



Masterarbeit

# **Optimierung der Wärmeleitfähigkeit von kompakten Polyethylen in Hinblick auf geschäumte Dämmstoffe**

verfasst von

Kerschbaumer Roman Christopher, BSc



Vorstand: Univ.-Prof. Dr. Clemens Holzer

Leoben, März 2014

## **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

## **Danksagung**

Ich nutze den Raum hier um mich bei all denjenigen zu bedanken, die mich entweder direkt oder indirekt unterstützt haben.

Ich bedanke mich recht herzlich bei Hrn. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Clemens Holzer für die Möglichkeit, diese Masterarbeit am Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung durchführen zu können.

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer Hrn. Dipl.-Ing. Witschnigg Andreas, der mir bei der Durchführung dieser Masterarbeit stets zur Seite stand.

Weiters haben mich unzählige Mitarbeiter am Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung dahingehend unterstützt, dass sie sich die erforderliche Zeit nahmen und mich auf etlichen Prüfgeräten eingeschult haben. Dafür ein herzliches Dankeschön.

*„Wer immer strebend sich bemüht, den können wir erlösen [18].“*

## Kurzfassung

Ziel dieser Masterarbeit war es, in Kooperation mit der Fa. Steinbacher Dämmstoffe, die Wärmeleitfähigkeit eines Polyethylens, durch Zugabe von diversen Füllstoffen und Verbesserung des Schaumverhaltens in Richtung geringerer Wärmeleitfähigkeit, zu optimieren. Die Wärmeleitfähigkeit ist bei geschäumten Kunststoffen direkt von der Zellbildung abhängig und diese hängt wiederum mit der Schmelzefestigkeit zusammen. Eine höhere Schmelzefestigkeit unterstützt die Bildung von kleineren Zellen. Auch die Zelldichte spielt dabei eine wichtige Rolle. Je höher diese ist, umso geringer wird die Wärmeleitfähigkeit, weil der Wärmetransport durch das Material beeinträchtigt wird. Demzufolge wurden unterschiedliche Nanofüllstoffe verwendet, da diese vor allem die Schmelzefestigkeit verbessern. Außerdem kam eine Cellulosefaser zum Einsatz, da diese einen sehr positiven Effekt auf die Zelldichte hat.

Um eine Aussage machen zu können, welcher Füllstoff die maximale Steigerung in der Schmelzefestigkeit bringt, wurden unterschiedliche Formulierungen hergestellt. Die Untersuchungen zeigten, dass die Formulierungen mit Nanofil 5 die maximale Steigerung in der Schmelzefestigkeit ergab. Auch die Ergebnisse der Formulierungen mit Cellulosefaser zeigten eine vielversprechende Erhöhung der Schmelzefestigkeit. Desweiteren wurde bei den Formulierungen mit Nanofil 5 und Cellulosefaser ein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Konzentrationen, in Hinblick auf maximale Schmelzefestigkeit, detektiert. Aus diesem Grund wurden diese beiden Füllstoffe für die weiteren Untersuchungen herangezogen

Die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen sind positiv zu bewerten. Durch Zugabe des Füllstoffes Nanofil 5 wurde die Wärmeleitfähigkeit im Bezug auf das ungeschäumte Matrixpolymer nicht erhöht bzw. es konnte keine Erhöhung aufgrund der geringen Füllgrade detektiert werden. Die Wärmeleitfähigkeit der Formulierungen mit Cellulosefaser liegt oberhalb der Kristallisationstemperatur ca. 20 % höher als jene vom ungefüllten Polyethylen. Dieser Anstieg kann vorteilhaft für die Verarbeitung sein. Im Anwendungsbereich allerdings, liegen diese Formulierungen im Bereich des Grundpolymers.

Durch die Zugabe der Füllstoffe ist es möglich die Schmelzefestigkeit des Polyethylens, bei „gleichbleibender“ Wärmeleitfähigkeit, verglichen mit dem ungefüllten Polymer, zu erhöhen. Weiters konnte gezeigt werden, dass Schichtsilikate und Cellulosefaser eine verbesserte Nukleierungswirkung besitzen. Jedoch gibt es noch ein erhebliches Optimierungspotential. Folglich sollte es möglich sein geschäumte Dämmstoffe mit diesen Formulierungen herzustellen, welche eine reduzierte Wärmeleitfähigkeit infolge von kleineren Zellen, bedingt durch die erhöhte Schmelzefestigkeit, im Produkt aufweisen.

## **Abstract**

Aim of this thesis was to optimize, in cooperation with the company Steinbacher Daemmstoffe, the thermal conductivity of a polyethylene, by addition of various fillers to improve the foaming behaviour to lower thermal conductivity. In foamed plastics the thermal conductivity depends on the cell formation which is linked with the melt strength. Higher melt strength supports the formation of small cells. The cell density has an important role. Higher cell density reduces the thermal conductivity because the heat transfer through the material is disturbed. To realize this, different nanofillers were used because they can improve especially the melt strength. Moreover, cellulose fibers were used, because they have a very positive effect on the cell density.

In order to make a statement, which filler brings the maximum increase in the melt strength, individual formulations were produced. Experimental determination of the drawing force showed that the maximum increase in melt strength can be achieved with formulation Nanofil 5. The results of formulations with cellulose fiber exhibited a promising increase in the melt strength. Furthermore, significant differences between the different concentrations, in terms of the maximum melt strength, were detected for formulations with Nanofil 5 and cellulose fiber. For this purpose these two fillers were used for the further investigation.

The results of the heat conductivity measurements are promising. By addition of the filler Nanofil 5 the thermal conductivity is equal compared to the matrix polymer or due to low degrees of filling no increase could be detected. Furthermore, the thermal conductivity of the formulations with cellulose fiber is above the crystallization temperature about 20 % higher than those of the unfilled polyethylene. This increase could be advantageous for processing. However in field of application these formulations are in the range of the base polymer.

By addition of these fillers it is possible to improve the melt strength of the polyethylene with equal thermal conductivity. Furthermore, it could be shown that layered silicates and the cellulose fiber have improved nucleating behaviour. However, there is still a considerable potential for optimization. Consequently, it should be possible to produce foamed insulation materials with these formulations, which have a reduced thermal conductivity. Due the increased melt strength small cells should be expected in the finished product.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>3</b>
2.1	GRUNDPRINZIPIEN DES SCHÄUMPROZESSES .....	3
2.2	WÄRMETRANSPORTMECHANISMEN IN SCHÄUMEN .....	9
2.3	BESTIMMUNG DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT .....	11
2.3.1	<i>Transiente Messmethodik mittels linienförmiger Wärmequelle .....</i>	<i>14</i>
2.3.2	<i>Messmethodik mittels Transient Plane Source.....</i>	<i>17</i>
2.4	BESTIMMUNG DER SCHMELZEFESTIGKEIT MITTELS DEHNUNGS-TESTER RHEOTENS .....	19
2.5	BESTIMMEN DER KRISTALLINITÄT MITTELS DSC MESSUNGEN.....	21
2.6	AUSWAHL GEEIGNETER FÜLLSTOFFE .....	22
2.7	STRUKTUR, EIGENSCHAFTEN UND ORGANOPHILE MODIFIZIERUNG VON SCHICHTSILIKATEN INSBESONDERE MONTMORILLONIT .....	25
2.8	OPTIMALER SCHICHTSILIKATANTEIL FÜR DIE HERSTELLUNG VON MIKROZELLULAREN SCHÄUMEN.....	28
<b>3</b>	<b>VERWENDETE MATERIALIEN .....</b>	<b>30</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLES .....</b>	<b>31</b>
4.1	PRODUKTION DER COMPOUNDS.....	32
4.1.1	<i>Theysohn TSK 30/40.....</i>	<i>32</i>
4.1.2	<i>Knetversuche – Einarbeitung von Cellulosefaser .....</i>	<i>33</i>
4.2	BESTIMMEN DER SCHMELZEFESTIGKEIT MITTELS DEHNUNGSTESTER.....	35
4.3	BESTIMMEN DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT MITTELS K-SYSTEM II.....	36
4.4	PRESSEN DER PLATTEN, HERSTELLEN UND PRÜFEN DER ZUGPRÜFKÖRPER.....	37
4.5	BESTIMMEN DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT MITTELS HOT DISK.....	38
<b>5</b>	<b>MESSERGEBNISSE UND INTERPRETATION .....</b>	<b>39</b>
5.1	UNTERSUCHUNGEN DER ABZUGSKRAFT MIT DEM DEHNUNGSTESTER RHEOTENS.....	39
5.2	ERMITTELN DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT .....	51
5.3	GEGENÜBERSTELLUNG DER MAXIMALEN ABZUGSKRAFT UND WÄRMELEITFÄHIGKEIT .....	54
5.4	BESTIMMUNG DER KRISTALLINITÄT MITTELS DSC MESSUNGEN.....	55
5.5	KENNWERTE AUS DEM ZUGVERSUCH .....	57
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>60</b>
<b>7</b>	<b>LITERATURANGABE.....</b>	<b>63</b>
<b>8</b>	<b>ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE.....</b>	<b>66</b>
<b>9</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>68</b>
<b>10</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>69</b>

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Ressourcen gezielt einzusetzen um den Bedürfnissen der jetzigen Generation dienlich zu sein, ohne dabei die Möglichkeiten zukünftiger Generationen zu gefährden, wird immer mehr Bedeutung zugesprochen. Ein ständig wachsendes Umweltbewusstsein und die Nachfrage nach effizienteren Isolierungsmöglichkeiten treiben die Forschung im Dämmstoffsektor nach neuen Materialien und Materialkombinationen ständig voran. Ob in Luft- oder Raumfahrt, im Automobilsektor, im Passivhaus oder als Verpackungsmaterial, grundsätzlich sollte ein Dämmstoff eine geringe Wärmeleitfähigkeit, was einer höheren Isolierwirkung entspricht, mit sich bringen.

Dämmstoffe sind stets geschäumte Stoffe, da dadurch die Wärmeleitung erheblich reduziert wird. Besonders vorteilhaft ist es hierbei, wenn die Zellgröße des Endproduktes klein ist. Eigenschaften, die signifikant voneinander abhängig sind können durch unterschiedliche polymere Stoffe und gezieltem Einsatz von Füllstoffen zweckdienlich verändert werden. Bei einer geringen Wärmeleitfähigkeit von ca.  $0,4 \text{ W/m K}$  bei Raumtemperatur und einem Anschaffungspreis von ungefähr einem Euro pro Kilogramm, kommen vorzugsweise Polyethylen und Polypropylen als Matrixpolymer zum Einsatz. Durch Zugabe von diversen Füllstoffen werden die geforderten Eigenschaften des Dämmstoffes wesentlich beeinflusst. Sogenannte Nukleierungsmittel, feinstverteilte Partikel in der Polymerschmelze, werden eingesetzt um die Zellgröße und Zelldichte des Schaumstoffes zu steuern.

Hauptziel dieser Masterarbeit war es die Wärmeleitfähigkeit eines geschäumten Dämmstoffes zu reduzieren. Dies wurde ermöglicht, indem die Schmelzefestigkeit von Polyethylen FT5230, durch Zugabe von diversen Füllstoffen und Variation der Füllstoffkonzentration, erhöht wurde. Die Erhöhung der Schmelzefestigkeit soll die Bildung von kleinen Schaumzellen begünstigen und dadurch die Wärmeleitung durch das geschäumte Material beeinträchtigen.

Für Dämmstoffe in Frage kommende Materialien werden im Allgemeinen durch compoundieren hergestellt. Das Grundpolymer wird im Extruder aufgeschmolzen. Danach werden Füllstoffe, Additive und Verarbeitungshilfsmittel zudosiert und homogen in der Polymerschmelze verteilt. Mit diesem Material wird dann später im Extrusionsverfahren ein Dämmstoff geschäumt. Das Treibmittel wird, bei physikalischen Schäumverfahren, in die Polymerschmelze, mit einem Druck über dem Löslichkeitsdruck, injiziert und es bildet sich eine homogene Polymer – Treibmittelphase aus. Durch eine gezielte Druckreduktion in der Düse wird das stabile System gestört und geht in ein thermodynamisch instabiles System über. Dieser Schritt initiiert die Keimbildung und infolge dessen beginnen die Zellen zu wachsen. Durch gezielte Steuerung der Verfahrensparameter und dem Einsatz von neuen Füllstoffen ist es möglich die Wärmeleitfähigkeit des Endproduktes gezielt zu reduzieren.

Eine wichtige Eigenschaft ist dabei die Wärmeleitfähigkeit. Sie reduzieren zu können ist von grundlegender Bedeutung und erfordert ein Verständnis der Schaumstrukturen und der Mechanismen der Wärmeleitung. In Abhängigkeit vom verwendeten Polymer bilden sich hierbei unterschiedliche Zellgeometrien aus, die durch Modelle beschrieben werden können und wesentlich zum Verständnis der Wärmeleitfähigkeit beitragen. Je nach Anwendung wird gefordert, ob das Treibmittel im Endprodukt verbleibt oder ein gezielter Austausch mit Luft, durch eine begünstigte Diffusion durch die Zellen, bevorzugt werden soll. Aufgrund dessen

wird sich die Wärmeleitfähigkeit von Schaumstoffen mit der Zeit erhöhen, weil im Allgemeinen Luft eine höhere Wärmeleitfähigkeit besitzt als das verwendete Treibmittel.

Die zweite wichtige Eigenschaft zur Erzielung optimaler Dämmstoffeigenschaften ist die Schmelzfestigkeit. Sie, z.B. gemessen über die Abzugskraft, ist verantwortlich, ob die Schaumzelle beim Wachstum kollabiert und sich somit größere Schaumzellen ausbilden oder ob die Zellen klein bleiben. Einige Untersuchungen zeigen, dass der Einsatz von Nanofüllstoffen positive Auswirkungen auf die Reduktion der Zellgröße bzw. Erhöhung der Zelldichte und Schmelzfestigkeit hat [53, 56]. Ein vielversprechender Füllstoff hierbei sind Schichtsilikate. Es zeigt sich, dass Schichtsilikate, je nach ausgebildeter Struktur, eine verbesserte Nukleierungswirkung aufweisen. Diese Schichtsilikate haben die Möglichkeit oberflächenmodifiziert zu werden um die Delaminierung dieser Schichten und die Überführung in einen Nanofüllstoff zu erzielen. Bewerkstelligt wird dies durch einen gezielten Austausch der Oberflächenladungen (Kationenaustauschkapazität). Dieser Austausch ermöglicht es die vorwiegend hydrophilen Schichten organophil zu modifizieren und die Diffusion der Polymerkette zwischen die Schichten und anschließende Delaminierung dieser zu ermöglichen [51].

Demnach wird zuerst versucht, durch Zugabe von Nanofüllstoffen auf Schichtsilikatbasis und Variation der Füllstoffkonzentration, die Schmelzfestigkeit des Polyethylens zu erhöhen. Zum Einsatz kommen Cloisite 10A, 15A und Nanofil 5, da diese unterschiedliche Oberflächenmodifizierungen und Korngrößen aufweisen und um den Einfluss dieser auf die maximale Schmelzfestigkeit zu eruieren. Um die Verträglichkeit (Polaritätsangleichung) der Schichtsilikate mit dem Polymer zu erhöhen wird ein Compatibilizer verwendet.

Weiters wird aus dem Polyethylen, Compatibilizer und dem Schichtsilikat ein 40 gewichtsprozentiges Masterbatch am Compounder hergestellt. In einem weiteren Schritt wird das Masterbatch am Compounder auf den jeweiligen Füllstoffanteil verdünnt. Diese zweimalige Verarbeitung soll eine bessere Verteilung des Füllstoffes bewirken und die vollständige Delaminierung der Schichtsilikatpakete unterstützen. Außerdem kommt eine Cellulosefaser zum Einsatz, da diese positive Effekte auf die Zelldichte hat. Die Formulierungen mit Cellulosefaser werden am Knetter hergestellt und anschließend am Mahlwerk gemahlen. Diese Technik wird gewählt, weil für die anschließenden Versuche nur eine geringe Menge an Granulat benötigt wird.

An den zuvor hergestellten Mischungen wird die Schmelzfestigkeit ermittelt und an den zwei vielversprechendsten Formulierungen, in Hinblick auf maximale Schmelzfestigkeit, wird die Wärmeleitfähigkeit der kompakten Formulierungen, in Abhängigkeit von der Temperatur, bestimmt. Auskunft über eine verbesserte Nukleierungswirkung soll die Messung von Kristallinität und Kristallisationstemperatur geben. Die mechanischen Eigenschaften werden nach Herstellung der Zugprüfkörper an der Zugprüfmaschine ermittelt. Mit jener Formulierung, welche die höchste maximale Abzugskraft aufweist, wird bei der Firma Steinbacher Dämmstoffe ein Schaumstoff hergestellt. Dieser soll, wenn möglich, einer dynamisch mechanischen Analyse unterzogen werden und die endgültige Wärmeleitfähigkeit des Dämmstoffes bestimmt werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

Ein Schaumstoff ist ein Kunststoff, dessen Struktur durch viele Zellen (vom Grundmaterial eingeschlossene Hohlräume) gebildet wird [35]. Es wird zwischen geschlossenzelligen, offenzelligen und gemischtzelligen Schaumstoffen unterschieden. Ein geschlossenzelliger Schaum liegt vor, wenn sich zwischen den Stegen Lamellen ausbilden. Als offenzellige Schäume werden Schäume bezeichnet bei denen die Lamellen zerstört werden bzw. vor der Schaumstabilisierung zurück zu den Stegen fließen [17]. Schaumstoffe besitzen, im Vergleich zu dem kompakten Ausgangswerkstoff, eine erheblich geringere Dichte und eine stark reduzierte Wärmeleitfähigkeit. Deshalb eignen sich Schaumstoffe hervorragend als Wärmedämmstoff. Ferner besitzen geschäumte Kunststoffprodukte, bei optimierter Zellstruktur, verbesserte mechanische Eigenschaften wie z.B. Schlagfestigkeit, Zähigkeit, Lebensdauer [5, 31] und eine verbesserte Schallabsorption [46] im Vergleich zu ungeschäumten Kunststoffprodukten.

### 2.1 Grundprinzipien des Schäumprozesses

Grundsätzlich kann bei der Schaumstoffherstellung zwischen chemischen und physikalischen Verfahren unterschieden werden. Bei den chemischen Verfahren entstehen die Zellen durch reaktive Abspaltung von Gasen, z.B. bei der Bildung von Polyurethanen aus Diisocyanaten und Diolen. Gebräuchlicher und vielseitiger einsetzbar ist jedoch die Verwendung von Polymeren und Zugabe von thermisch zerfallenden Treibmitteln, wie z.B. durch  $N_2$  aus dem thermischen Zerfall von  $N,N'$ -Azobisisobutyronitril (AIBN) oder durch  $NH_3$ ,  $CO_2$  und  $H_2O$ -Dampf aus dem Zerfall von Ammoniumhydrogencarbonat [10]. Das bekannteste chemische Treibmittel für Thermoplaste ist ADC (Azodicarbonamid) und es ist mit 220 g/ml Gasausbeute das wirtschaftlichste Treibmittel. Es besitzt eine relativ hohe Zersetzungstemperatur von über 200 °C, diese kann aber mit sogenannten „Kickern“, das können Polyole, Harnstoff, Amine sowie Zinkoxid, Zinkstearat und Calciumstearat sein, reduziert werden [11]. Weitere gebräuchliche chemische Treibmittel und ihr vorzugsweiser Einsatz sind in Tabelle 1 ersichtlich. Chemische Schäumverfahren werden vorwiegend bei geringeren Stückzahlen, infolge des geringen maschinentechnischen Aufwands, eingesetzt und wenn die, durch die Zersetzung der Treibmittel entstehenden Nebenprodukten, im fertigen Produkt keine nachteiligen Effekte erzielen (z.B. Gesundheitsrisiken).

Tabelle 1: Eigenschaften gebräuchlicher chemischer Treibmittel [11]

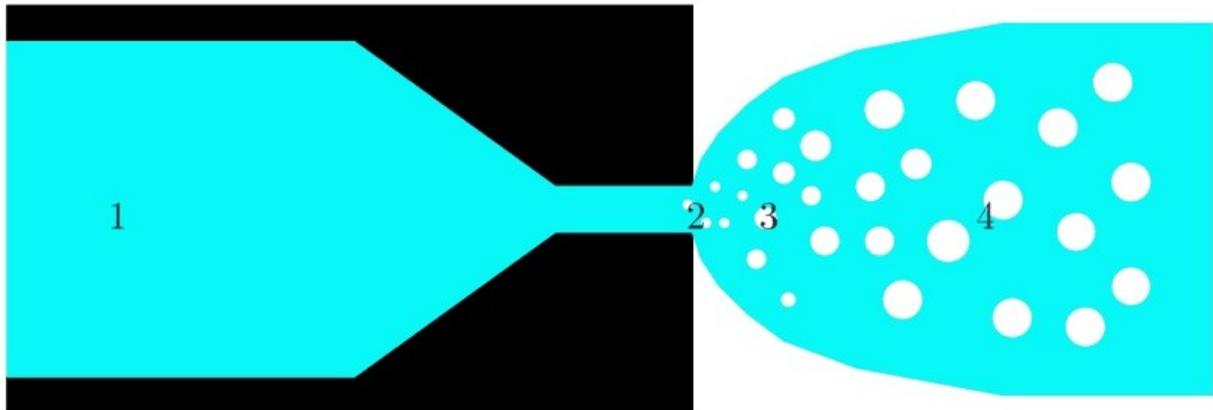
Chemische Bezeichnung	Zersetzungstemperatur in °C	Gasausbeute in ml/g	Vorzugsweise verwendet bei
Azodicarbonamid	205 – 215	220	PVC, PE, PP, PS, ABS, PA
modifiziertes Azodicarbonamid	155 - 220	150 - 220	PVC, PE, PP, EVA, PS, ABS
4,4'-Oxibis (benzolsulfohydrazit)	150 - 160	125	PE, PVC, EVA
Diphenylsulfon-3,3'-disulfohydrazit	155	110	PVC, PE, EVA
Diphenylsulfon-4,4'-disulfohydrazit	175 - 180	120	PE, EVA, PVC
Trihydrazinotriazin	275	225	ABS, PE, PP, PA
p-Toluylensulfonylsemicarbazid	228 - 235	140	ABS, PE, PP, PA, PS
Phenyltetrazol	240 - 250	190	ABS, PPE, PC, PA, PBT
Isatosäureanhydrid	210 - 225	115	PS, ABS, PA, PPE, PBT, PC

Physikalisches Schäumen unterscheidet sich vom chemischen Schäumen nur in der Art der Zudosierung des Treibmittels und weniger in Hinblick auf den eigentlichen Schäumprozess. Bei den chemischen Schäumverfahren wird das Treibmittel meist in Pulverform bzw. als Masterbatch vor dem eigentlichen Aufschmelzprozess zugegeben. Bei den physikalischen Verfahren wird  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Methylenchlorid bzw. Pentan [11] erst nach dem Aufschmelzvorgang des Matrixpolymers, der unter Druck stehenden und mit Nukleierungsmittel versetzten Schmelze, zudosiert. Der maschinentechnische Aufwand ist deshalb bei physikalischen Schäumenanlagen höher, jedoch können mit diesen Verfahren höhere Aufschäumgrade als bei der chemischen Schaumherstellung erzielt werden. Zusätzlich werden physikalische Schäumverfahren bevorzugt angewendet um eine homogenere Schaumstruktur zu realisieren und eine bessere Prozessstabilität zu gewährleisten. Außerdem sind die verwendeten Treibmittel wesentlich günstiger.

Ein anschauliches Beispiel zur Erklärung des Aufschäumprozesses bietet die Extrusion mit physikalischen Treibmitteln, welche schematisch in Abbildung 1 ersichtlich ist. Im Wesentlichen werden vier Schritten unterschieden:

1. Bildung einer schäumbaren Formulierung
2. Zellnukleierung
3. Zellwachstum
4. Schaumstabilisation

Nachfolgend wird näher auf die einzelnen Schritte eingegangen.



*Abbildung 1: Schematische Darstellung der Schaumbildung während der Extrusion [26]*

### **1. Bildung einer schäumbaren Formulierung**

Hierbei geht es darum eine möglichst homogene schäumbare Formulierung herzustellen. Dies wird dadurch ermöglicht, dass bei der Schaumextrusion die Nukleierungsmittel, durch Anbringung von Scher- und Mischelementen, homogen in der Kunststoffschmelze verteilt, sowie das Treibmittel mit einem Druck über dem Löslichkeitsdruck in die Kunststoffschmelze eingebracht werden. Je geringer das Molekulargewicht des verwendeten Treibmittels ist, desto höher ist die Viskositätserniedrigung. Abhängig vom verwendeten Material ist die Viskosität des Schmelze-Treibmittel-Gemisches teilweise erheblich geringer als jene der reinen Schmelze. Aus diesem Grund wird die Schmelze entweder durch flüssigtemperierte Zylinderabschnitte bzw. bei Durchsätzen oberhalb von 350 kg/h mit separaten Extrudern (sogenannten Kühlextrudern mit größeren Durchmessern) vor Eintritt in das Extrusionswerkzeug, abgekühlt. Demzufolge ergeben sich beim physikalischen Schäumen sehr lange Extrusionsanlagen (bis zu 42 D) bzw. sogenannte Tandemanlagen die einen separaten Aufschmelz- und Kühlextruder [32] besitzen.

## 2. Zellnukleierung

Nachdem eine homogene schäumbare Formulierung hergestellt wurde, ist der nächste Schritt die Zellnukleierung. Sie ist eine der entscheidendsten Schritte des gesamten Schäumprozesses. Unter dem Begriff Zellnukleierung wird die Bildung stabiler, wachstumsfähiger Keime, aus denen die Schaumzellen wachsen können, verstanden [3]. Induziert wird die Nukleierung entweder durch eine schnelle Temperaturänderung oder Druckreduktion, weil dadurch das thermodynamische Gleichgewicht schnell geändert wird. Es ist, aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeiten von Kunststoffen, nicht möglich die Temperatur über den gesamten Strömungsquerschnitt schlagartig zu ändern, weshalb die Keimbildung im Allgemeinen durch eine Druckreduktion initiiert wird. Die Absenkung des Druckes reduziert die Löslichkeit des Treibmittels in der Polymerschmelze, wodurch sich das Gas aus der Schmelze löst und eine zweite Phase bildet. Die Zellnukleierung kann dabei nach zwei unterschiedlichen Mechanismen erfolgen.

Die homogene Nukleierung setzt eine vollkommen reine Polymerschmelze ohne jegliche Verunreinigungen bzw. Additiven voraus. Han et al. [19] beschreibt, dass die homogene Nukleierung für die Praxis vernachlässigbar sei, weil es in der Anwendung üblich ist Polymere mit diversen Additiven (Füllstoffe, Pigmente, Stabilisatoren, etc.) für den Gebrauch zu modifizieren. Ist dies der Fall wird von heterogener Nukleierung gesprochen, bei der die Keimbildung an der Phasengrenze zwischen Partikel und Schmelze erfolgt. In Abbildung 2 ist die Zunahme der freien Energie der homogenen und heterogenen Keimbildung dargestellt. Die notwendige Nukleierungsenergie  $\Delta G_{het}^*$ , erforderlich für die heterogene Keimbildung, entspricht der freien Energie, welche benötigt wird um eine Gasblase mit dem kritischen Radius  $r^*$  zu erzeugen. Ist  $r < r^*$  verhält sich die Gasblase instabil. Erst wenn  $r^* > r$  ist, sinkt  $\Delta G_{het}$  erstmals und die Gasblase kann stabil wachsen. Weiter ist ersichtlich, dass die heterogene Nukleierung energetisch günstiger abläuft und somit immer bevorzugt stattfindet.

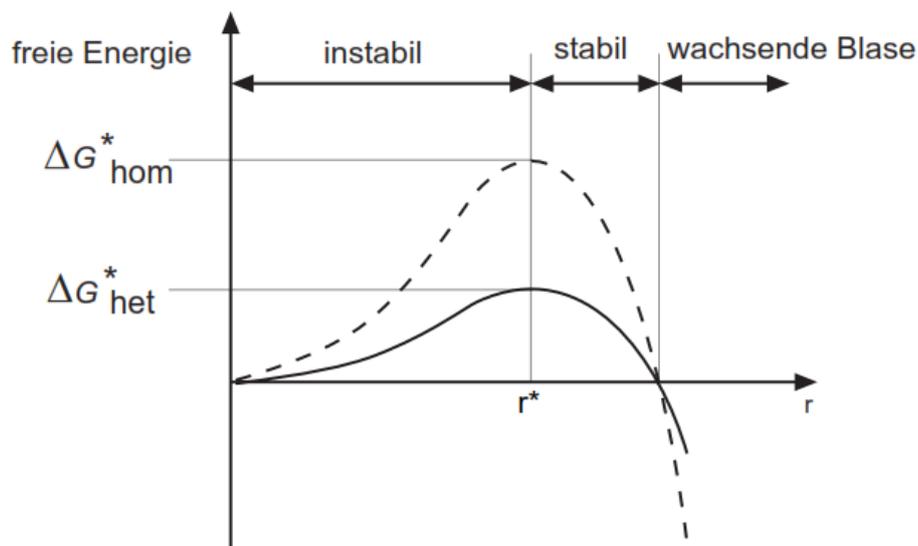


Abbildung 2: Schematische Darstellung der freien Energie von homogener und heterogener Nukleierung in Abhängigkeit vom Blasenradius [3]

Die Nukleierungsrate der heterogenen Keimbildung hängt stark mit den vorhandenen Grenzflächen, also dem Anteil an Nukleierungsmittel in der Schmelze, zusammen. Zu geringe Mengen erzeugen unregelmäßige Schaumstrukturen, ein zu hoher Anteil an Keimbildnern kann zu Agglomeratbildung führen und somit die Effizienz rapide senken. Nicht nur der Anteil hat eine erhebliche Auswirkung auf die Nukleierungsrate, auch die Partikelgröße darf nicht außer Acht gelassen werden. Bei gleicher Konzentration an Nukleierungsmittel ist es mit feineren Partikeln möglich die Nukleierungsdichte zu erhöhen [10]. Zurückzuführen ist dies auf die größere Oberfläche bezogen auf das Volumen der feineren Partikel und somit einer höheren Wahrscheinlichkeit der Existenz einer Grenzfläche. Aufgrund dessen sollten nanoskalige Füllstoffe wie z.B. Schichtsilikate sehr positive Nukleierungseigenschaften zeigen.

Unterschiedliche Untersuchungen zeigen außerdem, dass Schaumadditive (Treib- bzw. Nukleierungsmittel) die Kristallisationsneigung thermoplastischer Werkstoffe beeinflussen und die Kristallisationstemperatur zu tieferen Temperaturen verschieben [34, 52]. Begründet kann dies durch eine höhere Beweglichkeit der Polymerketten, infolge des gelösten Treibmittels und damit verbundenen größeren freien Volumen, werden. Zu Beachten ist allerdings, dass durch die Diffusion des Gases in die Zelle sich der erniedrigende Effekt wieder neutralisiert. Trotzdem führt im Allgemeinen die Zugabe von Nukleierungsmitteln zu einer Erhöhung der Kristallisationstemperatur. Kiliaris et al. [23] beschreibt, dass geringe Anteile an Schichtsilikaten als heterogene Nukleierungsmittel fungieren und diese die Kristallisationskinetik erhöhen. Steigt der Anteil jedoch über einen gewissen Prozentsatz, wirkt sich dies meist negativ auf die Kristallisation aus, weil die Polymerketten gehindert werden an die Kristallisierungsfront zu diffundieren. Der Effekt des Kristallisationstemperaturanstieges wirkt sich besonders auf die Schaumstabilisation aus, weil durch das Einsetzen der Kristallisation bei höheren Temperaturen die Zeit zwischen Beginn des Zellwachstums und der Schaumstabilisierung reduziert wird. Dies könnte sich negativ auf die maximale Expansion auswirken, wenn diese Einflüsse bei der Verarbeitung nicht mitberücksichtigt werden.

### **3. Zellwachstum**

Eine homogene, schäumbare Formulierung, sowie eine stattgefundenen Zellnukleierung ist Grundvoraussetzung für das Zellwachstum. Der Zellwachstumsprozess wird primär von der Zeit kontrolliert, wie lange die Zelle wachsen kann, von der Systemtemperatur, der Übersättigung der Polymerschmelze infolge des gelösten Gases, dem hydrostatischen Druck und den viskoelastischen Eigenschaften der Kunststoffschmelze [36]. Für das Zellwachstum ist eine optimale Düsentemperatur zwingend erforderlich. Wird diese zu hoch gewählt expandiert der Schaum zu stark, infolge dessen kann das Gas aus den Zellen entweichen oder diese kollabieren. Das Ergebnis ist ein Schaumstoff mit hoher Dichte. Demzufolge gibt es eine optimale Düsentemperatur bzw. ein enges Temperaturfenster, um auf der einen Seite dem Gas genügend Zeit zu geben aus der Gas-Polymer-Schmelze in die Zelle zu diffundieren und auf der anderen Seite eine maximale Expansion (niedrige Dichte) zu erreichen (siehe Abbildung 3). Eine zu gering gewählte Düsentemperatur inhibiert die Zellbildung und die Diffusion des Gases aus der Gas-Polymer-Schmelze signifikant.

Limitiert wird das Zellwachstum von der gelösten Gasmenge, sowie von der Diffusion des Gases aus der Polymerschmelze in die Zelle. Eine wichtige Rolle für Schäume mit niedriger Dichte ist die Schmelzefestigkeit. Je höher diese ist, umso besser kann das Material aufgeschäumt werden. Ist die Schmelzefestigkeit zu gering, wachsen die Zellen zusammen und es entstehen, wie in Abbildung 4 ersichtlich, größere Zellen, jedoch bei einer stark reduzierten Zelldichte.

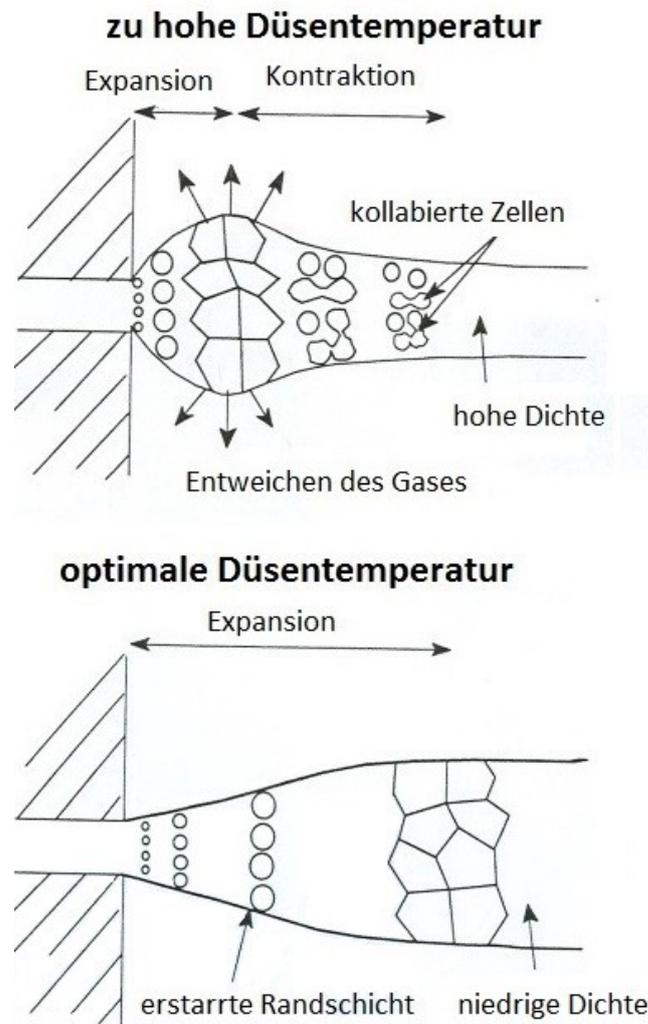


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Zellwachstums und der optimalen Düsentemperatur [nach 37]

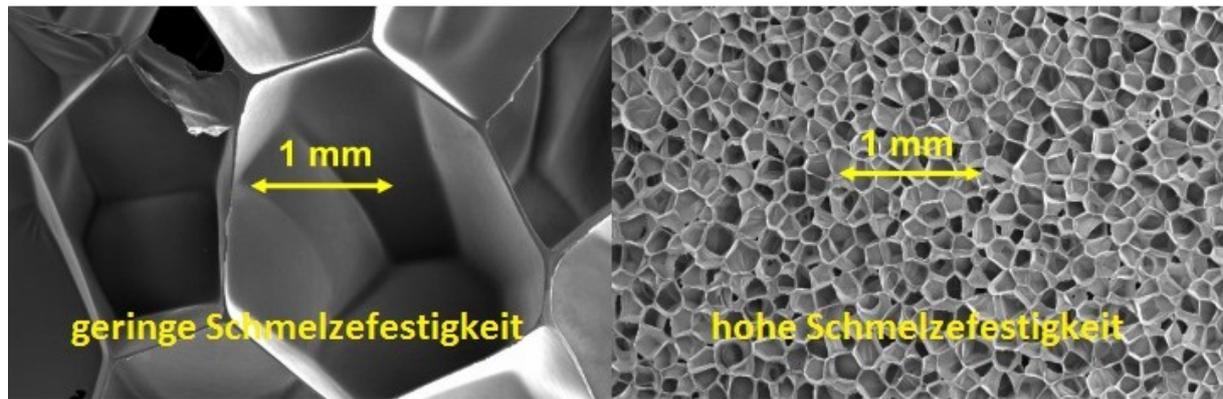


Abbildung 4: Zellgröße und Zelldichte in Abhängigkeit der Schmelzefestigkeit [nach 50]

### 4. Schaumstabilisation

Die gewünschte Schaumstruktur wird durch Einfrieren realisiert indem die Temperatur unter die Glasübergangs- bzw. Kristallisationstemperatur gebracht wird. Durch die Abkühlung der Schmelze und das Ausdiffundieren des Treibmittels in die Zellen erhöht sich die Viskosität. Das Anwachsen der Zelle bringt eine Dehnung der Zellwände und eine Verjüngung der Stege mit sich. Dadurch lässt sich mit dem Fixieren des Schaumes auch deren Zellgröße steuern und damit verbunden auch die Expansion. Demzufolge gibt es einen optimalen Zeitpunkt den Schaum zu stabilisieren, um bei gegebenen Verarbeitungsbedingungen ein Produkt mit maßgeschneiderter Schaumstruktur realisieren zu können.

## 2.2 Wärmetransportmechanismen in Schäumen

Geschäumte Kunststoffe besitzen eine geringere Wärmeleitfähigkeit, im Vergleich zu den ungeschäumten Ausgangsmaterialien (0,1 - 0,5 W/m K). Durch Einsatz von z.B. Füllstoffen, Nukleierungsmittel und Anpassung des Herstellungsverfahrens kann die Schaumstruktur gezielt gesteuert werden. Damit verbunden ändern sich die einzelnen Anteile an der gesamten Wärmeleitfähigkeit. Um die Dämmeigenschaften zu verbessern ist es unumgänglich die Mechanismen der Wärmeleitung zu verstehen.

Die gesamte Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  des Schaumes setzt sich im Allgemeinen aus folgenden Beiträgen zusammen [27]:

- Wärmeleitfähigkeit des Kunststoffes  $\lambda_s$
- Wärmeleitfähigkeit des Gases  $\lambda_g$
- Wärmeleitfähigkeit aufgrund Strahlung  $\lambda_r$
- Wärmeleitfähigkeit aufgrund Konvektion  $\lambda_c$

$$\lambda = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_r + \lambda_c \quad (1)$$

Die gesamte Wärmeleitfähigkeit setzt sich aus 60 - 80 % infolge der Leitung von Kunststoff und Treibmittel zusammen. Bei schlecht optimierter Zellstruktur kann der Strahlungsanteil bis zu 40 % betragen [22]. Dies ist der Fall, wenn die sogenannten Streben und Wände zu dick werden. Die Wärmeleitfähigkeit in Folge von Konvektion kann nach Gibson und Ashby [16]

für geschlossenzellige Schäume mit geringem Zelldurchmesser, sofern die Zellgasbewegung keinen signifikanten Einfluss hat, vernachlässigt werden.

Die Wärmeleitfähigkeit durch den Kunststoff ist abhängig von der Zellstruktur und aufgrund der unterschiedlichen Zellgrößen nicht exakt zu beschreiben. Im Allgemeinen ist die Zelle nicht kugelförmig, jedoch durch eine dodekaeder Struktur recht gut anzunähern (siehe Abbildung 5). Diese Struktur besteht aus Wänden (dünne Membran) und Stegen (Schnittpunkt von Wänden) [24]. Lee et al. 27 beschreibt, dass die Wände dünner als 10 µm und die Stege um ein vielfaches dicker sind.

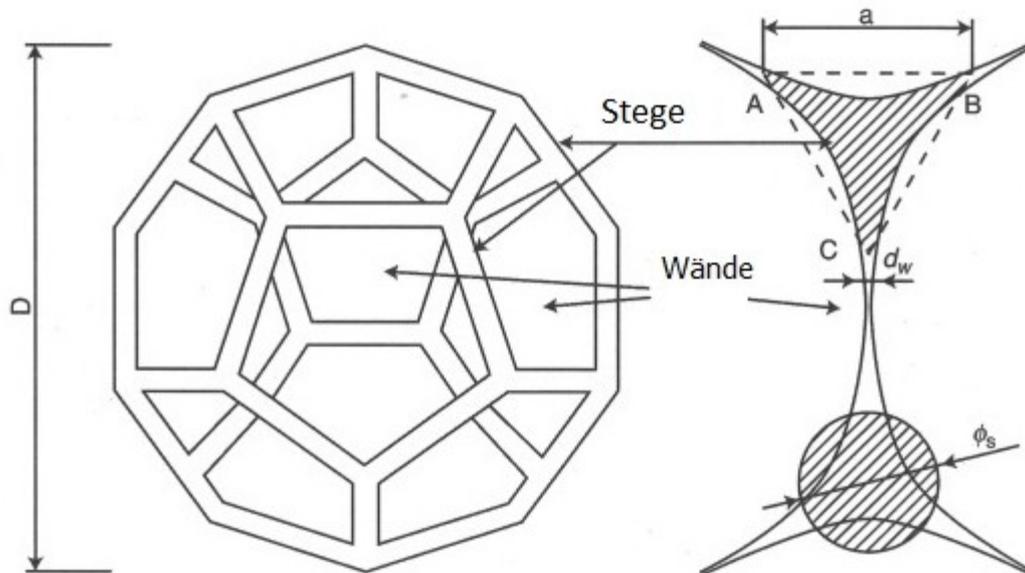


Abbildung 5: Schem. Darstellung der dodekaeder Struktur einer Schaumzelle [nach 27]

Mit diesen Annahmen kann die gesamte Wärmeleitung nach Ahern und Verbist [1] folgendermaßen beschrieben werden:

$$\lambda = \lambda_s \cdot \omega \cdot \phi_s + \lambda_g \cdot \phi_g + \lambda_r \quad (2)$$

Hier steht  $\phi_s$  und  $\phi_g$  für die Volumenanteile von Kunststoff und Gas,  $\omega$  ist ein Formfaktor und ist abhängig von der angenommenen Modelgeometrie der Zelle.

Die Wärmeleitung infolge des Gases in der Zelle ist zeitabhängig, weil das verwendete Treibmittel ausdiffundiert. Dies bringt, je nach verwendetem Treibmittel (siehe Abbildung 6), eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit mit sich, weil Luft im Allgemeinen eine höhere Wärmeleitfähigkeit besitzt als das eingesetzte Treibmittel.

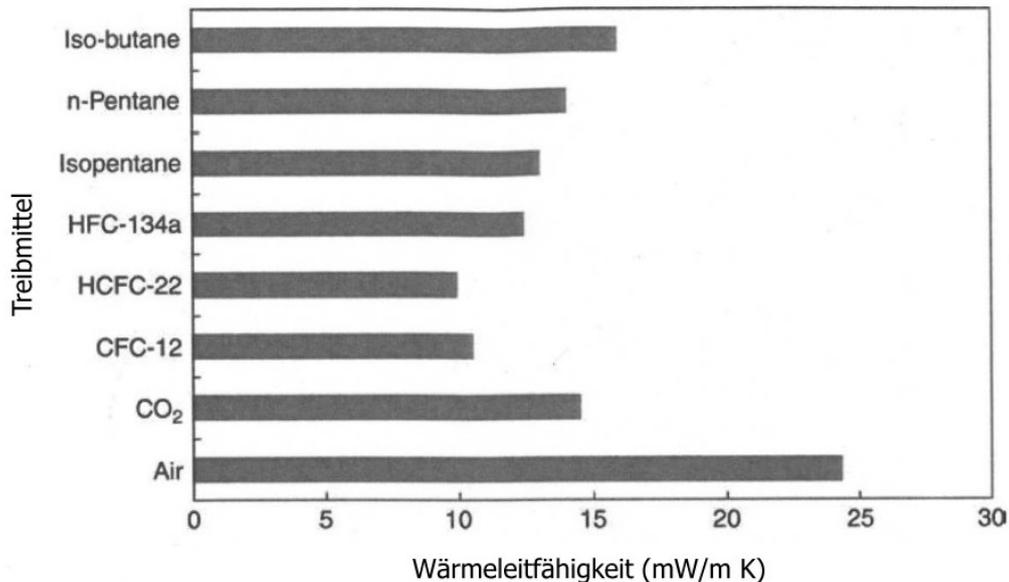


Abbildung 6: Wärmeleitfähigkeit von verschiedenen Treibmitteln bei 10 °C [nach 27]

Die Wärmeleitfähigkeit infolge Strahlung kann beschrieben werden durch [27]:

$$\lambda_r = \frac{16\sigma \cdot T^3}{3K_r} \quad (3)$$

Hier steht  $\sigma$  für die Stefan Boltzmann Konstante,  $T$  für die Absoluttemperatur und  $K_r$  für den Extinktionskoeffizient (beschreibt die Abschwächung der Strahlungsintensität in Folge Absorption und Streuung).

Nach Schuetz et al. [43] ist der Extinktionskoeffizient indirekt proportional zur Zellgröße. Weiters kann nach Doherty et al. [8] angenommen werden, dass die gesamte Wärmeleitfähigkeit durch den Wärmetransport des Gases in der Zelle beschrieben werden kann, weil in Schäumen mit niedriger Dichte der Anteil des Kunststoffes in der Größenordnung von ca. 2 - 3 Vol.% liegt. Diese Annahme gilt jedoch nur für ungefüllte Kunststoffe, da Füllstoffe im Allgemeinen eine höhere Wärmeleitfähigkeit besitzen.

## 2.3 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Der Begriff Wärmeleitung bedeutet in der Thermodynamik einen Energietransport zwischen benachbarten Molekülen, welcher aufgrund eines Temperaturgefälles zustande kommt. Die mathematische Beschreibung des Transportgesetzes lässt sich auf den französischen Physiker und Mathematiker Jean Baptiste Fourier, 1768 – 1830, [39] zurückführen:

$$\dot{q} = -\lambda \cdot \nabla T \quad (4)$$

Hier steht  $\dot{q}$  für die Wärmestromdichte infolge eines Temperaturprofils  $T$  und  $\lambda$  steht für den Proportionalitätsfaktor, welcher als Wärmeleitfähigkeit bezeichnet wird.  $\lambda$  ist materialspezifisch und zusätzlich bei Polymeren stark von Temperatur und Druck abhängig. Das negative Vorzeichen beschreibt, nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, den

Wärmefluss von höheren zu tieferen Temperaturen. Ausgehend von der Energiebilanz eines Volumenelements unter Verwendung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik folgt die allgemeine Form der Fourier'schen Differentialgleichung. Diese ermöglicht es komplexe, zeitabhängige Temperaturprofile  $T(\vec{x}, t)$  beschreiben zu können und wird auch als Wärmeleitungsgleichung bezeichnet:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \nabla^2 T + \frac{\dot{q}_i}{\rho \cdot c_p} \quad (5)$$

Hier beschreibt  $\frac{\partial T}{\partial t}$  die zeitliche Änderung des Temperaturprofils,  $a$  steht für die Temperaturleitfähigkeit und ist definiert als  $a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p}$  mit  $\lambda =$  konstant und ist ein Maß für die Geschwindigkeit der Temperaturänderung im Körper,  $\rho$  steht für die Dichte des Mediums,  $c_p$  steht für die spezifische Wärmekapazität,  $\nabla^2 T$  beschreibt die räumliche Änderung des Temperaturprofils und  $\dot{q}_i$  steht für innere Quellen oder Senken.

Im Allgemeinen wird zwischen zwei Sonderfällen unterschieden:

- $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ : Das Temperaturprofil ändert sich nicht mit der Zeit, die sogenannte stationäre Wärmeleitung bzw. Poisson'sche Differentialgleichung.
- $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$  und  $\dot{q}_i = 0$ : Das Temperaturprofil ändert sich nicht mit der Zeit und es sind keine inneren Quellen oder Senken vorhanden, die sogenannte Laplace'sche Differentialgleichung.

Langsame Vorgänge, bei denen der Körper der Temperaturänderung folgen kann, werden als quasistationäre Wärmeleitung bezeichnet (langsame Aufheiz- bzw. Abkühlvorgänge) wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\frac{1}{\alpha} \gg \frac{s}{\lambda} \quad (6)$$

Hier steht  $\alpha$  für den Wärmeübergangskoeffizient,  $s$  für die Probendicke und  $\lambda$  für die Wärmeleitfähigkeit.

Um die Anforderungen bei der Produktion und Anwendung von Dämmstoffen zu erfüllen, eignen sich speziell Kunststoffe, aufgrund ihrer allgemein schlechten Wärmeleitfähigkeit. In Abbildung 7 ist die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Thermoplaste dargestellt. Grundsätzlich gilt, dass im Verarbeitungsbereich die Wärmeleitfähigkeit als quasi konstant angenommen werden kann und dass bei gewöhnlichen Extrusionsdrücken auch der Druckeinfluss irrelevant ist. Jedoch steigt die Wärmeleitfähigkeit bei teilkristallinen Polymeren unterhalb der Kristallisationstemperatur stark an, weil diese geordnete Bereiche ausbilden und die Wärmeleitfähigkeit somit begünstigen. Für amorphe Thermoplaste zeigt die Wärmeleitfähigkeit, aufgrund der regellosen Anordnung der Polymerketten, keine ausgeprägte Abhängigkeit von der

Temperatur. Durch das Aufschäumen von Standardthermoplasten reduziert sich die Wärmeleitfähigkeit des Dämmstoffes unter  $0,050 \text{ W/m K}$ .

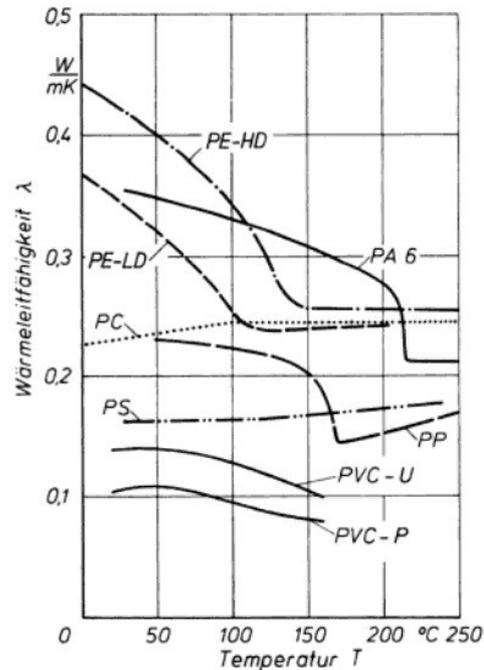


Abbildung 7: Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Thermoplaste [33]

Um die Wärmeleitfähigkeit von kompakten Materialien bestimmen zu können, gibt es mehrere Möglichkeiten. Im Allgemeinen werden diese unterteilt in stationäre und instationäre (transiente) Messmethoden. Die stationären Prüftechniken gehen von einem vollkommen zeitunabhängigen Temperaturprofil aus. Dies ist auch der größte Nachteil dieser Methoden, weil es sehr lange dauert bis das thermische Gleichgewicht erreicht wird. Allerdings ist aufgrund des zeitinvarianten Messsignals die Datenanalyse relativ einfach. Eine verwendete stationäre Methode ist die sogenannte „guarded hot plate“ Technik. Hierbei wird die Probe zwischen zwei unterschiedlich temperierten Platten fixiert und aufgrund des resultierenden Temperaturprofils, der bekannten Heizleistung und der Probendicke die Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Einen großen Vorteil bringen die transienten Methoden mit sich. Das Messprinzip beruht auf der kurzzeitigen Erwärmung der Probe und der Messung eines zeitlich ändernden Antwortsignals. Sie sind aufgrund dieser Eigenschaft wesentlich schneller als die stationären Methoden. Zu diesen zählen z.B. Laser Flash, Hot Wire, Hot Strip und die daraus entwickelte Transient Plane Source (Hot Disk) Methode. Nachfolgend wird näher auf die Hot Wire (Messmethodik mittels linearen Wärmequellen) und die Hot Disk Methode (Messmethodik mittels Transient Plane Source) eingegangen.

### 2.3.1 Transiente Messmethodik mittels linienförmiger Wärmequelle

In Abbildung 8 ist der prinzipielle Versuchsaufbau zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mittels K-System II, welches auf der Verwendung einer linienförmigen Wärmequelle basiert, dargestellt. Mit dieser Versuchsanordnung kann die Wärmeleitfähigkeit von kompakten Materialien bestimmt werden.

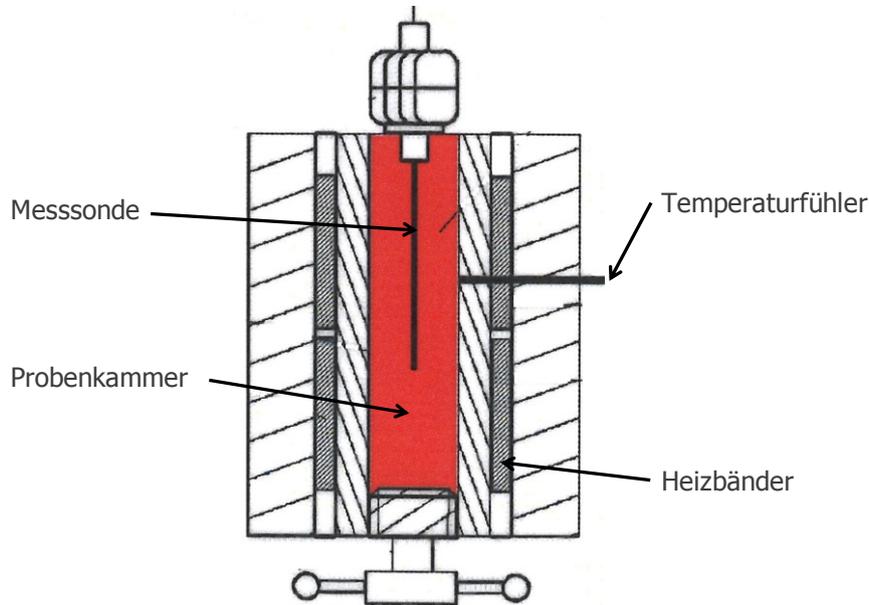


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mittels K-System II [4]

Rot gekennzeichnet ist die Probenkammer, in welcher die zu untersuchende Formulierung gefüllt und mittels Heizbänder auf die gewünschte Temperatur gebracht wird. Mittels Temperaturfühler wird ein Soll-Ist-Vergleich zwischen aktueller und eingestellter Temperatur gemacht. Die Messungen werden im Abkühlmodus durchgeführt, dies bedeutet die Formulierungen werden über die Schmelz- bzw. Kristallisationstemperatur erwärmt und die Messsonde wird in die Schmelze gebracht. Danach wird auf die gewünschte Messtemperatur temperiert. Ist die eingestellte Temperatur erreicht, kann die Messung gestartet werden. Hierzu wird von der Messsonde ein Heizimpuls erzeugt und zugleich der zeitliche Temperaturanstieg detektiert. Über die Auswertesoftware wird, aufgrund der bekannten Geometrie, des Wärmeeintrages und des zeitlichen Temperaturanstiegs, die Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Um repräsentative Ergebnisse zu erhalten ist jede Messung pro eingestellter Temperatur mindestens drei Mal durchzuführen.

Die theoretische Grundlage zu dieser Messmethodik lässt sich ausgehend von der vereinfachten Wärmeleitungsgleichung für Zylinderkoordinaten herleiten. Aufgrund der Komplexität dieser inhomogenen nichtlinearen Differentialgleichung 2. Ordnung werden hier nur die Ansätze zur Lösung gezeigt.

$$\frac{1}{a} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\dot{q}_i}{\rho \cdot c_p} \quad (7)$$

Dabei werden folgende Annahmen getroffen: Die Temperaturleitfähigkeit  $a$ , Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , Dichte  $\rho$  und Wärmekapazität  $c_p$  werden als konstant angenommen. Für geringe Temperaturänderungen trifft dies für  $\lambda$  mit ausreichender Genauigkeit zu.  $a$ ,  $\rho$  und  $c_p$  kürzen sich aus der Näherungslösung und werden deshalb als konstant angenommen, um die Berechnung zu vereinfachen. Weiters wird nur eine Temperaturänderung in radialer Richtung zugelassen. Dies trifft aufgrund der Geometrie des Heizdrahtes, bei kurzer Messzeit, vollkommen zu. Nach Lösung der Differentialgleichung und anschließender Taylorreihenentwicklung ergibt sich folgender Ausdruck:

$$T - T_0 = \frac{\dot{q}_i}{2 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \left( -\frac{C'}{2} - \ln(\beta) + \frac{\beta^2}{2 \cdot 1!} - \frac{\beta^4}{4 \cdot 2!} + \dots \right) \quad (8)$$

mit dem Formfaktor  $\beta = \frac{r}{2 \cdot \sqrt{a \cdot t}}$  und der Wärmequelle  $\dot{q}_i = \frac{U^2}{R \cdot l} = \text{konst.}$

Hier steht  $T$  für die Temperatur,  $T_0$  für die Bezugstemperatur,  $r$  für den Radius,  $t$  für die Messzeit,  $U$  für die angelegte Spannung,  $R$  für den Widerstand und  $l$  steht für die Länge der Messsonde.  $C'$  ist dabei eine Konstante.

Als Näherungslösung folgt nach Abbruch der Taylorreihe nach dem zweiten Glied:

$$T - T_0 = \frac{\dot{q}_i}{2 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \left( -0,2886 - \ln\left(\frac{r}{2 \cdot \sqrt{a \cdot t}}\right) \right) \quad (9)$$

Der Fehler dieser Näherung liegt unter 1 % wenn  $\beta < 1/6$  ist. Dies trifft für Kunststoffe im Allgemeinen zu. Der Radius der Messsonde beträgt 0,8 mm, die Messzeit generell  $t \sim 30$  s und die Temperaturleitfähigkeit ist  $a \sim 0,2$  mm<sup>2</sup>/s. Für ein Zeitintervall  $\Delta t$  resultiert aus der Messung die Temperaturdifferenz  $\Delta T$ :

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{K \cdot \Phi'}{4 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right) \quad (10)$$

Durch diese Differenzenbildung kürzen sich die konstanten Terme  $T_0$ ,  $\frac{C'}{2}$ ,  $\ln\left(\frac{r}{2 \cdot \sqrt{a}}\right)$  und

Gleichung 10 wird unabhängig von der Temperaturleitfähigkeit  $a$ .

Für einen vorgegebenen Wärmestrom  $\Phi'$  kann durch Umformen von Gleichung 10, aus der zeitlichen Änderung der Temperatur, die Wärmeleitfähigkeit nach folgender Beziehung bestimmt werden:

$$\lambda = \frac{K \cdot \Phi' \cdot \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}{4 \cdot \pi \cdot (T_2 - T_1)} \quad (11)$$

Hier steht  $K$  für die Fühlerkonstante,  $\Phi'$  steht für die Heizleistung pro Längeneinheit,  $t$  steht für die Messzeit und  $T$  für die Temperatur.

In Abbildung 9 ist die zeitliche Temperaturänderung in der Messzelle schematisch dargestellt. Nach kurzer Zeit stellt sich ein konstanter Anstieg der Temperatur ein. Das Abflachen der Messwerte über  $t_2$  ist auf die Näherungslösung (Gleichung 11) der Regressionsgeraden zurückzuführen. Durch geeignete Wahl der Grenzen  $t_1$  und  $t_2$  kann mit Hilfe von Gleichung 11 aus dem Anstieg der linearen Kurvenapproximation die Wärmeleitfähigkeit berechnet werden. Die Genauigkeit dieser Versuchsanordnung liegt laut Hersteller bei ca. 8 %.

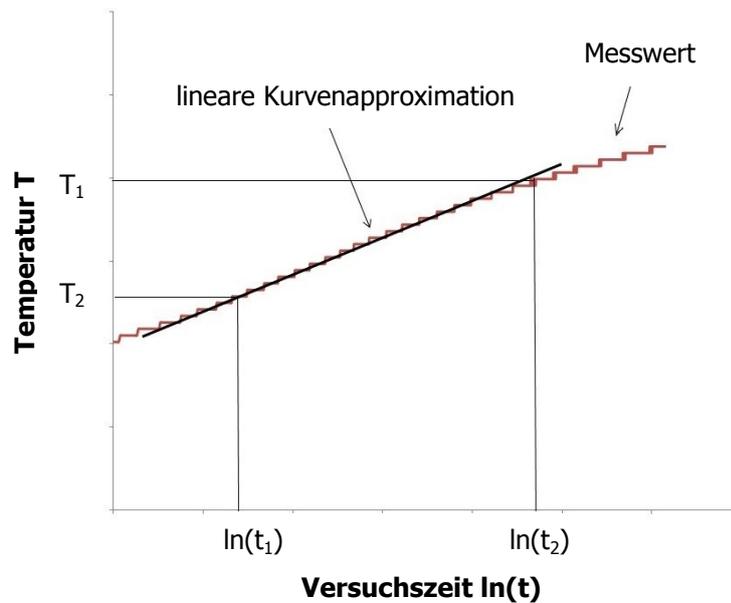


Abbildung 9: Zeitliche Temperaturänderung in der Messzelle bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit mittels K-System II (linienförmige Wärmequelle)

### 2.3.2 Messmethodik mittels Transient Plane Source

Eine weitere Möglichkeit die Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen ist die Hot Disk Methode, welche auf der transienten ebenen Wärmequelle basiert. In Abbildung 10 ist die schematische Versuchsanordnung zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mittels Hot Disk TPS2500 dargestellt.

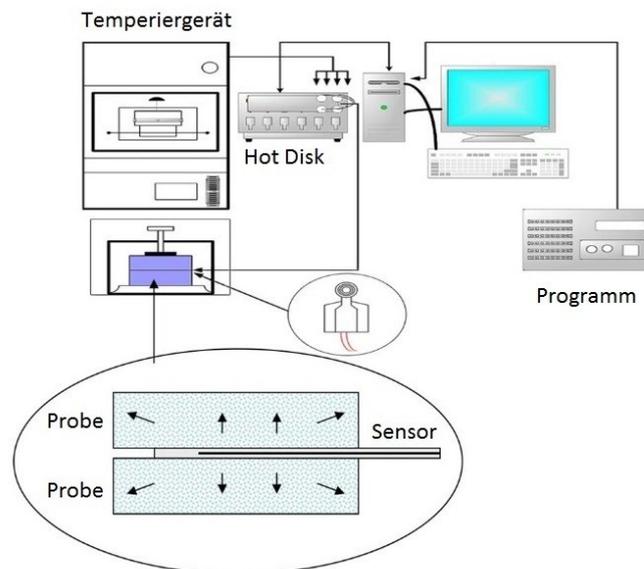


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mittels Hot Disk TPS2500 [42]

Der Sensor besteht dabei aus einer runden Doppelspirale, welche den Heizimpuls abgibt und zugleich die zeitliche Temperaturänderung mittels Widerstandsthermometer detektiert. Um Messungen an dieser Anordnung machen zu können, sind zuvor Platten aus den einzelnen Formulierungen herzustellen. Wichtig hierbei ist, dass die hergestellten Platten planparallel sind um einen vollständigen Kontakt mit dem Sensor zu gewährleisten. Der Sensor wird zwischen die Platten gebracht und mit einem Gewicht beschwert. Der gesamte Aufbau kommt danach in einen Temperierofen und die gewünschte Temperatur wird eingestellt. Anzumerken ist hierbei, dass mit dieser Methode die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit für polymere Werkstoffe nur bis zur Erweichungstemperatur möglich ist. Um Temperaturhomogenität zu gewährleisten, werden die Proben drei Stunden bei der eingestellten Temperatur durchwärmt, bevor die Messung gestartet werden kann. Die Genauigkeit dieser Versuchsanordnung liegt laut Hersteller bei ca. 2 - 5 % und ist somit ca. um den Faktor 2 genauer als die Versuchsanordnung mittels K-System II. Jedoch ist zu beachten, dass die Messergebnisse nicht unmittelbar mit jenen vom K-System II zu vergleichen sind, weil zuvor Platten hergestellt werden müssen und somit die Verarbeitungseinflüsse (wie z.B. unterschiedliche Kristallinität) auch mit gemessen werden.

Die theoretische Beschreibung der Funktionsweise der Hot Disk Methode beruht auf der Lösung der Wärmeleitungsgleichung unter Annahme, dass der Sensor aus einer bestimmten Anzahl von konzentrischen linienförmigen Heizquellen besteht und die Probe unendlich ausgedehnt ist. Saleh et al. [42] beschreibt, dass als Näherungswert für die „Probentiefe“  $D_t$ , also wie weit die Wärme in das Material eindringen kann, folgendes angenommen werden kann:

$$D_t = 2 \cdot \sqrt{a \cdot t} \quad (12)$$

Es steht hier  $a$  für die Temperaturleitfähigkeit und  $t$  für die Messzeit.

Um die Bedingung der unendlich ausgedehnten Probenfläche zu entschärfen, wird die Probentiefe  $D_t$  herangezogen und mit Hilfe dieser die minimalen lateralen Abmessungen bestimmt.

$$\begin{aligned} \text{Seitenlänge } e &> D_t + \text{Sensordurchmesser} + D_t \\ \text{Dicke} &> D_t \end{aligned} \quad (13)$$

Der Sensor wird elektrisch geheizt und der zeitliche Anstieg des Widerstandes in Folge der Temperaturerhöhung ist somit gegeben durch [20]:

$$R(t) = R_0 \cdot [1 + \Omega \cdot (\Delta T_i + \Delta T_{ave}(\tau))] \quad (14)$$

Hier steht  $R_0$  für den Widerstand zu Messbeginn,  $\Omega$  steht für den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes,  $\Delta T_i$  beschreibt die konstante Temperaturdifferenz aufgrund der Sensorbeschichtung und  $\Delta T_{ave}(\tau)$  steht für die Temperaturerhöhung der Probenoberfläche auf der gegenüberliegenden Seite.

Aus Gleichung 14 folgt durch Umformen:

$$\Delta T_{ave}(\tau) + \Delta T_i = \frac{\frac{R(t)}{R_0} - 1}{\Omega} \quad (15)$$

$\Delta T_i$  kann auch als „thermischer Kontakt“ zwischen Sensor und Probe verstanden werden und wird nach kurzer Zeit konstant.  $\Delta T_i = 0$  symbolisiert einen perfekten „thermischen Kontakt“. Weiter ist der zeitabhängige Temperaturanstieg gegeben durch:

$$\Delta T_{ave}(\tau) = \frac{P_0}{\pi^{\frac{3}{2}} \cdot r \cdot \lambda} \cdot D(\tau) \quad (16)$$

Es steht hier  $P_0$  für die gesamte Heizleistung,  $r$  für den Sensorradius,  $\lambda$  steht für die Wärmeleitfähigkeit und  $D(\tau)$  ist eine dimensionslose zeitabhängige Funktion mit:

$$\tau = \sqrt{\frac{t}{\Theta}} \quad \text{mit} \quad \Theta = \frac{r^2}{a} \quad (17)$$

Hier steht  $\tau$  für die charakteristische Messzeit und  $t$  für die Messzeit.

Wird nun die gemessene Temperaturerhöhung in Abhängigkeit von  $D(\tau)$  aufgetragen, müsste sich eine Gerade ergeben. Aus der Geradengleichung kann somit  $\Delta T_i$  und aus der Steigung die Wärmeleitfähigkeit ermittelt werden. Im Allgemeinen ist die Temperaturleitfähigkeit  $a$  und somit  $\Theta$  vor der Messung nicht bekannt. Demzufolge wird die zu erwartende Gerade durch Iterationen erhalten. Dadurch ist es mit der Hot Disk Methode möglich sowohl die Wärmeleitfähigkeit als auch die Temperaturleitfähigkeit zu bestimmen. Dies ist ein Hauptgrund warum sich diese Methode im Polymersektor stark durchgesetzt hat.

### 2.4 Bestimmung der Schmelzefestigkeit mittels Dehnungstester Rheotens

Das Dehnverhalten von Polymerschmelzen spielt eine essentielle Rolle bei einigen Herstellungsverfahren wie z.B. Blasformen, Spinnprozess und beim Schäumen. Für Schäume ist, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, die Schmelzefestigkeit ausschlaggebend für das Zellwachstum. Sie kann mit dem Dehnungstester Rheotens, bestehend aus einem Wiegebalken auf dem sich zwei angetriebene Zahnradpaare befinden, ermittelt werden.

In Abbildung 11 ist der schematische Aufbau der Versuchsanordnung zur Bestimmung der Schmelzefestigkeit dargestellt.

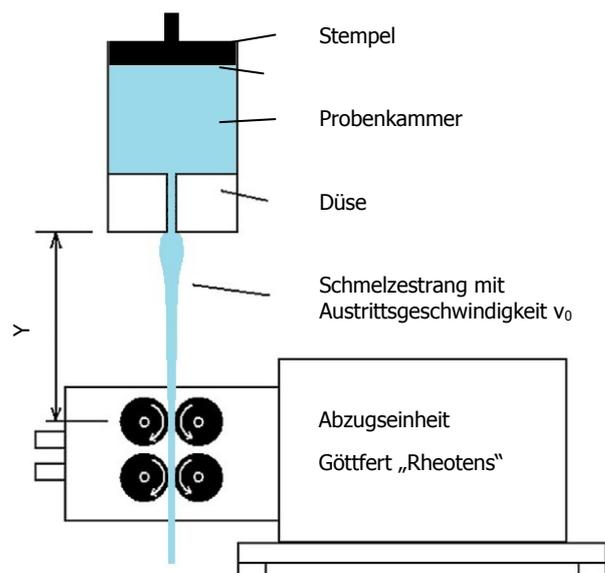
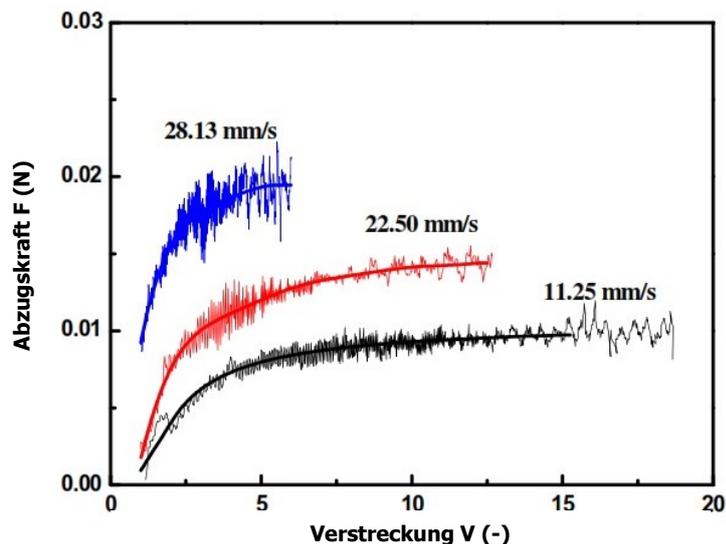


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Rheotentests [nach 40]

Zu Beginn des Tests wird die Probenkammer mit Granulat gefüllt und dieses bei einer definierten Temperatur aufgeschmolzen. Liegt thermisches Gleichgewicht vor, kann die Messung gestartet werden. Ein Stempel drückt die zu untersuchende Formulierung mit konstanter Geschwindigkeit durch eine Düse. Der Schmelzestrang verlässt die Düse mit der Austrittsgeschwindigkeit  $v_0$  und wird mit der Abzugsgeschwindigkeit  $v_a$  von einem Zahnradpaar, welches sich auf einem Wiegebalken befindet, abgezogen. Die Abzugsgeschwindigkeit wird solange linear erhöht bis der Strang abreißt und simultan wird

die Abzugskraft bestimmt. Diese Abzugskraft ist weiters gleichzusetzen mit der Schmelzefestigkeit.

In Abbildung 12 ist ein Ergebnis des Rheotensversuches, die Abzugskraft in Abhängigkeit von der Verstreckung, schematisch dargestellt. Die Verstreckung ist das Verhältnis von aktueller Geschwindigkeit des Zahnradpaares zur Austrittsgeschwindigkeit. Mit Zunahme der Verstreckung steigt zu Beginn die Abzugskraft quasi linear an und erreicht nach einiger Zeit die maximale Abzugskraft. Um eine repräsentative Aussage über die maximale Abzugskraft machen zu können, sind mindestens zehn Wiederholmessungen zu machen und daraus der Mittelwert zu berechnen. Weiter ist zu erkennen, dass die Abzugskraft sehr stark von der Austrittsgeschwindigkeit des Schmelzestranges abhängig ist. Durch höhere Geschwindigkeiten muss mehr Schmelze in derselben Zeit verstreckt werden und dies erfordert in Summe mehr Arbeit als bei geringeren Austrittsgeschwindigkeiten. Demzufolge können Abzugskräfte nur verglichen werden, wenn diese bei derselben Austrittsgeschwindigkeit bestimmt werden.



*Abbildung 12: Abzugskraft in Abhängigkeit der Verstreckung für unterschiedliche Austrittsgeschwindigkeiten [nach 40]*

## 2.5 Bestimmen der Kristallinität mittels DSC Messungen

Unter Kristallinität wird der Anteil an parallel zueinander geordneter Makromoleküle im Bezug auf das Gesamtsystem verstanden. Kunststoffe besitzen nie eine Kristallinität von 100 %, je nach Art und Beschaffenheit der Polymerkette liegt die Kristallinität für Polyethylen z.B. bei maximal 80 % [9].

Die Kristallinität kann mittels „Differential Scanning Calorimetrie“, kurz DSC, bestimmt werden. Hierzu wird eine geringe Menge der Probe in einen Tiegel gegeben. Die Probe, sowie eine Referenzprobe, werden mit einer konstanten Temperaturänderung je Zeiteinheit beaufschlagt, wobei die Wärmestromdifferenz mittels Messsystem detektiert wird. Die Ergebnisse einer DSC Messung für Polyethylen sind in Abbildung 13 dargestellt. Aufgetragen ist der Wärmestrom in Abhängigkeit von der Temperatur.

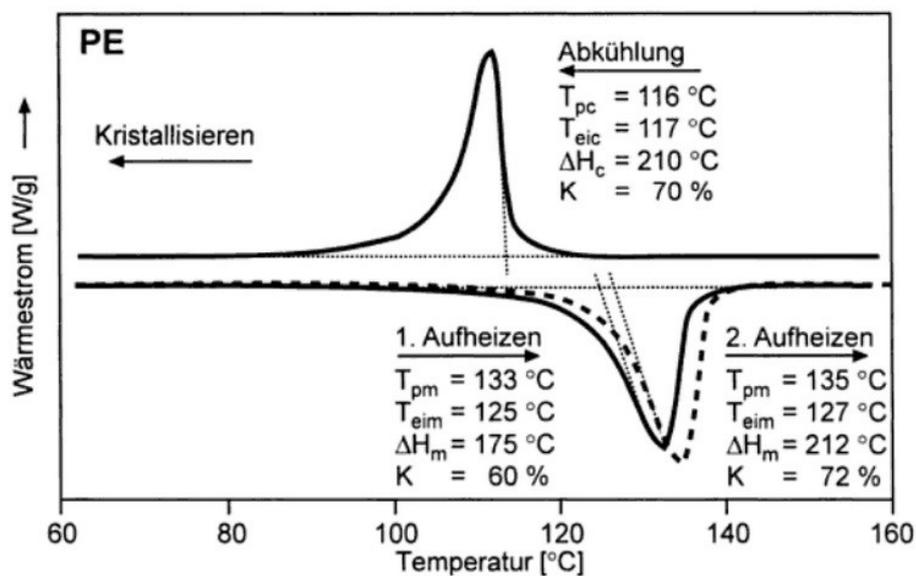


Abbildung 13: Schmelz- und Kristallisationsverlauf eines Polyethylens im DSC Versuch [33]

Beim ersten Aufheizvorgang wird die Verarbeitungsgeschichte der Probe eliminiert. Danach wird mit einer konstanten Kühlrate die Probe abgekühlt und somit die Kristallisationstemperatur bestimmt. Weiters ist zu erkennen, dass die Kristallisation beim Abkühlmodus exotherm verläuft, weil kristalline Anordnungen einen Zustand niedriger Energie besitzen. Beim zweiten Aufheizvorgang verschiebt sich die Aufschmelzkurve zu höheren Temperaturen und außerdem wird der Kristallisationsgrad höher. Um die Kristallinität nun bestimmen zu können ist es erforderlich die Schmelzwärme  $\Delta H_f$ , entspricht der Fläche des zweiten Aufheizpeaks, zu bestimmen. Die Kristallinität  $K$  berechnet sich dann folgendermaßen:

$$K = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%}} \quad (18)$$

Hier steht  $\Delta H_{f100\%}$  für die Schmelzwärme einer theoretisch 100 – prozentig kristallinen Probe.  $\Delta H_{f100\%}$  beträgt für Polyethylen 293 (J/g) [49].

Eine weitere Möglichkeit ist, mittels DSC Versuch die Nukleierungswirkung von diversen Additiven, Farbstoffen bzw. Füllstoffen, wie z.B. Schichtsilikaten, zu ermitteln. Hierzu werden, wie in Abbildung 14 ersichtlich, die ermittelten Kristallisationskurven gegenübergestellt. Je höher die Kristallisationstemperatur im Vergleich zum reinen Kunststoff ist, umso bessere Nukleierungseigenschaften hat der Füllstoff.

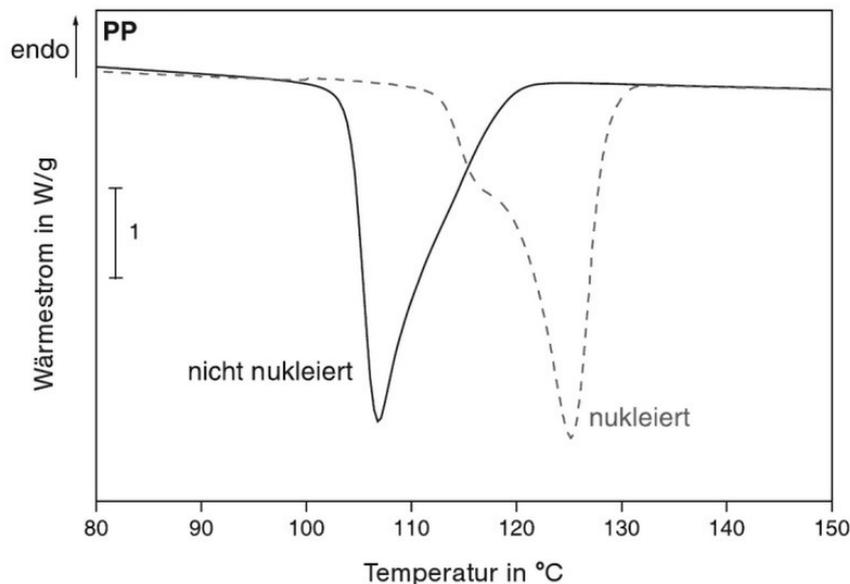


Abbildung 14: Schematische Darstellung einer DSC Messung von PP und nukleiertem PP [13]

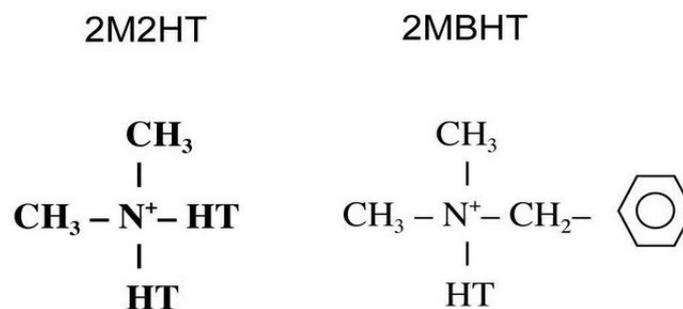
## 2.6 Auswahl geeigneter Füllstoffe

Füllstoffe sind im Allgemeinen feste, partikelförmige, organische oder anorganische Substanzen die grundsätzlich mit dem Matrixpolymer unverträglich sind. Es bildet sich ein Mehrphasensystem aus, wobei es durch Oberflächenmodifizierung möglich ist diese Unverträglichkeit zu verbessern. Weiters unterscheiden sich Füllstoffe von ihrem chemischen Aufbau, ihrer Form und ihrer Größenverteilung. Einige Verstärkungsstoffen sind: Glimmer, Talk, Graphit, Glas-, Kohle-, Cellulosefasern und die immer bedeutender werdenden Nanofüllstoffe. Ein wichtiges Merkmal bei Füllstoffen ist das sogenannte Aspektverhältnis. Es beschreibt das Verhältnis von Länge zu Dicke. Kugelförmige und quadratische Partikel haben ein Aspektverhältnis von 1, bei plättchenförmigen Füllstoffen ist dieses Verhältnis viel größer als bei kugelförmigen. Nanofüllstoffe auf Schichtsilikatbasis können Aspekverhältnisse von 500 besitzen.

Die Zugabe von geringen Mengen an Schichtsilikat genügt, aufgrund der großen Aspekverhältnisse, um die Schmelzfestigkeit des Polymers zu erhöhen [55]. Diese großen Aspektverhältnisse machen Nanofüllstoffe interessant für die Herstellung von Dämmstoffen. Alexandre et al. [2] zeigt in seiner Untersuchung, je besser die Verteilung der Schichtsilikate in der Polymermatrix ist, umso höher sind die mechanischen Eigenschaften des Endproduktes. Desweiteren zeigen sie sehr gute Nukleierungseigenschaften, welche eine engere und homogenere Zellverteilung mit sich bringen [28, 54]. Dies hat wiederum den Vorteil, dass die Zellen beim Schäumprozess nicht kollabieren und sich somit kleinere Zellen

bilden können. Zheng et al. [56] verwendet in seinen Untersuchungen das Schichtsilikat Cloisite 20A und erzielt durch Zugabe von 0,5 - 1 Gew.% Cloisite 20A eine Zelldichte von ca.  $10^9$  Zellen/cm<sup>3</sup>. Dies entspricht einer Erhöhung von ca. 100 im Vergleich zum ungefüllten Polypropylen. Cloisite 20A ist ein natürliches Schichtsilikat dessen Oberfläche mit 2M2HT (Dimethyl-dehydriertes Talg-Ammoniumsalz) beschichtet ist und besitzt eine Kationenaustauschkapazität von 95 meq/100 g. Aufgrund der zuvor erwähnten Eigenschaften der Schichtsilikate werden diese für die Optimierung der Dämmeigenschaften herangezogen.

In Anlehnung an die vielversprechenden Ergebnisse von Zheng et al. [56] sollte Cloisite 20A eingesetzt werden. Jedoch hat Cloisite 15A eine Kationenaustauschkapazität von 125 meq/100 g, bei selber Beschichtung wie Cloisite 20A und sollte dementsprechend die Diffusion des Polymers zwischen die Schichten und anschließend die Exfolierung verbessern. Dies hätte auch eine verbesserte Nukleierungswirkung zur Folge und die Zelldichte würde steigen. Als zweites Schichtsilikat kam Cloisite 10A zum Einsatz. Dieses besitzt die gleiche Kationenaustauschkapazität wie Cloisite 15A jedoch bei einer Beschichtung mit 2MBHT (Dimethyl-benzyl-dehydriertes Talg-Ammoniumsalz). Dieses wurde gewählt um den Einfluss der Beschichtung bei gleicher Kationenaustauschkapazität zu evaluieren. Cloisite 10A und 15A besitzen lt. Hersteller eine Korngröße von  $d_{50} < 6 \mu\text{m}$ . Nanofil 5, ein Schichtsilikat mit einer 2M2HT Beschichtung und einer Korngröße von  $d_{50} < 10 \mu\text{m}$ , bei lt. Hersteller nicht angegebener Kationenaustauschkapazität, wurde als dritter Füllstoff verwendet. Dieser Füllstoff zeigte bei Untersuchungen von Kracalik et al. [25] positive Effekte und kommt deshalb zum Einsatz. Die Oberflächenmodifizierungen der Schichtsilikate sind in Abbildung 15 ersichtlich.



HT: hydrierter Talg (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Abbildung 15: Chemische Oberflächenmodifizierung der Schichtsilikate [48]

Als herkömmlicher Füllstoff wurde Cellulosefaser verwendet. Geissler et al. [15] konnte in Untersuchungen zeigen, dass ein Füllstoff mit der Länge von 300  $\mu\text{m}$  die Zelldichte signifikant erhöht, sowie die Zellgröße signifikant reduziert. Aufgrund dieser positiven Eigenschaftsveränderungen auf geschäumte Polymere kam dieser Füllstoff in dieser Arbeit zum Einsatz. Diese Faser, TENCEL CP, wird nach dem Lyocellverfahren [12] hergestellt und bringt einerseits durch die Verwendung eines umweltschonenden Lösungsmittels NMMO (N-Methylmorpholin-N-oxid) und andererseits durch den geschlossenen Kreislauf

(Aufbereitung von NMMO- und Prozesswasser und deren Rückführung) ökologisch vorteilhafte Prozessschritte mit sich. Das Lyocellverfahren ist eine Weiterentwicklung des bekannten, relativ umweltschädlichen, Viskoseverfahrens. In Abbildung 16 ist der schematische Prozessablauf des Lyocellverfahrens dargestellt.

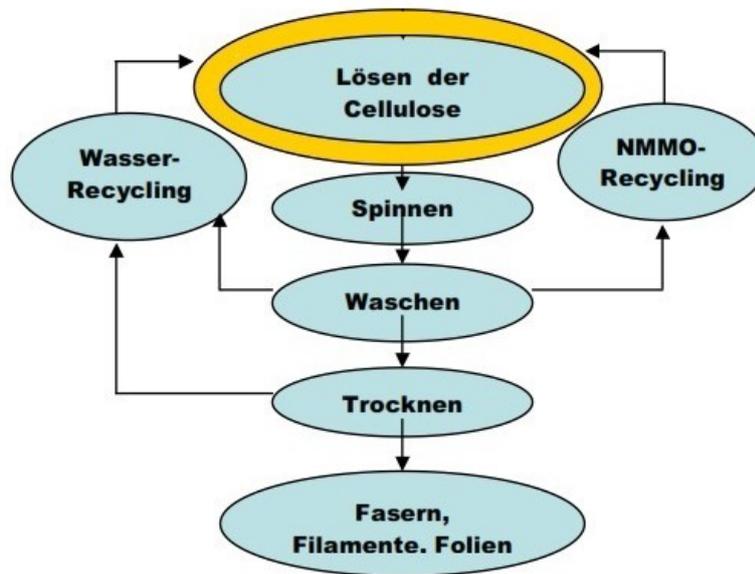


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Lyocellprozesses zur Herstellung von Cellulosefaser Tencel CP [7]

Die aus Holz extrahierte Cellulose wird mit NMMO gelöst und anschließend durch Spinn­düsen gepresst. Die Filamente werden mit wässriger NMMO Lösung ausgefällt und als Faserkabel zusammengepresst. In Abbildung 16 ist die Rückführung von NMMO, Prozesswasser und deren Aufbereitung durch Pfeile ersicht­lich. Je nach Anwendung der Faser wird diese noch nachbehandelt bevor sie getrocknet, geschnitten oder gemahlen wird. Einige Kennwerte der Faser Tencel CP sind in Tabelle 2 ersicht­lich.

Tabelle 2: Kennwerte der Cellulosefaser Tencel CP

Bezeichnung	Tencel CP	Einheit
Mittlere Länge	0,3	mm
Durchmesser	10	µm
Zugfestigkeit	577	MPa
Dehnung	10,6	%
E-Modul	18,4	GPa

## 2.7 Struktur, Eigenschaften und organophile Modifizierung von Schichtsilikaten insbesondere Montmorillonit

Schichtsilikate oder auch Phyllosilikate genannt kommen in natürlicher Form in Bentonit vor und zählen zur Familie der Tonmineralien [45]. Aufgebaut sind diese Mineralien aus zwei Arten von wiederkehrenden Schichten und werden je nach Abfolge dieser unterschiedlich eingeteilt. Die Schichtsilikatstruktur besteht im Allgemeinen aus einer Tetraeder- und einer Oktaederschicht. Der Grundbaustein der Tetraederschicht enthält im Wesentlichen ein Siliziumatom, welches von vier Sauerstoffatomen umgeben ist [38] und die Oktaederschicht besteht aus einem Metallhydroxiden (z.B. Aluminium- oder Magnesiumhydroxid) [30]. Diese einzelnen Bausteine sind, wie in Abbildung 17 ersichtlich, zu kristallinen Schichten zusammengefügt.

Sogenannte 1:1 Schichtsilikate entstehen, wenn sich eine Tetraederschicht (TS) mit einer Oktaederschicht (OS) unter gemeinsamer Nutzung der Sauerstoffatome verbindet (Kaolinit). 2:1 Schichtsilikate bestehen aus der Anordnung von TS-OS-TS unter gemeinsamer Nutzung der Sauerstoffatome. Hierzu zählen Glimmer, Talk und das am häufigsten verwendete Montmorillonit (MMT), welches zu den Smectiten gezählt wird. Weiter sind noch 2:2-Schichtsilikate (TS-OS-TS OS), welche als Chlorite bezeichnet werden, bekannt.

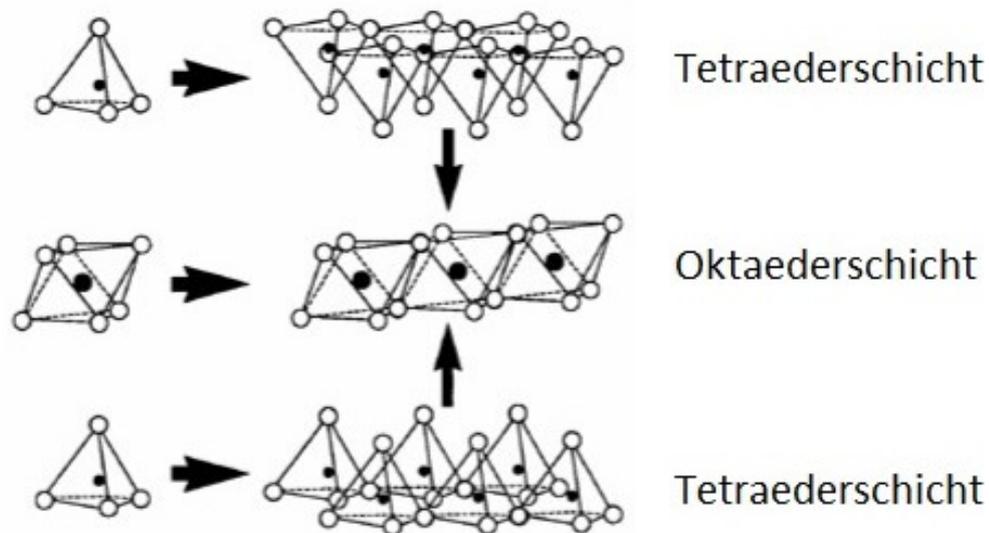


Abbildung 17: Modell der Schichtsilikatstruktur bestehend aus kristallinen Tetraeder- und Oktaederschichten [21]

Im Weiteren wird näher auf 2:1 Schichtsilikate und deren organophile Modifizierung eingegangen (siehe Abbildung 18).

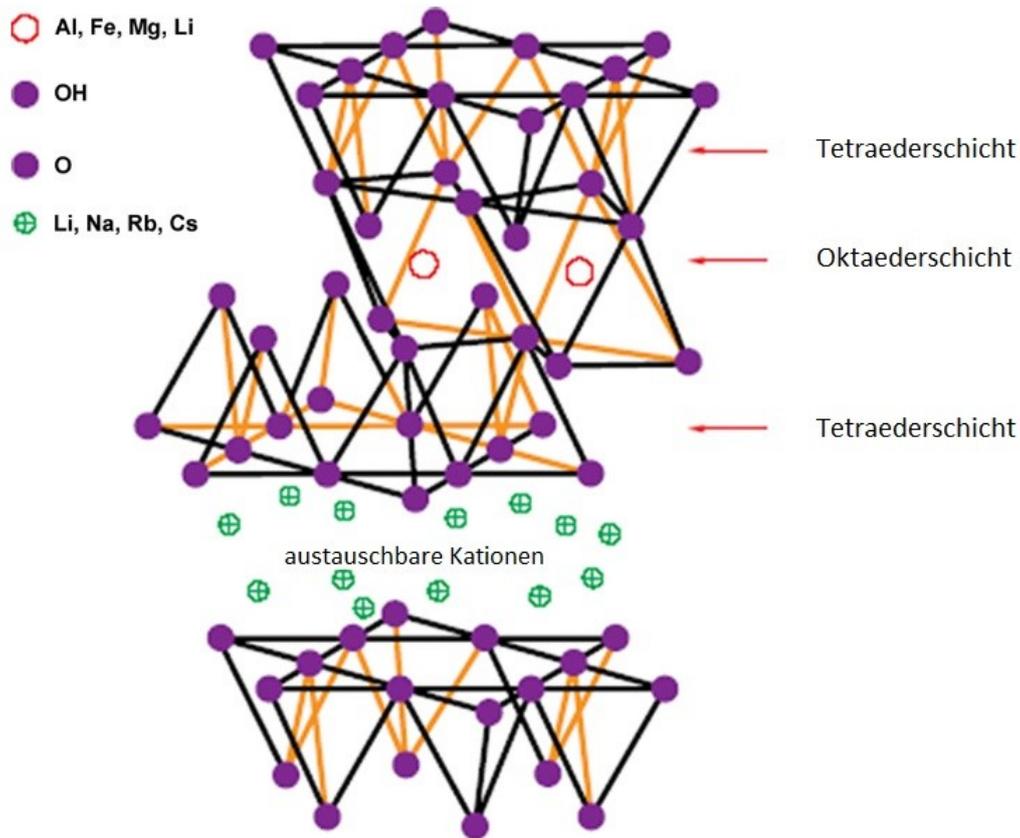


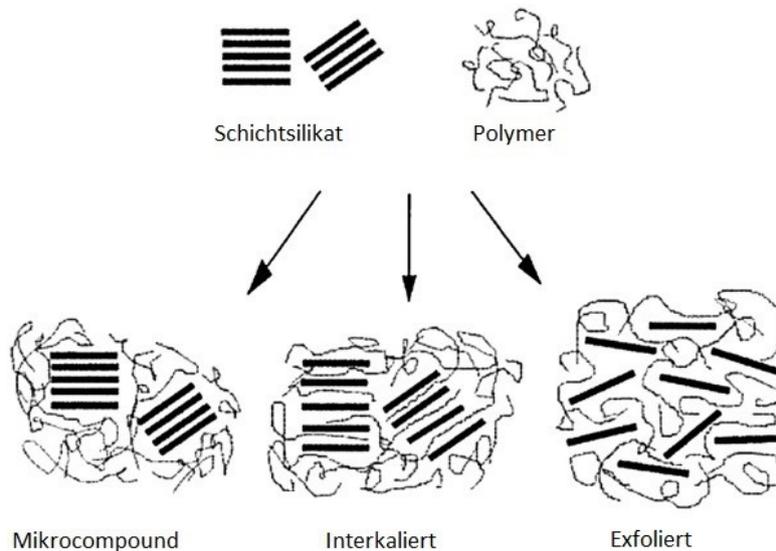
Abbildung 18: Schematischer Schichtaufbau von 2:1 Schichtsilikaten [nach 38]

Die TS-OS-TS (Schicht) von MMT hat eine Dicke von ca. 1 nm bei lateraler Abmessung von 30 nm bis wenigen Mikrometern [44]. Diese Schichten haben die Tendenz dazu sich selbst in Blöcken zu organisieren; vorstellbar wie die Seiten eines Buches. Zusammengehalten werden diese Schichten in den Blöcken durch schwache elektrostatische Kräfte, wodurch es Wasser, organischen Kationen oder polaren organischen Flüssigkeiten möglich ist einzudringen [29]. Zwei besondere Eigenschaften von MMT sind zum einen die Möglichkeit der Oberflächenmodifizierung durch Ionenaustauschreaktionen (z.B. mit organischen Kationen) und zum anderen die Dispergierung bzw. Delaminierung der Blöcke, was zu hohen Aspekverhältnissen führt. Diese Eigenschaften machen Schichtsilikate sehr interessant für die Verstärkung und gezielte Eigenschaftsverbesserung von Kunststoffen. Im Allgemeinen sind Schichtsilikate hydrophil. Gezielte isomorphe Substitution von  $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Mg}^{2+}$  oder  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  durch  $\text{Li}^+$  in der Oktaederschicht verleiht der Schicht eine negative Gesamtladung. Ausgeglichen kann diese Ladung durch Metallkationen wie  $\text{Na}^+$  werden. Dieser Austausch macht das Schichtsilikat schlussendlich hydrophob. Charakteristisch ist hier die negative Oberflächenladung, bekannt als Kationenaustauschkapazität (angegeben als meq/100 g). Diese Ladung variiert von Schicht zu Schicht und wird als mittlere Kristallladung verstanden.

Um das Schichtsilikat für unterschiedliche Polymere verträglicher zu machen (organophil) bzw. Interaktionen der Polymerkette mit den austauschbaren Kationen zu verstärken, können diese Kationen relativ einfach mit polymerverträglichen Verbindungen (wie z.B. Dimethylbenzylammoniumverbindungen) ausgetauscht werden. Je nachdem mit welcher

Verbindung  $\text{Na}^+$  ausgetauscht wird, ändert dies den Abstand der einzelnen Schichten zueinander.

Je nach organophiler Modifizierung der Schichtsilikate ergeben sich drei bevorzugte Interaktionen bei der Verarbeitung mit Polymeren, welche nachfolgend in Abbildung 19 ersichtlich sind. Einen wesentlichen Anteil auf die sich bildende Struktur hat im Allgemeinen die Höhe der Scherung der Schichtsilikate bei der Verarbeitung.



*Abbildung 19: Mögliche Polymer/Schichtsilikatstrukturen [nach 23]*

Ist es der Polymerkette nicht möglich zwischen die einzelnen Schichten zu diffundieren, möglicherweise bedingt durch zu geringe Scherung der Schichtsilikate bei der Verarbeitung, entstehen herkömmliche Mikrocompounds und die Verstärkung ist minimal bzw. analog zu einem herkömmlichen Füllstoff. Interkalierte Strukturen können entstehen wenn die Polymerkette zwischen die Schichten diffundieren kann. Dies ist abhängig von der Verarbeitung und der Oberflächenmodifizierung. Es verbessern sich hierdurch die mechanischen Eigenschaften des Compounds wesentlich. Die größtmögliche Verbesserung, in Hinblick auf das Nukleierungsverhalten, erzielen exfolierte Strukturen. Dies bedeutet, die Polymerkette diffundiert zuerst zwischen die einzelnen Silikatschichten und vergrößert somit den Schichtabstand. Als nächstes werden die Schichtsilikate, begünstigt durch eine hohe Scherung, delaminiert und homogen in der Schmelze verteilt. Diese exfolierte Struktur besitzt, im Vergleich zu den anderen, die größte Oberfläche und es ergibt sich dadurch die größte Wechselwirkung zwischen Polymerkette und Schichtsilikatplättchen.

## 2.8 Optimaler Schichtsilikatanteil für die Herstellung von mikrozellularen Schäumen

Herkömmliche Schäume besitzen, aufgrund ihrer Zellgröße ( $> 100 \mu\text{m}$ ) und der uneinheitlichen Zellverteilung, relativ schlechte mechanische und thermische Eigenschaften. Generell gilt, je kleiner und homogener die Zellen sind desto besser werden die mechanischen und thermischen Eigenschaften. Charakteristisch für mikrozellulare Schäume ist eine Zellgröße von ca.  $10 \mu\text{m}$  und eine Zelldichte von  $> 10^9 \text{ Zellen/cm}^3$ . Weiter ist bekannt, dass die Größe, Form, Verteilung und die Oberflächenbehandlung der Füllstoffe einen essentiellen Einfluss auf das Nukleierungsverhalten beim Schäumen zeigen [6]. Im Vergleich zu herkömmlichen Füllstoffen sollte demnach der Einsatz von Schichtsilikaten beim Schäumen erhebliche Vorteile mit sich bringen. Sie zeigen hohe Aspekterhältnisse, verbessern das Nukleierungsverhalten, können, je nach Verarbeitungsbedingung, vollständig exfoliert in der Schmelze vorliegen und verbessern dadurch die Eigenschaften des Schaumes, wie z.B. die Schmelzefestigkeit, Nukleierungsverhalten und Zelldichte.

In Abbildung 20 ist die Zelldichte des Schaumes in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration dargestellt. LDPE bezeichnet dabei das reine Polymer. Allein die Zugabe des Compatibilizers MA-PE (Maleinsäureanhydrid-g-LLDPE) zeigt einen geringen Anstieg der Zelldichte (Konzentrationsangabe 0.00), begründet durch die Theorie der heterogenen Keimbildung. Die weiteren Angaben entsprechen der Konzentration an Schichtsilikat Cloisite 20A.

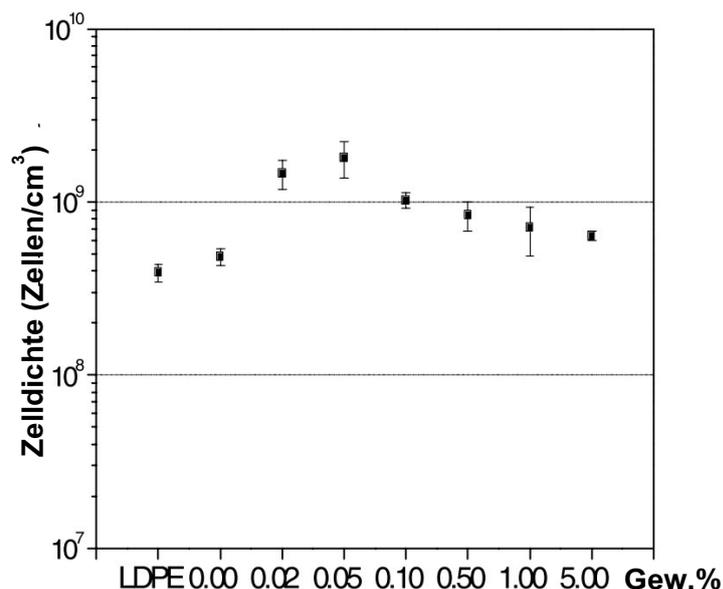


Abbildung 20: Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration auf die Schaumdichte (0.00...LDPE und Compatibilizer) [nach 53]

Bis 0,05 Gew.% Schichtsilikat ist ein Anstieg der Zelldichte zu verzeichnen. Steigt die Konzentration weiter an, fällt die Zelldichte ab und mündet bei 5 Gew.% vermutlich in einem Plateau. Begründet wird der Anstieg zu Beginn durch die Fähigkeit des Füllstoffes exfolierte Strukturen ausbilden zu können und die sich daraus ergebenden positiven Nukleierungseigenschaften. Wang et al. [53] zeigt in seinen Untersuchungen, dass 5 Gew.%

des Füllstoffes zu einer vorwiegend interkalierten Struktur führt und dass der Mechanismus der Exfolierung höchstwahrscheinlich konzentrationsabhängig ist. Dem Abfall der Zelldichte bei höheren Konzentrationen könnte eine stärkere Tendenz zur Agglomerierung zugrunde liegen. Die delaminierten Schichtsilikate verbinden sich und somit sinkt die Anzahl der wachstumsfähigen Keime. Die Folge ist eine reduzierte Nukleierungswirkung welche sich in einem Abfall der Zelldichte zeigt.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden für die Evaluierung des optimalen Schichtsilikatanteils in dieser Masterarbeit Konzentrationen von 0,1; 0,5 und 1 Gew.% gewählt. Die erhöhten Konzentrationen kamen deshalb zum Einsatz, weil die Formulierungen einerseits nicht auf einem Laborextruder hergestellt wurden und auf der anderen Seite sich trotzdem noch signifikant ansteigende Zelldichten ergeben sollten.

### 3 Verwendete Materialien

Das Polyethylen FT5230 von Borealis AG, welches in dieser Arbeit verwendet wurde, besitzt eine Dichte von  $0,93 \text{ g/cm}^3$  und eine Schmelzflussrate von  $0,75 \text{ g/10 min}$  bei  $190 \text{ °C/2,16 kg}$ . Um das Polyethylen zu modifizieren wurden folgende Füllstoffe verwendet:

- Cloisite 10A von Rockwood Clay Additives. Es handelt sich um einen Nanofüllstoff auf Schichtsilikatbasis und es besitzt eine Oberflächenmodifikation mit 2MBHT bei einer mittleren Kationenaustauschkapazität von  $125 \text{ meq/100 g}$ . Der mittlere Durchmesser der Partikel beträgt  $d_{50} < 6 \text{ }\mu\text{m}$ .
- Cloisite 15A von Rockwood Clay Additives. Es handelt sich um einen Nanofüllstoff auf Schichtsilikatbasis und es besitzt eine Oberflächenmodifikation mit 2M2HT bei einer mittleren Kationenaustauschkapazität von  $125 \text{ meq/100 g}$ . Der mittlere Durchmesser der Partikel beträgt  $d_{50} < 6 \text{ }\mu\text{m}$ . Die Schichtsilikate Cloisite 10A und 15A wurden gewählt um den Einfluss der Oberflächenmodifikation zu evaluieren.
- Nanofil 5 von Rockwood Clay Additives ist ein organisch modifiziertes nanodispersibles Schichtsilikat auf Basis eines natürlichen Bentonit. Die Oberfläche ist mit 2M2HT modifiziert und der mittlere Korndurchmesser beträgt  $d_{50} < 10 \text{ }\mu\text{m}$ . Die Kationenaustauschkapazität ist am Produktdatenblatt nicht angegeben und konnte nicht in Erfahrung gebracht werden.
- Scona TSPE, hergestellt von BYK Additives & Instruments, kam als Compatibilizer, auf Basis von Maleinsäureanhydrid, für die Schichtsilikate zum Einsatz und dient als Haftvermittler zwischen Polymer und Nanofüllstoffen. Dieser Koppler reduziert die Wasseraufnahme, verbessert die mechanischen Eigenschaften (Steifigkeit, Schlagzähigkeit) und besitzt eine Schmelzflussrate von  $> 5 \text{ g/10 min}$  bei  $190 \text{ °C/5 kg}$ .
- Als herkömmlicher Füllstoff wurde die Cellulosefaser Tencel CP von Lenzing AG verwendet. Die Fasern wurden nach dem Lyocellverfahren hergestellt und anschließend zu Pulver vermahlen. Die mittlere Faserlänge beträgt  $0,3 \text{ mm}$  bei einem Faserdurchmesser von  $10 \text{ }\mu\text{m}$ .

## 4 Experimentelles

Zu Beginn wurden unterschiedliche Formulierungen hergestellt um jenen Nanofüllstoff und jene Konzentration zu eruieren bei der beste Eigenschaften hinsichtlich maximaler Schmelzefestigkeit erzielt werden können. Außerdem wurden Formulierungen mit Cellulosefaser hergestellt, weil diese vorteilhafte Auswirkungen auf die erzielbare Schaumstruktur haben.

Bestimmt wurde die Abzugskraft (gleichzusetzen mit der Schmelzefestigkeit) mittels Dehnungstester „Rheotens“. Resultierend aus diesen Ergebnissen wurde die vielversprechendste Formulierung ausgewählt und für die Bestimmung der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit herangezogen. Zeitgleich wurden DSC Messungen von den Formulierungen gemacht um einerseits die Kristallinität zu bestimmen und andererseits eine eventuelle Änderung in der Nukleierungswirkung zu detektieren. Mittels Zugversuch wurden die mechanischen zusätzlichen Kennwerte wie Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit der ungeschäumten Proben bestimmt.

Mit dem geeignetsten Füllstoff wurden pro Konzentration jeweils 250 kg Granulat am Compounder (siehe Abbildung 21) produziert und daraus, bei der Firma Steinbacher Dämmstoffe, Schaumstoffmatten hergestellt. Der Schaumstoff sollte einer dynamisch mechanischen Analyse nach DIN EN ISO 6721 unterzogen werden und die Wärmeleitfähigkeit nach ISO 22007-2/2008 Hot Disk bestimmt werden. Dies war jedoch nicht möglich, da die Zelldichte und Zellgröße zu unregelmäßig war.

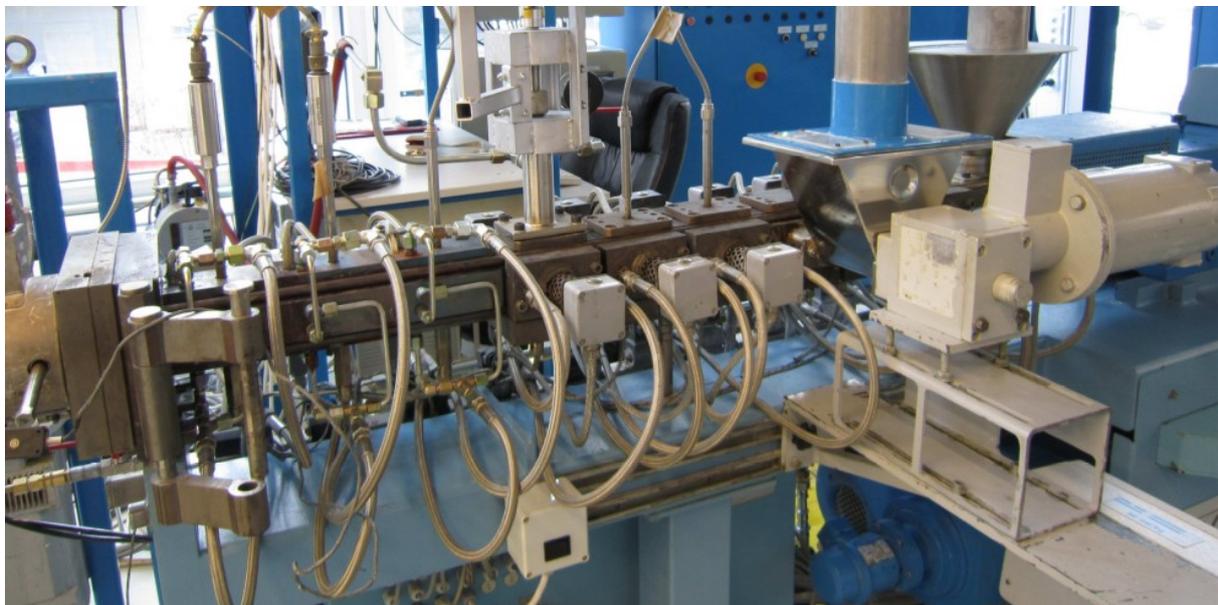


Abbildung 21: Compounder Theysohn TSK 30/40

## 4.1 Produktion der Compounds

Die Herstellung der Compounds erfolgte, für die Formulierungen mit Schichtsilikaten, an einem Compounder und die Mischungen mit Cellulosefaser wurden versuchsweise an einem Kneeter hergestellt

### 4.1.1 Theysohn TSK 30/40

Für den Compoundierprozess wurde ein gleichläufiger Doppelschneckenextruder, Theysohn TSK 30/40 verwendet. Die eingesetzte Schneckengeometrie ist in Abbildung 22 dargestellt. Das Polyethylen und der Compatibilizer wurden am Haupttrichter zugeführt und das Schichtsilikat in der vierten Zone per Seitendosierung. Die Zuführung der einzelnen Komponenten erfolgte durch gravimetrische Dosierwaagen, wobei der Gesamtdurchsatz bei der Masterbatchherstellung 4,5 kg/h und für die Herstellung der Formulierungen bei 12 kg/h lag. Die genauen Prozessparameter sind Tabelle 3 zu entnehmen. Die Beheizung des Extruders beginnt erst ab Segment S2 um die Rieselfähigkeit des Granulates im Trichter zu gewährleisten. Die erhöhte Temperatur im Segment S10 ist auf die Schererwärmung, infolge der distributiven Homogenisierung, zurückzuführen. Desweiteren wurde eine Schmelzpumpe eingesetzt um einen Gegendruck zu erzeugen. Dieser bewirkte eine Erhöhung der Verweilzeit und sollte die Ausbildung von exfolierten Strukturen begünstigen. Weiters ist dieser Gegendruck vom Gesamtdurchsatz abhängig und demnach bei der Herstellung der Formulierungen höher als bei der Masterbatchherstellung. Desweiteren wurde der Differenzdruck der Schmelzpumpe bei allen Formulierungen sowie bei der Herstellung des Masterbatches konstant gehalten.

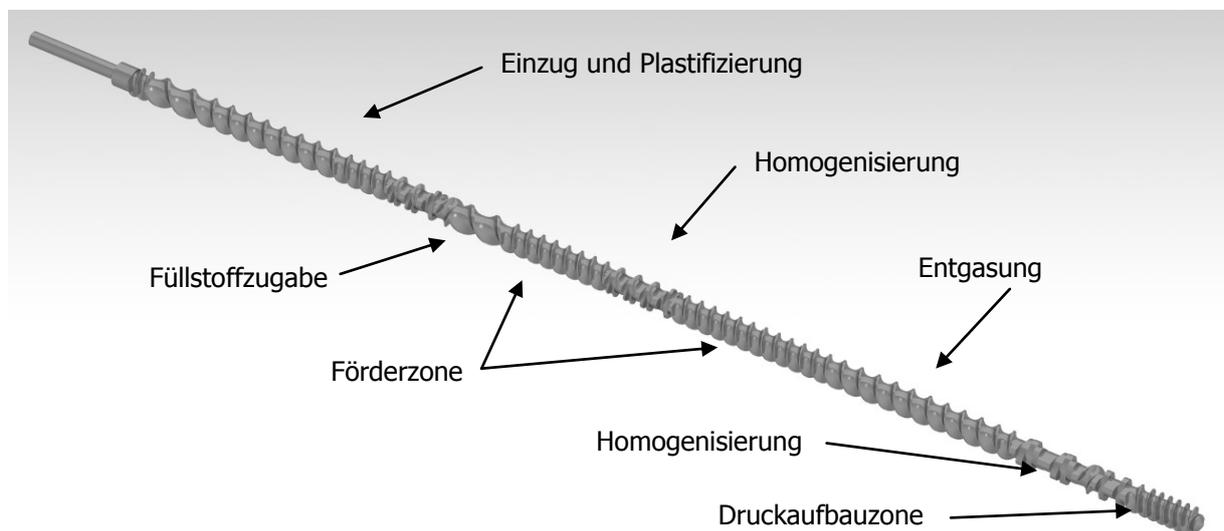


Abbildung 22: Verwendete Schneckengeometrie

Tabelle 3: Prozessparameter für die Masterbatch- und Compoundherstellung

Extruderdrehzahl ( $\text{min}^{-1}$ )		200								
Eingestellte Temperatur der Heizbänder ( $^{\circ}\text{C}$ )		S2: 160, S3 – S10: 175								
Masterbatch										
Segmentnummer	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
Werkzeugwandtemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	aus	161	176	177	176	175	175	175	175	185
Differenzdruck Schmelzpumpe (bar)		35								
Compound										
Segmentnummer	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
Werkzeugwandtemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	aus	169	175	176	175	175	175	175	182	196
Differenzdruck Schmelzpumpe (bar)		83								

Zu Beginn wurde ein 40 gewichtsprozentiges Masterbatch je Formulierung hergestellt. Dies hat den Vorteil, dass der Füllstoff die doppelte Scherung und Verweilzeit erfährt, wodurch die Exfolierung der Schichtsilikate begünstigt wird. Weiters vereinfacht die vorangegangene Masterbatchherstellung die Zudosierung der Nanofüllstoffe. Dazu wurden 20 Gew.% Polyethylen FT5230 mit 40 Gew.% Compatibilizer (Scona TSPE) am Granulatmischer vorgemischt und mit 40 Gew.% Füllstoff compoundingiert. In einem zweiten Compoundierschritt wurde das Masterbatch auf die Konzentration von 0,1, 0,5 und 1 Gew.% verdünnt.

#### 4.1.2 Knetversuche – Einarbeitung von Cellulosefaser

Die Formulierungen mit Cellulosefaser wurden am Kneiter, Haake Rheomix, hergestellt, weil für die anschließenden Versuche nur eine Menge von ca. 500 g benötigt wurde. Eine Compoundierung wäre möglich gewesen, wenn die Cellulosefaser in ausreichender Menge vorhanden gewesen wäre. Anschließend wurden die Formulierungen abgekühlt und mittels Mahlwerk, Retsch SM200, gemahlen.

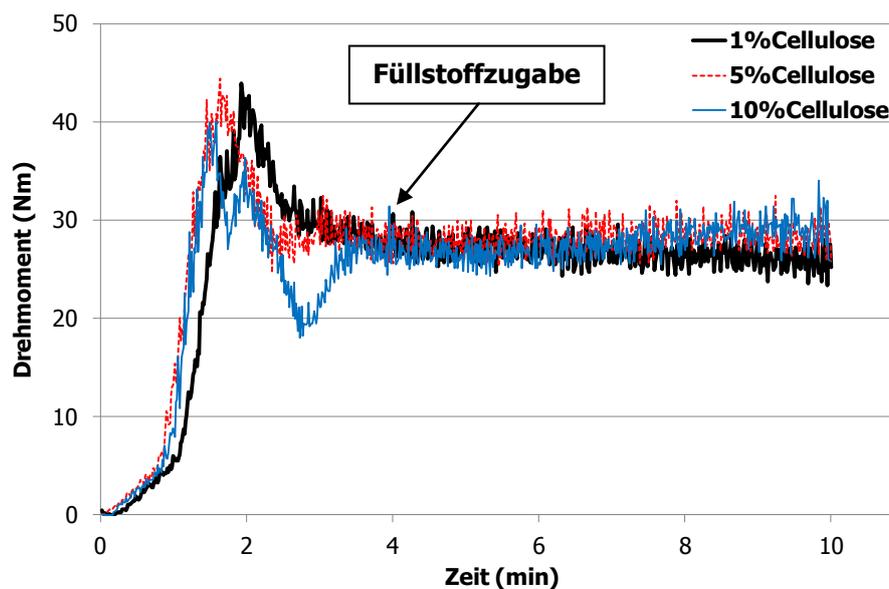
Die Herstellung der Cellulosefaserformulierungen erfolgte bei einer Temperatur von  $T = 160^{\circ}\text{C}$  um einerseits das Matrixpolymer in den Schmelzzustand zu überführen und andererseits einen beginnenden Abbau der Cellulosefaser über  $175^{\circ}\text{C}$  auszuschließen. Somit ist ein Sicherheitsfenster von  $15^{\circ}\text{C}$  gegeben um bei einer eventuellen Schererwärmung die

Cellulosefaser nicht zu zerstören. Die Drehzahl der Knetblöcke betrug  $60 \text{ min}^{-1}$  und die gesamte Knetzeit wurde mit 10 min festgelegt um einen Polymerkettenabbau durch thermische Schädigung zu minimieren. In Tabelle 4 sind die Mengenanteile von Polymer und Cellulosefaser pro Knetfüllung ersichtlich.

*Tabelle 4: Füllstoffanteil der einzelnen Formulierungen mit Cellulosefaser*

Formulierung (%)	Polyethylen (g)	Cellulosefaser (g)
1	138,6	1,4
5	133,0	7,0
10	126,0	14,0

In Abbildung 23 ist der zeitliche Drehmomentenverlauf, als Mittelwert von vier Knetversuchen, dargestellt.



*Abbildung 23: Drehmomentenverlauf in Abhängigkeit von der Zeit für die Herstellung der Formulierungen mit Cellulosefaser am Knetter*

Ab  $t = 0 \text{ min}$  wurde ein Teil des Polyethylens in den Knetter gegeben und gewartet bis dies vollständig aufgeschmolzen war. Danach wurde kontinuierlich die Menge an Polymer erhöht, wobei das Drehmoment von ungefähr 40 Nm nicht überschritten wurde. Aus diesem Grund sank das Drehmoment bei 10 Gew.% Cellulose nach ca. 3 min auf 20 Nm, weil noch nicht die gesamte Menge Polyethylen in der Kammer war, ab. Erst durch Zugabe der restlichen Menge stieg das Drehmoment wieder an und bewegt sich, wie bei den anderen Formulierungen, bei ca. 27 Nm. Erst als die gesamte Menge an Polyethylen aufgeschmolzen war, ersichtlich durch das quasi konstante Drehmoment (ab  $t = 4 \text{ min}$ ), wurde die

Cellulosefaser kontinuierlich hinzugegeben und bei  $t = 10$  min der Knetversuch gestoppt. Der Knetversuch wurde je Formulierung vier Mal durchgeführt um die benötigte Menge zu erreichen.

## 4.2 Bestimmen der Schmelzefestigkeit mittels Dehnungstester

Die Abzugskraft wurde am Hochdruckkapillarrheometer Göttfert Rheograph 2002 und mit dem Dehnungstester Göttfert Rheotens 71.97 bestimmt (siehe Abbildung 24). Die Prüfparameter sind Tabelle 5 zu entnehmen.



Abbildung 24: Dehnungstester Göttfert Rheotens 71.97 [47]

Tabelle 5: Prüfparameter für die Ermittlung der Schmelzefestigkeit

Bezeichnung	Wert
Prüftemperatur Nanofüllstoff (°C)	175
Prüftemperatur Cellulosefaser (°C)	170
Stempelgeschwindigkeit (mm/s)	1,5
Austrittsgeschwindigkeit (mm/s)	54
Kapillare (L/D)	30/2

Mit dem Granulat wurde der Zylinder des Hochdruckkapillarrheometers befüllt und anschließend aufgeschmolzen. Um eventuelle Lufteinschlüsse beim Befüllen des Zylinders zu vermeiden, wurde das Granulat Schichtweise eingefüllt, aufgeschmolzen und komprimiert. Danach wurde der Stempel eingebaut und die Messung konnte gestartet werden. Der Schmelzestrang verließ die Kapillare und wurde zwischen die Abzugsräder fixiert. Danach

wurde der Schmelzestrang solange verstreckt bis dieser schlussendlich brach. Die Messung war zu stoppen und wurde, um eine aussagekräftige Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, mindestens zehn Mal durchgeführt.

### 4.3 Bestimmen der Wärmeleitfähigkeit mittels K-System II

Die Wärmeleitfähigkeit für die einzelnen Formulierungen sowie für das Grundpolymer wurde am K-System II bestimmt. In Abbildung 25 ist die Prüfanordnung ersichtlich.



*Abbildung 25: Bestimmen der Wärmeleitfähigkeit am K-System II  
(links: Prüfanordnung, rechts: Messsonde)*

Für die Formulierungen mit Cellulosefaser wurde als Starttemperatur 160 °C und für die übrigen Compounds 180 °C gewählt. Die Prüfkammer wurde wiederum schichtweise gefüllt, das Granulat aufgeschmolzen und komprimiert. Anschließend wurde die linienförmige Wärmequelle in den Kunststoff gebracht und nach Temperaturkonstanz wurde die Messung gestartet. Diese ist mindestens drei Mal pro Temperatur zu wiederholen. Die Temperatur wurde daraufhin um 20 °C abgesenkt und die Messung wiederholt.

Bei den ersten Messungen zeigte sich unterhalb der Kristallisationstemperatur eine abfallende Wärmeleitfähigkeit. Dies entspricht allerdings nicht der Theorie (siehe Kapitel 2, Abbildung 7). Nachfolgend wurden mehrere Maßnahmen getroffen um etwaige Fehlereinflüsse auszuschließen. Zuerst wurde vermutet, dass mögliche Lufteinschlüsse in der Probenkammer Ursache für die starke Abnahme der Wärmeleitfähigkeit wären. Dies wurde ausgeschlossen, indem beim Befüllen immer nur wenig Granulat aufgeschmolzen und sorgfältig komprimiert wurde, bis die Prüfkammer vollständig gefüllt war. Desweiteren wurde zuvor das verwendete Granulat auf eventuelle Lufteinschlüsse kontrolliert. Auch eine möglicherweise vergessene bzw. defekte Dichtung an der Prüfsonde konnte ausgeschlossen werden.

Eine sehr hohe Schwindung des Polyethylens konnte schließlich als Ursache für das Absinken der Wärmeleitfähigkeit unterhalb der Kristallisationstemperatur identifiziert werden. Um der Schwindung entgegenzuwirken wurde versucht den Sensor mittels eines schwereren Gewichtes zu belasten um somit der Schwindung etwas entgegenzuwirken. Jedoch konnte hierdurch nicht der gewünschte Effekt erzielt werden. Weiters konnte ein gezieltes Abkühlen unter einem Druck von 10 bar (am Göttfert Rheograph 2002) diesen Effekt nicht genügend kompensieren. Ein noch höherer Druck wäre außerdem nicht zielführend gewesen, da es ansonsten zu druckinduzierter Kristallisation kommt, welche sich auf die Wärmeleitfähigkeit auswirkt. Die Wärmeleitfähigkeit wurde deshalb unterhalb der Kristallisationstemperatur am Hot Disk bestimmt.

### **4.4 Pressen der Platten, herstellen und prüfen der Zugprüfkörper**

Für den Zugversuch sowie für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mittels Hot Disk wurden je drei Platten pro Formulierung an der Plattenpresse, COLLIN P200PV, gefertigt.

Die Plattenpresse wurde auf Betriebstemperatur von 160 °C gebracht und eine Plattendicke von 4 mm gewählt. Die Prozessparameter sind Tabelle 6 zu entnehmen. Nach Fertigstellung der Platten wurden diese auf eventuelle Einschlüsse und auf Planheit visuell kontrolliert.

*Tabelle 6: Prozessparameter für die Herstellung der Platten*

Prozessschritt	1	2	3	4	5
Zeit (min)	10	10	5	0	10
Temperatur (°C)	160	160	160	160	160
Druck (bar)	1	65	100	100	100

Die Zugprüfkörper wurden aus den hergestellten Platten, an der Fräsmaschine, emco PCMill 55, gefertigt und anschließend an der Zugprüfmaschine, EuroTest 250, die mechanischen Kennwerte bestimmt.

## 4.5 Bestimmen der Wärmeleitfähigkeit mittels Hot Disk

Für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mittels Hot Disk, TPS2500S, wurden ebenfalls Platten verwendet. Wichtig hierbei ist, dass die Platten planparallel sind um einen vollständigen Kontakt mit dem Sensor zu gewährleisten. Desweiteren ist zu beachten, dass sich im Messbereich keine Agglomerate bzw. sonstige Fremdkörper befinden. Der Sensor wurde zwischen die Platten gegeben und mit einem Gewicht beschwert. Der gesamte Aufbau kam anschließend in den Temperierofen und nach Temperaturkonstanz wurde die Messung, nach Eingabe der in Tabelle 7 ersichtlichen Prüfparameter, gestartet.

*Tabelle 7: Prüfparameter am Hot Disk*

Bezeichnung	Wert
Prüftemperatur (°C)	20, 45
Plattendicke (mm)	4
Messzeit (s)	10
Messleistung (mW)	0,015

## 5 Messergebnisse und Interpretation

### 5.1 Untersuchungen der Abzugskraft mit dem Dehnungstester Rheotens

#### Polyethylen FT5230

In Abbildung 26 ist die Abzugskraft in Abhängigkeit von der Verstreckung für das reine Polyethylen dargestellt. Um den Mittelwert der Messreihen bilden zu können, mussten diese zuerst normiert werden, da es versuchsbedingt nicht möglich war die Messungen immer bei einer Abzugskraft von genau 0 N zu starten. Demzufolge wurden die Abzugskräfte zu Beginn auf 0 N skaliert und anschließend der Mittelwert bestimmt. Die Verstreckung beginnt immer bei eins, dies bedeutet, dass die Austrittsgeschwindigkeit des Stranges aus der Düse der Geschwindigkeit des Zahnradpaares entspricht.

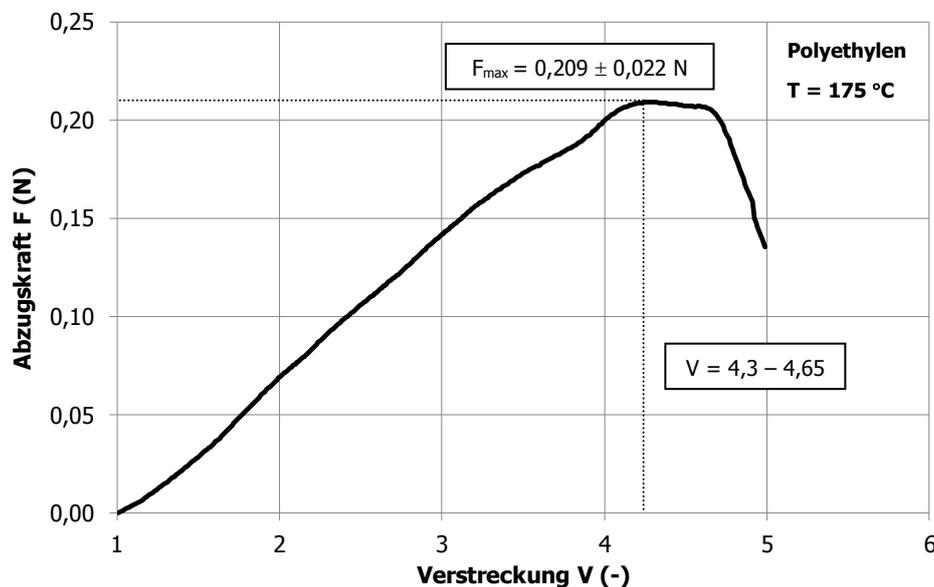


Abbildung 26: Abzugskraft in Abhängigkeit von der Verstreckung für Polyethylen (Mittelwert aus mind. 10 Einzelmessungen)

Es wurde die Geschwindigkeit der Zahnräder linear erhöht und die Abzugskraft stieg dadurch zu Beginn quasi linear bis zur Maximalkraft von  $0,209 \pm 0,022 \text{ N}$  an. Es bildete sich im Verstreckungsbereich von ca. 4,3 – 4,65 ein Plateau aus. In diesem wurden die Polymerketten in Abzugsrichtung maximal ausgerichtet und es war demzufolge keine Kraftzunahme zu detektieren. Sind die Polymerketten vollständig orientiert ist keine elastische Verstreckung mehr möglich, wodurch die Bindungsenergie überwunden wurde und die Polymerketten brachen. Dies zeigte sich in einem verjüngenden Schmelzestrang. Die Abziehungskraftkurve des reinen Polyethylens wurde als Referenz für die gefüllten Formulierungen herangezogen.

### Formulierungen mit Cloisite 10A

In Abbildung 27 sind die Ergebnisse mit dem Füllstoff Cloisite 10A dargestellt.

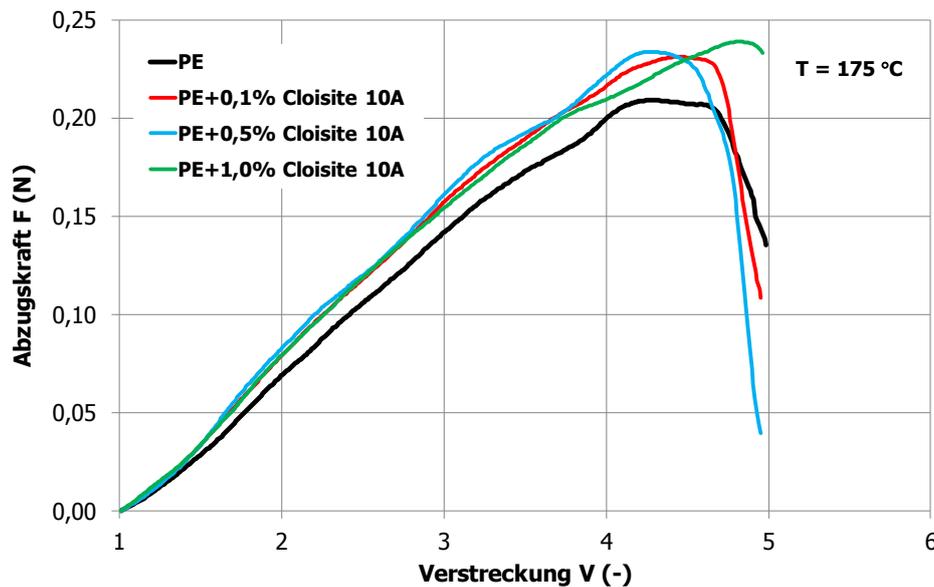


Abbildung 27: Abzugskraft in Abhängigkeit der Verstreckung für die Formulierungen mit Cloisite 10A. (Mittelwert aus mind. 10 Einzelmessungen)

Die Formulierungen mit Cloisite 10A zeigen einen steileren Anstieg im Vergleich zum reinen Polyethylen. Es ist bei diesem Nanofüllstoff zu erkennen, dass die Abzugskraft bis zu einer Verstreckung von  $V = 3$  vollkommen unabhängig von den gewählten Füllstoffkonzentrationen ist (siehe Tabelle 8). Die Erhöhung der Abzugskraft liegt bei dieser Verstreckung bei ca. 13 % im Vergleich zum reinen Polyethylen und lässt sich durch die beeinflussende Wirkung des Schichtsilikates auf die Beweglichkeit der Polymerkette und deren Orientierung zurückführen.

Tabelle 8: Abzugskraft der Formulierungen mit Cloisite 10A bei einer Verstreckung von  $V = 3$

Formulierung	Abzugskraft in N	Standardabweichung in N
Polyethylen	0,142	0,011
Polyethylen+0,1% Cloisite 15A	0,158	0,008
Polyethylen+0,5% Cloisite 15A	0,161	0,005
Polyethylen+1,0% Cloisite 15A	0,154	0,005

**Maximale Abzugskraft:**

Tendenziell ist, durch die Variation der Füllstoffkonzentration zwischen 0,1 – 1 Gew.%, eine Erhöhung der maximalen Abzugskraft von ca. 14 % zu erkennen (siehe Tabelle 9). Jedoch sind keine Unterschiede bei den gewählten Füllstoffkonzentrationen erreicht worden, weil eine Variation der Konzentration keinen signifikanten Einfluss auf die maximale Schmelzefestigkeit zeigt bzw. keine weitere Erhöhung detektiert werden konnte. Weiters ist zu erkennen, dass mit steigender Konzentration Cloisite 10A sich der ausgeprägte Bereich, wie beim reinen Polyethylen (maximale Abzugskraft im Verstreckungsbereich von ca. 4,3 - 4,65) ersichtlich ist, tendenziell verringert. Dies ist ein Indiz für die beeinflussende Wirkung des Nanofüllstoffes auf die Orientierung der Polymerketten im Bereich der maximalen Abzugskraft.

*Tabelle 9: Max. Abzugskraft und Standardabweichung für die Formulierung mit Cloisite 10A*

Formulierung	max. Abzugskraft in N	Standardabweichung in N
Polyethylen	0,209	0,022
Polyethylen+0,1% Cloisite 10A	0,231	0,009
Polyethylen+0,5% Cloisite 10A	0,234	0,010
Polyethylen+1,0% Cloisite 10A	0,239	0,015

Durch Zugabe dieses Füllstoffes wurde die maximale Erhöhung der Schmelzefestigkeit wahrscheinlich bei einer Konzentration von 0,1 Gew.% erreicht, weil die maximale Abzugskraft der Formulierungen mit Cloisite 10A unabhängig von den verwendeten Füllstoffkonzentrationen ist. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Versuche mit diesen Formulierungen gemacht.

### Formulierungen mit Cloisite 15A

Ein ähnliches Verhalten zeigen die Formulierungen mit dem Schichtsilikat Cloisite 15A, welche in Abbildung 28 ersichtlich sind.

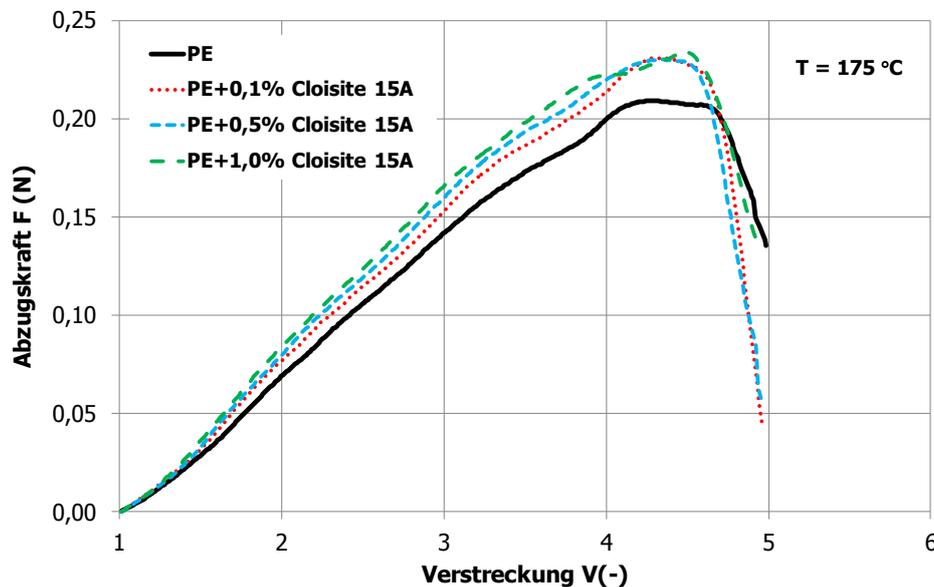


Abbildung 28: Abzugskraft in Abhängigkeit der Verstreckung für die Formulierungen mit Cloisite 15A. (Mittelwert aus mind. 10 Einzelmessungen)

Es zeigt sich ein steilerer Anstieg der Abziehungskraftkurve und es sieht aus als ob die Abzugskraft mit zunehmender Konzentration ansteigen würde. Aufgrund dessen wurde bei einer Verstreckung von  $V = 3$  die Abzugskraft und die Standardabweichung ermittelt (siehe Tabelle 10). Daraus ergibt sich ein Anstieg der Abzugskraft, durch Zugabe von 1 Gew.% Cloisite 15A, von ca. 17 %. Auch in Hinblick auf die Standardabweichung ist diese Erhöhung signifikant. Die Variation der Füllstoffkonzentration zeigt einen tendenziellen Anstieg der Abzugskraft mit steigendem Füllstoffanteil. Jedoch liegt diese Änderung im Bereich der Standardabweichung.

Tabelle 10: Abzugskraft der Formulierungen mit Cloisite 15A bei einer Verstreckung von  $V = 3$

Formulierung	Abzugskraft in N	Standardabweichung in N
Polyethylen	0,142	0,011
Polyethylen+0,1% Cloisite 15A	0,153	0,008
Polyethylen+0,5% Cloisite 15A	0,160	0,009
Polyethylen+1,0% Cloisite 15A	0,166	0,010

**Maximale Abzugskraft:**

Die maximale Abzugskraft sowie die Standardabweichung der Messung sind in Tabelle 11 ersichtlich. Die Formulierungen zeigen absolut gesehen eine Erhöhung der Abzugskraft von maximal ca. 12 %, sind jedoch unabhängig von den gewählten Konzentrationen. Auch bei diesem Füllstoff dürften die gewählten Konzentrationen in einem Plateau liegen, weil keine signifikante Änderung hinsichtlich maximaler Abzugskraft zu detektieren war. Ähnlich wie beim Schichtsilikat Cloisite 10A zeigt sich eine Beeinträchtigung der Polymerkettenorientierung, weil im Vergleich zum Polyethylen kein ausgeprägtes Plateau ersichtlich ist und die Abzugskraft nach dem Kraftmaximum unverzüglich abfällt.

*Tabelle 11: Maximale Abzugskraft und Standardabweichung für die Formulierung mit Cloisite 15A*

Formulierung	max. Abzugskraft in N	Standardabweichung in N
Polyethylen	0,209	0,022
Polyethylen+0,1% Cloisite 15A	0,231	0,013
Polyethylen+0,5% Cloisite 15A	0,230	0,015
Polyethylen+1,0% Cloisite 15A	0,234	0,012

Durch die Zugabe des Schichtsilikates Cloisite 15A zeigt sich eine Erhöhung im Bezug auf die maximale Schmelzefestigkeit, jedoch ist diese unabhängig von der gewählten Füllstoffkonzentration. Weil diese Erhöhung nicht signifikant ist, dürfte es mit diesem Füllstoff schwierig sein die Eigenschaften des Dämmstoffes, in Hinblick auf eine Reduktion der Wärmeleitfähigkeit, zu optimieren. Demzufolge wurden keine weiteren Versuche mit diesen Compounds gemacht.

**Vergleich der bisherigen Messergebnisse**

Abbildung 29 vergleicht die beiden Cloisitetypen mit dem ungefüllten Polyethylen. Es ist zu erkennen, dass die Zugabe der beiden Schichtsilikattypen nur eine geringfügige Erhöhung der maximalen Schmelzefestigkeit bewirkt hat. Weiters zeigt sich bei den Formulierungen mit Cloisite 10A und 15A keine signifikante Abhängigkeit von den gewählten Füllstoffkonzentrationen in Hinblick auf eine signifikante Änderung der maximalen Abzugskraft. Sie liegen alle im Bereich von ca. 0,235 N, was einer Erhöhung von ca. 10 % entspricht. Erwartet wurde allerdings eine signifikante Abhängigkeit der Schmelzefestigkeit von den gewählten Füllstoffkonzentrationen, da die Cloisitetypen unterschiedliche Oberflächenmodifizierungen besitzen. Die größere Steigung der Abzugskraftkurve könnte allerdings ein Indiz für die verstärkende Wirkung der Füllstoffe sein. Es konnte aber nicht gezeigt werden, dass die Steigung mit steigender Konzentration bzw. mit der maximalen Abzugskraft der Formulierungen korreliert.

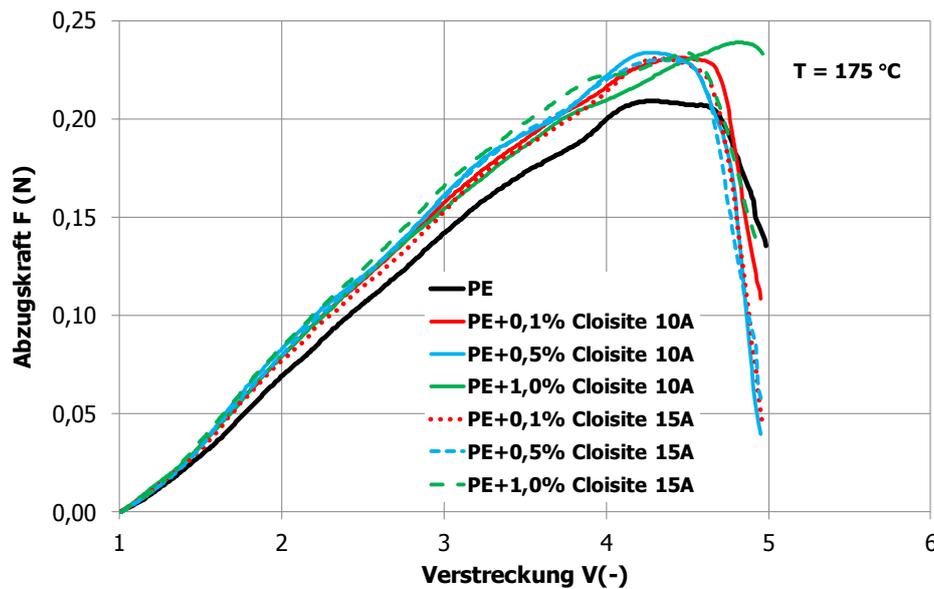


Abbildung 29: Gegenüberstellung der Abzugskraft in Abhängigkeit der Verstreckung für die Formulierungen mit Cloisite 10A und Cloisite 15A. (Mittelwert aus mind. 10 Einzelmessungen)

Aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenmodifizierungen von Cloisite 10A (2MBHT) und Cloisite 15A (2M2HT) wurde erwartet, dass sich bei gegebenen Verarbeitungsbedingungen, unterschiedliche Strukturen, wie Interkalierung oder Exfolierung, ausbilden und dies sich in einer wesentlichen Änderung der Abzugskraftkurve zeigen würde. Dies ist anhand der Messergebnisse allerdings nicht möglich. Um verbesserte Ergebnisse in Hinblick auf die Schmelzefestigkeit und daraus folgend auf das Schaumverhalten zu erhalten, müsste der Compoundierprozess bzw. die Beschichtung der Schichtsilikate oder der Typ des eingesetzten Compatibilizers optimiert werden. Denkbar wäre eine Analyse der Schneckendrehzahl, Verweilzeit, Massetemperatur in Hinblick auf die Ausbildung von exfolierten Strukturen. Bei diesen Untersuchungen sollte weiters abgeklärt werden wie hoch die Schmelzefestigkeit maximal sein muss um optimale Schaumeigenschaften zu erzielen.

### Formulierungen mit Nanofil 5

Die Ergebnisse mit dem Schichtsilikat Nanofil 5, welches dieselbe Oberflächenmodifizierung wie Cloisite 10A besitzt, bei jedoch größerem mittlerem Korndurchmesser, sind in Abbildung 30 ersichtlich.

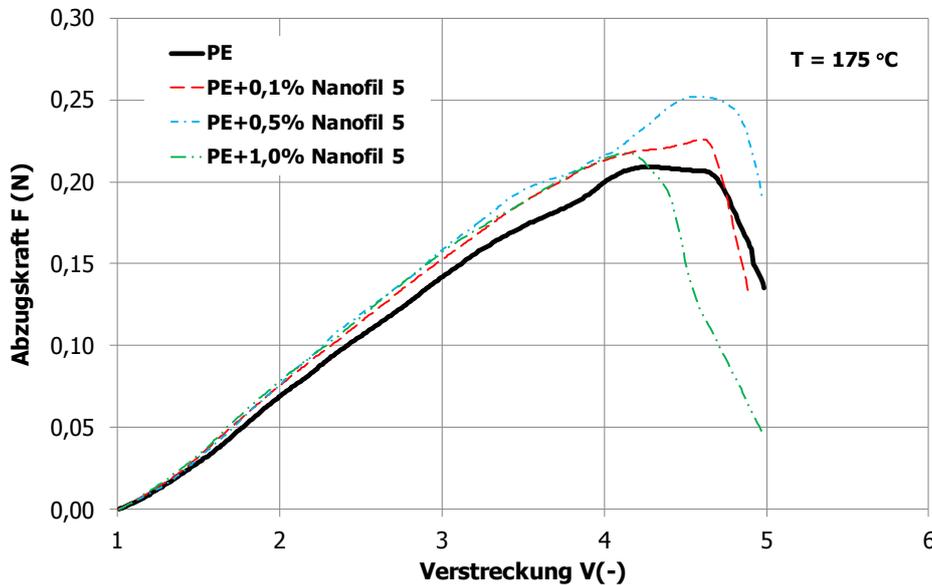


Abbildung 30: Abzugskraft in Abhängigkeit der Verstreckung für die Formulierungen mit Nanofil 5. (Mittelwert aus mind. 10 Einzelmessungen)

Wie bereits bei den zuvor untersuchten Füllstoff Cloisite zeigt sich auch beim Schichtsilikat Nanofil 5 ein von Beginn an höherer Anstieg der Abzugskraftkurve. Die absoluten Werte sowie die dazugehörigen Standardabweichungen bei einer Verstreckung von  $V = 3$  sind in Tabelle 12 ersichtlich. Die Abzugskraft liegt bei dieser Verstreckung um ca. 12 % höher, im Vergleich zum reinen Polyethylen und zeigt keine signifikante Abhängigkeit von den gewählten Füllstoffkonzentrationen.

Tabelle 12: Abzugskraft der Formulierungen mit Nanofil 5 bei einer Verstreckung von  $V = 3$

Formulierung	Abzugskraft in N	Standardabweichung in N
Polyethylen	0,142	0,011
Polyethylen+0,1% Nanofil 5	0,153	0,007
Polyethylen+0,5% Nanofil 5	0,159	0,007
Polyethylen+1,0% Nanofil 5	0,157	0,007

**Maximale Abzugskraft:**

In Tabelle 13 ist die maximale Abzugskraft der Formulierungen ersichtlich. Zu erkennen ist, dass die Formulierung mit 0,5 Gew.% Nanofil 5 die maximale Abzugskraft von  $0,252 \pm 0,009$  N besitzt. Dies entspricht einer Steigerung von ca. 20 % im Bezug auf das reine Polyethylen. Betrachtet man die Standardabweichung ist auch hier eine eindeutige Erhöhung bezüglich maximaler Schmelzefestigkeit, im Vergleich zum ungefüllten Polyethylen, zu erkennen. Die Formulierungen mit 0,1 und 1,0 Gew.% Nanofil 5 zeigen bezüglich der Standardabweichung explizit keine Erhöhung der Abzugskraft. Lediglich ein Trend in Richtung höherer Abzugskraft ist ersichtlich.

*Tabelle 13: Max. Abzugskraft und Standardabweichung für die Formulierung mit Nanofil 5*

Formulierung	max. Abzugskraft in N	Standardabweichung in N
Polyethylen	0,209	0,022
Polyethylen+0,1% Nanofil 5	0,226	0,020
Polyethylen+0,5% Nanofil 5	0,252	0,009
Polyethylen+1,0% Nanofil 5	0,218	0,011

Wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben, bildet sich für das ungefüllte Polyethylen, im Verstreckungsbereich von ca. 4,3 – 4,65 ein Plateau aus. Die maximale Abzugskraft liegt für 0,1 bzw. 0,5 Gew.% Nanofil 5 bei ca.  $V = 4,6$ . Die Verstreckung für die Formulierung mit 1,0 Gew.% beträgt ca.  $V = 4,15$  und liegt ca. 10 % tiefer als jene mit geringeren Konzentrationen. Dies bedeutet, dass die Entschlaufungen und Orientierungen der Polymerketten nur bis zur maximalen Abzugskraft stattfinden. Danach schränkt der Füllstoff jede weitere Orientierung in Abzugsrichtung ein, die Bindungsenergie der Polymerkette wird überwunden und diese beginnen zu brechen. Dies zeigt sich in einem sofortigen Abfall der Abzugskraft nach Erreichen der maximalen Abzugskraft und einer Verjüngung des Stranges, welche schlussendlich mit dem Bruch des Stranges einhergeht. Nanofil 5, sowie die zuvor beschriebenen Füllstoffe, zeigen keine verspröde Wirkung, weil der Bruch des Stranges bei gleicher maximaler Verstreckung ( $V \sim 5$ ) auftritt. Dies konnte auch bei der Durchführung der Versuche am Dehnungstester beobachtet werden.

Die Formulierung mit 0,1 Gew.% Nanofil 5 zeigt eine beinahe doppelt so hohe Standardabweichung als jene Formulierungen mit höherem Füllstoffanteil. Diese resultiert höchstwahrscheinlich aus Inhomogenitäten bei der Herstellung des Granulates. Geringe Anteile an Füllstoff lassen sich schwieriger verteilen als höhere. Demzufolge könnte es sein, dass es Aufgrund von Schwankungen bei der Zudosierung des Füllstoffes, dieser unregelmäßiger in der Polymermatrix verteilt ist. Schwankungen bei diesen geringen Füllstoffkonzentrationen wirken sich stärker aus, als jene bei höheren Konzentrationen. Im Vergleich zum Polyethylen ist die Standardabweichung ungefähr gleich. Dies würde

bedeuten, dass 0,1 Gew.% Nanofil 5 einfach zu wenig ist, um eine aussagekräftige Verstärkung des Materials, bei gegebenen Verarbeitungsbedingungen, zu erzielen.

Die Formulierung mit 1 Gew.% Nanofil 5 hat ungefähr dieselbe Abzugskraft wie die Formulierung mit 0,1 Gew.% Nanofil 5. Lediglich ein Trend in Richtung höherer maximaler Abzugskraft ist bei diesen Formulierungen ersichtlich, welcher aber im Bereich der Standardabweichung liegt. Jedoch ist zu erkennen, dass die maximale Abzugskraft bei der Formulierung mit 1 Gew.% Nanofil 5 bei einer geringeren Verstreckung auftritt.

Ein Indiz für die geringere maximale Abzugskraft und Verstreckung bei maximaler Abzugskraft, im Vergleich zu der Formulierung mit 0,1 und 0,5 Gew.% Nanofil 5, könnte sein, dass sich während der Verarbeitung vorwiegend interkalierte bzw. exfolierte Strukturen ausgebildet haben. Exfolierte Strukturen besitzen eine höhere Nukleierungswirkung. Dies sollte in einer ausgeprägten Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur, durch die Variation der Füllstoffkonzentration, erkennbar sein (siehe Kapitel 5.3). Sollten sich vorwiegend exfolierte Strukturen ausgebildet haben, müsste sich die Zelldichte des Schaumes erhöhen und als Folge die Wärmeleitfähigkeit senken. Auch die 20 – prozentige Erhöhung in der Abzugskraft sollte sich positiv auf die Zelldichte auswirken, weil dadurch die Zellen tendenziell weniger kollabieren und sich aufgrund dessen kleinere Zellen ausbilden sollten.

Resultierend aus den vielversprechenden Ergebnissen mit dem Füllstoff Nanofil 5 wurden mit diesem weitere Wärmeleitfähigkeitsmessungen gemacht (siehe dazu Kapitel 5.2).

### Formulierungen mit Cellulosefaser Tencel CP

Zusätzlich zu den Schichtsilikaten wurden auch, wie bereits erwähnt, Versuche mit Cellulosefaser gemacht. Die Abzugskraft, in Abhängigkeit der Verstreckung, ist in Abbildung 31 dargestellt.

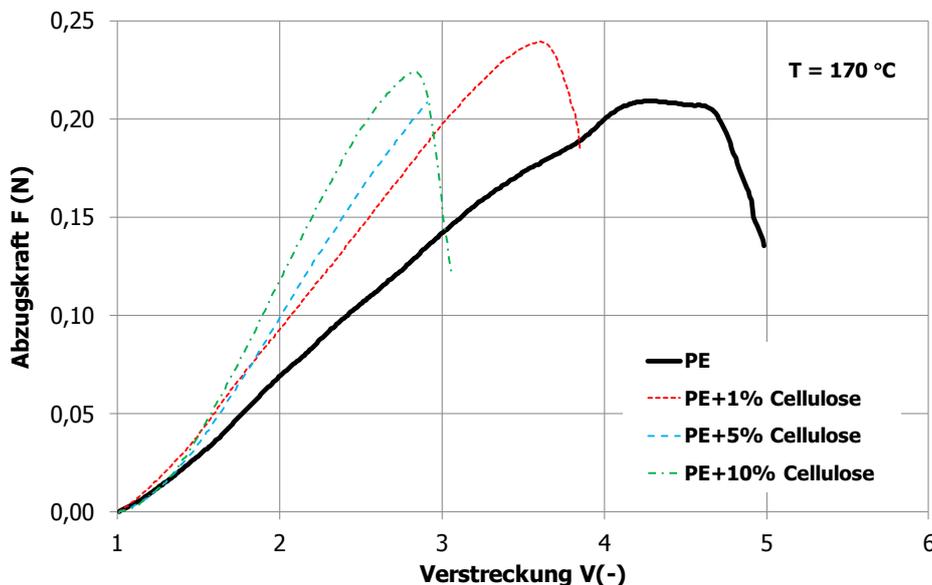


Abbildung 31: Abzugskraft in Abhängigkeit der Verstreckung für die Formulierungen mit Cellulosefaser. (Mittelwert aus mind. 10 Einzelmessungen)

Es ist erkennbar, dass der Anstieg dieser Formulierungen von der Füllstoffkonzentration abhängt. In Tabelle 14 ist dazu die Abzugskraft bei einer Verstreckung von  $V = 2,5$  dargestellt. Es zeigt sich ein Anstieg der Abzugskraft von ca. 85 % für die Formulierung mit 10 Gew.% Cellulosefaser. Weiters ist ein signifikanter Zusammenhang zwischen Anstieg und Füllstoffkonzentration ersichtlich. Nimmt die Konzentration zu, zeigt sich dies in einer größeren Steigung, wobei die Änderung der Steigung für 1 Gew.% Cellulosefaser höher ist als für 5 bzw. 10 Gew.%. Es ist zu erkennen, dass die Zunahme der Steigung, in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration, mit einer Reduktion der Verstreckung bei maximaler Abzugskraft einhergeht.

*Tabelle 14: Abzugskraft der Formulierungen mit Cellulose bei einer Verstreckung von  $V = 2,5$*

Formulierung	Abzugskraft in N	Standardabweichung in N
Polyethylen	0,106	0,008
Polyethylen+1% Cellulose	0,145	0,005
Polyethylen+5% Cellulose	0,165	0,008
Polyethylen+10% Cellulose	0,196	0,003

### **Maximale Abzugskraft:**

Das vielversprechendste Ergebnis in Hinblick auf maximale Abzugskraft liefert die Formulierung mit 1 Gew.% Cellulosefaser. Hierbei ist ein Anstieg der Abzugskraft von ca. 14 % zu erkennen, wobei diese aber bei einer geringeren Verstreckung ( $V \sim 3,6$ ) auftritt. Die Formulierung mit 5 Gew.% Cellulosefaser besitzt dieselbe maximale Abzugskraft wie das ungefüllte Polyethylen und tritt bei einer Verstreckung von  $V = 2,9$  auf. Zu erkennen ist hierbei auch die ausgeprägte versprödende Wirkung der Cellulosefaser, welche sich auch in einer geringeren Standardabweichung widerspiegelte. Der Schmelzestrang bricht sofort beim Erreichen der maximalen Abzugskraft. Die Abzugskraft der Formulierung mit 10 Gew.% Cellulosefaser liegt ca. 7 % höher als jene vom ungefüllten Polyethylen. Diese Erhöhung ist jedoch nicht signifikant, da sie im Bereich der Standardabweichung liegt. Der Anstieg der maximalen Abzugskraft beträgt absolut 0,015 N und tritt bei einer Verstreckung von  $V = 2,8$  auf.

Die Reduktion der maximalen Abzugskraft sowie der Verstreckung bei maximaler Abzugskraft über einem Cellulosefaseranteil von 1 Gew.% lässt sich durch eine von Beginn an stärkere Orientierung der Fasern im Schmelzestrang, begünstigt durch das Längen zu Durchmesser Verhältnis von ca. 30, begründen. Bei einem Faseranteil von 1 Gew.% ist die Beweglichkeit der Polymerkette noch höher, dementsprechend befinden sich mehr Verschlaufungen im Strang. Das Material reagiert daraufhin nicht so spröde und es wird eine höhere Abzugskraft benötigt um die Polymere und Fasern vollständig in Abzugsrichtung auszurichten. Die maximale Abzugskraft der Formulierungen sind in Tabelle 15 ersichtlich.

*Tabelle 15: Maximale Abzugskraft und Standardabweichung für die Formulierung mit Cellulosefaser*

Formulierung	max. Abzugskraft in N	Standardabweichung in N
Polyethylen	0,209	0,022
Polyethylen+1% Cellulose	0,239	0,014
Polyethylen+5% Cellulose	0,208	0,006
Polyethylen+10% Cellulose	0,224	0,012

Weiters besitzt diese Cellulosefaser, wie in Kapitel 5.3, Abbildung 38 ersichtlich, eine um ca. 7 K höhere Kristallisationstemperatur im Vergleich zum ungefüllten Polyethylen. Diese sollte die Nukleierungswirkung begünstigen und im Schaumstoff kleinere Zellen ergeben. Demzufolge müsste diese Cellulosefaser aufgrund ihrer Konzentrationsabhängigkeit, in Hinblick auf maximale Schmelzefestigkeit, sowie der geringeren Verstreckung bei maximaler Abzugskraft im Bezug auf das reine Polyethylen, es ermöglichen, die Zelldichte, maximale Expansion des Schaumstoffes und Zellgröße, in einem bestimmten Fenster nur durch Variation des Füllstoffgehaltes ändern können. Dies müsste jedoch in nachfolgenden Untersuchungen abgeklärt werden. Resultierend daraus wurden weitere Untersuchungen mit diesen Formulierungen gemacht.

### **Zusammenfassung der bisherigen Messergebnisse**

In Abbildung 32 sind die Ergebnisse der zwei vielversprechendsten Formulierungen (Cellulosefaser und Nanofil 5) gegenübergestellt. Anzumerken ist hierbei, dass die Abziehungskurven für die Formulierungen mit Cellulosefaser bei 170 °C bestimmt worden sind, da die Cellulosefaser ab einer Temperatur von 175 °C zum Abbau neigt. Die Abzugskraft der Formulierungen mit Nanofil 5 wurden bei 175 °C bestimmt. Es soll demnach nur gezeigt werden, wie diese unterschiedlichen Füllstoffe das Abzugsverhalten der Compounds beeinflussen.

Gut zu erkennen ist hierbei die Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration. Diese beeinflusst Eigenschaften wie z.B. maximale Abzugskraft, Verstreckung bei maximaler Abzugskraft sowie eine eintretende Versprödung signifikant.

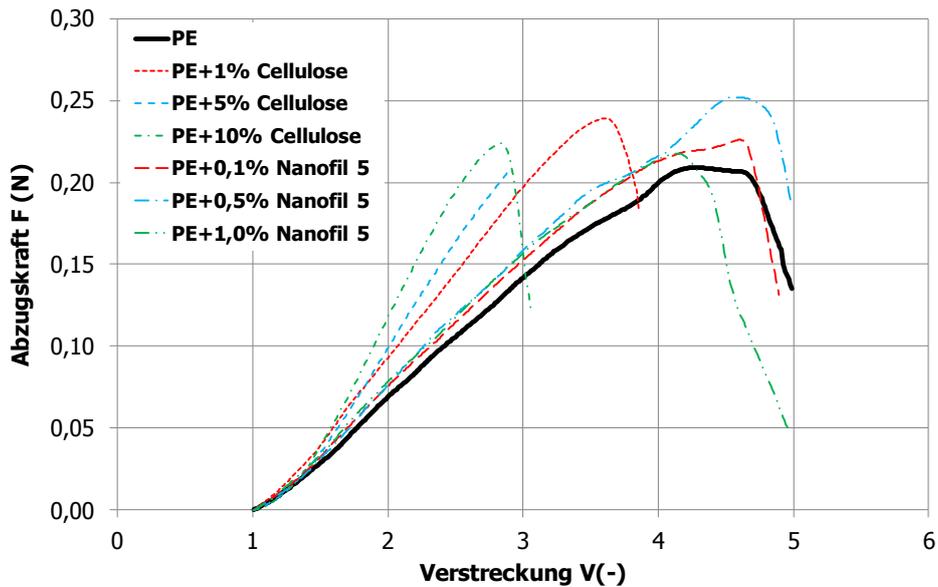


Abbildung 32: Gegenüberstellung der Abzugskraft in Abhängigkeit der Verstreckung für die Formulierungen mit Cellulosefaser (170 °C) und Nanofil 5 (175 °C). (Mittelwert aus mind. 10 Einzelmessungen)

Um eine Aussage über die maximale Steigerung der Abzugskraft, durch Zugabe von diversen Füllstoffen, machen zu können, ist es essentiell nicht nur die absoluten Werte heranzuziehen, sondern auch die Standardabweichung der einzelnen Messungen zu begutachten. Diese sind in Abbildung 33 grafisch dargestellt.

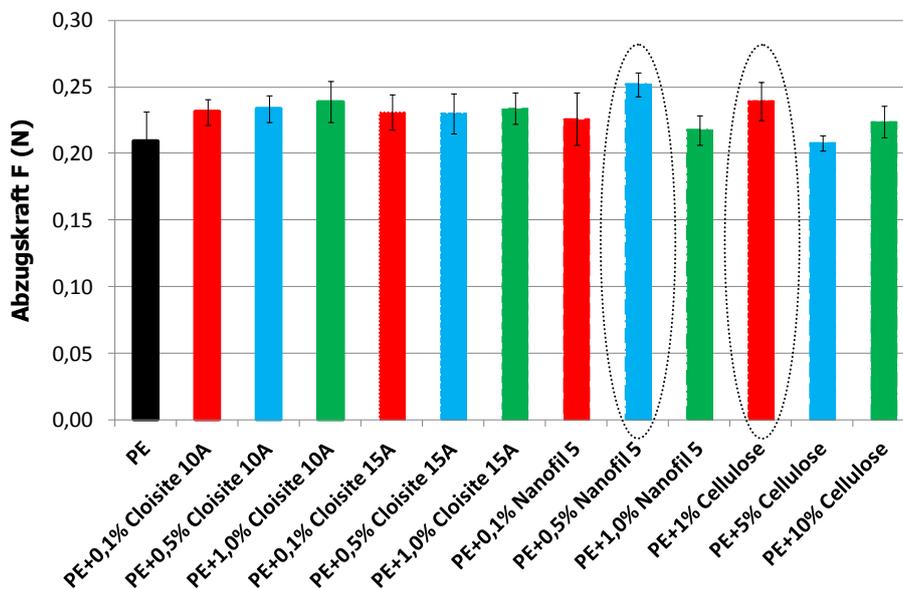


Abbildung 33: Gegenüberstellung der Standardabweichung der maximalen Abzugskraft für die einzelnen Formulierungen. (Mittelwert aus mind. 10 Einzelmessungen)

Daraus folgt, dass die vielversprechendsten Formulierungen, jene mit 0,5 Gew.% Nanofil 5 und jene mit 1 Gew.% Cellulose sind, weil diese die maximale Schmelzefestigkeit aufweisen.

Die Erhöhung der maximalen Abzugskraft von ca. 20 % für die Formulierung mit 0,5 Gew.% Nanofil 5 ist in Hinblick auf die Standardabweichung signifikant. Die Formulierung mit 1 Gew.% Cellulose liegt um ca. 14 % höher. In Hinblick auf die Standardabweichung ist diese Erhöhung allerdings nicht eindeutig. Diese Formulierung sollte aber aufgrund der höheren Kristallisationstemperatur als vielversprechend angesehen werden.

Beim Schichtsilikat Nanofil 5 dürften sich aufgrund der Füllstoffabhängigkeit der maximalen Abzugskraft unterschiedliche Strukturen wie Exfolierung und Interkalierung ausgebildet haben. Wahrscheinlich hat sich bei der Formulierung mit 0,5 Gew.% Nanofil 5 eine exfolierte Strukturen ausgebildet. Dies müsste jedoch mittels Röntgenstreuung oder Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) noch bestätigt werden. Wäre die Annahme richtig, würde dies das Nukleierungsverhalten dieser Formulierung wesentlich verbessern. Die Zellen würden klein bleiben, weil aufgrund der exfolierten Struktur, mehr Zellen zur gleichen Zeit zu wachsen beginnen und begünstigt würde dies durch die erhöhte Schmelzefestigkeit werden, weil dadurch das Kollabieren der Zellen inhibiert wird.

Die Formulierung mit Cellulosefaser zeigt ebenso eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration in Hinblick auf die maximale Schmelzefestigkeit. Grund hierfür wird bei geringen Konzentrationen die noch ausgeprägte Beweglichkeit der Polymerkette und die „geringere“ Wechselwirkung (Wahrscheinlichkeit, dass eine Polymerkette auf eine Faser trifft ist geringer) mit den Fasern sein. Steigt der Faseranteil wird die Beweglichkeit eingeschränkt, jedoch gibt es mehr Wechselwirkungen zwischen Faser und Polymerkette, die maximale Abzugskraft und Verstreckung bei maximaler Abzugskraft sinkt. Wird der Faseranteil weiter erhöht steigt die maximale Abzugskraft, aufgrund der starken Wechselwirkungen und der stark eingeschränkten Beweglichkeit der Polymerkette, wieder an. Allerdings verringert sich dadurch die Verstreckung und das Material reagiert spröder. Dementsprechend sollte die Formulierung mit 1 Gew.% Cellulosefaser als erfolgsversprechende angesehen werden. Um jedoch die Nukleierungswirkung der Cellulosefasercompounds zu erhöhen, wäre es denkbar andere Keimbildner hinzuzugeben.

Die Formulierungen mit Cloisite 10A und Cloisite 15A liefern eine zu geringe Erhöhung in Hinblick auf die Schmelzefestigkeit. Grund hierfür könnte ein nicht vorteilhafter Compatibilizer gewesen sein. Demzufolge war die Anbindung des Schichtsilikates Cloisite 10A und 15A nicht optimal zum Polyethylen und dies spiegelte sich in einem nur geringen Anstieg der Abzugskraft wieder. Weiters wäre es denkbar, dass durch die gegebenen Verarbeitungsbedingungen sich keine exfolierten bzw. interkalierten Strukturen ausgebildet haben und aus diesem Grund die Erhöhung der Abzugskraft eher minimal ausgefallen ist.

## 5.2 Ermitteln der Wärmeleitfähigkeit

Aufgrund von Energieaspekten sollte die Wärmeleitfähigkeit von Dämmstoffen so gering wie möglich sein. Es wurde deshalb versucht durch Zugabe von unterschiedlichen Füllstoffen die Schmelzefestigkeit des reinen Polyethylens zu erhöhen, weil dies mit einer Reduktion der Zellgröße einhergeht. Kleinere Zellen und eine homogenere Zellverteilung erhöhen die Isolationswirkung des geschäumten Kunststoffes. Als Folge dessen sollte sich eine reduzierte Wärmeleitfähigkeit im Dämmstoff ergeben. Die Wärmeleitfähigkeit von Füllstoffen ist im Allgemeinen höher als diejenige von polymeren Stoffen. Dies wurde durch die Wahl von

geringen Konzentrationen an Füllstoff berücksichtigt. Folglich sollte nur eine geringe Änderung der Wärmeleitfähigkeit der kompakten Formulierungen zu detektieren sein.

Die Wärmeleitfähigkeit der ungeschäumten Formulierungen, im Temperaturbereich zwischen 20 – 45 °C gemessen am Hot Disk sowie über der Kristallisationstemperatur, bestimmt mittels K-System II, ist in Abbildung 34 ersichtlich. Anzumerken ist, dass mittels Hot Disk die Wärmeleitfähigkeit bei polymeren Stoffen nur bis zur Erweichungstemperatur bestimmt werden kann und die Wärmeleitfähigkeitswerte nicht direkt mit jenen vom K-System II zu vergleichen sind. Werden die Standardabweichungen der Messergebnisse und die Messgenauigkeit der Prüfmethode miteinander verglichen (siehe Abbildung 35) ist zu erkennen, dass die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse genauer ist als die Herstellerangabe (K-System II ~ 8 %, Hot Disk < 5 %). Im Weiteren wird nicht die gemessene Standardabweichung, sondern die Angaben des Herstellers herangezogen um die Messwerte der Wärmeleitfähigkeit miteinander zu vergleichen. Begründet wird dies durch die Fehleranfälligkeit beim Anpassen der Regressionsgeraden.

Für das ungefüllte Polyethylen liegt die Wärmeleitfähigkeit im Schmelzbereich bei ca. 0,21 W/m K und kann im Temperaturbereich von ca. 100 – 180 °C als konstant angenommen werden. Die Formulierungen mit Nanofil 5 zeigen dieselbe Wärmeleitfähigkeit wie das reine Polyethylen. Ein 20 – prozentiger Anstieg bei den Formulierungen mit Cellulosefaser könnte in Hinblick auf die Verarbeitung einen positiven Effekt erzielen. Diese Compounds können bei niedrigeren Temperaturen aufgeschmolzen werden, welches eine Reduktion der Energiekosten bei der Herstellung mit sich bringen würde. Weiters zeigt sich, dass beide Formulierungen unabhängig von den gewählten Füllstoffkonzentrationen sind bzw. die Abhängigkeit konnte aufgrund der Genauigkeit der Messmethode nicht bestimmt werden. Ein Grund hierfür sind die geringen Konzentrationen an Füllstoff.

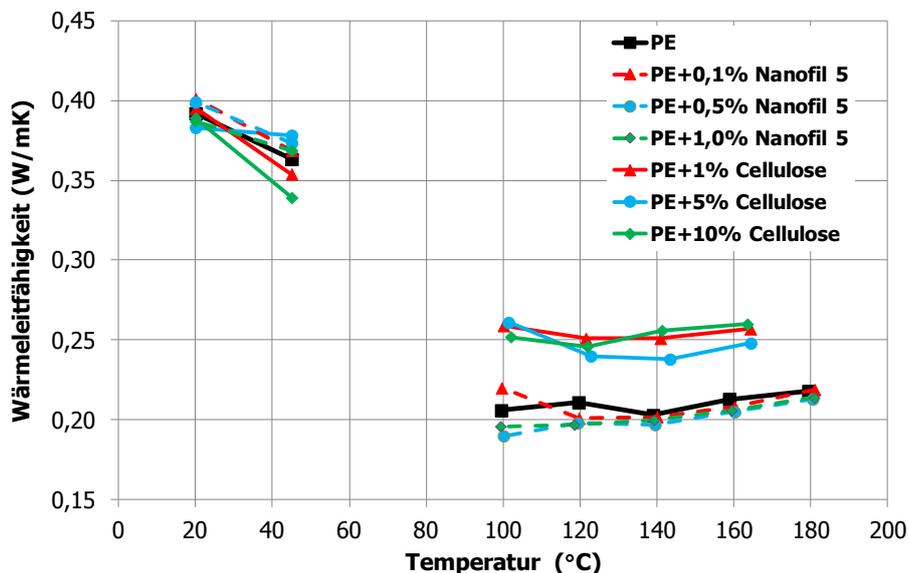


Abbildung 34: Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur

## 5. Messergebnisse und Interpretation

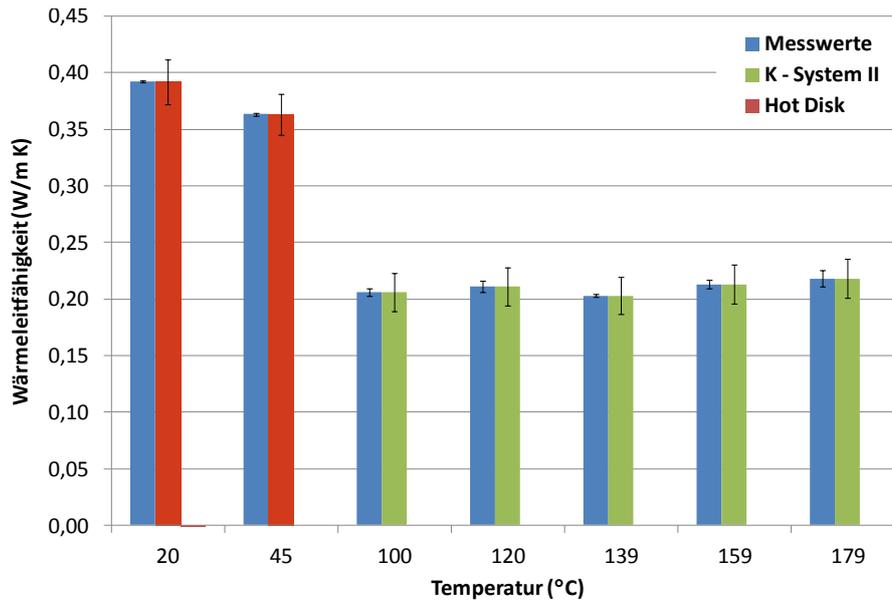


Abbildung 35: Ermittelte Standardabweichungen und Prüfgenauigkeit laut Hersteller, exemplarisch für Polyethylen

In Abbildung 36 ist die Wärmeleitfähigkeit, gemessen am Hot Disk, vergrößert dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Standardabweichung nur für das ungefüllte Polyethylen dargestellt.

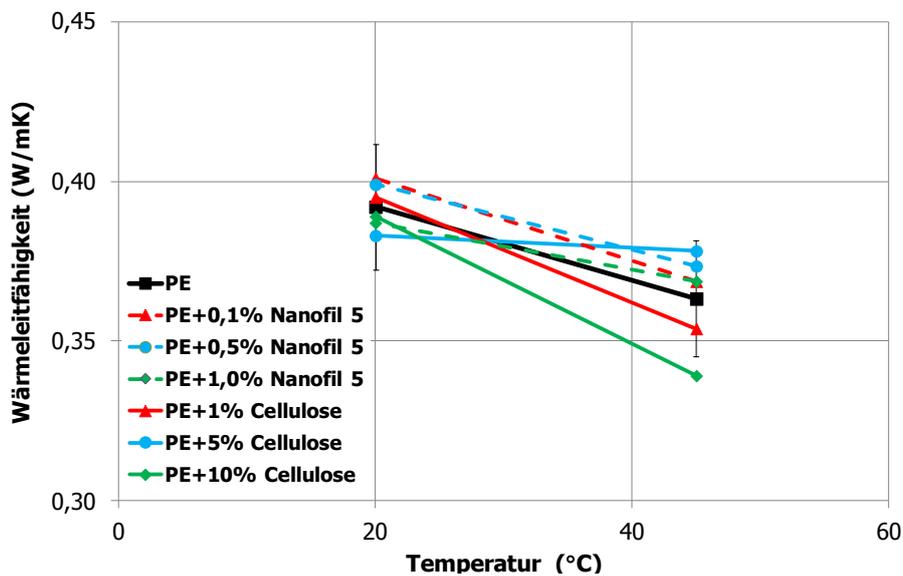


Abbildung 36: Wärmeleitfähigkeit im Anwendungsbereich, gemessen am Hot Disk

Im Feststoffbereich ist für das Polyethylen ein geringer Abfall von 0,39 auf 0,36 W/m K erkennbar. Dieser ist jedoch vernachlässigbar, weil die Änderung der Wärmeleitfähigkeit unter der Messgenauigkeit der Prüfmethode liegt. Sowohl die Formulierungen mit Nanofil 5 als auch jene mit Cellulose zeigen keine signifikanten Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit. Die Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Formulierungen liegen bei 20 °C alle im Bereich der Messgenauigkeit von  $\pm 0,02$  W/m K. Einzig die Formulierung mit 10 Gew.% Cellulosefaser

zeigt eine Tendenz hingehend niedriger Wärmeleitfähigkeit. Jedoch besitzt diese Formulierung eine geringere Schmelzefestigkeit und folgedessen müsste die Wärmeleitfähigkeit im Schaumstoff höher sein, weil dadurch größere Zellen entstehen sollten. Diese Ergebnisse sind trotzdem sehr positiv zu bewerten weil sich bei den ungeschäumten Formulierungen zeigte, dass die Zugabe diverser Füllstoffe die Wärmeleitfähigkeit im Anwendungsbereich nicht erhöht hat. In Hinblick auf die höhere maximale Schmelzefestigkeit der Formulierungen sollte es demnach möglich sein, Dämmstoffe mit reduzierter Wärmeleitfähigkeit herzustellen.

### 5.3 Gegenüberstellung der maximalen Abzugskraft und Wärmeleitfähigkeit

In Tabelle 16 sind die bisherigen Ergebnisse gegenübergestellt. Aufgrund der Messgenauigkeit der beiden Prüfmethode wurde für die Wärmeleitfähigkeit repräsentativ für den Schmelzbereich  $T = 120\text{ °C}$  und für den Anwendungsbereich  $T = 20\text{ °C}$  gewählt.

*Tabelle 16: Gegenüberstellung der maximalen Abzugskraft und Wärmeleitfähigkeit*

Bezeichnung	Maximale Abzugskraft		Wärmeleitfähigkeit bei 20 °C		Wärmeleitfähigkeit bei 120 °C	
	Mittelwert (N)	STABW (N)	Mittelwert (W/m K)	STABW 5 % (W/m K)	Mittelwert (W/m K)	STABW 8 % (W/m K)
PE	0,209	0,022	0,392	0,020	0,211	0,017
PE+0,1 % Nanofil5	0,226	0,020	0,401	0,020	0,201	0,016
PE+0,5 % Nanofil5	0,252	0,009	0,399	0,020	0,198	0,016
PE+1,0 % Nanofil5	0,218	0,011	0,387	0,019	0,197	0,016
PE+1 % Cellulose	0,239	0,014	0,395	0,020	0,259	0,021
PE+5 % Cellulose	0,208	0,006	0,383	0,019	0,261	0,021
PE+10 % Cellulose	0,224	0,012	0,389	0,019	0,252	0,020

Durch die Zugabe des Schichtsilikates Nanofil 5 bzw. der Cellulosefaser ist es, durch Variation der Füllstoffkonzentration im Bereich von 0,1 – 1,0 Gew.% bzw. 1 – 10 Gew.%, möglich die Schmelzefestigkeit, im Vergleich zum reinen Polyethylen, maximal ca. 20 bzw. 14 % zu erhöhen. Die Formulierung mit 0,5 Gew.% Nanofil 5 zeigt die höchste maximale Abzugskraft von  $0,252 \pm 0,009\text{ N}$ . Dies entspricht einer Erhöhung von ca. 20 %. Auch konnte durch die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit gezeigt werden, dass durch die Zugabe des

Füllstoffes diese sich weder im Schmelze- bzw. Feststoffbereich erhöht hat. Durch die Zugabe des Füllstoffes Nanofil 5 sollten sich unterschiedliche Strukturen (Interkalierung und Exfolierung) ausgebildet haben, weil die Formulierung mit 0,1 Gew.% bzw. 1 Gew.% eine geringere Schmelzefestigkeit besitzt als jene mit 0,5 Gew.% Nanofil 5. Dies müsste sich, wie bereits erwähnt, durch eine signifikante Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur zeigen. Exfolierte Strukturen von Schichtsilikaten erhöhen erfahrungsgemäß die Nukleierungswirkung. Diese spielt beim Schäumprozess eine essentielle Rolle. Je höher sie ist desto kleiner und homogener wird die Zellgröße, weil bei selber Treibmittelkonzentration bei der Zellnukleierung mehr Zellen zur gleichen Zeit zu wachsen beginnen. Desweiteren wird durch eine höhere Schmelzefestigkeit das Kollabieren der Zellen verringert. Auch die Formulierung mit 1 Gew.% Cellulosefaser bringt eine Erhöhung der Schmelzefestigkeit von ca. 14 %, bei gleicher Wärmeleitfähigkeit im Feststoffbereich, mit sich. Im Schmelzbereich ist diese höher, was sich positiv auswirken müsste und eine Energieeinsparung bei der Verarbeitung zur Folge haben könnte. Die Reduktion der Verstreckung bei maximaler Abzugskraft und deren Auswirkung auf die maximale Expansion des Schaumstoffes, Zelldichte und Zellgröße müsste in weiteren Untersuchungen abgeklärt werden. Im Weiteren müsste die Cellulosefaser ähnliche Eigenschaftsverbesserungen in Hinblick auf eine reduzierte Wärmeleitfähigkeit, wie das zuvor erwähnte Schichtsilikat, aufweisen.

#### 5.4 Bestimmung der Kristallinität mittels DSC Messungen

Die Kristallinität einer Probe wird aus dem Schmelzverhalten bestimmt. Dabei stellt sich das Problem der Schmelzenthalpie einer fiktiven 100 – prozentig kristallinen Referenzprobe. Zudem hat die Wahl der Basisline und die Integrationsgrenzen einen wesentlichen Einfluss auf das Ergebnis. Aus diesem Grund wird bei nachfolgender Betrachtung der Kristallinität nicht als Absolutwert bewertet, sondern gezeigt, ob es Tendenzen zu höherer oder niedrigerer Kristallinität gibt. Zu erwähnen sei hierbei noch, dass es sich nachfolgend um Einpunktmesswerte handelt. In Abbildung 37 ist die Kristallinität des reinen Polyethylens und der einzelnen Formulierungen dargestellt.

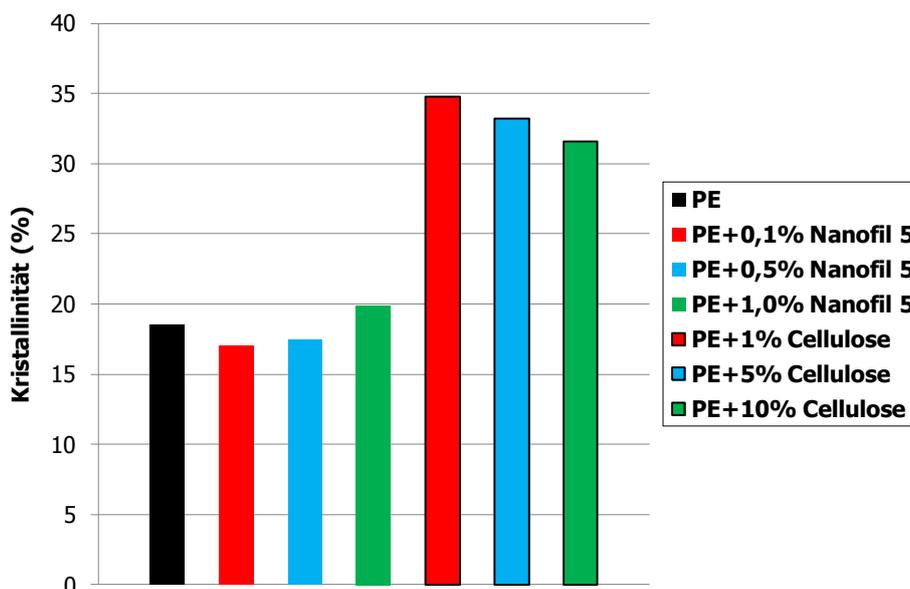


Abbildung 37: Kristallinität der einzelnen Formulierungen

Das reine Polyethylen besitzt, sowie die Formulierungen mit Nanofil 5, eine ähnliche Kristallinität. Einzig die Formulierung mit 1 Gew.% Nanofil 5 zeigt eine geringe Tendenz zu einer höheren Kristallinität im Bezug auf die Formulierung mit 0,1 Gew.%. Entgegen der Erwartung, dass die Kristallinität dieser Formulierungen eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit zeigen, bedingt durch unterschiedliche Strukturen (aufgrund der höheren und unterschiedlichen maximalen Schmelzefestigkeit und der Abhängigkeit der Verstreckung bei maximaler Abzugskraft), zeigt sich dies allerdings nicht. Exfolierte Strukturen sollten ein höheres Nukleierungsvermögen aufgrund der homogen in der Schmelze verteilten delaminierten Silikatschichten aufweisen. Basierend auf den Ergebnissen der Kristallinität ist davon auszugehen, dass sich wahrscheinlich nur interkalierte Strukturen ausgebildet haben. Diese Annahme wird durch die in Abbildung 38 ersichtliche Kristallisationstemperatur bestärkt. Im Vergleich zum reinen Polyethylen ist ein Anstieg der Kristallisationstemperatur von nur ca. 4 K zu detektieren und diese ist unabhängig von den gewählten Füllstoffkonzentrationen. Dabei müsste eine vorwiegend exfolierte Struktur eine höhere Kristallisationstemperatur aufweisen als interkalierte Anordnungen.

Im Vergleich dazu ist ein Anstieg der Kristallinität von ca. 65 % bei der Formulierung mit 1 Gew.% Cellulose ersichtlich und eine tendenziell sinkende Kristallinität mit steigendem Faseranteil. Die Cellulosefaser zeigt im Vergleich zu den Formulierungen mit Nanofil 5 eine erhöhte Kristallisationstemperatur von ca. 99 °C. Dieser Anstieg von ca. 7 K ist mit einer besseren Nukleierungswirkung gleichzusetzen. Tendenziell fällt diese allerdings mit steigender Faserkonzentration leicht ab, weil die Fasern als Störstellen wirken und somit die Kristallisation mit steigender Konzentration hemmen. Selbiges ist bei der Kristallinität in Abbildung 37 zu erkennen.

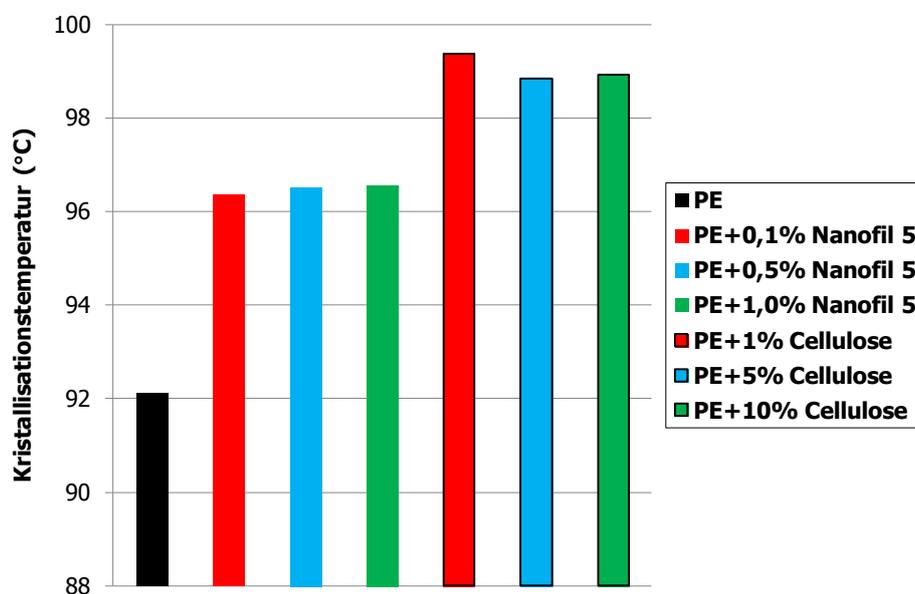


Abbildung 38: Kristallisationstemperatur von Polyethylen und der Formulierungen

Folglich ist durch die Zugabe der beiden Füllstoffe ein Potential zur Verbesserung der Nukleierungswirkung vorhanden. Dies wirkt sich positiv auf die Schaumeigenschaften wie Zelldichte und Zellgröße aus. Obwohl die Cellulosefaser eine erhöhte Kristallinität aufweist, wurde die Wärmeleitfähigkeit, im Vergleich zum Polyethylen nicht signifikant erhöht. Aus den Untersuchungen mittels DSC folgt, dass in den Formulierungen mit Nanofil 5 weiteres Potential zur Erhöhung der Nukleierungswirkung steckt. Durch Optimierung des Extrusionsprozesses sollte es möglich sein vorwiegend exfolierte Strukturen zu erlangen und diese könnte zu einer weiteren Erhöhung der Schmelzefestigkeit führen. Resultierend daraus würden sich die Schaumeigenschaften wesentlich verbessern.

## 5.5 Kennwerte aus dem Zugversuch

Die einzelnen Formulierungen wurden hinsichtlich ihrer mechanischen Kennwerte charakterisiert. In Abbildung 39 und Abbildung 40 sind die Ergebnisse der Zugprüfung ersichtlich.

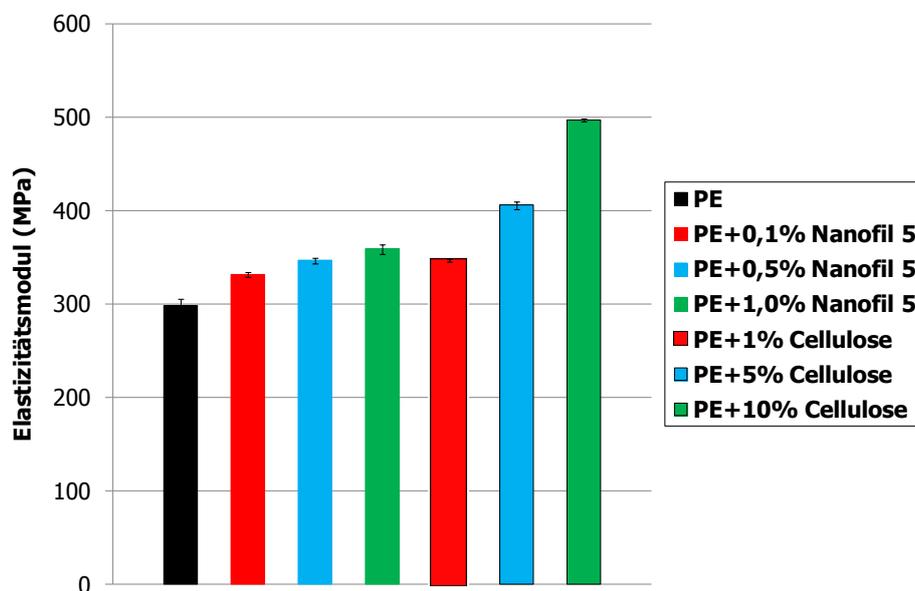


Abbildung 39: Elastizitätsmodul der einzelnen Formulierungen

Es ist zu erkennen, dass der Elastizitätsmodul mit steigender Füllstoffkonzentration sowohl beim Schichtsilikat als auch bei der Cellulosefaser ansteigt. Dies hängt beim Schichtsilikat mit der verstärkenden Wirkung zusammen. Bei den Formulierungen mit Cellulosefaser dominiert der verstärkende und versprödende Effekt der Cellulosefaser, weil die Beweglichkeit der Polymerketten durch die Fasern beeinflusst wird.

Roberts et al. [41] beschreibt in Untersuchungen den Zusammenhang von Elastizitätsmodul und Dichte bezogen auf geschlossenzellige Schäume folgendermaßen:

$$\frac{E}{E_s} \sim \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^n \quad (19)$$

Hier steht  $E$  für den Elastizitätsmodul des kompakten Materials,  $E_s$  für den Elastizitätsmodul des Schaumes,  $\rho$  für die Dichte des ungeschäumten Materials,  $\rho_s$  für die Dichte des geschäumten Materials und  $n$  liegt für geschlossenzellige Schäume zwischen  $1 < n < 2$ .

Bei näherer Betrachtung der Verstreckung bei maximaler Abzugskraft (siehe Kapitel 5, Abbildung 32 und Tabelle 17) mit dem Elastizitätsmodul lässt sich mit Hilfe Gleichung 21 folgender Zusammenhang erkennen: Ein Anstieg des Elastizitätsmoduls korreliert mit einer Reduzierung der Verstreckung bei maximaler Abzugskraft. Ein geringeres Verstreckungspotential des Materials müsste mit einer Verringerung der maximalen Expansion des Schaumes einhergehen. Aber aufgrund der höheren Schmelzfestigkeit und der verbesserten Nukleierungswirkung beider Füllstoffe müsste sich dies wiederum positiv auf die Zelldichte auswirken und die Entstehung kleiner Zellen begünstigen. Zur Folge hätte dies einen Schaum, der zwar eine geringere Expansion besitzt, bei jedoch reduzierter Schaumdichte. Kleine Schaumzellen bzw. eine geringe Schaumdichte zeigen sich wiederum in einem Abfall der Wärmeleitfähigkeit und die Dämmwirkung des Schaumes steigt.

Als Schlussfolgerung könnte der in Gleichung 21 beschriebene Zusammenhang durch Einbeziehung der Schmelzfestigkeit folgendermaßen erweitert werden: Der Elastizitätsmodul, bestimmt bei den Formulierungen mit maximaler Schmelzfestigkeit (1 Gew.% Cellulosefaser sowie 0,5 Gew.% Nanofil 5) korreliert mit einer Reduktion der Schaumdichte und diese wiederum mit der Wärmeleitfähigkeit, mit hoher Wahrscheinlichkeit mit einem Materialgesetz beschrieben werden.

*Tabelle 17: Gegenüberstellung von E – Modul, Abzugskraft und Verstreckung bei maximaler Abzugskraft der Formulierungen mit Nanofil 5 sowie Cellulosefaser*

Formulierung	E-Modul in MPa	Maximale Abzugskraft in N	Verstreckung bei max. Abzugskraft
Polyethylen	298	0,209	4,30 – 4,65
Polyethylen+0,1% Nanofil 5	331	0,226	4,60
Polyethylen+0,5% Nanofil 5	347	0,252	4,60
Polyethylen+1,0% Nanofil 5	359	0,218	4,15
Polyethylen+1% Cellulose	347	0,239	3,60
Polyethylen+5% Cellulose	406	0,208	2,90
Polyethylen+10% Cellulose	497	0,224	2,80

Die Zugfestigkeiten der ungeschäumten Compounds sowie für das ungefüllte Polyethylen sind in Abbildung 40 ersichtlich. Diese sind für die Formulierungen mit Nanofil 5 geringfügig niedriger als jene vom reinen Polyethylen ( $11,6 \pm 0,36$  N) und es zeigt sich, dass die Zugfestigkeiten als unabhängig vom untersuchten Schichtsilikatanteil angenommen werden können. Die Formulierungen mit Cellulosefaser zeigen bei 1 Gew.% annähernd den selben Zugfestigkeitswert wie das Polyethylen. Sie fällt danach aber mit steigendem Faseranteil ab.

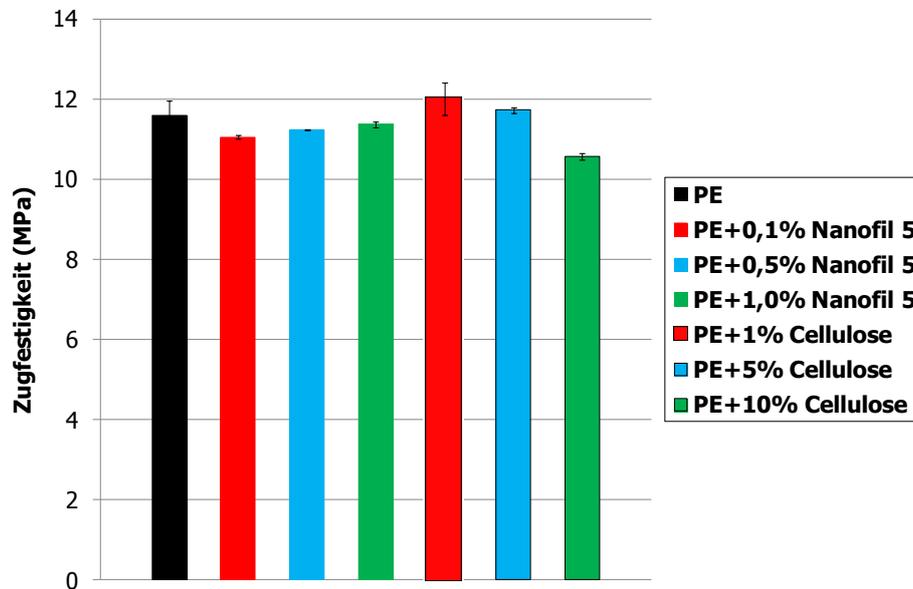


Abbildung 40: Zugfestigkeit der einzelnen Formulierungen

Für die Anwendung von Dämmstoffen sind im Allgemeinen die Bruchspannung sowie die Bruchdehnung nicht von Bedeutung.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Masterarbeit beschäftigte sich mit der Optimierung von Dämmstoffen in Hinblick auf eine Reduktion der Wärmeleitfähigkeit. Dies sollte erreicht werden, indem die Schmelzefestigkeit erhöht wird. Eine erhöhte Schmelzefestigkeit des kompakten Polyethylens FT5230 wurde durch Zugabe von unterschiedlichen Füllstoffen und Variation der Füllstoffkonzentration angestrebt. Diese hat einen signifikanten Einfluss auf die Zellgröße, das Kollabieren der Schaumzelle, die Zelldichte und somit auf die Wärmeleitfähigkeit des Dämmstoffes.

Um diese Thematik effektiv umzusetzen wurden zuerst aus den ausgewählten Füllstoffen Cloisite 10A, 15A und Nanofil 5, dem Compatibilizer Scona TSPE und dem Polyethylen FT5230 ein 40 gewichtsprozentiges Masterbatch hergestellt. In einem zweiten Compoundierschritt wurde dieses auf die Konzentration von 0,1, 0,5 und 1 Gew.% Füllstoff verdünnt. Zu diesem Zweck wurde ein gleichlaufender Doppelschneckenextruder (Theysohn TSK 30/40) verwendet. Diese Verfahrensweise sollte es ermöglichen die Schichtsilikatpakete homogen zu verteilen sowie begünstigt durch die längere Verweilzeit und höhere Misch- und Scherwirkung die Delamination der Silikatschichten (Exfolierung) begünstigen. Außerdem kam eine Cellulosefaser (Tencel CP) aufgrund von positiver Effekte auf die Zelldichte zum Einsatz. Die Einarbeitung der Cellulosefaser in das Polymer erfolgte versuchsweise am Knetter Haake Rheomix.

Die Abzugskraft, welche mit der Schmelzefestigkeit gleichzusetzen ist, wurde am Hochdruckkapillarrheometer, Göttfert Rheograph 2002, mittels Dehnungstester Göttfert Rheotens 71.97 bestimmt. Es zeigte sich, dass die Formulierungen mit Cloisite 10A und 15A nur eine geringe Erhöhung der Schmelzefestigkeit von ca. 12 % bzw. 10 % bei einer Konzentration von 1 Gew.% Füllstoff ergab. Diese Erhöhung ist allerdings nicht signifikant, da diese im Bereich der Standardabweichung liegt. Um verbesserte Ergebnisse in Hinblick auf die Schmelzefestigkeit und daraus folgend auf das Schaumverhalten zu erhalten, sollte in nächsten Schritten der Compoundierprozess bzw. die Beschichtung der Schichtsilikate oder der Typ des eingesetzten Compatibilizers optimiert werden.

Die Polyethylen Nanofil 5 Compounds zeigten, bei einem Schichtsilikatanteil von 0,5 Gew.%, die höchste maximale Schmelzefestigkeit von  $0,252 \pm 0,009$  N. Dies entspricht einer Erhöhung von relativ ca. 20 %. Weiters zeigten die Formulierungen mit Nanofil 5 eine signifikante Abhängigkeit vom Schichtsilikatanteil. Es könnte sein, dass hier die Diffusion der Polymerkette zwischen die Schichten begünstigt war. Eine anschließende Delaminierung der Schichten ermöglichte die Bildung von exfolierten Strukturen. Die Formulierungen mit 0,1 und 1 Gew.% Nanofil 5 liegen, im Bezug auf die maximale Abzugskraft, nur unwesentlich höher als das Grundpolymer ( $0,209 \pm 0,022$  N). Die Variation der Füllstoffkonzentration zwischen 1 und 10 Gew.% Cellulosefaser ergab bei 1 Gew.% eine maximale Abzugskraft von  $0,239 \pm 0,014$  N und eine signifikante Änderung der Verstreckung bei maximaler Schmelzefestigkeit. Die höher gefüllten Formulierungen liegen, im Bezug auf die Schmelzefestigkeit, im Bereich des ungefüllten Polyethylens.

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, in Abhängigkeit von der Temperatur, wurde eingangs mittels linearer Wärmequelle am K - System II durchgeführt. Hierbei stellte sich

jedoch heraus, dass die Ergebnisse im Feststoffbereich nicht mit jenen aus der Literatur korrelierten. Ein zu hohes Schwindungspotential des Polyethylens dürfte der Grund dafür gewesen sein. Unterhalb der Kristallisationstemperatur löste sich demnach das Polymer von der konstant temperierten Zylinderwand und Luft störte die Wärmeübertragung. Dies dürfte den enormen Abfall der Wärmeleitfähigkeit im Feststoffbereich verursacht haben. Um der Schwindung entgegenzuwirken bzw. eine zu geringe Komprimierung und etwaige Lufteinschlüsse beim Befüllen des Zylinders auszuschließen, wurde die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit unter einem Druck von 10 bar am Hochdruckkapillarrheometer Göttfert Rheograph 2002 wiederholt. Druckinduzierte Kristallisation und infolge dessen eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit kann hierbei noch vernachlässigt werden. Es zeigte sich auch unter diesen Bedingungen ein Abfall der Wärmeleitfähigkeit im Feststoffbereich. Aus diesem Grund wurden für den Feststoffbereich mit der Hot Disk Methode Messungen bei Raumtemperatur und bei 45 °C durchgeführt. Dafür wurden aus den einzelnen Formulierungen 4 mm dicke Platten an der Plattenpresse hergestellt.

Die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen sind vielversprechend. Durch Zugabe des Füllstoffes Nanofil 5 wurde die Wärmeleitfähigkeit, unabhängig vom Schichtsilikatanteil, im Bezug auf das ungefüllte Polyethylen nicht erhöht. Durch die Steigerung der maximalen Schmelzefestigkeit sollte dies im Schaumstoff eine geringere Zellgröße hervorrufen und demnach die Wärmeleitfähigkeit signifikant senken. Weiters würde der Einsatz von nur 0,5 Gew% Nanofil 5 (maximale Schmelzefestigkeit dieser Formulierung) die Herstellkosten des Dämmstoffes nur unwesentlich erhöhen. Die Wärmeleitfähigkeit der Mischungen mit Cellulosefaser liegt oberhalb der Kristallisationstemperatur ca. 20 % höher als jene vom reinen Polyethylen. Dieser Anstieg kann vorteilhaft für die Verarbeitung sein. Demnach kann eine niedrigere Temperatur bei der Verarbeitung angestrebt werden. Diese Reduktion würde ein nachhaltiges Einsparungspotential der Energiekosten mit sich bringen. Im Anwendungsbereich liegen diese Formulierungen im Bereich des Polyethylens. Aufgrund der höheren maximalen Schmelzefestigkeit der Formulierung mit 1 Gew.% Cellulosefaser sollte sich, ähnlich wie bei den Mischungen mit Nanofil 5, eine kleinere Zellgröße des Schaumes ergeben. Diese würde die Wärmeleitfähigkeit des Dämmstoffes schließlich reduzieren. Aufgrund der geringeren Verstreckungen bei maximaler Abzugskraft müsste sich dies in einer Verringerung der maximal möglichen Expansion des Schaumes sichtbar machen.

Untersuchungen der Kristallinität und der Kristallisationstemperaturen bestätigen die vorher angenommene unterschiedlichen Strukturen der Schichtsilikate in der Polyethylenmatrix nicht. Es ist wahrscheinlich davon auszugehen, dass sich aufgrund ähnlicher Kristallinität verglichen mit dem reinen Polyethylen, von einer interkalierten Struktur auszugehen ist, da nur ein geringer Anstieg der Kristallisationstemperatur detektierbar war. Eine höhere Kristallisationstemperatur, ein Indikator für ein verbessertes Nukleierungsvermögen, zeigt zwar eine geringe Tendenz zu einer Verbesserung, jedoch ist diese unabhängig vom untersuchten Schichtsilikatanteil.

Die Formulierungen mit Cellulosefaser zeigen ein verbessertes Nukleierungsverhalten, erkennbar an der ca. 7 K höheren Kristallisationstemperatur. Ein begünstigtes L/D Verhältnis der Cellulosefaser ist, wie durch Geissler et al. [15] beschrieben, Grund für den Anstieg.

Aus der Bestimmung der Verstreckung lässt sich ein Zusammenhang mit dem Elastizitätsmodul bei maximaler Abzugskraft herstellen. Steigt der Elastizitätsmodul an, macht sich dies in einer Reduktion der Verstreckung bei maximaler Schmelzefestigkeit bemerkbar. Dieses Absinken zeigt eine versprödende Wirkung des Materials durch die Einarbeitung des Füllstoffes. Die Auswirkung auf dem Dämmstoff wäre eine Verringerung der maximal möglichen Expansion. Allerdings wird durch die höhere Schmelzefestigkeit und das bessere Nukleierungsverhalten die Bildung kleiner Schaumzellen begünstigt. Demzufolge ist von einer geringeren Schaumdichte auszugehen. Dies müsste weiters zu einer Reduktion der Wärmeleitfähigkeit im Dämmstoff führen. In Anlehnung an das von Roberts et al. [41] beschriebene Modell wäre es denkbar dieses um die Schmelzefestigkeit bzw. Wärmeleitfähigkeit zu erweitern bzw. in Korrelation zu bringen. Diesem Zusammenhang sollte allerdings in weiteren Untersuchungen nachgegangen werden.

Mit der Formulierung Nanofil 5, aufgrund der höchsten maximalen Abzugskraft und der positiven Nukleierungswirkung wurden jeweils pro Konzentration 250 kg Granulat produziert und mit diesen, bei der Firma Steinbacher Dämmstoffe, der Dämmstoff hergestellt. Mit dem Schaumstoff sollte eine Dynamisch Mechanische Analyse nach DIN EN ISO 6721 und die Wärmeleitfähigkeit nach ISO 22007-2/2008 Hot Disk durchgeführt werden. Diese lieferten aufgrund der unregelmäßigen Schaumstruktur keine Aussage bzw. es konnten keine reproduzierbaren Messergebnisse ermittelt werden. Der Schäumprozess müsste für diese Compounds erst optimiert werden. Denkbar wäre z.B. eine Variation der Düsentemperatur, da diese einen signifikanten Einfluss auf das Kollabieren der Zellen hat. Erste Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeit sind lt. Steinbacher Dämmstoffe vielversprechend und es ist machbar die Schaumeigenschaften durch Zugabe von Füllstoffen zu verbessern.

Durch die Zugabe der beiden Füllstoffe Nanofil 5 bzw. Cellulosefaser Tencel CP ist es möglich die Schmelzefestigkeit des ungeschäumten Polyethylens, bei quasi „gleichbleibender“ Wärmeleitfähigkeit im Anwendungsbereich, zu erhöhen. Weiters konnte gezeigt werden das Schichtsilikate die Nukleierungswirkung verbessern. Jedoch liegt noch ein erhebliches Optimierungspotential im Compoundierprozess. Nächste Schritte wären noch gewesen den Einfluss der Länge der Cellulosefaser zu untersuchen, sowie aus der Formulierung mit Cellulosefaser geschäumte Produkte herzustellen. Wichtig dabei wäre es eine gleichbleibende Zellstruktur zu garantieren, damit eine Charakterisierung hinsichtlich mechanischer Eigenschaften am Schaumstoff möglich ist. Der Einfluss der sich bildenden Struktur (Interkalierung bzw. Exfolierung) ist verarbeitungsabhängig und sollte bei zukünftigen Untersuchungen stets untersucht werden. Denkbar wäre auch den Einfluss der Schneckendrehzahl auf die Ausbildung von unterschiedlichen Strukturen näher zu beleuchten. Desweiteren sollte der Einfluss der Kristallinität auf geschäumte Produkte nachgegangen werden. Eine essentielle Frage ist auch, wie hoch die maximale Schmelzefestigkeit eigentlich sein soll, um die Zelle klein zu halten und um eine geringere Wärmeleitfähigkeit im Dämmstoff zu erzielen.

## 7 Literaturangabe

- [1] Ahern, A., Verbist, G.: The conductivity of foams: a generalisation of the electrical to the thermal case, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 263, Issues 1–3, Pages 275–279, 2005.
- [2] Alexandre, M., Dubois, P.: *Mater Sci Eng* 28,1 , 2000.
- [3] Altstädt, V., Mantey, A.: *Thermoplast-Schaumspritzgießen*, Carl-Hanser-Verlag, München, 2010.
- [4] *Bedienungsanleitung K-System II*, 2012.
- [5] Collias, D.L., Baird, D.G., Borggreve, R.J.M.: *Polym.* 35, 3978, 1994.
- [6] Colton, J.S.: *Plast. Eng. Sci.*, 44(8), 53-55, 1988.
- [7] Diener, A., Zhao, W.: *Innovative Weiterentwicklung der LYOCELL-Technologie*, LIST AG, 2004.
- [8] Doherty, D.J., Hurd, R., Lester, G.R.: The physical properties of rigid polyurethane foams, *Chemistry and Industrie*, 1340-1356, 1962.
- [9] Ehrenstein, G.W.: *Polymer Werkstoffe*, Carl Hanser Verlag, München Wien, 1999.
- [10] Elias, H. G., *Makromoleküle, Anwendungen von Polymeren*, Band 4, Sechste vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003.
- [11] Eyerer, P., Hirth, T., Elsner, P.: *Polymer Engineering Technologien und Praxis*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2008.
- [12] Firgo, H., Eibl, M., Eichinger, D.: *Lenz. Ber.* 75, 47-50, 1995.
- [13] Frick, A., Stern, C.: *DSC-Prüfung in der Anwendung*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2013.
- [14] Gahleitner, M.: Melt rheology of polyolefins, *Prog. Polym. Sci.* 26, 895-944, 2001.
- [15] Geissler, B., Uray, A., Laske, S.: Influence of different fillers on the processing behaviour and mechanical properties of physically foamed polyethylene, *Proceedings of the Polymer Processing Society, 29th Annual Meeting ~ PPS-29, Nuremberg*, 2013.
- [16] Gibson, L.J., Ashby, M.F.: *Cellular Solids — Structure and Properties* (2nd ed.) Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [17] Gieler, R. P., Dimming-Osburg, A.: *Kunststoffe für den Bautenschutz und die Betoninstandsetzung, Der Baustoff als Werkstoff*, Birkhäuser Verlag, Basel Boston Berlin, 2006.
- [18] Goethe, J.W.: *Faust zweiter Teil*, Hamburger Lesehefte Verlag, Deutschland, 2008.
- [19] Han, J., Han, C.D.: *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 28, 743, 1990.
- [20] *Hot disk thermal constants analyzer: Windows 95/98 Version 5.0., Instruction Manual*, Hot disk AB, 1999.
- [21] Jung, A.: *Organisch-anorganische Hybride auf der Basis von hochverzweigtem Polyalkoxysiloxan (PAOS), Schichtsilikaten und Epoxidharzen*, Universität Aachen, 2012.

- [22] Kaemmerlen, A., Vo, C.: Radiative properties of extruded polystyrene foams: Predictive model and experimental results, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* Volume 111, Issue 6, Pages 865–877, 2010.
- [23] Kiliaris, P., Papaspyrides, C.D.: Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy, *Progress in Polymer Science* 35, 902–958, 2010.
- [24] Klemmner, D., Frisch, K.C.: *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Hanser, New York, 1991.
- [25] Kracalik, M., Laske, S., Witschnigg, A.: *Elongational and shear flow in polymer-clay nanocomposites measured by on-line extensional and off-line shear rheometry*, Institute of Polymer Processing, Montanuniversitaet Leoben, Austria, 2011.
- [26] Krebs, M.: *Rheologische Untersuchungen zur Temperatur- und Druckabhängigkeit von ein- und zweiphasigen Thermoplasten*, kassel university press GmbH, Kassel, 2010.
- [27] Lee, S.T., Scholz, D.: *Polymeric foams*, London, 2009.
- [28] Lee, Y.H., Wang, K.H., Park, C.B.: *Appl Polym Sci* 103, 2129, 2007.
- [29] Lefebvre, J.M.: *Nanocomposites, polymer–clay*, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*: John Wiley & Sons, Inc., 336–52, 2002.
- [30] Majeed, K., Jawasid, M., Hassan, A.: Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites, *Materials & Design*, Volume 46, 391–410, 2013.
- [31] Matuana, L.M., Park, C.B., Balatinecz, J.J.: *Cellu. Polym.* 17, 1998.
- [32] Michaeli, W., Hildebrand, T., Schumacher H.: *Physikalisches Schäumen mit Standardextrudern*, Carl Hanser Verlag, München, 2008.
- [33] Michaeli, W.: *Extrusionswerkzeuge für Kunststoffe und Kautschuk*, Wien, 1991.
- [34] Mitsuishi K., Ueno S., Kodama S., Kawasaki H.: Crystallization behavior of polypropylene filled with surface-modified calcium carbonate, *Journal of Applied Polymer Science* 43, 1991.
- [35] Nabenhauer, R.: *Verpackungslexikon, Fachbegriffe und Anwendungsbeispiele von Experten erklärt*, 2. Auflage, 2010.
- [36] Park, C.B., Baldwin, D.F., Suh, N.P.: *Polym. Eng. Sci.* 35, 432, 1995.
- [37] Park, C.B., Behravesh, A.H., Verter, R.D.: *Polymer Engineering and Science*, 38:11, 1812-1823, 1998.
- [38] Pavlidou, S., Papaspyrides, C.D.: A review on polymer–layered silicate nanocomposites, *Progress in Polymer Science* 33, 119, 2008.
- [39] Polifke, W., Kopitz, J.: *Wärmeübertragung, Grundlagen, analytische und numerische Methoden*, 2. Auflage, Germany, 2009.
- [40] Quan-Jie, W., Han-Xiong H.: Detecting extensional viscosity of polypropylene melt using the Rheotens test: A comparison between standard and steady state test modes, *Polymer Testing* 32, 1400–1407, 2013.
- [41] Roberts, A.P., Garboczi, E.J.: Elastic moduli of model random threedimensional closed-cell cellular solids, *Acta mater.* 49, 189-197, 2001.
- [42] Saleh, A., Al-Ajlan.: Measurements of thermal properties of insulation materials by using transient plane source technique, *Appl. Therm. Eng.* 26, 2184-2191, 2006.

- [43] Schuetz; M.A., Glicksman, L.R.: Journal of Cellular Plastics 20, 114-121, 1984.
- [44] Sinha Ray, S., Okamoto, M.: Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Prog. Polym. Sci. 28, 1539–164, 2003.
- [45] Stockmeyer, M.R.: Organophile Bentonite als Komponente in Deponierbarriere-Systemen, Verlag der Fachvereine, Zürich, 1993
- [46] Suh, K.W., Park, C.P., Maurer, M.J., Tusim, M.H., Genova, R.D., Broos, R., Sophia, D.P.: Adv. Mater. 12, 1779, 2000.
- [47] URL [http://www.goettfert.de/images/stories/downloads/produkte/Rheotens\\_de.pdf](http://www.goettfert.de/images/stories/downloads/produkte/Rheotens_de.pdf) (abgerufen am 02.01.2014)
- [48] URL [http://www.neunano.com/index.php?option=com\\_content&view=article&id=70&Itemid=81](http://www.neunano.com/index.php?option=com_content&view=article&id=70&Itemid=81) (abgerufen am 30.Dezember.2013)
- [49] URL: [http://at.mt.com/dam/mt\\_ext\\_files/Editorial/Simple/0/polymere\\_kristallinitaetdsc\\_taussercom13ds1213.pdf](http://at.mt.com/dam/mt_ext_files/Editorial/Simple/0/polymere_kristallinitaetdsc_taussercom13ds1213.pdf) (abgerufen am 30. Oktober 2013)
- [50] URL: [http://plastics.sabic.eu/technical/\\_media/foamin\\_presentation.pdf](http://plastics.sabic.eu/technical/_media/foamin_presentation.pdf) (abgerufen am 19.Dezember.2013)
- [51] Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O.: J. Mat. Res. 3, 1174, 2003.
- [52] Velasco, J.I., De Saja J.A., Martinez A.B.: Crystallization behavior of polypropylene filled with surface-modified talc, Journal of Applied Polymer Science 61, 125-132, 1996.
- [53] Wang, K.H., Lee, Y.H., Park, C.B.: Optimum content of clay for microcellular LDPE/Clay nanocomposite foams blown with CO<sub>2</sub>, 2513, 2004.
- [54] Zeng, C.C., Han, X.M, Lee, L., Koelling K.W., Tomasko, D.L.: Adv Mater, 15, 1743, 2003.
- [55] Zheng, W.G., Lee, Y.H., Park, C.B.: Journal Cell Plast 42, 271, 2006.
- [56] Zheng, W.G., Lee, Y.H., Park, C.B.: Use of Nanoparticles for Improving the Foaming Behaviors of Linear PP, Journal of Applied Polymer Science 117, 2972-2979, 2010.

## 8 Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
a	Temperaturleitfähigkeit	mm <sup>2</sup> /s
C	Konstante	-
c <sub>p</sub>	Spezifische Wärmekapazität	J/kg K
D	Durchmesser der Düse bzw. Schaumzelle	mm
d <sub>50</sub>	50 % der Partikel sind kleiner als	μm
D <sub>t</sub>	Probentiefe	mm
F	Abzugskraft	N
K	Kristallisationsgrad	%
K	Fühlerkonstante	-
K <sub>r</sub>	Extinktionskoeffizient	-
L	Länge der Düse	mm
l	Länge der Wärmequelle	m
n	Drehzahl	min <sup>-1</sup>
P <sub>0</sub>	Gesamte Heizleistung	W
$\dot{q}$	Wärmestromdichte	W/m <sup>3</sup>
$\dot{q}_i$	Wärmestromdichte infolge Quellen oder Senken	W/m <sup>3</sup>
r	Radius	mm
R	Ohmscher Widerstand	Ω
R(t)	Zeitabhängiger Widerstand	Ω
r*	Kritischer Radius der Gasblase	mm
R <sub>0</sub>	Widerstand zur Zeit t=0 s	Ω
s	Probendicke	mm
T	Temperatur	°C
t	Zeit	s
T <sub>0</sub>	Referenztemperatur	°C
T <sub>eic</sub>	Extrapolierte Kristallisationsanfangstemperatur	°C
T <sub>eim</sub>	Extrapolierte Anfangstemperatur	°C
T <sub>pc</sub>	Kristallisationstemperatur bei Peakmaximum	°C

## 8. Abkürzungen und Symbole

---

$T_{pm}$	Temperatur bei Peakmaximum	°C
$U$	Spannung	V
$V$	Verstreckung ( $=v_a/v_0$ )	-
$\dot{V}$	Volumenstrom	m <sup>3</sup> /s
$v_0$	Austrittsgeschwindigkeit	mm/s
$v_a$	Abzugsgeschwindigkeit	mm/s
$\vec{x}$	Ortsvektor	m
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	W/m <sup>2</sup> K
$\beta$	Hilfsfaktor	-
$\Delta G^*_{het}$	Heterogene Keimbildungsenergie	J
$\Delta G^*_{hom}$	Homogene Keimbildungsenergie	J
$\Delta H_f$	Schmelzwärme	J/g
$\Delta H_{f100\%}$	Schmelzwärme einer theoretisch 100 % kristallinen Probe	J/g
$\Delta T$	Temperaturdifferenz	K
$\Delta T_{ave}$	Temperaturerhöhung der Probenoberfläche	K
$\Delta T_i$	Konstante Temperaturdifferenz aufgrund Sensorbeschichtung	K
$\dot{\epsilon}$	Dehnungsrate	1/s
$\phi_g$	Volumenanteil Gas	-
$\phi_s$	Volumenanteil Feststoff	-
$\eta_D$	Dehnviskosität	Pa s
$\lambda$	gesamte Wärmeleitfähigkeit	W/m K
$\lambda_c$	Wärmeleitfähigkeit Aufgrund Konvektion	W/m K
$\lambda_g$	Wärmeleitfähigkeit des Treibmittels	W/m K
$\lambda_r$	Wärmeleitfähigkeit Aufgrund Strahlung	W/m K
$\lambda_s$	Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes	W/m K
$\phi'$	Wärmestrom pro Längeneinheit	W/m
$\Theta$	Charakteristische Messzeit	-
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Boltzmann-Konstante	J/K
$\omega$	Formfaktor (Abhängig von Zellgeometrie)	-
$\Omega$	Temperaturkoeffizient	-

## 9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Eigenschaften gebräuchlicher chemischer Treibmittel [11].....	4
Tabelle 2:	Kennwerte der Cellulosefaser Tencel CP .....	24
Tabelle 3:	Prozessparameter für die Masterbatch- und Compoundherstellung .....	33
Tabelle 4:	Füllstoffanteil der einzelnen Formulierungen mit Cellulosefaser .....	34
Tabelle 5:	Prüfparameter für die Ermittlung der Schmelzefestigkeit.....	35
Tabelle 6:	Prozessparameter für die Herstellung der Platten .....	37
Tabelle 7:	Prüfparameter am Hot Disk.....	38
Tabelle 8:	Abzugskraft der Formulierungen mit Cloisite 10A bei einer Verstreckung von $V = 3$ .....	40
Tabelle 9:	Max. Abzugskraft und Standardabweichung für die Formulierung mit Cloisite 10A .....	41
Tabelle 10:	Abzugskraft der Formulierungen mit Cloisite 15A bei einer Verstreckung von $V = 3$ .....	42
Tabelle 11:	Maximale Abzugskraft und Standardabweichung für die Formulierung mit Cloisite 15A .....	43
Tabelle 12:	Abzugskraft der Formulierungen mit Nanofil 5 bei einer Verstreckung von $V = 3$ .....	45
Tabelle 13:	Max. Abzugskraft und Standardabweichung für die Formulierung mit Nanofil 5 .....	46
Tabelle 14:	Abzugskraft der Formulierungen mit Cellulose bei einer Verstreckung von $V = 2,5$ .....	48
Tabelle 15:	Maximale Abzugskraft und Standardabweichung für die Formulierung mit Cellulosefaser .....	49
Tabelle 16:	Gegenüberstellung der maximalen Abzugskraft und Wärmeleitfähigkeit .....	54
Tabelle 17:	Gegenüberstellung von E – Modul, Abzugskraft und Verstreckung bei maximaler Abzugskraft der Formulierungen mit Nanofil 5 sowie Cellulosefaser .....	58

## 10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Schaumbildung während der Extrusion [26].....	5
Abbildung 2: Schematische Darstellung der freien Energie von homogener und heterogener Nukleierung in Abhängigkeit vom Blasenradius [3] .....	6
Abbildung 3: Schematische Darstellung des Zellwachstums und der optimalen Düsentemperatur [nach 37] .....	8
Abbildung 4: Zellgröße und Zelldichte in Abhängigkeit der Schmelzefestigkeit [nach 50].....	9
Abbildung 5: Schem. Darstellung der dodekaeder Struktur einer Schaumzelle [nach 27].....	10
Abbildung 6: Wärmeleitfähigkeit von verschiedenen Treibmitteln bei 10 °C [nach 27].....	11
Abbildung 7: Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Thermoplaste [33] .....	13
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mittels K-System II [4] .....	14
Abbildung 9: Zeitliche Temperaturänderung in der Messzelle bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit mittels K-System II (linienförmige Wärmequelle) .....	16
Abbildung 10: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mittels Hot Disk TPS2500 [42].....	17
Abbildung 11: Schematische Darstellung des Rheostenests [nach 40].....	19
Abbildung 12: Abzugskraft in Abhängigkeit der Verstreckung für unterschiedliche Austrittsgeschwindigkeiten [nach 40].....	20
Abbildung 13: Schmelz- und Kristallisationsverlauf eines Polyethylens im DSC Versuch [33]....	21
Abbildung 14: Schematische Darstellung einer DSC Messung von PP und nukleierten PP [13] .....	22
Abbildung 15: Chemische Oberflächenmodifizierung der Schichtsilikate [48].....	23
Abbildung 16: Schematische Darstellung des Lyocellprozesses zur Herstellung von Cellulosefaser Tencel CP [7] .....	24
Abbildung 17: Modell der Schichtsilikatstruktur bestehend aus kristallinen Tetraeder- und Oktaederschichten [21] .....	25
Abbildung 18: Schematischer Schichtaufbau von 2:1 Schichtsilikaten [nach 38].....	26
Abbildung 19: Mögliche Polymer/Schichtsilikatstrukturen [nach 23] .....	27
Abbildung 20: Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration auf die Schaumdichte (0.00...LDPE und Compatibilizer) [nach 53] .....	28
Abbildung 21: Compounder Theysohn TSK 30/40.....	31
Abbildung 22: Verwendete Schneckenengeometrie .....	32
Abbildung 23: Drehmomentenverlauf in Abhängigkeit von der Zeit für die Herstellung der Formulierungen mit Cellulosefaser am Kneiter .....	34
Abbildung 24: Dehnungstester Göttfert Rheotens 71.97 [47].....	35
Abbildung 25: Bestimmen der Wärmeleitfähigkeit am K-System II (links: Prüfanordnung, rechts: Messsonde) .....	36

Abbildung 26: Abzugskraft in Abhängigkeit von der Verstreckung für Polyethylen Mittelwert aus mind. 10 Einzelmessungen.....	39
Abbildung 27: Abzugskraft in Abhängigkeit der Verstreckung für die Formulierungen mit Cloisite 10A. Mittelwert aus mind. 10 Einzelmessungen.....	40
Abbildung 28: Abzugskraft in Abhängigkeit der Verstreckung für die Formulierungen mit Cloisite 15A. Mittelwert aus mind. 10 Einzelmessungen.....	42
Abbildung 29: Gegenüberstellung der Abzugskraft in Abhängigkeit der Verstreckung für die Formulierungen mit Cloisite 10A und Cloisite 15A. Mittelwert aus mind. 10 Einzelmessungen.....	44
Abbildung 30: Abzugskraft in Abhängigkeit der Verstreckung für die Formulierungen mit Nanofil 5. Mittelwert aus mind. 10 Einzelmessungen.....	45
Abbildung 31: Abzugskraft in Abhängigkeit der Verstreckung für die Formulierungen mit Cellulosefaser. Mittelwert aus mind. 10 Einzelmessungen.....	47
Abbildung 32: Gegenüberstellung der Abzugskraft in Abhängigkeit der Verstreckung für die Formulierungen mit Cellulosefaser (170 °C) und Nanofil 5 (175 °C). Mittelwert aus mind. 10 Einzelmessungen .....	50
Abbildung 33: Gegenüberstellung der Standardabweichung der maximalen Abzugskraft für die einzelnen Formulierungen. Mittelwert aus mind. 10 Einzelmessungen.....	50
Abbildung 34: Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur .....	52
Abbildung 35: Ermittelte Standardabweichungen und Prüfgenaugigkeit laut Hersteller, exemplarisch für Polyethylen .....	53
Abbildung 36: Wärmeleitfähigkeit im Anwendungsbereich, gemessen am Hot Disk .....	53
Abbildung 37: Kristallinität der einzelnen Formulierungen .....	55
Abbildung 38: Kristallisationstemperatur von Polyethylen und der Formulierungen .....	56
Abbildung 39: Elastizitätsmodul der einzelnen Formulierungen .....	57
Abbildung 40: Zugfestigkeit der einzelnen Formulierungen.....	59