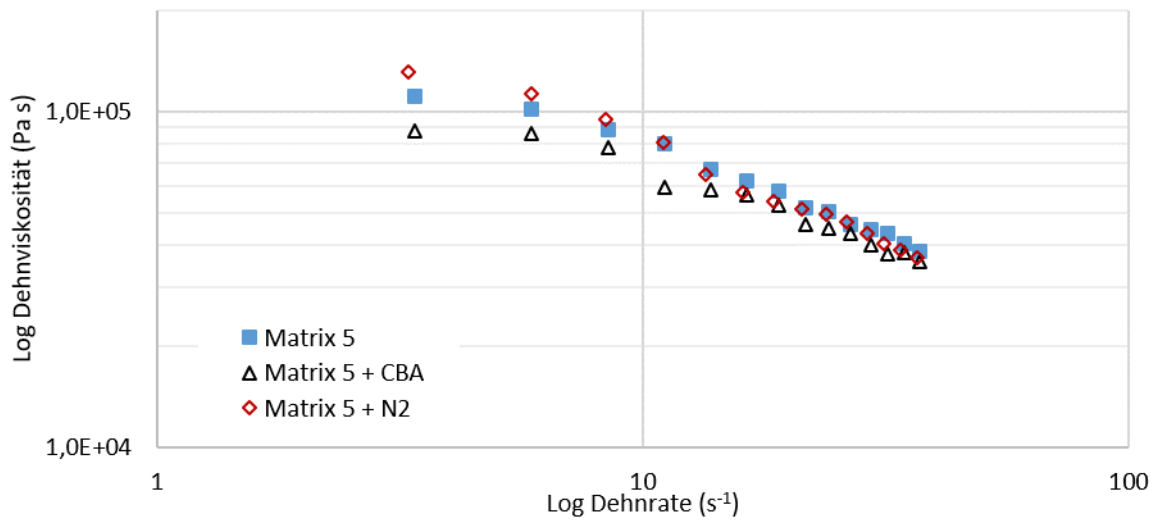


Abbildung 82: Auswirkungen von physikalischer (0,1 M.-% Stickstoff) und chemischer (8 M.-% 05TR) Treibmittelbeladung auf die Dehnviskosität von Matrix 5.

5.3.4 Abschätzbarkeit der erreichbaren Schaummorphologie über die rheologischen Eigenschaften des Matrixpolymers

Die Gegenüberstellung der Schaummorphologien der mit unterschiedlichem Matrixpolymeren hergestellten Proben und der gemessenen rheologischen Materialeigenschaften stellt aufgrund der vielen unterschiedlichen wechselwirkenden Einflussfaktoren eine gewisse Herausforderung dar. Ein offensichtlicher Trend zeigt sich bei der erreichbaren Dichtereduktion der physikalisch geschäumten Proben. Ein höherer LDPE-Anteil in den Materialformulierungen, welcher zu einem Anstieg der Nullviskosität und der Dehnviskosität führt, ermöglicht die Herstellung von Schäumen mit geringeren Produktdichten. Die Zellgrößen bleiben bei der Verwendung von geeigneten Nukleierungsmitteln für beide Düsen annähernd konstant. Somit sind die erreichten Zelldichten mit einem höheren LDPE Anteil bei den in dieser Arbeit eingesetzten Gasmengen am höchsten. Werden jedoch aufgrund eines schlechten Nukleierungsmittels oder zu geringer Deformation der Schmelze im Düsenbereich nicht ausreichend Zellen nukleiert, dann kommt es zu einem starken Wachstum und zu Zusammenschlüssen der wenigen vorhanden Schaumzellen. Der Vergleich der Schaumeigenschaften aller physikalisch geschäumten Proben zeigt, dass mit Matrix 3, welche durchschnittliche Scher- und Dehnviskositäten sowie die höchste Gleichgewichtsnachgiebigkeit aufweist die gleichmäßigsten Schaummorphologien erreicht werden können.

Betrachtet man die Ergebnisse der chemischen Schaumextrusion zeigt sich ein etwas anderes Bild. Die erreichbaren Dichtereduktionen sind weitgehend unabhängig von dem eingesetzten Matrixpolymer. Die kleinsten Zelldurchmesser wurden mit den Matrixpolymeren 3 und 4 erreicht. Die Unterschiede zwischen den Schaumstrukturen der unterschiedlichen Matrixpolymere sind jedoch deutlich geringer als beim physikalischen Schäumen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass immer, sowohl beim physikalischen als auch beim chemischen Schäumen, die gesamte Materialformulierung bzw. das gesamte für die Schaumherstellung relevante System betrachtet werden muss. Wenn, wie in dieser Arbeit, Polymere eingesetzt werden, die sich zur Schaumherstellung gut eignen, dann haben Faktoren wie das Nukleierungsmittel und die Prozessparameter mehr Gewicht als das eingesetzte Polymer. Die Auswahl eines geeigneten Matrixpolymers stellt dennoch eine wesentliche Herausforderung bei der Schaumherstellung dar und bietet eine sehr gute Möglichkeit die Produkteigenschaften zu optimieren. Es hat sich gezeigt, dass rheologische Kenngrößen wie die Nullviskosität, die Gleichgewichtsnachgiebigkeit sowie die Dehnviskosität wertvolle Informationen zur Optimierung der Qualität von geschäumten Produkten mittlerer und hoher Dichte liefern können. Gerade bei der physikalischen Schaumextrusion sind eine hohe Schmelzesteifigkeit sowie eine hohe Elastizität der Polymermatrix entscheidend um bei höheren Gasbeladungen eine feine Zellstruktur und eine hohe Zelldichte erreichen zu können. Voraussetzung hierfür ist jedoch eine hohe Nukleierungsrate.

Der Einfluss der niedrigen eingesetzten Treibmittelmengen auf das viskoelastische Materialverhalten der Schmelzen ist vergleichsweise gering und kann bei der Material und der Prozessführung zur Herstellung von vergleichbaren Schäumen vernachlässigt werden. Ein signifikanter Einfluss ist jedoch bei einer Steigerung des Treibmittelgehalts in der Materialformulierung zu erwarten.

5.4 Gegenüberstellung von physikalischer und chemischer Schaumextrusion

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche erlauben es den Einfluss von Matrixpolymeren, Nukleierungsmittel, Schäumgrad und von in der Düse eingebrachten Deformationen auf die Schaummorphologie von physikalisch und chemisch geschäumten Polymeren vergleichend gegenüberzustellen.

Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass die physikalische Schaumextrusion ein breites Feld an Möglichkeiten bietet, um die Schaumeigenschaften gezielt steuern zu können. Um Schäume mit einer ansprechenden Schaumstruktur erreichen zu können muss eine ausreichende Zellnukleierung ermöglicht werden. Dabei ist die Wahl eines geeigneten Nukleierungsmittels von zentraler Bedeutung. Ein weiterer wesentlicher Ansatzpunkt zur Erhöhung der Anzahl der nukleierten Schaumzellen ist die gezielte Einbringung von Scher- und Dehndeformationen. Es konnte gezeigt werden, dass durch eine Erhöhung der in der Düse eingebrachten Deformationsarbeit die schlechtere Nukleierungswirkung von Kreide teilweise kompensieren werden konnte und somit die Zelldichte erhöht und die mittleren Zelldurchmesser deutlich verringert werden konnten. Bei jenen Proben, bei denen Talkum als Nukleierungshilfsmittel eingesetzt wurde, konnte die Zellmorphologie ebenfalls deutlich verbessert werden. Diese Ergebnisse bestätigen, dass das Düsenkonzept mit einem dynamischen Staubalken zur Steuerung der eingebrachten Deformation ein vielversprechender Ansatz zur Verbesserung der Zellmorphologie von geschäumten Flachfolien ist. Durch die flexibel einstellbare Dosierung des Treibgases lässt sich die Dichtereduktion, abhängig von der Verarbeitungsanlage, in einem relativ breiten Rahmen gezielt steuern. Die Vielzahl an Beeinflussungsmöglichkeiten bietet einerseits großartige Möglichkeiten zur Herstellung maßgeschneiderter Schaumstrukturen, setzt aber auf der anderen Seite ein gutes Prozess- und Materialverständnis voraus, da bereits kleine Änderungen in der Prozessführung oder der Materialformulierung gravierende Auswirkungen auf die erreichbare Schaumstruktur haben können.

Die chemische Schaumextrusion ist im Vergleich zum physikalischen Schäumen ein robusterer Prozess, bei dem Veränderungen in der Prozessführung oder der Materialformulierung wesentlich geringere Konsequenzen für die Produktqualität haben. Das bringt den Vorteil mit sich, dass eine Umstellung von einem kompakten auf ein geschäumtes Kunststoffbauteil relativ leicht vonstattengehen kann. Die nötigen Adaptierungen an der eingesetzten Extrusionsanlage halten sich im Vergleich zur physikalischen Schaumextrusion in Grenzen. Bei der Zusammenstellung der Materialformulierung sind ebenfalls weit weniger Faktoren zu berücksichtigen. Selbst der Einsatz von Zuschlagstoffen wie Kreide, die sich bei der Schaumnukleierung in der physikalischen Schaumextrusion als weitgehend schlecht geeignet erwiesen hat, ist problemlos möglich. Jedoch zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass eine gezielte starke Beeinflussung bzw. deutliche Verbesserung der Schaummorphologie nur sehr schwer möglich ist. Weder die rheologischen Materialeigenschaften noch zusätzlich beigemengte Nukleierungsmittel haben einen starken Effekt auf die Schaumstruktur. Erkenntnisse aus der physikalischen Schaumherstellung lassen sich also nicht auf den chemischen Schäumprozess übertragen. Ein weiterer Nachteil des chemischen Schäumens ist die begrenzte Möglichkeit zur Dichtereduktion. Zwar sind größere chemische Treibmitteldosierungen als sie in dieser Arbeit zum Einsatz kamen möglich, jedoch sind die

erreichbaren Dichtereduktionen begrenzt. Die vergleichsweise hohen Kosten der chemischen Treibmittel machen eine sehr hohe Dosierung solcher Masterbatches außerdem wirtschaftlich unattraktiv.

Je nach Anwendungsbereich und Anforderungsprofil des geschäumten Produktes haben beide Schäumverfahren mit ihren Vor- und Nachteilen ihre Berechtigung. Für ein einfaches Erreichen einer Gewichtsreduktion ohne konkrete Anforderungen an die Schaumstruktur bietet sich das chemische Schäumen an. Sollen jedoch konkrete Bauteil- und Schaumeigenschaften bei einer stärkeren Gewichtsreduktion umgesetzt werden, empfiehlt es sich hingegen auf die physikalische Schaumextrusion zurückzugreifen, auch wenn dafür ein weitaus tieferes Material- und Prozessverständnis vorausgesetzt werden muss.

6 Weiterführende Konzepte für die Schaumextrusion

Basierend auf den bisherigen Arbeiten im Bereich der Schaumextrusion am Polymer Competence Center Leoben (PCCL) und des Lehrstuhls für Kunststoffverarbeitung an der Montanuniversität Leoben haben sich, neben der in dieser Arbeit behandelten Themen, zahlreiche weitere Fragestellungen ergeben für die teilweise auch schon Lösungsansätze erarbeitet wurden. In diesem Abschnitt soll ein kurzer Überblick der diskutierten Themen, an deren Umsetzung aktuell teilweise gearbeitet wird, gegeben werden.

6.1 Düsenkonzept mit einem dynamischen Staubalken zur gezielten Beeinflussung der Schaumstruktur

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen ganz deutlich, dass in der Düse auftretende Scher- und Dehndeformationen - vor allem bei der physikalischen Schaumextrusion - einen bedeutenden Einfluss auf die Zellstruktur der geschäumten Proben haben. Die mittleren Zelldurchmesser konnten mit Hilfe einer höheren Scher- bzw. Dehnarbeit in der Düse auf etwa die halbe Größe reduziert werden. In weiterer Folge wurde auch eine deutliche Erhöhung der Zelldichte erreicht. Das deutet darauf hin, dass mit einer gezielten Einbringung von Scher- und Dehndeformationen im Düsenbereich eine weitere Verbesserung bzw. eine gezielte Steuerung der Schaumstruktur möglich sein sollte.

Der Aufbau des neuen Düsenkonzepts mit einem dynamischen Staubalken zur Herstellung von Flachfolien (von Prof. Langecker erfundenen und vom PCCL zum Patent [70] angemeldet) wurde bereits im Abschnitt 3.9.3 beschrieben. Über die unterschiedlichen Betriebsmöglichkeiten (Rotation in und gegen die Extrusionsrichtung sowie Oszillation) lassen sich das Strömungsprofil und die für die Nukleierung ebenfalls bedeutenden Faktoren des Druckgradienten sowie der Scherdeformation gezielt steuern. Damit soll eine direkte Einflussnahme auf die erzielbare Schaummorphologie ermöglicht werden. Zusätzlich zu der rotatorischen Bewegung des dynamischen Staubalkens soll auch eine axiale Schwingung ermöglicht werden. Die Überlegung dahinter ist, dass so zum einen eine weitere Möglichkeit zur Einbringung von Schmelzedeformationen und zur Verbesserung der Nukleierung zur Verfügung steht und zum anderen soll so die Herstellung einer über die Folienbreite homogenen Folie ermöglicht werden. Diese Bewegung soll einerseits dem bei der Folienherstellung mittels Breitschlitzdüsen auftretenden Randeinfluss entgegen wirken und andererseits für eine homogenere Zellverteilung über die Folienbreite sorgen. Außerdem soll damit dem Gardineneffekt, welcher bei der Herstellung von geschäumten Folien häufig auftritt, entgegengewirkt werden und somit die Herstellung optisch ansprechenderen Schaumfolien ermöglicht werden.

Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse im Bereich des chemischen Schäumens deuten darauf hin, dass die Deformationen bei dieser Art der Schaumherstellung einen deutlich geringeren Einfluss auf die Zellgröße und Zelldichte haben. Somit sind die zu erwartenden Verbesserungen der Schaumstruktur durch den Einsatz einer solchen Düse für die Herstellung chemisch geschäumter Folien geringer als bei der physikalischen Schaumherstellung. Durch die axiale Bewegung des Balkens ist jedoch auch für chemisch geschäumte Folien eine vergleichbare Verbesserung der Folienhomogenität über die Breite zu erwarten.

6.2 Konzept eines Prozess Scale-up für die Schaumextrusion

Die Übertragung technischer Prozesse vom Labormaßstab auf industrielle Fertigungsanlagen ist in der Kunststoffverarbeitung von großem Interesse. Zum Scale-up von Extrudern wurden von zahlreichen Arbeitsgruppen intensive Forschungen auf diesem Gebiet betrieben und etliche Veröffentlichungen getätigt [13, 30, 82, 107, 108].

Die grundlegenden Überlegungen um die physikalischen Zusammenhänge bei einem Prozess-Scale-up erfassen und übertragen zu können liefert die Ähnlichkeitstheorie, deren Grundlagen und Anwendung Pawlowski in seinem Buch zur Ähnlichkeitstheorie [104] detailliert behandelt. Die Übertragung von kleineren Anlagen im Labormaßstab auf solche im Industriemaßstab erfolgt hier unter Zuhilfenahme von dimensionslosen Kennzahlen (dimensionslose pi-Variable), die die Zusammenhänge von den wesentlichen physikalischen Größen beschreiben.

6.2.1 Dimensionslose Kennzahlen

Für die unterschiedlichsten technischen Anwendungen sind unterschiedliche physikalische Größen von Interesse. Mittels einer sogenannten Relevanzliste sind vorab die systemrelevanten Größen für den zu übertragenden Prozess zu erfassen. Diese stellt die Basis für die Erstellung eines entsprechenden Satzes an linear-unabhängigen pi-Variablen dar. Das Vorgehen zur Erstellung solcher pi-Sätze wird von Pawlowski [104] schrittweise beschrieben.

Nach dem Ansatz von Pawlowski [104–106] gibt es in der Ähnlichkeitstheorie zu Schneckenmaschinen sieben unabhängige dimensionsbehaftete Größen (Volumendurchsatz \dot{V} , Schneckendrehzahl n , Druckdifferenz Δp , Viskosität η , Antriebsleistung P , Zylinderdurchmesser D und Schneckenlänge L) für gefüllte Schnecken. Diese lassen sich mittels der folgenden Beziehungen auf drei dimensionslose Parameter reduzieren:

- Durchsatz: $\frac{\dot{V}}{nD^3}$
- Druck: $\frac{\Delta p D}{\eta n L}$
- Leistung: $\frac{P}{\eta n^2 L D^2}$

Mit diesen Zusammenhängen werden zunächst nur die äußeren Abmessungen, nicht aber die Schneckengeometrie berücksichtigt. Außerdem erfolgen diese Berechnungen mit Newtonschen Fluiden und nicht mit viskoelastischen Schmelzen. Für eine ähnlichkeitstheoretische Behandlung von Polymerextrudern muss die Zahl der berücksichtigten dimensionsbehafteten Größen um unterschiedliche relevante Faktoren, wie die Tiefe des Schneckenkanals oder die Steigung sowie um Größen, welche die Viskosität und den Prozess beeinflussen (z.B. Temperatur oder Dichte), erweitert werden.

Ein Beispiel für einen vollständigen Satz pi-Variable ist in Tabelle 20 für einen Einschneckenextruder angegeben.

Tabelle 20: Pi-Satz zur Beschreibung der relevanten physikalischen Größen und Zusammenhänge in einem Einschneckenextruder [56].

Gleiche spezifische Antriebsleistung	$\pi_1 = \frac{P}{\dot{V}\rho c_v(T_M - T_R)}$
Gleiche spezifische Heizleistung	$\pi_2 = \frac{H}{\dot{V}\rho c_v(T_M - T_R)}$
Gleiche Druckverhältnisse	$\pi_3 = \frac{p}{\rho c_v(T_M - T_R)}$
Gleiche Mischwirkung	$\pi_4 = \frac{\dot{V}_D}{\dot{V}_S}$
Gleiche Wärmeübertragungsverhältnisse	$\pi_5 = \frac{\alpha h}{\lambda}$
Gleiche thermische Homogenität	$\pi_6 = \frac{\lambda \Delta T_H D L}{\dot{V}\rho c_p(T_M - T_R)h}$

Zur Übertragung von den relevanten Größen von Labor- auf Industrieextruder werden des Weiteren Übertragungsexponenten für die zu überführende Größe benötigt. In Tabelle 21 sind jene für die Durchmesserübertragung eines Einschneckenextruders angegeben.

Tabelle 21: Übertragungsexponenten und Änderung von Schneckenlänge L , Gangtiefe h , Schneckendrehzahl n und Steigung s in Abhängigkeit vom Schneckendurchmesser. [56]

Schneckenlänge	$L \sim D^{1+\omega}$
Gangtiefe	$h \sim D^\psi$
Drehzahl	$n \sim D^{-x}$
Steigung	$s \sim D^\varepsilon$

Mithilfe dieser Größen lassen sich Ähnlichkeitsbeziehungen aufstellen anhand derer ein Scale-up erfolgen kann. Wesentlich ist hier, dass für eine Übertragung sämtliche Größen und Beziehungen bekannt sein müssen. Im Falle der Schaumextrusion kommen zu den für die konventionelle Extrusion benötigten Kennzahlen noch weitere hinzu. Hier spielen die, schon in den theoretischen Grundlagen diskutierten, für das Schäumen essentiellen Größen wie Löslichkeit (3.3.1), Diffusion (3.3.3) sowie der Einfluss und die Wechselwirkungen dieser Größen mit den herrschenden Drücken und Temperaturen eine wesentliche Rolle. Um also mit einem Prozess Scale-up beginnen zu können, ist es notwendig, die bekannten Daten möglichst umfassend zu erfassen und zu dokumentieren um eine, dem Prozess entsprechende Relevanzliste erstellen zu können.

6.2.2 Erfassung der wesentlichen Prozess- und Materialdaten

Zur Umsetzung eines Scale-ups sind zunächst eine umfangreiche und detaillierte Versuchsplanung mittels eines entsprechenden DoE-Versuchsplans notwendig. Mithilfe der Ergebnisse einer solchen Versuchsserie sind die prozessrelevanten Größen und deren Einfluss auf den Prozess und das Schäumergebnis zu evaluieren. Darauf aufbauend ist eine Relevanzliste zu erstellen.

In Abbildung 83 sind die wesentlichen Interaktionen und Einflüsse von den einzelnen Komponenten einer Schaumrezeptur, der Prozessbedingungen und deren Einfluss auf das geschäumte Produkt dargestellt. Aufgrund einer besseren Übersichtlichkeit sind nur die wichtigsten Wechselwirkungen dargestellt. Es soll an dieser Stelle jedoch erwähnt werden, dass einzelne Komponenten wie das Polymer oder das gewählte Treibmittel auch Einfluss auf andere dargestellte Faktoren wie etwa auf die Diffusion haben.

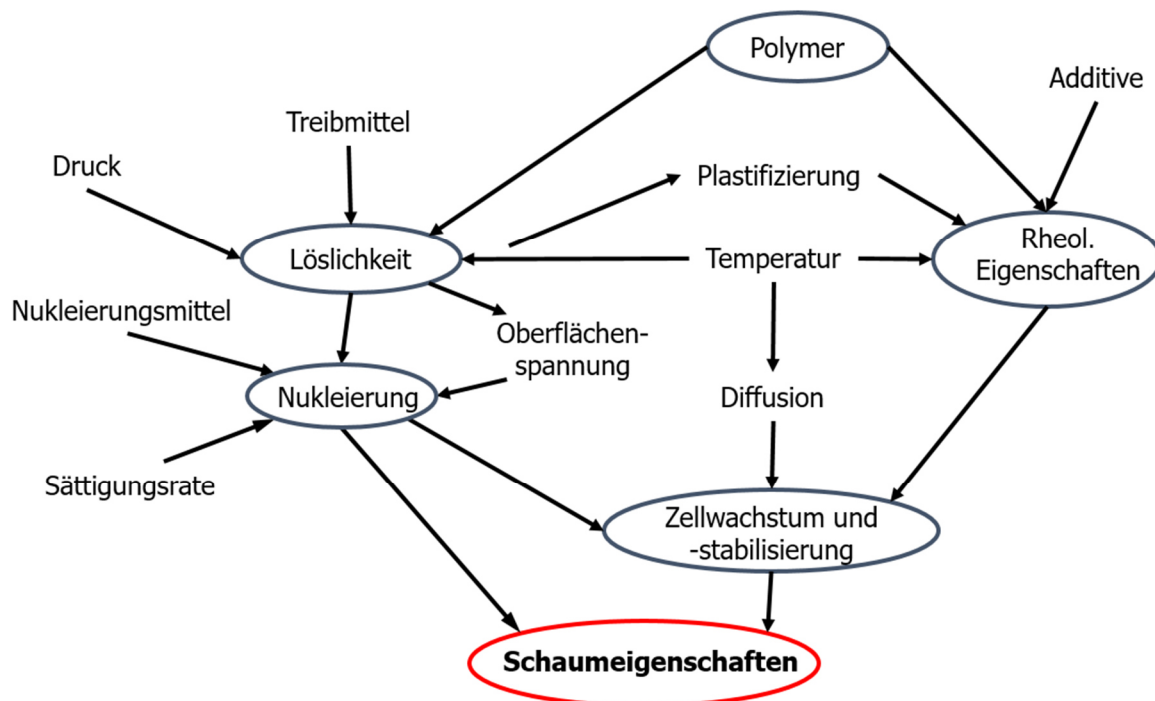


Abbildung 83: Wesentliche Zusammenhänge beim Schäumen von Kunststoffen nach Ruckdäschel [112].

Diese Vielzahl an material- und prozessabhängigen Faktoren, die sich gegenseitig sowie die erreichbare Schaumstruktur beeinflussen, macht deutlich, wie umfangreich ein entsprechender Versuchsplan und wie zahlreich die zu erfassenden Daten sein müssen. Daher scheint für die Umsetzung eines Scale-ups die Erstellung einer Datenbank, mit welcher die Materialeigenschaften, die Prozessbedingungen sowie die resultierenden Schaumeigenschaften erfasst und verknüpft werden, unumgänglich.

In einer solchen Datenbank müsste jede geschäumte Rezeptur ausgehend von der Polymermatrix (Abbildung 84), über das Nukleierungsmittel (Abbildung 85) bis zum Treibmittel (Abbildung 86) detailliert charakterisiert und beschrieben werden.

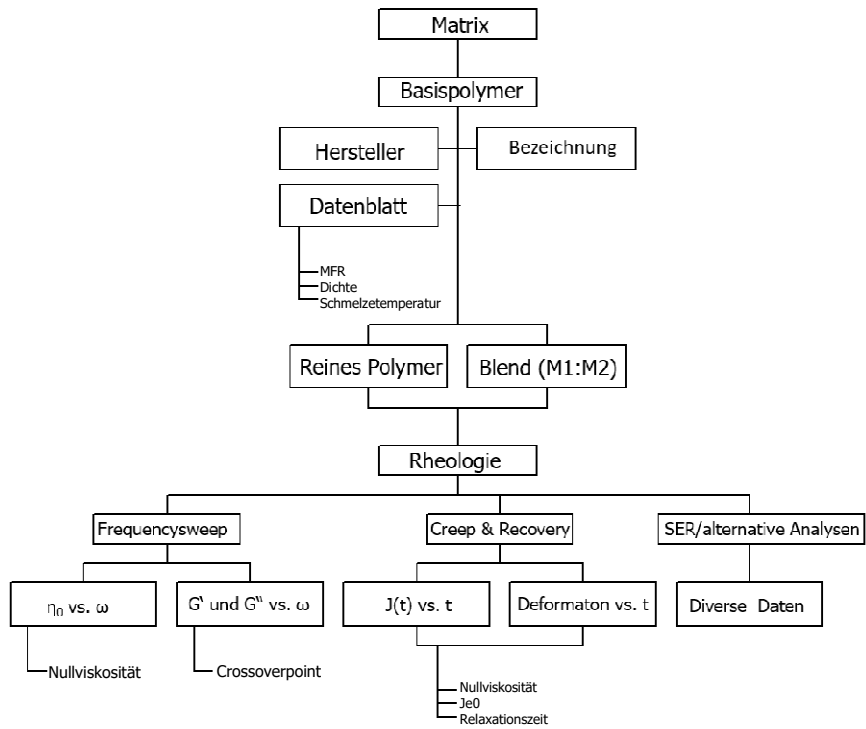


Abbildung 84: In einer Datenbank zu erfassende Materialdaten der Polymermatrix.

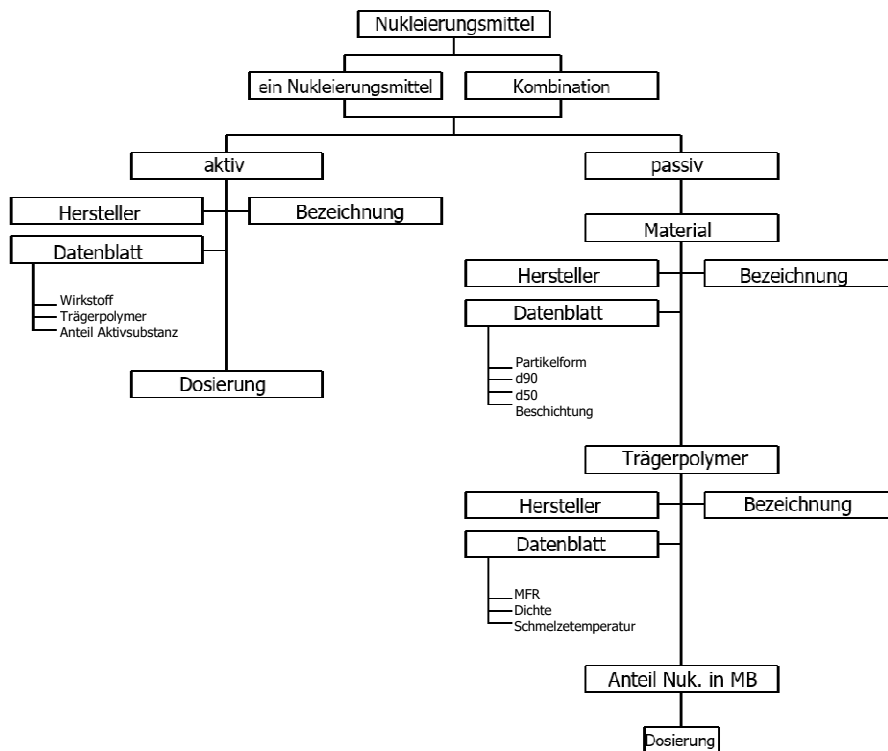


Abbildung 85: In einer Datenbank zu erfassende Materialdaten des Nukleierungsmittels.

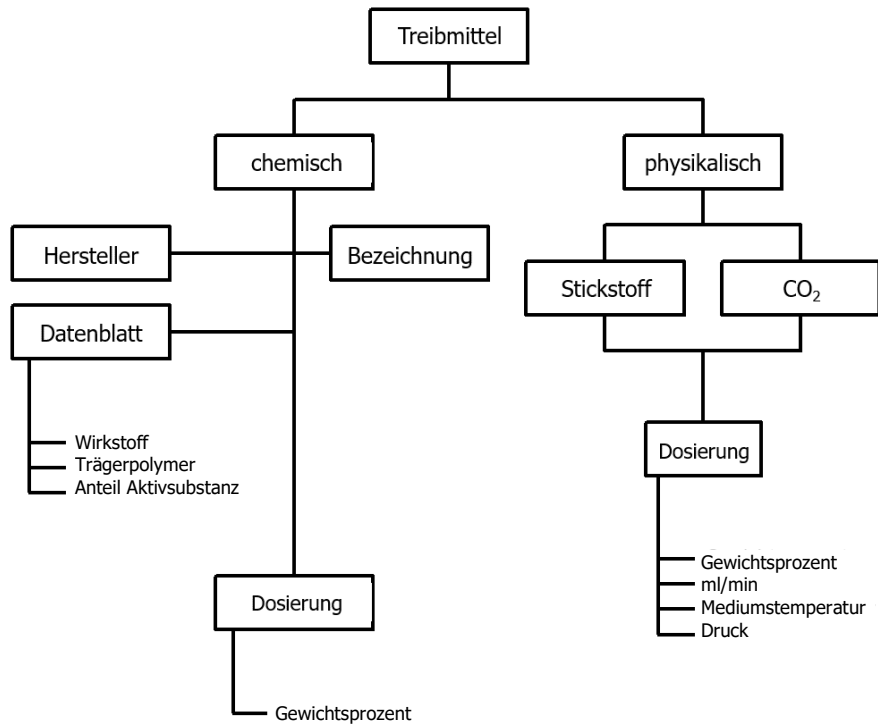


Abbildung 86: In einer Datenbank zu erfassende Materialdaten des Treibmittels.

Neben diesen Informationen, welche die Materialformulierung betreffen, sind in ähnlicher Form auch möglichst umfassende Informationen zur eingesetzten Extrusionsanlage zu sammeln und zu dokumentieren. Dazu gehören neben den Anlagen- und Schneckengeometrien, die in der Regel für eine Versuchsserie an einer Anlage als konstant angenommen werden können, auch sämtliche eingestellten Prozessbedingungen, wie das Temperaturprofil, die Schneckendrehzahl sowie die während der Schaumextrusion aufgenommenen Prozessparameter (Druckprofil, Massetemperatur, eventuell auch inline gemessene Viskositäten etc.) und die eingesetzte Düsengeometrien. Schlussendlich werden noch Informationen über die erzielten Schaumeigenschaften benötigt. Mit einer umfangreichen Erfassung und Verknüpfung all dieser Informationen sollten wertvolle Informationen über die Gewichtung einzelner Parameter sowie über eventuell auftretende Wechselwirkungen gewonnen werden.

Für ein Scale-up werden dann noch weitere Informationen, wie beispielsweise die Löslichkeit oder das Diffusionsverhalten des eingesetzten Treibmittels im eingesetzten Polymer benötigt. Die Schwierigkeit hierbei liegt darin, dass diese für das Schäumen wesentliche Faktoren stark von den herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen während der Schaumextrusion sowie von der Gaskonzentration in der Materialformulierung abhängen und somit mit den Prozessbedingungen in Wechselwirkung stehen. Außerdem ist die Ermittlung von Löslichkeiten und dem Diffusionsverhalten von Gasen in Schmelzen messtechnisch nicht trivial.

Auf dem Weg zu einer erfolgreichen Umsetzung eines Prozess Scale-ups in der Schaumextrusion gibt es noch etliche Herausforderungen zu bewältigen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen unterschiedliche Möglichkeiten der Einflussnahme auf die Schaumstruktur von physikalisch und chemisch geschäumten Polyolefinen. Es wurden 90 unterschiedliche Materialformulierungen (40 physikalisch und 50 chemisch) an einem fördersteifen Einschneckenextruder geschäumt. Diese 90 Materialformulierungen unterschieden sich in der Polymermatrix, der Art und Menge des eingesetzten Nukleierungsmittels und der Menge des eingesetzten physikalischen (Stickstoff) und chemischen Treibmittels. Um den Einfluss von Scher- und Dehndeformationen auf die Zellnukleierung zu untersuchen kamen bei der Schaumherstellung zwei unterschiedliche Runddüsengeometrien zum Einsatz. Die hergestellten Schäume wurden hinsichtlich ihrer Zellmorphologie und der erzielten Dichtereduktion analysiert. Neben den Schäumversuchen wurden im Rahmen dieser Arbeit zahlreiche rheologische Untersuchungen durchgeführt. Zusätzlich zu den klassischen Untersuchungen am Kegel/Platte-Rheometer und SER-Untersuchungen kam auch ein neuartiges Online-Dehnrheometer, das die Analyse des dehn- und scherrheologischen Materialverhaltens der Schmelze – mit und ohne Gasbeladung – direkt während dem Extrusionsprozess ermöglicht.

Die Einflüsse der unterschiedlichen Nukleierungsmittel, der in der Düse eingebrachten Deformationsarbeit und der gemessenen dehn- und scherrheologischen Schmelzeigenschaften auf die mittels physikalischer und chemischer Schaumextrusion hergestellten Schaumstrukturen wurden analysiert und vergleichend gegenübergestellt.

Es hat sich gezeigt, dass die Schaumstruktur von physikalisch geschäumten Polymeren sowohl über die Prozessbedingungen als auch über die Materialformulierung stark beeinflusst werden kann. Ein ganz wesentlicher Einflussfaktor ist das eingesetzte Nukleierungsmittel. Ein weniger gut geeignetes Nukleierungsmittel wie Kreide führt – verglichen mit Talkum – zu einer wesentlich gröberen Schaumstruktur. Eine Erhöhung der Menge des eingesetzten Nukleierungsmittels in der Materialformulierung hat, solange es zu keinen Agglomerationen kommt, eine Zunahme der zur Verfügung stehenden Nukleierungsstellen zur Folge. Das bewirkt bei den eingesetzten Dosierungen eine feinere Porenstruktur. Basierend auf diesen Ergebnissen kann Hypothese 2a als bestätigt angesehen werden.

Eine Erhöhung des Treibmittelanteils in einer Materialformulierung führt zu einer Reduzierung der Probendichte. Solange die Schmelzesteifigkeit des Matrixpolymers ausreicht um Zellzusammenschlüssen entgegenzuwirken, steigt auch die Zelldichte an. Bei größeren Gasmengen ist, auf Extrusionsanlagen wie jener die in dieser Arbeit zum Einsatz kam, jedoch mit Gasverlusten und auch Zellzusammenschlüssen zu rechnen. Das führt zum einen zu größeren und ungleichmäßigeren Zellen sowie, abhängig von der Menge der Gasverluste, zu höheren Dichte- und Zelldichtewerten.

Durch den Einsatz einer Düse mit welcher eine größere Scher- und Dehndeformation in die Schmelze eingebracht wird, kann die Nukleierungsrate deutlich erhöht werden und somit die mittlere Zellgröße reduziert und die Zelldichte erhöht werden. Dieser Einfluss war bei allen physikalisch geschäumten Proben deutlich zu erkennen. Besonders auffällig ist, dass die schlechte Nukleierungswirkung von Kreide mit Hilfe der Scher- und Dehndeformationen relativ gut kompensiert werden konnte und die Schaummorphologien deutlich verbessert werden konnten. Die Hypothese 3a, welche von einer deutliche Verbesserung der Zellmorphologie durch eine Erhöhung der Dehn- und Scherdeformationsarbeit ausgeht kann somit als verifiziert

angesehen werden.

Die Etablierung eines klaren Zusammenhangs aus den gemessenen rheologischen Kennwerten und den erreichbaren Schaumeigenschaften ist aufgrund mehrerer Faktoren nicht so einfach möglich. Zunächst zeigen die übrigen untersuchten Einflussfaktoren einen dominanteren Einfluss auf die Zellgröße als die eingesetzten Matrixpolymere und zum anderen treten offensichtlich relativ starke Wechselwirkungen zwischen einzelnen Einflussfaktoren auf, welche klare Aussagen aus den vorliegenden Ergebnissen erschweren. Es ist jedoch anzunehmen, dass eine Abschätzung mit Hilfe einer Kombination aus mehreren viskoelastischen Eigenschaften wie der Gleichgewichtsnachgiebigkeit und der Dehn- und Scherviskosität möglich sein könnte, wenn die restlichen Parameter konstant gehalten werden. Ein deutlicher Zusammenhang zeigt sich beispielsweise zwischen dem eingesetzten Matrixpolymer und der Probendichte: Durch eine Erhöhung des LDPE-Anteils in der Rezeptur und damit einer Erhöhung der Scher- und Dehnviskosität lässt sich eine stärkere Reduktion der Dichte erreichen. Dieser Trend steht in direktem Zusammenhang mit der Schmelzefestigkeit und der Dehnviskosität. Die Hypothese 1a kann mit den vorliegenden Ergebnissen jedoch nicht als bestätigt angesehen werden.

Bei der chemischen Schaumextrusion hingegen sind die Möglichkeiten zur Beeinflussung der Zellstruktur und der Dichtereduktion im Vergleich zum physikalischen Schäumen äußerst begrenzt. Weder die Art noch die Menge des zusätzlich eingesetzten Nukleierungsmittels hat einen signifikanten Einfluss auf die erzielte Schaumstruktur. Somit sind die Annahmen aus Hypothese 1c erfüllt. Ein limitierender Faktor scheint hingegen das viskoelastische Verhalten des Matrixpolymers zu sein. Überschreitet die Schmelzesteifigkeit bzw. die Viskosität ein gewisses Maß, kommt es zur Ausbildung größerer Zellen, wie das bei den Schäumen der Matrix 5 (reines LDPE) zu beobachten ist. Die durch die unterschiedliche Düsengeometrie veränderte Deformationsarbeit hat einen deutlich geringeren Einfluss auf die mittleren Zellgrößen als bei der physikalischen Schaumextrusion, führt jedoch bei einem Großteil der Proben zu einer Verbesserung der erreichten Zellmorphologie. Somit kann Hypothese 2b ebenfalls als verifiziert angesehen werden.

Die mittleren Zelldurchmesser der chemisch geschäumten Proben sind nichts destotrotz für alle analysierten Materialformulierungen relativ gering und Zelldichten entsprechend hoch. Es muss jedoch bei der Betrachtung dieser Werte berücksichtigt werden, dass die Gesamtdichte aller chemisch geschäumten Proben vergleichsweise groß und somit der Schäumgrad vergleichsweise gering ist. Selbst die Verdopplung der eingesetzten Treibmittelmenge hatte nur einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Produktdichte. Mit einer noch stärkeren Erhöhung des CBA-Anteils wäre zwar ein weiteres Absenken der Dichte möglich, jedoch sind diese Möglichkeiten limitiert und führen auch zu einem Anstieg der Produktkosten, da die chemischen Treibmittelmaterbatches im Vergleich zum Trägerpolymer verhältnismäßig teuer sind.

Die chemische Schaumextrusion ist also ein wesentlich robusterer Prozess als das physikalische Schäumen und weit weniger abhängig von der Zusammensetzung der Materialformulierung. Das ermöglicht auf der einen Seite zwar eine größere Flexibilität bei der Materialauswahl und der Zusammenstellung der Materialformulierungen, schränkt jedoch die Dichtereduktion und die gezielte Steuerung der Schaumeigenschaften für spezifische Anwendungen deutlich ein. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es zwischen der physikalischen und der chemischen

Schaumextrusion wesentliche Unterschiede zu beachten gibt und eine Übertragung von Erkenntnissen von dem einen zum anderen Schäumprozess in der Regel nicht zulässig sind.

Das neuartige Online-Rheometer liefert über einen breiten Schergeschwindigkeitsbereich (etwa 2 s^{-1} bis rund $4 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$) gut reproduzierbare Werte für die Scherviskosität des Polymers unter Verarbeitungsbedingungen. Die gemessenen Viskositätskurven stimmen weitestgehend auch mit jenen Kurven überein, die am Kegel/Platte-Rheometer gemessen wurden. Mit dem Online-Rheometer ist ebenfalls eine unkomplizierte Ermittlung der Dehnviskositäten über einen größeren Dehnratenbereich möglich. Die gemessenen Werte sind mit Ausnahme der geringsten aufgezeichneten Dehnrates, gut reproduzierbar. Der Vergleich mit den am SER-Modul gemessenen Kurven zeigt, dass die inline ermittelten Dehnviskositäten deutlich höher sind. Aufgrund der Vielzahl an möglichen Fehlerquellen, die die SER-Messung und deren Auswertung mit sich bringt und der größeren Schwankungen bei der Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen sind die inline gemessene Werte als vertrauenswürdiger einzustufen. Ein weiterer Vorteil der Inline-Ermittlung der Dehnviskosität im Vergleich zur SER-Messung ist der Messbereich der Geräte. Während mit dem SER nur geringe Dehnraten reproduzierbar gemessen werden können, liefert das Inline-Rheometer Dehnviskositäten für Dehnraten bis zu rund 40 s^{-1} .

Die Messung der Dehn- und Scherviskositäten von gasbeladenen Schmelzen lieferte, gleich wie die Messung der reinen Polymere, gut reproduzierbare Messwerte. Der Einfluss des physikalischen und chemischen Treibmittels ist jedoch aufgrund der geringen eingesetzten Mengen deutlich niedriger als erwartet. Hypothese 1b muss daher verworfen werden.

Aufbauend auf diesen Versuchen sind Schäumversuche und inline-rheologische Charakterisierungen unterschiedlicher LDPE-Typen geplant. Um eine bessere Verbindung zwischen dehn- und scherrheologischen Materialeigenschaften und der erzielten Schaumeigenschaften herstellen zu können, werden bei diesen Untersuchungen die übrigen Variablen wie das eingesetzte Nukleierungsmittel etc. konstant gehalten werden.

Im Bereich der Inline-Analyse von gasbeladenen Schmelzen sind weitere Versuche mit höheren Gasdosierungen und der Einsatz von weiteren Polymeren geplant. Außerdem wird auch der Einfluss von CO_2 , dessen Löslichkeit sich ja stark von jener von dem hier verwendeten Stickstoff unterscheidet, auf das viskoelastische Verhalten der Polymere während der Verarbeitung untersucht werden.

Weiters steht die Realisierung der Breitschlitzdüse mit dynamischem Staubalken (siehe dazu auch Abschnitt 3.9.3 und Abschnitt 6.1) bevor. Hier sind umfangreiche Versuche mit unterschiedlichen Betriebszuständen des dynamischen Staubalkens geplant. Mit gezielter Einbringung von Deformationen sollen die Möglichkeiten, die das Düsenkonzept bietet, untersucht werden. Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse zur Verbesserung der Nukleierung durch im Düsenbereich eingebrachte Scher- und Dehndeformationen lassen vermuten, dass dieses Düsenkonzept, vor allem für die physikalische Schaumextrusion, interessante Möglichkeiten zur Verbesserung der Schaummorphologie von Flachfolien bietet.

8 Literatur

- [1] Aho J.; Rolón-Garrido V. H.; Syrjälä S.; Wagner M. H.: Measurement technique and data analysis of extensional viscosity for polymer melts by Sentmanat extensional rheometer (SER), *Rheologica Acta*; Vol. (49), 2010, 359–370.
- [2] AkzoNobel: Expancel Microspheres, 2016.
- [3] Al-Ghatta H.; Severini T.: Production of Foam Grade PET, *SPE Antec Tech. Papers*; Vol. (42), 1996, 1846–1849.
- [4] 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*; Vol. (30), 1990, 1330–1337.
- [5] Baldwin D. F.; Tate D. E.; Park C. B.; Cha S. W.; Suh N. P.: Microcellular Plastics Processing Technology, *Seikei-Kakou*; Vol. (Vol 6), 1994, 187–194.
- [6] Binding D. M.: An approximate analysis for contraction and converging flows, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*; Vol. (27), 1988, 173–189.
- [7] Blyler L. L.; Kwei T. K.: Flow behavior of polyethylene melts containing dissolved gases, *Journal of Polymer Science*; Vol. (35), 1971, 165–176.
- [8] Bonten C.: *Kunststofftechnik*, Carl Hanser Verlag, München, 2014.
- [9] Boone G.: Expanded Polyesters for Food Packaging, *Proceedings of Foam Conference 96*, Somerset, NJ, 1996, 145–157.
- [10] Bouix R.; Viot P.; Lataillade J.-L.: Polypropylene foam behaviour under dynamic loadings: Strain rate, density and microstructure effects, *International Journal of Impact Engineering*; Vol. (36), 2009, 329–342.
- [11] Bradley M. B.; Phillips E. M.: Novel Foamable Polypropylene Polymers, *SPE Antec Tech. Papers*; Vol. (36), 1990, 717–720.
- [12] Braun A.: *Verfahrensentwicklung von physikalisch geschäumten Polypropylenplatten für den Einsatz als Kernmaterial von Sandwichverbunden*, Dissertation; Montanuniversität Leoben, Leoben, 2010.
- [13] Carley J. F.; McKelvey J. M.: Extruder Scale-Up Theory and Experiments, *Industrial & Engineering Chemistry*; Vol. (45), 1953, 989–992.
- [14] Champagne M. F.; Gendorn R.; Vachon C.; Rampalli S.: Foaming Polyethylene with CO₂-Based Mixtures of Blowing Agent, *Proceedings ANTEC 2004*, 2004.
- [15] Chen L.; Blizard K.; Straff R.; Wang X.: Effect of Filler Size on Cell Nucleation During Foaming Process, *Journal of Cellular Plastics*; Vol. (38), 2002, 139–148.
- [16] Chen L.; Sheth H.; Wang X.: Effects of Shear Stress and Pressure Drop Rate on Microcellular Foaming Process, *Journal of Cellular Plastics*; Vol. (37), 2001, 353–363.
- [17] Chen L.; Wang X.; Straff R.; Blizard K.: Shear stress nucleation in microcellular foaming process, *Polymer Engineering & Science*, 2002, 1151–1158.
- [18] Cogswell F. N.: Converging flow of polymer melts in extrusion dies, *Polymer Engineering and Science*; Vol. (12), 1972, 64–73.
- [19] Cogswell F. N.: Measuring the Extensional Rheology of Polymer Melts, *Transactions of the Society of Rheology*; Vol. (16), 1972, 383–403.
- [20] Collier J. R.: Lubricated Flow Elongational Rheometer, 101,982, 4.8.1993.
- [21] Collier J. R.: Elongational rheometer and on-line process controller, 09/172,056, 14.10.1998.

- [22] Colton J. S.: The Nucleation of Microcellular Foams in Semi-Crystalline Thermoplastics, Materials and Manufacturing Processes; Vol. (4), 1989, 253–262.
- [23] Colton J. S.; Suh N. P.: The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: Theoretical considerations, Polymer Engineering and Science; Vol. (27), 1987, 485–492.
- [24] Costeux S.; Zhu L.: Low density thermoplastic nanofoams nucleated by nanoparticles, Polymer; Vol. (54), 2013, 2785–2795.
- [25] Cox W. P.; Merz E. H.: Correlation of dynamic and steady flow viscosities, Journal of Applied Polymer Science: Part A: General Papers; Vol. (28), 1958, 619–622.
- [26] Dean R. B.: The Formation of Bubbles, Journal of Applied Physics; Vol. (15), 1944, 446–451.
- [27] Doolittle A. K.: Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space, Journal of Applied Physics; Vol. (22), 1951, 1471–1475.
- [28] Durrill P. L.; Griskey R. G.: Diffusion and solution of gases in thermally softened or molten polymers: Part I. Development of technique and determination of data, American Institute of Chemical Engineers Journal; Vol. (12), 1966, 1147–1151.
- [29] Durrill P. L.; Griskey R. G.: Diffusion and solution of gases into thermally softened or molten polymers: Part II. Relation of diffusivities and solubilities with temperature pressure and structural characteristics, American Institute of Chemical Engineers Journal; Vol. (15), 1969, 106–110.
- [30] Fenner R. T.: The design of large hot melt extruders, Polymer; Vol. (16), 1975, 298–304.
- [31] Firadus V.; Tong P. P.; Cooper K. K.: A Developmental HDPE Foam Resin, SPE Antec Tech. Papers; Vol. (42), 1996, 1931–1936.
- [32] Flemming O. S.; Kazarian S. G.: Polymer Processing with Supercritical Fluids. In: Kemmere M. F., Meyer T. Supercritical Carbon Dioxide: WILEY-CH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005, 205–238.
- [33] Fletcher N. H.: Size Effect in Heterogeneous Nucleation, The Journal of Chemical Physics; Vol. (29), 1958, 572–576.
- [34] Franck A.: Creep Recovery measurements of Polymers, 2005.
- [35] Geißler B.: Prozessführungen und Materialformulierungen für physikalisch geschäumte Polymerprodukte, Dissertation; Montanuniversität Leoben, Leoben, 2014.
- [36] Geißler B.; Holzer C.; Laske S.; Langecker G. R.: Influence of different fillers on the processing behaviour and mechanical properties of physically foamed polyethylene, Proceedings PPS29, 2013.
- [37] Geißler B.; Langecker G. R.; Laske S.: Projektpräsentation, 2013.
- [38] Geißler B.; Laske S.; Holzer C.; Langer G. R.: The effect of particle size and coating of CaCO₃ on the foaming behavior of a styrene butadiene block copolymer, Proceedings PPS28, 2012, 184.
- [39] Geißler B.; Uray A.; Laske S.; Holzer C.; Langecker G. R.: The effect of particle size and shape of the nucleating agent on the foaming behaviour of a styrene butadiene block, Proceedings Antec 2013, 2013.
- [40] Gendron R.; Champagne M. F.: Effect of Physical Foaming Agents on the Viscosity of Various Polyolefin Resins, Journal of Cellular Plastics; Vol. (40), 2016, 131–143.

- [41] Gendron R.; Daignault L. E.: Rheological Behavior of Various Polymer Melts with CO₂, ANTEC Technical Papers; Vol. (43), 1997, 1096–1100.
- [42] Gendron R.; Daignault L. E.: Rheology of Thermoplastic Foam Extrusion Process. In: Lee S.-T. Foam Extrusion. Principles and Practice: CRC Press LCC, Boca Raton, 2000, 39–82.
- [43] Gibbs W. J.: The Scientific Papers of J. Willard Gibbs: Vol. I., Dover Publications Inc., New York, 1961.
- [44] Göttfert: Dehnungstester. <https://www.goettfert.de/produkte/dehnungstester.html> (Abgerufen am: 17.12.2018).
- [45] Han C. D.: Multiphase Flow in Polymer Processing, Academic Press, INC, New York, 1981.
- [46] Han C. D.; Ma C.-Y.: Rheological properties of mixtures of molten polymer and fluorocarbon blowing agent. I. Mixtures of low-density polyethylene and fluorocarbon blowing agent, Journal of Applied Polymer Science; Vol. (28), 1983, 831–850.
- [47] Han C. D.; Ma C.-Y.: Rheological properties of mixtures of molten polymer and fluorocarbon blowing agent. II. Mixtures of polystyrene and fluorocarbon blowing agent, Journal of Applied Polymer Science; Vol. (28), 1983, 851–860.
- [48] Han C. D.; Villamizar C. A.: Studies on structural foam processing I. The rheology of foam extrusion, Polymer Engineering and Science; Vol. (18), 1978, 687–698.
- [49] Han C. D.; Yoo H. J.: Studies on structural foam processing. IV. Bubble growth during mold filling, Polymer Engineering and Science; Vol. (21), 1981, 518–533.
- [50] Han J. H.; Han C. D.: A study of bubble nucleation in a mixture of molten polymer and volatile liquid in a shear flow field, Polymer Engineering and Science; Vol. (28), 1988, 1616–1627.
- [51] Handa P. Y.; Zhang Z.; Wong B.: Effect of Compressed CO₂ on Phase Transitions and Polymorphism in Syndiotactic Polystyrene, Macromolecules; Vol. (30), 1997, 8499–8504.
- [52] Hansen R. H.; Martin W. M.: Novel Methods for the Production of Foamed Polymers, Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development; Vol. (3), 1964, 137–141.
- [53] Harvey E. N.; Barnes D. K.; McElroy W. D.; Whiteley A. H.; Pease D. C.; Cooper K. W.: Bubble formation in animals: I Physical factors, Journal of Cellular and Comparative Physiology; Vol. (24), 1944, 1–22.
- [54] Heinrich H.; Jaeger P.; Eggers R.: Diffusion von Gasen und Gasgemischen in Polymere unter hohen Drücken, Chemie Ingenieur Technik; Vol. (81), 2009, 1607–1611.
- [55] Hobbs J. K.; Humphries A. D.; Miles M. J.: In-Situ Atomic Force Microscopy of Polyethylene Crystallization. 1. Crystallization from an Oriented Backbone, Macromolecules; Vol. (34), 2001, 5508–5519.
- [56] Holzer C.; Schuschnigg S.; Langecker G. R.: Vorlesungsunterlagen Extrusionstechnik, WS 2013/14, Leoben, 2013.
- [57] Jiang X.-L.; Bao J.-B.; Liu T.; Zhao L.; Xu Z.-M.; Yuan W.-K.: Microcellular Foaming of Polypropylene/Clay Nanocomposites with Supercritical Carbon Dioxide, Journal of Cellular Plastics; Vol. (45), 2009, 515–538.
- [58] Johnston W. F.: Cellular PET for Bakery and Other Packaging Applications, Proceedings of Foamplast'97 Mainz, 1997, 335–345.

- [59] Jones S.: Bubble nucleation from gas cavities — a review, *Advances in Colloid and Interface Science*; Vol. (80), 1999, 27–50.
- [60] Kim S. G.; Leung S. N.; Park C. B.; Sain M.: The effect of dispersed elastomer particle size on heterogeneous nucleation of TPO with N₂ foaming, *Chemical Engineering Science*, 2011, 3675–3686.
- [61] Kim Y.; Park C. B.; Chen P.; Thompson R. B.: Origins of the failure of classical nucleation theory for nanocellular polymer foams, *Soft Matter*; Vol. (7), 2011, 7351.
- [62] Kirchhoff J.: Mixing and Dispersing: Principles. In: Kohlgruber K. *Co-Rotating Twin-Screw Extruders. Fundamentals, Technology, and Applications*: Carl Hanser Verlag, München, 2008, 159–179.
- [63] Kolossow K.-D.: Extrusion of foamed intermediate products with the single-screw extruders. In: Hensen F. *Plastics Extrusion Technology*: Carl Hanser Verlag, München, 1988, 430–470.
- [64] Köpplmayr T.; Luger H.-J.; Burzic I.; Battisti M. G.; Perko L.; Friesenbichler W.; Miethlinger J.: A novel online rheometer for elongational viscosity measurement of polymer melts, *Polymer Testing*; Vol. (50), 2016, 208–215.
- [65] Kuboki T.; Lee Y. H.; Park C. B.; Sain M.: Mechanical properties and foaming behavior of cellulose fiber reinforced high-density polyethylene composites, *Journal of Polymer Science*; Vol. (49), 2009, 2179–2188.
- [66] Kumar V.; Schirmer H. G.: Semi-continuous production of solid state polymeric foams, US 08/354,960, 13. Dez. 1994.
- [67] Kureha corporation: Expansion mechanism of KUREHA Microspheres. <http://www.kureha.co.jp/en/business/material/microspheres.html> (Abgerufen am: 8.1.2019).
- [68] Kwag C.; Manke C. W.; Gulari E.: Rheology of molten polystyrene with dissolved supercritical and near-critical gases, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*; Vol. (37), 1999, 2771–2781.
- [69] Langecker G. R.: Interner Bericht: Anmerkungen zur Scher- und Dehndeformationsarbeit im Düsenspalt, Leoben, 10.04.2017.
- [70] Langecker G. R.; Geissler B.: Vorrichtung und Verfahren zum Steuern eines Extrusionsprozesses, PCT/EP2013/066075, 31.07.2013.
- [71] Lee P. C.; Wanrudee K.; Wang J.; Park C. B.: Effect of die geometry on foaming behaviors of high-melt-strength polypropylene with CO₂, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 3122–3132.
- [72] Lee S.-T.: Shear effects on thermoplastic foam nucleation, *Polymer Engineering and Science*; Vol. (33), 1993, 418–422.
- [73] Lee S.-T.: *Foam Extrusion*, CRC Press LCC, Boca Raton, 2000.
- [74] Lee Y. H.; Park C. B.; Wang K. H.; Lee M. H.: HDPE-Clay Nanocomposite Foams Blown with Supercritical CO₂, *Journal of Cellular Plastics*; Vol. (41), 2016, 487–502.
- [75] Leung S. N.; Park C. B.; Li H.: Effects of Nucleating Agents' Shapes and Interfacial Properties on Cell Nucleation, *Journal of Cellular Plastics*; Vol. (46), 2010, 441–460.
- [76] Leung S. N.; Wong A.; Guo Q.; Park C. B.; Zong J. H.: Change in the critical nucleation radius and its impact on cell stability during polymeric foaming processes, *Chemical Engineering Science*; Vol. (64), 2009, 4899–4907.

- [77] Leung S. N. S.: Mechanisms of Cell Nucleation, Growth, and Coarsening in Plastic Foaming: Theory, Simulation, and Experiment, PhD thesis; University of Toronto, Toronto, 2009.
- [78] Li G.; Wang J.; Park C. B.; Simha R.: Measurement of gas solubility in linear/branched PP melts, *Journal of Applied Polymer Science: Part B: Polymer Physics*; Vol. (45), 2007, 2497–2508.
- [79] Lüdecke C.; Lüdecke D.: *Thermodynamik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2000.
- [80] Ma C.-Y.; Han C. D.: Measurement of the Viscosities of Mixtures of Thermoplastic Resin and Fluorocarbon Blowing Agent, *Journal of Cellular Plastics*; Vol. (18), 1982, 361–370.
- [81] Macosko C. W.: *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*, Wiley, New York, 1994.
- [82] Maddock B. H.: Extruder scale-up by computer, *Polymer Engineering and Science*; Vol. (12), 1974, 853–858.
- [83] Martelli M.: Twin screw extruders - A separate breed, *SPE Journal*; Vol. (27), 1971, 25–30.
- [84] McClurg R. B.: Design criteria for ideal foam nucleating agents, *Chemical Engineering Science*; Vol. (59), 2004, 5779–5786.
- [85] Meissner J.: Rheometer zur Untersuchung der deformationsmechanischen Eigenschaften von Kunststoff-Schmelzen unter definierter Zugbeanspruchung, *Rheologica Acta*; Vol. (8), 1968, 78–88.
- [86] Meissner J.: Dehnungsverhalten von Polyethylen-Schmelzen, *Rheologica Acta*; Vol. (10), 1971, 230–242.
- [87] Mersmann A.: *Crystallization technology handbook*, 2. Aufl., Marcel Dekker, New York, 2001.
- [88] Mezger T. G.: *Das Rheologie Handbuch*, Vinzentz Network, Hannover, 2012.
- [89] Michaeli W.: *Extrusion Dies for Plastics and Rubber*, 3. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, 2003.
- [90] Mitsuishi K.; Ueno S.; Kodama S.; Kawasaki H.: Crystallization behavior of polypropylene filled with surface-modified calcium carbonate, *Journal of Applied Polymer Science*; Vol. (43), 1991, 2043–2049.
- [91] Murata T.; Noma T.; Takimoto J.; Koyama K.: Extrusion Foaming Processability and Elongational Flow Behavior of Polypropylene–Polystyrene Graft Copolymers, *Proceedings of PPS-14, Yokohama, Japan*; Vol. (14), 1998, 447–448.
- [92] Naguib H. E.; Park C. B.; Reichelt N.: Fundamental foaming mechanisms governing the volume expansion of extruded polypropylene foams, *Journal of Applied Polymer Science*; Vol. (91), 2004, 2661–2668.
- [93] Naguib H. E.; Park C. B.; Song S.-W.: Effect of Supercritical Gas on Crystallization of Linear and Branched Polypropylene Resins with Foaming Additives, *Industrial & Engineering Chemistry Research*; Vol. (44), 2005, 6685.
- [94] Naguib H. E.; Xu J. X.; Park C. B.: Effects of blending on the foamability of branched propylene materials, *ANTEC Technical Papers*; Vol. (47), 2001, 1623–1630.
- [95] Nauta W. J.: *Stabilisation of Low Density, Closed Cell Polyethylene Foam*, Dissertation; Universiteit Twente, Twente, 2000.

- [96] Obendrauf W.: Neue Methoden zur Temperatur- und Dehnviskositätsmessung für die Simulation von Kunststoffverarbeitungsprozessen, Dissertation; Montanuniversität Leoben, Leoben, 1996.
- [97] Oliveira M. S.N.; Alves M. A.; Pinho F. T.; McKinley G. H.: Newtonian fluid flow through Microfabricated Hyperbolic Contractions, *Experiments in Fluids*; Vol. (43), 2007, 437–451.
- [98] Pabedinskas A.; Cluette W. R.; Balke S. T.: Development of an in-line rheometer suitable for reactive extrusion processes, *Polymer Engineering and Science*; Vol. (31), 1991, 365-375.
- [99] Pahl M.; Gliëßle W.; Laun H.-M.: *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1991.
- [100] Park C. B.: The Role of Polymer/Gas Solutions in Continuous Processing of Microcellular Polymers, Dissertation; Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 1993.
- [101] 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 Engineering and Science*; Vol. (35), 1995, 432–440.
- [102] Park C. B.; Burgun S.; Brucker M.; Subramonian S.; Park C. P.: Novel Acoustical Polyolefin Foams, SAE Technical Paper, 2001.
- [103] 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*; Vol. (17), 1998.
- [104] Pawlowski J.: *Die Ähnlichkeitstheorie in der physikalischen-technischen Forschung*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1971.
- [105] Pawlowski J.: *Transportvorgänge in Einwellen-Schnecken*, Salle, Frankfurt, 1990.
- [106] Pawlowski J.: *Veränderliche Stoffgrößen in der Ähnlichkeitstheorie*, Salle, Frankfurt, 1991.
- [107] Potente H.: Eine umfassende Modelltheorie für Kunststoff-Einschneckenmaschinen, *Rheologica Acta*; Vol. (17), 1978, 406–414.
- [108] Potente H.: *Auslegen von Schneckenmaschinen-Baureihen*, Carl Hanser Verlag, München, 1981.
- [109] Ramesh N. S.: Foam Growth in Polymers. In: Lee S.-T. *Foam Extrusion. Principles and Practice*: CRC Press LCC, Boca Raton, 2000, 213–237.
- [110] Rao N. S.: *Formeln der Kunststofftechnik*, Carl Hanser Verlag, München, 1989.
- [111] Reichelt N.; Stadlbauer M.; Folland R.; Park C. B.; Wang J.: PP-Blends with tailored foamability and mechanical properties, *Cellular Polymers*; Vol. (22), 2003, 315–328.
- [112] Ruckdäschel H.: Micro- and nanostructured polymerblends - Processing, properties and foaming behaviour, Dissertation; Universität Bayreuth, Bayreuth, 2008.
- [113] Saiz-Arroyo C.; Escudero J.; Rodriguez-Pérez M.; De Saja J. A.: Saiz-Arroyo et al.- Improving the Structure and physical Properties of LDPE Foams using Silica Nanoparticles as an Additive, *Cellular Polymers*; Vol. (30), 2011, 63–78.
- [114] Sanchez I. C.; Lacombe R. H.: *Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions*, *Macromolecules*; Vol. (11), 1978, 1145–1156.
- [115] Sato Y.; Fujiwara K.; Takikawa T.; *Sumarno*; *Takishima* S.; Masuoka H.: Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrogen in polypropylene, high-density

- polyethylene, and polystyrene under high pressures and temperatures, *Fluid Phase Equilibria*; Vol. (162), 1999, 261–276.
- [116] Sato Y.; Yurugi M.; Fujiwara K.; Takishima S.; Masuoka H.: Solubilities of carbon dioxide and nitrogen in polystyrene under high temperature and pressure, *Fluid Phase Equilibria*; Vol. (125), 1996, 129–138.
- [117] Schuschnigg S.; Langecker G. R.: Interner Bericht: Deformation Düsenansätze Schäumen, Leoben, 8.8.2018.
- [118] Schwarzl F. R.: *Polymermechanik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1990.
- [119] Sentmanat M. L.: Miniature universal testing platform: from extensional melt rheology to solid-state deformation behavior, *Rheologica Acta*; Vol. (43), 2004, 657–669.
- [120] Singh S. N.: Blowing Agents. In: Eaves D. *Handbook of Polymer Foams: Rapra Technology Ltd., Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK, 2004, 9–36.*
- [121] Span R.; Wagner W.: A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa, *Journal of physical and chemical reference data*; Vol. (25), 1996.
- [122] Stading M.; Bohlin L.: Stading Bohlin 2001 *Trans Nord Rheol Soc, v8-9, 181-185, Trans Nord Rheology Society*; Vol. (8/9), 2000/2001.
- [123] Stange J.: Einfluss rheologischer Eigenschaften auf das Schäumverhalten von Polypropylenen unterschiedlicher molekularer Struktur, *Dissertation; Universität Erlangen Nürnberg, Erlangen-Nürnberg, 2006.*
- [124] Tadmor Z.; Gogos C. G.: *Principles of Polymer Processing, 2. Aufl., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.*
- [125] Tatiboue J.; Gendron R.; Hamel A.; Sahnoune A.: Effect of Different Nucleating Agents on the Degassing Conditions as Measured by Ultrasonic Sensors, *Journal of Cellular Plastics*; Vol. (38), 2016, 203–218.
- [126] Throne J. L.: *Thermoplastic Foams, Sherwood Publishers, Hinckley, 1996.*
- [127] Throne J. L.: *Thermoplastic Foam Extrusion, Carl Hanser Verlag, München, 2004.*
- [128] Toro-Vazquez J. F.; Dibildox-Alvarado E.; Herrera-Coronado V.; Charó-Alonso M. A.: Triacylglyceride Crystallization in Vegetable Oils: Application of Models, Measurements, and Limitations. In: Widlak N., Hartel R., Narine S. *Crystallization and Solidification Properties of Lipids, American Oil and Chemistry Society, 2001.*
- [129] Trouton F. T.: On the coefficient of Viscous Traction and its Relation to that of shear, *Proceedings of the Royal Society A*; Vol. (77), 1906, 426–440.
- [130] Uray A.; Neuwirth J.; Rieß G.: Modified talcum as novel nucleating agent, *Proceedings Foams 2017, 2017.*
- [131] Utracki L. A.; Simha R.: Free volume and viscosity of polymer-compressed gas mixtures during extrusion foaming, *Journal of Applied Polymer Science: Part B: Polymer Physics*; Vol. (39), 2001, 342–362.
- [132] Van Amerongen G. J.: Diffusion in Elastomers, *Rubber Chemistry and Technology*; Vol. (37), 1964, 1065–1120.
- [133] Velasco J. I.; Saja J. A. de; Martínez A. B.: Crystallization behavior of polypropylene filled with surface-modified talc, *Journal of Applied Polymer Science*; Vol. (61), 1996, 125–132.

- [134] Villamizar C. D.; Han C. D.: Studies on structural foam processing II. Bubble dynamics in foam injection molding, *Polymer Engineering and Science*; Vol. (18), 1978, 699–710.
- [135] Walluch M.; Uray A.; Langecker G. R.; Holzer C.: Projektpräsentation anlässlich des 4. Projektmeetings.
- [136] Wang C.; Leung S. N.; Bussmann M.; Zhai W. T.; Park C. B.: Numerical Investigation of Nucleating-Agent-Enhanced Heterogeneous Nucleation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*; Vol. (49), 2010, 12783–12792.
- [137] Watanabe K.; Suzuki T.; Masubuchi Y.; Taniguchi T.; Takimoto J.-i.; Koyama K.: Crystallization kinetics of polypropylene under high pressure and steady shear flow, *Polymer*; Vol. (44), 2003, 5843–5849.
- [138] Wefelmeier C.-J.: Extrusionswerkzeuge. In: Limper A. *Verfahrenstechnik der Thermoplastextrusion*: Carl Hanser Verlag, München, 2013, 109–139.
- [139] Williams M. L.: Free Volume Approach to Polystyrene Melt Viscosity, *Journal of Applied Physics*; Vol. (29), 1958.
- [140] Wilt P. M.: Nucleation Rates and Bubble Stability in Water-Carbon Dioxide Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*; Vol. (112), 1986, 530–538.
- [141] Wolf S.; Lueger H.-J.; Miethlinger J.: Keeping Track of Elongation, *Kunststoffe International*; Vol. (108), 2018, 36–40.
- [142] Wong A.: In Situ Observation of Plastic Foaming under Static Condition, Extensional Flow and Shear Flow, PhD thesis; University of Toronto, Toronto, 2012.
- [143] Wong A.; Chu R. K.M.; Leung S. N.; Park C. B.; Zong J. H.: A batch foaming visualization system with extensional stress-inducing ability, *Chemical Engineering Science*; Vol. (66), 2011, 55–63.
- [144] Wong A.; Park C. B.: Fundamental Mechanisms of Cell Nucleation in Plastic Foam Processing. In: Lee S.-T. *Foam Extrusion. Principles and Practice*: CRC Press LCC, Boca Raton, 2000, 119–164.
- [145] Xu D.; Pop-Iliev R.; Park C. B.; Fenton R. G.: Fundamental Study of CBA-blown Bubble Growth and Collapse Under Atmospheric Pressure, *Journal of Cellular Plastics*; Vol. (41), 2016, 519–538.
- [146] Xu X.; Park C. B.; Xu D.; Pop-Iliev R.: Effects of die geometry on cell nucleation of PS foams blown with CO₂, *Polymer Engineering and Science*; Vol. (43), 2003, 1378–1390.
- [147] Yang H.-H.; Han C. D.: The Effect of nucleating agents on the foam extrusion characteristics, *Journal of Applied Polymer Science*, 1984, 4465–4470.
- [148] Zhang Y.; Rodrigue D.; Ait-Kadi A.: High-density polyethylene foams. I. Polymer and foam characterization, *Journal of Applied Polymer Science*; Vol. (90), 2003, 2111–2119.
- [149] Zhang Z.; Handa Y. P.: An In Situ Study of Plasticization of Polymers by High-Pressure Gases, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*; Vol. (36), 1998, 977–982.

9 Abkürzungen und Symbole

Abkürzung Bedeutung

Polymere

HDPE	High Density Polyethylen
HMS PP	High-Melt-Strength Polypropylen
LDPE	Low Density Polyethylen
PE	Polyethylen
PIB	Polyisobuthylen
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
SBC	Styrol-Butadien-Copolymer

Weitere Abkürzungen

CBA	Chemical Blowing Agent (chemisches Treibmittel)
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff
M.-%	Masseprozent
GWP	Global Warming Potential (Treibhauspotential)
H-FKW	Halogenierter Fluorkohlenwasserstoff
MB	Masterbatch
MFR	Schmelzflussrate (Melt Flow Rate)
N ₂	Stickstoff
OPD	Ozon Depletion Potential (Ozonabbaupotential)
rpm	Rounds per minute (Umdrehungen pro Minute, Schneckendrehzahl)
SER	Sentmanat Extensional Rheometer

Abkürzung Bedeutung Einheit

Kapitel 3.3

We	Weberzahl	()
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	s ⁻¹
d _b	Durchmesser einer Gasblase	mm
f _k	Viskositätsverhältnis von Matrix zu dispergierter Phase	()

σ	Oberflächenspannung	N/m ²
η_{Polymer}	Viskosität der kontinuierlichen Polymerphase	Pa s
$\eta_{\text{Treibmittel}}$	Viskosität der diskontinuierlichen Polymerphase	Pa s
Kapitel 3.3.1		
c	Konzentration des gelösten Treibmittel in Polymer	cm ³ (STP)/g
S	Löslichkeitskonstante	cm ³ (STP)/g bar
p	Partialdruck des Gases	bar
S ₀	Löslichkeitskoeffizient auf unendliche Temperatur extrapoliert	cm ³ (STP)/g bar
ΔH_L	Löslichkeitsenthalpie	J/mol
R	Universelle Gaskonstante	J/(mol K)
T	Temperatur	K
E _D	Aktivierungsenergie der Diffusion	J
Kapitel 3.3.2		
T _g	Glasübergangstemperatur	°C
Kapitel 3.3.3		
J	Teilchenstromdichte	mol/(m ² s)
D	Diffusionskoeffizient	m ² /s
c	Stoffmengenkonzentration	mol/m ³
\dot{m}	Massestrom	g/s
x	Richtung des Konzentrationsgefälles	m
t	Zeit	s
A	Querschnittsfläche	m ²
ρ	Dichte	g/mm ³
D ₀	Diffusionskoeffizient auf unendliche Temperatur extrapoliert	m ² /s
E _D	Aktivierungsenergie der Diffusion	J
R	Universelle Gaskonstante	J/(mol K)
T	Temperatur	K
Kapitel 3.4.1.1		
ΔG_{hom}	Freie Energiebarriere bei homogener Nukleierung	J
V	Gasblasenvolumen	m ³
Δp	Partialdruckdifferenz	Pa
A ₀	Oberfläche einer Gasblase	m ²
γ_s	Grenzflächenspannung	N/m ²

r	Radius einer Gasblase	m
R_{kr}	Kritischer Blasenradius	μm
ΔG_{hom}^*	Freie-Energie-Barriere	J
N_{hom}	Nukleierungsrate bei homogener Nukleierung	$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$
f_0	Frequenz der Gasanlagerungen an einen Keim	s^{-1}
N_g	Anzahl der Gasmoleküle in Lösung	()
R	Universelle Gaskonstante	$\text{J}/(\text{mol K})$
T	Temperatur	K

Kapitel 3.4.1.2

ΔG^*	Freie-Energie-Barriere	J
ΔG_{hom}^*	Freie Energiebarriere bei homogener Nukleierung	J
ΔG_{het}^*	Freie Energiebarriere bei heterogener Nukleierung	J
R_{kr}	Kritischer Radius	μm
γ_s	Grenzflächenspannung	N/m^2
Δp	Partialdruckdifferenz	Pa
g	Energiereduzierungsfaktor	()
Θ	Kontaktwinkel	°
N_{het}	Nukleierungsrate bei heterogener Nukleierung	$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$
c_{het}	Konzentration des Nukleierungsmittels	()
f_1	Frequenz der Gasanlagerungen an einen Keim	s^{-1}
R	Universelle Gaskonstante	$\text{J}/(\text{mol K})$
T	Temperatur	K

Kapitel 3.4.3

p	Druck	Pa
z	Weg	mm
r	Radius	mm
τ	Schubspannung	Pa
η	Viskosität	Pa s
v_z	Geschwindigkeit in z-Richtung	m/s
R	Radius	mm
ρ	Dichte	g/mm^3
\dot{m}	Massestrom	kg/h
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	s^{-1}
r_0	Ausgangsradius der Verjüngung	mm
r_1	Endradius der Verjüngung	mm

L	Düsenlänge	mm
W_S	Scherdeformationsarbeit	J
$\eta_{s,rep}$	Repräsentative Scherviskosität	Pa s
V	Volumen	mm ³
t_v	Verweilzeit	s
W_D	Dehndeformationsarbeit	J
η_D	Dehnviskosität	Pa s
$\dot{\epsilon}_D$	Dehngeschwindigkeit	s ⁻¹

Kapitel 3.5

c	Konzentration des gelösten Treibmittel in Polymer	cm ³ (STP)/g
r	Radius	m
γ_s	Oberflächenspannung	N/m ²
A_0	Blasenoberfläche	m ²
p_1	Druck innerhalb einer Gasblase	Pa
V	Volumen einer Gasblase	m ³

Kapitel 3.7.1

$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	s ⁻¹
v_ϕ	Geschwindigkeit in Fließrichtung	m/s
R	Radius der Platte bzw. des Kegels	m
α	Kegelwinkel	°
Ω	Rotationsgeschwindigkeit des Rheometers	s ⁻¹
M	Drehmoment	Nm
τ	Schubspannung	N/m ²

Kapitel 3.7.1.1

γ	Scherung	()
ω	Kreisfrequenz	s ⁻¹
γ_A	Scheramplitude	()
t	Zeit	s
τ	Schubspannung	N/m ²
δ	Phasenwinkel	°
G^*	Dynamischer Modul	Pa
G'	Speichermodul	Pa
G''	Verlustmodul	Pa
$\tan\delta$	Verlustfaktor	()
τ_A	Schubspannungsamplitude	()

η^*	Komplexe Viskosität	Pa s
η	Scherviskosität	Pa s
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	s ⁻¹

Kapitel 3.7.1.2

τ_0	Konstante Schubspannung	N/m ²
γ	Deformation	%
t	Zeit	s
J	Krechnachgiebigkeit	Pa ⁻¹
J_0	Elastischer Anteil der Kriechnachgiebigkeit	Pa ⁻¹
ψ	Kriechfunktion	Pa ⁻¹
η_0	Nullviskosität	Pa s
J_e	Stationärer elastischer Anteil der Nachgiebigkeit	Pa ⁻¹
γ_e	Elastische Deformation	%
γ_v	Viskose Deformation	%
J_e^0	Gleichgewichtsnachgiebigkeit	Pa ⁻¹
τ_{rel}	Relaxationszeit	s

Kapitel 3.7.2

R_0	Radius der SER-Messzylinder	mm
L_0	Ausgangslänge für die SER-Messung	mm
η_E	Dehnviskosität	Pa s
σ_z	Zugspannung	N/mm ²
$\dot{\epsilon}_H$	Henckey-Dehnrage	s ⁻¹
Ω	Drehzahl	s ⁻¹
F	Tangentialkraft	N
t	Zeit	s
A	Probenquerschnittsfläche	mm ²
M	Drehmoment	Nm
A_0	Ausgangsquerschnitt der Probe	mm ²
ρ_{korr}	Dichtekorrekurfaktor	()
ρ_{RT}	Materialdichte bei Raumtemperatur	kg/m ³
ρ_{PT}	Materialdichte bei Prüftemperatur	kg/m ³
μ_0	transiente Dehnviskosität	Pa s
η_0	Nullviskosität	Pa s

Kapitel 3.7.3

P1-P4	Drucksensoren im Rheometer	-
T1	Temperatursensor im Rheometer	-
τ	Schubspannung	N/m ²
Δp	Druckdifferenz	Pa
H	Höhe des Schlitzes	mm
L	Länge des Überganges zw. den Schlitzabschnitten	mm
$\dot{\gamma}_{schein}$	Scheinbare Schergeschwindigkeit	s ⁻¹
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /s
B	Breite eines Schlitzes	mm
$\dot{\gamma}_{wahr}$	Wahre Schergeschwindigkeit	s ⁻¹
$\dot{\epsilon}$	Dehngeschwindigkeit	s ⁻¹
Δp_{scher}	Druckverlust durch Scherung	Pa
z	Position im Übergang zw. den Schlitzabschnitten	mm
m	Fließindex	()
Φ	Fluidität	-
Δp_{mess}	Gemessener Druckverlust	Pa
Δp_{dehn}	Druckverlust durch Dehnung	Pa
Δp_{elast}	Druckverlust aufgrund der Elastizität der Schmelze	Pa
Δp_E	Einlaufdruckverlust	Pa
η_E	Dehnaviskosität	Pa s

Kapitel 4.2.3.1

ρ	Dichte	g/cm ³
ρ_L	Dichte von Luft (entspricht 0,0012 g/cm ³)	g/cm ³
ρ_W	Dichte von Wasser bei Prüftemperatur	g/cm ³
w_L	Gewicht der Probe bei Umgebungsluft	g
w_W	Gewicht der Probe in Wasser	g

Kapitel 4.2.3.2

A_z	Fläche einer Schaumzelle	μm ²
$d_{z,kreis}$	Kreisdurchmesser	μm
d_m	Mittlerer Zelldurchmesser der geschäumten Probe	μm

Kapitel 4.2.3.3

N_b	Mittlere Zelldichte	Zellen/cm ³
ρ_M	Dichte des Matrixpolymers	g/cm ³
ρ_F	Dichte der geschäumten Probe	g/cm ³
d_m	Mittlerer Zelldurchmesser	cm

Kapitel 5		
d_m	Mittlerer Zelldurchmesser der geschäumten Probe	μm
N_b	Mittlere Zelldichte der geschäumten Probe	Zellen/cm ³
Kapitel 6.2.1		
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /s
n	Schneckendrehzahl	s ⁻¹
D	Schneckendurchmesser	mm
Δp	Druckdifferenz	bar
η	Viskosität	Pas
L	Schneckenlänge	mm
P	Leistung	W
c_v	Spezifische Wärmekapazität	J/(kg K)
T_M	Massetemperatur	K
T_R	Raumtemperatur	K
\dot{V}_D	Volumenstrom der Druckströmung	m ³ /s
\dot{V}_S	Volumenstrom der Schleppströmung	m ³ /s
p	Druck	bar
α	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² K)
h	Kanalhöhe	mm
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m K)
ΔT_H	Temperaturhomogenität	K

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht der gängigen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren zur Herstellung geschäumter Kunststoffprodukte nach [35].	7
Tabelle 2:	Einteilung von physikalischen Treibmitteln in drei Gruppen und deren chemische Summenformeln.	11
Tabelle 3:	Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile der drei unterschiedlichen physikalischen Treibmittelgruppen.	12
Tabelle 4:	Übersicht häufig eingesetzter chemischer Treibmittel und deren wesentlichen Eigenschaften nach [120].	13
Tabelle 5:	Löslichkeitskonstante für einige Gase in geschmolzenen Polymeren bei 188 °C nach [27].	22
Tabelle 6:	Lösungsenthalpie (ΔH_L) und Aktivierungsenergie der Diffusion (E_D) für Stickstoff und Kohlendioxid in geschmolzenen Polymeren, nach Durrill [29].	23
Tabelle 7:	Vor- und Nachteile der häufig eingesetzten Extruderbauformen zur Schaumextrusion, nach Martelli [83].	55
Tabelle 8:	Für die zentralen Untersuchungen eingesetzte Basispolymere mit ihrer Schmelzflussrate. Detailliertere Angaben zu den Materialeigenschaften sind den entsprechenden Materialdatenblättern im Anhang zu entnehmen.	62
Tabelle 9:	Zusammensetzung der fünf eingesetzten Matrixformulierungen.	62
Tabelle 10:	Übersicht der in dieser Arbeit eingesetzten Nukleierungsmittel und deren mittlere Partikelgrößen.	63
Tabelle 11:	Rezepturen zur Ermittlung des Einflusses des aktiven Anteils in CBA Masterbatches.	64
Tabelle 12:	Übersicht über die Materialformulierungen für jeweils eine Polymermatrix.	65
Tabelle 13:	Abmessungen der eingesetzten Runddüsen.	68
Tabelle 14:	Eingestelltes Temperaturprofil bei den Extrusionsversuchen zur physikalischen und chemischen Schaumextrusion.	68
Tabelle 15:	Einstellungen am Extrusionsrheometer zur Ermittlung der Scher- und Dehnviskositäten der eingesetzten Materialien.	70
Tabelle 16:	Prozessparameter der Vakuumpresse zur Herstellung der Prüfkörper für die rheologische Charakterisierung der fünf Matrixpolymere.	71
Tabelle 17:	Materialformulierungen für die physikalische Schaumextrusion. Die fünf Matrizes entsprechen den in Tabelle 9 angegebenen Zusammensetzungen.	74
Tabelle 18:	Materialformulierungen für die chemische Schaumextrusion. Die fünf Matrizen entsprechen den in Tabelle 9 angegebenen Zusammensetzungen.	87

Tabelle 19:	Veränderung der gemessenen Scherviskositäten der fünf Matrixpolymere durch die Beimengung von Stickstoff bzw. chemischem Treibmittel im Vergleich zum Matrix ohne Treibmittel.....	107
Tabelle 20:	Pi-Satz zur Beschreibung der relevanten physikalischen Größen und Zusammenhänge in einem Einschneckenextruder [56].	114
Tabelle 21:	Übertragungsexponenten und Änderung von Schneckenlänge L, Gangtiefe h, Schneckendrehzahl n und Steigung s in Abhängigkeit vom Schneckendurchmesser. [56]	114
Tabelle 22:	Zusammensetzungen der physikalisch und chemisch geschäumten Materialformulierungen. Sämtliche Mischungen wurden mit beiden Düsen geschäumt.....	149
Tabelle 23:	Prozessdaten bei der physikalischen Schaumextrusion: Massedurchsatz, Gasdruck des physikalischen Treibmittels in der Pumpe und injizierte Gasmenge	152
Tabelle 24:	Schaumeigenschaften der physikalisch geschäumten Polymere: Dichte, mittlerer Zelldurchmesser und berechnete Zelldichte.	155
Tabelle 25:	Schaumeigenschaften der chemisch geschäumten Polymere: Dichte, mittlerer Zelldurchmesser und berechnete Zelldichte.	158
Tabelle 26:	Vergleich der inline gemessenen Scherviskositäten bei zwei Schneckendrehzahlen (5 und 10 Umdrehungen pro Minute).	161
Tabelle 27:	Aam Kegel/Platte-Rheometer ermittelte komplexen Viskositäten der 5 Matrixpolymere.	162
Tabelle 28:	Inline gemessene Scherviskositäten der 5 Matrixpolymere.	163
Tabelle 29:	Inline ermittelte Dehnviskositäten der 5 Matrixpolymere.....	164
Tabelle 30:	Dehnviskositäten der 5 Matrixpolymere, ermittelt mittels SER-Modul.....	164

11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prozessfenster von amorphen sowie von teilkristallinen Thermoplasten mit niedrigem und hohem kristallinen Anteil in der Schaumextrusion, nach Lee [73].	9
Abbildung 2: Schematische Darstellung eines CBA Masterbatch Granulatkorns mit seinen Bestandteilen und Einflussfaktoren auf die Schaumeigenschaften.	14
Abbildung 3: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Expansion von Microspheres nach [67].	15
Abbildung 4: Schematisches Modell zur Bildung einer Einphasenmischung nach Park [100].	18
Abbildung 5: Kritische Weberzahl in Abhängigkeit vom Viskositätsverhältnis der beiden zu mischenden Phasen bei unterschiedlichen Beanspruchungen nach Kirchhoff [62].	19
Abbildung 6: Temperaturabhängige Löslichkeit von Trichlorfluormethan (R11) in unterschiedlichen Polymeren, nach [127].	20
Abbildung 7: Allgemeiner Zusammenhang der CO ₂ -Löslichkeit in Polymeren in Abhängigkeit von den Prozessparametern Temperatur und Druck [35].	21
Abbildung 8: Löslichkeit von Stickstoff in HDPE bzw. PS in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, nach [127].	21
Abbildung 9: Zusammenhang der Schaumexpansion und der Temperatur bei thermoplastischen Schäumen [35].	26
Abbildung 10: Oberflächenenergie, freie Energie und ΔG bei homogener Zellnukleierung in Abhängigkeit von Radius der Gasblase in der Schmelze nach Colton und Suh [23].	29
Abbildung 11: Gegenüberstellung der Freien-Energie-Barriere bei homogener und bei heterogener Nukleierung, nach Colton und Suh [23].	30
Abbildung 12: Abhängigkeit des Energiereduzierungsfaktors g in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel entsprechend der Gleichung (59).	31
Abbildung 13: Nukleierung einer Gasblase an der Oberfläche eines Nukleierungsmittelpartikels mit großem bzw. kleinem Kontaktwinkel.	31
Abbildung 14: (a) Druckprofil in einer Extrusionsdüse und (b) Nukleierungsstellen im Querschnitt des Fließkanals einer Schlitzdüse. [50]	32
Abbildung 15: Durch das Zellwachstum ausgelöste Ausbildung von sekundären Mikroschaumzellen in der Polymerschmelze. [142]	33
Abbildung 16: Schnittdarstellung der, beim Zellwachstum, in einer Blase und den Zellwänden auftretenden Kräfte. [123]	36

Abbildung 17: Schematische Darstellung einer Gasblase umgeben von dem für das Zellwachstum relevanten Bereichs der Polymer-Gas-Einphasenmischung und der vom Abstand zur Gasblase abhängigen Gaskonzentration nach [4].	37
Abbildung 18: Zusammenhänge zwischen der Expansion und der Temperatur sowie der Einfluss der Düsentemperatur auf die erreichbare Schaumstruktur bei der Schaumextrusion von Polymeren, nach Naguib [92].	39
Abbildung 19: Unterschiedliche Materialverhalten und deren typische Fließkurven.....	41
Abbildung 20: Viskositätskurven unterschiedlicher Materialien	41
Abbildung 21: Schematische Darstellung einer Viskositätskurve eines thermoplastischen Polymers mit den groben Schergeschwindigkeitsbereichen unterschiedlicher, typischer Verarbeitungsverfahren und den Einsatzbereichen unterschiedlicher Rheometer. In Anlehnung an	42
Abbildung 22: Schematische Darstellung der vorwiegend eingesetzten Rheometer zur Ermittlung der scherrheologischen Materialcharakteristika von Kunststoffen.	43
Abbildung 23: Darstellung des Scherspalt bei einem Kegel/Platte-Rheometer (a) und der während der Messung auftretenden Scherdeformationen (b) [99]	44
Abbildung 24: Speicher- und Verlustmodul von LDPE sowie Crossover-Point und dessen Zusammenhang mit der mittleren Molmasse und der Molmassenverteilung. .	46
Abbildung 25: Kriech-/Entspannungskurven mit elastischer und viskoser Deformation und der entsprechenden Nullviskosität des Materials.	48
Abbildung 26: Schematische Darstellung eines SER-Moduls: A: Angetriebene Walze, B: Sekundärwalze, C: Lagerung, D: Antriebszähler, E: Gehäuse, F: Antriebswelle, G: Messwelle, H: Prüfkörper, I: Befestigungsklammern. Weitere Abkürzungen: L_0 : Ausgangslänge, Ω : Drehzahl, T: Drehmoment, F: Tangentialkraft [119].....	50
Abbildung 27: Aufbau des Online-/Inline-Rheometers zur Bestimmung von Dehn- und Scherviskosität. [64] A: Anschluss an die Schmelzepumpe; B: erster Schlitzabschnitt mit dem Druckverlust Δp_1 ; C: sich verjüngender Übergang zwischen den beiden Schlitzanschnitten mit den Druckverlusten Δp_{scher} und Δp_E ; D: zweiter Schlitzabschnitt mit dem Druckverlust Δp_2 ; P1-P4: Drucksensoren, T1: Temperatursensor	52
Abbildung 28: Schematische Darstellung häufig zur Schaumherstellung eingesetzter Extruderbauformen, nach Kolossow [63].	54
Abbildung 29: Ablauf der Entwicklung einer Extrusionsdüse nach Michaeli [89].	57
Abbildung 30: Breitschlitzdüse mit einem Kleiderbügelverteiler: 1: Düsenlippe, 2 bzw. 9: Staubalken, 3 bzw. 6: Schmelzeverteilerkanal, 4 bzw. 8: Insel, 5: flexible obere Düsenlippe, 7: obere und untere Düsenhälfte, 10: untere Düsenlippe [89].	59
Abbildung 31: Unterschiedliche Ausführungen von Schmelzeverteilersystemen in Breitschlitzdüsen nach Michaeli [89].	59

Abbildung 32. Konzept einer Breitschlitzdüse mit Kleiderbügelverteiler und dynamischem Staubalken. Unveröffentlichte Konstruktionszeichnung, Schatzer [135].	60
Abbildung 33: Sich verjüngender Schmelzekanal über dem dynamischen Staubalken zur Einbringung zusätzlicher Dehndeformationen in die Schmelze. Unveröffentlichte Konstruktionszeichnung, Schatzer [135].	61
Abbildung 34: Einfluss der Dosierung der aktiven Substanz im chemischen Treibmittelmasterbatch. CBA 1 verfügt über den geringsten Aktivanteil, CBA 3 über den höchsten.	64
Abbildung 35: Düsenkörper Runddüse [35].	67
Abbildung 36: Allgemeine Darstellung des Runddüseneinsatzes.	67
Abbildung 37: Inline ermittelte Viskositätskurven von PP (Borealis HC205TF, Matrix 1) bei einer Extruderschneckendrehzahl von 5 min^{-1} (orange Linie) bzw. 10 min^{-1} (graue Punkte).	70
Abbildung 38: Übersicht über die erzielten Dichtewerte der physikalisch geschäumten Proben.	75
Abbildung 39: Übersicht über die erzielten mittleren Zelldurchmesser der physikalisch geschäumten Proben.	75
Abbildung 40: Übersicht über die erzielten mittleren Zelldichten der physikalisch geschäumten Proben.	76
Abbildung 41: Mittlere Zelldurchmesser in μm der mit der 2 mm Runddüse physikalisch geschäumten Proben.	78
Abbildung 42: Mittlere Zelldichten (in Zellen pro cm^3) der mit der 2 mm Runddüse physikalisch geschäumten Proben.	78
Abbildung 43: Mittlere Zelldurchmesser in μm der mit der 4 mm Runddüse physikalisch geschäumten Proben.	79
Abbildung 44: Mittlere Zelldichten (in Zellen pro cm^3) der mit der 4 mm Runddüse physikalisch geschäumten Proben.	79
Abbildung 45: Mittlere Zelldurchmesser (μm) der auf Matrix 3 basierenden Proben unter Verwendung der 4 mm Runddüse.	80
Abbildung 46: Erzielte Dichtewerte (kg/m^3) der auf Matrix 3 basierenden Proben unter Verwendung der 4 mm Runddüse.	81
Abbildung 47: Berechnete Zelldichten (N_b/cm^3) der auf Matrix 3 basierenden Proben unter Verwendung der 4 mm Runddüse.	81
Abbildung 48: Gegenüberstellung der mittleren Zelldurchmesser (μm) der mit 0,05 M.-% N_2 geschäumten Proben bei den beiden Runddüsengeometrien.	82
Abbildung 49: Gegenüberstellung der mittleren Zelldichten (Zellen pro cm^3) der mit 0,05 M.-% N_2 geschäumten Proben bei den beiden Runddüsengeometrien.	83

Abbildung 50: Gegenüberstellung der mittleren Zelldurchmesser (μm) der mit 0,1 M.-% N_2 geschäumten Proben bei den beiden Runddüsengeometrien.	84
Abbildung 51: Gegenüberstellung der mittleren Zelldichten (Zellen pro cm^3) der mit 0,1 M.-% N_2 geschäumten Proben bei den beiden Runddüsengeometrien.....	84
Abbildung 52: Einfluss der Düsengeometrie auf die mittleren Zelldurchmesser (μm) der auf Matrix 3 basierenden Proben mit einem Treibgasgehalt von 0,05 M.-%.....	85
Abbildung 53: Einfluss der Düsengeometrie auf die erzielten Schaumdichtewerte (kg/m^3) der auf Matrix 3 basierenden Proben bei einem Treibgasgehalt von 0,05 M.-%. .	86
Abbildung 54: Einfluss der Düsengeometrie auf die berechneten mittleren Zelldichten (Zellen pro cm^3) der auf Matrix 3 basierenden Proben bei einem Treibgasgehalt von 0,05 M.-%.	86
Abbildung 55: Übersicht über die erzielten Dichtewerte der chemisch geschäumten Proben.	88
Abbildung 56: Übersicht über die erzielten mittleren Zelldurchmesser der chemisch geschäumten Proben.....	88
Abbildung 57: Übersicht über die erzielten mittleren Zelldichten der chemisch geschäumten Proben.	89
Abbildung 58: Mittlere Zelldurchmesser (μm) der mit der 2 mm Runddüse chemisch geschäumten Proben.....	91
Abbildung 59: Ermittelte Dichtewerte (kg/m^3) der mit der 2 mm Runddüse chemisch geschäumten Proben.....	92
Abbildung 60: Mittlere Zelldichten (Zellen pro cm^3) der mit der 2 mm Runddüse physikalisch geschäumten Proben.....	92
Abbildung 61: Mittlere Zelldurchmesser (μm) der auf Matrix 3 basierenden Proben unter Verwendung der 4 mm Runddüse.....	93
Abbildung 62: Erzielte Dichtewerte (kg/m^3) der auf Matrix 3 basierenden Proben unter Verwendung der 4 mm Runddüse.....	94
Abbildung 63: Berechnete Zelldichten (N_b/cm^3) der auf Matrix 3 basierenden Proben unter Verwendung der 4 mm Runddüse.....	94
Abbildung 64: Gegenüberstellung der mittleren Zelldurchmesser (μm) der mit 4 M.-% CBA geschäumten Proben bei den beiden Runddüsengeometrien.	95
Abbildung 65: Gegenüberstellung der mittleren Zelldichten (Zellen pro cm^3) der mit 4 M.-% CBA geschäumten Proben bei den beiden Runddüsengeometrien.	96
Abbildung 66: Gegenüberstellung der mittleren Zelldurchmesser (μm) der mit 8 M.-% CBA geschäumten Proben bei den beiden Runddüsengeometrien.	96
Abbildung 67: Gegenüberstellung der mittleren Zelldichten (Zellen pro cm^3) der mit 8 M.-% CBA geschäumten Proben bei den beiden Runddüsengeometrien.	97

Abbildung 68: Einfluss der Düsengeometrie auf die mittleren Zelldurchmesser (μm) der auf Matrix 3 basierenden Proben bei einem chemischen Treibmittelgehalt von 8 M.-%.	98
Abbildung 69: Einfluss der Düsengeometrie auf die erzielten Schaumdichtewerte (kg/m^3) der auf Matrix 3 basierenden Proben bei einem chemischen Treibmittelgehalt von 8 M.-%.	99
Abbildung 70: Einfluss der Düsengeometrie auf die berechneten mittleren Zelldichten (Zellen pro cm^3) der auf Matrix 3 basierenden Proben bei einem chemischen Treibmittelgehalt von 8 M.-%.	99
Abbildung 71: Einfluss der Düsengeometrie auf die mittleren Zelldurchmesser (μm) der auf Matrix 5 basierenden Proben bei einem chemischen Treibmittelgehalt von 8 M.-%.	100
Abbildung 72: Einfluss der Düsengeometrie auf die erzielten Schaumdichtewerte (kg/m^3) der auf Matrix 5 basierenden Proben bei einem chemischen Treibmittelgehalt von 8 M.-%.	100
Abbildung 73: Einfluss der Düsengeometrie auf die berechneten mittleren Zelldichten (Zellen pro cm^3) der auf Matrix 5 basierenden Proben bei einem chemischen Treibmittelgehalt von 8 M.-%.	101
Abbildung 74: Scherviskositätskurven der fünf Matrixpolymere.	102
Abbildung 75: Gegenüberstellung der mittels Kegel/Platte- und Inline-Rheometer gemessenen Viskositätskurven von Matrix 1.	103
Abbildung 76: Kriech- und Entspannungskurven der fünf eingesetzten Matrixpolymere.	104
Abbildung 77: Ermittelte Nullviskositäten der fünf Matrixpolymere.	104
Abbildung 78: Ermittelte Gleichgewichtsnachgiebigkeiten der fünf Matrixpolymere.	105
Abbildung 79: Gegenüberstellung der mittels SER und Online-Extrusionsrheometer gemessenen Dehnviskositäten der fünf Matrixpolymere.	106
Abbildung 80: Auswirkungen von physikalischer (0,1 M.-% Stickstoff) und chemischer (8 M.-% 05TR) Treibmittelbeladung auf die Scherviskosität von Matrix 5.	107
Abbildung 81: Auswirkungen von physikalischer (0,1 M.-% Stickstoff) und chemischer (8 M.-% CBA) Treibmittelbeladung auf die Dehnviskosität von Matrix 1.	108
Abbildung 82: Auswirkungen von physikalischer (0,1 M.-% Stickstoff) und chemischer (8 M.-% 05TR) Treibmittelbeladung auf die Dehnviskosität von Matrix 5.	108
Abbildung 83: Wesentliche Zusammenhänge beim Schäumen von Kunststoffen nach Ruckdäschel [112].	115
Abbildung 84: In einer Datenbank zu erfassende Materialdaten der Polymermatrix.	116
Abbildung 85: In einer Datenbank zu erfassende Materialdaten des Nukleierungsmittels. .	116
Abbildung 86: In einer Datenbank zu erfassende Materialdaten des Treibmittels.	117

Abbildung 87: Veränderung der Dehnviskosität der fünf Matrixpolymere durch die Zugabe von
8 M.-% chemischen Treibmittels..... 165

12 Anhang

TF 0219 09.07.2004 Ed.8



Polypropylene HC205TF

Polypropylene Homopolymer for Thermoforming

Description

HC205TF is a low melt flow rate polypropylene homopolymer intended for thermoformed packaging applications. This homopolymer is produced using the Borealis Controlled Crystallinity Polypropylene (CCPP) technology. This provides a polypropylene with excellent processing consistency and its high crystallisation temperature allows for reduced cycle time and increased output. **HC205TF** is suitable for both in-line and off-line thermoforming where it shows a wide processing window and gives very consistent shrinkage behaviour after forming.

Products made from **HC205TF** are characterised by excellent clarity, good stiffness and better impact properties than conventionally nucleated homopolymers. **HC205TF** has excellent organoleptic properties making it suitable for the most sensitive packaging applications.

Applications

HC205TF is recommended for the following applications:

- Highly transparent and glossy trays, cups and containers.
- Houseware and thin wall packaging requiring good antistatic properties.
- Margarine tubs and dairy containers.
- Blending with copolymers for lids.

Physical Properties**

		Typical Value*	Unit	Test Method
Density		905	kg/m ³	ISO 1183
Melt Flow Rate	(230°C/2.16 kg)	4	g/10 min	ISO 1133
Melting Temperature	(DSC)	164-168	°C	ISO 3146
Flexural Modulus	(5 mm/min)	1700	MPa	ISO 178
Tensile Stress at Yield	(50 mm/min)	35.5	MPa	ISO 527-2
Tensile Strain at Yield	(50 mm/min)	8	%	ISO 527-2
Tensile Modulus	(1mm/min)	1750	MPa	ISO 527-2
Charpy Impact Strength, notched	(+23°C)	5	kJ/m ²	ISO 179/1eA
Heat Deflection Temperature	(0.45 MPa)	106	°C	ISO 75-2

* Data should not be used for specific work.

** Values determined on injection moulded specimens acc. to ISO/DIS 1873-2 (94).

Borealis A/S
 Parallelvej 16
 DK-2800 Kongens Lyngby (Denmark)
 Telephone: +45 45 96 60 00
 Fax : +45 45 96 61 23
 www.borealisgroup.com



Technische Informationen


DOW™ LDPE 310E
Low Density Polyethylene Resin
Übersicht

DOW LDPE 310E ist ein Polyethylenharz mit fraktionierendem Schmelzindex und niedriger Dichte. DOW LDPE 310E wurde speziell darauf ausgelegt, erstklassige Verarbeitbarkeit bei der Blasfolienfertigung aufzuweisen, wobei es zu entscheidenden Ausgabeverbesserungen beiträgt. Das Harz bietet zusätzlich ausgezeichnete Drawdown-Eigenschaften. Es kann rein oder in Mischungen mit LLDPE eingesetzt werden.

Anwendungen:
Kaschierfolie, Schrumpffolie und Streckfolie

Haupteigenschaften:

- Ausgezeichnete Verarbeitbarkeit und Drawdown-Eigenschaften
- Gute physikalische Eigenschaften in Mischungen mit LLDPE
- Es kann mittels konventioneller Blasfolientechnik bei Schmelztemperaturen zwischen 160 und 195 °C extrudiert werden.

DOW LDPE 310E sollte erfüllen:

- U.S. FDA 21 CFR 177.1520(c)2.2
- EU, No 10/2011
- U.S. FDA-DMF
- Canadian HPFB No Objection

Vollständige Einzelheiten finden Sie in den Bestimmungen.

Gleitzusatz: 0 ppm

Antiblockzusatz: 0 ppm

Physikalische Eigenschaften	Nominalwert (englisch)	Nominalwert (SI)	Prüfmethode
Spezifische Dichte	0,924 g/cm ³	0,924 g/cm ³	ASTM D792
Schmelzindex (190°C/2,16 kg)	0,75 g/10 min	0,75 g/10 min	ASTM D1238
Mechanische Eigenschaften	Nominalwert (englisch)	Nominalwert (SI)	Prüfmethode
Reibkoeffizient	0,50 bis 0,70	0,50 bis 0,70	ASTM D1894
Kunststofffolie	Nominalwert (englisch)	Nominalwert (SI)	Prüfmethode
Folienstärke - ausprobiert	2,0 mil	50 µm	
Folien Durchschlagsenergie (2,0 mil (50 µm))	15,9 in-lb	1,80 J	Interne Methode
Folien Durchschlagskraft (2,0 mil (50 µm))	11,2 lbf	50,0 N	Interne Methode
Folien durchstoßfestigkeit (2,0 mil (50 µm))	48,3 ft-lb/in ³	4,00 J/cm ³	Interne Methode
Sekantenmodul			ASTM D882
2% Sekante, MD : 2,0 mil (50 µm), Blasfolie	25400 psi	175 MPa	
2% Sekante, TD : 2,0 mil (50 µm), Blasfolie	26800 psi	185 MPa	
Zugfestigkeit			ASTM D882
MD : Einsinkweg, 2,0 mil (50 µm), Blasfolie	1600 psi	11,0 MPa	
TD : Einsinkweg, 2,0 mil (50 µm), Blasfolie	1600 psi	11,0 MPa	
MD : Bruch, 2,0 mil (50 µm), Blasfolie	3630 psi	25,0 MPa	
TD : Bruch, 2,0 mil (50 µm), Blasfolie	3340 psi	23,0 MPa	
Streckdehnung			ASTM D882
MD : Bruch, 2,0 mil (50 µm), Blasfolie	390 %	390 %	
TD : Bruch, 2,0 mil (50 µm), Blasfolie	570 %	570 %	
Durchstoßschlag (2,0 mil (50 µm), Blasfolie)	170 g	170 g	ASTM D1709A
Weiterreißfestigkeit (Elmendorf)			ASTM D1922 ¹
MD : 2,0 mil (50 µm), Blasfolie	350 g	350 g	
TD : 2,0 mil (50 µm), Blasfolie	260 g	260 g	
Optische Eigenschaften	Nominalwert (englisch)	Nominalwert (SI)	Prüfmethode
Glänzen (45°, 1,97 mil (50,0 µm), Blasfolie)	58	58	ASTM D2457
Trübung (1,97 mil (50,0 µm), Blasfolie)	9,2 %	9,2 %	ASTM D1003

Extrusion	Nominalwert (englisch)	Nominalwert (SI)
Schmelzetemperatur	320 bis 383 °F	160 bis 195 °C
Anmerkungen zur Extrusion		
Herstellungsbedingungen für Blasfolie:		
<ul style="list-style-type: none">• Schneckentyp: Universal• Leistung: 25 kg/h• Düsendurchmesser: 150 mm• Aufblasverhältnis (BUR): 2,5• Schneckendrehzahl: 77 U/min		
Anmerkungen		
Diese Angaben sind ausschließlich als typische Eigenschaften, nicht als Spezifikationen anzusehen. Die Ergebnisse sind vom Anwender durch eigene Test zu überprüfen.		
¹ Verfahren B		

Product Data Sheet Mistrocell® M90

Description & Applications

Mistrocell® M90 is a fine talc developed specifically for expanded thermoplastics, thermoplastic elastomers and rubber. It provides outstanding cell nucleation and increases cell density without diminishing mechanical properties.

Mistrocell® M90 enables manufacturers to reduce materials weight and improve stiffness at lower densities.

Typical Properties

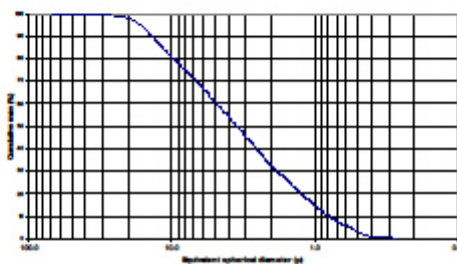
Whiteness (Minolta CR300, illuminant D65/2°) Y	89.7
L* (CIE)	95.9
a* (CIE)	-0.30
b* (CIE)	1.7
Surface area B.E.T. (DIN ISO 9277)	13 m ² /g
Specific gravity (ISO 787/10)	2.78 g/cm ³
Tapped bulk density (ISO 787/11)	0.51 g/cm ³
Hardness (Mohs' scale)	1

Chemical Analysis (by X-ray fluorescence)

SiO ₂	57.2 %
MgO	29.7 %
Al ₂ O ₃	0.7 %
Fe ₂ O ₃	0.8 %
CaO	0.8 %
Loss on ignition at 1050°C	6.3%
Moisture content at 105°C (ISO 787/2)	<0.3%

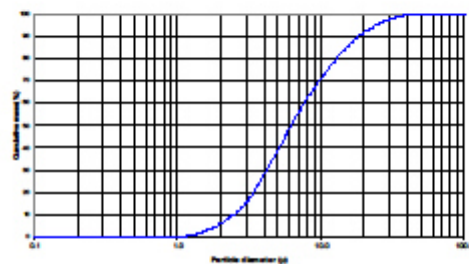
Particle Size Distribution by Sedigraph 5100 Sedimentation analysis, Stokes' Law (ISO 13317-3)

Median Diameter: d50 3.3 µm
d85 16 µm



by Laser Mastersizer 2000 Laser diffraction, Mie Theory (ISO 13320-1)

Median Diameter: d50 6.0 µm
d85 18.6 µm



Notice: Although the data listed are typical, they are not production specifications. The supplier provides the data in good faith, however it makes no warranty or representation of any kind, express or implied, regarding the information given or product described including any warranty of suitability for a particular purpose.

For more information, please visit www.imerystalc.com

POL/ENG/08/2013





TRITON 20T

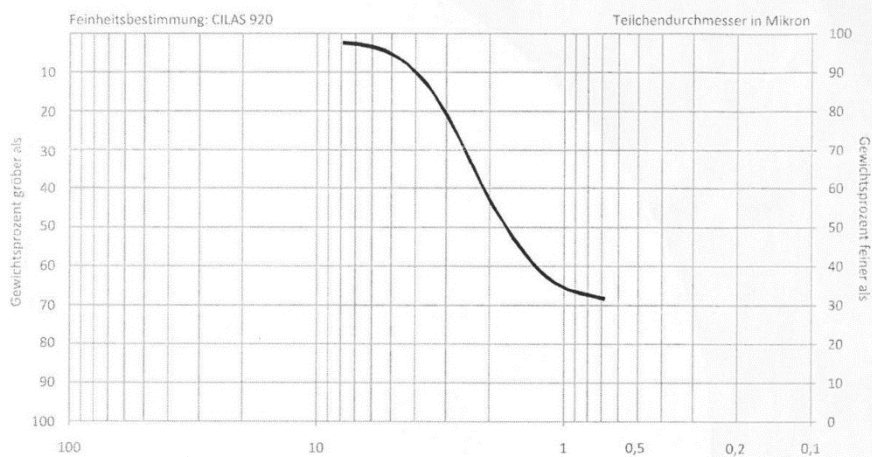
<u>Herkunft</u>	Werk Müllendorf / Bgld. / Österreich	
<u>Kurzbeschreibung des Produktes</u>	Selektionierte, oberflächenbehandelte Kreide hoher Reinheit und Feinheit aus dem Vorkommen im Leithagebirge.	
<u>Chemische Analyse des Rohmaterials</u>	Carbonatgehalt	98,0 %
	SiO ₂	< 0,3 %
	Fe ₂ O ₃	< 0,01 %
	Fe(II)-Verbindungen	< 0,07 %
<u>Physikalische Eigenschaften des Rohmaterials</u>	Dichte (ISO 787/10)	2,7 g/cm ³
	Härte (Mohs)	3
<u>Spezifische Produkteigenschaften</u>	Siebrückstand 45 µm (ISO 787/10)	0,02 %
	Oberer Schnitt (D 98%)	8 µm
	Mittlere Korngröße (D 50 %)	1,8 µm
	Teilchen < 2 µm	58 %
	Helligkeit (R _y , C ² , DIN 53163)	87
	Feuchtigkeit ab Werk (ISO 787/2)	< 0,3 %
<u>Allgemeine Produkteigenschaften</u>	Stampfdichte (ISO 787/11)	1,0 g/cm ³
	Schüttdichte (ISO 787/11)	0,6 g/cm ³
	pH-Wert (ISO 787/9)	9 – 10
	Ölzahl (ISO 787/5)	18 g/100 g
	DOP-Zahl (ISO 787/5)	23 g/100 g
	Carbon footprint	35 kg CO ₂ /t

TRITON 20T – PRODUKT – INFORMATION



Diese Daten resultieren aus Messungen, die im Rahmen unseres Qualitätssicherungs-Systems laufend durchgeführt werden. Eine Verbindlichkeit kann aus diesen Angaben nicht abgeleitet werden.

Kornverteilungskurve



Anwendungsbeispiele

Anstrichfarben, Grundierungen, Spachtelmassen,
Kunststoffe, Weich-PVC-Extrusion,
PVC-Beschichtungen, -schäume, Polyester Harz,
SMC/BMC, Polyolefin-Compounds, -Masterbatches,
Polyurethane (auch Schaum), Gummi, Klebstoffe

Ein Produkt der



MÜHLENDORFER KREIDEFABRIK
Margit Hoffmann – Ostenhof KG
A 1010 Wien, Seilergasse 16
Tel.: +43 1 513 3098
Fax: +43 1 512 3349

Vertrieb durch



OMYA GmbH
A 9722 Gummern
Tel.: +43 4258 855-911
Fax: +43 4258 855-999

TRITON 20T – PRODUKT - INFORMATION

Tabelle 22: Zusammensetzungen der physikalisch und chemisch geschäumten Materialformulierungen. Sämtliche Mischungen wurden mit beiden Düsen geschäumt.

	#	PP (M.-%)	LDPE (M.-%)	Talkum (M.-%)	Kreide (M.-%)	CBA (M.-%)	N ₂ (M.-%)
Physikalisch	1	100	0	2	0	0	0,05
	2	100	0	2	0	0	0,10
	3	100	0	4	0	0	0,05
	4	100	0	4	0	0	0,10
	5	100	0	0	2	0	0,05
	6	100	0	0	2	0	0,10
	7	100	0	0	4	0	0,05
	8	100	0	0	4	0	0,10
Chemisch	9	100	0	0	0	4	0
	10	100	0	0	0	8	0
	11	100	0	2	0	4	0
	12	100	0	2	0	8	0
	13	100	0	4	0	4	0
	14	100	0	4	0	8	0
	15	100	0	0	2	4	0
	16	100	0	0	2	8	0
	17	100	0	0	4	4	0
	18	100	0	0	4	8	0
Physikalisch	19	75	25	2	0	0	0,05
	20	75	25	2	0	0	0,10
	21	75	25	4	0	0	0,05
	22	75	25	4	0	0	0,10
	23	75	25	0	2	0	0,05
	24	75	25	0	2	0	0,10
	25	75	25	0	4	0	0,05
	26	75	25	0	4	0	0,10
Chemisch	27	75	25	0	0	4	0
	28	57	25	0	0	8	0
	29	75	25	2	0	4	0
	30	75	25	2	0	8	0
	31	75	25	4	0	4	0
	32	75	25	4	0	8	0

	#	PP (M.-%)	LDPE (M.-%)	Talkum (M.-%)	Kreide (M.-%)	CBA (M.-%)	N ₂ (M.-%)
	33	75	25	0	2	4	0
	34	75	25	0	2	8	0
	35	75	25	0	4	4	0
	36	75	25	0	4	8	0
Physikalisch	37	50	50	2	0	0	0,05
	38	50	50	2	0	0	0,10
	39	50	50	4	0	0	0,05
	40	50	50	4	0	0	0,10
	41	50	50	0	2	0	0,05
	42	50	50	0	2	0	0,10
	43	50	50	0	4	0	0,05
	44	50	50	0	4	0	0,10
Chemisch	45	50	50	0	0	4	0
	46	50	50	0	0	8	0
	47	50	50	2	0	4	0
	48	50	50	2	0	8	0
	49	50	50	4	0	4	0
	50	50	50	4	0	8	0
	51	50	50	0	2	4	0
	52	50	50	0	2	8	0
	53	50	50	0	4	4	0
	54	50	50	0	4	8	0
Physikalisch	55	25	75	2	0	0	0,05
	56	25	75	2	0	0	0,10
	57	25	75	4	0	0	0,05
	58	25	75	4	0	0	0,10
	59	25	75	0	2	0	0,05
	60	25	75	0	2	0	0,10
	61	25	75	0	4	0	0,05
	62	25	75	0	4	0	0,10
Chemisch	63	25	75	0	0	4	0
	64	25	75	0	0	8	0
	65	25	75	2	0	4	0
	66	25	75	2	0	8	0

	#	PP (M.-%)	LDPE (M.-%)	Talkum (M.-%)	Kreide (M.-%)	CBA (M.-%)	N ₂ (M.-%)
	67	25	75	4	0	4	0
	68	25	75	4	0	8	0
	69	25	75	0	2	4	0
	70	25	75	0	2	8	0
	71	25	75	0	4	4	0
	72	25	75	0	4	8	0
Physikalisch	73	0	100	2	0	0	0,05
	74	0	100	2	0	0	0,10
	75	0	100	4	0	0	0,05
	76	0	100	4	0	0	0,10
	77	0	100	0	2	0	0,05
	78	0	100	0	2	0	0,10
	79	0	100	0	4	0	0,05
	80	0	100	0	4	0	0,10
Chemische	81	0	100	0	0	4	0
	82	0	100	0	0	8	0
	83	0	100	2	0	4	0
	84	0	100	2	0	8	0
	85	0	100	4	0	4	0
	86	0	100	4	0	8	0
	87	0	100	0	2	4	0
	88	0	100	0	2	8	0
	89	0	100	0	4	4	0
	90	0	100	0	4	8	0

Tabelle 23: Prozessdaten bei der physikalischen Schaumextrusion: Massedurchsatz, Gasdruck des physikalischen Treibmittels in der Pumpe und injizierte Gasmenge

#	N ₂ (M.-%)	Düse (mm)	Massedurchsatz (kg/h)	Druck N ₂ (bar)	N ₂ (ml/min)
1	0,05	2,0	4,67	93	0,35
		4,0	4,70	83	0,40
2	0,10	2,0	4,67	97	0,68
		4,0	4,70	85	0,39
3	0,05	2,0	4,72	87	0,38
		4,0	4,73	84	0,40
4	0,10	2,0	4,70	87	0,77
		4,0	4,73	83	0,80
5	0,05	2,0	4,71	90	0,37
		4,0	4,71	87	0,38
6	0,10	2,0	4,71	91	0,74
		4,0	4,71	86	0,78
7	0,05	2,0	4,72	85	0,39
		4,0	4,72	86	0,38
8	0,10	2,0	4,72	87	0,77
		4,0	4,72	83	0,80
19	0,05	2,0	4,80	90	0,38
		4,0	4,77	86	0,39
20	0,10	2,0	4,80	90	0,76
		4,0	4,77	83	0,81
21	0,05	2,0	4,76	90	0,37
		4,0	4,82	86	0,40
22	0,10	2,0	4,76	88	0,77
		4,0	4,82	83	0,82
23	0,05	2,0	4,82	89	0,38
		4,0	4,80	86	0,39
24	0,10	2,0	4,82	90	0,76
		4,0	4,80	85	0,80
25	0,05	2,0	4,81	88	0,39
		4,0	4,77	83	0,40
26	0,10	2,0	4,81	90	0,76
		4,0	4,77	86	0,77

#	N ₂ (M.-%)	Düse (mm)	Massedurchsatz (kg/h)	Druck N ₂ (bar)	N ₂ (ml/min)
37	0,05	2,0	4,64	99	0,34
		4,0	4,74	95	0,35
38	0,10	2,0	4,64	95	0,70
		4,0	4,74	92	0,73
39	0,05	2,0	4,68	92	0,36
		4,0	4,71	89	0,38
40	0,10	2,0	4,68	93	0,72
		4,0	4,71	86	0,39
41	0,05	2,0	4,68	100	0,33
		4,0	4,65	95	0,35
42	0,10	2,0	4,68	100	0,67
		4,0	4,65	94	0,70
43	0,05	2,0	4,60	94	0,35
		4,0	4,61	90	0,36
44	0,10	2,0	4,60	98	0,67
		4,0	4,61	93	0,70
55	0,05	2,0	4,50	95	0,34
		4,0	4,53	90	0,34
56	0,10	2,0	4,50	100	0,64
		4,0	4,53	94	0,66
57	0,05	2,0	4,48	99	0,32
		4,0	4,51	94	0,34
58	0,10	2,0	4,48	98	0,64
		4,0	4,51	94	0,68
59	0,05	2,0	4,52	100	0,32
		4,0	4,59	94	0,35
60	0,10	2,0	4,52	100	0,65
		4,0	4,59	97	0,67
61	0,05	2,0	4,52	100	0,32
		4,0	4,55	97	0,33
62	0,10	2,0	4,52	100	0,64
		4,0	4,55	95	0,67
73	0,05	2,0	4,72	104	0,32
		4,0	4,74	98	0,34

#	N ₂ (M.-%)	Düse (mm)	Massedurchsatz (kg/h)	Druck N ₂ (bar)	N ₂ (ml/min)
74	0,10	2,0	4,72	102	0,66
		4,0	4,74	98	0,69
75	0,05	2,0	4,71	110	0,31
		4,0	4,73	100	0,34
76	0,10	2,0	4,71	114	0,59
		4,0	4,73	101	0,67
77	0,05	2,0	4,76	113	0,30
		4,0	4,73	104	0,32
78	0,10	2,0	4,76	113	0,60
		4,0	4,73	106	0,64
79	0,05	2,0	4,72	111	0,31
		4,0	4,79	106	0,32
80	0,10	2,0	4,72	113	0,60
		4,0	4,79	104	0,65

Tabelle 24: Schaumeigenschaften der physikalisch geschäumten Polymere: Dichte, mittlerer Zeldurchmesser und berechnete Zelldichte.

#	N ₂ (M.-%)	Düse (mm)	Dichte (kg/m ³)	St.Abw. (kg/m ³)	d _m (µm)	St.Abw. (µm)	N _b (Zellen/cm ³)
1	0,05	2,0	682,7	13,9	214,95	9,86	5,41E+04
		4,0	574,3	9,5	366,98	40,81	1,53E+04
2	0,10	2,0	539,0	42,9	208,25	7,78	9,15E+04
		4,0	367,3	20,3	338,39	36,31	3,02E+04
3	0,05	2,0	782,3	27,2	183,65	7,47	5,44E+04
		4,0	671,0	28,9	322,88	20,75	1,50E+04
4	0,10	2,0	774,3	9,61	173,93	17,88	6,71E+04
		4,0	459,0	20,8	310,86	6,00	3,16E+04
5	0,05	2,0	498,7	11,7	509,11	35,79	6,88E+03
		4,0	629,3	34,0	732,38	44,11	1,43E+03
6	0,10	2,0	462,7	16,3	499,48	14,93	7,86E+03
		4,0	482,0	33,6	931,02	27,29	1,09E+03
7	0,05	2,0	639,7	20,1	339,59	3,64	1,59E+04
		4,0	492,7	39,1	774,75	69,58	1,90E+03
8	0,10	2,0	403,7	19,5	375,69	5,17	2,07E+04
		4,0	500,0	28,6	885,05	31,88	1,25E+03
19	0,05	2,0	637,0	13,2	151,21	15,19	1,67E+05
		4,0	586,0	10,4	438,62	20,82	8,48E+03
20	0,10	2,0	454,0	26,5	208,62	17,57	1,06E+05
		4,0	453,0	14,2	361,19	8,19	2,09E+04
21	0,05	2,0	444,0	18,4	140,73	0,79	3,52E+05
		4,0	463,7	9,8	281,37	3,10	4,39E+04
22	0,10	2,0	455,7	7,5	134,96	10,30	3,89E+05
		4,0	519,7	18,5	345,74	11,51	2,09E+04
23	0,05	2,0	446,7	23,4	328,59	5,42	2,75E+04
		4,0	638,0	31,4	907,76	89,39	7,67E+02
24	0,10	2,0	430,0	8,5	453,62	26,03	1,08E+04
		4,0	415,7	12,9	1002,47	56,67	1,03E+03
25	0,05	2,0	569,0	32,6	364,82	27,56	1,48E+04
		4,0	608,0	15,5	822,09	78,76	1,09E+03
26	0,10	2,0	477,3	29,8	304,44	10,57	3,23E+04
		4,0	408,0	15,0	819,10	49,55	1,88E+03

#	N ₂ (M.-%)	Düse (mm)	Dichte (kg/m ³)	St.Abw. (kg/m ³)	d _m (µm)	St.Abw. (µm)	N _b (Zellen/cm ³)
37	0,05	2,0	655,7	19,6	168,16	2,37	1,06E+05
		4,0	601,3	23,5	386,41	9,64	1,14E+04
38	0,10	2,0	419,7	28,4	190,21	12,28	1,47E+05
		4,0	444,3	3,1	472,94	40,77	9,32E+03
39	0,05	2,0	558,7	22,8	160,77	8,66	1,71E+05
		4,0	436,0	3,5	359,41	25,70	2,20E+04
40	0,10	2,0	513,0	18,3	181,60	7,84	1,35E+05
		4,0	431,3	11,6	354,43	13,69	2,31E+04
41	0,05	2,0	464,3	27,5	269,45	21,99	4,68E+04
		4,0	654,0	10,8	828,55	96,00	1,05E+03
42	0,10	2,0	432,3	26,5	285,12	19,76	4,24E+04
		4,0	345,3	19,9	745,15	20,29	2,94E+03
43	0,05	2,0	418,3	20,9	287,35	11,42	4,27E+04
		4,0	520,0	8,2	824,55	40,12	1,46E+03
44	0,10	2,0	439,3	21,5	273,11	24,54	4,75E+04
		4,0	472,2	9,6	811,52	35,22	1,72E+03
55	0,05	2,0	579,0	3,6	215,54	8,15	7,04E+04
		4,0	562,2	7,0	386,88	15,32	1,22E+04
56	0,10	2,0	305,0	18,7	199,86	7,60	1,60E+05
		4,0	333,6	18,3	407,18	8,90	1,77E+04
57	0,05	2,0	492,0	22,5	164,44	3,31	1,99E+05
		4,0	691,8	17,0	379,46	10,27	8,62E+03
58	0,10	2,0	348,7	2,9	156,46	3,71	3,09E+05
		4,0	505,7	43,5	353,07	7,27	1,95E+04
59	0,05	2,0	487,0	6,9	355,97	7,98	1,99E+04
		4,0	500,0	5,6	986,43	33,08	9,28E+02
60	0,10	2,0	411,7	13,8	366,90	3,26	2,13E+04
		4,0	508,3	12,7	932,36	71,24	1,08E+03
61	0,05	2,0	399,7	6,7	381,09	22,23	1,95E+04
		4,0	637,3	47,0	936,08	23,15	7,66E+02
62	0,10	2,0	407,7	4,5	367,65	0,43	2,14E+04
		4,0	573,0	15,9	817,19	54,39	1,39E+03
73	0,05	2,0	463,0	15,1	161,03	5,88	2,31E+05
		4,0	627,0	17,0	500,37	34,15	4,76E+03

#	N ₂ (M.-%)	Düse (mm)	Dichte (kg/m ³)	St.Abw. (kg/m ³)	d _m (µm)	St.Abw. (µm)	N _b (Zellen/cm ³)
74	0,10	2,0	284,3	10,4	164,17	7,51	3,01E+05
		4,0	439,7	6,1	389,82	21,80	1,67E+04
75	0,05	2,0	326,3	18,8	164,86	6,60	2,78E+05
		4,0	468,0	23,6	294,46	20,16	3,55E+04
76	0,10	2,0	256,3	4,5	141,36	3,42	4,91E+05
		4,0	446,7	23,4	244,31	10,02	6,53E+04
77	0,05	2,0	469,7	21,8	340,55	27,35	2,41E+04
		4,0	435,7	3,1	996,91	34,46	1,01E+03
78	0,10	2,0	373,0	2,6	381,14	10,04	2,08E+04
		4,0	363,0	12,1	1265,15	146,56	5,70E+02
79	0,05	2,0	442,7	11,9	295,25	7,29	3,92E+04
		4,0	393,7	4,0	729,36	30,84	2,85E+03
80	0,10	2,0	296,7	6,0	266,88	6,78	6,87E+04
		4,0	452,7	10,1	905,96	91,47	1,33E+03

Tabelle 25: Schaumeigenschaften der chemisch geschäumten Polymere: Dichte, mittlerer Zeldurchmesser und berechnete Zelldichte.

#	CBA (M.-%)	Düse (mm)	Dichte (kg/m ³)	St.Abw. (kg/m ³)	d _m (µm)	St.Abw. (µm)	N _b (Zellen/cm ³)
9	4	2,0	757,7	38,8	76,75	2,06	8,55E+05
		4,0	798,3	8,0	96,07	2,04	3,44E+05
10	8	2,0	566,7	12,1	92,02	0,40	9,89E+05
		4,0	650,3	7,4	99,25	2,01	6,18E+05
11	4	2,0	664,7	29,5	73,72	1,63	1,43E+06
		4,0	780,7	14,5	92,81	2,31	4,30E+05
12	8	2,0	597,0	17,3	95,30	1,04	8,20E+05
		4,0	633,3	7,6	94,02	2,53	7,71E+05
13	4	2,0	800,3	17,4	86,51	11,74	4,65E+05
		4,0	758,0	8,5	85,35	2,00	6,31E+05
14	8	2,0	770,7	24,0	91,52	9,59	4,70E+05
		4,0	660,0	22,6	96,89	0,91	6,49E+05
15	4	2,0	817,7	11,0	84,69	7,19	4,38E+05
		4,0	784,0	10,5	91,84	3,16	4,44E+05
16	8	2,0	637,7	9,3	92,00	5,93	8,06E+05
		4,0	663,3	8,3	85,08	1,34	9,52E+05
17	4	2,0	825,3	4,7	84,96	6,20	4,09E+05
		4,0	783,0	10,4	80,15	2,78	6,78E+05
18	8	2,0	674,3	14,6	80,56	5,02	1,06E+06
		4,0	715,0	32,8	95,45	0,71	5,59E+05
27	4	2,0	729,3	9,7	72,50	4,54	1,00E+06
		4,0	778,3	8,1	77,58	1,60	5,98E+05
28	8	2,0	658,3	5,1	74,37	5,11	1,29E+06
		4,0	640,3	5,0	79,21	0,46	1,14E+06
29	4	2,0	802,0	13,0	76,53	0,41	5,12E+05
		4,0	793,0	5,2	84,57	3,89	4,11E+05
30	8	2,0	577,3	13,0	82,52	6,47	1,25E+06
		4,0	627,7	5,5	100,80	4,55	5,81E+05
31	4	2,0	847,3	9,0	83,48	7,46	2,32E+05
		4,0	770,7	12,7	92,47	0,97	3,74E+05
32	8	2,0	659,3	20,5	80,78	1,89	1,00E+06
		4,0	660,0	15,1	98,32	6,91	5,55E+05

#	CBA (M.-%)	Düse (mm)	Dichte (kg/m ³)	St.Abw. (kg/m ³)	d _m (µm)	St.Abw. (µm)	N _b (Zellen/cm ³)
33	4	2,0	783,7	5,0	80,37	1,63	5,16E+05
		4,0	837,0	8,9	84,96	4,61	2,55E+05
34	8	2,0	594,0	29,9	84,26	2,56	1,11E+06
		4,0	695,0	20,0	78,90	2,11	9,24E+05
35	4	2,0	781,0	10,6	78,16	2,79	5,73E+05
		4,0	724,0	14,7	97,84	2,12	4,20E+05
36	8	2,0	724,0	15,1	85,04	4,51	6,39E+05
		4,0	661,7	27,2	106,78	1,88	4,30E+05
45	4	2,0	791,3	9,9	83,67	4,38	3,28E+05
		4,0	736,7	13,1	84,88	3,74	5,41E+05
46	8	2,0	704,0	21,9	72,82	1,83	1,04E+06
		4,0	609,7	27,5	86,92	2,98	9,18E+05
47	4	2,0	721,0	25,0	71,49	1,36	9,97E+05
		4,0	730,3	14,0	94,57	1,97	4,07E+05
48	8	2,0	657,0	15,7	72,63	4,13	1,31E+06
		4,0	560,0	5,2	92,43	2,26	8,98E+05
49	4	2,0	801,0	38,2	70,47	4,53	5,51E+05
		4,0	653,0	11,5	91,53	6,95	6,65E+05
50	8	2,0	621,0	7,9	78,42	6,94	1,20E+06
		4,0	591,0	12,7	93,69	4,49	7,82E+05
51	4	2,0	807,7	21,0	78,11	1,79	3,75E+05
		4,0	725,0	13,0	97,90	3,09	3,79E+05
52	8	2,0	656,3	19,1	75,96	2,28	1,15E+06
		4,0	696,7	16,6	99,44	0,63	4,24E+05
53	4	2,0	746,0	41,0	79,65	4,39	6,15E+05
		4,0	769,7	1,5	92,12	3,81	3,33E+05
54	8	2,0	641,3	23,7	77,33	3,53	1,16E+06
		4,0	648,7	15,9	89,05	2,52	7,36E+05
63	4	2,0	774,7	37,0	76,31	4,24	6,71E+05
		4,0	823,3	6,1	88,50	5,29	2,84E+05
64	8	2,0	762,0	40,8	70,01	2,72	9,46E+05
		4,0	653,7	35,5	85,09	2,23	8,93E+05
65	4	2,0	780,7	16,0	69,01	0,99	8,69E+05
		4,0	777,0	15,0	84,19	2,56	4,92E+05

#	CBA (M.-%)	Düse (mm)	Dichte (kg/m ³)	St.Abw. (kg/m ³)	d _m (µm)	St.Abw. (µm)	N _b (Zellen/cm ³)
66	8	2,0	671,0	30,8	66,66	4,89	1,73E+06
		4,0	662,7	4,5	82,72	0,49	9,39E+05
67	4	2,0	738,7	38,9	77,38	4,97	8,05E+05
		4,0	691,0	14,0	78,43	0,58	9,79E+05
68	8	2,0	683,7	29,0	64,26	3,32	1,84E+06
		4,0	661,3	33,1	79,87	0,37	1,05E+06
69	4	2,0	798,3	1,5	79,15	6,19	5,70E+05
		4,0	769,7	21,5	78,94	2,30	6,27E+05
70	8	2,0	703,7	5,9	72,96	4,58	1,15E+06
		4,0	659,0	9,8	73,68	1,46	1,35E+06
71	4	2,0	809,0	16,5	83,14	1,66	3,95E+05
		4,0	747,7	11,0	76,24	1,06	8,00E+05
72	8	2,0	727,3	14,0	78,41	1,88	8,23E+05
		4,0	642,3	18,9	75,43	0,74	1,34E+06
81	4	2,0	793,7	15,3	101,65	1,27	2,78E+05
		4,0	862,7	6,4	101,97	9,61	1,43E+05
82	8	2,0	718,7	16,8	106,07	2,29	3,73E+05
		4,0	708,3	9,7	85,11	3,50	7,56E+05
83	4	2,0	787,0	15,1	110,96	2,63	2,24E+05
		4,0	864,0	3,6	115,79	3,53	9,59E+04
84	8	2,0	735,3	14,2	107,54	3,59	3,30E+05
		4,0	680,3	10,0	86,71	6,28	8,02E+05
85	4	2,0	750,3	15,0	111,25	4,22	1,70E+05
		4,0	867,0	11,1	99,36	4,29	1,45E+05
86	8	2,0	735,7	6,7	107,26	0,89	3,33E+05
		4,0	722,7	2,5	81,58	9,36	8,05E+05
87	4	2,0	783,7	15,6	112,52	6,44	2,19E+05
		4,0	858,5	14,8	107,96	4,94	1,27E+05
88	8	2,0	674,7	24,1	104,89	1,30	4,63E+05
		4,0	782,3	5,9	85,56	6,77	5,03E+05
89	4	2,0	790,7	10,1	109,10	0,33	2,30E+05
		4,0	821,7	17,2	94,04	4,74	2,83E+05
90	8	2,0	636,7	23,7	121,02	3,41	3,45E+05
		4,0	756,3	6,5	91,99	10,89	4,73E+05

Tabelle 26: Vergleich der inline gemessenen Scherviskositäten bei zwei Schneckendrehzahlen (5 und 10 Umdrehungen pro Minute).

Messpunkt	Scherrate (s ⁻¹)	Viskosität (inline)		Differenz (%)
		5 RPM (Pas)	10 RPM (Pas)	
1	4,2	2,27E+03	2,23E+03	1,88
2	18,7	1,33E+03	1,36E+03	-2,46
3	35,5	1,00E+03	1,01E+03	-0,64
4	53,7	7,99E+02	7,96E+02	0,30
5	71,2	6,40E+02	6,45E+02	-0,81
6	90,8	5,55E+02	5,63E+02	-1,31
7	103,2	5,22E+02	5,08E+02	2,68
8	111,6	4,93E+02	4,97E+02	-0,81
9	132,9	4,43E+02	4,34E+02	2,03
10	152,9	3,95E+02	3,92E+02	0,66
11	175,4	3,62E+02	3,61E+02	0,36
12	462,9	1,76E+02	1,76E+02	-0,06
13	881,2	1,11E+02	1,09E+02	1,27
14	1.332,2	8,02E+01	7,93E+01	1,12
15	1.766,5	6,22E+01	6,15E+01	1,13
16	2.252,8	5,14E+01	5,09E+01	0,97
17	2.768,0	4,37E+01	4,34E+01	0,69
18	3.296,3	3,80E+01	3,75E+01	1,32
19	3.791,8	3,34E+01	3,31E+01	0,90
20	4.349,0	2,98E+01	2,96E+01	0,67

Tabelle 27: Aam Kegel/Platte-Rheometer ermittelte komplexen Viskositäten der 5 Matrixpolymere.

Messpunkt	Frequenz (s ⁻¹)	Viskosität (Pas)				
		Matrix 1	Matrix 2	Matrix 3	Matrix 4	Matrix 5
1	0,1	5,09E+03	5,97E+03	6,19E+03	1,04E+04	1,38E+04
2	0,143	5,03E+03	5,78E+03	5,97E+03	9,34E+03	1,29E+04
3	0,203	4,88E+03	5,53E+03	5,69E+03	8,33E+03	1,18E+04
4	0,29	4,69E+03	5,25E+03	5,38E+03	7,39E+03	1,07E+04
5	0,414	4,47E+03	4,94E+03	5,05E+03	6,54E+03	9,58E+03
6	0,59	4,24E+03	4,62E+03	4,71E+03	5,76E+03	8,50E+03
7	0,841	3,98E+03	4,29E+03	4,36E+03	5,06E+03	7,48E+03
8	1,2	3,71E+03	3,94E+03	4,00E+03	4,42E+03	6,53E+03
9	1,71	3,42E+03	3,60E+03	3,64E+03	3,85E+03	5,65E+03
10	2,44	3,13E+03	3,25E+03	3,28E+03	3,33E+03	4,86E+03
11	3,48	2,83E+03	2,91E+03	2,93E+03	2,88E+03	4,14E+03
12	4,96	2,53E+03	2,58E+03	2,60E+03	2,47E+03	3,50E+03
13	7,07	2,23E+03	2,26E+03	2,27E+03	2,11E+03	2,95E+03
14	10,1	1,95E+03	1,97E+03	1,97E+03	1,80E+03	2,47E+03
15	14,4	1,69E+03	1,69E+03	1,69E+03	1,52E+03	2,05E+03
16	20,5	1,45E+03	1,44E+03	1,44E+03	1,28E+03	1,70E+03
17	29,2	1,22E+03	1,22E+03	1,21E+03	1,07E+03	1,40E+03
18	41,7	1,02E+03	1,02E+03	1,02E+03	8,95E+02	1,14E+03
19	59,5	8,49E+02	8,42E+02	8,40E+02	7,42E+02	9,29E+02
20	84,8	6,97E+02	6,91E+02	6,90E+02	6,12E+02	7,54E+02
21	121	5,66E+02	5,63E+02	5,62E+02	5,02E+02	6,10E+02
22	172	4,57E+02	4,55E+02	4,54E+02	4,10E+02	4,92E+02
23	246	3,66E+02	3,65E+02	3,65E+02	3,33E+02	3,95E+02
24	351	2,90E+02	2,90E+02	2,90E+02	2,70E+02	3,17E+02
25	500	2,29E+02	2,29E+02	2,29E+02	2,18E+02	2,54E+02

Tabelle 28: Inline gemessene Scherviskositäten der 5 Matrixpolymere.

Messpunkt	Frequenz (s ⁻¹)	Viskosität (Pas)				
		Matrix 1	Matrix 2	Matrix 3	Matrix 4	Matrix 5
1	2,1	2,54E+03	3,32E+03	2,63E+03	2,72E+03	3,90E+03
2	10,8	1,71E+03	1,79E+03	1,78E+03	1,85E+03	1,86E+03
3	21,1	1,21E+03	1,35E+03	1,28E+03	1,37E+03	1,47E+03
4	31,4	1,03E+03	1,10E+03	1,07E+03	1,08E+03	1,21E+03
5	41,8	8,92E+02	8,53E+02	8,77E+02	9,44E+02	1,02E+03
6	52	7,47E+02	7,64E+02	7,77E+02	7,98E+02	8,50E+02
7	63	6,67E+02	6,84E+02	7,00E+02	7,17E+02	7,77E+02
8	74,3	6,06E+02	6,19E+02	6,07E+02	6,64E+02	7,05E+02
9	85,2	5,52E+02	5,41E+02	5,63E+02	5,90E+02	6,37E+02
10	96,7	5,00E+02	5,04E+02	5,26E+02	5,51E+02	5,95E+02
11	107,5	4,67E+02	4,70E+02	4,81E+02	5,18E+02	5,41E+02
12	119,7	4,27E+02	4,39E+02	4,49E+02	4,68E+02	5,14E+02
13	132,4	4,05E+02	4,02E+02	4,22E+02	4,48E+02	4,90E+02
14	143,7	3,82E+02	3,82E+02	3,97E+02	4,25E+02	4,56E+02
15	155,3	3,57E+02	3,62E+02	3,75E+02	4,03E+02	4,31E+02
16	268,5	2,63E+02	2,70E+02	2,67E+02	2,77E+02	2,77E+02
17	522,8	1,57E+02	1,75E+02	1,64E+02	1,77E+02	1,82E+02
18	779,8	1,18E+02	1,28E+02	1,24E+02	1,29E+02	1,39E+02
19	1036	9,26E+01	9,57E+01	9,66E+01	1,07E+02	1,13E+02
20	1289,8	7,53E+01	8,09E+01	8,14E+01	8,79E+01	9,35E+01
21	1563,2	6,46E+01	6,85E+01	7,01E+01	7,64E+01	8,29E+01
22	1843,4	5,65E+01	5,93E+01	6,09E+01	6,82E+01	7,33E+01
23	2114,2	4,99E+01	5,15E+01	5,45E+01	5,99E+01	6,54E+01
24	2397,7	4,45E+01	4,62E+01	4,92E+01	5,47E+01	6,00E+01
25	2665,1	4,05E+01	4,20E+01	4,47E+01	5,05E+01	5,42E+01
26	2967,9	3,69E+01	3,84E+01	4,10E+01	4,51E+01	5,05E+01
27	3283,1	3,41E+01	3,50E+01	3,77E+01	4,25E+01	4,71E+01
28	3562,6	3,16E+01	3,26E+01	3,49E+01	3,97E+01	4,36E+01
29	3852,6	2,94E+01	3,03E+01	3,26E+01	3,71E+01	4,10E+01

Tabelle 29: Inline ermittelte Dehnviskositäten der 5 Matrixpolymere

Messpunkt	Dehnrate (s ⁻¹)	Dehnviskosität (Pas)				
		Matrix 1	Matrix 2	Matrix 3	Matrix 4	Matrix 5
1	0,7	7,02E+04	1,18E+05	7,22E+04	6,78E+04	1,51E+05
2	3,4	5,61E+04	9,79E+04	6,89E+04	1,04E+05	1,11E+05
3	5,9	3,73E+04	7,89E+04	5,34E+04	8,88E+04	1,02E+05
4	8,5	3,30E+04	5,36E+04	5,27E+04	6,82E+04	8,78E+04
5	11,1	2,66E+04	3,79E+04	4,31E+04	6,28E+04	7,99E+04
6	13,8	2,24E+04	3,53E+04	4,20E+04	5,59E+04	6,70E+04
7	16,4	2,17E+04	3,33E+04	4,21E+04	5,17E+04	6,20E+04
8	19	2,23E+04	3,20E+04	3,59E+04	4,82E+04	5,81E+04
9	21,6	2,19E+04	2,69E+04	3,47E+04	4,33E+04	5,18E+04
10	24,1	2,02E+04	2,60E+04	3,38E+04	4,17E+04	5,01E+04
11	26,8	1,99E+04	2,45E+04	3,09E+04	3,96E+04	4,60E+04
12	29,4	1,77E+04	2,36E+04	2,93E+04	3,68E+04	4,46E+04
13	32	1,78E+04	2,12E+04	2,86E+04	3,57E+04	4,32E+04
14	34,6	1,74E+04	2,08E+04	2,72E+04	3,44E+04	4,03E+04
15	37,2	1,65E+04	2,03E+04	2,59E+04	3,31E+04	3,85E+04

Tabelle 30: Dehnviskositäten der 5 Matrixpolymere, ermittelt mittels SER-Modul

Messpunkt	Dehnrate (s ⁻¹)	Dehnviskosität (Pas)				
		Matrix 1	Matrix 2	Matrix 3	Matrix 4	Matrix 5
1	0,5	7,54E+04	6,13E+04	1,27E+05	9,23E+04	1,38E+05
2	1,0	5,79E+04	5,79E+04	1,01E+05	7,49E+04	1,10E+05
3	1,5	4,75E+04	5,20E+04	7,54E+04	6,32E+04	9,88E+04
4	2,0	4,60E+04	4,88E+04	7,17E+04	5,69E+04	8,87E+04

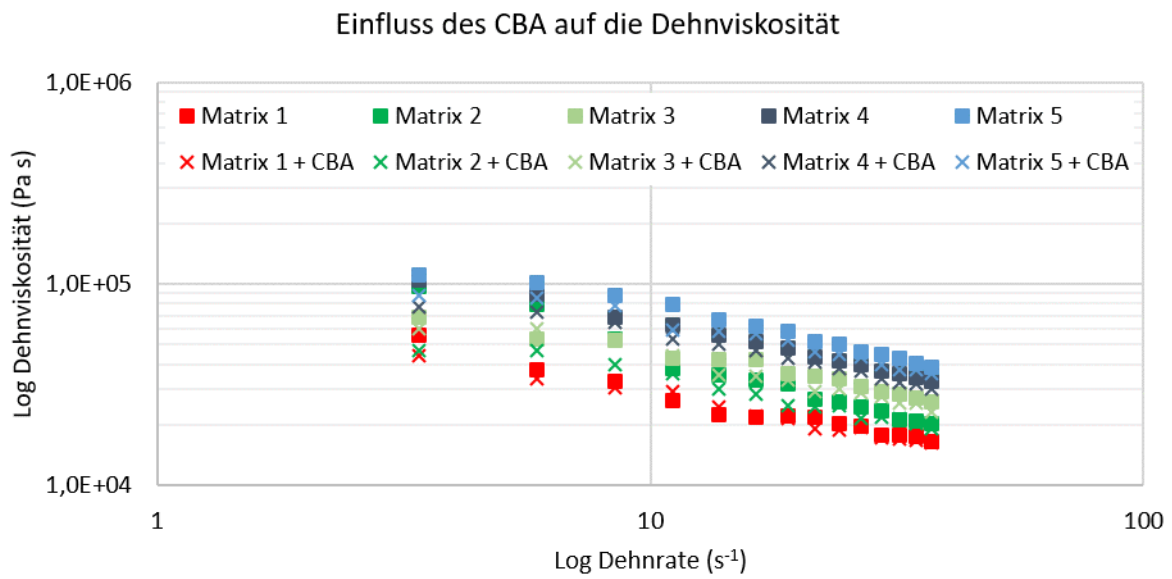


Abbildung 87: Veränderung der Dehnviskosität der fünf Matrixpolymere durch die Zugabe von 8 M.-% chemischen Treibmittels.